Prüfung und Anwendung biozider organischer Zinnverbindungen

Autor(en): **Cramer, C. R.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Bericht über die Tätigkeit der St. Gallischen Naturwissenschaftlichen Gesellschaft**

Band (Jahr): **79 (1963)**

PDF erstellt am: **25.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-832788

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

PRÜFUNG UND ANWENDUNG BIOZIDER ORGANISCHER ZINNVERBINDUNGEN

C. R. CRAMER

Es muß angenommen werden, daß der englische Forscher E. FRANKLAND im Jahre 1849 erstmals eine organische Zinnverbindung, nämlich Diäthylzinndijodid, dargestellt und als solche erkannt hat; er darf deshalb als Begründer der zinnorganischen Chemie gelten. Einige Jahre später beschrieb FRANKLAND auch Diäthylzinnoxyd, welches beim Erhitzen auf 150 °C neben Zinnabscheidung eine destillierbare Flüssigkeit, vermutlich Tetraäthylzinn, ergab. Primär galt sein Interesse nicht irgendwelchen praktischen Aspekten dieser Verbindungen, sondern der damals bereits aktuellen Radikaltheorie.

In der Folgezeit befaßten sich verschiedene weitere Forscher mit Zinnalkylen und ähnlichen metallorganischen Verbindungen, da sie sich durch diese Untersuchungen weitere Erkenntnisse über den Bau organischer Moleküle erhofften. Zur industriellen oder sonstwie praktischen Verwendung organischer Zinnverbindungen kam es aber nicht, und die Organozinnchemie verfiel in eine Art Dornröschenschlaf.

Ziemlich genau 100 Jahre später, gegen das Ende der vierziger Jahre, wurden in den USA erstmals die hervorragenden wärme- und lichtstabilisierenden Eigenschaften von Dialkylzinnverbindungen in chlorierten Kohlenwasserstoffpolymeren (PVC und ähnlichen) entdeckt.

Diese Erkenntnis und die Förderung der zinnorganischen Belange durch das *Tin Research Institute*, London (Dr. E. S. HEDGES), führten zu einer wahren Renaissance der Organozinnchemie.

Bereits im Jahre 1952 entdeckte eine vom Tin Research Institute unterstützte Forschungsgruppe, welche am TNO in Utrecht unter der Leitung von Prof. G. M. H. VAN DER KERK arbeitet, die einzigartigen mikrobioziden Eigenschaften gewisser trisubstituierter Organozinnverbindungen. Eine Übersicht über die Anzahl der wissenschaftlichen Publikationen aus diesem Chemiesektor zeigt ein lawinenähnliches Anschwellen seit etwa Mitte der fünfziger Jahre.

Von einer Anzahl von Forschungsgruppen in den USA, England, Japan, Deutschland, worunter auch unsere Gruppe Liechtenstein und Schweiz figuriert, gingen stets neue Impulse für die weitere wissenschaftliche und anwendungstechnische Erforschung aus. Es darf in diesem Zusammenhang auch auf die Gruppe um Prof. W. P. NEUMANN (Gießen, neuerdings Essen) hingewiesen werden, der, als Schüler von Prof. K. ZIEGLER von der Radikalpraxis der Polymeren herkommend, besonders die Organozinnhydride bearbeitet hat und

somit in gewissem Sinne den Kreis zum Endecker FRANKLAND zurück schließt. Das Ende der Entwicklung ist, wie die letzte internationale Organozinntagung vom 14. November 1968 in Frankfurt gezeigt hat, noch keineswegs abzusehen.

Wie erwähnt, sind die Organozinnstabilisatoren zuerst in den USA kommerzialisiert worden. Im Zusammenhang mit der Lizenzabgabe für Stabilisatoren einer führenden US-Firma an ein deutsches Unternehmen (Deutsche Advance Produktion) erhielt unsere Gruppe (*Metalorgana* Ets, Vaduz, Forschungs- und Ingenieurbüro) den Auftrag für Planung und Bau der Stabilisatorenanlage in Deutschland. Als sich im Anschluß daran das Problem stellte, die für die Herstellung der Stabilisatoren benötigten Organozinn-Grundmaterialien, wie Dibutylzinndichlorid, -oxyd und Dioctylzinnoxyd, ebenfalls in Europa herzustellen, unternahm die Gruppe *Metalorgana* aus eigener Initiative die Ausarbeitung eines Verfahrens für die industrielle Herstellung. Die Verwirklichung gelang, aufbauend auf einer speziellen GRIGNARD-Reaktion und der Komproportionierung nach KOCHESKOV-NESMEYANOV. Es wurde eine Pilot Plant gebaut, um damit einerseits den anfangs noch bescheidenen Bedarf zu decken und andererseits praktische Erfahrung zu sammeln.

Die ermutigenden Resultate sowie der ansteigende Bedarf an Organozinnchemikalien führten dann unter anderem mit zur Gründung der Firma *Acima AG* in Buchs im Jahre 1957 und zur ersten großtechnischen Organozinnsynthese auf dem europäischen Kontinent.

Aufgrund der Erfahrungen wurde die Gruppe *Metalorgana-Acima* um 1960 mit dem Bau einer Versuchsanlage zur Herstellung von Triphenylzinnazetat (Agrikulturfungizid gegen Phytophtora infestans) für die Billiton-Metal-Thermite-Gruppe in Holland beauftragt.

Der weiterhin wachsende Bedarf erforderte eine Produktionserweiterung der Grundprodukte für die PVC-Stabilisatoren. Inzwischen hatte sich die Ausgangslage für eine Produktionserweiterung in der Schweiz sehr ungünstig entwickelt. Einerseits stand der rasche Aufbau des EWG-Marktes mit zunehmender Diskriminierung der Schweiz dagegen, andererseits entmutigte die restriktive Politik unserer Behörden mit Personalplafonierung und «Teuerungsbekämpfung», so daß der Entscheid für den Bau einer Neuanlage zugunsten von Deutschland fiel.

Diese Großanlage ging bereits 1965 in Produktion, womit die überwiegende Menge der in Europa hergestellten Organozinn-

Grundmaterialien für die hochwertigen PVC-Stabilisatoren nach unseren Verfahren erzeugt wird.

Als Produzent von Organozinn-Grundprodukten und in Berücksichtigung unserer Abnehmer beschränkte sich unsere Arbeit im Sektor PVC-Stabilisatoren hauptsächlich auf Forschung und Patente. Erst die Spaltung Europas in zwei Wirtschaftsblöcke veranlaßte uns, die Erkenntnisse auf dem PVC-Gebiet selbst kommerziell auszuwerten.

Das Hauptgewicht der anwendungstechnischen Forschung erstreckte sich deshalb von Anfang an auf den Einsatz trialkylierter Zinnderivate als technische Mikrobiozide. Schon früh wurde erkannt, daß der Verwendung unmodifizierter Trialkylzinnverbindungen, wie Tributylzinnchlorid oder Hexabutyldistannoxan, von der Praxis her relativ enge Grenzen gesetzt sind.

Unsere chemische Forschung synthetisierte viele Hunderte von Modifikationen. Darunter befinden sich Verbindungen, die sich in Wasser selbständig dispergieren, und andere, welche in der Art von Pigmenten völlig wasserunlöslich sind; einige Gruppen konnten patentrechtlich geschützt werden.

Derartige anwendungstechnische Untersuchungen können nur mit Hilfe einer gut dotierten mikrobiologischen Abteilung durchgeführt werden, die durch organischen Aufbau und jahrelange Arbeit an Erfahrung und Wert gewinnt. Dabei ist wesentlich, daß alle drei an der Produkteentwicklung gleichermaßen beteiligten Gruppen (Chemie, Biologie, Anwendungstechnik) sich gegenseitig durch Diskussion ständig ergänzen und befruchten. So konnten Biologen und Anwendungstechniker für das einzelne spezifische Problem aus der Vielzahl der zur Verfügung stehenden Verbindungen optimal wirkende Modifikationen und Kompositionen auswählen.

Oft kann sich der Außenstehende keine richtige Vorstellung von der Unzahl von Stoffen machen, welche Mikroorganismen als Lebensbasis dienen und damit von diesen Lebewesen qualitativ beeinträchtigt oder gar zerstört werden können. Nicht nur Naturstoffe, sondern auch die Mehrheit synthetisch hergestellter Werkstoffe, Kunststoffe und sogar anorganische Materialien können von Mikroorganismen befallen und abgebaut werden. Anstrichmittel, Cordfäden in Autoreifen, Klebstoffe in optischen Geräten, elektrische Isolationen, Kabel, elektronische Geräte sind nur einige Beispiele aus der fast unendlichen Reihe von Gegenständen, die dem Angriff

durch Mikroorganismen ausgesetzt sind. Dabei ist klar, daß nicht etwa der von der Natur aus bedingte und lebenswichtige Abbauzyklus generell Ziel der Bekämpfung sein kann, sondern lediglich das unerwünschte, zeitlich und räumlich begrenzte Auftreten dieser Naturgewalt.

Die Vielfalt der Probleme erfordert praxisgerechte Produkte und eine intensive Forschung für ihre Anwendung, um das erstrebte Ziel mit wirtschaftlich vertretbarem Aufwand zu erreichen. So wurde neben Chemie und Anwendungstechnik dem Aufbau des biologischen Laboratoriums besondere Beachtung geschenkt, seine Arbeitsbasis im Laufe der Jahre stets verbreitert und die Arbeitsmethodik verfeinert. Es werden hier laufend Pilze (Ascomyceten wie Basidiomyceten) gezüchtet und sogar aus der Praxis isoliert; gewöhnliche Fäulnis- und Gärungsbakterien wie auch pathogene Erreger werden kultiviert. An diesen Mikroorganismen wird die Wirkung der bioziden Substanzen unter weitgehend praxisnahen Bedingungen untersucht. Dadurch wurde die Entwicklung von spezifischen Fungiziden und Bakteriziden für die Lack- und Farbenindustrie, für Kunststoffe, zum Schutz des Holzes, für Textilien, Papier und Papiermassen, für anwuchsverhindernde Schiffsbodenanstriche und andere spezielle Anwendungen ermöglicht.

Die laufende Prüfung erfolgt sowohl im Labormaßstab wie in Feldversuchen, Meerteststationen und der industriellen Verwendung.

Bedingt durch erhöhte Antibiotikaresistenz verschiedener pathogener Bakterienstämme, ist in den letzten Jahren der sogenannte Hospitalismus zum Problem geworden. Andererseits stellt die postoperative Therapie nach Organtransplantationen der modernen Chirurgie ganz besonders hohe Anforderungen an die Milieudesinfektion. Hier spielen die Organozinnverbindungen eine hervorragende Rolle; durch richtige Anwendung geeigneter Organozinnderivate können Decken, Wände, Böden, Kleider, Wäsche, Vorhänge lang andauernd biozid ausgerüstet werden. Die Entwicklung hat hier erst begonnen, und solche Produkte werden in Zukunft noch viel mehr als bisher im Kampf gegen milieubedingte Infektionsherde und zur Verbesserung der menschlichen Hygiene herangezogen werden.

Die Untersuchungen über Biozide beschränken sich nicht auf die von unserer Gruppe hergestellten Produkte; es werden laufend entwicklungsmäßige Prüfungen von Produkten in Zusammenarbeit mit

anderen Chemiefirmen durchgeführt. Dadurch wird unser stetes Bestreben nach den besten praxisgerechten Erzeugnissen gefördert, Arbeitsbasis und Horizont erweitert und unserem Unternehmen ermöglicht, seinen Beitrag zur allgemeinen Hygiene und Volksgesundheit zu leisten.

Die Herstellung organischer Zinnverbindungen und ihre Anwendung als Biozide stellen nur zwei, wenn auch wichtige Zweige der Forschung in unserer Firmengruppe dar. Es wird heute oft bezweifelt, inwiefern eine kleine Gruppe in der zusehends schneller lebenden Entwicklung und angesichts der riesigen Forschungszentren der Großindustrie überhaupt noch etwas leisten oder beitragen könne. Die Frage ist sicher berechtigt, und sie stellt sich im größeren Rahmen ja bereits auch für die Schweiz als kleines und standortmäßig nicht sonderlich begünstigtes Land.

Es ist nicht möglich, zu diesem Problem hier erschöpfend Stellung zu nehmen, sicher ist jedoch, daß sich ein Unternehmen ohne eigene kreative Entwicklung nicht halten kann. Es ist auch klar, daß sich die «Forschung» des kleinen Unternehmens keineswegs mit dem als «forschungsmäßig» bezeichneten Aufwand einer Großindustrie vergleichen läßt. Für die kleine oder mittlere Unternehmung ergibt sich deshalb die Notwendigkeit sorgfältigster Auswahl und Abschätzung der entwicklungsmäßigen Gegebenheiten und Möglichkeiten.

Innerhalb dieser Voraussetzungen spielen jedoch, trotz allem möglichen Massenaufgebot an Hilfsmitteln, der denkende Mensch und das zur kreativen Zusammenarbeit geführte Team die zentrale und zugleich begrenzende Rolle. Ein Team zu pflegen und stetig weiterzuentwickeln ist auch im kleinen Rahmen möglich. Voraussetzung ist dabei, daß die für die heute sehr spezialisierten Aufgaben benötigten wissenschaftlichen und technischen Mitarbeiter auf internationaler Ebene und frei von irgendwelchen nationalen Arbeitsbeschränkungen ausgewählt werden können. In dieser Richtung liegt wohl eine der größten Gefahren unserer heutigen Ausländerpolitik.

Die einzelne Firma kann sich eventuell durch Verlegung von Forschung ins Ausland den Konsequenzen entziehen, das Land nicht.

Adresse des Verfassers:
Dr. rer. nat. C. R. Cramer
c/o ACIMA AG für chemische Institute
9470 Buchs SG