

Chemiczne środki działające grzybobójczo

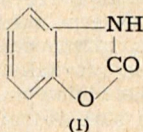
II. O pewnych pochodnych N-alkilo- i -fenylortęciowych benzoksazolonu i 6-chlorowcobenzo-ksazolonu

Zygmunt Eckstein,
Bogumił Hetnarski
i Tadeusz Urbański

Zakład Syntezy Organicznej
Polskiej Akademii Nauk
Katedra Technologii Organicznej II
Politechniki Warszawskiej

Działając na sól sodową względnie srebrną benzoksazolonu lub 6-chlorowcobenzo-ksazolonu odpowiednimi haloidkami alkilortęciowymi, albo octanem fenylortęciowym otrzymano kilka nowych pochodnych N-alkilo- i -fenylortęciowych benzoksazolonu oraz 6-chlorowcobenzo-ksazolonu. Związki tego typu wykazują silną aktywność grzybobójczą w stosunku do badanych szczepów *Fusarium culmorum*, *Alternaria tenuis*, *Rhizoctonia solani*.

W okresie powojennym obserwuje się wzrost zainteresowania benzoksazolonem



i jego pochodnymi, spowodowany interesującą czynnością biologiczną tych związków. Działają one np. na centralny system nerwowy, wykazują własności nasenne^{1,2,3}), przeciwskurczowe^{2,4}), znieczulające^{2,3}) i przeciwgorączkowe²). Wywierają wpływ na wzrost *Escherichia coli*⁵), poza tym benzoksazolon (I) hamuje rozwój *Pseudomonas aeruginosa*⁶), a badania Słopka wykazały, że substancje te są miernie czynne przeciwgruźliczo in vitro przeciw *Mycobacterium Smegmatis*⁷).

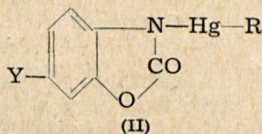
Hocquette, Lespagnol i Navrez⁸) stwierdzili, że substancje o strukturze podobnej do benzoksazolonu i kumaryny działają na nasiona niektórych roślin dwuliściennych opóźniając ich kiełkowanie.

W innej pracy⁹) autorzy podali wyniki badań nad aktywnością grzybobójczą benzoksazolonu; między innymi zbadano jego czynność na *Fusarium culmorum* i *Alternaria tenuis* obok pewnych grzybów chorobotwórczych. Spośród szeregu wypróbowanych związków tego typu najaktywniejszy okazał się benzoksazolon.

W roku 1955 Virtanen i Hietala¹⁰) wyodrębnili benzoksazolon z kiełkującego żyta i stwierdzili, że hamuje on wzrost *Fusarium nivale* i *Sclerotinia trifoliorum*.

Ostatnio Smismann, LaPidus i Beck¹¹) udowodnili na drodze syntezy, że związek wydzielony w r. 1956 przez Virtanena, Hietalę i Wahlroosa z pszenicy i kukurydzy jest 6-metoksybenzoksazolonem.

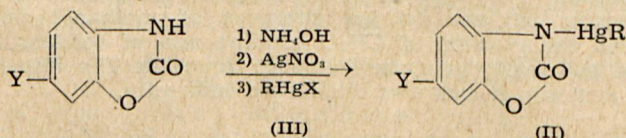
Zainteresowała nas sprawa otrzymania i zbadania własności grzybobójczych takich związków rtęcioorganicznych, w których rtęć jest połączona z azotem benzoksazolonu (I) względnie 6-chlorowcobenzo-ksazolonu z jednej strony, a z grupą alkilową lub fenylową — z drugiej:



Y = H, Cl, Br i J

R = CH₃, C₂H₅, C₃H₇-n, C₄H₉-n, C₅H₁₁-n i C₆H₅

N-alkilortęciowe pochodne benzoksazolonu (I) i 6-chlorowcobenzo-ksazolonu otrzymano na drodze reakcji ich soli srebrnych z haloidkami alkilortęciowymi w środowisku bezwodnego etanolu, a odpowiednie sole srebrne przyrządzono przez działanie na wodno-amoniakalny roztwór benzoksazolonu i 6-chlorowcobenzo-ksazolonu wodnym roztworem azotanu srebra zgodnie z równaniem ogólnym:



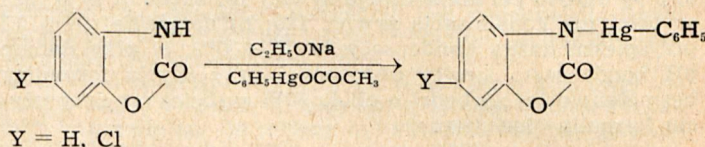
X = Cl, Br, J

R i Y = jak wyżej

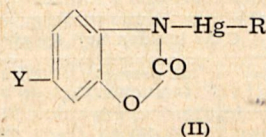
Zastosowanie soli srebrnych w syntezie związków (II) było związane ze zbyt powolnym reagowaniem mieszaniny

haloidków alkilortęciowych z solami sodowymi związków (III) w środowisku alkoholowym, podczas gdy w tych warunkach reakcja soli srebrnych przebiegała szybko z wydzieleniem halogenku srebra.

Natomiast fenylortęciowe pochodne benzoksazolonu I i 6-chlorobenzoksazolonu przyrządzono z ich soli sodowych działaniem octanu fenylortęciowego:



Własności fizyczne otrzymanych związków przedstawiono w tablicy 1.



Tablica 1

Nr	Y	R	Temp. topn. °C	Wyd. %	Analiza	
					Oblicz. zaw. N w %	Otrzym. zaw. N w %
1	H	CH ₃	156 — 153	42,9	4,0	4,2
2	H	C ₂ H ₅	133,5 — 135,5	5,6	3,9	4,0
3	H	C ₃ H ₇ -n	105 — 107	60,5	3,7	3,9
4	H	C ₄ H ₉ -n	96 — 98	56,4	3,6	3,8
5	H	C ₅ H ₁₁ -n	92 — 93,5	48,8	3,5	3,7
6	H	C ₆ H ₅	200 — 202	70,7	3,4	3,6
7	Cl	CH ₃	193 — 195	10,5	3,6	3,9
8	Cl	C ₂ H ₅	161 — 163	52,5	3,5	3,9
9	Cl	C ₃ H ₇ -n	117,5 — 119	65,9	3,4	3,5
10	Cl	C ₄ H ₉ -n	95 — 97	44,2	3,3	3,6
11	Cl	C ₅ H ₁₁ -n	83,5 — 84,5	34,5	3,5	3,5
12	Cl	C ₆ H ₅	216 — 218	73,3	3,1	3,3
13	Br	C ₄ H ₉ -n	111 — 112	53,2	2,9	3,2
14	J	C ₄ H ₉ -n	108,5 — 110	44,2	2,7	3,1

Związki podane w tablicy 1 są to substancje nierozpuszczalne w wodzie, łatwo rozpuszczające się w organicznych rozpuszczalnikach, takich jak etanol, aceton i eter.

Z tablicy 1 widać, że wzrostowi ciężaru cząsteczkowego grupy alkilowej towarzyszy obniżenie temperatury topnienia otrzymanych związków rtęcioorganicznych, podobnie jak to obserwowaliśmy na przykładzie S-alkilortęciowych pochodnych 2-merkaptobenzotiazolu¹²).

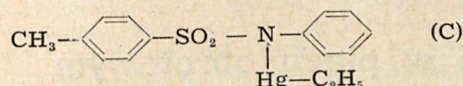
Na zależność tę zwrócono uwagę, ponieważ zmiana temperatury topnienia spowodowana wzrostem ciężaru cząsteczkowego grupy alkilowej (R) w związkach o ogólnym wzorze RHgX (X oznacza grupę o charakterze ujemnym) jest dla nich w pewnym stopniu charakterystyczna.

Związki przez nas otrzymane zostały zbadane na czynność grzybobójczą przez doc. R. Kowalika i jego współpracowników.

ników (Pracownia Mykologiczna, Instytut Barwników i Półproduktów, Warszawa).

Badania te są orientacyjne i mają na celu wytypowanie najbardziej aktywnych substancji do ewentualnych dalszych badań.

Aktywność badanych N-alkilo- i -arylortęciowych pochodnych benzoksazolonu oraz 6-chlorowcobenzoksazolonu porównano z aktywnością octanu fenylortęciowego (F) i N-etylortęcio-p-toluenosulfanilidu:



Związek (C) jest czynną substancją preparatu handlowego „Ceresan M”, stosowanego do zaprawiania ziarna siewnego.

Tabela 2

Stężenie w % substancji badanej wagowo w stosunku do objętości pożywki agarowej, całkowicie hamujące wzrost grzybów			
Nr	<i>Fusarium culmorum</i>	<i>Alternaria tenuis</i>	<i>Rhizoctonia solani</i>
1	0,00005	0,00005	0,0001
2	0,00005	0,00005	0,00005
3	0,00005	0,00005	0,00005
4	0,00005	0,00005	0,00005
5	0,00005	0,0001	0,00005
6	0,0001	0,0001	0,0001
7	0,00005	0,00005	0,00005
8	0,00005	0,00005	0,00005
9	0,00005	0,00005	0,00005
10	0,00005	0,00005	0,00005
11	0,00005	0,00005	0,00005
12	0,0005	0,0005	0,0005
13	0,00005	0,00005	0,00005
14	0,00005	0,00005	0,00005
F	0,0005	0,0005	0,0005
C	0,0001	0,00005	0,00005

Z tablicy 2 widać, że aktywność grzybobójcza pochodnych fenylortęciowych jest niższa od odpowiednich pochodnych alkilortęciowych. Wniosek ten jest zgodny z regułami określającymi zależność między budową związków rtęcioorganicznych a ich aktywnością biologiczną¹³). Natomiast pochodne alkilortęciowe benzoksazolonu i 6-chlorowcobenzoksazolonu są dziesięciokrotnie aktywniejsze od octanu fenylortęciowego (F) w stosunku do *Fusarium culmorum*, *Alternaria tenuis* (z wyjątkiem substancji 5) oraz w stosunku do *Rhizoctonia solani* (z wyjątkiem substancji 1).

Porównując (tablica 2) pochodne fenylortęciowe benzoksazolonu (substancja 6) i 6-chlorobenzoksazolonu (substancja 12) z (F) widzimy, że substancja (6) jest pięciokrotnie bardziej aktywna od (F), a czynnici substancji (12) i (F) są równe. Stąd wynika również, że chlor podstawiony w pozycji -6 benzoksazolonu (I) obniża czynność jego fenylortęciowych pochodnych.

Inaczej kształtują się różnice aktywności dla N-etylortęcio-p-toluenosulfanilidu (C). Opisane przez nas związki alkilortęciowe są dwa razy bardziej czynne od (C) w stosunku do *Fusarium culmorum*, natomiast w przypadku pozostałych dwu szczepów aktywność większości otrzymanych przez nas pochodnych alkilortęciowych jest równa czynności substancji (C).

Pochodne etylortęciowe wymienione w tablicy 2 (substancje 2 i 8) wykazują dwa razy wyższą czynność od (C) w stosunku do *Fusarium culmorum*, natomiast wobec pozostałych dwu szczepów aktywność badanych substancji nie różni się od aktywności wzorcowego produktu (C).

Przy porównaniu aktywności pochodnych butylortęciowych z tablicy 2 widać, że chlor, brom i jod jako podstawniki w położeniu -6 benzoksazolonu (I) nie zmieniają czynności jego pochodnych butylortęciowych.

Autorzy składają serdeczne podziękowanie doc. R. Kowalkowi i współpracownikom za wykonanie badań aktywności biologicznej.

Część doświadczalna

Otrzymanie półproduktów

Otrzymanie półproduktów wyjściowych, benzoksazolonu (I) i jego pochodnych, będzie przedmiotem oddzielnej publikacji¹⁴).

Sole srebrne otrzymano metodą opisaną przez Bendera¹⁵) działając na wodno-amoniakalny roztwór (I) i 6-chlorowco- (I) wodnym roztworem azotanu srebra.

Haloidki alkilortęciowe otrzymano na drodze reakcji odpowiednich związków Grignarda z sublimatem^{16, 17}), a octan fenylortęciowy z benzenu, octanu rtęciowego z równoważną ilością soli octowego lodowatego i bezwodnika kwasu octowego, dodając azotan kadmowy jako katalizator.

Otrzymanie N-alkilo- i fenylortęciowych pochodnych benzoksazolonu

Związki te przyrządzono metodą ogólną, polegającą zasadniczo na reakcji haloidków alkilortęciowych z równomolową ilością soli srebrnej (I) lub 6-chlorowco- (I), względnie na reakcji octanu fenylortęciowego z równoważną ilością soli sodowej (I) i 6-chloro- (I) w środowisku bezwodnego etanolu. Przykładowo opisano otrzymanie tą metodą dwóch związków.

Otrzymanie N-propylortęciobenzoksazolonu

2,4 g (0,01 mola) soli srebrnej (I) dodano do roztworu 3 g (0,01 mola) mieszaniny chlorku i bromku propylortęciowego w 25 ml bezwodnego etanolu. Mieszaninę reakcyjną podgrzewano do wrzenia w ciągu około 15 minut, następnie przesączono, rozcieńczono 25 ml wody i zostawiono do krystalizacji. Z roztworu poreakcyjnego po ochłodzeniu wydzielili się krystaliczne osady.

Surowy produkt przekrystalizowano z 30 ml mieszaniny etanolu i wody (1:1) z dodatkiem węgla aktywowanego.

Otrzymano 2,3 g (60,5% wyd. teor.) substancji o temperaturze topnienia 105–107°.

Otrzymanie N-fenylortęcio-6-chlorobenzoksazolonu

Do roztworu etanolanu sodowego otrzymanego przez działanie 0,2 g (0,01 mola) sodu metalicznego na bezwodny etanol (25 ml) dodano 1,7 g (0,01 mola) 6-chlorobenzoksazolonu. Powstały roztwór soli sodowej zadano 3,4 g (0,01 mola) octanu fenylortęciowego rozpuszczonego w 20 ml bezwodnego etanolu. Mieszaninę reakcyjną ogrzano do wrzenia, następnie rozcieńczono 15 ml wody. Z roztworu poreakcyjnego wytrącił się obfity osad. Surowy produkt przekrystalizowano ze 160 ml mieszaniny etanolu, wody i acetonu (43:7:25) z użyciem szczypty węgla aktywowanego.

Uzyskano 3,3 g (70,7% wyd. teor.) związku o temperaturze topnienia 216–218°.

Otrzymano 16.X.57

Краткое изложение

Действуя на натриевую или серебряную соль бензоксазолона или 6-галогидбензоксазолона соответствующими алкилртутными галогенидами или фенилртутиацетатом, удалось получить ряд новых N-алкил- и -фенилртутных производных бензоксазолона и 6-галогидбензоксазолона. Соединения этого типа обладают сильным фунгицидным действием в отношении исследуемых штаммов микроорганизмов: *Fusarium culmorum*, *Alternaria tenuis*, *Rhizoctonia solani*.

Summary

By the reaction of appropriate alkylmercury halides or phenylmercury acetate with sodium or silver salts of benzoxazalone-2 or 6-halogenbenzoxazalone-2 some new derivatives of N-alkyl- or -phenylmercury benzoxazalone-2 and 6-halogenbenzoxazalone-2 have been prepared. The new compounds showed a strong fungicidal activity against the strains of *Fusarium culmorum*, *Alternaria tenuis*, and *Rhizoctonia solani* examined.

Literatura

1. A. Lespagnol, Durbet, Mengy, *Compt. rend. soc. biol.*, 135, 1255 (1941); *Chem. Abstr.*, 38, 5587 (1944).
2. J. Mercier, Ch. Lespagnol, M. R. Sestier, *Bull. soc. pharm. Lille*, (1953), 25; *Chem. Abstr.*, 48, 8414 (1954).
3. J. Mercier, M. R. Sestier, Ch. Lespagnol, *Ann. pharm. franc.*, 11, 169 (1953); *Chem. Abstr.*, 47, 7664 (1953).
4. W. G. Bywater, W. R. Coleman, O. Kamm, H. H. Merritt, *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 905 (1945).

5. A. Lespagnol, M. Vincent, Ch. Lespagnol, *Bull. soc. pharm., Lille*, (1953), 35; *Chem. Abstr.*, 48, 4040 (1954).
6. G. J. Martin, J. N. Moss, *Am. J. Pharm.*, 121, 169 (1949); *Chem. Abstr.*, 43, 8001 (1949).
7. Z. Eckstein, *Rocz. Chem.*, 28, 549 (1954).
8. M. Hocquette, Ch. Lespagnol, P. Navrez, *Compt. rend.*, 242, 541 (1956); *Zbl.* (1957), 7083.
9. I. Strutz, H. Herbig, K. Poppe, H. Zinner, *Naturwissenschaften*, 43, 281 (1956); *Zbl.* (1957), 3583.
10. A. I. Virtanen, P. K. Hietala, *Acta chem. scand.*, 9, 1543 (1955).

11. E. E. Smisson, J. B. LaPidus, S. D. Beck, *J. org. Chem.*, 22, 220 (1957).
12. B. Hetnarski, Z. Eckstein, T. Urbański, *Przem. Chem.*, 13 (36), 291 (1957).
13. N. N. Mielnikow, A. S. Dieszewaja, A. W. Skołozubowa, *Organiczne środki insektofungicydy*, Moskwa 1955.
14. Z. Eckstein, E. Zukowski, (w druku).
15. G. Bender, *Ber.*, 19, 2265 (1886).
16. C. S. Marvel, V. L. Gould, *J. Am. Chem. Soc.*, 44, 156 (1922).
17. P. Rumpf, *Bull. Soc. Chem. France*, 9, 535 (1942).
18. M. Bergmann, *Chem. Tech.*, 6, 302 (1954).

Siarkowanie związków organicznych w piecu obrotowym

Marian Russocki

Instytut Barwników i Półproduktów,
Zgierz

Przedstawiono historyczny rozwój technologicznych metod stapiania związków organicznych z siarką. Opisano nowoczesne aparaty używane do tego celu oraz próby siarkowania antracenu w doświadczalnym piecu obrotowym.

Stop substancji organicznych z siarką lub suchym wielosiarczkiem sodowym jest operacją stosowaną na wielką skalę od 70 lat w produkcji żółtych, pomarańczowych, oliwkowych i brunatnych barwników siarkowych, zwłaszcza typu tioazolowego. W samych Stanach Zjednoczonych produkuje się tymi metodami ponad 2000 ton barwników rocznie¹⁾, w Związku Radzieckim, Niemczech i krajach Dalekiego Wschodu produkcja ta jest również bardzo rozwinięta a jej rozmiary świadczą o technicznym znaczeniu tej metody produkcji.

Suchy stop z wielosiarczkiem sodowym bywa używany stosunkowo rzadko, natomiast duże znaczenie ma stop z wolną siarką. Przebieg reakcji chemicznej jest z reguły bardzo skomplikowany i zależy od rodzaju materiału wyjściowego. Związki aromatyczne, zawierające grupę aminową lub nitrową w pozycji para do łańcucha węglowego, wytwarzają zwykle pierścienie tioazolowe; związki bezazotowe mogą wytwarzać pierścienie tioantrenowe lub połączenia o charakterze tiochinonów, a poza tym cząsteczki substancji wyjściowej mogą się łączyć w wielkie cząsteczki za pomocą mostków siarkowych. Przy takich reakcjach zawsze wydzielają się duże ilości siarkowodoru, a proces przebiega wielostopniowo, wytwarzając coraz większe cząsteczki w miarę upływu czasu i zaostrowania warunków.

Stop początkowo ciekły, stopniowo przybiera konsystencję mazistą lub żywicową i twardnieje, tak że niekiedy nawet na gorąco daje się sproszkować. Otrzymany w ten sposób proszek często jest gotowym do użytku barwnikiem, zwykle jednak wymaga nieskomplikowanej obróbki oczyszczającej w celu usunięcia nadmiaru niezwiązanej siarki, np. przez wymywanie roztworami alkaliów lub siarczką sodową. Ze względu na wielokierunkowy i wielostopniowy przebieg reakcji, odcień i własności wyprodukowanego barwnika mogą się zmieniać w zależności od różnic w temperaturze i w czasie operacji.

Pierwotnie takie stapianie przeprowadzano w żeliwnych kotłach stopowych zaopatrzonych w silne mieszadło i ogrzewanych na palenisku ogniowym. Oczywiście, mimo solidnej konstrukcji i wielkiej mocy napędu, były trudności z doprowadzeniem stapiania do końca. Kotłowe mieszadło musiało stanąć wcześniej, a wówczas było już niemożliwe utrzymanie równomierniej temperatury w całej masie stopu. Trudności te starano się omijać stosując rozpuszczalniki, niekiedy w postaci nadmiaru jednego ze składników stopu lub przerywano operację wcześniej, i półciekły stop, z którego silnie wydzielał się siarkowodor, wyczerpywano na płaskie tace blaszane, przenosząc je do pieca, gdzie stapianie dobiegało końca³⁾. Operacja taka jest nie tylko bardzo uciążliwa i szkodliwa dla zdrowia załogi, lecz nie rozwiązuje technologicznego problemu produkcji standaryzowanego barwnika. Prymitywne ogniowe ogrzewanie kotła stopowego nie daje możliwości dokładnej regulacji temperatury.

W muflowym lub komorowym piecu jest jeszcze gorzej, gdyż różnice temperatur na poszczególnych tacach dochodzą do 50°, co zmusza do przestawiania tac w toku operacji, a ponadto występują kłopoty związane z łatwym zapaleniem się siarkowodoru i samego stopu przy wtargnięciu powietrza oraz nie ma możliwości pobierania próbek i rozpoznania właściwej chwili zakończenia procesu. W takich warunkach jakość produkcji jest bardzo zmienna.

Pewną poprawę w tym zakresie dało zastosowanie do kotła stopowego płaszczka napełnionego olejem, a po pierwszej wojnie światowej wprowadzenie ogrzewania olejem o cyrkulacji wymuszonej. To ulepszenie poprawiło jednak tylko początkowe płynne stadium stopu, jakość zaś barwnika zależy w głównej mierze od stadium końcowego.

Technologowie okresu międzywojennego wkładali wiele wysiłku w rozwiązanie tego problemu procesu spiekania, dążąc do takiego ulepszenia aparatury, aby zapewnić precyzyjne regulowanie parametrów (zwłaszcza temperatury) i umożliwić w ten sposób standaryzację produkcji. Nic dziwnego, że wobec gospodarczej wagi zagadnienia osiągnięcia w tej dziedzinie nie były publikowane. Poza podręcznikami Lange³⁾ z roku 1925 i Kiesera⁴⁾ z 1940 r., które podają wyżej wymienione stare rozwiązania, w literaturze technicznej i patentowej okresu międzywojennego nie ma żadnych wzmianek o lepszych rozwiązaniach procesu spiekania i otrzymywania wysokotemperaturowych stopów twardniejących. Dopiero po drugiej wojnie światowej i ogłoszeniu raportów alianckich okazało się, że w IG Farben znaleziono przed ostatnią wojną rozwiązanie, którego Niemcy w czasie okupacji w Polsce nie ujawnili, chociaż fabryka w Zgierzu była włączona do IG i produkowała barwniki siarkowe starymi metodami. Niemieccy chemicy wspominali jedynie ogólnikowo o istnieniu w Niemczech nowoczesnych aparatów do spiekania. Aparaty te, nazywane „Bactrommel“, oparte na zasadzie młyna kulowego, który ogrzewa się palnikami gazowymi w odpowiedniej komorze, są opisane ogólnikowo w raportach alianckich⁵⁾, a rysunki konstrukcyjne były publikowane w raporcie, którego brak w Polsce⁶⁾.

Typ aparatu używany do stopów z siarką ma postać leżącego cylindra o objętości 6 m³. Na jego końcach znajdują się zamknięte nakrętkami rurki do pobierania próbek oraz drzwi wejściowe. Cylinder jest obracany z jednego końca i posiada na obwodzie dwie obręcze z szyn, które toczą się po rolkach. Wałki rolek wystają poza obudowę i obracają się w chłodzonej wodzie łożyskach. Opisy nie podają, w jaki sposób siarkowodor jest odprowadzany do pochłaniaczy, jednak same pochłaniacze (zwane płóczkami Strötera) są również opisane.

Prawdopodobnie odpływ zachodzi przez wydrażone wały osiowe. Cylinder znajduje się w komorze obudowy i jest ogrzewany od dołu dwoma rzędami palników zasilanych gazem o wartości opałowej 4000 kcal/m³. Temperaturę kontroluje się dwójako: przez trzy termometry szklane, umieszczone w obudowie komory po bokach i u dołu, oraz przez cztery termoelementy wbudowane w ścianę cylindra i połączone z galvanometrami za pośrednictwem miedzianych pierścieni ślizgowych i szczotek grafitowych. Te kolektory działają zadowalająco tylko w ciągu godziny po oczyszczeniu. Szklane termometry są uważane za pewniejsze i proces prowadzi się w oparciu o wskazania dwóch termometrów bocznych. System kontroli temperatury nie jest bez zarzutu, ale nie znaleziono sposobu bezpośredniego mierzenia temperatury w masie stopu. Do takiego bębna ładowano zwykle 500 do 900 kg materiału i pewną ilość kul lub dwunastosićcianów żeliwnych. Cylinder obraca się z szybkością zmienianą w miarę potrzeby od 2 do 8 obr./min. najczęściej jednak pracuje się przy 4–6 obrotach na minutę. Do wyładowania otwiera się boczne drzwi komory i drzwi w czołowej ścianie cylindra i sproszkowany materiał jest ręcznie wygarniany do podstawowych beczek.

W Ameryce rozwiązano ten problem inaczej¹⁾. Stapianie prowadzi się w aparacie Frederkinga z dolnym spustem i mieszadłem tnąco-mielącym, tego samego typu, jaki jest stosowany do produkcji kwasu salicylowego. Po ukończonej operacji otwiera się spust i mieszadło wyrzuca zmieszany materiał.

Porównanie tych dwóch rozwiązań na podstawie samego opisu nie jest łatwe. Prawdopodobnie obie metody dają wyniki jednakowo zadowalające pod względem chemicznym. Wydaje się jednak, że aparat niemiecki jest konstrukcyjnie