

ist bei weitem die Mehrzahl —, die sich entweder überhaupt nicht bewährten oder deren Eigenschaften einem früher gebräuchlichen Medicamente nicht überlegen waren, alsbald der Vergessenheit anheimfallen und nur ihr Name in den Verzeichnissen und Tabellen in infinitum weiter figurirt.

Wenn auch die meisten Fabriken von Ruf wohl kaum mehr den Fehler begehen, Präparate ohne eingehende klinische Vorprüfung dem Handel zu übergeben, so kann doch manchen von ihnen der Vorwurf nicht erspart bleiben, dass sie bei der Darstellung neuer Mittel die Bedürfnissfrage viel zu wenig berücksichtigen und viel zu wenig in Erwägung ziehen, dass jedes neue Mittel, welches nicht mehr leistet wie ein bereits eingeführtes, nur den Markt belastet und auch für sie selbst die spätere Einführung vielleicht werthvoller Präparate erschwert.

Ganz besonders muss in dieser Beziehung das Vorgehen mancher sonst durchaus ernst zu nehmender Firmen bezeichnet werden, die Verwirrung, die bereits auf dem Arzneimittelmarkte infolge der vielen gleichartigen und gleichklingenden Präparate herrscht, noch zu vermehren, indem sie längst bekannte allgemein zugängliche Substanzen mit neuen Namen benennen und unter solchen als vermeintliche Neuheiten wieder in den Handel bringen. So hat z. B. das höhere Homologe des Guajacols, der Brenzcatechin-Äthyläther allein in vorigem Jahre drei neue Namen Guäthol, Ajakol und Thanathol und neuerdings den weiteren Äthacol, das Hexamethylenamin zu den Namen Urotropin und Formin noch den Aminoform erhalten, das Antipyrin besitzt neun verschiedene Bezeichnungen, das Wollfett sogar deren zehn.

Dadurch wird natürlich die Reihe der neuen Arzneimittel ins Unendliche vergrößert, und es ist dem Arzte nicht zu verdenken, wenn er allmählich anfängt, auf den Versuch, sich in dieser Fülle zurecht zu finden, zu verzichten und den Leistungen der pharmaceutischen Chemie sein Interesse mehr und mehr zu versagen.

Sollte aber eine solche Gleichgültigkeit der medicinischen Kreise, wie sie zweifellos heute schon vielfach herrscht, zu allgemeinem Misstrauen, ja zur directen Ablehnung aller therapeutischen Neuheiten, guter wie schlechter, führen, dann dürfte nicht dem Arzte daraus ein Vorwurf zu machen sein, sondern dem Chemiker selbst, der es sich nur angelegen sein liess, Neues zu erfinden, nicht aber Besseres.

### 13. Die Anwendung der Benzidinfarbstoffe auf dem Gesamtgebiete der Druckerei.

Von

Dr. Gottlieb Stein.

Als die Benzidinfarbstoffe vor etwa 15 Jahren ihren Siegeslauf durch die Welt antraten, ahnte wohl Niemand, welche grosse Bedeutung dieselben für die Veredlung sämtlicher Textilfasern erlangen würden. Lag von vorneherein der Schwerpunkt dieser bedeutenden Farbstoffklasse vornehmlich auf dem Gebiete der Färberei, wegen ihrer Eigenschaft, Baumwolle ohne Vorbeize anzufärben, so stellte sich jedoch bald heraus, dass die Benzidinfarbstoffe auch dazu angethan seien, sich eine beachtungswerthe Stellung auf dem Gesamtgebiete der Druckerei zu erringen.

Viele Benzidinfarbstoffe werden zur Erzielung hellfarbiger Fonds auf Baumwollgeweben benutzt (Klotzen) z. B. Geranine oder Brillant-Geranine für Rosa; Benzo-Rein-Blau oder Brillant-Benzo-Blau 6 B. für Himmelblau; Chloramin-Gelb, Chrysophenin, Chrysamin u. s. w. für gelbe bis chamois Töne; Benzo-Grün für olive Nüancen u. dgl. Man druckt die gewünschten Muster in kleinen Dessins vor, z. B. in Anilinschwarz, Alizarin-roth, basischen Anilinfarbstoffen u. dgl. und zieht dann die bedruckten Baumwollstücke durch die wässerigen Lösungen der Benzidinfarbstoffe, wobei durch einmalige Passage eine vollständige Färbung des Grundes der Gewebe eintritt. Die Benzidinfarbstoffe haben die Eigenschaft, die mitgedruckten anderen Farbstoffe wenig zu beeinflussen. Das Färben der Fonds kann auch mit Hülfe von Appreturmasse geschehen, indem diese zuerst mit Benzidinfarbstoffen angefärbt wird.

Man kann auch grosse Flächen oder Böden mit Anilinschwarz, Eisfarben, u. s. w. bedrucken, dabei nur kleine, weisse Figuren lassend, und diese letzteren dann beim Durchziehen der Stücke durch eine wässrige Lösung von Benzidinfarbstoffen buntfärben, wobei die bedruckten Stellen wenig in ihrer Nüance alterirt werden.

Manche Druckereien stellen die Futterstoffe jetzt auch auf dem Klotzwege am Foulard her und nicht mehr durch Färben auf der Kufe oder auf dem Jigger, doch eignet sich das Foulardverfahren besser für helle und mittlere Töne, weniger gut für dunkle Nüancen.

Für directen Aufdruck auf Baumwollstoffen sind die Benzidinfarbstoffe wegen ihrer im Seifenbad die Baumwolle substantiv färbenden Eigenschaft weniger geeignet als

die Beizenfarbstoffe (Alizarine, Gallocyanin, Chrom- und Diamantfarbstoffe u. s. w.).

Trotzdem haben die Benzidinfarbstoffe sich aber doch für einige Artikel eingebürgert, bei denen die Waschechtheitsansprüche nicht zu gross zu sein brauchen. Man druckt die Benzidinfarbstoffe einfach mit Weizenstärkekleister auf, trocknet und dämpft. Eine grössere Waschechtheit erzielt man durch Hinzufügen von Albuminwasser zur Druckfarbe; auch kann man einige Farbstoffe wie z. B. die Geranine etwas waschechter fixiren, wenn man zur Stärkedruckfarbe essigsäures Chrom zufügt.

Sehr schöne Artikel gewinnt man durch Pfletschen der Benzidinfarbstoffe auf die linke Seite solcher Baumwollgewebe, die auf der rechten Seite erhöhte Webeffekte zeigen. Der Fond wird hierbei unigefärbt, während die Erhöhungen weiss bleiben.

Da die Benzidinfarbstoffe gewissermaassen als Mordant für basische Farbstoffe dienen, so kann man mit Benzidinfarbstoffen gefärbte Baumwollstoffe nicht nur mit basischen Farbstoffen überfärben (schönen), man kann sie auch, nach Grossmann, mit basischen Farben (ohne Tanninzusatz) überdrucken, wobei durch nachfolgendes Dämpfen eine gewisse Echtheit erreicht wird.

Baumwollstoffe, die mit Benzidinfarbstoffen gefärbt sind, lassen sich mit Bronze-farben unter Zusatz von Firnissen oder Albumin, in Gold, Aluminium, Grün u. s. w. überdrucken. Zeitweilig waren diese Sachen recht modern, auch bei der Fabrikation von Mercerisationsartikeln.

Vermöge ihrer Constitution sind die meisten Benzidinfarbstoffe als Polyazofarbstoffe durch Reductionsmittel zerstörbar (spaltbar, ätzbar). Man wendet am meisten Zinnoxidulsalze als Ätzmittel an: essigsäures Zinnoxidul, Zinnsalz, weinsaures Zinn u. s. w. Diese Präparate lassen sich in den Druckfarben besser verarbeiten wie die zweite Kategorie von Ätzmitteln: Zinkstaub mit Natriumbisulfit, da es sehr schwierig ist, recht feinen Zinkstaub zu erhalten, und gröbere Sorten leicht die Kupferwalzen und die Rakeln zerkratzen.

Zur örtlichen Zerstörung der Färbungen mit Benzidinfarbstoffen werden die mit Ätze bedruckten Gewebe gedämpft und dann gewaschen. Zinkstaub ätzt durchschnittlich reiner weiss und besser wie Zinnsalz. Bevorzugt werden natürlich solche Benzidinfarbstoffe, deren Reductionsproducte möglichst farblos sind.

In der Praxis begreift man unter dem Sammelnamen Benzidinfarbstoffe auch eine Anzahl Farbstoffe, die vom chemischen Stand-

punkte aus zu anderen Farbstoffklassen zählen. Letztere Farbstoffe sind nun nicht ätzbar, wie Chloramingelb, Primulin u. s. w. Combinirt man nun beim Färben ätzbare und nicht ätzbare Farbstoffe und ätzt, so erhält man hübsche Conversionseffekte.

Es würde direct als epochemachend für die Benzidinfarbenätzartikel sein, wenn man ein Reductionsmittel fände, dass die Benzidinfarbstoffe tadellos weiss ätzte; namentlich würden die blauen Farbstoffe dadurch dem Indigo gegenüber concurrenzfähiger werden. Heute muss man sich durch kleine Zusätze von Berlinerblau, Methylviolett, Methylenblau u. s. w. zur Ätzfarbe zu helfen suchen, um Complementärfarben für die gelblichen Reductionsproducte zu haben.

Da es eine Anzahl, namentlich basische Farbstoffe gibt, die durch Zinnsalz nicht zerstört werden, so lassen sich mit ihrer Hülfe hübsche Buntätzartikel fabriciren. Man fügt zur Zinnoxidulätzfarbe neben Tannin noch Brillant-Grün, Auramin, Methylviolett, Rhodulinviolett, Safranin, Brillant-Rhodulinroth u. s. w. (von natürlichen Farbstoffen auch Kreuzbeereextract), dämpft, gibt eine Brechweinsteinpassage zur Fixirung der Tanninlacke, wäscht und trocknet.

Neben dem Schwarz-Rothartikel (Benzopurpurin 4B gefärbt und mit Anilinschwarz überdruckt), der viel Benzopurpurin verbraucht, kann man ruhig behaupten, dass der Ätzartikel die grösste Menge Benzidinfarbstoffe in den Druckereien consumirt.

Nicht nur durch Reductionsmittel, auch durch Oxydationsmittel (Ferricyankalium, chlorsaures Natron) lassen sich die meisten Benzidinfarbstoffe ätzen, jedoch schwieriger für Weiss-, besser für Buntätzartikel.

Nun gibt es wieder eine Anzahl zur Klasse der Benzidinfarbstoffe gezählten Farbstoffe, die Oxydationsmitteln ganz oder bis zu einem gewissen Grade widerstehen, wie: Chloramingelb, Chloraminorange, Chrysophenin, Geranin, Congo-Orange u. s. w. Mit deren Hülfe kann man nun Alizarinchromfarbstofflacke, die mit Oxydationsmitteln ätzbar sind (wie Alizarinbordeaux, Alizarinblau, Alizarinviridin u. s. w.) buntätzen; desgleichen mit Oxydationsmitteln ätzbare basische Farbstoffe, wie Türkisblau G u. BB, Neu-Victoriablau B, Auramin, Brillantgrün, Bismarckbraun u. s. w.

Auch zum Reserviren bez. Buntätzen von nichtentwickeltem Anilinschwarz finden manche Benzidinfarbstoffe Anwendung, wie Chloramingelb, Geranin G, Benzoreinblau, Benzopurpurin 4B u. s. w., sei es unter Zusatz von essigsäurem Natron oder Natronlauge, sei es mit Zinkweiss zusammen.

Durch die Erfindung Mercer's, Behandlung von Baumwolle mit conc. Natronlauge, wurden seiner Zeit gewisse gekrimpte Effecte in den Zeugdruck eingeführt. Nach Erfindung der Benzidinfarbstoffe nahmen diese Artikel ein gewisses Gepräge an, da unter den Benzidinfarbstoffen eine grosse Anzahl von Repräsentanten sich befand, die als gut alkalisch sich erwies, wie Brillant-Benzoblau, Azo-Violett, Geranin u. s. w. Man druckt Benzidinfarbstoffe und Natronlauge mit Verdickung zusammen auf, trocknet und wäscht, oder man zieht mit Gummiwasser und Benzidinfarbstoffen bedruckte Gewebe durch Natronlauge durch, desgleichen mit Benzidinfarbstoffen gefärbte und mit Gummiwasser bedruckte Stoffe.

Färbt man durch Aufdruck von Natronlauge örtlich mercerisirte Baumwollgewebe in Benzidinfarbstoffen, wie Direct-Tiefschwarz, Benzo-Chrom-Braun, Benzo-Violett u. s. w. aus, so nehmen die mercerisirten Baumwollstellen mehr Farbstoff an, sie färben sich dunkler, wie der nicht mercerisirte Fond. Man erhält so mit einer Walze und einem Farbstoff zweifarbige (dunkle und helle) Effecte, die durch Weiss- oder Bunttätzen sich noch mannigfaltiger gestalten lassen.

Dasselbe Mercerisierungsverfahren lässt sich auch gut auf Baumwollgarn im Flamm- druck benutzen.

Mit Benzidinfarbstoffen vorgefärbte Baumwollstücke werden zuweilen auch mit Zinkweiss, Viscose (Cellulose-Natron in Schwefelkohlenstoff gelöst), wolframsaurem Natron (bei nachfolgender Passage durch Chlorbaryum), u. s. w. bedruckt zur Erzielung von Damast-, Opalin-Webeffecten.

Für directen Baumwollgarndruck werden die Benzidinfarbstoffe zwar etwas, jedoch der Natur der Sache nach nicht so viel gebraucht wie basische und Beizen-Farbstoffe. Mehr schon benutzt man sie im Flamm- druck zum Garnfärben, worauf dann mit essigsauerm Zinn weiss oder bunt geätzt wird.

Im Wollgewebe- und Garndruck finden die Benzidinfarbstoffe zwar einige Verwendung, doch liegt ihr Schwerpunkt bei der Wolle mehr auf dem Gebiet des Kammzug-Drucks à la Vigoureux, bei dem den Benzidinfarbstoffen eine gewisse grössere Walkechtheit, gegenüber den sauren Wollfarbstoffen zu Gute kommt.

Im directen Halbwolldruck liegt die Sache ungefähr wie im Woll- druck; dagegen haben sich die Benzidinfarbstoffe in der Halbwoollfärberei (Wolle und Baumwolle), als im neutralen Bade färbend, zur Erzielung

von Ätzdruckmustern wieder ein grosses Feld erobert. Man kann dabei vier Klassen von Benzidinfarbstoffen unterscheiden.

Erstens solche, die Baumwolle und Wolle gleichmässig oder nahezu gleichmässig anfärben, d. h. in gleicher Nüance und Intensität, wie Benzo-Purpurin 4B, 10 B, Benzo-Orange R, Benzo-Grün G, Benzo-Azurin 3G, G, Benzo-Blau 2B, 3B, BX, RW, Benzo-Chrom-Braun B, G, R, 3R, Direct-Blau-Schwarz B, N, Direct-Tief-Schwarz G, R u. s. w.

Zweitens solche, die Wolle stärker, aber in gleicher oder nahezu gleicher Nüance wie die Baumwolle anfärben, wie Brillant-Geranin 3B, Chrysamin G, R, Benzo-Dunkel-Grün, Diazo-Roth-Blau, Congo-Rubin u. s. w.

Drittens solche, die die Baumwolle stärker, aber in gleicher oder nahezu gleicher Nüance wie die Wolle anfärben, wie Chloramin-Orange, Curcumin S, Brillant-Azurin B, Benzo-Chrom-Schwarzblau B, Diazo-Schwarz BHN.

Viertens solche, die Baumwolle und Wolle in wesentlich verschiedener Nüance anfärben, wie Benzo-Olive, Benzo-Schwarzblau G, R, Benzo-Braun NBR u. s. w.

Zum Nüanciren der Wolle, als im neutralen Bade ziehend, können dann eventuell verschiedene, ätzbare Woll-Farbstoffe benutzt werden, wie Cochenille-Scharlach PS, Crocein-Scharlach 3B, Indisch-Gelb G, Sulfon-Cyanin, Sulfon-Schwarz, Sulfon-Blau-Schwarz u. s. w.

Die mit Benzidinfarbstoffen gefärbten Halbwoollstücke werden dann mit Zinnsalz und basischen nicht ätzbaren Farbstoffen bedruckt und durch Dämpfen bunt geätzt.

Verwendet man im Halbwoollgewebe statt der gewöhnlichen Baumwolle durch Mercerisiren glänzend gemachte Baumwolle, so erhält man sehr schöne Halbwoollfabrikate.

Da eine ganze Anzahl Benzidinfarbstoffe ziemlich gut wasserfest ist, so haben sich dieselben auch stark in Seiden-Gewebe und -Garn-Druck eingebürgert, sowohl für directen Druck, wie im Ätzdruck. Die Färbungen auf Seide werden meistens mit Zinkstaub weiss geätzt.

In Halbseiden-Druck (Seide und Baumwolle) bieten die Benzidinfarbstoffe ähnlich wie im Halbwolldruck weniger Interesse, dagegen grosse Vortheile oder noch grössere in der Halbseidenfärberei wie in der Halbwoollfärberei, speciell für Ätzartikel. Diese werden meistens mit Hülfe von Zinkstaub hergestellt.

Auch bei der Halbseide unterscheidet man wieder 4 Kategorien von Benzidinfarbstoffen.

Erstens solche, die Seide und Baumwolle gleich anfärben, wie Benzo-Purpurin 4B, Geranin G, Rosazurin B, G, Chrysin G, R, Benzo-Dunkel-Grün, Congo-Corinth u. s. w.

Zweitens solche, die Seide fast oder ganz weiss lassen und nur die Baumwolle färben, wie Chloramin-Orange G, Benzo-Schwarz-Blau G, Benzo-Blau 2B, 3B, Benzo-Chrom-Schwarzblau B.

Die Seide kann dann mit anderen Farbstoffen nachgefärbt werden.

Drittens solche, die Seide schwächer als die Baumwolle färben, wie Benzo-Grün G, Benzo-Blau RW, Benzo-Indigo-Blau u. s. w.

Viertens solche, die Seide in anderen Farben wie die Baumwolle färben, wie Azo-Blau, Benzo-Azurin, Azo-Violett, Benzo-Braun B, Benzo-Chrom-Braun B, G, R u. s. w. Auch gemischte Gewebe aus Wolle und Seide können recht vortheilhaft mit Benzidinfarbstoffen gefärbt werden, z. B. mit Benzo-Chrom-Braun R, G, Congo-Orange R, Chrysophenin u. s. w., und eignen sich dann gut für Buntätzdruck mit Zinnsalz oder Zinkstaub.

Im Leinen- und Jutedruck konnten die Benzidinfarbstoffe bisher den anderen daselbst gebräuchlichen Farbstoffen wenig Concurrenz machen, sie haben sich jedoch als zum Klotzen und Bedrucken von Xylo-lingeweben (Baumwolle und Papier) als recht brauchbar erwiesen.

In kurzen Zügen haben wir hiermit das ganze Gebiet der Druckbranche, das sich die Benzidinfarbstoffe in den letzten 15 Jahren erobert haben, gestreift, und es ist mit Gewissheit vorauszusehen, dass die Benzidinfarbstoffe sich in der Druckerei immer mehr Freunde erwerben werden.

#### 14. Die neuen Arzneimittel im ersten Semester 1898.

Von

Dr. A. Eichengrün.

Unter den neuen Arzneimitteln des ersten Halbjahres stehen wie stets der Zahl nach die Antiseptica oben an, doch überwiegen im Gegensatze zu früheren Jahren die zur internen Darreichung bestimmten Mittel die Wundantiseptica bei weitem, da anscheinend das Scheitern der mannigfachen Bemühungen zur Darstellung eines wahren Jodoformersatzes, aus denen eine Unzahl neuer Jodantiseptica hervorgegangen ist, die Thätig-

keit auf diesem Gebiete einigermaassen beschränkt hat. Der von mir zur Zeit mit dem Jodoformin und Jodoformal eingeschlagene Weg, das Jodoform selbst ohne Eingriff in sein Molecül durch Überführung in eine geruchschwache, sterilisirbare Verbindung seiner beiden Hauptnachtheile, seines Geruches und seiner Nichtsterilisirbarkeit, zu berauben, wurde neuerdings auch von Gaab verfolgt durch Darstellung einer dem Tannalbin analogen Jodoformeiweissverbindung, Jodoformogen (Knoll), nachdem schon früher versucht worden ist, den letzteren Übelstand durch Zusatz einer geringen Menge polymerisirten Formaldehyds zu heben (Ekajodoform, Schering). Auch bei einem anderen Antisepticum von charakteristischem Geruche, das in letzter Zeit eine äusserst vielseitige Anwendung gefunden hat, dem Ichthyol, wurde eine Desodorisirung von Helmers durch Destillation mit Wasserdampf erzielt (Desichthol) nachdem schon im vorigen Jahre Sack ein geruchloses und geschmackloses Ichthyoleiweiss (Ichthalbin, Knoll) dargestellt hatte, das speciell zur internen Darreichung des Ichthyols Bedeutung gewonnen hat, welch' letzterem übrigens in einem Ichthyolum austriacum (Petrosulfol, Hell) ein Concurrent entstanden ist. Den Ichthyolsulfosäuren bez. dem Thiol verwandt scheint auch ein durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Harze, schwefelhaltige Kohlenwasserstoffe u. dgl. entstandenes Product zu sein, dessen Ammoniumsalz Anytin (Helmers) in wässriger Lösung grössere Mengen unlöslicher Antiseptica wie Cresol, Creosot, Kampher, Gaultheriaöl u. dgl. in Lösung überführen kann. Die stark antiseptischen Lösungen heissen Anytole (Löffler). Weniger werthvoll wie diese dürfte sich das „neue“ Antisepticum Hydronaphtol (Stowel) erweisen, welches nichts anderes sein soll, wie ein unreines Naphtol.

Als einziges neues Jodantisepticum bringt Dietrich das Eigon in Form des wasserunlöslichen  $\alpha$ -Eigons (Jodeiweiss) und des löslichen  $\beta$ -Eigons (Jodpepton), deren Natronsalze gleichzeitig statt der Jodalkalien interne Anwendung finden sollen, während die bisher dargestellten Jodalbumine (Jodosin, Jodalbacid) lediglich als Ersatz der natürlichen jodhaltigen Schilddrüsenpräparate (Jodothylin, Thyraden, Thyreoidin) dienen. Ebenfalls zur innerlichen Joddarreichung dient das Jodipin (Merck), ein von Winternitz dargestelltes, assimilirbares Jodfett, dessen bromhaltiges Analogon das Bromipin ist.

Von Silberpräparaten verdienen die neuen Anwendungsformen des vom chemischen