

anstatt durch Wasserdampf durch kaltes Wasser. — G. Sandberg²³⁶⁾ hat auf sein Verfahren zur Herstellung eines geruchlosen talgartigen Produkts aus Tranen (vgl. den Bericht für 1903) ein Patent erhalten. Nach O. Beyer²³⁷⁾ ist das Produkt ziemlich teuer und nur für die Seifenfabrikation, aber nicht für die Stearinfabrikation verwendbar. — Die Amidohöherer Fettssäuren (Patent Liebreich²³⁸⁾, z. B. Stearamid vom Schmelzpunkt 109° sind, wie A. Müller-Jacob²³⁹⁾ mitteilt, zur Pierleimung besser als Harzseifen geeignet. — C. Dreymann²³⁹⁾ will Fettsäuren dadurch reinigen, daß er sie durch Erhitzen mit Methylalkohol und HCl oder H₂SO₄ in die Methylester überführt, letztere im Vakuum destilliert und schließlich im Autoklaven unter Wiedergewinnung des Alkohols wieder spaltet. — Nach J. Lipschütz²⁴⁰⁾ zerfällt das Wolffett beim Stehen seiner Benzinlösung mit Knochenkohle in zwei Anteile. Der von der Kohle zurückgehaltene Anteil läßt sich ihr durch Äther oder Alkohol wieder entziehen. Er absorbiert Wasser viel leichter als der im Benzin verbleibende Anteil. — Fr. Kappel²⁴¹⁾ hat die Fettgewinnung aus Fäkalien usw. in der Art modifiziert, daß er die Fette zunächst durch Behandlung mit Alkalien in Seifen überführt, letztere mit Wasser auszieht und durch Säuren spaltet.

p-Phenylendiamin als Kosmetikum und „Eugatol“ als sein Ersatz.

(Mitteilung aus dem Universitätslaboratorium für angewandte Chemie in Halle a. S.)

Von ERNST ERDMANN.

(Eingeg. d. 3.5. 1906.)

Wiederholt habe ich in dieser Zeitschrift über die Ursolfärberei berichtet¹⁾), ein Verfahren zum Färben von Pelzwerk, welches erhebliche wirtschaftliche Bedeutung gewonnen hat.

Ich nahm Anlaß, bei dieser Gelegenheit auch die Frage des Färbens von lebendem Menschenhaar zu streifen und vor der Verwendung des p-Phenylendiamins als Kosmetikum mehrfach zu warnen, da jene Base innerlich zu stark toxisch wirkt und äußerlich angewendet die Eigenschaft hat, leicht Entzündungen und Ekzeme auf der Haut hervorzurufen. Diese letztere Eigenschaft wurde von mir und E. Vahlen auf die Bildung von Chinondiimin, einer aus dem p-Phenylendiamin durch Oxydation entstehenden Substanz von exorbitant starken lokalen Reizwirkungen zurückgeführt^{2).}

²³⁶⁾ D. R. P. 162 638.

²³⁷⁾ Seifenfabrikant 25, 1243 (1905).

²³⁸⁾ Diese Z. 18, 1141 (1905).

²³⁹⁾ D. R. P. 164 154.

²⁴⁰⁾ D. R. P. 163 254.

²⁴¹⁾ D. R. P. 159 170.

¹⁾ Diese Z. 8, 427 (1895); 18, 1377 (1905).

²⁾ E. Erdmann und E. Vahlen, Über die Wirkungen des p-Phenylendiamins und Chinondiimins, Arch. f. experim. Pathol. u. Pharmak. 53, 401 (1905).

Es ist nun neuerdings, durch Bundesratsbeschuß vom 1./2. 1906, das p-Phenylendiamin in das Verzeichnis der Gifte, Abteilung 3, aufgenommen worden. Dies hat die Wirkung, daß in Deutschland alle im Handverkauf abgegebenen Gefäße, welche p-Phenylendiaminlösungen enthalten, künftig mit der Aufschrift „Gift“ (in roter Schrift auf weißem Grunde), sowie mit der Angabe des Inhalts unter Anwendung des im Giftverzeichnis enthaltenen Namens versehen werden müssen.

Der deutsche Apotheker oder Drogist wird sich also, wenn er ein Haarfärbemittel führt, dessen Zusammensetzung ihm unbekannt ist, die Gewißheit zu verschaffen haben, daß es nicht p-Phenylendiamin enthält.

Der chemische Nachweis dieser Base ist nicht schwierig; da sich indessen in der Literatur Fälle finden, in denen bei der Analyse von Haarfärbemitteln — selbst seitens eines Staatslaboratoriums — Verwechslung des p-Phenylendiamins mit anderen Basen stattgefunden hat, so will ich bei dieser Gelegenheit das Verfahren mitteilen, welches ich bei den mir häufig zur Untersuchung zugehenden Haarfärbemitteln zur Prüfung auf p-Phenylendiamin anwende.

Der Nachweis erfolgt bei Anwesenheit von unzersetzt³⁾ Base leicht und sicher durch Ausschütteln der filtrierten alkalischen Lösung mit Äther, Abheben der ätherischen Lösung im Scheide-trichter, Verdunsten des Äthers auf dem Wasserbad und Schmelzpunktsbestimmung des eventuell durch Sublimation gereinigten Rückstandes. Reines p-Phenylendiamin schmilzt bei 140°.

Der Rückstand kann durch folgende Reaktionen weiter geprüft und mit p-Phenylendiamin identifiziert werden: In wenig verdünnter Salzsäure gelöst soll er mit Chlorkalklösung einen weißen Niederschlag von Chinondichloridium geben (sehr empfindliche Reaktion!); löst man ein wenig des Rückstandes in Wasser, fügt eine Spur Anilinchlorhydrat und dann Eisenchloridlösung hinzu, so muß eine intensive blaugrüne Färbung (Indaminfärbung) auftreten⁴⁾.

Auch die rote Färbung, welche Fichtenholz oder holzschliffhaltiges Papier mit einer wässrigen Lösung von p-Phenylendiamin oder p-Phenyldiaminsalz liefert, kann als empfindliche Reaktion auf diese Base dienen (Ligninreaktion⁵⁾). Nur ist diese Reaktion für sich allein nicht ausschlaggebend, da bekanntlich viele aromatische Basen mit Lignin intensive Färbungen geben.

Die zum Zweck des Haarfärbens im Handel befindlichen p-Phenylendiaminlösungen enthalten gewöhnlich 1—2% der Base. Von einer solchen Lö-

³⁾ In luftdicht verschlossenen Gefäßen halten sich p-Phenylendiaminlösungen, besonders wenn sie — wie üblich — mit etwas schwefligsaurem Natrium versetzt sind, unverändert. Luftzutritt oxydiert die Lösung allmählich unter Abscheidung von Niederschlag.

⁴⁾ Ohne Zusatz von Anilinchlorhydrat liefert p-Phenylendiamin mit Eisenchlorid eine unbeständige grüne Farbe, welche leicht in Violett umschlägt.

⁵⁾ H. Blau, Z. d. allg. österr. Apotheker-vereins 44, 11 (1906); zu den sonstigen Ausführungen Blaus vgl. meine Erwiderung in derselben Zeitschrift 44 (1906).

sung genügen schon 10—20 ccm zu der beschriebenen Untersuchung. Aus einer Lösung, welche 0,5% oder mehr p-Phenyldiamin enthält, läßt sich das schwerlösliche *p*-Phenylendiaminsulfat durch Zusatz einiger Tropfen konz. Schwefelsäure ausfällen.

Die angeführten Reaktionen reichen zur sicheren Erkennung des p-Phenyldiamins vollständig aus. Wie man seine Oxydationsfarbe (Bandrowskis Base) auf gefärbtem Haar nachzuweisen vermag, wurde bereits früher⁶⁾ angegeben.

Ich habe bisher die Frage offen gelassen, welches Mittel wohl an Stelle des als Kosmetikum entschieden zu beanstandenden p-Phenyldiamins zum künstlichen Färben lebenden menschlichen Haares dienen kann? Da für ein derartiges Präparat nun einmal ein entschiedenes Bedürfnis vorliegt, so ist es Sache des Chemikers, wenn er durch seine Untersuchungen nicht nur einreißen, sondern auch aufbauen will, einen Ersatz vorzuschlagen. Die Frage nach einem zweckmäßigen, hygienisch einwandfreien Färbemittel ließ sich indessen nur unter Mitarbeit eines Mediziners beantworten. Im Verein mit Dr. E. Tomaszewski, Vorsteher der hiesigen dermatologischen Universitätsklinik, habe ich die Aufgabe zu lösen versucht⁷⁾.

Wir haben zunächst eine Anzahl verschiedener aromatischer Basen, welche geeignete Oxydationsfarben liefern, am Menschen geprüft, in der Erwartung, daß nicht alle diese Basen hautreizend wirken würden. Diese Erwartung täuschte indessen.

Die Versuche wurden so angestellt, daß auf der Beugeseite des Vorderarmes eine Hautpartie mit Seifenspiritus gereinigt, dann mit 2%iger Sodalösung abgespült und sorgfältig abgetrocknet wurde. Das zu prüfende Mittel wurde nun als 1—2%ige Lösung teils aufgepinselt, teils als feuchter Verband für 5—6 Stunden appliziert.

Obwohl verschiedene Basen zur Untersuchung gelangten, stellte sich in jeder Versuchsreihe bei einem erheblichen Prozentsatz der mit der Lösung behandelten Individuen eine leichte Dermatitis ein, zuweilen sofort, nicht selten erst nach längerer Zeit (8—10 Tagen). Es kann somit als erwiesen gelten, daß die von uns oder schon von anderer Seite untersuchten Basen, nämlich das *p*-Aminophenol,

Metol, *p*-Aminodiphenylamin, *p*-Aminophenyltolylamin, 1,2-Naphthylendiamin — wenn auch nicht in dem Maße wie das p-Phenyldiamin — doch sämtlich mehr oder weniger hautreizende Eigenschaften besitzen, und es scheint hiernach, daß von der Verwendung rein basischer Substanzen, um zu einem von jenem Überstand freien Haarfärbemittel zu gelangen, überhaupt Abstand zu nehmen ist.

Es lag nun der Gedanke nahe, mit Aminosulfosäuren Versuche anzustellen. So wie innerlich giftig wirkende Substanzen durch Sulfurierung entgiftet werden, so war es auch denkbar, daß die hautreizende Wirkung organischer Basen durch Einführung einer Sulfogruppe in das Molekül verschwindet.

Der Versuch hat diesen Gedanken bestätigt. 1,2-Naphthylendiammoniosulfosäure wurde in zwei-prozentiger Lösung an 25 Individuen, *p*-Aminophenyltolylaminsulfosäure an 30 Individuen in der oben beschriebenen Weise geprüft, ohne daß sich in einem einzigen Falle trotz längerer Beobachtungszeit (14 Tage) auch nur Andeutungen einer Dermatitis zeigten.

Nachdem diese Erkenntnis, welche auch für andere Sulfosäuren günstige Rückschlüsse gestattete, gewonnen war, machte ich in der *p*-Aminodiphenylaminmonosulfosäure und *o*-Aminophenolsulfosäure zur Haarfärbung geeignete Substanzen ausfindig. In Mischung liefern sie — mit Hilfe von Wasserstoffsperoxyd — Oxydationsfarben auf dem Haare, welche sowohl hinsichtlich der Echtheit der Färbung wie hinsichtlich der Nuance nichts zu wünschen übrig lassen; sie sind ungiftig und ohne hautreizende Eigenschaft, wie auf Grund einer ausgedehnten Versuchsreihe, die von E. Tomaszewski in der Universitätspoliklinik für Hautkrankheiten an 96 Personen anstellt worden ist, mit Sicherheit angenommen werden darf.

Eine Mischung der in Wasser gelösten Natriumsalze der genannten beiden Sulfosäuren wird von der A.-G. für Anilinfabrikation in Berlin unter dem geschützten Namen „Eugatol“ in den Handel gebracht. Das Eugatol kann als ein hygienisch einwandfreies Haarfärbemittel an Stelle der p-Phenyldiaminlösungen empfohlen werden.

Referate.

II. 6. Explosivstoffe, Zündstoffe.

Heise. Die Schlagwetterfrage auf dem Internationalen Kongreß für Berg- und Hüttenwesen in Brüssel. (Glückauf 1905, 1599—1601.)

Verf. referiert über einen von Wattanye und Stassart gehaltenen Vortrag über Sicherheits-sprengstoffe und Sicherheitslampen, aus welchem das die Sicherheitssprengstoffe Betreffende kurz wiedergegeben sei: In Belgien ließ man bis zur Errichtung der amtlichen Versuchsstrecke in Frameries bei der Bewertung der Schlagwetersicherheit

⁶⁾ Diese Z. 18, 1378 (1905).

⁷⁾ Über neue Haarfärbemittel, Münchener medizin. Wochenschr. 53, 359 (1906).

einerseits sich von der Höhe der Detonationstemperatur und andererseits von praktischen Versuchen, die auf anderen Strecken gemacht waren, leiten. Nach Fertigstellung der amtlichen Versuchsstrecke zeigte sich aber bald, daß eine Bewertung nach der rechnungsmäßigen Höhe der Detonationstemperatur mehr oder weniger willkürlich war und mit dem auf der Versuchsstrecke ermittelten Grade der Schlagwetersicherheit nicht übereinstimmte. Man ließ deshalb fortan nur noch den Schießversuch entscheiden. Hierfür wurde zunächst ermittelt, bei welcher Grubengasbeimischung die Schlagwetter sich am gefährlichsten den Sicherheitssprengstoffen gegenüber verhielten. Man fand, daß die Zündung des Schlagwettergemisches am leichtesten bei einem Me-