

Zeitschrift für angewandte Chemie und Zentralblatt für technische Chemie.

XXV. Jahrgang.

Heft 42.

18. Oktober 1912.

Das 5000ste Mitglied!

Am 12. Oktober hat der Mitgliederbestand unseres Vereins die Zahl 5000 erreicht.

Während der Verein nach seiner im Jahre 1887 erfolgten Gründung zur Erreichung des ersten Tausend eines Zeitraumes von sieben Jahren bedurfte, und während später regelmäßig etwa alle fünf Jahre ein weiteres Tausend überschritten wurde, haben wir das fünfte Tausend bereits in dem kurzen Zeitraum von noch nicht $3\frac{3}{4}$ Jahren erreicht.

Dieses hocherfreuliche beschleunigte Wachstum fällt um so mehr ins Gewicht, als das absolute Anwachsen unseres Vereins überhaupt in dem gleichen Maße geringer werden müßte, in dem wir uns dem Idealzustand nähern, daß nämlich unser Verein tatsächlich alle deutschen Chemiker umfaßt.

Es ist das ohne Zweifel ein deutliches Zeichen dafür, daß das eifrige Streben unseres Vorstandes, das Ansehen unseres Standes zu heben, die Anerkennung der überwiegenden Mehrheit unserer Fachgenossen findet, und es dient ihm und der Geschäftsstelle als Ermutigung, auf den bewährten Bahnen weiter zu gehen.

Was die glänzende Entwicklung unseres Vereins für das Ansehen der deutschen Chemiker bedeutet, das wird von Jahr zu Jahr mehr und in dem Maße auffälliger in die Erscheinung treten, in dem die Entwicklung unseres Vereins sich in der bisherigen Weise fortsetzen wird.

Darum richten wir an alle Mitglieder des Vereins die dringende Bitte, die Fachgenossen, die dem Verein noch immer fernstehen, durch unablässige Werbetätigkeit für uns zu gewinnen. Der Vorstand unseres Vereins wird erst dann den wachsenden Aufgaben gerecht werden können, wenn er tatsächlich alle deutschen Chemiker hinter sich weiß.

Vorstand und Geschäftsstelle des Vereins deutscher Chemiker.

Zur Entwicklungsgeschichte des Deutschen Arzneimittelbestandes.

Von Dr. LUDWIG TAUB, Elberfeld¹⁾.

(Eingeg. 17.6. 1912.)

M. H.! In der Nomenklatur des Naturwissenschaftlers wird die Ära der deutschen Reformation mit Fug und Recht das Zeitalter des Paracelsus genannt. Der Name dieses ausgezeichneten Mannes, den Strunz²⁾ neuerdings mit Leonardo da Vinci und Goethe verglichen hat, steht neben den besten des 16. Jahrhunderts als hochragender Wegweiser an der Pforte der Neuzeit. Von Paracelsus sind die Fundamente der modernen Medizin und Pharmazie errichtet worden, und auch der gegenwärtig vorhandene Arzneimittelbestand trägt in seinen Grundzügen trotz der tiefgreifenden Wandlungen, in denen sich die Fortschritte und Irrtümer eines halben Jahrtausends spiegeln, noch

deutlich das Gepräge seines genialen Schöpfers. In dem Wirken des großen Mannes verkörpert sich die bewußte Entwicklung der mittelalterlichen Alchemie zur Jatrochemie, und alle Therapie von Paracelsus bis Ehrlich ist, soweit sie sich nicht in einem übertriebenen Nihilismus allein auf physikalisch-diätetische Heilmethoden beschränkte, Chymiatrie oder, in modernster Fassung, Chemothrapie, geblieben.

Obgleich sich Paracelsus, als ein Kind seiner Zeit, auch vielfach in der wunderlichen Sprache der Adepen gefiel und selbst an die Transmutation der Metalle glaubte, so hat er doch in aller Schärfe die wertvollere Aufgabe der Alchemie erkannt, indem er forderte: „Nicht als die sagen: Alchima, mache Gold, mache Silber, hier ist das Fürnemmen, mach Arkana und richte selbige gegen die Krankheiten.“

So gedie die pharmazeutische Rezeptur durch seine umfangreiche ärztliche Tätigkeit zu einer Höhe, die uns heute noch staunen macht. Alles Leben deutete er bereits als einen chemischen Prozeß und zur Beeinflussung fehlerhafter Reaktionen in eben diesem Prozeß bediente er sich einer stattlichen Zahl chemischer Präparate, darunter der

¹⁾ Nach einem Vortrag, gehalten in der Wuppertaler Ortsgruppe des Vereins deutscher Chemiker, am 21./2. 1912.

²⁾ Fr. Strunz, Beiträge und Skizzen zur Gesch. d. Naturwissenschaften.

Salze des Eisens, Kupfers, Zinks, Zinns, Bleis, Antimons usw. Außerdem enthielt sein Arzneischatz auch eine große Reihe noch heute mit geringen Abänderungen gebräuchlicher galenischer Zubereitungen, so z. B. vieler Essensen, Extrakte, Tinkturen u. a., deren rationelle Darstellung durch alkoholische Extraktion von Pflanzenteilen er lehrte.

Die Großtat des Paracelsus bleibt jedoch die Einführung der Quecksilberverbindungen in die Syphilistherapie. Der „morbus gallicus“, mutmaßlich aus Amerika eingeschleppt, wütete ja damals zum ersten Male in grauenvoller Form auf deutschem Boden, und da war es Paracelsus, der mit beispiellosem Erfolge an Stelle der nutzlosen Guajacdekokte der Holzdoktoren die Anwendung der wirksamen Quecksilbersalze empfahl, des Sublimats, des Turpeths, d. i. basisches Quecksilbersulfat, auch zu innerlichem Gebrauche. (Schmierkuren gegen parasitäre Hautkrankheiten sollen allerdings vereinzelt schon früher vorgekommen sein.)

Die Idee des Paracelsus, die, wenn man will, einer Verwirklichung seines Traumes von der „Panacee“, dem Allheilmittel, nahekommt, stellt sicher neben der Einführung der Chloroformnarkose, der Antiseptik und der Röntgenstrahlen die bedeutsamste Etappe auf dem Gebiete der gesamten Medizin dar und reiht ihren Urheber für alle Zeiten unter die größten Wohltäter der Menschheit ein. —

Wenn nun die Entwicklung der Pharmakochemie von der Einführung der Quecksilbertherapie bis zur Erprobung des Salvarsans nicht geradlinig und rascher verlaufen ist, sondern auf ihrem Wege durch 5 Jahrhunderte vielfach wunderliche Aberrationen zeigte, so ist das nicht zum geringsten Teile die Schuld der erbärnlichen politischen Verhältnisse, in die Deutschland durch den dreißigjährigen Krieg geriet, und die jedem kulturellen Fortschritt den Garaus machten oder ihn um Jahrhunderte hintanhielten. So entarteten auch Medizin und Pharmazie in den Händen inferiorer Jünger des Paracelsus, und es entstand daraus die klägliche Quacksalberei, wie sie uns aus der Literatur und den Bildern jener Zeit entgegentritt. Charlatane fertigten Arkana an und appellierte mit ihnen erfolgreich an die Taschen derer, die es immer gab. Und diese Arkana, die im Sinne des Paracelsus ja Spezifica gegen bestimmte Krankheiten sein sollten, hatten mit den von dem großen Arzte empfohlenen Mitteln nichts weiter gemein als jenen Nimbus, mit dem der Meister leider häufig, wenn auch, wie feststeht, in durchaus uneigennütziger Absicht seine kunstgerechten Kuren und Praktiken umgab. Ein Überbleibsel aus dieser Zeit bildet die verhältnismäßig harmlose Sippe der Thüringer Olitätenkrämer, die ihren Hauptsitz in Königsee hat, und deren Mittelchen, wie Hienfongessenz, Schneeberger Schnupftabak, Painexpeller usw. noch heute zum Bestande mancher Hausapotheke zählen.

Von dem Tiefstand, in den die deutsche Pharmazie während des 17. Jahrhunderts versank, zeugt als traurigstes Denkmal ein Buch des Bischoflich-Münsterschen Leibarztes Paulini aus dem Jahre 1696, das den vielverheißen Titel: „Die heilsame Dreckapotheke“, führt. Sehr treffend bezeichnet Peters³⁾ die „unglaubliche Verrohung

der Arzneikunde, wie sie sich in der Anwendung der ekelsten menschlichen und tierischen Absonderungen offenbart, als „medizinischen Kannibalismus“. Neben den pilulae perpetuae, d. s. Pillen aus Antimonmetall, die durch mehrmalige Passage des Darmtraktes nichts von ihrer Wirksamkeit verloren, waren zu jener Zeit viele Kotarten im Gebrauch, z. B. Hundekot, als graecum album, die Exkremente von Tauben, Pfauen, Eseln, Löwen etc., aus Knabenharn destillierte man einen spiritus epilepticus, und Leichenfinger, Frauenbutter, Menschenhirn, Adeps hominis usw. galten für geschätzte Medikamente.

Es war natürlich, daß auch die Apotheker Kunst damals durchaus handwerksmäßig betrieben wurde und sich mehr mit Zuckerarbeit und, nicht zu vergessen, mit Klystiersetzen befaßte (vgl. Mollicres eingebildeten Kranken) als mit der Darstellung chemischer Präparate. Noch zu Anfang des 18. Jahrhunderts durfte der berühmte Prof. Friedrich Hoffmann in Halle, dem wir nebst anderen schätzenswerten Bereicherungen der materia medica auch die Hoffmannstropfen und den Hoffmannschen Lebensbalsam verdanken, die Summe der von dem Apotheker zu fordern Berufsbildung dahin formulieren, daß er verlangte: „dem Apotheker solle bekannt sein, daß ein Acidum mit einem Alkali ebulliert; aber es ist schon genug, wenn er nur den Effekt weiß, obschon er die Ursache davon nicht sagen kann!“ —

Der Zuwachs an Standardpräparaten, den die Pharmazie während des 17. Jahrhunderts zu verzeichnen hat, ist demgemäß nicht gerade groß. Von vegetabilischen Drogen seien erwähnt: die Sarsaparillrinde, die heute noch ihr bescheidenes Dasein als offizinelle Droge (Antisyphiliticum) fristet, dann die Jalappenknolle, die ein drastisch wirkendes Harz enthält, der Peru- und Copaiavabalsam, vor allen anderen aber die Chinarinde, die noch heute außer ihrer universalen Bedeutung als Fiebermittel und Stomachicum in Form ihres wichtigsten Alkaloides, des Chinins, die wirksamste Handhabe gegen Malaria-parasiten darstellt. Die kostbare Arznei, um deren Einführung sich die Gräfin Chinchen, die Gattin des Vizekönigs von Peru (1638) verdient gemacht hat, wurde damals für ca. 400 M das Pfund verkauft. 1827 kostete das Pfund Chininsulfat bei Riedel 752 M, 1846 bei Zimmer 350 M, während heute der Grosspreis der Rinde nur noch ca. 2 M pro Kilo beträgt, und der des reinen Chinins zwischen 30 und 50 M schwankt, so daß einer Synthese dieses Alkaloids heute nur noch eine wissenschaftliche Bedeutung, kaum aber ein technischer Erfolg zukäme. Auch das Opium und ein Magisterium Opii, das vielleicht schon ein unreines Morphin war, tauchen bereits gegen Ende des 17. Jahrhunderts in deutschen Arzneitaxen auf. Von Chemikalien finden sich außer dem Glauber- und Bittersalz nur noch einige Acetate, und der Brechweinstein zu den schon durch Paracelsus bekannten Präparaten hinzu. Interessant ist, daß Becher, ein Vorläufer Stahls, ein Oleum arsenici, bestehend aus einer wässrigen Lösung von Kaliumarseniat, zu äußerlichem Gebrauche empfahl, gegen Fisteln, Krebs usw., eine Therapie, die neuordnungs wieder auflebt. Die Zahl der am Ende des 17. Jahrhunderts vorhandenen Arzneimittel berechnete da-

³⁾ Peters, Aus pharmazeutischer Vorzeit.

mals Schröter, ein Frankfurter Arzt, auf ca. 6000 einfache und zusammengesetzte Stoffe, was man schon zu jener Zeit eine gelinde Überhäufung nannte.

In dem Maße, in dem sich nun die Chemie während des 18. Jahrhunderts zu exakter Forschung erhob, wächst auch ihr Einfluß auf die Umgestaltung des Arzneimittelbestandes. Die jeweils geltenden Arzneibücher zeugen in klassischer Weise von der Aufwärtsbewegung der Pharmazie und von ihrer Durchdringung mit chemischem Wissen. Die für den Chemiker so inhaltsreiche Epoche, die mit der Gründung der Phlogistontheorie durch Stahl anhebt und mit dem Sturz eben dieser Anschauungen durch Lavoisier schließt, zählt unter ihren Forschern eine ganze Reihe von Apothekern; darunter Marggraf, den Entdecker des Zuckers in der Zuckerrübe, Neumann, dem wir das Thymol und die Reindarstellung der Ameisensäure verdanken, ferner Gmelin, Baumé, Geoffroy, Klaproth und die Roses; allen voran aber den großen Scheele (1742–86), der entschieden einer der genialsten Beobachter aller Zeiten war, und aus dessen an sich rein wissenschaftlicher Forscherarbeit auch der pharmazeutischen Chemie ein Zuwachs an wertvollen Hilfsmitteln erstand. Die Zahl der grundlegenden Entdeckungen und Beobachtungen, die Scheele schon als Apothekerlehrling begann und Zeit seines allzu kurzen Lebens mit den überaus dürftigen Mitteln eines Apothekelaboratoriums von anno dazumal ausführte, ist, wie ich glaube, von keinem chemischen Autor vor oder nach ihm übertroffen worden. Ich nenne hier nur aus vielen die Entdeckung der Elemente Sauerstoff, Chlor, Mangan, ferner die der Molybdän- und Wolframsäure, der Blausäure, Weinsäure, Milchsäure, Zucker-Citronen-, Äpfel- und Gallussäure der Harnsäure, des Calciumoxalats, des Glycerin usw. Scheele hat auch ein Anrecht darauf, als Begründer der Sterilisierungsmethode zu gelten, da er bereits, wie seine Laboratoriumsnotizen besagen, wahrgenommen hatte, daß Essig durch Aufkochen haltbar wird.

Es ist uns glücklicherweise ein Inventar der Bauischen Apotheke zu Gothenburg⁴⁾ erhalten geblieben, in der Scheele mit 14 Jahren seine Lehre begann. Unter den ca. 600 darin aufgeführten Stoffen waren die meisten Drogen tierischen oder pflanzlichen Ursprungs, nicht zu vergessen des ungeheuren Wustes an mittelalterlichen mixtis compotis (es fehlte weder das Schlangenfett noch Regenwurmöl, auch crania hominum sine igne præparat.) und nur 80 Präparate waren daneben vorhanden, die man ev. als chemische Individuen oder Rohmaterialien hätte ansprechen können. Unter diesen 80 chemisch definierbaren Stoffen war merkwürdigerweise der Indigo der einzige, mit dessen Untersuchung und Spaltung der wißbegierige Discipulus sich nicht befaßt hatte.

Nicht viel anders als das Inventar der oben erwähnten schwedischen Apotheke dürfte zu jener Zeit auch der Inhalt deutscher Offizinen ausgesehen haben. Auch hier gab es in überwiegender Zahl Drogen vegetabilen und animalen Charakters neben

verhältnismäßig wenig chemischen Präparaten. Der Apotheker war damals bereits, wie heute noch, verpflichtet, eine durch Landesgesetz vorgeschriebene Mindestzahl erprobter Arzneistoffe vorrätig zu halten, die für kleinere Städte in beschränktem Maße galt. Dieser Arzneimittelbestand, im Apothekerlatein „materia medica“ oder „series medicamentorum“ genannt, war in der Landespharmakopie beschrieben und wurde, wie heute noch, nach einer amtlichen Taxe, deren Überschreitung strafbar war, an das arzneibedürftige Publikum abgegeben. Die „Dispensation“ stark wirkender Arzneien durfte nur auf ärztliche Verordnung erfolgen, während dem „Handverkauf“ und dem freien Verkehr außerhalb der Apotheke die Abgabe aller übrigen harmlosen mehr oder minder wirksamen Mittel überlassen blieb. Die Zahl dieser Handverkaufsartikel, zu denen auch die nach den Vorschriften des Apothekenmanuals dargestellten „Nostra“, d. s. Spezialitäten in Form der verschiedensten kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen, gehören, übertraf und übertrifft die der offizinellen Präparate stets um ein Vielfaches.

Die gleichmäßige Beschaffenheit der Arzneimittel war durch genaue Vorschriften für die Bereitungsweise der einzelnen Stoffe und für ihre Prüfung auf Echtheit und Reinheit gewährleistet. Natürlich wuchsen diese Normen in dem Grade, in dem sich auch die Methoden der Pharmakognosie und der analytischen Chemie vervollkommenen. Immerhin muß anerkannt werden, daß die Pharmacopœia borussica der letzten hundert Jahre und nach ihr das Deutsche Arzneibuch allezeit das Höchstmaß der gerade vorhandenen Forderungen erfüllt haben. Demnach läßt sich die allmähliche Umgestaltung und das Anwachsen des offizinellen Arzneimittelbestandes am besten an der Reihenfolge der Arzneibücher veranschaulichen; ihr Text bildet nach Zahl und Beschaffenheit der jeweils gültigen Arzneistoffe einen klassischen Gradmesser für die Entwicklung der Therapie überhaupt⁵⁾.

Das erste offizinelle Arzneibuch Deutschlands war, wie Peters nachweist, bereits 1546 in Nürnberg erschienen und hat den gelehrt Arzt Valerius Cordus zum Autor. Ein „Dispensatorium Borusso-Brandenburgicum“ existiert seit 1698. Es wurde im darauffolgenden Jahrhundert mehrfach unverändert aufgelegt, bis es 1799 die Fassung erhielt, die unter dem Namen einer Pharmacopœia borussica (ed. I) bekannt ist. Dieses Arzneibuch ist wie alle nachfolgenden, bis zum Jahre 1890, in leichtverständlichem Latein abgefaßt und enthält implizite eigentlich fast alles, was auch den Inhalt des letzt erschienenen Deutschen Arzneibuches (1910) bildet. In der Hauptsache besteht es aus einem alphabetischen Verzeichnis der „materia medica“, das in zwei Teile gegliedert ist. Der erste enthält eine kurze, sehr deutlich gefaßte Beschreibung aller offizinellen Rohstoffe und Drogen nebst Prüfungsvor-

⁵⁾ Es war mir dank der Freundlichkeit des Herrn Apothekenbesitzers Stöcker, Elberfeld, und durch das bereitwillige Entgegenkommen des Nachrichtenbüros der Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Co. möglich, den Hörern dieses Vortrages einen Einblick in die seit 1799 erschienenen preußischen und reichsdeutschen Arzneibücher zu verschaffen.

⁴⁾ Vgl Nordenskjöld, C. W. Scheele, Nachgelassene Briefe.

schriften; der zweite die Anweisung für die Darstellung aller „Präparata et Composita“. Da es damals noch keine chemische Großindustrie gab, so war der Apotheker natürlich gehalten, seine sämtlichen galenischen und chemischen Präparate selbst zu bereiten, und die Pharmacopoe gibt demgemäß auch rationelle Vorschriften für die Darstellung aller zur Verwendung gelangenden anorganischen Säuren und Salze, für die des elementaren Phosphors aus Phosphorsäure und Kohle und für die vieler organischer Säuren, Äther und Ester. Die Zahl der offizinellen Arzneistoffe betrug damals, fast genau wie heute, rund 700. Von dieser Series haben ca. 300 in nahezu unveränderter Form und mit gleichem Namen ihren Weg bis in das seit 1910 geltende Deutsche Arzneibuch gefunden.

Welcher Art die Prüfungsvorschriften waren, nach denen der Apotheker damals seine Waren auf Güte und Reinheit untersuchte, geht gleich aus dem ersten Artikel über Acetum hervor, der in damaliger deutscher Übertragung, wie folgt, lautet:

„Den rohen Essig kann man aus einer jeden weinartigen Flüssigkeit, welche der Essiggärung unterworfen wird, bereiten. Er muß rein seyn und angenehm, sowohl von Geruch als Geschmack. Die Menge der in ihm enthaltenen Säure muß so beträchtlich sein, daß zwey Unzen (= ca. 60 g) des selben ein Quentchen (= ca. 3,6 g) kohlenstoffsaures Kali vollkommen zu sättigen im Stande sind. Die Verfälschung, welche mit Schwefelsäure geschehen ist, entdeckt man durch salzsäure Schwererde, indem in diesem Falle nach der Zusetzung derselben ein in verdünnter Salpetersäure unauflöslicher Körper, nämlich Schwerspat, dargestellt wird.“ — Der Kommentator dieses Arzneibuches, Carl Wilhelm Juch, Professor der Pharmazie an der Universität Altdorf, ergänzt diese Prüfungsmethode noch durch folgenden unsern Ohren possierlich klingenden Zusatz: „Oft findet man den Essig mit scharfen Pflanzenstoffen verunreinigt; diese können aber nicht durch chemische Reaktionen entdeckt werden, man muß demnach das Gefühl zu Hilfe nehmen, welches ein solcher verfälschter Essig auf der Haut zurückläßt; man bestreiche daher, um einen solchen Essig zu prüfen, eine Wange einige Male damit, und die andere mit reinem Essige, so wird die Wange, auf welche durch scharfe Pflanzenstoffe geschärfter Essig gebracht wurde, sehr fühlbar afficiert seyn und gleichsam brennen.“ — Daß auch die Fälscher sich schon damals eifrig betätigten, bezeugt ebenfalls ein Zusatz Juchs zu dem Artikel „Opium“, worin auf Beimengungen von Gummi arabicum, Lakritzensaft, Aloe und Eisenfarbe (= Ocker) hingewiesen wird, die bei dem hohen Preise dieses unentbehrlichen Heilmittels sicher lohnend gewesen sein mögen.

Als Kulturkuriösrum verdient noch ein Passus aus demselben Kommentar Beachtung, worin es von der Benzoesäure heißt: „Ich zweifle sehr, daß die durch Sublimation und durch Aufkochung erhaltenen Benzoesäure, besonders in medizinischer Hinsicht, ein- und dasselbe Präparat sind , wenn wir bedenken, daß diese Säuren nach den vortrefflichen Beobachtungen des verdienstvollen Herrn Obermedicina rats Herm b stadt aus Essigsäure Phosphorsäure und Kalkerde zusammengesetzt ist. Welche verschiedenen

Abänderungen des quantitativen Verhältnisses dieser Bestandteile könnten also nicht bey so verschiedener Behandlung des Stoffes, aus welchem diese Säure gewonnen wird, vorgenommen.“ (!) — Im allgemeinen muß aber die wissenschaftliche Durchbildung des damaligen Apothekers überaus respektabel genannt werden, sofern man den Stand seiner Kenntnisse an dem Lehrstoffe mißt, den C. G. Hagens „Lehrbuch der Apothekerkunst“⁽⁶⁾ in zwei stattlichen Bänden bewältigt.

Die zweite Ausgabe der Pharmacopœia borussica vom Jahre 1804 ist im wesentlichen nur ein korrigierter Neudruck der ersten. Gleichsam entschuldigend wird in ihrer Vorrede betont, „daß auch dieses Arzneibuch noch viele, sowohl einfache, als zusammengesetzte Mittel enthalte, welche zwar der Vergessenheit mit Recht hätten sollen übergeben werden, wenn man nicht geglaubt hätte, sich auch einigermaßen nach vorgefaßten Meinungen richten zu müssen“, übrigens Meinungen, denen selbst die heutige Pharmacopœia noch Rechnung trägt, indem auch sie wieder manche obsoleten Arzneiformen nicht nur beibehalten, sondern wieder aufgenommen hat, wie z. B. das Zittmannsche Dekot.

Die „editio tertia“ von 1813 faßt die gesamte „Materia pharmaceutica“ in knapper Form auf engem Raum zusammen; die äußere Gestalt — Papier und Druck — läßt ahnen, daß Preußen in dem Ernst jener Jahre keine Zeit an die immerhin nebensächliche Redaktion eines Arzneibuches zu verlieren hatte. Neu ist darin nur die Angabe des spezifischen Gewichts bei einigen Mineralsäuren, das allerdings infolge der Ungenauigkeit der damaligen Meßinstrumente, immer etwas zu hoch gegriffen ist.

Einen erheblichen Fortschritt nach Form und Inhalt stellen dafür die 4. und 5. Ausgabe aus den Jahren 1827 und 1829 dar. Sie sind unter der Ägide des Freiherrn von Stein durch ein Kollegium hervorragender Apotheker, Ärzte und Chemiker redigiert worden, unter denen wir Namen wie Mitscherlich und Hufeland begegnen. Besonders deutlich ist an diesen Werken der Einfluß der Ära des Berzelius wahrnehmbar. Der große Chemiker hatte selbst i. J. 1817 dem chemischen Teile des schwedischen Arzneibuches eine klassische Form gegeben, und die Feinheiten der durch Berzelius zu ihrer heutigen Höhe erhobenen Mineralanalyse gelangte von nun an auch bei der Prüfung von Arzneimitteln zur Anwendung. Die Pharmacopœia borussica erhält daher zum ersten Male ein Verzeichnis der für die Arzneimitteluntersuchung erforderlichen Reagenzien. Von einschneidender Bedeutung für die Entwicklung der pharmazeutisch-chemischen Großindustrie ist ein Passus der Vorrede zur „editio quarta“ (1827), wonach dem Apotheker nunmehr gestattet wird, schwierig oder gefährlich darzustellende „medicamenta simplicia et praeparata“ aus Drogenhandlungen und chemischen Fabriken zu beziehen; allerdings haftete der Apotheker, wie heute noch, allein für die

⁽⁶⁾) Herr Hofapotheker Hagen, Königsberg, hatte mir freundlichst ein Exemplar des leider sehr selten gewordenen Werkes zur Durchsicht überlassen.

vorschriftsmäßige Beschaffenheit der bezogenen Waren.

In einer Tabelle der „medicamenta, quae in officina praesto non esse debent.“ enthält die ed. IV endlich auch den Lebertran, das wehenfördernde Mutterkorn, die Fumigatio Chlori, die Chlorräuchereung, bei der man zu Desinfektionszwecken Chlorgas aus einem Gemisch von Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure entwickelte, die Jodtinktur und das Jodkali. Daneben aber erscheinen als hochwichtige Vermehrung des Arzneischatzes die ersten Alkalioide, Morphin, Chinin, Cinchonin und Strychnin, deren für die Therapie bedeutsamstes, das Morphin, zugleich auch als erstes Alkaloid überhaupt isoliert worden ist. Es ist gewiß mehr als ein Zufall, daß gerade die Phytochemie durch die Hand des pflanzenkundigen Apothekers so erfolgreich ausgebaut wurde. Der Apothekergerhilfe Sertürner entdeckte 1804 das Morphin bei der Behandlung von Opium mit Ammoniak, Phili. L. R. Geiger das Colchicin, Coniin und die Solanenbasen, Runge, dem Entdecker des Anilins und Phenols, der ursprünglich Apotheker war, verdankt man die Isolierung des Chinins und der Kaffeebase, Buechner das Nicotin und Berberin, der französische Pharmazeut Pelleter fand Cinchonin, Strychnin, Veratrin, Pelletierin und mehrere Opiumalkaloide, Kahler, ein Düsseldorfer Apotheker, das Santonin usw. Auch die Darstellung künstlicher Mineralwässer hat ihren Ursprung in der Apotheke; 1818 eröffnete Dr. Struve, der Besitzer einer Dresdener Apotheke, seine noch heute florierende Anstalt zur Bereitung künstlicher Mineralwässer, und diese Industrie bildete lange Zeit einen lohnenden Nebenzweig des Apothekenbetriebes, bis der Bezug flüssiger Kohlensäure die komplizierten Entwicklungsapparate für CO_2 entwertete und eine scharfe Konkurrenz außerhalb der Apotheken ins Leben rief.

Die „editio quinta“ von 1829 enthält als erste eine Tabelle der Höchstgaben starkwirkender Arzneimittel, auch die vorsichtige Aufbewahrung der „Venena“ wird darin offizinell. Im übrigen deckt sich der Inhalt dieses Arzneibuches nahezu mit dem des vierten.

Auch eine „editio sexta“, die im Jahre 1846 unter der Regierung Friedrich Wilhelms IV. erschien, bedeutet keinen erheblichen Fortschritt gegen früher. Trotz der Ausmerzung einer großen Zahl unwirksamer Drogen und Präparate ist darin immer noch eine beträchtliche Summe längst obsolet gewordener Mittel enthalten.

Noch gründlicher räumt damit die siebente und letzte Ausgabe der Pharmacopoea borussica vom Jahre 1863 auf, ohne jedoch eine erhebliche Vermehrung an wichtigen Arzneiformen zu bringen. Allein beachtenswert ist darin die Aufnahme des Chloroforms in den offizinellen Bestand, nachdem es bereits seit 1847 als Anästheticum bei Operationen angewandt worden war. Der preußisch-österreichische Krieg (1866) dürfte der erste gewesen sein, in dem sich die Chirurgie neben der Narkose mit Chloroform auch der Antiseptik mittels Carbolsäure als eines mächtigen Hilfsmittels bediente. In einer modernen Kriegsführung wird jedoch das Phenol weniger dazu berufen sein, Wunden zu heilen, als welche zu schlagen, da sein Desinfektionswert ja längst überholt ist, während es als Sprengmittel in

Form seines Derivates, der Pikrinsäure, eine große Bedeutung erlangt hat.

Das siebente preußische Arzneibuch galt, wie ich der umfassenden Geschichte der Pharmazie von Schelenz*) entnehme, auch in einer Reihe anderer deutscher Staaten, während einige Duodezähnchen, wie z. B. Kurhessen, noch nach eigenen Arzneibüchern hantierten. Als ein erfreuliches Ergebnis der neu geschaffenen deutschen Einigkeit erschien dann 1872 die Pharmacopoea germanica (nicht Germaniae, gerade wie es keinen Kaiser von Deutschland, sondern einen Deutschen Kaiser gibt). Ihre einschneidenden Neuerungen bekunden in allen Stücken eine Durchdringung des Inhaltes mit wissenschaftlichem Geiste. Sie setzt endlich an Stelle des Nürnberger Medizinalgewichtes, das nach Pfunden (1 Pf. = 350,78) g, Unzen, Drachmen, Gran und Skrupeln rechnete, das französische Dezimalsystem, eine Umrechnung, der sich übrigens damals viele Apotheker nur widerwillig anbequemten. Von den Fortschritten der anorganischen Chemie zeugt eine exakte Atomgewichtstabelle, das Wirken Liebigs auf dem Gebiete der organischen Synthese wird offenbar in der Aufnahme des Chlorals in den Arzneischatz, das zwar schon 1831, wie das Chloroform, gefunden, dessen therapeutischer Wert aber erst erheblich später von Liebreich (1869) erkannt worden war. Auch die Epoche der diätetischen Präparate wird bereits eingeleitet durch eine offizinelle Vorschrift für die Bereitung von Liebigs Fleischextrakt, ein Rezept, das natürlich durch die großartige Industrialisierung der Fleischextraktbereitung in Amerika längst wieder überflüssig geworden ist.

Die „editio altera“ (1882) präsentiert sich in ihrer äußeren Gestalt im Gegensatz zur ersten Ausgabe in größerer Verdünnung, enthält aber trotz umfangreicher Streichungen wertvolle Zusätze. Die Zahl der offizinellen Alkalioide ist darin auf 12 angewachsen, die sedativ wirkenden Bromsalze sind neu aufgenommen, und der Anhang enthält, wohl als wichtigste Neuheit, die Einführung der Maßanalyse zur quantitativen Bestimmung, wiederum eine Methode, deren Autor, Carl Friedr. Mohr, Apotheker, war. —

Den bedeutsamsten Wendepunkt in der Geschichte der Arzneibücher stellt aber das Erscheinen der dritten Ausgabe (1890) dar. Hier wird endlich einmal mit dem keineswegs klassischen Apothekertalein aufgeräumt, und es tritt an seine Stelle ein Text, der bis auf die Nomenklatur der *materia medica* in deutscher Sprache abgefaßt ist. Vielleicht wäre es damals an der Zeit gewesen, die Bezeichnungen der anorganischen Chemikalien sinngemäßer zu gestalten, damit sich der „reine“ Chemiker nicht minder als der angehende Apotheker, und — last not least — der ordinierende Arzt, zweifelsfrei weiß, und nicht mehr, wie bis heute noch auseinander zu halten hat, daß schwefelsaures Kalium, Kaliumsulfat und Kalium sulfuricum synonym sind, daß aber Kalium sulfat und Kaliumsulfid Schwerkalium bedeuten, während wieder Kaliumsulfit, Kalium sulfurosum und schwefligsaures Kalium identisch sind.

*) Gesch. d. Pharmazie v. Hermann Schelenz, Verlag J. Springer 1904.

Bezeichnend für das moderne Gepräge des gesamten Inhalts ist gleich der Name des ersten Präparates, das in diesem Arzneibuche an Stelle von Acetum die seit 1799 nahezu sakrosankt gebliebene Reihe der *materia medica*, *Acetum-Zinc. sulfuricum*, einleitet. Das Acetanilid, im Arzneibuch „auf Deutsch“ Antifebrin genannt, hat seinen Einzug in die Pharmazie gehalten, und damit hat die unaufhaltsame Invasion der Arzneimittelsynthese begonnen, die so wesentlich zum Ausbau der chemischen Großindustrie beigetragen hat. Es würde zu weit führen, wollte ich hier noch versuchen, einen, wenn auch nur kurz bemessenen Abriß ihrer interessanten Geschichte zu entwickeln⁷⁾. Bekanntlich hatte der Zufall, dieser verläßliche Gehilfe des Erfinders, bei der Darstellung der ersten synthetischen Arzneimittel seine Hand mit im Spiele, ehe eine planmäßige Bearbeitung und Erprobung einsetzte, in deren Mühen sich von nun an Chemiker und Pharmakologen teilen. Erst allmählich lernte man unterscheiden zwischen wirkenden Stoffen überhaupt und solchen, die eine arzneilich verwertbare Wirkung besaßen, und das Anwachsen der Patentliteratur wie die dickgeschwollenen Spezialitätenkataloge der chemisch-pharmazeutischen Großhandlungen weisen zur Genüge, welche Erfolge und Nieten dem Pharmakochemiker beschieden sind.

Es versteht sich, daß ein Reichsarzneibuch, dessen Fassung den differenzierten Ansprüchen der gesamten Ärzteschaft Rechnung tragen soll, möglichst die Mitte zu halten hat zwischen einer übertriebenen Konservierung veralteter Arzneiformen und einer übereiligen Einschaltung neuer Mittel. Wie weit das geschehen ist, lehrt der Inhalt des 4. und 5. Deutschen Arzneibuches (1900 und 1910). An Stelle der 685 offizinellen Arzneistoffe, die in der *Pharmacopoeia borussica* vom Jahre 1799 enthalten sind, zählt das heute gültige Arzneibuch 638. Davor blicken, wie bereits erwähnt, nahezu 300 auf ein ehrwürdiges Alter von mehr als 100 Jahren zurück; einige darunter, wie der Opopordok, gehen in ihrer Namenbildung bis auf die Zeit des *Paracelsus* zurück. An chemischen Individuen sind an Stelle der damals vorhandenen 113 heute 213 offizinell, darunter 65 organisch-synthetische Präparate und 30 chemisch definierbare Pflanzenbasen, Glucoside usw. Von der Überfülle patentierter und mit Namensschutz versehener Arzneimittel enthält das heutige Arzneibuch nur eine sorgsam gesichtete Auslese von 27 Präparaten, die durchgehends Produkte der größten und bewährtesten chemischen Fabriken sind (Bayer, Heyden, Höchst, Knoll, Merck, Riedel, Schering, Poulen u. a.). In elementarer Form finden zurzeit arzneiliche Verwendung: Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Phosphor, Eisen, Silber und Quecksilber, die alle offizinell sind, außerdem Sauerstoff und die Emanation des Radiums, Actiniums, Thoriums und Mesothoriums.

Auch die Materialkammer des Apothekers hat in ihren Beständen, wenn man sie mit denen der eisenbahnlösen Zeit vergleicht, ein anderes Aussehen

⁷⁾ Ich verweise auf den ausgezeichneten Vortrag von Dr. Arthur Eichengrün, Berlin, gehalten auf der diesjährigen Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Freiburg i. Br. (Fachgruppe für medizin.-pharmazeut. Chemie): „25 Jahre Arzneimittelsynthese“, vom 31./5. 1912.

erhalten. Die mitunter mannshohen Behälter für Vegetabilien, deren Einsammlung durch den Apotheker selbst, mit Hilfe von Kräuterweibern, erfolgte, sind vielfach verschwunden, da sich der Bezug von Drogen aus Großhandlungen bequemer gestaltete. Immerhin liefert die Flora aller Erdteile noch einen erheblichen Beitrag zu den offizinellen Beständen an Wurzeln, Rinden, Blättern, Blüten, Früchten und Sekreten, denen entweder eine arzneiliche Wirkung innewohnt, oder die als Geschmackskorrigenzien Verwendung finden, oder gar, wie das *Lycopodium*, nur noch als Streupulver für Pillen und — Kinder dienen. Die Verarbeitung der Drogen zu galenischen Präparaten hat sich der gewissenhafte Apotheker mit Recht vorbehalten, wiewohl eine überhandnehmende Industrialisierung sich auch dieses Zweiges der pharmazeutischen Technik angenommen hat. Viele unserer heutigen Großdrogenhandlungen und Fabriken chemisch-pharmazeutischer Präparate haben sich unter der Leitung großzügiger Männer aus Apothekenbetrieben entwickelt, wie Merck, Riedel, Schering usw., ein Beweis für die Richtigkeit des Reutter'schen Diktums, „daß ut 'em Apteker und Scheper alles waren kann.“

Die animalen Bestände der Apotheke sind heute auf ein Minimum reduziert; von lebenden Tieren sind nur noch die Blutegel als hier und da beliebte Schröpfköpfe vorhanden, von getrockneten Tieren die Kanthariden, die zu blasenziehenden Pflastern, Salben usw. verarbeitet werden. Die *Meloë majalis*, die einst auf allerhöchsten Befehl Friedrich Wilhelms I. in Form einer Latwerge als „*Remedium contra morsum eanidis rabidi*“ eingeführt wurde, wird im Osten bisweilen noch vom Volke verlangt, während die *Blatta orientalis* (Küchenschabe) sogar noch bis 1909 in der Arzneitaxe für das Deutsche Reich verzeichnet war. Die Volksarzneikunde vermutet in den Arzneibeständen der Apotheke natürlich immer noch eine große Reihe längst obsoletter Mittel und fordert sie, oft mit einem Aufwand an unfreiwilligem Humor, erhält jedoch in solchen Fällen meist ein durchaus berechtigtes „*quid pro quo*,“ so z. B. für Dachs- und Bärenfett *Adeps suillus*, usw. — Honig und Bienenwachs, Schweineschmalz und Hammeltalg, Walrat, Wollfett, Lebertran, Gelatine und Milchzucker sind die anderen Präparate tierischer Herkunft, deren offizielles Dasein, mit Ausnahme des Tranes, weniger wegen ihrer arzneilichen Wirkung als wegen ihrer Verwendbarkeit zu Korrigenzien und Salbengrundlagen erforderlich ist.

Drei andere, durchaus moderne Arzneimittel animalen Ursprungs enthält das Arzneibuch noch in dem *Tuberkulini*, dem *Serum antidiphthericum* und *antitetanicum*, während die Kälberlymphie und die zahlreichen Organpräparate, wie *Jodothyrin*, *Ovarin* usw., nicht offizinell sind. Der Erfolg des *Salvarsans* setzte erst nach dem Erscheinen des 5. Arzneibuches ein, so daß dieses heroische Mittel noch nicht offizinell ist. Seine Stelle vertritt mutmaßlich das schon erwähnte *Zittmannsche Dekokt*, ein trüber Absud von *Sarsaparille*, in das man während des Kochens ein leinenes Säckchen mit 4 g *Kalomei* und 1 g *Zinnober* (auf 2500,0 Decoct) hängt. (!)

Die deutsche Homöopathie rezeptiert nach

einem eigenen Arzneibuch, das von Dr. Wilmare Schwa be redigiert wird und in seiner Art durchaus wissenschaftlich gehalten ist. Dem Begründer der Homöopathie, Samuel Hahnemann, verdankt die analytische Chemie übrigens ihr wertvollstes Reagens, nämlich das Schwefelwasserstoffwasser, das er an Stelle der erheblich älteren Würt-

temberger Weinprobe zur Erkennung von mit Blei-glätte gesüßtem Wein empfahl. Er wandte diese „aq. hydrocysulfurata acidulata“ in Form einer Lösung von Schafelbutter in verd. Salzsäure an (um Eisen in Lösung zu halten).

Einige Tabellen mögen noch die Entwicklung des offizinellen Bestandes an Arzneimitteln erläutern:

Tabelle I.

			Simplicia	Präparate	i. Sa. Arzneistoffe
Pharmacopœa borussica	I. 1799	enthält	306	379	685
"	II. 1804	"	320	366	688
"	III. 1813	"	318	399	717
"	IV. 1827	"	378	399	777
dazu: medicamenta, quae praesto non esse debent:			38	153	191
dazu: medic. q. pr. n. e. d.	V. 1829	"	366	404	770
dazu: medic. q. pr. n. e. d.	V. 1829	"	59	142	201
"	VI. 1846	"	306	391	697
"	VII. 1863	"	253	272	525
Pharmacopœa germanica	I. 1872	"	430	466	896
"	II. 1882	"	338	254	592
"	III. 1890	"	345	246	591
"	u. Nachtrag 1894	"			
"	IV. 1900	"	356	250	606
"	V. 1910	"	376	262	638

Tabelle II.

			käufliche Chemikalien	Vorschriften für anorgan.-chemische Präparate	Vorschriften für organisch-chemische Präparate	Vorschriften für galenische Präparate
Ph. borus.	I. 1799	enthält	31	71	9	299
"	II. 1804	"	33	71	9	286
"	III. 1813	"	31	73	9	317
"	IV. 1827	"	59	91	15	311
"	V. 1829	"	60	95	16	307
"	VI. 1846	"	49	78	14	299
"	VII. 1863	"	58	51	6	215
Ph. germ.	I. 1872	"	146	49	6	333
"	II. 1882	"	133	30	2	222
"	III. 1890 + 94	"	154	26	3	217
"	IV. 1900	"	164	19	4	227
"	V. 1910	"	184	25	4	233

Tabelle III.

Pharm. germ.	I. 1872	enthält 47 organisch-chemische Individuen, davon 13 synthetisch-dargestellte	
"	II. 1882	40	"
"	III. 1890/94	63	"
"	IV. 1900	67	"
"	V. 1910	95	"

Tabelle IV.

Königl. Preuß. Arzneitaxe 1891 enthält 138 organisch-chemische Verbindungen	
1900	" 205 "
Deutsche Arzneitaxe 1912	" 284 "

Tabelle V.

Pharmacopœa borussica	IV. 1827	enthält 36 Reagenzien
"	V. 1829	" 38 "
"	VI. 1846	" 30 "
"	VII. 1863	" 30 "
Pharmacop. germanica	I. 1872	" 57 "

Pharmacop. germanica	II. 1882	enthält	55 Reagenzien u. 12 volumetr. Lösungen
"	III. 1890 u. 94	"	89 "
"	IV. 1900	"	106 "
"	V. 1910	"	165 u. 12 volumetr. Lösungen und 62 Reagenzien für ärztliche Untersuchungen.

Tabelle I zeigt, daß die Gesamtzahl der offiziellen Arzneistoffe, bestehend aus Drogen und Chemikalien, die zusammenfassend als Simplicia aufgeführt sind, und Präparaten, teils chemischen, teils galenischen Charakters, während eines Jahrhunderts nur verhältnismäßig geringen Schwankungen unterworfen war. Daß es sich hierbei nur um eine scheinbare Stetigkeit handelt, geht aus den übrigen Tabellen hervor, die die qualitative Entwicklung der offizinellen *materia medica* illustrieren. Danach weist die Zahl der galenischen Präparate (Tab. II) seit 1872 durch die Ausschaltung vieler unwirksamer und schwach wirkender Zubereitungen einen starken Rückgang auf. Eine stetige Zunahme haben dafür die käuflichen Chemikalien erfahren. Im Gegensatz hierzu verringerte sich fortschreitend die Zahl der chemischen Präparate, für die in den Arzneibüchern Vorschriften enthalten sind. Auf das Doppelte gestiegen ist seit 1872 die Summe der organischen Verbindungen (Tabelle III und IV). Die offizinellen synthetischen Präparate, die bis 1872 nur in Gestalt weniger Ester usw. vorhanden waren, haben ihre Zahl in 40 Jahren sogar verfünfacht. Ebenso beweisend für die wachsende Bedeutung der synthetischen Arzneimittel ist der Inhalt der amtlichen Arzneitaxen, obwohl darin aus der Unsumme der wohlütigen (?) Erfindungen nur die wichtigsten und gangbarsten verzeichnet sind. Wie sich das Rüstzeug der Apotheke für die Untersuchung der Arzneistoffe vervollkommen hat, lehrt das Anwachsen der Reagenzien und volumetrischen Lösungen (Tabelle V).

[A. 140.]

Über Derivate des Anthrachinons.

Von Privatdozent Dr. LENHARD.

(Eingeg. 20./6. 1912.)

Gegenwärtig kann man nach zwei Methoden leicht zu Anthrachinonmercaptanen gelangen. Einmal nach Gattermann, ausgehend von Amino-anthrachinonen, die man in Rhodanide überführt und mit alkoholischem Kali verseift, und dann nach dem Elberfelder Verfahren, welches von Halogen-anthrachinonen ausgeht und diese mit alkoholischem Schwefelnatrium behandelt, wodurch Halogen gegen den Sulfhydrylrest ersetzt wird. Den Elberfelder Farbwerken verdanke ich nun einen vorzüglichen Stoff zur Gewinnung der Mercaptane nach beiden Verfahren: das 1-Amino-2-bromanthrachinon. Durch stufenweisen Ersatz des Broms und dann der Amidogruppe hoffte ich, zum Dithioalizarin zu gelangen, ein Versuch, der leider mißlang.

Die nachfolgenden Arbeiten habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Möller und Bechtel ausgeführt.

Ich habe zuerst das Bromatom gegen den Sulfhydrylrest ausgetauscht, dann Mercaptan, Disulfid, aliphatische Thioester, wie auch aromatische in großer Zahl und glattem Reaktionsverlauf herge-

stellte. Ich bin dann dazu übergegangen, die Amidogruppe zu acetylieren und benzoylieren, und habe so die entsprechenden Benzoylamino- und Acetyl-amino-2-thioäther erhalten.

Durch Austausch des Bromatoms in alkalisch-alkoholischer Lösung gegen Thiophenol- und p-Thiokresolrest bin ich zu Thiophenyl- und Thiotolyäther gelangt. Auch Dihalogenverbindungen setzen sich mit dem Natriummercaptid in glatter Reaktion um. Mit Äthylenbromid stellte ich so den Dithioglykoläther her, der nur äußerst schwierig krystallisiert zu erhalten ist, eine Erscheinung, die auch früher schon bei den Derivaten des 2-Mercaptans beobachtet wurde.

Auch Halogen an doppelt gebundenem Kohlenstoffatom reagiert beim Erhitzen in der Bombe. Es wurde so mit s-Dichloräthylen der Dithioacetylenäther erhalten. Auch hier wurde die Beobachtung gemacht, daß durch die Einführung einer doppelten Bindung eine Vertiefung der Färbung hervorgerufen wird.

Mit Jodcyan wurde das 1-Amino-2-rhodanid hergestellt.

Ich bin dann zu Versuchen übergegangen, auch die Aminogruppe in der 1-Stellung gegen den Sulfhydrylrest auszutauschen. Ich hoffte, das 1-Rhodan-2-bromanthrachinon zu erhalten, das ich nach der Elberfelder Reaktion in das Dithioalizarin überführen wollte. Die Diazotierung verlief leicht, und ich erhielt ein krystallisiertes Diazorhodanid. Beim Verkochen jedoch fand ein Zerfall der Nadeln statt, und es wurde eine amorphe Masse gewonnen, die nicht krystallisiert erhalten werden konnte. Die Untersuchung ergab, daß eine Mischung von 1-Rhodan-2-brom- und 1-2-Dirhodanthrachinon vorlag. Mit alkoholischem Kali wurde eine violette Mercaptolösung erhalten. Halogenalkyle setzten sich mit ihr zu bromhaltigen Äthern um, die aber nicht analysenrein erhalten werden konnten. Da ich auf diese Weise zum freien Dithioalizarin nicht gelangen konnte, wollte ich wenigstens Äther dieses Stoffes herstellen.

Ich bin ausgegangen von den 2-Thioäthern, habe dann in der 1-Stellung das Rhodanid gebildet, verseift und mit Halogenalkylen umgesetzt. Ich gelangte auf diese Weise zum Dimethyläther, Diäthyläther, Methyläthyläther und Methylbenzyläther des Dithioalizarins.

Derartige Versuche sind auch mit anderen Ausgangsmaterialien in der Anthrachinonreihe schon durchgeführt worden.

Ich gehe nun zu neuen Derivaten über, die in der Anthrachinonreihe bislang noch nicht bekannt waren. Ich wollte aus 1-Amino-2-natriummercaptid mit Benzoylchlorid den Benzoylthioester oder das Benzoylamin des Benzoylthioesters erhalten. Bei niedriger Temperatur fand keine Einwirkung statt, bei höherer Ringschließung zum Phenylthiazol. Da ich den gleichen Stoff sowohl aus dem Thiomethyläthyl- und Benzyläther erhielt, schloß ich daraus, daß sich erst das Benzoylamin des Thioesters