

rungseinflüsse in hohem Grade wetterbeständig geworden sind.

Es fragt sich nun, ob für eine ausgebreitete Einführung der Walzaspalhstrassen Material genug vorhanden ist, und diese Frage kann unbedingt bejaht werden. Enthält doch der Trinidadsee schätzungsweise Hunderte von Millionen Tonnen des Materials, und der andere noch bekannte Asphaitsee, der Bermudezsee in Venezuela, nicht weniger. Dazu kommen noch die Mengen, die die Erdölindustrie in Form von Erdölrückständen zu liefern imstande ist, wenn hierbei auch eine vorsichtige Auswahl in der Qualität getroffen werden muß. Jedenfalls kann man sagen, daß auch nach mäßiger Schätzung noch sehr vielen Generationen Asphaltmaterial zum Bau von bituminösen Straßen zur Verfügung stehen wird. Daß dabei der Trinidadaspalhsee einer der Hauptlieferanten bleiben wird, läßt sich aus der leichten Gewinnbarkeit des Materials, seiner außerordentlichen Gleichmäßigkeit in der Zusammensetzung und auf Grund der bisher erzielten Erfolge wohl voraussagen. [A. 64.]

## Über Holzfärbung an lebenden Bäumen.

Von Dr. M. KLEINSTÜCK, Hellerau.

(Eingeg. 2.4. 1918.)

Vor mehreren Jahren hat H. Wislicenus über eine neue und eigenartige Methode zur Verfärbung von Hölzern berichtet, die sich viel enger an natürliche Vorgänge anschließt als die bislang üblichen Beizverfahren<sup>1)</sup>. Das wesentlich Neue ist dabei die Erzeugung von Altersfarben durch die ganze Masse geschnittenen Holzes. Auf die Praxis dieser ganz neuen Art der Holzfärbung soll hier nicht näher eingegangen werden. Erwähnt sei nur, daß Hölzer mit sogenanntem Gerbstoffgehalt die schönsten Effekte geben. Unter gewissen Voraussetzungen gelingt es sogar, Eichenholz bis zum tiefen Schwarz zu verfärbten. Jedenfalls steht ein solches Material in seiner Wirkung der sog. Moor- oder Wassereiche in keiner Weise nach. Unter den Nadelhölzern verfärbt sich die Lärche weitaus am stärksten. Freilich kann von einer willkürlichen Beeinflussung des Farbenton bei diesem Verfahren nicht die Rede sein. Es ist z. B. nicht möglich, Fichte oder Ahorn tief schwarz zu färben. Eine Farbentönung ist zwar in gewissen Grenzen möglich, aber der Farbcharakter wird doch in erster Linie durch die Eigenart der betreffenden Holzart bestimmt. Da mithin die Bestandteile des Holzes an der Verfärbung beteiligt sind, ist leicht verständlich, daß gerbstoffhaltige Hölzer ganz andere Wirkungen geben müssen als gerbstofffreie, stark harzhaltige wieder anders reagieren als harzfreie. So werden die stark kontrastierenden Farbenton zwischen Eiche und Ahorn einerseits, zwischen Lärche und Tanne andererseits verständlich sein.

Diese Tatsachen leiten eigentlich ganz von selbst zu dem Gedanken über, ob es nicht möglich wäre, die Bestandteile der verschiedenen Hölzer bereits im lebenden Zustande in gewissem Sinne willkürlich zu verändern, zu ergänzen und zu beeinflussen, ja vielleicht den Baum erständig gefärbt zu erziehen<sup>2)</sup>. Freilich wird der Endzweck eines solchen Verfahrens kaum der sein können, mit der Natur in Konkurrenz zu treten und allerhand buntfarbige Hölzer zu erzeugen, vielmehr dürfte der Schwerpunkt darin liegen, dem Baume im lebenden Zustande Stoffe einzubringen, die hinterher durch eine geeignete Behandlung am geschnittenen Holze diesem durch die Masse einen typischen Holzton zu geben vermögen. Ein Beispiel. Gerbstofffreie Hölzer werden für gewisse Zwecke mit einer Lösung von Tannin vorbeizt, um nachher durch Behandlung mit Ammoniak einen tiefdunklen Farbenton — freilich nur oberflächlich — zu erzeugen. Gelänge es nun, diesen praktisch gerbstofffreien Hölzern, wie Birke und Ahorn, im lebenden Zustande eine Lösung von Tannin einzubringen, so wäre es hinterher ein leichtes, durch Behandlung mit Ammoniak unter

Druck diesen Hölzern einen ähnlich dunklen Farbenton zu verleihen, wie es für die stark gerbstoffhaltige Eiche bei dem neuen Verfahren ohne weiteres gelingt.

Historisch interessant ist die Tatsache, daß bereits vor mehr als 70 Jahren Versuche gemacht worden sind, den natürlichen Saftauftrieb für Imprägnierungszwecke nutzbar zu machen. So besteht bereits ein englisches Patent aus dem Jahre 1839, wonach das Stammende des gefällten Baumes in einen Behälter gesetzt werden soll, der die Imprägnierungsflüssigkeit enthält. Nach diesem Dukus hat später Strasbourg gearbeitet<sup>3)</sup>. Boucherie hat das Verfahren verbessert, vor allem auch versucht, es bei dem noch nicht gefällten Baume anzuwenden. Zu diesem Zwecke wurden die Bäume in der Vegetationszeit zum Teil ihres Durchmessers eingesägt oder angehauen und mit einem Kasten umgeben, der zur Aufnahme der Imprägnierungsflüssigkeit diente. Auf Grund zahlreicher Versuche und aus der Erfahrung heraus kann behauptet werden, daß Boucherie's Verfahren zum mindesten verbessertsfähig ist. Er hat das wohl auch selbst gefühlt. Jedenfalls verfuhr er später so, daß außerdem die Äste abgeschnitten, und an den Enden Gefäße mit Imprägnierungsflüssigkeit angebracht wurden. Dadurch aber begab er sich eines Vorteiles. Es zeigt sich nämlich, daß bei der Anfärbung bzw. Imprägnierung eine gut ausgebildete Baumkrone (ein weitverzweigtes Blätternetz oder möglichst viele frische Jahrestriebe) besonders gute Dienste leistet und außerordentlich saugkräftig wirkt. Es ist danach ohne weiteres verständlich, daß Boucherie's Verbesserung keine solche war. Das Einhauen bzw. Einsägen des Baumstammes läßt besonders eine gleichmäßige Verteilung der Imprägnierungsflüssigkeit fraglich erscheinen. Das Gleiche gilt für den Versuch, die Flüssigkeit durch die bloßegelegte ev. zum Teil abgesägte Wurzel aufzusaugen zu lassen. Alle diese Mängel vermeidet man leicht, wenn man den Stamm nicht nur anbohrt, sondern die Bohrung durch die ganze Breite des Stammes durchführt. Das eine Ende verschließt man mit einem gusssitzenden Kork, während man das andere mit einem Zuleitungsröhr versieht. Dieses steht, zweckmäßigerweise durch einen Hahnverschluß, mit einem Flüssigkeitsbehälter in Verbindung. Läßt man dann die Flüssigkeit langsam in den Stamm einfließen und lüftet den Kork für einige Augenblicke, so wird die Luft aus dem System entfernt, und der Bohrkanal vollständig mit Flüssigkeit ausgefüllt. Bei größeren Bäumen dürfte ein System von Bohrungen angebracht sein. Die planmäßige Ausgestaltung der Versuche geschah nach folgendem Schema:

1. Verwendung von Stoffen, die ihrer Natur nach Farbstoffe sind (in Sonderheit oder fast ausschließlich Anilinfarben).

2. Verwendung von Stoffen, die mit dem Lignin des Holzes typische Farbreaktionen geben.

3. Verwendung von Stoffen, die durch eine nachfolgende Behandlung am geschnittenen Holze diesem einen bestimmten Farbton geben.

Zu 1. Die für Baumfärbungen in Betracht kommenden Farbstoffe sollen folgenden Bedingungen genügen:

- a) wasserlöslich,
- b) kristallinisch (müssen gut diffundieren),
- c) lichtecht.

Für die Mehrzahl der fraglichen Farbstoffe dürfte eine 1%ige Lösung genügen. Freilich sind nicht alle Farbstoffe in gleichem Maße für Holzfärbungen geeignet; so ergaben orientierende Vorversuche (zunächst ohne kritische Auswahl) bei Verwendung von Malachitgrün und Methylenblau auf Birke vollkommen gleichmäßige und einheitliche Färbungen, während Eosin das Holz nur rot geädert erscheinen läßt.

Zu 2. Hier kommen in erster Linie die Chloride des Anilins und seiner Verwandten in Betracht. Salzsaurer Anilin färbt das Holz bekanntlich gelb, p-Phenyldiamin wunderlich lachsrot. Im allgemeinen werden derartige Stoffe sehr leicht und ungemein rasch vom Baume aufgenommen. So war z. B. bei einem Versuche mit salzsaurer Anilin in ca.

<sup>1)</sup> Siehe Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbelebens 1907, Heft VII.

<sup>2)</sup> Siehe den Schlußsatz der Abhandlung von H. Wislicenus.

<sup>3)</sup> Strasburger: Über den Bau und die Verrichtungen der Leitungsbahnen in den Pflanzen.

1%iger Lösung die betreffende Birke bereits über Nacht durch und durch verfärbt, ja sogar die Blätter zeigten einen dunklen Schimmer. Nach einigen Tagen hatte er sich so weit vertieft, daß es aus der Ferne tatsächlich den Eindruck machte, als habe man es mit Blättern der Blutbuche zu tun. Dabei ist die Aufnahme der Flüssigkeitsmenge ganz erstaunlich groß. Betrug doch bei einer Kiefer der Verbrauch in zwei Tagen reichlich 10 l.

Zu 3. Hier mag auf das oben Gesagte verwiesen sein. Die Versuche sind vorläufig auf die Verwendung von Tannin beschränkt geblieben.

Schließlich möge noch ein Versuch erwähnt sein, der zu entscheiden hatte, ob nicht durch einen künstlichen Druck von außen die Anfärbung des Baumstammes beschleunigt werden könnte. Zu diesem Zwecke wurde zunächst eine Kiefer etwa 20 cm über dem Erdboden ringsum ziemlich weit entrindet und angebohrt. Dann wurde ein eiserner Dichtungsring angelegt, der durch ein kleineres Zuleitungsrohr mit einer Luftpumpe in Verbindung stand. Als Farbstoff diente das Brillantcrocein 3B der Elberfelder Farbwerke, das in ca. 0,5%iger Lösung verwendet wurde. Es ist erstaunlich, welchen Widerstand das Kiefernholz (wohl vermöge des Harzgehaltes) dem Eindringen der Flüssigkeit entgegensezett. Selbst bei 18 Atmosphären Druck war die Flüssigkeit kaum mehr als 1 cm gestiegen und dabei sehr ungleichmäßig. Bei einem anderen Versuche mit Birke war der Widerstand geringer, indes platzte der Baum bei 16 Atm. an einer Stelle auf. Der Farbstoff war zwar bis in die Zweige gestiegen, der Stamm selbst aber war so ungleichmäßig angefärbt, daß von einer befriedigenden Färbung nicht gesprochen werden konnte. Dieses Experiment ist und bleibt gewaltsam. Naturgemäß sucht die Flüssigkeit den Weg, der ihr den geringsten Widerstand entgegensezett. Für eine Holzfärbung im kunstgewerblichen Sinne wird also dieses Druckverfahren niemals in Frage kommen. [A. 82.]

## Zur Geschichte der Entdeckung des Phenacetins.

Von C. DUISBERG.

(Eingeg. 29./3. 1913.)

O. Hinsberg hat in seinem Aufsatz zur Geschichte der Entdeckung der synthetischen Antipyretica in dieser Zeitschrift S. 158 und 159 die von Eichengrün ohne mein Zutun veröffentlichte Darstellung über die Auffindung des Phenacetins als nicht ganz korrekt bezeichnet. Er hat es so dargestellt, als ob ihm nicht das technische Bedürfnis der Elberfelder Farbenfabriken nach einer Verwertung des in großen Mengen als Abfallprodukt vorhandenen Paranitrophenols — ein Bedürfnis, das ihm während seiner zufälligen Anwesenheit und Tätigkeit im Laboratorium dieses Werkes bekannt geworden sein mußte — zur Auffindung des Phenacetins geführt habe, sondern nur sein zielbewußtes Streben, die kurz vorher bekannt gewordenen physiologischen Wirkungen des Acetanilids einerseits und eines alkylierten Phenolhydroxyls andererseits zu kombinieren.

Nicht aus persönlichen Gründen, sondern im Interesse der „Farbenfabriken“ und auch zum Beweise dafür, daß es sich, wie bei so vielen Erfindungen der chemischen Industrie, bei der Entdeckung des Phenacetins um eine Etablissemmentserfindung gehandelt hat, möchte ich folgendes mitteilen bzw. richtigstellen.

1885 waren von uns, in den Elberfelder Farbenfabriken, die ersten technisch wertvollen blauen Azofarbstoffe, das Azobla<sup>1)</sup> und die Benzoazurine<sup>2)</sup>, gefunden worden. Beihufs Aufnahme der Fabrikation mußten wir den bis dahin

nicht bekannten Diamidodiphenolmethyläther, das „Dianisidin“, wie es jetzt allgemein genannt wird, in großen Mengen herstellen. Wir gingen dabei nicht, wie es heute geschieht, vom Chlorbenzol, sondern von der Carbolsäure aus, führten sie durch direkte Nitrierung in wässriger Lösung in Ortho- und Paranitrophenol über, trennten die beiden Isomeren durch Destillation mit Wasserdampf, methylierten das Orthonitrophenolkalium in alkoholischer Lösung mit aus Melasserückständen hergestelltem Chlor-methyl im Druckkessel, reduzierten das Orthonitrophenol mit Zinkstaub und Alkali und lagerten die so gebildete Hydrazoverbindung, wiederum in spirituoser Lösung mit Salzsäure zum Dianisidin um. Trotz vieler Versuche gelang es uns nicht, nur Orthonitrophenol zu erhalten, stets bildeten sich aus 100 kg Carbolsäure neben 55 kg Orthonitrophenol 50 kg Paranitrophenol. Für letzteres aber hatten wir keine Verwendung. Selbst die Umwandlung des Paranitrophenols in die billige Pikrinsäure war technisch unmöglich, weil bekanntlich die Einführung von drei Nitrogruppen in das Phenolmolekül sehr schlecht geht, wenn man nicht, wie es allgemein geschieht, von der Phenolsulfosäure ausgeht.

Da die neuen blauen Azofarbstoffe aus Dianisidin sich überraschend schnell in die Färbereien einführten, und deshalb große Mengen davon gebraucht wurden, so sammelten sich bedeutende Vorräte des Paranitrophenols zu einem Kostenpreise von etwa 3—4 M pro Kilo an. Die Pikrinsäurefabriken konnten das Produkt, selbst wenn wir es ihnen geschenkt hätten, nicht gebrauchen.

Damals war O. Hinsberg als auswärtiger Chemiker der Elberfelder Farbenfabriken angestellt und in dem Laboratorium von Baumann in Freiburg tätig, um dort Erfindungen zu machen. Auf Grund seines Vertrages mußte er in den Ferien seine Arbeiten in der Fabrik fortsetzen. Deshalb wurde er im Herbst des Jahres 1886 dem von mir geleiteten wissenschaftlichen Laboratorium überwiesen, wo ich ihm wegen Mangel an Platz meinen eigenen Arbeitsplatz überließ.

Das Gedächtnis muß O. Hinsberg, wie er es ja an anderer Stelle auch für möglich hält, wirklich im Stich gelassen haben, wenn er sich dessen, was ich oben erzählt habe, nicht mehr erinnern sollte. Jeder meiner damaligen Assistenten entsinnt sich noch genau, daß das Paranitrophenol für die Fabrik und für alle, die wir zusammen arbeiteten, eine Kalamität war. Jeden, der uns besuchte, baten wir, eine Verwendung des lästigen Abfall- und Nebenproduktes ausfindig zu machen. Da kam im Sommer 1886 die überraschende Entdeckung von Kahn und Hepp, und im Herbst 1886 trat Hinsberg in unser Laboratorium ein. Sei es nun, daß ich Hinsberg gebeten habe, das Acetphenetidid an die Stelle von Acetanilid zu setzen, sei es, daß er selbst auf diesen Gedanken gekommen ist, so viel steht fest, Hinsberg stellte im Elberfelder Laboratorium nicht nur das schon in dem Patent 38 332 vom 7./8. 1885, sowie in der Anmeldung B. 6511 von C. F. Böhringer & Söhne beschriebene Anisidid, den Acetylparaamidophenolmethyläther, sondern auch das entsprechende Phenetidid, den Äthyläther, her, nahm die Produkte am Ende der Ferien mit nach Freiburg und ließ sie dort durch den mit den „Farbenfabriken“ durch die Arbeiten über das schlafbringende Sulfonal geschäftlich verbundenen Professor Kaszt im Vergleich mit Acetanilid untersuchen. Weder von wissenschaftlichen Deduktionen, ausgehend von den Arbeiten von Skraup, noch von zielbewußtem Arbeiten überhaupt kann aber hierbei die Rede sein. Es war wirklich reiner Zufall, daß die pharmakologische und therapeutische Prüfung des Paraacetphenetidids eine geringere Giftigkeit dieses dann unter dem Namen Phenacetin von den „Farbenfabriken“ zuerst in den Handel gebrachten Produktes gegenüber dem Acetanilid, das inzwischen als Antifebrin verkauft wurde, ergab.

Leverkusen, im März 1913.

[A. 79.]

<sup>1)</sup> D. R. P. 35 341; A. P. C. Duisberg 366 078.

<sup>2)</sup> D. R. P. 38 802; A. P. C. Duisberg 481 954.