

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 entgegenseetzt. 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 entgegenseetzt. 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 bekannten 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 Azoblau¹⁾ und die Benzoazurine²⁾, gefunden worden. Beihufs Aufnahme der Fabrikation mußten wir den bis dahin

nicht bekannten Diamidodiphenolmethylenäther, 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 Acetylparaamido-phenolmethylenäther, 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 Sulfonyl geschäftlich verbundenen Professor Kaspar 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.]

¹⁾ D. R. P. 35 341; A. P. C. Duisberg 366 078.

²⁾ D. R. P. 38 802; A. P. C. Duisberg 481 954.