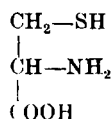
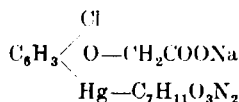


Das Cystinal ist Cysteinquecksilberchlorid-Chlornatrium, über dessen nähere Zusammensetzung noch nichts verlautet. Das Cystein ist Thioamidopropionsäure von der Formel:

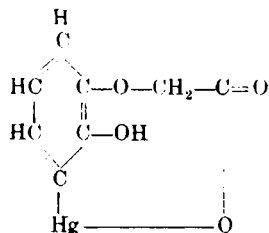


Für eine Quecksilberverbindung können verschiedene Möglichkeiten in Frage kommen. Entweder ist sie das Salz der Säure oder das Doppelsalz mit Quecksilberchlorid oder aber ein Additionsprodukt von Quecksilberchlorid im Sinne der Wernerschen Theorie. Das sind noch nicht einmal alle Möglichkeiten, allein es hat wohl kaum einen Zweck, sich hierüber in Vermutungen zu ergehen. Das Präparat ist für die Behandlung von Typhusbacillenträgern vorgesehen. Stuber ging bei seiner Einführung von dem Gedanken aus, daß das Cystein des Cystinals in der Leber zum Taurinaufbau verwendet, und so das Quecksilberchlorid mit seiner desinfizierenden Wirkung frei werde. Es könne so die Galle desinfizieren und sich bei Typhusbacillenträgern nützlich erweisen. Der Erfolg, den Stuber mit dem neuen Präparate erzielt hat, wird aber von einigen Forschern angezweifelt, so daß sich über den Wert des Cystinals zurzeit noch nichts Bestimmtes sagen läßt.

Das Novasuröl ist ein verbessertes Asuröl. Während Asuröl eine Doppelverbindung von Amidooxyisobuttersaurem Natrium mit Oxymercurisaliylsaurem Natrium darstellt, ist Novasuröl eine Doppelverbindung von oxymercuri-o-chlorphenoxylessigsäurem Natrium mit Veronal. Es enthält nahezu 40% Quecksilber und bildet ein weißes, wasserlösliches Pulver. Als Konstitutionsformel kommt folgende in Frage:



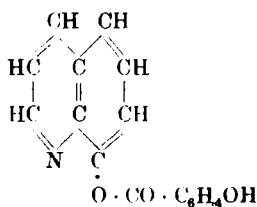
Das Meracetin ist Anhydromercuribrenzcatechinessigsäure von der Formel:



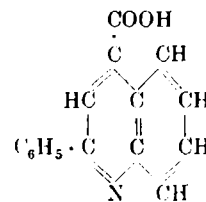
Es ist ein weißes Pulver von 54% Quecksilber, unlöslich in Wasser und Alkohol. Man verwendet es deshalb in Paraffin suspendiert zu intramuskulären Injektionen. Was die in diesem neuen Mittel enthaltene Brenzcatechinmonacetsäure anbetrifft, möchte ich bemerken, daß sie neuerdings von Boruttan pharmakologisch untersucht worden ist. Sie ist in der Therapie nichts Neues, denn das bei Tuberkulose benutzte Guajacetin ist ihr Natriumsalz. Die Untersuchungen des genannten Autors haben nun ergeben, daß die Säure vor der Salicylsäure verschiedene Vorzüge aufweist, sie wirkt nicht ätzend, verursacht in großen Dosen keine Nierenreizung, wirkt prompter antipyretisch und steigert die Gesamtstickstoffausscheidung nicht, so daß man auch von ihren dem Acetanilid und Phenacetin entsprechenden Verbindungen gute Eigenschaften wird voraussetzen dürfen. Ihr Calciumsalz, das Calcibram, hat sich bei akutem Schnupfen und fieberhafter Grippe bei innerlicher Anwendung gut bewährt. Desgleichen soll das Migrol, eine Kombination der Säure mit Pyramidon bei schmerzhaften rheumatischen und neuralgischen Affektionen gute Dienste geleistet haben. Demnach ist zu erwarten, daß die Brenzcatechinmonacetsäure in Kürze auch noch in anderen Spezialitäten auftauchen wird.

Da ich soeben an die Salicylsäure erinnert habe, seien gleich einige Salicylsäurederivate abgehandelt, nämlich das Aguttan, Hexophan, Diafor und Perrheumal.

Das Aguttan ist der Salicylsäureester des Oxychinolins von der Formel

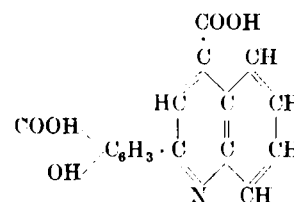


Es ist eine wasserunlösliche und deshalb auch geschmacklose Substanz vom Schmp. 107°. Nach Brugsch bewirkt es, wie das bekannte Atophan, ein Sinken des Harnsäurespiegels und zugleich eine Verminderung der Schmerzen bei Gicht, dürfte aber auch bei anderen mit Schmerzen einhergehenden rheumatischen und neuralgischen Erkrankungen zweckdienlich sein. Da das Präparat bis zu einem gewissen Grade als Konkurrent des Atophans in Frage kommt, sei hier die Formel des Atophans angegeben:



Es ist somit Phenylchinolincarbonsäure. Schering bringt neuerdings unter der Bezeichnung Novatophan den Methylester dieser Säure in den Handel, der ebenfalls geschmacklos ist und im Organismus zu Atophan aufgespalten wird.

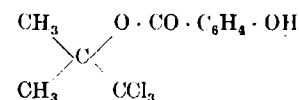
Das Hexophan ist gleichfalls ein Derivat des Atophans, das dadurch entstanden ist, daß noch ein Hydroxyl und eine Carboxylgruppe in das Molekül der Phenylchinolincarbonsäure eingetreten sind, so daß angeblich eine Oxyphenylchinolindicarbonsäure vorliegt:



Das Präparat ist ein ockergelbes, in Wasser und Alkohol nur schwer, in Alkalien leicht lösliches Pulver. Seine Indicationen sind die des Atophans, also Gicht, Rheumatismus usw. Es wird innerlich verabreicht, während für die subcutane oder intramuskuläre Anwendung das Hexophan-Natrium, eine wasserlösliche Verbindung, benutzt wird. Bemerkt sei, daß es die Wirkung des Atophans und der Salicylsäure vereinigt.

Das Diafor ist acetylsalicylsaurer Harnstoff, dessen Vorzüge vor der Acetylsalicylsäure angeblich darauf beruhen, daß das Präparat wasserlöslich, haltbar und gut verträglich ist, außerdem auch noch eine sedative Wirkung besitzen soll. Dementsprechend ist es bei Gelenkrheumatismus, Trigeminusneuralgie, Hysterie usw. indiziert.

Das Perrheumal ist Salicylsäure- oder Acetylsalicylsäureester des tertiären Trichlorbutylalkohols, der in Salbenform in den Verkehr gebracht wird. Da unter dem tertiären Trichlorbutylalkohol sehr wahrscheinlich das sogenannte Acetonchloroform zu verstehen ist, könnte folgende Formel aufgestellt werden:



Ob es wirklich dieser Konstitution entspricht, vermag ich aber nicht zu sagen. Es soll bei Gelenkschmerzen, wie z. B. bei Rheumatismus, Lumbago und gonorrhoeischen Arthritiden Anwendung finden. Bei fieberhaften Erkrankungen scheint aber das Präparat ohne innerliche Salicylsäuremedikation nicht auszureichen.

(Schluß folgt.)

Die harzartigen Bestandteile des Steinkohlenteers.

Von Prof. Dr. J. MARCUSSON.

(Eingeg. 5./11. 1919.)

Über die Eigenschaften der im Steinkohlenteer vorkommenden harzartigen Stoffe ist vom Verfasser schon früher berichtet worden¹⁾. Es wurden drei verschiedene Teerharze aufgefunden: benzollösliches.

¹⁾ Angew. Chem. 31. 116 [1918].

chloroformlösliches und pyridinlösliches Harz, die als hochmolekulare aromatische Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff mit Sauerstoff in Brückenbindung gekennzeichnet wurden.

Ungeklärt war bisher die Frage nach der Entstehung der drei Harze, die entweder in der Kohle vorgebildet oder sekundär durch Zersetzung gebildet sein konnten. In ersterem Falle war zu erwarten, daß sich die Harze in einem Pyridinextrakt der Kohle anreichern würden. Zur Herbeiführung einer Entscheidung wurde daher fein gepulverte Steinkohle längere Zeit heiß mit Pyridin extrahiert, die ausgezogenen braunen Massen wurden mit den Teerharzen verglichen. Dabei ergab sich ein sehr charakteristischer Unterschied: die aus der Kohle gewonnenen Produkte gingen beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure fast völlig in wasserunlösliche Additionsverbindungen über, die Teerharze bildeten dagegen lösliche Sulfosäuren; sie sind also als solche in der Kohle nicht enthalten.

Es bleiben hiernach zwei Möglichkeiten: entweder sind die Teerharze aus der Kohle unmittelbar durch Aromatisieren bei der hohen Verkokungstemperatur entstanden, oder sie sind aus Destillaten der Kohle sekundär durch Sauerstoffaufnahme oder intramolekulare Sauerstoffverschiebung gebildet. Letztere Annahme wurde durch den Versuch bestätigt; es gelingt, die drei Teerharze durch Einblasen von Luft in hochsiedendes Steinkohlenteeröl (Teerfettöl) künstlich herzustellen. Das Blasen erfolgte bei etwa 120°, dabei tritt starke Verdickung und gleichzeitig Dunkelfärbung ein. Aus dem Produkt kann ein Teil der Harze unmittelbar durch Zugabe von reichlichen Mengen Aceton abgeschieden werden. Das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit und mit Eisessig aufgenommen. Dabei bleiben schwarze, pechartige Massen ungelöst, die nach Digerieren mit Aceton feste Harze liefern. Das mit Aceton allein ausgefallte Material ist löslich in Pyridin, aber unlöslich in Chloroform, die mit Eisessig und Aceton abgeschiedenen Anteile enthalten neben pyridinlöslichem chloroform- und benzollöslichem Harz. Die Harze zeigen das gleiche Verhalten wie die aus Steinkohlenteer abgeschiedenen. Sie bilden sich übrigens nicht nur beim Einblasen von Luft in Teerfettöl, sondern auch beim längeren Erhitzen des Öles am Rückflußkühler. Die Verdickung des Teerfettöls bei den beschriebenen auch technisch verwendeten Operationen beruht hauptsächlich auf der Entstehung der Teerharze.

Welche Bestandteile des Teerfettöls führen nun zur Bildung der Teerharze?

Nach neueren Untersuchungen von F. Russig²⁾ werden als Bestandteile des Teerfettöls phenylierte Xanthene angenommen. Xanthene enthalten schon an und für sich ringförmig gebundenen Sauerstoff, es erschien daher wohl möglich, daß in ihnen die Muttersubstanzen der Teerharze vorliegen. Zur Klärung der Sachlage wurden die in Frage kommenden phenylierten Xanthene synthetisch aus Aluminiumphenolat hergestellt. Das Phenolat wird trocken destilliert, das Destillat behufs Vervollständigung der Umwandlung noch mehrfach übergetrieben, dann wird fraktioniert. Die oberhalb 300° siedenden flüssigen Anteile enthalten die Xanthene. Diese Fraktion wurde in gleicher Weise wie das Teerfettöl bei 120° der Einwirkung eines Luftstromes unterworfen. Es trat aber keine nennenswerte Veränderung ein, Farbe und Acetonlöslichkeit blieben wie zuvor. Bildung von Teerharzen fand nicht statt. Xanthene können also nicht die Vorstufen der Teerharze sein. Man wird die Harze vielmehr von ungesättigten Kohlenwassertoffen ableiten müssen, die zweifellos im Teerfettöl in beträchtlicher Menge enthalten sind. Die Bildung der Harze erfolgt danach ganz analog der Bildung von Asphaltstoffen aus hochsiedenden Mineralölen. Bläst man Luft in erhitzte Mineralmaschinenöle ein, so entstehen nicht nur Asphalte, sondern auch Erdölharze, Carbene und Carboide. Ebenso verläuft die Reaktion bei längerem Erhitzen von Maschinenölen auf 120°.

Wie auf die Bildungsweise, so erstreckt sich die Analogie zwischen Teerharzen und Asphaltstoffen auch in weitem Maße auf das chemische und physikalische Verhalten. Beide Produkte sind braun bis schwarz gefärbt, haben ein über 1 liegendes spezifisches Gewicht und zeigen beim Erhitzen charakteristisches Aufblähungs- und Backvermögen. Halogen wird addiert, die Jodzahl liegt meistens zwischen 20 und 30 (nach Waller). Die niedrigeren Glieder der beiden Reihen nehmen leicht Sauerstoff aus der Luft auf und gehen in die höheren Oxydationsstufen über. Mit Quecksilberbromid und Eisenchlorid entstehen Doppelverbindungen. Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure bilden nach früheren Mitteilungen nur die Asphalte unlösliche Additionsverbindungen. Neuerdings wurde aber festgestellt, daß die Teerharze in gleicher Weise reagieren,

wenn man die Säure in der Kälte einwirken läßt. Erst in der Wärme erfolgt Bildung von Sulfosäuren. Der Schwefelgehalt der neuen Produkte betrug, vom benzollöslichen zum pyridinlöslichen Harz ansteigend 4,6, 5,3 und 5,9%, lag also etwa in derselben Höhe, wie bei den gleichartig aus Asphaltstoffen früher hergestellten Verbindungen³⁾.

Mit rauchender Salpetersäure entstehen acetonlösliche Nitrierungsprodukte, die Säurecharakter zeigen. Sie lösen sich in Pyridin, die erhaltenen Lösungen sind mit Wasser beliebig zu verdünnen und durch Metallsalze fällbar. Während aber der Stickstoffgehalt der Asphaltprodukte nur 5—6% beträgt, weisen die nitrierten Teerharze 8,8—9,4% Stickstoff auf; sie sind außerdem ihrem aromatischen Charakter entsprechend leicht zu Amidoverbindungen reduzierbar, z. B. durch Zinkstaub und Eisessig. Bei den nitrierten Asphalten war dagegen die Reaktion trotz mannigfacher Abänderung der Versuchsbedingungen nicht durchführbar, es ist danach fraglich, ob hier wahre Nitrokörper vorliegen.

Ebenso wie die nitrierten Asphalte verhalten sich gegen Reduktionsmittel die früher aus Braunkohle, Steinkohle und Huminsäuren mittels rauchender Salpetersäure erhaltenen Produkte⁴⁾. Hierauf wird an anderer Stelle näher eingegangen werden.

Aus vorstehendem ergibt sich, daß die Teerharze den Asphalten analog gebaut sind und wie diese ringförmig gebundenen Sauerstoff enthalten. Sie unterscheiden sich von den Asphalten wesentlich nur durch ihren aromatischen Charakter. Man wird sie daher auch als „aromatische Asphalte“ bezeichnen können. [A. 179.]

Die chemische Literatur in Amerika.

(Eingeg. 6./11. 1919.)

In dem uns feindlich gesinnten Ausland hat man sich in den letzten Jahren eifrig bemüht, die Leistungen Deutschlands auf dem Gebiete der Chemie systematisch zu verkleinern. Zu den Requisiten des Feldzuges, den man gegen den Einfluß der deutschen Chemie ins Werk setzte, gehörte — neben der beliebten Aberkennung der Originalität — die Behauptung, dieser Einfluß sei hauptsächlich auf die betriebsame Propagierung der deutschen Forschungsergebnisse durch die deutschen Fachzeitschriften und Bücher zurückzuführen. Daher galt der Kampf vor allem auch der deutschen chemischen Literatur, deren Eindringen in die Laboratorien und Bibliotheken des Auslandes man nicht leugnen konnte. Verschiedentlich wurden Versuche gemacht, sich auf dem Gebiete des chemischen Referatenwesens und der chemischen Nachschlagewerke und Lehrbücher unabhängig zu machen¹⁾. Die Erörterung dieser Fragen hat zweifellos dazu beigetragen, daß man sich in den Ententeländern mehr als früher mit dem Studium der chemischen Literatur befaßte, und daß man insbesondere die Bedeutung erkannte, die einer systematischen Benutzung literarischer Hilfsmittel auch in der chemischen Industrie zukommt. Vor allem gilt dies für die Vereinigten Staaten, die in den „Chemical Abstracts“ schon vor dem Kriege ein beachtenswertes Referatenorgan besaßen. Einige symptomatische Tatsachen seien als Beleg angeführt. An verschiedenen amerikanischen „Schools of Chemistry“ (z. B. an der Universität Illinois und Pittsburgh) sind jetzt 6—8 stündige Sonderkurse eingerichtet worden, in denen eine Einführung in die Benutzung der literarischen Hilfsmittel der Chemie mit anschließenden praktischen Übungen gegeben wird. Auf einer der letzten Versammlungen der amerikanischen chemischen Gesellschaft²⁾ wurde eine Reihe von Vorträgen gehalten, die der Einrichtung literarischer Bureaus an chemischen Fabriken gewidmet waren, wie sie bekanntlich in Deutschland schon seit längerer Zeit bestehen. In verschiedenen Zeitschriftenaufsätzen ist das gleiche Thema eingehend behandelt worden, so in einer vor kurzem erschienenen Abhandlung von Harold Hibbert: The art of searching literature³⁾, auf die im folgenden näher eingegangen werden soll.

³⁾ Chem.-Ztg. 42, Nr. 109 [1918].

⁴⁾ Chem.-Ztg. 42, Nr. 190 [1918]; Angew. Chem. 31, 1. 237 [1918] und 32, 113 [1919].

¹⁾ Der wohl nicht zur Ausführung gelangte Vorschlag, den „Beilstein“ photographisch zu reproduzieren, war „kein Heldentat“...

²⁾ Symposium on library service in industrial laboratories: 57th Meeting of the American Chemical Society, Buffalo, N. Y., 7.-11./4. 1919.

³⁾ Chem. Metallurg. Eng. Bd. 20, Nr. 11, S. 578—81.

²⁾ Angew. Chem. 32, 37 [1919].