

ausströmenden Gases und heruntergefallene Dachbalken), Raumexplosionen, Fortschleudern hocherhitzter Flaschen weit über den Brandherd hinaus mußten die unausbleiblichen Folgen sein.

Dank des rechtzeitigen Eingreifens des Betriebsführers und des Personals, welche die Motoren zu den Kompressoren und die Gasableitung der Gasbehälter sofort abstellten, ist die eigentliche Fabrikationsanlage bis auf Gebäudeschäden erhalten geblieben. Dagegen sind die Räume des Füllwerkes und die Lagerräume mit ihrem großen Flaschenpark durch das Feuer vernichtet worden.

Es werden umfassende Vorkehrungen getroffen, einem ähnlichen Unglücksfall in Zukunft vorzubeugen, der hier nur einen solchen Umfang annehmen konnte, weil die Berieselungsanlage vernichtet wurde und eine andere Löschnmöglichkeit nicht sofort vorhanden war.

Das Vertrauen auf die Sicherheit der im Verkehr befindlichen Stahlflaschen mit gelöstem Acetylen wird durch das Brandunglück natürlich in keiner Weise berührt oder gar erschüttert. Beides hat miteinander nichts zu tun. Die Sicherheit dieser Flaschen ist nach wie vor gewährleistet, weil nur solche Flaschen in den Verkehr gebracht werden dürfen, deren „poröse Massen“ (die den stärksten Sicherheitsfaktor darstellen) nach erfolgter Prüfung in der Chemisch-Technischen Reichsanstalt vom Ministerium für Handel und Gewerbe im Einvernehmen mit dem Reichsverkehrsministerium zugelassen worden sind. Die Prüfungsbedingungen in Deutschland sind, wie das in Fachkreisen allgemein bekannt ist, schärfer als in allen anderen Ländern. Einzelheiten der Prüfung finden sich in dem

beim Verlag Chemie erschienenen Jahresbericht VI der Chemisch-Technischen Reichsanstalt.

Neben der Prüfung ist eine dauernde amtliche Kontrolle der im Verkehr befindlichen Flaschen vorgesehen. Nach dem Borsigwalder Brande sind Acetylenflaschen mit den verschiedensten porösen Massen, welche schon vorher von amtlichen Stellen wahllos aus den Betrieben entnommen worden waren, in der Reichsanstalt eingehend untersucht und auch dem sogenannten Innenzündungsversuch (Zerlegung des Acetylen mittels Lichtbogenzündung in dem künstlich geschaffenen Hohlraum am Kopf einer normal gefüllten Acetylenflasche) unterworfen worden. Sie haben sich ohne Ausnahme einwandfrei verhalten.

Aus den obigen Darlegungen dürfte hervorgehen, daß die willkürlich und ohne Kenntnis der Zusammenhänge ausgesprengten Gerüchte über das Borsigwalder Brandunglück jeder sicheren Grundlage entbehren. Sie dürfen deshalb keinesfalls als Beweis dafür herangezogen werden, daß die Herstellung des gelösten Acetylen mit besonders großen Gefahren verbunden ist, und daß die Acetylenwerke die Umgebung in weitem Umkreise gefährden. Für diese pessimistische Auffassung liegt nach der ganzen Entwicklung dieser Industrie, welche seit mehr als 25 Jahren in stetem gesunden Vorwärtschreiten begriffen ist, und nach allen bisherigen Erfahrungen, die im In- und Auslande von ernster fachmännischer Seite gemacht worden sind, nicht der geringste Grund vor, auch bietet das Borsigwalder Brandunglück bei richtiger, sachlicher und vorurteilsfreier Betrachtung dafür keine Veranlassung.

[A. 140.]

Konservierungsvermögen, chemischer Nachweis und Pharmakologie der p-Oxybenzoësäureester.

Von Privat-Dozent Dr. TH. SABALITSCHKA, Berlin.

Vorgetragen in der Fachgruppe für gerichtliche, soziale und Lebensmittelchemie auf der 42. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Breslau am 24. Mai 1929.

(Eingeg. 29. Mai 1929.)

Bekanntlich kommt dem Natriumbenzoat im Gegensatz zur Benzoësäure keine konservierende Wirkung zu, und daher wird die konservierende Wirkung der Benzoësäure durch die in den zu konservierenden Materialien enthaltenen, Säure bindenden Substanzen mehr oder weniger herabgesetzt oder aufgehoben. Eine solche Bindung der Benzoësäure und damit einhergehende Abschwächung ihrer Wirkung bewirken nicht nur freie Basen, Carbonate u. dgl., sondern auch die Eiweißstoffe. Daher war nach Konservierungsmitteln zu suchen, deren Wirkung nicht in solchem Maße von der Reaktion und der Zusammensetzung des zu konservierenden Materials abhängig ist wie die der Benzoësäure; diesen Stoffen mußte mindestens dieselbe Wirkung wie der Benzoësäure zukommen, sie mußten auch mindestens ebenso wenig giftig für den Menschen sein wie die Benzoësäure, falls sie für Lebensmittel Anwendung finden sollten. Als solche Konservierungsmittel erwiesen sich verschiedene Ester, so z. B. die Ester der p-Oxybenzoësäure, die neuerdings unter den Namen Nipagin, Nipasol, Nipacombin¹⁾ und Solbro²⁾ in steigendem Maße zur Haltbarmachung der verschiedensten Materialien Verwendung finden. Es sei die Eignung dieser Ester als Konservierungsmittel an einigen Ergebnissen praktischer Kon-

servierungsversuche gezeigt; die mikrobiologischen, chemischen und physikalisch-chemischen Untersuchungen, welche die Wirkung dieser neuen Konservierungsmittel darstellen und sie erklären sollten, sind bereits an anderen Stellen mitgeteilt³⁾; bei der letzten Hauptversammlung unseres Vereins wurde in der Fachgruppe für medizinisch-pharmazeutische Chemie über die Beziehung zwischen der chemischen Konstitution solcher Ester und ihrer Wirkung auf Mikroorganismen berichtet⁴⁾.

In der Tabelle sind die zur Konservierung der verschiedenen Materialien benötigten Prozentkonzentrationen der Ester angegeben, zum Vergleich die jeweils benötigten Konzentrationen der Benzoësäure, soweit diese gleichzeitig festgestellt sind. Die Angaben entstammen zum größten Teil bereits von anderer Seite oder von uns veröffentlichten Versuchen, zum kleineren Teil noch nicht veröffentlichten eigenen Versuchen.

Wir sehen, daß Gelatine-Gallerten durch einen Zusatz von 0,1% Benzoësäure noch nicht genügend konserviert werden, wohl aber je nach der Gelatinesorte bereits durch einen Zusatz von 0,03 bis 0,085% Methyl-ester der p-Oxybenzoësäure; dementsprechend genügte zur Konservierung photographischer Gelatine ein Zu-

¹⁾ Apoth.-Ztg. 43, 670 [1928]; Arch. Pharmaz. 267 u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 39, 272 [1929].

²⁾ Ztschr. angew. Chem. 41, 621 [1928]; Pharmac. Acta Helv. 3, 103 [1928].

¹⁾ Hersteller: Nährmittelfabrik J. Penner, Berlin-Schöneberg.

²⁾ Hersteller: I. G. Farbenindustrie A.-G.

Nr.	Zu konservierendes Material	Zur Konservierung benötigter Prozentgehalt an			
		Benzoesäure	p-Oxybenzoësäureester Methyl	Äthyl	Propyl
1	Einf. Gelatine-Gall.	>0,1	0,03—0,085		
2	Photogr. Gelatine-Gall.		0,06		
3	Leim (Phenol 1,5)		0,2		
	Leim (Phenol >2,4)		0,3		
4	Carragen-Gall. Tragant-Schleim	>0,15	0,1—0,125		
5	Stärke - Tragant - Gall. in Glycerin, Ungt. Glyc. D. A.-B.		0,15	0,05	
6	Weizenstärk-Kleister			0,08	
7	Malzextrakt (25% Wassergehalt)	>0,15	0,075		
8	10%ige Malzextrakt-lösung			0,04	
9	Bierwürze		0,06		
			0,03		
10	Saure Kirschen, ungezuckert	0,11	0,037	+	0,037
11	Erdbeer-Pulp Stachelbeer-Pulp Himbeer-Pulp Süßkirschen-Mark Johannisbeer-Mark		0,048	+	0,033
12	Apfelmus, ungezuckert		0,08		
13	Pflaumenmus Aprikosenmus	0,1	0,03	+	0,04
14	Pflaumenmus, gezuckert Aprikosenmus	0,1	0,06		
15	Kirschsaft (sauer), roh Himbeersaft Johannisbeersaft	0,1—0,15	0,048	+	0,045 0,033
16	Traubenmost	0,125	0,04	+	0,05
17	Frankf. Apfelwein Stachelbeerwein			0,03	+
18	Neutrale u. saure Sirupe	0,1—0,15	0,025—0,05		0,03
19	Alkalische Sirupe	>0,15	0,075		
20	Margarine a) mit 1% Salz, ohne Milch b) mit 1,8% Salz, mit Milch	0,2	0,125		
21	Schweineschmalz		0,15		
22	Süßholzsaftlösung	>0,2	0,125		0,08
23	Suppositorien (Ol. Cacao + Extraktlösung.)		0,12—1,0		
24	Lebertranemulsion D. A.-B.		0,125		
25	Fettfreie Cremes, Salben u. dergl.		0,05—0,1		
26	Harn	0,3	0,15		
27	Pilz-Demonstrations-Material		0,2		
28	Eingelegte Eier		0,3		
29	Borsäure		1,0		
	Talcum				
30	3%ige Wasserstoff-superoxydlösung		0,1		

Literatur: 1. Th. Sabalitschka u. E. Böhm, Chem.-Ztg. 51, 301 [1927]. — 2. W. Leszynski, Photogr. Industrie 27, 426 [1929]. — 3. Gerngross, Zwangl. Mitt. d. Dtsch. Verb. f. d. Materialprüfung. d. Technik 1927, Nr. 7, S. 69. — 4. Th. Sabalitschka u. E. Böhm, Apoth.-Ztg. 41, 635 [1926]. — 5. E. Böhm u. H. Jeglinski, Pharmaz. Ztg. 73, 480 [1928]. — 7. Siehe 5. — 11. H. Serger, Konserven-Ind. 16, 94 [1929]. — 15. Siehe 11. — 18. Th. Sabalitschka u. E. Böhm, Pharmaz. Ztg. 71, 496 [1926], und E. Böhm u. H. Jeglinski, ebenda 73, 480 [1928]. — 19. Siehe 18, Th. Sab. — 22. Siehe 18, E. Böhm. — 23. H. Eschenbrenner, Pharmaz. Ztg. 72, 469 [1927]. — 25. J. Augustin, Dtsch. Parfümerieztg. 15, 147 [1929]. — 26. G. Tellera, Boll. chim. farmac. 67, 577 [1928], und G. Tellera, Pharmaz. Ztg. 74, 366 [1929]. — 27. Bodinu, Ztschr. Pilzkunde 6, 94 [1927]. — 28. Th. Sabalitschka, Apoth.-Ztg. 43, 670 [1928].

satz von 0,06% Ester. Beim Leim sind zum Vergleich Phenol-Konzentrationen herangezogen; hier übertrifft ein Zusatz von 0,3% Methylester in der Wirkung einen Zusatz von 2,4% Phenol. Bei den pflanzlichen Gallerten und Schleimen ist das Verhältnis der Wirkungen von Benzoesäure und Methylester ähnlich wie bei der Gelatine-Gallerte, nur werden hier etwas größere Mengen beider Konservierungsmittel benötigt. Bei dem sehr leicht von Mikroorganismen zersetzt werdenden Unguentum Glycerini des D. A.-B. 6, einer Stärke-Tragant-Gallerte in Glycerin, sehen wir die Wirkungssteigerung mit dem Ansteigen der in den Ester eingeführten Alkylgruppe; vom Propylester genügt schon ein Drittel der Konzentration des Methylesters. Schwer haltbar zu machen sind die gewöhnlichen Stärkekleister. Hier treten als Zersetzer nicht nur Schimmelpilze und Bakterien, sondern auch Hefen auf, und daher ist die Anwendung des Propylesters vorzuziehen, der gerade auf Hefen eine starke Wirkung ausübt, während der Methylester ein Spezifikum gegen die Schimmelpilze ist. Bei Kleister setzen wir in der Praxis nicht die Ester als solche zu, sondern ihre leichtlöslichen Natriumverbindungen, die entstehen durch Ersatz des Wasserstoffs der Hydroxylgruppe durch Natrium. Bei konzentriertem Malzextrakt wirkt der Methylester mehr als zweimal so stark wie die Benzoesäure; bei der Malzextraktlösung, die besonders leicht von Hefen befallen wird, wird durch 0,04% Propylester Haltbarkeit erzielt. Ähnliche Konzentrationen schützen Bierwürze vor Zersetzung, bei welcher sowohl der Methylester allein wie auch eine Mischung desselben mit Propylester sich bewährte. Ungezuckerte saure Kirschen werden gegen Schimmelbefall und gegen Gärung geschützt durch einen Zusatz von 0,11% Benzoesäure oder durch einen Zusatz von 0,074% einer Mischung des Methyl- und Propylesters. Auch bei den Früchten und den daraus hergestellten Pulpen, Rohsäften u. dgl. werden in der Praxis der leichten Löslichkeit wegen die Natriumverbindungen der Ester benutzt, wie ja auch das Natriumbenzoat. Die natürlichen Säuren dieser Materialien setzen die Ester und die Benzoesäuren in Freiheit. Die in der Tabelle angegebenen Zahlen beziehen sich immer auf die freien Ester und die freie Benzoesäure, die zugehörigen Zahlenwerte für die Natriumverbindungen sind entsprechend höher. Pulp und Mark verschiedener Früchte, ebenso Apfelmus, schützt ein Zusatz von 0,08% einer Mischung von Methyl- und Propylester oder auch vom Methylester allein vor Zersetzung. Bei ungezuckertem und gezuckertem Pflaumen- und Aprikosenmus sehen wir wieder die Überlegenheit der Ester gegenüber Benzoesäure, ebenso bei den rohen Fruchtsäften. Bei letzteren übt ein Zusatz von 0,045% Propylester oder 0,08% eines Gemisches von Methyl- und Propylester dieselbe Wirkung aus wie ein Zusatz von 0,1 bis 0,15% Benzoesäure. Traubenmost wird genügend konserviert durch Zusatz von 0,09% Methyl-Propylester-Mischung. Frankfurter Apfelwein und Stachelbeerwein durch einen Zusatz von 0,07% Äthyl-Propylester-Mischung. Um die Wirkung der Ester auf Sirupe zu studieren, benutzten wir die in den Apotheken gebräuchlichen Sirupe, da diese besonders leicht von Schimmelpilzen befallen werden; wegen des hohen Zuckergehaltes findet eine Gärung hier nicht statt. Hier erwiesen sich die Ester der Benzoesäure drei- bis fünfmal überlegen. Zur Haltbarmachung von Margarine wird ebenfalls weniger Methylester benötigt als Benzoesäure. Die hier angegebenen Konzentrationen von Benzoesäure und Ester verhinderten eine Veränderung des Aussehens, Geruches und Geschmackes der Margarine.

während acht Wochen beim Aufbewahren in Zimmertemperatur. Die Haltbarmachung von Schweineschmalz hat erhebliche Bedeutung bei dessen Verwendung in der Pharmazie bei der Herstellung von Salben. Wenn man auch gerade das Schweineschmalz als ideale Fettgrundlage für Salben ansieht, ist man doch von dessen Anwendung mit Rücksicht auf seine geringe Haltbarkeit mehr und mehr abgekommen. Nur noch die Jodkalisalbe und wenige andere Salben werden aus Schweineschmalz bereitet. Man hat versucht, durch Schmelzen von Schweineschmalz mit 2% Benzoe die Haltbarkeit zu bessern, leider mit recht wenig Erfolg. Ein Zusatz von 0,15% Methylester schützte das Schweineschmalz während vier Monaten bei Zimmertemperatur vor dem Ranzigwerden. Bei den ebenfalls in den Apotheken vorhandenen Süßholzsaftlösungen bewährten sich die Ester auch besser als die Benzoesäure. Die stärkste Wirkung zeigte hier wieder der Propylester. Man versuchte auch, die Ester zur Konservierung anderer pharmazeutischer Präparate nutzbar zu machen, so von Suppositorien und von Lebertranemulsion. Suppositorien, die Pflanzenextrakte enthalten, werden sehr leicht von Mikroorganismen befallen und zersetzt. Bei den fetthaltigen Materialien, so der Margarine, dem Schweineschmalz, den Suppositorien und der Ölemulsion sind höhere Durchschnittskonzentrationen notwendig, als bei fettfreien Materialien. Die Ester, ebenso auch die Benzoesäure, reichern sich nach dem Nernstischen Verteilungssatz in der Ölphase an, wodurch ihre Konzentration in der wässrigen Phase herabgesetzt wird. Diese Erscheinung macht sich besonders bei den Suppositorien bemerkbar, für welche je nach ihrer Zusammensetzung die zur Konservierung notwendige Konzentration, berechnet auf die Gesamtmasse, 0,12 bis 1,0% beträgt. Das Schimmeln fettfreier Cremes und ähnlicher Kosmetika, deren Grundlage z. B. Tegin oder Polydin ist, verhindert ein Zusatz von 0,05 bis 0,1% Methylester. Auch zur Haltbarmachung des zu analysierenden Harns, ferner zur Konservierung von Pilzdemontationsmaterial in Schulen u. dgl. verwendete man Methylester mit Erfolg. Dem Harn setzt man 0,15% Methylester zu, die frischen Pilze gibt man in eine 0,2% Ester enthaltende wässrige Lösung. Eier halten sich vier bis fünf Monate frisch, wenn man sie in eine wässrige Lösung von 0,3% Methylester einlegt; zur Herstellung dieser Lösung dient eine aus einem Teil Ester und neun Teilen Zucker bereitete Schmelze, da in dieser Form der Ester sich in heißem und auch in kaltem Wasser leichter löst. Geschmacklich stört nach den im Milchwirtschaftlichen Institut der Landwirtschaftskammer für die Provinz Brandenburg und für Berlin ausgeführten Versuchen dieses Einlegeverfahrens in keiner Weise, auch verliert die Eischale im Gegensatz zu den anderen Einlegeverfahren nicht ihre Porosität, die Eier platzen also nicht beim Kochen. Bemerkenswert ist noch der Einfluß der Ester auf die unter 29 und 30 genannten Materialien. Die häufig als Desinfizient, so z. B. für die Hände des Operateurs oder zur Bestreuung von Wunden benutzte Borsäure hat nur eine sehr geringe Wirkung auf Mikroorganismen; die in Borsäurepulver gelangenden Keime gehen nicht zugrunde. Trägt man etwas gewöhnliches Borsäurepulver in Nährmedien ein, so kann man dort die Entwicklung von den mit der Borsäure eingetragenen Mikroorganismen feststellen. Wir fanden z. B. Penicillium, Aspergillus, Mucor und Torulahefe. Verteilt man aber in der Borsäure 1% Methylester in geeigneter Weise fein, so gehen die in der Borsäure vorhandenen oder dorthin gelangenden

Keime zugrunde, und man kann dann eine Entwicklung von Mikroorganismen beim Eintragen der Borsäure in Nährmedien nicht mehr beobachten. Wie Borsäure, so kann man auch Talcum steril halten. Der Gehalt der 3%igen Wasserstoffsuperoxydösung nimmt bekanntlich sehr rasch ab. Zur Verhinderung dieser Abnahme sind verschiedene Zusätze empfohlen oder durch Patent geschützt; am brauchbarsten erwies sich von diesen Zusätzen bei unseren Versuchen ein solcher von 0,1% Acetanilid. In gleicher Weise konnte durch einen Zusatz von 0,1% Methylester der Gehalt von 3% Wasserstoffsuperoxyd zwei Jahre hindurch bei Zimmertemperatur unverändert gehalten werden, während der Gehalt dieser Lösung ohne Zusatz eines Konservierungsmittels auf Null sank. Damit soll nicht gesagt sein, daß hier der Ester eine entwicklungsverhindernde Wirkung auf Wasserstoffsuperoxyd zersetzen Mikroorganismen ausübt, er kann sich auch als sogenannter negativer Katalysator betätigen.

Diese Ester sind der Benzoesäure oder der Salicylsäure nicht nur bezüglich der Wirkung überlegen, sondern auch in anderer Beziehung. Im Gegensatz zu den Säuren verursachen sie keine Trübungen und Ausflockungen in Eiweiß enthaltenden Materialien. Wie wenig die Ester die Konsistenz von Gelatinegallerten beeinflussen, zeigen unter anderem die Versuche von W. Leszynski⁵⁾ mit photographischer Gelatine. Es war kein Unterschied in den photographischen Eigenschaften der sogar mit 0,2%, also mit einer die konservierende Konzentration weit überschreitenden Menge versetzten Emulsion und der Emulsion ohne Zusatz festzustellen, auch bei der Badsensibilisierung sowohl mit basischen, wie mit sauren Farbstoffen war der Zusatz von 0,2% Ester ohne störenden Einfluß. Nicht nur Gallerten werden durch Säuren getrübt, sondern auch z. B. Apfelwein. Die Säuren verändern ferner die Farbe von Fruchtsäften, auch das Pflaumenmus wurde bei Zusatz von Benzoesäure durch Verfärbung unansehnlich. Benzoesäure schmeckt auch bei Zusatz von 0,1%, also in der mindestnotwendigen Konzentration meist bereits störend und unangenehm kratzend durch. Je länger z. B. das Pflaumenmus oder die sauren Kirschen standen, desto mehr trat dieser unangenehme Geschmack hervor. Selbst bei der Konservierung von Kleister ist nicht nur auf die konservierende Wirkung des anzuwendenden Stoffes Rücksicht zu nehmen, sondern auch auf seine übrigen Eigenschaften. So mußte ein großer Posten Papierbeutel, die für Lebensmittel bestimmt waren, beanstandet werden; sie waren mit einem Kleister geklebt, der ein geruchlich störendes Konservierungsmittel, wahrscheinlich Cresol, enthielt. Die Beutel rochen zwar für den Chemiker kaum, wohl aber störte das Publikum der Geruch derartig, daß es die Abnahme der darin verpackten Lebensmittel ablehnte. Solche geschmacklichen oder geruchlichen Störungen sind bei der Verwendung der Ester der p-Oxybenzoësäure kaum zu befürchten. Bei manchen Materialien, so besonders den pharmazeutischen und kosmetischen, stört auch die Reaktion der Säuren, man benötigt als Konservierungsmittel möglichst neutrale Stoffe, als welche die Ester gelten können.

Zum Nachweis der Ester der p-Oxybenzoësäure kann die Färbung mit Eisenchlorid, mit Millons Reagens und mit Nickels Reagens dienen. Zur Ausführung der Eisenchloridreaktion benutzt man eine möglichst konzentrierte wässrige Lösung der Ester, vom Methylester genügt eine solche von ungefähr 0,1%. Gibt man zu 10 ccm dieser Lösung einen Tropfen offizineller Eisen-

⁵⁾ Photogr. Industrie 27, 426 [1929].

chloridiösung, so erhält man eine nicht intensive, rötlich-violette Färbung; auf Zusatz von weiteren zwei Tropfen offizieller Eisenchloridiösung verschwindet diese Färbung wieder, es tritt jetzt die Ferriion-Brauniärbung ein. Dadurch unterscheidet sich der Ester von der Salicylsäure, bei der die intensive blauviolette Färbung unter diesen Bedingungen bestehen bleibt. F. Weiß⁶⁾ benutzte zum Nachweis der Ester Millons Reagens. Man versetzt die als p-Oxybenzoësäureester zu charakterisierende Substanz mit einigen Tropfen Millons Reagens, bei Gegenwart der Ester soll innerhalb 15 Minuten eine Rotfärbung auftreten. Wir erwärmen bei Benutzung des Millons Reagens auf oder im Wasserbade, um den Eintritt der Rotfärbung auch bei Anwesenheit sehr geringer Estermengen eher zu erreichen, und bekommen so noch Rottärbung mit 1 ccm Millons Reagens und 2 ccm wässriger Lösung von 0,00015% Estergehalt. Für Nickels Reagens, das speziell zum Nachweis von Vanillin dient, geben H. Kreis und J. Studinger⁷⁾ folgende Zusammensetzung an: 7 g Sublimat und 4,4 g Kaliumnitrit werden in 100 ccm Wasser gelöst, von dem in geringer Menge sich bildenden braunen Niederschlag wird abfiltriert. Dieses Reagens mischt man mit gleichen Teilen wässriger Esterlösung oder man gibt 1 ccm zu dem trockenen Ester und erhitzt im Wasserbad 15 Minuten. Der Ester gibt sich durch allmählichen Eintritt einer Rottärbung zu erkennen. Die Färbung tritt noch ein bei Anwendung einer 0,0015% Ester enthaltenden wässrigen Lösung. Dieselbe oder ähnliche Färbungen geben aber auch andere phenolische Hydroxylgruppen enthaltende Stoffe, so auch Vanillin. Die Esterfärbung und die Vanillintärbung mit Nickels Reagens kann man unterscheiden durch ihr verschiedenes Verhalten gegenüber Äther. Schüttelt man bei der Esterfärbung die wässrige Lösung mit Äther aus, so färbt sich dieser rotviolett, die wässrige Lösung wird braungelb, bei älterem Ausathern fast farblos. Beim Ausathern der Vanillinfärbung färbt sich der Äther blauviolett und bleibt die wässrige Lösung kirschrot. Beim Nachweis der Ester in Lebensmitteln und dgl. ist zu berücksichtigen, daß Eiweißstoffe mit Millons Reagens ähnliche Färbungen geben, daß die als Ester zu identifizierende Substanz gut zu reinigen ist. Ich möchte nur auf die dafür von F. Weiß angegebenen Methoden verweisen, ebenso auf die dort beschriebenen Verfahren zur Bestimmung der Ester.

Bei Verwendung eines Stoffes zur Konservierung von Lebensmitteln und pharmazeutischen Präparaten ist auch seine Wirkung auf den Menschen zu berücksichtigen. Schon seit längerer Zeit ist von G. Jo-

⁶⁾ Ztschr. Unters. Lebensmittel 55, 24 [1928].

⁷⁾ Mitt. aus d. Gebiete d. Lebensmittelunters. u. Hyg. 18, 333.

achimoglu durch Versuche an Tier und Menschen festgestellt, daß die tägliche Einnahme von 1 bis 2 g Ester, monatelang durchgeführt, beim Menschen nicht die geringste Schädigung bewirkt; Versuche in der Hamburger Augenpoliklinik⁸⁾ ergaben, daß Einträufelungen von 0,1%iger Methylesterlösung ins Auge dort keinerlei Reizerscheinungen bewirken. Neuerdings studierte Schübel eingehend die Pharmakologie der Ester. Da er selbst darüber ausführlich berichtet, sei hier nur das Ergebnis seiner Versuche mitgeteilt. Es wirken beim Hund vom Methylester 2 bis 3 g pro Kilogramm Körpergewicht toxisch, 3 g pro Kilogramm Körpergewicht tödlich, vom Athylester 4 g pro Kilogramm toxisch und 5 g tödlich, vom Propylester 3 bis 4 g toxisch und 6 tödlich. Wenn man bedenkt, daß von der allgemein als praktisch ungiftig angesehenen Benzoësäure unter denselben Bedingungen 1 g toxisch und 2 g tödlich wirken, erkennt man die Unschädlichkeit der Ester bei ihrer Verwendung als Konservierungsmittel für Lebensmittel und dgl. Die Ester sind noch weniger giftig als die Benzoësäure, dieser somit auch hier überlegen. In Nr. 18 der Tabelle sind für dasselbe Material die zur sicheren Haltbarmachung benötigten Konzentrationen für die Benzoësäure, den Methylester und den Athylester der p-Oxybenzoësäure angegeben. Unter Berücksichtigung der konservierenden Konzentration und der toxischen Dosis ergibt sich hier gegenüber der Benzoësäure eine achtfache Überlegenheit des Methylesters, eine 17fache Überlegenheit des Athylesters:

Benzoësäure	1 : 0,125	8	1
p-Oxybenzoësäuremethylester . .	2,5 : 0,0375	67	8
p-Oxybenzoësäureäthylester . .	4 : 0,03	133	17

Mit dem Ansteigen der Alkylgruppe nimmt diese Überlegenheit noch weiter zu. So ergab sich z. B. unter Berücksichtigung der entwicklungsverhindernden Mindestkonzentration bei *Staphylococcus* und der pharmakologischen Wirkung eine 14fache Überlegenheit des Athylesters und eine 35fache des Propylesters über die Benzoësäure⁹⁾.

So dürften die Ester der p-Oxybenzoësäure in der Haltbarmachung der verschiedensten Materialien gegenüber den bisher benutzten Konservierungsmitteln mehrere Vorteile bieten. Für die Konservierung von Lebensmitteln ist von besonderer Bedeutung, daß die Ester gegen die Zersetzer der Lebensmittel zwar stärker wirken als die Benzoësäure, für den Menschen aber noch weniger schädlich als die Benzoësäure sind.

[A. 92.]

⁸⁾ Vgl. H. Eschenbrenner, Pharmaz. Ztg. 72, 470 [1927].

⁹⁾ Arch. Pharmaz. 267 u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 39, 290 [1929].

Beiträge zur Kenntnis der Bleicherdentone.

Von Dr. O. ECKART, Hcufeld.

(Eingeg. 12. Mai 1929.)

Die immer größere Entwicklung der Bleicherde-industrie und der dadurch gesteigerte Abbau des Rohproduktes macht es wünschenswert, nähere Aufklärung über die Rohtone zu erhalten. Vor allem geht heute das Bestreben dahin, analytische Untersuchungsmethoden ausfindig zu machen, welche Schlüsse auf die Brauchbarkeit eines Tones für die Bleicherdeherstellung zulassen.

Bis jetzt ist man zur Ermittlung der Verwendbarkeit eines Tones für obengenannte Industrie auf eine reine empirische Probiererei angewiesen. Zu diesem Zwecke werden die Rohtone getrocknet, zerkleinert und Ent-

färbungsversuche angestellt. Die erzielte Entfärbung wird mit der Bleichwirkung einer als gut bekannten Fullererde verglichen.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Suche nach geeignetem Rohmaterial für chemisch aktivierte Bleicherden. Hier wird der Rohton einer Kochung mit Salzsäure unterworfen, welche genau so, wie sie in der Praxis dieser Industrie üblich ist, durchgeführt wird. Das aufgeschlossene Produkt wird dann auf seine entfärbende Wirkung Fetten und Ölen gegenüber geprüft, und die erhaltene Wirkung mit der Entfärbungskraft