

I.

Aus dem chemischen Laboratorium des Kaiserlichen Instituts
für experimentelle Medicin in Petersburg.

Ueber die chemische Zusammensetzung des russischen Nadelholztheers und seine desinficirenden Eigenschaften.

Von

M. Nencki und N. Sieber.

Die nächste Veranlassung zu der nachfolgenden Untersuchung war die im vorigen Jahre zuerst am kaspischen Meere aufgetretene Choleraepidemie, die sich dann bald über ganz Russland und hernach über Westeuropa ausbreitete. Ein Mangel an den üblichen Desinfectionsmitteln war zu befürchten und es wurde an unser Institut die Aufforderung gestellt, ein womöglich Jedermann zugängliches und die Cholerabakterien sicher tödtendes Mittel zu finden. Nach manchen Ueberlegungen, wobei namentlich die Verschiedenartigkeit der einzelnen Provinzen des grossen Reiches zu berücksichtigen war — so ist für das Königreich Polen mit seinen mannigfaltigen Producten der chemischen Industrie und grossen Kalklagern die Sachlage eine ganz andere, als z. B. für den Norden oder Osten Russlands —, glaubten wir für die meisten Provinzen Russlands den Holztheer als das geeignetste und Jedermann bekannte Landesproduct empfehlen zu können. Zerstreute und gelegentliche Angaben über die antiseptische Wirkung des Holztheers, allerdings ohne nähere Bezeichnung der Herkunft desselben, waren schon in der Literatur vorhanden. So erwähnt R. Koch ¹⁾, dass Holztheer selbst nach 20 tägiger Einwirkung Milzbrandsporen nicht tödtet. Woron z off, Kolessnikow und Winograd off ²⁾ geben an, dass in einzelnen Fällen Milzbrandsporen durch Holztheer abgetödtet werden, in anderen aber nicht. Die Her-

1) Ueber Desinfection. Mittheilungen aus d. Kaiserl. Gesundheitsamte. Bd. I. 1881. S. 234.

2) Russkaja Medicina 1886. Nr. 3 u. 32. Ref. in Centralblatt f. Bacteriol. Bd. II. 1887. Nr. 21. S. 641.

kunft und die Zusammensetzung des Theers ist auch hier nicht berücksichtigt. In seiner Arbeit über Kalkdesinfection hebt J. Jäger¹⁾ hervor, dass der Holztheer stärker antiseptisch sei, als der Steinkohlentheer.

Bei der Prüfung der antiseptischen Wirkung des Holztheers fanden wir bald, dass die desinficirende Kraft je nach der Provenienz und nach der Theersorte eine sehr wechselnde war. Nicht allein der Buchen-, Birken-, Espen- und Fichtentheer, sondern auch z. B. die aus verschiedenen Quellen bezogenen Fichtentheere waren in ihrer desinficirenden Wirkung sehr verschieden. Es war klar, dass diese so verschiedene Wirkung auf die Bacterien von der verschiedenen physikalischen und chemischen Beschaffenheit des Theeres, die schon bei oberflächlicher Betrachtung auffällig ist, abhängig sein musste. Die ausführlichsten Untersuchungen bezüglich der chemischen Zusammensetzung besitzen wir über den Buchenholztheer. Aus den Arbeiten von Reichenbach, Marasse, A. W. Hoffmann, F. Tiemann und Anderen ist es bekannt, dass darin von den als antiseptisch in Betracht kommenden Stoffen in geringen Mengen Phenol und Kresol, hauptsächlich Guajacol und Kreosol, sodann in den zwischen 240 und 290° siedenden Antheilen die Dimethyläther des Pyrogallols, des Methyl- und Propylpyrogallols enthalten sind. In einer vor Kurzem publicirten Untersuchung über die Phenole des Birkenholztheers giebt Max Pfränger²⁾ als Hauptbestandtheil des Birkenholz-Kreosots das Guajacol und Kreosol an, dann folgt quantitativ absteigend Kresol und Xylenol, während Phenol nur vermuthet werden kann. Nur über die Zusammensetzung des Nadelholztheers konnten wir in der neueren Literatur keine Angaben finden. In Russland kommen im Handel hauptsächlich zwei Holztheerarten vor. Es sind dies der Birkentheer, bekannt durch seine Verwendung bei der Juchtenlederfabrikation, und zweitens der Nadelholztheer, der aus verschiedenen Pinusarten, vorzüglich aber aus der Kiefer (*Pinus silvestris*) bereitet wird. Daher auch der russische Name Sosnowyj deget (Sosna = die Kiefer).

In Centralrussland wird in geringer Menge auch der Espentheer (Osinowj deget) von *Populus tremula* fabricirt. Durch die Freundlichkeit des Herrn Provisors Bormann erhielten wir aus Nischni-Nowgorod ein Muster dieses Theers. Die übersandte Probe von

1) Untersuchungen ü. d. Wirksamk. versch. chem. Desinfectionsmittel bei kurzdauernd. Einwirkung auf Infectionsstoffe. Bericht aus d. Kaiserl. Gesundheitsamte, Bd. V. S. 247—293.

2) Archiv der Pharmacie. Bd. 228. Jahrg. 1890. S. 701.

eigenthümlichem specifischem Geruch war stark sauer. Der Säuregrad auf Essigsäure bezogen war = 10,3 Proc. Ueber seine antiseptische Wirkung wird weiter unten berichtet; seine chemische Zusammensetzung werden wir später beschreiben.

Da der Nadelholztheer stärkere desinficirende Eigenschaften als der Birkentheer hat, überdies auch bedeutend billiger und für die Länge für den Geruchssinn nicht so lästig als der Birkentheer ist, so verdiente er für die Desinfectionspraxis unbedingt den Vorzug. Unsere Aufgabe war daher, die chemische Zusammensetzung der verschiedenen in Russland vorkommenden Sorten des Fichtentheers zu untersuchen, ihre desinficirende Kraft zu ermitteln und schliesslich einfache Methoden zu finden, um rasch den echten Fichtentheer von anderen Theerarten, sowie die guten von weniger brauchbaren oder gefälschten Sorten zu unterscheiden. Wir bezogen anfangs von einem Petersburger Theerhändler Chrienow, später durch den Grosshändler Herrn Hans Olsen aus verschiedenen Gegenden Russlands feinere und billigere Sorten garantirt echten Fichtentheers. Von den eingegangenen Mustern haben wir sechs Sorten genauer untersucht und geben hier eine tabellarische Uebersicht über ihre Eigenschaften und Zusammensetzung (siehe nebenstehende Tabelle).

Wie man sieht, variirt der Fichtentheer in Bezug auf den Gehalt an Phenolen und Säuren sehr bedeutend.

Vergleichende Tabelle über die Zusammensetzung 6 verschiedener Fichtentheersorten.

Benennung der Proben des Fichtentheers	spec. Gewicht	Löslichkeit in						Menge des Destillats in %	Menge d. Kohlenwasserstoffe in %	Gesamtmenge d. Phenole in %	Menge d. Phenole in % u. nach dem Siedepunkte						Säuremenge in % auf Essigsäure bezogen	
		Alkohol absolut	Aether	Aceton	Chloroform	Benzol	Petroläther				bis 200°	200—215°	215—225°	225—240°	240—260°	260—280°		280—300°
1. Olsen A.	1,0848	leicht löslich	löslich	leicht löslich	leicht löslich	löslich	wenig löslich	62,1	20,7	15,9	6,266	1,200	2,666	3,866	3,666	2,066	1,866	4,99
2. = B.	1,0509	leicht löslich	löslich	leicht löslich	leicht löslich	löslich	wenig löslich	56,8	22,8	14,6	0,800	0,266	1,800	3,066	3,333	3,000	2,400	3,67
3. = C.	1,1540	leicht löslich	löslich	leicht löslich	leicht löslich	löslich	wenig löslich	61,3	26,3	12,4	0,933	0,026	2,000	3,133	3,066	2,066	0,933	3,08
4. v. Chrienow	1,0570	leicht löslich	löslich	leicht löslich	leicht löslich	löslich	wenig löslich	39,2	24,5	8,8	0,350	1,180	1,907	2,214	1,650	1,086	0,464	2,32
5. aus Archangelsk	1,0788	leicht löslich	löslich	leicht löslich	leicht löslich	löslich	wenig löslich	66,8	25,8	15,2	1,320	1,540	2,310	1,540	1,440	2,640	4,370	3,23
6. aus Finnland	1,2458	leicht löslich	löslich	leicht löslich	leicht löslich	löslich	wenig löslich	35,2	1,02	2,33	—	205—215° 0,600	0,700	0,540	0,216	260—270° 0,108	—	15,18

Am stärksten desinficirend erwiesen sich die unter 1 und 4 angeführten Marken. Ganz schwach desinficirend waren die Marken 3 und 5. Es waren dies dicke, stark mit Krystallen durchsetzte, halbfeste Massen. Die Marke Nr. 6, obgleich wenig Phenol enthaltend, war ziemlich antiseptisch, offenbar wegen des hohen Gehalts an Essigsäure. Durch Bestimmung des Phenol- und Säuregehaltes in Verbindung mit einigen äusserlich schon leicht kenntlichen Eigenschaften kann man übrigens bald ein annähernd richtiges Urtheil über die desinficirende Kraft einer Theersorte haben; allerdings kann das Endurtheil erst nach bacteriologischer Prüfung gefällt werden.

Ein für Desinfectionszwecke geeigneter Nadelholztheer ist syrupig, dickflüssig, jedoch nicht zähe oder halbfest, von saurer Reaction, in dünner Schicht von rothbrauner Farbe. Der Säuregrad beträgt zwischen 2—5 Proc., das specifische Gewicht 1,057—1,085. Zäher, dickflüssiger Theer, welcher suspendirte Krystalle (Pimarsäure) enthält, erwies sich für die Desinfectionszwecke als ungeeignet. Echter, guter Fichtentheer, mit Wasser vermengt, sinkt darin unter, und höchstens eine dünne Schicht bleibt auf dem Wasser schwimmen; ähnlich verhält sich der Espentheer. Dadurch, sowie durch den Geruch unterscheidet sich wesentlich der Fichten- von dem Birkentheer. Der letztere mit Wasser vermischt sinkt nicht unter, sondern schwimmt auf dem Wasser. Beimengungen von Kohlenwasserstoffen oder Naphta zum Fichtentheer können auf diese Weise leicht erkannt werden. Ein damit verunreinigter Fichtentheer sinkt nicht ganz im Wasser unter, sondern ein Theil schwimmt an der Oberfläche.

Der Phenolgehalt im Holztheer wird am besten so bestimmt, dass der Theer destillirt wird, bis die Temperatur des Destillates etwa 300° beträgt. Das Destillat wird zunächst zur Entfernung der Säuren mit Soda ausgeschüttelt. Der in Soda unlösliche Theil des Destillates wird mit 20 proc. Kali oder Natronlauge geschüttelt, die in Kali gelösten Phenole von den Kohlenwasserstoffen durch Scheidetrichter getrennt und als „Rohphenol“ gewogen. Die von Koppeschaar zur Bestimmung der Phenole im Steinkohlentheer empfohlene Titration mit Brom ist hier nicht geeignet, da der Fichtentheer keine Phenole im strengeren Sinne des Wortes, sondern nur Guajacol und dessen Homologe enthält.

I. Die Phenole des Fichtentheers.

Nach einigen Vorversuchen haben wir ca. 40 Kilo von dem Kaufmann Chrienow bezogenen Fichtentheers, welcher sich als stark desinficirend erwies, auf folgende Weise verarbeitet.

Der Theer wurde in Portionen von 1—2 Kilo aus Glasretorten destillirt. Anfangs ging Wasser, alsdann ein Gemisch von Säuren, Phenolen und indifferenten Oelen, die sich in Kali nicht lösten, über. Die Destillation wurde so lange fortgesetzt, bis der allmählich steigende Quecksilberfaden die Temperatur des Destillates von 290—300° zeigte. Wir beobachteten constant, dass, sobald die Temperatur 250° und darüber erreichte, allmählich von Neuem Wasser überdestillirte, offenbar als Spaltungsproduct des Retorteninhalts infolge der höheren Hitze. Die Menge des Destillates, wie aus der Tabelle ersichtlich, schwankte je nach der Theersorte zwischen 35 bis 66 Proc. Das Destillat wurde zur Entfernung der Säuren mit Sodalösung geschüttelt, diese wurde getrennt, eingedampft und für sich später verarbeitet. Das entsäuerte Destillat wurde nun mit dem gleichen Volumen 20 proc. Kalilauge versetzt, stark geschüttelt und der Ruhe überlassen. Es schieden sich dabei zwei Schichten ab: die obere war klar und gelblich, enthielt Kohlenwasserstoffe und indifferente Oele, die untere war rothbraun und enthielt die Phenole gelöst. Die Phenolate wurden getrennt und mit einem Ueberschuss von verdünnter Salzsäure zersetzt — die Phenole setzen sich als braune Schicht oben ab. Sie wurden getrennt und zur Entfernung der anhaftenden Salzsäure mit Sodalösung und hernach mit Wasser gewaschen und dann überdestillirt. Beim Destilliren hinterblieb nur ein geringer pechartiger Rückstand. Den erhaltenen Phenolen war nur wenig in Kalilauge Unlösliches beigemengt. Zur Entfernung desselben wurden sie abermals in Kalilauge gelöst, mit Salzsäure gefällt, gewaschen und zum Schluss über entwässertem Kupfersulfat getrocknet und fractionirt. Ein häufig wiederholtes Fractioniren hatte keinen Zweck, da das Thermometer nie bei einer bestimmten Temperatur stehen blieb, sondern allmählich in die Höhe stieg. Bei zwei verschiedenen Proben von Chrienow'schem Theer war die Menge der Fractionen folgende:

	I	II	
von 165—200°	0,554 Proc.	0,350 Proc.	vom Gewicht des angewandten Theers.
= 200—215°	1,091 =	1,180 =	
= 215—225°	1,798 =	1,907 =	
= 225—240°	2,083 =	2,214 =	
= 240—260°	1,234 =	1,650 =	
= 260—270°	0,426 =		
= 270—280 ¹⁾		1,086 =	
= 280—290°		0,464 =	
	7,15 Proc.	8,85 Proc.	

1) Bei der Probe I wurde der Theer nur so lange destillirt, bis die Temperatur der Dämpfe 270° erreichte.

Die niedrigen Fractionen sind fast farblos und dünnflüssig, die höheren gelblich und dickflüssig, die höchsten hellbraun und fast syrupig. Beim Stehen werden sie rasch dunkel.

Die Fraction 165—200° gab in alkoholischer Lösung mit sehr wenig Eisenchlorid eine blaue Färbung, mit einem Stich ins Grüne, nach Zusatz von einigen Tropfen Sodalösung verschwindet die Färbung, und die Flüssigkeit wird missfarbig. Die Fractionen von 200—260° gaben mit wenig Eisenchlorid eine lebhaft rothviolette Färbung, die sich Tage lang unverändert hielt, mit Sodalösung wurde sie schmutzigg-violett. Die Fractionen von 260—290° gaben mit wenig Eisenchlorid eine grünliche Färbung, die durch Sodazusatz violett wird.

Nachdem auf diese Weise etwa 2 Kilo der Phenole gesammelt worden, versuchten wir ihre Trennung auf folgende Weise: Die über wasserfreiem Kupfersulfat getrockneten Phenole wurden von Neuem der Destillation unterworfen und die erste bis zu 200° übergehende Fraction, in der wir die Anwesenheit von Phenol oder Kresolen erwarten durften, für sich aufgefangen. Ebenso wurde (für sich) die Fraction 200—222°, in welcher wir, und, wie die Untersuchung zeigte, mit Recht, die Gegenwart von Guajacol und Kreosol erwarteten, aufgefangen. Eine dritte Fraction bildeten die zwischen 220—280° siedenden Phenole.

Fraction bis zu 200°.

Diese Fraction war nicht allein bei den Chrienow'schen, sondern bei allen von uns untersuchten Nadelholztheeren relativ die geringste. Wiederholtes Fractioniren ergab keinen constanten Siedepunkt, stets erhielten wir Antheile, welche erst über 200° übergingen. Wir haben daher den niedrigst, zwischen 170—180° siedenden Antheil analysirt und dabei folgende Zahlen erhalten:

- 1) 0,2620 g gaben 0,7520 g CO₂ = 78,29 Proc. C
und 0,2238 g H₂O = 9,49 = H
- 2) 0,2745 g gaben 0,7915 g CO₂ = 78,63 = C
und 0,2379 g H₂O = 9,63 = H

Kresol = C₇H₈O verlangt 77,77 Proc. C; 7,41 Proc. H

Xylenol = C₈H₁₀O = 78,69 = C; 8,2 = H

Wie man sieht, entspricht der gefundene Kohlenstoffgehalt dem Procentgehalt eines Xylenols, dagegen wurde 1 Proc. Wasserstoff mehr, als die Formel C₈H₁₀O verlangt, gefunden. Das analysirte Phenol wurde durch Eisenchlorid grün gefärbt; Sodazusatz machte die Färbung grau, missfarbig. Da, wie die Analyse zeigte, das Phenol keineswegs rein war, so wurde die ganze unterhalb 200° siedende

Fraction in Aether gelöst und mit alkoholischem Kali versetzt. Die Flüssigkeit erstarrte zu einem Krystallbrei von weissen Nadeln. Die Kaliverbindung wurde zuerst mit Alkoholäther, später nur mit Aether nachgewaschen, zwischen Fliesspapier sorgfältig abgepresst und aus dem in wenig Wasser gelösten Kalisalze das Phenol durch Salzsäure abgeschieden. Der Rectification unterworfen ging jetzt der grösste Theil des Phenols bei 200° über und erwies sich seinen Reactionen und Analysen, sowie seiner Pikrinsäureverbindung nach als reines Guajacol. 0,2415 g des pikrinsauren Guajacols, das über SO_4H_2 getrocknet wurde, gaben 0,3934 g CO_2 und 0,0757 g H_2O = 44,43 Proc. C und 3,48 Proc. H. 0,2310 g der Substanz gaben 22,4 ccm N_2 bei 18° und 760 mm Bst. = 12,15 Proc. N.

Die Formel $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{OCH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ verlangt: C 44,18 Proc., H 3,12 Proc., N 11,90 Proc.

Im Laufe dieser Untersuchung hatten wir stets zu thun mit Gemischen von Phenolen oder eigentlich Guajacolen, die durch noch so oft wiederholte fractionirte Destillation von einander nicht zu trennen waren. Wir sahen uns genöthigt, nach neuen Trennungsmethoden zu suchen, um durch Ueberführung der einzelnen Guajacole in feste, krystallinische Verbindungen sie so von einander zu trennen. Die Ueberführung der Guajacole in krystallinische Benzoylverbindung durch Schütteln mit Chlorbenzoyl und Natronlauge gelang uns nur mit Guajacol par excellence.

Vor etwa 15 Jahren machte in unserem Laboratorium in Bern Prof. P. Giacomini die Beobachtung, dass Phenole mit Chloressigsäure und Natronlauge erwärmt sehr beständige krystallinische Verbindungen, die Phenolglykolsäuren, z. B. aus Phenol und Chloressigsäure die Phenolglykolsäure ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$) geben. Die gleiche Reaction bei den Guajacolen angewendet, lieferte aber keine krystallinischen Verbindungen. Dagegen hat uns Pikrinsäure zu dem gewünschten Ziele geführt. Beim Vermischen von Guajacol in verdünnter, wässriger, alkoholischer Lösung mit heisser, wässriger Pikrinsäurelösung erstarrt die Flüssigkeit sofort zu einem Krystallbrei von orangeröthen Nadeln, welche eine moleculare Verbindung von Pikrinsäure mit Guajacol sind.

Aehnlich verhält sich das Kreosol und dessen Homologe, sowie eine ganze Reihe anderer Phenole. Durch Destillation der Pikrate mit Soda im Ueberschusse können aus den Pikraten Guajacole und andere flüchtige Phenole rein gewonnen werden. Bei genauerer Durchsicht hierauf bezüglich der Literatur fanden wir, dass ähnliche Verbindungen der Pikrinsäure mit Naphtolen schon vor 10 Jahren von

C. Marchetti¹⁾ erhalten wurden. Herr Dr. Goedicke hat in unserem Laboratorium die Verbindungen von Phenolen mit Pikrinsäure eingehend untersucht und wird ausführlich darüber berichten.

Die Fraction von 200 bis 222°.

Sie bestand aus Guajacol und Kreosol, wie aus Folgendem hervorgeht. Durch wiederholte Rectification wurden zunächst die von 200—205° siedenden Anthelle von den höher siedenden getrennt, hierauf in gleichem Volumen Aether gelöst und mit gesättigter alkoholischer Kalilauge versetzt. Es entstand ein Krystallbrei, der abfiltrirt und mit Aether sorgfältig gewaschen, abgepresst und getrocknet wurde. Alsdann wurde die glänzende, weisse Krystallmasse in Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt. Es schied sich ein Phenol ab, welches getrocknet und rectificirt um 200° siedet. Das Phenol gab in alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid Krystalle, die in Wasser unlöslich und nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol homogen waren. Sie schmolzen bei 59°, und ihre Elementaranalyse ergab folgende Zahlen: 0,2626 g gaben 0,7086 g CO₂ = 73,60 Proc. C und 0,1278 g H₂O = 5,41 Proc. H.

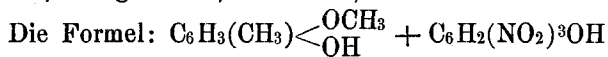
Benzoylguajacol $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{OCH}_3 \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ verlangt C 73,68 Proc.; H 5,26 Proc.; O 21,05 Proc.

Somit ist die Anwesenheit des Guajacols im Fichtentheer festgestellt.

Die zwischen 216—222° siedende Fraction besteht fast nur aus Kreosol oder einem Gemisch von Isomeren. Durch Eisenchlorid werden sie violett gefärbt, welche Färbung durch Zusatz von Soda braunviolett wird. Die in einem Intervall von 2—2° siedenden Fractionen ergaben mit der Formel C₈H₁₀O₂ übereinstimmende Zahlen. So erhielten wir bei der Verbrennung der zwischen 216—218° siedenden Fractionen aus 0,3158 g Sub. 0,8069 g CO₂ = 69,68 Proc. C und 0,2178 g H₂O = 7,66 Proc. H. Aus 0,3258 g der Fraction von 222—224° wurden 0,8298 g CO₂ = 69,46 Proc. C und 0,2276 g H₂O oder 7,76 Proc. H erhalten. Kreosol = C₆H₃(CH₃) < $\begin{smallmatrix} \text{OCH}_3 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ verlangt C 69,56 Proc.; H 7,24 Proc. und O = 23,19 Proc. Aus der zwischen 218—220° siedenden Fraction wurde von Herrn Goedicke das Pikrat dargestellt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 96°. Bei der Elementaranalyse wurden folgende Zahlen gefunden: 0,2411 g Sub gaben bei 20° und 771 m. B.

1) Berl. Chem. Berichte. 1883. S. 796.

23,7 ccm N 11,41 Proc. N; 0,3430 g gaben 0,5765 g CO₂ 45,85 Proc. C und 0,1152 g H₂O 3,73 Proc. H;



verlangt N 11,44 Proc.; C 45,78 Proc.; H 3,54 Proc.; O 39,24 Proc.

Die Phenole der höher siedenden Fractionen.

Wir versuchten anfangs etwa aus einem halben Kilo der über 222° siedenden Phenole sie durch fractionirte Destillation von einander zu trennen. Die Fractionen, welche einigermaassen in einem engeren Intervall siedeten, wurden von Neuem rectificirt und zur vorläufigen Orientirung analysirt. So wurden zwei Fractionen — eine zwischen 256—258°, die andere zwischen 270—272° siedend — analysirt. Beide Fractionen wurden durch Eisenchlorid violettroth gefärbt und gaben mit Kali geschmolzen unter den definirbaren Producten Brenzkatechin und ein in Alkohol, Aether und Wasser leicht lösliches, syrupiges Phenol, das Fehling'sche Lösung reducirt und mit Eisenchlorid eine grüne Färbung annahm, die nach Zusatz von Soda ins Violette überging, also allem Anscheine nach ein Homobrenzkatechin war.

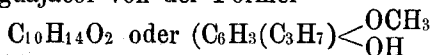
Die Analyse der zwischen 256—258° siedenden Fraction ergab folgende Zahlen:

0,3240 g gaben 0,8522 g CO₂ = 71,73 Proc. C
 0,2284 g H₂O = 7,83 Proc. H
 0,3122 g gaben 0,8176 g CO₂ = 71,65 Proc. C
 0,2202 g H₂O = 7,86 Proc. H

Die Formel C₉H₁₂O₂ verlangt C 71,05 Proc.; H 7,89 Proc.; O 21,06 Proc.

Die Analyse der zwischen 270—272° siedenden Fraction ergab folgende Zahlen: 1. 0,3632 g gaben 0,9654 g CO₂ = 72,49 Proc. C und 0,2607 g H₂O = 7,95 Proc. H; 2. 0,2794 g Sub. gaben 0,7466 g CO₂ = 72,88 Proc. C; und 0,2022 g H₂O = 8,04 Proc. H.

Ein Propylguajacol von der Formel



verlangt C 72,23 Proc., H 8,43 Proc. und O 19,34 Proc.

Die Zusammensetzung der analysirten Präparate entsprach nur annähernd der Formel: C₉H₁₂O₂, resp: C₁₀H₁₄O₂.

Leider wurden die beiden Homologen des Guajacols, selbst mehrere Tage der strengen Winterkälte 20—28° unter 0° ausgesetzt, nicht krystallinisch. Auch die Pikrate ergaben keine übereinstimmenden Zahlen. Wir haben daher den ganzen Rest der von 240—280° übergegangenen

Fraction in Aether gelöst und mit alkoholischem Kali versetzt. Der kleinere Theil des Guajacole bildete ein krystallinisches Salz, das in Aether unlöslich war; der grössere Theil wurde nicht krystallinisch und war in Aether löslich. Es waren also verschiedene Guajacole vorhanden.

Das krystallinische Kalisalz wurde abfiltrirt, mit Aether sorgfältig gewaschen und gut abgepresst. Von dem in Aether löslichen Kalisalze wurde der Aether und Alkohol auf dem Wasserbade verdampft, das Salz in Wasser gelöst und die Phenole durch Salzsäure in Freiheit gesetzt. Die Phenole wurden mit Soda gewaschen und überdestillirt. Alsdann wurden sie nochmals mit alkoholischem Kali behandelt. Hierbei wurden nur wenig Krystalle erhalten und schien damit die Trennung eine vollständige zu sein.

Die beide Male erhaltenen Krystalle des Kalisalzes wurden in Wasser gelöst, mit Salzsäure zersetzt, mit Soda und Wasser sorgfältig ausgewaschen, über entwässertem Kupfersulfat getrocknet und destillirt. Das Product ging fast farblos zwischen 235—245° über; nochmals rectificirt ging der grösste Theil zwischen 235—239° über, besass einen angenehmen, an Guajacol erinnernden Geruch, färbte sich mit wenig Eisenchlorid blau-violett, welche Farbe durch Soda-zusatz tief violett wurde. Die Elementaranalyse dieser Fraction ergab folgende Zahlen: 0,2367 g gaben 0,1690 g H₂O = 7,93 Proc. H und 0,5838 g CO₂ = 67,22 Proc. C. Die Zahlen entsprechen der Formel C₁₁H₁₆O₃, welche verlangt C 67,39 Proc., H 8,16 Proc., O 24,60 Proc.

Die Formel C₁₁H₁₆O₃ entspricht der Zusammensetzung des Dimethylesters des Propylpyrogallols = C₃H₇ · C₆H₂(OH)(OCH₃)₂, das zuerst von A. W. Hofmann¹⁾ in dem hochsiedenden Theile des Kreosots des Buchenholztheers gefunden wurde. Dieser Ester siedet nach Hofmann bei 285° und geht durch Oxydation in den Oxychinon-dimethyläther = C₆H₂(OCH₃)₂O₂ über.

Hofmann beschreibt ferner krystallinische Derivate dieses Dimethylesters mit Brom, mit Acetyl und Benzoyl. Mit Salzsäure im Rohr auf 130° erhitzt, zerfällt dieser Ester in Chlormethyl und das bei 79—80° schmelzende Propylpyrogallol.

Wir haben aus unserem Präparate keines von diesen Derivaten erhalten können. Mit 25 proc. Salzsäure 5 Stunden lang auf 130—135° erhitzt, spaltete unsere Verbindung Chlormethyl ab. Beim Oeffnen des Rohres entwichen reichliche Mengen dieses Gases. Der ölige

1) Berliner chem. Berichte. Bd. VIII. S. 67 und Bd. XI. S. 329.

Röhreninhalt hatte einen angenehmen vanilleartigen Geruch, wurde aber auch nach längerem Stehen nicht krystallinisch. Das ölige, in Wasser wenig lösliche Phenol färbte sich mit Eisenchlorid schmutzig grün, welche Farbe nach Sodazusatz violettroth wurde, bekanntlich eine für Brenzkatechin und dessen Derivate charakteristische Reaction. Mit Kalihydrat geschmolzen wurde unser Präparat nur schwierig zersetzt, und als einziges fassbares Product haben wir ein wenig Brenzkatechin erhalten. Sicher ist die von uns erhaltene Verbindung kein Dimethyläther des Propylpyrogallols, sondern ein Brenzkatechinderivat. Wir haben anfangs gedacht, dass unsere Substanz kein reines chemisches Individuum sei. Für die Richtigkeit der obigen Formel sprechen aber die von uns erhaltenen Pikrinsäureverbindungen, wovon wir sogar zwei erhalten haben. In einem Versuche wurde das Phenol und Pikrinsäure, beides in Alkohol gelöst, in molecularem Verhältniss vermischet und auf Eis der Krystallisation überlassen. Anfangs krystallisirte etwas Pikrinsäure aus. Sie wurde abfiltrirt, worauf beim weiteren Stehen in offener Schale das Pikrot in schönen rothen Nadeln auskrystallisirte. Die Krystalle wurden auf ein Filter gebracht und mit Aether gewaschen, wobei ein Theil der Krystalle sich löste. Die zwischen Fliesspapier abgepresste Verbindung wurde noch über SO_4H_2 getrocknet. Sie schmolz im Capillarröhrchen bei 90° , und ihre Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2485 g der Substanz gaben 28,8 ccm N-gas bei 17° und 760 m. Bst. = 12,77 Proc. N. 0,3777 g gaben 0,5794 g CO_2 = 41,84 Proc. C und 0,1171 g H_2O = 3,44 Proc. H.

Ein Pikrat von der Zusammensetzung:

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3 + 2[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}]$ verlangt N 12,84 Proc. C 42,20 Proc.; H 3,36 Proc.; O 41,59 Proc.

Wir wollten eine grössere Menge dieses Pikrates darstellen und haben zu dem Zwecke Pikrinsäure und Phenol, beides in 50 Proc. Alkohol gelöst, mit einander vermischet. Diesmal wurde das Phenol im Ueberschusse angewendet. Wir liessen aus der klaren Lösung auf dem Wasserbade bei $30-40^\circ$ den Alkohol langsam verdunsten, und es schieden sich jetzt gut ausgebildete rothe Nadeln ab, die zwischen Fliesspapier abgepresst und an der Luft getrocknet bei 99° schmolzen und bei der Analyse folgende Zahlen ergaben:

0,2462 g gaben bei 14° und 755 mm Bst. = 21,6 cm N = 10,23 Proc. N. 0,2989 g gaben 0,5272 g CO_2 = 48,14 Proc. C und 0,1178 g H_2O = 4,38 Proc. H. Die Formel: $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3 + \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ verlangt C 48,00 Proc.; H 4,47 Proc.; N 9,88 Proc.; O 37,62 Proc.

Danach würde das Phenol der Fraction 235—239°, je nach der

Menge mit einem oder zwei Moleculen Pikrinsäure sich verbinden können.

Mit Rücksicht darauf, dass es ein Brenzkatechinderivat ist, müsste das dritte Sauerstoffatom in der Seitenkette enthalten sein. Möglicher Weise entspricht seiner Zusammensetzung folgende rationelle Formel: $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot CH_2CH(OH)CH_3 \cdot OCH_3 \cdot OH$. Leider hatten wir nicht genug Material, um uns hierüber Aufklärung verschaffen zu können.

Die Phenole, welche mit Kali kein krystallinisches Salz gaben, wurden von Aether und Alkohol befreit, in Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt. Die abgeschiedenen Phenole wurden mit Soda gewaschen, getrocknet, destillirt und von Neuem in Intervallen von 2 zu 2° rectificirt. Ein einigermaassen constanter Siedepunkt wurde nicht beobachtet. Die Fractionen siedeten zwischen 230—280°. Mit den höher siedenden Fractionen, als Zeichen der Zersetzung, ging auch das Wasser über. Der Kohlenstoffgehalt stieg mit dem Siedepunkte und schwankte bei den einzelnen Fractionen zwischen 71 bis 75 Proc. Alle Fractionen gaben mit Eisenchlorid eine rothviolette Färbung, die durch Soda intensiv violett wurde. Weder mit Benzoylchlorid, noch mit Pikrinsäure konnten wir aus den höher siedenden Fractionen krystallinische Verbindungen erhalten.

Aus mancherlei Gründen haben wir die Untersuchung der Phenole mit einer grösseren Partie des Fichtenholztheers wiederholt. Durch die Freundlichkeit des Herrn H. Olsen erhielten wir „aus Finnland 3 Sorten — guten und echten — aus Thermokessel destillirten Theers“. Nachdem durch bacteriologische Untersuchung die mit der Marke A und B bezeichneten Sorten sich als gut desinficirend gezeigt hatten, wurden 110 Kilo davon aus einem Kupferkessel in Portionen von 10—12 Liter destillirt und daraus nach dem oben beschriebenen Verfahren die Guajacole isolirt. Die beiden Theerarten waren von braungelber Farbe, die Marke A war vollkommen klar, die Marke B enthielt spärliche Krystalle von Pimarsäure — sie war auch weniger antiseptisch. — Die Zusammensetzung der beiden Marken Olsen A und B ist in der Tabelle (S. 3) angeführt. Die Ausbeute an Phenolen, d. h. an in Kali löslichen, zwischen 200—300° siedenden Producten betrug 14,5 Kilo, also 13 Proc. des angewandten Theers. Trotz der grossen in Arbeit genommenen Menge haben wir keine unter 200° siedenden Phenole erhalten. Was bei der ersten Destillation unter 200° überging, erwies sich bei weiterer Bearbeitung als Guajacol. Ein weiterer Unterschied zwischen diesem und Chrienowschen Theer bestand darin, dass es uns nicht gelang, das Phenol von der Formel $C_{11}H_{16}O_3$ vom Siedepunkt 236—239° hier aufzufinden.

Bei der Rectification wurden die Guajacole in folgenden Fractionen aufgefangen:

1. von 200—215°
2. = 215—225°
3. = 225—260°
4. = 260—300°

Die Fraction von 200—215° bestand wesentlich aus Guajacol, die von 215—225° aus Kreosol. Durch Ueberführung in Kali- resp. Barytverbindung haben wir daraus reines Guajacol, resp. Kreosol dargestellt und durch Elementaranalysen die Körper identificirt.

Die Fractionen von 225—240° und von 240—260° erstarrten in Aether gelöst und mit gleichem Volumen alkoholischer Kalilauge versetzt vollkommen zu einer krystallinischen Masse.

Aus den Fractionen von 260—270° wurden nur geringe Quantitäten krystallinischer Kalisalze erhalten, und Fractionen über 270° gaben keine festen Kalisalze mehr.

Die aus den Kalisalzen erhaltenen und zwischen 225—260° siedenden Phenole wurden rectificirt; die zwischen 225—240° siedende Fraction von Neuem in das Kalisalz verwandelt und daraus durch öfters wiederholte Destillation schliesslich ein constant zwischen 234—236° siedendes Product erhalten.

Dieses Guajacol hatte folgende Eigenschaften: wasserhelle, ölige Flüssigkeit. Specifisches Gewicht 1,0670. Durch wenig Eisenchlorid wird es blaugrün, durch etwas mehr rein grün gefärbt; durch Soda-zusatz wird die grüne Färbung schön violett.

Seine Elementaranalysen ergaben folgende Zahlen:

1. 0,2484 g Sub. gaben 0,6510 g CO₂ = 71,47 Proc. C und 0,1747 g H₂O = 7,86 Proc. H.
2. 0,2378 g Sub. gaben 0,6232 g CO₂ = 71,47 Proc. C und 0,1684 g H₂O = 7,87 Proc. H.

Diese Zahlen entsprechen am besten der Formel: C₉H₁₂O₂, welche verlangt C 71,05 Proc.; H 7,89 Proc. und O 21,06 Proc.

Mit Pikrinsäure giebt dieses Guajacol eine in orangerothem Nadeln krystallisirende Verbindung, die bei 90° schmolz und bei der Analyse folgende Zahlen ergab: 0,2300 g Sub. gaben bei 19° und 739 Bst. 23,8 ccm N-gas = 11,22 Proc. N. 0,2743 g gaben 0,4780 g CO₂ = 47,53 Proc. C und 0,1020 g H₂O = 4,13 Proc. H.

Ein Pikrat von der Formel: C₉H₁₂O₂ + C₆H₂(NO₂)₃OH verlangt C 47,26 Proc.; H 3,93 Proc.; N 11,02 Proc.; O 37,80 Proc.

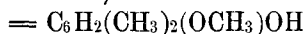
Weder mit Benzoylchlorid noch durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat gelang es uns, eine krystalli-

nische Verbindung zu erhalten. Aus den Analysen des freien Guajacols, sowie des Pikrates geht unzweifelhaft hervor, dass es nach der Formel: $C_9H_{12}O_2$ zusammengesetzt ist. Unsere Erwartung, dass es das Guajacol von der Zusammensetzung: $C_{11}H_{16}O_3$ sein würde, das wir dem Siedepunkte nach erwarteten, hat sich nicht bestätigt, und selbst wenn es in den höher siedenden Fractionen sein sollte, war mit Rücksicht darauf, dass die Hauptmenge aus dem Guajacol $C_9H_{12}O_2$ bestand, und in Anbetracht der naheliegenden Siedepunkte an eine Trennung nicht zu denken.

Es blieb uns noch übrig, festzustellen, ob der Körper von der Zusammensetzung $C_9H_{12}O_2$ ein Aethyl- oder Dimethylguajacol ist.

Dass hier nur ein Hydroxyl frei ist, dafür spricht das schön krystallisirende Bariumsalz, das durch Zusatz vom heissen Barytwasser zu dem Guajacol und Umkrystallisiren des abgeschiedenen Salzes aus heissem Wasser erhalten wurde. Das in dendritischen Formen auskrystallisirte Salz, anfangs zwischen Fliesspapier, dann über SO_4H_2 bis zu constantem Gewichte getrocknet, ergab bei der Analyse folgende Zahlen: 0,4197 g gaben 0,2034 g $SO_4Ba = 28,50$ Proc. Ba. Die Formel: $(C_9H_{11}O_2)_2Ba + 2H_2O$ verlangt 28,84 Proc. Ba. Das Salz lässt sich bei 100—110° nicht trocknen, da es sich bei dieser Temperatur zersetzt, wobei unter Bräunung und Gewichtsverlust ein angenehmer Geruch nach Nelkenöl wahrnehmbar wird.

Eine Aufklärung darüber, ob hier ein Dimethylguajacol



oder ein Aethylguajacol $= C_6H_3(C_2H_5)OCH_3(OH)$ vorliegt, konnte durch Oxydation der Seitenketten oder durch Schmelzen mit Kali entschieden werden. Es zeigte sich, dass diese Verbindung kurze Zeit mit Kali geschmolzen, ganz glatt in Protokatechusäure übergeführt wird. Es bilden sich sehr wenig harzige Producte, und der in Wasser gelösten und mit Salzsäure übersättigten Schmelze entzog Aether einen krystallinischen Körper, der mit Thierkohle entfärbt aus wenig heissem Wasser in schönen weissen Nadeln auskrystallisirte. Die Krystalle gaben alle Reactionen der Protokatechusäure. Sie enthielten Krystallwasser, das bei 110° vollkommen entwich. Die trockenen Krystalle schmolzen bei 198° und ergaben bei der Elementaranalyse folgende Zahlen: 0,2502 g Substanz gaben 0,5010 g $CO_2 = 54,61$ Proc. C und 0,0936 g $H_2O = 4,15$ Proc. H.

Protokatechusäure $= C_6H_3(OH)_2CO_2H$ verlangt: C 54,54 Proc.; H 3,90 Proc.; O 41,56 Proc. Zwischen 2 Uhrgläser geschmolzen spaltete die Säure CO_2 ab, und es sublimirte etwas Brenzkatechin, das bei 104° schmolz.

Aethyläther oder Aethylsubstitutionsproducte kommen bei den Pflanzenstoffen relativ selten vor, und in den meisten Fällen haben sich die vermeintlichen Aethyl- als Dimethylverbindungen erwiesen.

Es hiesse jedoch den gefundenen Thatsachen Zwang anthun, wenn wir den von uns gefundenen Körper nicht als Aethylguajacol $= \text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OCH}_3)\text{OH}$ und zwar von der Stellung: $\text{C}_2\text{H}_5 : \text{OH} : \text{OH} = 1 : 3 : 4$ anerkennen wollten.

Wir haben immerhin in der Hoffnung, den Körper $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$ zu erhalten, die zwischen $236-240^\circ$ siedende Fraction in das pikrinsaure Salz verwandelt. 80 g dieser Fraction wurden mit 120 g Pikrinsäure gefällt und das gut abgepresste und lufttrockene Salz mit Soda-lösung im Ueberschusse versetzt und im Dampfstrom destillirt. Dem Destillate wurde das Phenol mit Aether entzogen, der Aether abdestillirt, das rückständige Phenol mit CuSO_4 entwässert und die 50 g des trockenen Phenols der fractionirten Destillation unterworfen. Die Flüssigkeit ging zwischen $232-247^\circ$ und die Hauptmenge bei $235-237^\circ$ über. Diese Fraction ergab bei der Elementaranalyse folgende Zahlen: 0,2555 g gaben 0,6780 g CO_2 und 0,1868 g $\text{H}_2\text{O} = 72,37$ Proc. C und 8,12 Proc. H. Die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ verlangt: C 72,20 Proc., H 8,43 Proc.

Auch die zwischen $240-248^\circ$ siedende Fraction wurde in das Pikrat verwandelt und daraus durch Zersetzen mit Soda im Dampfstrom die Phenole in Freiheit gesetzt und aus dem Destillate mit Aether ausgeschüttelt. Der Rectification unterworfen ging die Flüssigkeit zwischen $235-255^\circ$ und die Hauptmenge bei $240-242^\circ$ über. Das bei $240-242^\circ$ siedende Phenol war farblos, stark lichtbrechend, hat einen angenehmen, vanilleartigen Geruch und giebt mit Eisenchlorid die Guajacolreaction. In alkoholischer Lösung mit Barytwasser versetzt, färbt es sich blau. Sein specifisches Gewicht war $= 1,0541$ bei 20° . Die Elementaranalysen ergaben folgende Zahlen: 0,2582 g gaben 0,6885 g CO_2 und 0,1910 g $\text{H}_2\text{O} = 72,72$ Proc. C und 8,22 Proc. H. 0,2480 g gaben 0,6595 g CO_2 und 0,1822 g $\text{H}_2\text{O} = 72,51$ Proc. C und 8,16 Proc. H.

Auch diese Zahlen stehen am nächsten der oben mitgetheilten Formel: $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Das Pikrat wurde wie üblich dargestellt. Es schied sich ein braunrothes Oel ab, das über Eis krystallinisch erstarrte. Die abfiltrirten Krystalle wurden in wenig verdünntem Alkohol gelöst, woraus beim langsamen Verdunsten rothe Nadeln auskrystallisirten, die abfiltrirt und auf Fliesspapier an der Luft getrocknet im Capillarröhrchen bei 59° schmolzen. Ihre Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0,2166 g gaben 20,5 ccm Ngas bei 20,4° und 757 mm Bst. = 10,77 Proc. N. 0,2050 g gaben 0,3675 g CO₂ und 0,0820 g H₂O = 48,89 Proc. C und 4,44 Proc. H. Die Formel: C₁₀H₁₄O₂.C₆H₂(NO₂)₃OH verlangt: C 48,61 Proc., H 4,30 Proc. und N 10,63 Proc. Mit der sechsfachen Menge Kalihydrat geschmolzen lieferte dieses Phenol Protokatechusäure, welche aus heissem Wasser umkrystallisirt und getrocknet bei 199—200° schmolz.

Es geht hieraus hervor, dass in dem Fichtentheer auch das Propylguajacol = C₆H₃(C₃H₇)OCH₃OH; C₃H₇:OCH₃:OH = 1:3:4 enthalten ist. Allem Anschein nach ist dieses Propylguajacol mit dem Cörlignol von Pastrowich¹⁾ identisch. Aus dem hochsiedenden Antheil des Buchenholztheers erhielt Reichenbach einen Körper, welcher in alkoholischer Lösung mit Barytwasser Blaufärbung giebt und von Reichenbach als „oxydirendes Princip“ bezeichnet wurde. Nach Pastrowich ist dieses „oxydirende Princip“ das Cörlignol, das bei 240—241° siedet und alle die oben angegebenen Eigenschaften hat. Das von Pastrowich durch Spaltung des Cörlignols mit HCl bei 140° erhaltene Phenol von Schpkt. 56° wäre daher ein Propylbrenzkatechin.

Die über 260° siedenden Fractionen geben mit Kalihydrat keine krystallinischen Salze mehr; auch mit Pikrinsäure oder Benzoylchlorid waren keine krystallisirenden Verbindungen erhältlich, und bei wiederholten Rectificationen änderte sich der Siedepunkt, da die Phenole unter Abspaltung von Wasser sich zersetzten. Es ist uns daher nicht möglich, genaue Angaben über ihre Zusammensetzung zu machen. Da die Hauptmenge der hochsiedenden Phenole zwischen 270—280° übergang, so haben wir sie analysirt. Das specifische Gewicht dieser Fraction war = 1,0663, sie war dickflüssig und färbte sich an der Luft rasch dunkel. Mit wenig Eisenchlorid entstand eine schmutzig-grüne Färbung, die mit Soda ins Violette übergang. In 20 proc. Kalilauge war diese Fraction vollkommen löslich. Die Elementaranalyse hiervon ergab uns folgende Zahlen: 0,2518 g gaben 0,6893 g CO₂ und 0,1880 g H₂O = 74,89 Proc. C und 8,25 Proc. H. 0,2647 g gaben 0,7269 g CO₂ und 0,1994 g H₂O = 74,89 Proc. C und 8,37 Proc. H.

Die erhaltenen Zahlen stehen am nächsten der empirischen Formel: C₁₂H₁₆O₂, welche verlangt: C 75,00 Proc., H 8,33 Proc. und O 16,66 Proc.

1) Vgl. Pastrowich, Monatshefte für Chemie. Bd. IV. S. 188—192 und Berliner chem. Ber. Jahrgang 1883. S. 1236.

Mit Kalihydrat geschmolzen gab diese Substanz kein krystallinisches Spaltungsproduct, trotzdem gab der ätherische Auszug der angesäuerten Schmelze alle Brenzkatechinreactionen. Es spricht die Thatsache dafür, dass das Phenol dieser, also der höchstsiedenden Fraction ebenfalls ein Brenzkatechinderivat ist.

Aus unserer Untersuchung der Phenole des Fichtentheers geht daher hervor, dass sie fast nur aus Guajacol und dessen Homologen, von denen wir das Methyl-, Aethyl- und Propylguajacol sicher nachgewiesen haben, bestehen. Dadurch würde sich der Nadelholztheer von den Laubholztheerarten, wie dem der Buche, der Birke und der Espe unterscheiden, denn in den letzteren Theerarten wurden neben geringen Mengen von 1atomigen Phenolen in erheblichen Mengen Verbindungen des 3atomigen Phenols, d. h. des Pyrogollols gefunden. Es ist sehr leicht, in den hochsiedenden Phenolen des Holztheers Derivate des Pyrogollols durch Umwandlung derselben in Cörolignon (Oxychinondimethyläther) nachzuweisen. Man braucht z. B. die über 260° siedenden Phenole des Espentheers nur kurze Zeit mit einer Lösung von Kaliumbichromat zu schütteln, die Flüssigkeit erwärmt sich etwas, wird bald fest, und in der breiigen Masse findet man bei der mikroskopischen Untersuchung neben amorphen Körnern zahlreiche dunkel gefärbte Krystalle des Cörolignons. Mit den hochsiedenden Phenolen aus Fichtentheer haben wir auf diese Weise nie Cörolignon erhalten.

Ueber die Constitution der Verbindung: $C_{11}H_{16}O_3$ und des hochsiedenden Phenols: $C_{12}H_{16}O_2$ können wir nichts Bestimmtes sagen. Es gehören dazu weitere Untersuchungen; aber so viel ist sicher, dass auch diese Körper Derivate des Brenzkatechins sind. Diese höher siedenden Derivate des Guajacols sind in ihrer desinficirenden Kraft nicht schwächer als das Guajacol (vgl. hierüber die Tab. 3, 4 u. 5). Möglicher Weise ist dies auch der Grund, dass der Fichtentheer stärker desinficirend als der Birkentheer ist.

II. Die flüchtigen Fettsäuren und die Pimarsäure.

Bei der Destillation des Theers gehen mit den Kohlenwasserstoffen und Guajacolen auch flüchtige Fettsäuren über, weshalb das Destillat sauer reagirt. Um die letzteren zu trennen, wurde das Destillat mit Sodalösung tüchtig durchgeschüttelt, das alkalische Washwasser durch Scheidetrichter getrennt und auf dem Wasserbade verdunstet. Mehr als 90 Proc. der flüchtigen Fettsäuren bestehen aus Essigsäure, so dass beim Erkalten die concentrirte Lösung zu einem Krystallkuchen von essigsaurem Natron erstarrt. Durch mehrfaches

Umkrystallisiren, unter Zusatz von Thierkohle, haben wir aus dem anfangs braun gefärbten Krystallkuchen reines Natriumacetat dargestellt. Aus der Mutterlauge des rohen Natriumacetates wurden durch 30 proc. SO_4H_2 noch andere flüchtige Fettsäuren gefällt, die in Wasser nicht löslich waren. Es wurde daher die ganze Mutterlauge mit Schwefelsäure angesäuert und im Dampfströme destillirt. Das Destillat war milchig, und auf der Oberfläche schwamm eine ölige Schicht. Durch Aussalzen wurden aus der wässerigen Lösung die Fettsäuren abgeschieden, durch Scheidetrichter getrennt, über Phosphorsäureanhydrid getrocknet und rectificirt. Das Thermometer stieg rasch auf 165. Der grösste Theil ging zwischen 170—185 und zwischen 200—210° über. Die letzten Antheile siedeten zwischen 230—235°. Die einzelnen Fractionen wurden noch einmal destillirt, hierauf mit Ammoniak neutralisirt und mit Silbernitrat gefällt. Die niedrigst siedende Fraction — zwischen 165—170° — ergab für das Silbersalz Zahlen, die am nächsten dem valeriansauren Silber, vielleicht mit etwas Butter- oder Essigsäure vermischt, entsprechen. 0,3959 g des trockenen Silbersalzes hinterliessen nach dem Glühen 0,2090 g Ag = 52,79 Proc. Ag. Valeriansaures Silber enthält 51,67 Proc. Ag. Die zwischen 180 und 185° siedende Fraction bestand aus Valeriansäure, wie aus folgender Bestimmung des Silbers hervorgeht: 0,3847 g gaben 0,2003 g Ag = 52,07 Proc. Ag. Die zwischen 205—218° siedenden Fractionen gaben sämmtlich bei der Silberbestimmung dem capronsauren Silber entsprechende Zahlen. So gab die zwischen 205—210° siedende Fraction für das Silbersalz folgende Zahlen: 0,5280 g gaben 0,2564 g Ag = 48,56 Proc. Ag.

Die Fraction zwischen 215—218° lieferte folgende Zahlen: 0,2783 g gaben 0,1343 g Ag = 48,26 Proc. Ag. Die Formel $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{AgO}_2$ verlangt 48,43 Proc. Ag.

Die höchstsiedende (zwischen 222—228°) Fraction erwies sich als Oenanthsäure. 0,4462 g des Silbersalzes gaben 0,2047 g Ag = 45,88 Proc. Die Formel $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{AgO}_2$ verlangt 45,57 Proc. Ag.

Die gewöhnliche Isovaleriansäure (Isopropylessigsäure) siedet bei 175°. Der Siedepunkt unserer Isovaleriansäure liegt etwas höher; auch das daraus dargestellte Guanamin krystallisirte nicht in den feingestreiften, schmalen oder längs der Hauptaxe zusammengewachsenen Nadeln, wie sie für das Guanamin der Isopropylessigsäure charakteristisch sind. Ebenso ist die aus Theer erhaltene Capronsäure sicher nicht die normale Capronsäure, deren Guanamin in den sehr charakteristischen, glitzernden, quadratischen Pyramiden, die zum Theil mit einer Basisfläche abgestumpft erscheinen, krystal-

lisirt. Das Guanamin der Capronsäure aus Theer, selbst wiederholt umkrystallisirt, bildete immer kuglige, radial gestreifte, dem Leucin ähnliche Drüsen. Auch aus der Theerönanthsäure konnten wir nicht die rhombischen Tafeln, wie sie von Haff¹⁾ für das Oenanthguanamin der normalen Säure beschrieben und abgebildet werden, erhalten.

Alle die 3 Säuren aus Theer, in 20 proc. alkoholischer Lösung im Polaristrobometer untersucht, waren optisch inactiv.

Möglicher Weise sind in dem Fichtentheer noch andere, bei gewöhnlicher Temperatur feste Fettsäuren enthalten, die es uns aber von den Harzsäuren, auf die wir gleich zu sprechen kommen, zu trennen nicht gelang. Aus dem Birkentheer haben wir nämlich eine feste Fettsäure auf folgende Weise isolirt: 5 Liter Theer wurden mit dem halben Volumen 25 proc. Kalilösung geschüttelt und 24 Stunden ruhig stehen gelassen. Mehr als $\frac{1}{3}$ Theil des Theers ging in die alkalische Lösung, welche durch Scheidetrichter getrennt und mit Essigsäure zerlegt wurde, über. Von der Essigsäure wurde nur so viel zugesetzt, bis die abgeschiedene Phenolschicht sich nicht mehr vermehrte. Die abgeschiedenen Phenole wurden im Dampfstrom destillirt. Aus dem Destillationsrückstande schieden sich beim Erkalten in reichlicher Menge grau gefärbte Krystallnadeln ab. Nach einigen orientirenden Versuchen wurde der ganze Retortenrückstand mit Aceton geschüttelt, der die Krystalle angelöst zurückliess. Sie wurden abfiltrirt und mit Aceton nachgewaschen. Die abfiltrirten und abgepressten Krystalle wurden aus 60 proc. heissem Alkohol umkrystallisirt, wobei sie nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation ganz weiss erhalten wurden. Auf Platinblech verbrannt verhielten sie sich wie das Salz einer kohlenstoffreichen Fettsäure und hinterliessen Kaliumcarbonat. Das Salz wurde nunmehr in Alkohol gelöst und durch Zusatz von etwas Salzsäure die freie Fettsäure in Form von weissen Nadeln gefällt. Wiederholt aus heissem Alkohol umkrystallisirt, krystallisirt die Säure in atlasglänzenden Nadeln, welche in Capillarröhrchen bei 60° schmolzen. Die Elementaranalyse der Säure ergab uns folgende Zahlen: 0,1894 g Sub. gaben 0,5323 g CO₂ = 76,64 Proc. C und 0,2186 g H₂O = 12,82 Proc. H.

Die erhaltenen Zahlen entsprechen am besten der Formel: C₁₉H₃₃O₂, welche verlangt: C = 76,51 Proc. und H = 12,75 Proc. Wir haben die Säure nicht weiter untersucht; nur so viel ist zu bemerken, dass wir bei gleichem Verfahren aus dem Fichtentheer diese Säure nicht erhalten haben.

1) Journal für praktische Chemie. Bd. XLIII. S. 75.

In dem Fichtentheer, namentlich in den schlechteren Sorten desselben, kommt dagegen in wechselnden Mengen eine andere krystallinische Säure vor, die wir nach eingehender Untersuchung als die optisch inactive Pimarsäure erkannt haben. Die Säure ist in dem Theer theils gelöst, theils krystallinisch suspendirt. In letzterem Zustande haben wir sie in geringen Mengen in dem aus Finnland bezogenen Theer Marke B und C, ebenso in einem anderen finnländischen gefunden. In einem Fass durch Vermittlung des Herrn Olsen aus Archangelsk bezogenen Theers bildete der letztere wegen seines hohen Gehaltes an Pimarsäure einen dicken Krystallbrei, weshalb wir auch diesen Theer zur Isolirung und Untersuchung der Säure verwendet haben. Unser Verfahren war folgendes: Der breiige Theer wurde in dünner Schicht auf Ziegelsteine ausgebreitet und so die Krystalle möglichst vom Theer getrennt. Die nach mehrtägigem Stehen abgeschabten Krystalle werden am zweckmässigsten mit Ligroin in der Kälte geschüttelt und nach mehrstündigem Stehen, wenn die braunen, schmierigen Producte sich abgesetzt haben, filtrirt. Nach Abdestilliren des grössten Theils des Ligroins wird der Rest in eine flache Schale gegossen und mit etwas wässrigem Alkohol versetzt, worauf nach 1—2 tägigen Stehen die Flüssigkeit zu einem Krystallkuchen erstarrt; die möglichst von der Mutterlauge befreiten Krystalle werden zwischen Fliesspapier abgepresst und noch einige Male aus Ligroin umkrystallisirt. Um sie völlig rein zu erhalten, haben wir die Krystalle entweder in verdünnter Natronlauge gelöst und das Filtrat mit Salzsäure gefällt, wobei sich die Säure amorph abscheidet, oder auch die Säure aus 80proc. Alkohol umkrystallisirt und die zuerst abgeschiedenen Krystalle anfangs auf Fliesspapier, hierauf über SO_4H_2 bis zum constanten Gewichte getrocknet.

Die Säure erwies sich als stickstoff- und schwefelfrei; sie enthielt auch keine Spur Asche und ergab bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

1. 0,2685 g der Substanz gaben 0,7804 g CO_2 = 79,36 Proc. C und 0,2454 g H_2O = 10,15 Proc. H.
2. 0,2218 g gaben 0,6486 g CO_2 und 0,1992 g H_2O = 79,75 Proc. C und 9,93 Proc. H.
3. 0,3123 g gaben 0,9111 g CO_2 und 0,2789 g H_2O = 79,57 Proc. C und 9,97 Proc. H.

Das erste Präparat war krystallinisch, durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhalten, die beiden letzten amorph, aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure gefällt. Die Formel der Pimarsäure = $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$ verlangt 79,47 Proc. C und 9,93 Proc. H.

Um uns eine Gewissheit von der Richtigkeit der Formel zu verschaffen, haben wir eine Moleculargewichtsbestimmung der Verbindung nach der Raoult'schen Methode, wobei Phenol als Lösungsmittel angewendet wurde, ausgeführt.

1. Angewandte Substanz = 0,2265 g; angewandtes Phenol = 21,860 g. Beobachtete Depression = 0,27° und daraus Moleculargewicht = 292. ¹⁾

2. Angewandte Substanz = 0,231 g; angewandtes Phenol = 25,5621 g. Beobachtete Depression = 0,23° und daraus Moleculargewicht = 298.

Das aus der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ berechnete Moleculargewicht ist = 302. Die Pimarsäure aus Fichtentheer ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Petroläther, weniger in Alkalien und Ammoniak. Die ammoniakalische, warm filtrirte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer durchsichtigen Gallerte. Mit ammoniakalischer Chlorbaryum- oder Chlorcalciumlösung giebt die Säure ebenfalls in Ammoniak gelöst weisse, amorphe Niederschläge des Baryum- resp. Calciumsalzes. Das so erhaltene Calciumsalz wurde abfiltrirt, mit verdünntem Ammoniak gut ausgewaschen und anfangs zwischen Fliesspapier, hierauf über SO_4H_2 getrocknet. 0,2606 g des Calciumsalzes hinterliessen nach dem Glühen 0,0216 g CaO = 5,92 Proc. Ca . Die Formel: $(C_{20}H_{28}O_2)_2Ca$ verlangt 6,23 Proc. Ca . — Durch ammoniakalische Silber-, Zink- oder Kupferlösung wird die Säure aus der ammoniakalischen Lösung nicht gefällt. Vermischt man eine concentrirte, warme alkoholische Lösung der Säure mit ebenfalls concentrirter alkoholischer Lösung von Bleiacetat, so krystallisirt bei langsamem Erkalten in weissen rhombischen Nadeln das Bleisalz der Pimarsäure aus. Mit Pikrinsäure verbindet sich die Säure nicht. Präparate von verschiedener Darstellung herrührend und wiederholt in einem empfindlichen Halbschatten-Apparat geprüft erwiesen sich in 5—10 proc. alkoholischer Lösung als auf das polarisirte Licht unwirksam.

Die gründlichste Untersuchung über die Pimarsäure aus französischem Galipot hat vor einigen Jahren Albert Westerberg²⁾ veröffentlicht. Er wies nach, dass darin zwei isomere Säuren von der Zusammensetzung $C_{20}H_{30}O_2$ enthalten sind, welche beide optisch activ im entgegengesetzten Sinne das polarisirte Licht drehen. Die

1) Die Constante für Phenol, dessen Schmelzpunkt bei 41,8° lag, ist hier = 76 angenommen. Es ist dies die aus der latenten Schmelzwärme von van t'Hoff berechnete Durchschnittszahl. Vgl. Ernst Beckmann, Zeitschr. f. physik. Chemie. Bd. VII. S. 328.

2) Berl. Chem. Berichte. Bd. XVIII. S. 3331. Bd. XIX. S. 2167. Bd. XX. S. 3248.

Dextropimarsäure schmilzt bei $210-211^{\circ}$ und hat das spezifische Drehungsvermögen $\alpha [D] = +72,5^{\circ}$. Die Lävopimarsäure schmilzt bei $140-150^{\circ}$ und hat die spezifische Drehung $\alpha [D] = -272^{\circ}$.

Mit der Pimarsäure ist die Copaivasäure und die Sylvinsäure isomer. Liebermann und Haller¹⁾ geben an, dass ihre Pimarsäure, gleich wie die unsrige, optisch inactiv war. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob die inactive Säure im gleichen Verhältnisse zu der Dextro-, resp. zu der Lävopimarsäure steht, wie die inactive Milchsäure zu der Rechts- resp. Linksmilchsäure. Es wird sich dabei zeigen, ob die Sylvinsäure identisch mit der Pimarsäure oder davon verschieden ist. Für Sylvinsäure fanden Liebermann und Haller, sowie Siewert den Schmelzpunkt 162° , Duvernoy 129° , Valente $146-148^{\circ}$. Pimarsäure war bei Liebermann und Haller bei ca. 120° weich und schmolz bei 149° . Für gleiche Säure fanden den Schmelzpunkt Laurent bei 125° , Duvernoy bei 149° , Siewert bei 155° , Maly bei 165° . Mit der Pimarsäure aus Fichtentheer machten wir die gleiche Beobachtung wie andere Chemiker mit den Harzsäuren, dass sie beträchtlich unter ihrem Schmelzpunkt erweichen, wodurch eine scharfe Bestimmung nicht gut möglich ist. Dies ist allerdings der Fall, solange die Säure nicht absolut rein ist. Wir haben mit einer Pincette wohlausgebildete, wasserklare Krystalle der Pimarsäure auserlesen, zwischen Fliesspapier und dann über SO_4H_2 getrocknet. Die Krystalle schmolzen ganz scharf bei 161° . Ueber die Beziehungen der Copaivasäure, die zuletzt von Rich. Brix²⁾ untersucht wurde, zur Pimarsäure lässt sich nichts Bestimmtes sagen. Hingegen würde die Abietinsäure nach den eben publicirten Untersuchungen von Mach³⁾ die Zusammensetzung $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_2$ haben, also das um ein Methyl ärmere Homologe der Pimarsäure sein.

Pimarsäure, wie Liebermann⁴⁾ angegeben, in Essigsäureanhydrid gelöst, giebt nach Zusatz von wenig concentrirter SO_4H_2 eine blaue bis blauviolette Färbung, die bald verschwindet. Mittelst dieser Reaction konnten wir im vollkommen klaren Fichtentheer die Gegenwart der Pimarsäure nachweisen. Espentheer, der ähnlich wie der Fichtentheer suspendirte Krystallnadeln und Blättchen enthielt, in Essigsäureanhydrid gelöst, färbt sich nach Zusatz von SO_4H_2 rothbraun. Der Theer wurde mit Petroläther ausgeschüttelt, filtrirt und der Petroläther abdestillirt. Der Rückstand erstarrte zu einer salben-

1) Berl. Chem. Berichte. Jahrg. 1885. S. 2165.

2) Monatshefte f. Chemie. II. S. 507. 517. Berl. Bericht. Jahrg. 1881. S. 2267.

3) Monatshefte f. Chemie. XIV. S. 186. Jahrg. 1893.

4) Berl. Chem. Berichte. Jahrg. 1884. S. 1886.

artigen Masse, die, mit starker Essigsäure versetzt, sich darin löste, mit Hinterlassung eines weissen krystallinischen Rückstandes. Die Krystalle, in Essigsäureanhydrid gelöst, gaben, nach Zusatz von concentrirter SO_4H_2 , wiederum die rothbraune Färbung. Auch der Birken-theer, der keine Krystalle enthält, giebt nicht die Pimarsäurereaction, indem er dabei nur rothbraun gefärbt wird.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Herrn Magister pharmaciae W. Adolphi, der uns bei der Ausführung dieser Untersuchungen mit grosser Ausdauer und Geschick unterstützte, unseren aufrichtigen Dank an dieser Stelle dafür auszusprechen.

III. Die Desinfectionsversuche.

Die vorausgegangene chemische Untersuchung des Nadelholztheers ist hauptsächlich deshalb unternommen worden, um die einzelnen desinficirenden Bestandtheile desselben zu isoliren, nachdem wir uns durch die ersten orientirenden Versuche von der desinficirenden Wirkung des Holztheers überzeugt hatten. Bevor wir aber unsere hierauf bezüglichen Versuche angeben, ist es zweckmässig, die uns dabei leitenden Gesichtspunkte über Desinfection hervorzuheben und das von uns angewendete Prüfungsverfahren kurz zu beschreiben.

Als Wissenschaft ist die Bacteriologie kaum 2 Decennien alt, aber schwerlich auf einem anderen Gebiete der Medicin ist eine so rege Thätigkeit und infolgedessen eine so umfangreiche Literatur, als wie gerade hier, in so kurzer Zeit entstanden. Naturgemäss haben sich auch hier die Methoden der Desinfection erst allmählich herausgebildet. Die von verschiedenen Autoren ausgeführten Untersuchungen geschahen nicht nach gleichem Schema, und so ist es erklärlich, dass die Angaben selbst zuverlässiger Beobachter durchaus nicht mit einander übereinstimmen. So wurde z. B. von R. Koch¹⁾ in seiner musterhaften Arbeit über Desinfection angegeben, dass Milzbrandsporen, 2 Tage lang mit Carbolsäure in wässriger 5 proc. Berührung gelassen, abgetödtet werden. Sein Schüler C. Fränkel²⁾ aber findet, dass selbst in 20—40 Tagen dies noch nicht der Fall ist. Das Alter der Sporen, die Dicke und der Wassergehalt der umhüllenden Membran sind hier von wesentlicher Bedeutung, so dass C. Fränkel, mit Rücksicht auf die Abtödtung, die Milzbrandsporen in 4 Kategorien eintheilt, nämlich:

- | | |
|---------------------------|-----------------------------|
| 1. Schwach widerständige. | 3. Hochwiderständige. |
| 2. Mittelwiderständige. | 4. Aeusserst widerständige. |

1) Ueber Desinfection. Mittheilungen aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte. I. Bd. 1881. S. 234.

2) Zeitschrift für Hygiene. Bd. VI. S. 521. 1889.

Von wesentlichem Einfluss ist das Substrat, auf welchem die Bacterien sich befinden. So ist nach C. Fränkel von einer 1 pro Mille Sublimatlösung, „*ceteris paribus*“, zur Tödtung der Bacterien die 20fache Menge nöthig, wenn sie in der gewöhnlichen Nährbouillon, und die 250fache Menge, wenn sie in Blutserum sich befinden, als wenn sie in reinem Wasser abgetödtet sind. Es ist klar, dass die chemische Reaction des Desinficiens mit dem Nährsubstrat, Bildung von Niederschlägen, Gerinnungen, hier eine Rolle spielten. Von Einfluss ist ferner die Temperatur, bei welcher das Desinficiens auf die Bacterien einwirkt. So fand Henle, dass eine 1:100000 Sublimatlösung Cholerabacterien während einer Stunde bei -3° C. nicht abtödtet, wohl aber bei 36° C., wie überhaupt die Desinfection bei der Bruttemperatur die wirksamste ist. Will man nach vollzogener Einwirkung des Desinficiens den Erfolg prüfen, so ist es nothwendig, nicht zu wenig des desinficirten Materials, also nicht eine, sondern drei Platinösen und nicht in weniger als in 10—15 ccm steriler Bouillon resp. in Gelatine oder Agar (um Platten zu giessen) zu übertragen. Ueberimpfung einer, pathogene Bacterien enthaltenden und desinficirten Nährlösung auf Thiere ist kein Beweis für die Abtödtung derselben, wenn die Thiere gesund bleiben. Im Allgemeinen besteht die erste Einwirkung der Antiseptica auf die Lebewesen in der Verminderung oder Vernichtung ihrer biologischen Functionen, wie Gährthätigkeit, Virulenz und der gl. m. Erst bei weiterer Einwirkung des Desinficiens geht auch das Wachsthum und die Vermehrungsfähigkeit zu Grunde.

Wir unterscheiden die desinficirende, d. h. mikrobentödtende Wirkung, chemischer oder physikalischer Agentien, von der antiseptischen, d. h. nur das Wachsthum und die Vermehrung hindernden Wirkung derselben. Bei der so ausserordentlich verschiedenen chemischen und physikalischen Zusammensetzung im Bau der Leibessubstanz der einzelnen Spaltpilze wird es daher öfters vorkommen, dass eine und dieselbe Substanz, „*ceteris paribus*“, für die eine Bacterienart desinficirend, für eine andere nur antiseptisch sein wird. Wir unterscheiden ferner unter den desinficirenden Substanzen solche, welche die Mikroben selbst, d. h. ihre entwicklungs- und vermehrungsfähigen Wuchsformen abtöden, von solchen, die auch ihre Dauerformen, d. h. die Sporen zu vernichten vermögen. Dass die letzteren den desinficirenden, resp. antiseptischen Agentien gegenüber viel widerständiger als die Wuchsformen sein müssen, konnte man a priori erwarten und ist diese Thatsache vielfach experimentell bestätigt worden.

Um möglichst der Wirklichkeit entsprechende und unter einander

vergleichbare Resultate bei Prüfung einer Substanz auf ihre antiseptische Eigenschaften zu erzielen, wird in unserem Laboratorium folgendes Verfahren angewendet.

Von einer im Reagenzröhrchen befindlichen Bouilloncultur, etwa 10 ccm einer 2 Tage früher geimpften und bei Bruttemperatur gewachsenen Aussaat der Mikroben, z. B. Typhus, Diphtherie, Cholera, Staphylokokken, *B. pyocyaneus* u. s. w. wird, zunächst in ein Controlröhrchen mit steriler Bouillon abgeimpft. Hierauf wird die Bacterien enthaltende Bouillon mit einem bestimmten Volumen, sei es 1 oder 2 ccm, oder gleichen Volumen einer Lösung des zu prüfenden Desinficiens übergossen und kräftig geschüttelt. In bestimmten Zeitintervallen von 2—4, 6—10, 20, 30 Minuten, nachher je eine halbe Stunde, wird von dieser Flüssigkeit so viel, wie an einer Platinöse haftet, 3 mal in sterile Bouillon übertragen. Vor jedesmaligem Abimpfen wird die Flüssigkeit von Neuem geschüttelt, wobei das Reagenzglas zweckmässig mit einem Gummipfropfen verschlossen wird. Sämmtliche übergeimpfte Proben und die abgeimpfte Controlcultur lassen wir im Thermostaten bei der Bruttemperatur stehen. Die geimpften Röhrchen werden täglich, während 10—15 Tagen, besichtigt. Bleiben Bouillon, resp. die zur Controle geimpften Gelatine- oder Agarröhrchen vollkommen klar, so ist das ein sicheres Zeichen, dass kein Wachsthum stattgefunden hat. Zeigt aber die Bouillon nur eine geringe Trübung, so wird die Flüssigkeit mikroskopisch untersucht, sowohl an ungefärbten als wie gefärbten Präparaten. Ein Geübter wird sich schon bei der makroskopischen Besichtigung in der Diagnose nicht irren und in den meisten Fällen erkennen, ob in der trübe gewordenen Bouillon die übergeimpften Bacterien oder andere, bei nicht gutem Watteverschluss aus der Luft hinein gerathene, ausgewachsen sind. Zur Controle wird in das steril gebliebene, klare Bouillonröhrchen die gleiche Spaltpilzart geimpft, wobei das nun bei der Bruttemperatur nach Verlauf von 1—3 Tagen eingetretene Wachsthum den Beweis liefert, dass die Bouillon zur Entwicklung der ursprünglich übergeimpften Bacterien geeignet war. Für einzelne Bacterienarten sind Abweichungen von diesem Verfahren nöthig. Handelt es sich z. B. darum, die Wirkung des Desinficiens auf Tuberkel oder Milzbrandbacillen zu prüfen, so ist es nothwendig, die Proben 15—20 Tage im Thermostaten bei 37,5—38° C. stehen zu lassen.

Hinsichtlich der Sporenprüfung sind wir bei dem ursprünglich von R. Koch angegebenen Verfahren stehen geblieben. Weder Papierschnitzel, noch Nägel, Glasplättchen und der gl. m. haben irgend einen wesentlichen Vorthail, nur wenden wir statt Seide kleine, 1 cm

lang geschnittene Leinen- oder baumwollene Fäden an. Die mit dem Sporenmaterial in üblicher Weise imprägnirten Fadenstückchen wurden mit Theer in Substanz, alkalischen oder sauren Theerlösungen eine bestimmte Zeit in Berührung gelassen, hierauf in absoluten Alkohol übertragen, bis der bräunlich gefärbte Faden abfärbte, und von hier aus in die sterile Bouillon gebracht. Die Proben mit den Seidenfäden müssen im Thermostaten nicht kürzer als 6 Tage, eher länger verbleiben, da das Wachsthum von abgeschwächten Sporen zu Bacillen manchmal erst am 3.—4. Tage sich einstellt.

Da erfahrungsgemäss die Abtödtung der Bacterien schwieriger in Gelatine, Agar oder Blutserum, als in Bouillon geschieht, so haben wir in einer besonderen Versuchsserie Culturen der zu untersuchenden Bacterien auf Serum mit der Lösung des Desinficiens in gleicher Weise behandelt und von hier aus in die sterile Bouillon übertragen (vgl. Tab. 1). Wir fanden ferner, dass einzelne Bacterien, wie z. B. die Cholera bacillen, viel leichter in Reincultur als im Gemische mit anderen Bacterien, z. B. den übrigen Darmmikroben, abgetödtet werden. Auch hier wurden deshalb Parallelversuche ausgeführt, wobei die Wirkung des Desinficiens einerseits auf die Reincultur der Commabacillen, mit anderen aus einem Darmstückchen von Cholera leichen, in Bouillon ausgewachsenen Mikroben, geprüft wurde. Hinsichtlich der Wahl der Culturen als Testobjecte lassen sich bei der grossen Anzahl und Mannigfaltigkeit der Mikroben und mit Rücksicht auf besondere Zwecke keine bestimmten Regeln aufstellen. Nicht immer und überall handelt es sich übrigens um Sporenabtödtung und hat beispielsweise die Carbonsäure, obgleich sie resistente Milzbrandsporen nicht tödtet, im praktischen Leben schon unschätzbare Dienste geleistet. Wir haben unsere Versuche vorzugsweise mit dem Koch'schen Commabacillus, als den schwächsten, und dem *B. pyocyaneus* als den resistantesten, ausserdem leicht kenntlichen Wuchsformen angestellt. Die von uns verwendeten Milzbrandsporen würden nach der Classification C. Fränkel's zu den hochwiderstandsfähigen gehören. Sie wurden von einem an Milzbrand verstorbenen Menschen gezüchtet. In einzelnen Fällen haben wir die Wirkung des Theers und seiner Präparate auf Typhus- und Diphtherie bacillen, sowie *Staphyloc. aureus* geprüft. Einen wirklichen praktischen Werth können solche Desinfectionsversuche nur dann haben, wenn sie möglichst den natürlichen Verhältnissen angepasst sind. Gleichwie die zerstörende Wirkung der Hitze nur dort wirkt, wo sie wirklich ist, können auch die flüssigen Desinficientia nur beim directen Contact ihre Wirkung haben. In schleimige, fettige Schmutzkrusten ein-

geschlossene Mikroben können auch durch die stärksten Desinficientia nicht beeinflusst werden, wenn durch mechanische Mittel die directe Berührung des Desinficiens mit den Mikroben nicht geschieht. Im Laufe unserer Versuche sahen wir, dass die Theerpräparate sehr verschieden desinficirenden Effect hatten, je nachdem sie bei Bruttemperatur oder bei 10—20° auf die Bakterien oder Sporen einwirkten. Wir haben daher auch hierüber parallele Versuche angestellt (s. Tab. 4). Eine desinficirende oder antiseptische Substanz muss eine ganze Reihe von Eigenschaften besitzen, die sie alle nicht in gleich vollkommenem Grade haben kann, und schwerlich wird sich eine antiseptische Substanz finden, welche alle Anforderungen des praktischen Lebens in gleichem Grade erfüllt. Ausser der sicheren und schnellen Wirkung soll das Desinficiens den menschlichen, resp. den thierischen Organismus nicht belästigen; es soll die Objecte bakterienfrei machen, aber sie selbst weder zerstören, noch schädigen, dabei womöglich billig, leicht zu handhaben und allgemein zugänglich sein. Es ist klar, dass selbst ein gutes Desinfectionsmittel nicht für alle Zwecke in der gleichen Form gut sein kann. So ist speciell der Holztheer zur Desinfection der Abtrittsgruben, Kanäle, Strassen, Transportwagons, Schiffe u. dgl. m. ganz gut geeignet, wenn er entweder als solcher, oder mit heissem Wasser emulgirt angewendet wird. Für andere Zwecke eignet er sich besser, wenn er in saurer Lösung als Holzessig oder Theerwasser angewendet, oder durch Zusatz von Alkali löslich gemacht wird. Eine stark desinficirende Wirkung haben die zwischen 200—300° in dem Fichtentheer enthaltenen Phenole, wenn sie rein isolirt und in verdünnter Aetzkali- oder Aetznatronlösung angewendet werden (vgl. Tab. 2). Therapeutisch wird endlich das aus dem Holztheer gewonnene Kreosot, d. h. das zwischen 200—220° siedende und wesentlich aus Guajacol und Homogujacol bestehende Gemisch, hauptsächlich bei Lungenphthise, angewendet.

In dem chemischen Theil haben wir schon die verschiedene Procentzusammensetzung des Fichtentheers, je nach seiner Herkunft mitgetheilt. Die bacteriologische Prüfung zeigte uns ferner, dass die antiseptische Wirkung einzelner Theersorten nicht allein von dem Gehalte an Phenolen, sondern auch von seinem Säure- und Wassergehalt, Consistenz u. s. w. abhängig ist, wie dies die Tabellen gut illustriren (vgl. Tab. 3 u. 6).

Solange der Holztheer in Russland nicht nach einem einheitlichen Verfahren, sondern in einzelnen Gegenden in Thermokesseln, in anderen in sehr primitiven Kohlenmeilern bereitet wird, so lange ist es nöthig, dass der Theer für Desinfectionszwecke, sei es in den

Apotheken, sei es in besonders dazu eingerichteten Controlstationen, vorerst auf seine Zusammensetzung und Wirksamkeit geprüft werde. Wir haben verschiedene Sorten des Birkentheers auf ihre desinficirende Kraft geprüft und sie durchgängig weniger wirksam als den Fichtentheer gefunden. Diese Theerart würde daher für die praktische Verwerthung nicht in Betracht kommen; natürlich gilt dies nicht von den daraus dargestellten Phenolen. Ueber den praktischen Werth des Espentheers können wir nichts Bestimmtes sagen. Unsere Untersuchung über die chemische Zusammensetzung dieser Theerart ist noch nicht beendet. Zwei durch Vermittlung des Herrn Provisor Bormann, als garantirt rein, bezogene Muster waren specifisch schwerer als Wasser und in ihrer desinficirenden Kraft annähernd dem guten Fichtentheer gleich. Ein drittes aus Nowgorod erhaltenes Muster von Espentheer, das specifisch leichter als Wasser war, hatte nur geringe desinficirende Wirkung; dieses Product war allem Anscheine nach mit Naphta vermischt (vgl. Tab. 1).

Als gutes Desinficiens kommt noch ein Nebenproduct der Theerfabrication in Betracht: der Holzessig. Dieses Product, das eine gesättigte wässrige Lösung der Theerphenole mit 5—6 proc. Essigsäure darstellt, ist als *Acetum pyrolignosum officinell*. Durch Auskochen des Theers mit Wasser erhält man eine ähnliche Lösung, welche der „*Aqua picis*“ der Pharmakopöe entsprechen würde. Die *Podsmolnaja Woda*, resp. das *Acetum pyrolignosum* sind in ihrer desinficirenden Wirkung der 5 proc. wässrigen Carbolsäure gleich, übertreffen sie sogar, da sie, nach 4—6 tägiger Einwirkung, hoch widerstandsfähige Milzbrandsporen tödten (vgl. Tab. 5 u. 6). Ein anderes, von uns ausprobiertes Präparat war die alkalische Theerlösung, die auf folgende Weise bereitet wurde: 1 Theil Theer wurde mit 20 Gewichtstheilen 1 proc. Kali- oder Natronlösung in der Wärme gelöst und entweder sofort angewendet, oder 24 Stunden lang in gut verschlossenen Gefäßen stehen gelassen und von dem geringen harzigen Bodensatz filtrirt. Wie aus der Tabelle 10 hervorgeht, wirken solche Lösungen stark desinficirend. Längere Zeit an der Luft stehen gelassen, verlieren sie an Wirksamkeit. Solche alkalische Lösung kann man übrigens noch viel concentrirter bereiten. Das Alkali bildet mit der Pimarsäure und den Harzsäuren Seife, die, ähnlich wie im Lysol, die Gnajakole in Lösung hält. Statt Kali oder Natron haben wir auch Kalkmilch angewendet, und zwar auf 1 Gewichtstheil Theer 20 ccm 2—5 Proc. Kalkmilch. Die desinficirende Wirkung solcher Lösungen ist ziemlich die gleiche wie die der Lösungen des Theers in Aetzalkalien. Vergleiche hierüber die Tabelle 8.

Schwächer als die Lösungen in Aetzalkalien wirken die Lösungen in Soda oder Holzasche. Mit Rücksicht aber darauf, dass auch in den entlegensten Gegenden Russlands jeder Bauer aus Holztheer und Holzasche sich gleich eine desinficirende Lösung bereiten kann, haben wir die Wirkung derartiger Lösungen geprüft. Die Lösungen mit Holzasche werden zweckmässig so bereitet, dass 1 Theil Asche mit 10 Theilen warmen Wassers zu einem Brei angerührt wird, ähnlich wie bei der, auf dem Lande üblichen, Bereitung der Lauge für die Wäsche. Die nach Absetzen der Asche klar abgegossene Lauge wird mit Theer im Verhältnisse von 5—10 Theilen Theer auf 100 Theile Lauge so lange geschüttelt, bis eine gleichmässige Emulsion entsteht, und gleich angewendet. Die Tabellen 9 und 10 illustriren die desinficirende Wirkung solcher Lösungen des Fichtentheers.

Wir haben auch versucht, aus Leinöl, Kalihydrat und Holztheer nach Art des Lysols antiseptische Lösungen zu bereiten. Durch 4 stündiges Kochen am Rückflusskühler von 22 Theilen Theer mit 6,3 Theilen Kalihydrat und 33 Theilen Leinöl, oder durch 3 stündiges Kochen von 29,5 g Theer mit 5,5 g Kalihydrat und 24,5 g Leinöl werden dickliche, braun gefärbte Lösungen erhalten, die in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar sind. Die desinficirende Wirkung solcher Holztheerlysole ist jedoch ziemlich gering, und für alkalische Theerlösungen, wo Fett- und Harzsäuren schon enthalten sind, ist der Zusatz von Leinöl eigentlich überflüssig.

Wir haben bis jetzt nur die desinficirende, d. h. bacterientödtende Wirkung des Holztheers und seiner Präparate berücksichtigt. Wir haben aber auch die antiseptische, d. h. die wachstums- und vermehrungshemmende Wirkung dieser Präparate untersucht. Die Prüfungen wurden zum Theil nach dem von Behring¹⁾ empfohlenen Verfahren in hängendem Tropfen auf hohlen Objectträgern ausgeführt; andererseits haben wir zu 10 ccm steriler Bouillon mittelst einer Pipette von 1 ccm Rauminhalt, in 100 Theile getheilt, abgemessene Mengen der antiseptischen Lösung zugesetzt und hierauf mit der zu prüfenden Bacterienart geimpft und bis zu 4 Wochen im Thermostaten stehen lassen. Die Tabellen 11, 12 u. 13 illustriren die mit dem Theerwasser und Holzessig erhaltenen Resultate.

Resumiren wir die Ergebnisse unserer Untersuchung, so geht zur Genüge daraus hervor, dass der Holztheer, sei es als solcher, sei es in Form verschiedener daraus dargestellter Präparate, als Desinficiens für die grobe Desinfection die Carbolsäure vollkommen zu ersetzen im Stande ist. Ein wesentlicher Uebelstand beim Holztheer ist die, in-

1) Deutsche med. Wochenschr. 1889. Nr. 41 u. 43.

folge seiner verschiedenartigen Darstellungsweise, ungleichmässige Zusammensetzung und infolgedessen auch ungleichmässige antiseptische Wirkung. Diesem Uebelstande könnte aber durch staatliche Controle abgeholfen werden. Wir sind weit davon entfernt, zu behaupten, dass die Holztheerpräparate alle übrigen Desinficientia ersetzen können. Der strömende Wasserdampf, Sublimat, Chlorkalk u. s. w. werden in der Desinfectionspraxis noch lange ihre Stellung behalten. Andererseits wird Hand in Hand mit den Fortschritten der Chemie mit jedem Jahre die Zahl brauchbarer und sicher wirkender desinficirender Mittel anwachsen, wie z. B. die eben in unserem Labo-

TABELLE 1. *Vergleichende Tabelle der desinficirenden*

Die Zeit ist in Minuten angegeben. Zeichen (+) bedeutet

Bezeichnung der angewendeten Theerarten	Bouillon-Culturen																			
	Darmbakterien aus einer Choleraleiche					Koch'scher Commabacillus					B. typhi abdominalis					Bacillus pyocyaneus				
	M. 5	M. 10	M. 25	M. 45	M. 120	M. 5	M. 10	M. 25	M. 45	M. 120	M. 5	M. 10	M. 25	M. 45	M. 120	M. 5	M. 10	M. 45	M. 120	
Fichten																				
Fichtentheer 0,5 ccm zu 10 ccm der Cultur	+	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-
Fichtentheerwas- ser 10:10 der Cultur	+	+	+	-	-	+	+	-	-	-	+	+	-	-	-	-	+	+	+	+
Alkalischer Fich- tentheer 10:10	+	+	-	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	+	+	-	-
Esen																				
Espentheer 0,5 ccm zu 10 ccm der Cultur	+	+	-	-	-	+	+	-	-	-	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-
Espentheerwasser 10:10 der Cultur	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	+	+	+	-
Alkalischer Es- pentheer 10:10	+	+	-	-	-	+	+	-	-	-	+	+	-	-	-	-	+	-	-	-
Birken																				
Birkentheer 0,5 ccm zu 10 ccm der Cultur	+	+	+	+	-	+	+	+	+	-	+	+	+	-	-	-	+	+	+	-
Birkentheerwasser 10:10 der Cultur	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	-	-	-	+	+	+	+
Alkalischer Bir- kentheer 10:10	+	+	+	-	-	+	+	-	-	-	+	+	-	-	-	-	+	+	+	-
Carbol																				
10 ccm 5 proc. roher Carbolsäure auf 10 ccm der Cultur	+	+	-	-	-	+	-	-	-	-							+	-	-	-
10 ccm 5 proc. reiner Carbolsäure auf 10 ccm der Cultur	+	-	-	-	-	+	-	-	-	-							+	-	-	-

TABELLE 2. Desinficirende Versuche mit den verschiedenen Fractionen aus Fichtentheer in wässriger und alkalischer Lösung.

Die Culturen wurden mit dem gleichen Volumen der desinficirenden Flüssigkeit übergossen. Die Zeit der Einwirkung ist bis zu $\frac{3}{4}$ Stunden in Minuten, von da ab in Stunden angegeben. Zeichen + bedeutet Wachsthum, Zeichen — Abtödtung.

Bezeichnung der desinficirenden Flüssigkeit	2	4	6	8	10	12	15	20	25	35	45	1	2	3	4	5	6
Fraction des Fichtentheers, welche zwischen 170 bis 200° überdestillirt. Davon 1 ccm in 1 Liter warmen Wassers gelöst.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	Koch'scher Commabacillus																
	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	Darmbacterien aus einer Choleralaeiche.																
	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	B. typhi abdominal.																
Gleiche Fraction (170—200°), anstatt in 1 Liter Wasser, 1 ccm in 1 Liter 1 Proc. Kalilauge gelöst.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	Bacillus pyocyaneus.																
	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	Koch'scher Commabacillus.																
	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Darmbacterien aus einer Choleralaeiche.																
	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	B. typhi abdominal.																
	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	B. pyocyaneus.																
	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

TABELLE 3. *Vergleichende Tabelle der desinficirenden Wirkung*

Es wurden zu 10 cem Cultur 0,5 cem Theer oder 10 cem Theerlösung
ist in Minuten, von da ab in Stunden angegeben.

Bezeichnung der desinficirenden Flüssigkeit	Koch'scher Commabacillus									Darmbakterien aus einer Choleraleiche								
	Zeit in Minuten					Zeit in Std.				Zeit in Minuten					Zeit in Std.			
	5	10	15	30	45	1	2	3		5	10	15	30	45	1	2	3	
Theer Nr. 1. 0,5 cem auf 10 cem Cultur	+	+	-	-	-	-	-	-		+	+	-	-	-	-	-	-	
Theerwasser 10:10	+	-	-	-	-	-	-	-		+	+	+	+	-	-	-	-	
Alkalisches Theerwasser 10:10	-	-	-	-	-	-	-	-		+	+	+	-	-	-	-	-	
Theer Nr. 2. 0,5 cem auf 10 cem Cultur	+	-	-	-	-	-	-	-		+	+	-	-	-	-	-	-	
Theerwasser 10:10	+	-	-	-	-	-	-	-		+	+	+	-	-	-	-	-	
Alkalisches Theerwasser 10:10	-	-	-	-	-	-	-	-		+	+	-	-	-	-	-	-	
Theer Nr. 3. 0,5 cem auf 10 cem Cultur	+	+	-	-	-	-	-	-		+	+	-	-	-	-	-	-	
Theerwasser 10:10	+	+	-	-	-	-	-	-		+	+	-	-	-	-	-	-	
Alkalischer Theer 10:10 . .	-	-	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-	-	-	-	-	
Theer Nr. 4. 0,5 cem auf 10 cem Cultur	+	+	+	+	-	-	-	-		+	+	+	+	+	-	-	-	
Theerwasser 10:10	+	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	
Alkalischer Theer 10:10 . .	-	-	-	-	-	-	-	-		+	+	+	+	+	-	-	+	
Theer Nr. 5. 0,5 cem auf 10 cem Cultur	+	+	+	+	+	+	-	-		+	+	+	+	+	+	-	-	
Theerwasser 10:10	+	+	+	+	+	+	-	-		+	+	+	+	+	+	+	+	
Alkalischer Theer 10:10 . .	-	-	-	-	-	-	-	-		+	-	-	-	-	-	-	-	
Theer Nr. 6. 0,5 cem auf 10 cem Cultur	+	+	+	+	-	-	-	-		+	+	+	-	-	-	-	-	
Theerwasser 10:10	+	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	
Alkalischer Theer 10:10 . .	-	-	-	-	-	-	-	-		+	-	-	-	-	-	-	-	
Theer Nr. 7. 0,5 cem auf 10 cem Cultur	+	+	-	-	-	-	-	-		+	+	-	-	-	-	-	-	
Theerwasser 10:10	+	-	-	-	-	-	-	-		+	-	-	-	-	-	-	-	
Alkalischer Theer 10:10 . .	-	-	-	-	-	-	-	-		+	-	-	-	-	-	-	-	
Theer Nr. 8. 0,5 cem auf 10 cem Cultur	+	-	-	-	-	-	-	-		+	+	-	-	-	-	-	-	
Theerwasser 10:10	+	+	+	+	+	+	+	-		+	+	+	+	+	+	+	+	
Alkalischer Theer 10:10 . .	-	-	-	-	-	-	-	-		+	-	-	-	-	-	-	-	
Theer Nr. 9. 0,5 cem auf 10 cem Cultur	+	-	-	-	-	-	-	-		+	+	-	-	-	-	-	-	
Theerwasser 10:10	+	-	-	-	-	-	-	-		+	+	-	-	-	-	-	-	
Alkalischer Theer 10:10 . .	-	-	-	-	-	-	-	-		+	-	-	-	-	-	-	-	

TABELLE 6. *Desinficirende Wirkung verschiedener Theere, alkalischer 5proc. krystallinischen und rohen Carbolsäure auf die an*
Die Einwirkungszeit ist in den zwei ersten Rubriken

Bezeichnung der angewandten Präparate	5	16	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1. Birkentheer	1+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	2+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
2. Espentheer	1+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	2+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	3+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
3. Fichtentheer Nr. 1	1+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	2+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
4. " Nr. 2	1+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	2+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
5. " Nr. 3	1+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	2+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
6. " Nr. 4	1+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	2+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
7. " Nr. 5	1+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	2+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
8. " Nr. 6	1+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	2+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
9. " Nr. 7	1+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	2+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
10. " Nr. 8	1+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	2+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
11. " Nr. 9	1+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	2+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Alkalische Lösungen der Fichtentheersorten													
12. Alkalischer Theer, Nr. 1 (5 g Theer, 1,0 g Kalihydrat, 100 Wasser)	1+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	2+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
13. Gleicher alkalischer Theer bei 37° einwirken lassen	1+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	2+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
14. Alkalischer Theer Nr. 3	1+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	2+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
15. " " Nr. 3, bei 37° eingew.	1+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	2+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
16. " " Nr. 1. 45° warm auf die Sporen eingewirkt	1+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	2+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
17. 5 mal concentr. alkal. Theer Nr. 3	1+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	2+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
18. Gleich concentr. alkal. Theer Nr. 3 bei 37° einwirken lassen	1+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	2+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
19. Acetum pyrolig. crud.	1+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	2+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	3+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	4+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
20. 5 proc. Carbolsäure aus sog. 50 proc. des Handels	1+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	2+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
21. 5 proc. Carbolsäure aus sog. 100 proc. des Handels	1+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	2+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
22. 5 proc. Carbolsäure aus krystall. Phenol	1+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	2+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
23. 5 proc. Carbolsäure sog. 50 Proc. in 1 Proc. Kalihydrat	1+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	2+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
24. 5 proc. Carbolsäure aus krystall. Phenol in 1 Proc. Kalihydrat	1+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	2+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

*) Die sicherste Abtödtung der Milzbrandsporen ist also durch auf 45—50° ausgewaschen, bevor sie in die sterile Nährbouillon übertragen wurden.

TABELLE 8. *Fichtentheer mit Kalkmilch.*

Die Zeit der Abtödtung der Culturen bis zu $\frac{3}{4}$ Stunden ist in Minuten angegeben, von da ab in Stunden. Die Bouillonculturen wurden mit dem gleichen Volumen der desinficirenden Flüssigkeit übergossen. Zeichen (+) = Wachstum; Zeichen (-) = Abtödtung; Zeichen (+*) = schwaches Wachstum.

Bezeichnung der desinficirenden Flüssigkeit	2	5	10	12	15	20	30	45	1	2	3	4	5	6	7
1. Theerkalkmilch. Auf 100 Wasser 5 g Theer und 2 g Kalk.	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Koch'scher Commabacillus.														
	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-
	Cholera Massauah.														
2. Auf 100 Wasser 5 g Theer und 5 g Kalk.	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Typhus abdominalis.														
	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Koch'scher Commabacillus.														
	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Cholera Massauah.														
	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-
	Typhus abdominalis.														
	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Fichtentheer in ammoniakalischer Lösung — 5 g Theer auf 100 cem 5 proc. Ammon tödtet die Koch'schen Commabacillen innerhalb 5 Minuten, in Mischcultur mit Darmbacterien innerhalb 30—40 Minuten. Birken- theer bei gleicher Concentration in ammoniakalischer Lösung tödtet die Cholera bacterien zwischen 30 bis 40 Minuten, in Mischculturen erst in einigen Stunden.

TABELLE 9. *Fichtentheer mit Soda.*

Die Zeit der Abtödtung der Culturen bis zu $\frac{3}{4}$ Stunden ist in Minuten angegeben, von da ab in Stunden. Die Bouillonculturen wurden mit dem gleichen Volumen der desinficirenden Flüssigkeit übergossen. Zeichen (+) = Wachstum; Zeichen (—) = Abtödtung; Zeichen (+*) = schwaches Wachstum.

Bezeichnung der desinficirenden Flüssigkeit	Zeit in Minuten										Zeit in Stunden				
	2	4	6	8	10	12	15	20	30	45	1	2	3	4	5
1. Soda-Theerwasser 24 g Theer 6 g Soda 100 Wasser	Koch'scher Commabacillus.														
a) bei 80° bereitet	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
b) bei Zimmertemper.	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2. Auf 100 Wasser 24 g Theer u. 10 g Soda															
a) bei 80° bereitet	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
b) bei Zimmertemper.	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3. Auf 100 Wasser 5,0 g Theer u. 0,5 g Soda															
a) bei 80° bereitet	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
b) bei Zimmertemper.	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4. Auf 100 Wasser 5 g Theer 5,0 g Soda															
a) bei 80° bereitet	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
b) bei Zimmertemper.	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5. Auf 100 Wasser 5 g Theer u. 5 g Soda	Cholera Massauah.														
a) bei 80° bereitet	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
b) bei Zimmertemper.	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6. Desgleichen	Typhus abdominalis.														
a) bei 80° bereitet	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—
b) bei Zimmertemper.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—
7. Desgleichen	Bacillus pyocyaneus.														
a) bei 80° bereitet	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—
b) bei Zimmertemper.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—

TABELLE 10. *Fichtentheer mit Holzasche.*

	2	4	6	8	10	15	20	30	45	1	2	3	4	5	6
Auf 100 ccm Wasser 5 g Theer u. 10 g Asche	Koch'scher Commabacillus.														
a) bei 80° bereitet															
b) bei Zimmertemper.	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Desgleichen	Cholera Massauah.														
a) bei 80° bereitet															
b) bei Zimmertemper.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—
Desgleichen	Typhus abdominalis.														
a) bei 80° bereitet															
b) bei Zimmertemper.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—
Desgleichen	Bacillus pyocyaneus.														
a) bei 80° bereitet															
b) bei Zimmertemper.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—

