

III. Die spezielle Zusammensetzung medikamentöser Seifen.

Seifenspiritus und Spiritusseifen.

Wie eingangs auseinandergesetzt wurde, ist die Desinfektionskraft eines Stoffes nicht nur abhängig von seiner Konzentration und der Dauer seiner Einwirkung, sondern in erster Linie auch von dem chemischen Milieu, in dem er seine Wirksamkeit entfaltet, d. h. besonders von der Zusammensetzung seines Lösungsmittels.

Somit lag nun der Gedanke nahe, die Seife nicht nur ausschließlich in wäßriger Lösung zu verwenden, sondern für die Lösung auch solche Mittel heranzuziehen, die in Anbetracht der eben erwähnten Tatsachen als geeignet erscheinen mußten, die Desinfektionskraft der Seife zu erhöhen, ohne ihre physiologischen Eigenschaften nachteilig zu beeinflussen. Am geeignetsten mußte hier der Äthylalkohol (Weingeist, Weinsprit, Spiritus) erscheinen, der auf Grund seiner mechanisch hautfettlösenden Eigenschaften und durch sein großes Diffusionsvermögen die für antiseptische Zwecke besonders wertvolle Eigenschaft besitzt, auch in die tieferen Hautschichten einzudringen und so dem nachfolgenden Antisepticum, im vorliegenden Falle der Seife, den Weg dorthin zu bahnen. Neben diesen mechanisch reinigenden Kräften kommt dem Alkohol aber auch bactericide Wirkung zu. Schon in einer Konzentration von 5%—10% besitzt er entwicklungshemmende Wirkung, doch steigt die Desinfektionskraft mit wachsender Konzentration nur bis zu einem bestimmten Grenzwert, indem anscheinend nur den bei der Vereinigung mit Wasser entstehenden Molekularverbindungen¹⁾ Desinfektionswirkung zukommt. Absoluter Alkohol desinfiziert nur äußerst wenig, während 30—60% etwa die Mitte hält zwischen 1‰ Sublimat und 3% Carbonsäure.

Für die Zwecke der Händedesinfektion wurde der officinelle Seifenspiritus (Spiritus saponatus) zuerst von Mikulicz²⁾ angewandt. Während

¹⁾ T. Fawcett, Über die Molekularverbindungen von Alkohol und Wasser. Pharm. Journ. and Pharm. 1910, 4. Reihe, Bd. 30, S. 754.

²⁾ Mikulicz, Deutsch. Med. Wochenschr. 1899, Nr. 24.

Fürbringer¹⁾ und später Ahlfeld²⁾ anschließend an die mechanische Reinigung der Hände mit Wasser und Seife bzw. heißer Seifenlösung vor der Ausführung chirurgischer Operationen die Vornahme einer Alkoholverwaschung empfohlen hatten, vereinfachte er diese Methode dahin, daß er diese beiden Waschungen in eine einzige zusammenzog, indem er eine Mischung beider Mittel, der Seifenlösung und des Alkohols, in Anwendung brachte.

Für die Herstellung des Seifenspiritus, der sich weiterhin auch vornehmlich für die Desinfektion chirurgischer Instrumente usw. als geeignet erwiesen hat, existiert eine Unmenge von Vorschriften. Nach dem D. A. B. ist er zu bereiten aus:

6 Teilen Olivenöl,
7 Teilen Kalilauge v. 1,128 spez. Gewicht,
30 Teilen Weingeist von 90%,
17 Teilen Wasser.

Das Olivenöl wird mit der Kalilauge und einem Viertel der vorgeschriebenen Menge Weingeist in einer verschlossenen Flasche unter häufigem Schütteln beiseite gestellt, bis die Verseifung vollendet ist und eine Probe der Flüssigkeit mit Wasser und Weingeist sich klar mischen läßt. Darauf fügt man der Flüssigkeit die noch übrigen drei Viertel des Weingeistes und das Wasser hinzu und filtriert die Mischung. Spez. Gewicht 0,925—0,935.

Sehr beschleunigt wird die Verseifung des Öles durch ein Erhitzen der obigen, noch unfertigen Mischung im Wasserbade auf 40—50° und am bequemsten ist die Herstellung des Präparates aus fertiger Kaliseife, wie sie etwa von der chemischen Fabrik Helfenberg A.-G. in Helfenberg (Sachsen) geliefert wird. Aus dieser Seife erhält man das officinelle Präparat, indem man:

100 Teile Kaliseife zur Bereitung von Seifenspiritus in
300 Teilen Weingeist von 90% und
200 Teilen destilliertem Wasser

durch öfteres Schütteln löst, 24 Stunden stehen läßt und filtriert.

Einen Natronseifenspiritus kennt das deutsche Arzneibuch nicht, trotzdem ein aus Natronseife bereitetes Präparat auf die Haut weniger reizend wirkt als das mit Kaliseife hergestellte. Für die Herstellung desselben verwendet man am besten eine fertige Natronseife, die von Salzen fast ganz befreit ein klar bleibendes Präparat liefert. Eine Vorschrift für ein solches mit dem spez. Gewicht 0,925—0,935 lautet:

15,0 Teile Helfenberger Oleinseife,
50,0 Teile Weingeist von 90%,
35,0 Teile destilliertes Wasser.

¹⁾ Fürbringer, Untersuchungen und Vorschriften für die Desinfektion der Hände des Arztes. Wiesbaden 1888 (Bergmann). — Über Händedesinfektion durch Alkohol, Deutsch. Med. Wochenschr. 1899, Nr. 49.

²⁾ Ahlfeld, Monatsschr. f. Geb. u. Gyn. 1899, Bd. 10.

Man maceriert unter öfterem Schütteln, bis sich die Seife gelöst hat, läßt dann 8 Tage in einem kühlen Raum ruhig stehen und filtriert hierauf. Zur Parfümierung ist ein geringer Zusatz von Lavendelöl empfehlenswert.

Neben diesem flüssigen Seifenspiritus ist jedoch noch eine ganze Reihe anderer Kompositionen aus Spiritus und Seife bekannt, denen in besonderen Fällen eine nicht geringe Bedeutung zukommt. Unter den Namen Saponimentum, Opodeldok oder Liniment wird eine gallertartige Mischung von Alkohol und Seife (bis zu 10%), die meist noch einen Zusatz von Campher und Ammoniak erfährt, als äußerliches Heilmittel bei schmerzhaften Zuständen der Haut und der Muskeln verwandt. Zur Herstellung dieses als Hausmittel verbreiteten Präparates werden nach dem Deutschen Arzneibuche 40 Teile medizinische Seife und 10 Teile Campher bei Wärme in 420 Teilen Weingeist von 90% gelöst. Nachdem die noch warme Lösung unter Benutzung eines bedeckten Trichters in das zur Aufbewahrung des fertigen Opodeldoks bestimmte Gefäß filtriert worden ist, fügt man:

- 2 Teile Thymianöl,
- 3 Teile Rosmarinöl,
- 25 Teile Ammoniakflüssigkeit (10%)

hinzu und kühlt das Gemisch schnell ab.

Dem Opodeldok ähnlich ist der von Vollbrecht für den Gebrauch im Felde empfohlene feste Seifenspiritus¹⁾, der durch Lösen von ca. 4—6% Kokosnatronseife in 100 Teilen stark erwärmten 92—95proz. Spiritus beim Erkalten dieser Lösung erhalten wird. Er schmilzt bei Handwärme und soll dann ebenso wirksam sein wie die oben besprochenen flüssigen Präparate. Abgesehen von der Tatsache, daß der 92—95proz. Alkohol nur geringes Desinfektionsvermögen besitzt, zeigt dieser feste Seifenspiritus jedoch den Mangel, daß er auch schon an warmen Tagen zerfließt und deshalb schwer verpack- und transportierbar ist. Zudem wird wie mit jedem Seifenspiritus auch mit diesem Präparate trotz seines Seifengehaltes eine Reinigung der Haut nicht erzielt, indem sich die auf der Haut verbleibenden Unreinlichkeiten erst durch Zuhilfenahme von Wasser und gewöhnlicher Seife entfernen lassen.

Eine Spiritusseife, die in möglichst einfacher Weise gleichzeitig eine Desinfektion und Reinigung der Haut gestattet und zudem die Annehmlichkeiten der gewöhnlichen festen Waschseife — ihre Härte, bequeme Form, leichte Transportfähigkeit und einfache Verwendbarkeit — in sich vereinigt, wird jedoch nach dem D. R. P. 149 793 (Arthur Wolff jr. in Breslau-Berlin-Chbg.) gewonnen, indem man den für das Vollbrechtsche Präparat angegebenen Cocosnatronseifengehalt erheblich (nach der deutschen Patentschrift auf 6—20%, der entsprechenden österreichischen Patentschrift Nr. 22 442 zufolge auf 8—40% wasserfreie Seife) steigert. Unter dem Namen Sapal ist ein nach diesem Ver-

¹⁾ Langenbecks Annalen 1900, Bd. 61, S. 25.

fahren hergestelltes Präparat vor längeren Jahren bekannt geworden, die Fabrikation desselben ist jedoch anscheinend zugunsten des weiter unten zu besprechenden Sapalcol einstweilen sistiert worden, obwohl gerade diese festen, harten Spiritusseifen für eine Reihe von Spezialzwecken eine große Bedeutung erlangen könnten¹⁾.

Allerdings genügen sie an sich auf Grund der allzu hohen, für das Erhärten des Präparates aber notwendigen Alkoholkonzentration nicht den strengen Anforderungen, welche von seiten der Ärzteswelt an ein Desinfektionsmittel gestellt werden müssen, sie sind jedoch die für die Zwecke der Antisepsis denkbar besten Grundseifen, da sie nach Zusatz desinfizierender Mittel einerseits und mechanisch wirkender Stoffe andererseits eine vollkommene Sterilisation der damit behandelten Hautpartien bewirken müßten. Denn diese Seifen, die für gewöhnlich, wie gesagt, hart und fest sind und daher sicherlich auch in Form dosierter Tabletten (Festalkol) gewonnen werden können, erfahren auch bei wasserfreier Verwendung infolge der Reibwirkung einen Schmelzprozeß, wobei Seifenspiritus gebildet wird, der schnell in die Haut eindringt und dabei die Seife selbst und zugleich auch das eventuell beigemischte Antisepticum in die tiefsten Schichten der Haut einführt. Da sich dieser Vorgang aber an der Luft vollzieht, verdunstet der größte Teil des Spiritus, während sich Seife und Antisepticum in der Haut anreichern. Befeuchtet man nun die Hände mit einigen Tropfen Wasser, so erzielt man durch die üblichen Waschbewegungen ein ausgiebiges Schäumen der tief in die Haut eingeführten Seife und damit eine Reinigungswirkung, wie sie durch keinen anderen Waschprozeß herbeigeführt werden kann. Das gleichzeitig mit der Seife in die Tiefe gedrungene Antisepticum entfaltet zugleich in konzentriertester Lösung eine sehr energische Wirkung, so daß auf diese Weise in der kurzen Zeit einer gewöhnlichen Seifenwaschung eine vollständige Haut- und Händedesinfektion als möglich erscheint, vorausgesetzt allerdings, daß das verwandte Desinfizium im Seifenkörper dauernd haltbar ist.

Wie schon oben erwähnt, wird an Stelle des Sapal heute das Sapalcol, eine weiche salbenartige Spiritusseife in Tubenpackung in den Handel gebracht, die durch mechanische Verreibung der festen Seife in ähnlicher Weise hergestellt wird, wie es das D. R. P. Nr. 134 406 vorsieht. Ebenso wie das Sapal vermag auch dies Präparat beim Verreiben auf der Haut nach vorherigem Schmelzen in diese einzudringen und ist daher ebenfalls wie beschrieben zu verwenden. Das Sapalcol hat sich einerseits als Cosmeticum (Reiseseife), andererseits aber besonders auch in der Dermatotherapie vorzüglich eingeführt, da sich die verschiedenen nach Blaschkos Vorschriften²⁾ hergestellten medikamentösen Zube-

¹⁾ Unter dem Namen „Hartspiritus“ ist auch eine glasig durchscheinende Mischung von denaturiertem Spiritus und 18%—20% Stearinnatronseife bekannt, der gewöhnlich noch Schellack, Kolophonium und andere Harze zwecks Erhöhung der Konsistenz der Masse zugefügt sind. Das Präparat wird jedoch lediglich für Brennzwecke verwandt und ist weder bestimmt noch geeignet, als Wasch- und Desinfektionsmittel zu dienen.

²⁾ Med. Klinik 1906, Nr. 50.

reitungen erwartungsgemäß bestens bewährt haben¹⁾. Das erst jüngst bekannt gewordene Afridol-Sapalcol²⁾ dürfte zudem, von seiner hervorragenden Heilwirkung bei Acne, Furunculosis usw. abgesehen, besonders berufen erscheinen, als Haut- und Händedesinfektionsmittel auch den schärfsten Anforderungen Genüge zu leisten. Wünschenswert bliebe lediglich ein Ersatz der für die Fabrikation verwandten Cocosseife durch eine rationell zusammengesetzte Talgseife, da die Sapalcolpräparate bei längerem Gebrauch naturgemäß die allgemeinen Nachteile der Cocosseifen nicht vermissen lassen.

Die Haltbarkeit der Medikamente im Seifenkörper.

Es ist schon mehrfach angedeutet, daß leider nicht alle Desinfektions- und Heilmittel bei gleichzeitiger Gegenwart von Seife haltbar sind, weil die Seife ihrer chemischen Natur entsprechend zu Umsetzungen mancherlei Art durchaus befähigt ist. Eine große Anzahl chemischer Substanzen verliert daher, der Seife inkorporiert, ihre Wirkung oder erfährt doch eine so erhebliche Veränderung derselben, daß der praktische Wert solcher Seifen ohne weiteres keineswegs aus der Wirkung des Medikamentes einerseits und derjenigen der Seife andererseits abzuleiten ist. Man hat es daher zunächst versucht, die in der Seife zersetzlichen Medikamente der innigen Kontaktsphäre des Seifenkörpers zu entziehen, indem man sie entweder, wie erwähnt, mit dem zur Fabrikation verwandten Überfett verrieb, oder gelatinierte oder in die Poren eines sandigen Materials (Bimsstein, Infusorienerde usw.) einführte und die medikamentierten Sandkörner auf die Grundseifen streute³⁾. Alle diese Versuche sind jedoch ohne jeden Wert, weil spätestens beim Waschprozeß doch die gefürchteten Wechselwirkungen eintreten werden und die Heil- und Desinfektionskraft dieser Seifen alsdann verloren geht.

Trotzdem aber würde es durchaus nicht zu befürworten sein, die Herstellung medikamentöser bzw. antiseptischer Seifen nunmehr überhaupt zu unterlassen und beispielsweise zur Desinfektion der Haut das Hauptgewicht vornehmlich auf eine energische mechanische Reinigung mit Seife und Bürste zu legen und eine chemische Desinfektion erst nachfolgen zu lassen, um die in den Poren und Drüsenkanälen der Haut alsdann noch zurückgebliebenen Keime zu vernichten. Denn es unterliegt keinem Zweifel, daß diejenigen medikamentösen Seifen, deren Zusammensetzung eine konstante ist, ein Objekt von großer therapeutischer und hygienischer Bedeutung darstellen, indem sie auf Grund ihrer keratolytischen Eigenschaften befähigt sind, die inkorporierten Desinfektions- und Heilmittel in die tiefsten Tiefen der Hautschicht

¹⁾ Scholtz, Über einige neue dermatologische Heilmittel. Therap. Rundschau 1909, Heft 12 und 13.

²⁾ Über Afridol s. Näheres auf S. 94.

³⁾ Vgl. V. St. A. Patent Nr. 755 945.

einzuführen. Auch die Sauberkeit der Verwendung und die Sparsamkeit beim Verbrauch lassen die Seife als Vehikel für äußerlich anzuwendende Medikamente und vornehmlich für antiseptische Stoffe als äußerst geeignet erscheinen.

Ob ein Medikament im Seifenkörper nun seine Wirkungen dauernd behält und frei entwickeln kann, d. h. als „seifenfest“ zu bezeichnen ist, hängt natürlich auch von seinem chemischen Charakter ab. Im allgemeinen werden saure Agenzien die Seife unter Abscheidung der schwächeren Fettsäuren zersetzen, indem sie selbst unter Aufnahme des Seifenalkalis in Neutralsalze übergehen, denen naturgemäß ganz andere Wirkungen zukommen können, als den inkorporierten Säuren. Dagegen werden Medikamente, die selbst Alkalisalze sind oder chemisch indifferente Substanzen wie beispielsweise vegetabilische Rohdrogen in den meisten Fällen im Seifenkörper unzerstört erhalten bleiben. Auch all die Mittel, bei denen das undissoziierte Molekül Träger der Wirkung ist, dürfen wohl, soweit sie nicht wie beispielsweise das Phenol sauren Charakter besitzen, in der Hauptsache als „seifenfest“ angesehen werden (Campher, Naphthalin usw.), während Schwermetallsalze wie Kupfer, Quecksilber- und Silbersalze, die als „Desinfektionsmittel erster Ordnung“ durch Ionen wirksam sind, unlösliche und daher nahezu unwirksame Niederschläge bilden, sobald sie mit den löslichen Alkaliseifen in Berührung kommen.

Allgemein gültige, zusammenfassende Gesetze, die für die Haltbarkeit der verschiedenen Mittel im Seifenkörper maßgebend sein könnten, lassen sich jedoch nicht aufstellen, da u. a. beispielsweise auch dem durch die Anwesenheit ungesättigter Fettsäuren bedingten Reduktionsvermögen der Seife selbst und der etwaigen Reduktions- oder Oxydationsfähigkeit der verwandten Heilstoffe Rechnung getragen werden muß. In den folgenden Abschnitten sind daher die für die Verarbeitung der einzelnen Heil- und Desinfektionsmittel und ihre Haltbarkeit im Seifenkörper wichtigen Faktoren jeweils im Anschluß an die Besprechung ihrer Eigenschaften und ihres therapeutischen Wertes behandelt worden.

Teerseifen.

Es ist beinahe selbstverständlich, daß der Teer, dessen therapeutische Bedeutung bereits dem um Christi Geburt lebenden Celsus¹⁾ bekannt war und der schon von Plinius (gest. 79 p. Chr.) in der *Historia naturalis* mehrfach gegen Haarausfall und Hautkrankheiten empfohlen wird, schon frühzeitig für die Fabrikation medikamentöser Seifen benutzt worden ist. Denn seiner antiparasitären, resorbierenden, Epidermis regenerierenden (keratoplastischen) und vornehmlich juckstillenden Wirkung halber findet der Teer auch heute noch dem Strome der Zeiten zum Trotz bei Ärzten und Laien als ein Heilmittel für die verschiedensten Dermatosen die weitgehendste Beachtung. Teerseifen

¹⁾ Vgl. Celsus, de medicina lib. V, 22 und lib. V, 28, 16.

sind somit wohl die volkstümlichsten und verbreitetsten medikamentösen Seifen, indem sie in gebildeten wie in ungebildeten Schichten des Volkes als Allheilmittel gegen Flechten, Finnen, Pickel, Mitesser usw. angewandt werden, trotzdem gerade bei ihrer Anwendung eine gewisse Vorsicht vonnöten ist, da der Teer auf Grund unliebsamer Nebenwirkungen, insonderheit bei zarten oder gar schon irritierten Hautpartien, eine ganze Reihe strikter Kontraindikationen aufweist. Auch sind durchaus nicht alle in den Handel kommenden Teerseifen als brauchbare Produkte zu bezeichnen und vornehmlich die ganz billigen sind eher schädlich als heilkräftig zu nennen.

Unter Teer versteht man die Produkte der trockenen Destillation der Steinkohle und verschiedener Holzarten, von denen neben dem ersteren medizinische Bedeutung lediglich der Coniferen-, Birken- und Buchenholzteer besitzen. Der Steinkohlenteer enthält vornehmlich:

- I. Sauerstoffhaltige, in Alkali lösliche Verbindungen (Phenole und Säuren).
- II. Sauerstofffreie Verbindungen, von denen die Chinolin- und Pyridinbasen mit Mineralsäuren extrahierbar sind, während der Rest hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen (Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren und ihren Homologen) besteht, die durch Destillation im Vacuum nach Entfernung der vorbenannten Bestandteile rein erhalten werden können.
- III. Das Pech, welches bei dieser Destillation als Rückstand hinterbleibt.

Die durch Destillation des Holzes gewonnenen Teerarten enthalten neben hochsiedenden Kohlenwasserstoffen, Phenolen und Phenoläthern als wichtige Bestandteile Terpene, Essigsäure und Harzsäuren.

Wenn auch die Möglichkeit, daß die Wirksamkeit des Teers gerade in dieser seiner Heterogenität begründet liegt, nicht ohne alle Wahrscheinlichkeit ist, so darf man andererseits doch annehmen, daß ein großer Teil der genannten Bestandteile ein für die Wirkung nutzloser Ballast ist, und daß vielleicht die unangenehmen und oft auch schädlichen Nebenwirkungen des Teers gerade einem Teile dieser Ballaststoffe zuzuschreiben sind. Als Nachteil des Teers und der Teerbehandlung gilt nämlich, von dem unangenehmen Geruch und der unschönen Farbe des Präparates ganz abgesehen, vor allem die Tatsache, daß er die Haut färbt, die Wäsche untilgbar verfleckt und oft ganz unliebsame Reizerscheinungen und Entzündungen der damit behandelten Hautpartien sowie bisweilen Intoxikationen unter Beteiligung des Sensoriums und des Magendarmtraktes bewirkt, die seine Anwendung perhorreszieren.

Es ist daher nicht zu verwundern, daß von Ärzten und Chemikern jahrzehntelang Versuche gemacht worden sind, den Teer durch andere Präparate zu ersetzen, welche eine Einschränkung dieser unangenehmen Eigenschaften herbeiführen sollten. Aber alle in diesem Sinne empfohlenen Ersatzmittel wie Resorcin, Naphthol, Pyrogallol, Chrysarobin, Anthrarobin u. a., die später noch ausführlich besprochen werden sollen, waren

nicht imstande, den Teer im dermatologischen Arzneischatz entbehrlich zu machen; im Gegenteil, sie haben die für gewisse Krankheitsfälle und besonders für die Ekzemtherapie so wichtigen Eigenschaften des Präparates nur um so stärker hervortreten lassen. Es blieb daher nichts anderes übrig, als zu versuchen, die therapeutisch wichtigen Bestandteile des Präparates herauszusuchen und zu prüfen, ob auch sie noch die unangenehmen Nebenwirkungen zeigen, oder andererseits durch chemische Beeinflussung, beispielsweise durch eine verständige und zielbewußte Kombination mit anderen Substanzen, zu versuchen, das Urprodukt von seinen lästigen Eigenschaften zu befreien, ohne seine therapeutische Wirkung herabzusetzen. Im erstgenannten Falle würde es alsdann als ein besonderer Vorteil gelten müssen, daß der abgeschiedene, wirksame Körper entgegen der wechselnden Zusammensetzung des Ausgangsmaterials stets die gleichen Bestandteile aufweisen und auf diese Weise eine genaue Dosierung gestatten würde.

Zuerst sind von Vieht in dieser Richtung Versuche gemacht worden¹⁾, den Teer, und zwar den Steinkohlenteer, in der genannten Weise zu modifizieren und ein Produkt zu schaffen, welches wohl die therapeutischen Vorzüge des Ausgangsmaterials, aber nicht seine Nachteile besitzen sollte. Durch eine Reihe von Reinigungsprozessen wurden die klebenden und färbenden Bestandteile extrahiert, das Pech, welches hier etwa 50—60% der Gesamtmenge ausmacht, und die relativ giftigen und übelriechenden Pyridinbasen wurden entfernt und endlich wurde durch eine Mischung des so gereinigten Steinkohlenteers mit gleichen Teilen gereinigten Wacholderteers, der die entstandenen festen Ausscheidungen leicht verflüssigte, ein Produkt erhalten, welches unter dem Namen Anthrasol (Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh.) in der Teertherapie bald festen Fuß fassen konnte²⁾. Das Präparat ist also noch immer ein allerdings konstantes Gemisch aus verschiedenen Substanzen, enthält aber im großen und ganzen nur die Phenole und Kohlenwasserstoffe des Teers, mit deren Wirkung sich die Teerwirkung selbst deckt. Es ist ölartig, leicht flüssig, schwach gelb gefärbt, in Wasser unlöslich und erinnert nur durch seinen charakteristischen Geruch an das Ursprungsprodukt. Die Phenole, das Phenol (Carbolsäure) selbst und die Kresole, die im Steinkohlenteer besonders reichlich enthalten sind, bedingen die juckstillende und desinfizierende Wirkung, während nach den umfassenden chemischen und therapeutischen Versuchen von Vieht und Sack³⁾ an die Kohlenwasserstoffe und besonders an die flüssigen Methylnaphthaline, welche für die Haut ein sehr großes Durchdringungsvermögen besitzen, die spezifische dermatologische Teerwirkung gebunden ist.

Ob diese Angaben allerdings in all ihren Teilen aufrecht zu erhalten sind, dürfte zweifelhaft sein, da mit verschiedenen Pilzen (*Penicillium*

¹⁾ H. Vieht, Die dermatologisch wichtigen Bestandteile des Teers und die Darstellung des Anthrasols. Therapie der Gegenwart 1903, Nr. 12.

²⁾ D. R. P. Nr. 166 975.

³⁾ Sack und Vieth, Münch. Med. Wochenschr. 1903, Nr. 18.

glaucum und *Mucor mucedo*) auf künstlichen Nährböden angestellte Kulturversuche Seidenschnurs¹⁾ ergeben haben, daß die Anwesenheit der sauren, in Natronlauge löslichen Körper im Steinkohlenteeröl für die antiseptische Wirkung desselben so gut wie nebensächlich ist, und daß dem von seinen sauren Bestandteilen befreiten Öl ebenfalls eine hohe desinfizierende Wirkung zukommt. Diese Tatsache kann erklärt werden durch den Umstand, daß die unzweifelhaft feststehende antiseptische Wirkung der Carbonsäure und der höher homologen Kresole aus den eingangs erörterten Gründen nur in wäßriger Lösung in Erscheinung tritt, in einer Öllösung aber nicht zur Geltung kommen kann. Jedenfalls sind also auch die hochsiedenden Anteile der neutralen Steinkohlenteeröle vorzügliche Desinfektionsmittel, deren Wirkung voll ausgenutzt wird, wenn sie in einer Seifenemulsion zur Anwendung gelangen.

Es ist selbstverständlich, daß sich die Seifenindustrie sehr schnell des Anthrasols bemächtigte, da es mit Hilfe dieses Produktes gelingt, farblose Teerseifen herzustellen, welche allein durch ihren Geruch auf ihren Teergehalt hinweisen und die durchaus berufen sind, an die Stelle der alten schwarzen Teerseifen zu treten. Ihre Vorzüge diesen gegenüber bestehen vornehmlich in der Reizlosigkeit, auch sind sie ohne schädliche Nebenwirkung und sollen den ersteren an therapeutischer Wirksamkeit nicht das Geringste nachgeben.

Ganz vollkommen ist, wie wir sehen, das Anthrasol allerdings nicht. Denn wenn seine Anwendung auch von vornherein viele Vorteile bietet, so ist doch der vielen lästige Teergeruch noch nicht beseitigt. Auch das Liantral (P. Beiersdorf & Co., Hamburg), ein durch Benzolextraktion gereinigtes und dem Anthrasol ähnliches Steinkohlenteerpräparat, welches wie dieses die charakteristische Teerwirkung besitzt, weist denselben Mangel auf. Ein überlegener Nebenbuhler scheint aber neuerdings dem Anthrasol in dem Pitral (Dresdener Chemisches Laboratorium Lingner) erwachsen zu sein, das als ein gänzlich ungiftiges neutrales Teeröl vor dem ersteren den großen Vorzug fast völliger Geruchlosigkeit besitzt²⁾. Es ist frei von Phenolen, Säuren und anderen chemisch und therapeutisch nicht indifferenten Körpern, und besitzt, wie die klinischen Erfahrungen gezeigt haben, als ein Präparat des stark wirkenden Nadelholzteers (*Pix liquida*) dessen spezifische Wirkungen in vollem Maße, ohne irgendwelche Nachteile in Form unangenehmer Begleiterscheinungen aufzuweisen. Auch die färbenden Substanzen sind aus dem Produkte entfernt, während die wirksamen Bestandteile in chemischer und pharmakodynamischer Hinsicht unverändert geblieben sind. In Verbindung mit 90 % flüssiger Kaliseife und etwas Kaliumcarbonat hat es unter dem Namen „Pixavon hell“ als Cosmeticum schnell überall Eingang gefunden und ist als solches seiner

¹⁾ Seidenschnur, Die ökonomische Tränkung von Holz mit Teeröl. Zeitschr. f. angew. Chemie 1901, S. 437 u. 488. — Ders., Zur Frage der Holzkonservierung, Chemikerztg. 1909, S. 701.

²⁾ M. Joseph, Über Pitral. Dermatol. Zentralbl. 1909, Nr. 12, S. 354.

angenehmen goldgelben Färbung und seines erfrischenden Geruches halber recht geschätzt. Als Therapeuticum hat es sich besonders bewährt bei Haarerkrankungen, insonderheit bei der Seborrhöe der Kopfhaut, die als die allhäufigste Ursache des Haarausfalls angesehen werden darf und nach Unnas jetzt wohl allgemein geteilter Ansicht einen entzündlichen Zustand der knäueförmigen Drüsen darstellt, der auch an anderen Körperregionen zu den bekannten seborrhoischen Dermatosen führt und wahrscheinlich bakteriellen Ursprungs ist.

Wie schon oben gesagt, ist es aber auch ohne mechanische Reinigungsmethoden möglich, dem Teer seine unangenehmen Nebenwirkungen zu nehmen, nämlich durch chemische Veränderung der Ausgangssubstanz. Es lag hier nun nahe, den Formaldehyd, einen Körper, der ebenfalls aus den bei der Trockendestillation des Holzes erhaltenen Nebenprodukten gewonnen wird, als Kombinationsmittel heranzuziehen, da derselbe, wie aus analogen Fällen hinreichend bekannt war, in der Tat imstande ist, die ätzende und reizende Wirkung eines Körpers aufzuheben, indem er mit ihm eine chemische Verbindung eingeht. Es sei hier z. B. nur erinnert an die diesbezüglichen Verbindungen des Phenols und seiner Homologen, die später noch ausführlicher besprochen werden, sowie an den im günstigen Sinne veränderten Charakter, den diese Verbindungen unbeschadet ihrer arzneilichen Wirkung dem Ausgangsmaterial gegenüber aufweisen, oder an die Eigenschaften, welche die Citronensäure von der Methylencitronensäure unterscheiden, einer Verbindung der ersteren mit Formaldehyd.

Auch in dem vorliegenden Fall glückte es der chemischen Industrie, durch eine analoge Kondensation der Rohteere das Ausgangsmaterial in therapeutischer Hinsicht nicht unwesentlich zu verbessern, indem die Verbindung mit Formaldehyd den verschiedenen Bestandteilen des Teers zunächst die Fähigkeit nimmt, lokale Reizungen zu erzeugen und indem sie ferner dem Produkt nur eine geringe Möglichkeit läßt, resorptive Nebenwirkungen auszulösen. Bei der Verbindung der einzelnen Bestandteile mit dem Formaldehyd bilden sich nämlich hochmolekulare Körper, die vom Organismus nicht so schnell wie die ersteren aufgenommen werden, und zweitens setzt die Einschaltung von Methylengruppen, wie sie durch die Reaktion bedingt ist, die Giftwirkung des Produktes erheblich herab. Gleichzeitig mit dem Kondensationsprozeß findet sodann auch eine Desodorierung statt, so daß der penetrante Teergeruch fast ganz aus den verwandten Rohteeren verschwindet.

Das Dresdener Chemische Laboratorium Lingner bringt seit einiger Zeit ein Produkt in den Handel, das in dem geschilderten Sinne durch Kondensation des officinellen, nach der alten Methode in Meilern gewonnenen Nadelholzteers (Pix liquida) mit Formaldehyd unter Zusatz von Kondensationsmitteln (Säuren oder Alkalien) gewonnen wird¹⁾ und frei von allen Nebenwirkungen ist. Das Pittylen (*ἡ πίσσα* der Teer) genannte Präparat stellt ein lockeres, amorphes Pulver von

¹⁾ D. R. P. Nr. 161 939 und 233 329.

gelbbrauner Farbe und schwachem, eigentümlichem, kaum an Teer erinnerndem Geruch dar. Wie das Material, aus dem es hergestellt wurde, ist es jedoch keineswegs eine einheitliche Substanz, stellt vielmehr ein Gemenge der verschiedenartigen Körper dar, die auch in dem verwandten Teer vorhanden waren, und deren jeder sich seiner Konstitution entsprechend mit dem Formaldehyd verbunden hat. Wie oben erwähnt, dürften wohl vorwiegend die Methylenverbindungen der im Nadelholzteer besonders reichlich enthaltenen Harzsäuren den Hauptbestandteil des Produktes bilden, neben denen aber auch Diphenylmethanderivate der gleichfalls in größerer Menge vorhandenen aromatischen Kohlenwasserstoffe zugegen sind. In geringerem Maße sind fernerhin vorhanden die Verbindungen welche die im Nadelholzteer nur wenig enthaltenen Phenole und phenolartigen Körper mit dem Formaldehyd eingehen, ferner die Verbindungen der aliphatischen Säuren, wie Essigsäure, Propionsäure usw. und der im Nadelholzteer vorhandenen Ketone und Aldehyde, die sich wahrscheinlich sämtlich in Methylen- oder Anhydromethylenverbindungen verwandelt haben. Auch die färbenden Bestandteile des Teers haben an der Reaktion teilgenommen, so daß durch die Kondensation mit Formaldehyd die Färbekraft des Produktes ebenfalls herabgesetzt ist.

Es ist nun eine charakteristische Eigentümlichkeit des Pittylens, in verdünnten Laugen und Seifenlösungen löslich zu sein. Es bilden hier offenbar die Kondensationsprodukte der vorhandenen Harzsäuren, Phenole usw. mit dem vorhandenen Alkali wasserlösliche Verbindungen, wobei die sonst noch vorhandenen, an sich vielleicht nicht löslichen Verbindungen der Kohlenwasserstoffe ebenfalls in Lösung gehen. Infolgedessen findet das Präparat auch weiteste Anwendung in Form von festen und flüssigen Pittylenseifen, die dunkelbraun und fast geruchlos sind und das Präparat vollkommen gelöst enthalten, so daß es zu voller Wirkung gelangen kann. In der Tat haben sich diese Seifen nach Joseph¹⁾ bei den verschiedensten Dermatosen vorzüglich bewährt. Reizungen der Haut sind sehr selten, während die spezifisch juckstillende und keratoplastische Teerwirkung in ihnen voll enthalten ist. Auf die Tatsache, daß das Seifenalkali aus der inkorporierten Verbindung langsam wieder Formaldehyd abspaltet, der dann einen Teil der ihm eigenen physiologischen Wirkungen entfaltet, soll später nochmals zurückgekommen werden.

In Verbindung mit flüssiger Kaliseife erschien das Pittylen zuerst als Pixavon²⁾ im Handel. Dies Präparat ist jedoch aus langem Frauenhaar nur schwierig auszuwaschen und für weißes Haar unbrauchbar, weil es dasselbe nach mehrfacher Benutzung gelb färbt. Es ist daher wohl heute vollkommen durch das oben besprochene helle Pixavon ersetzt, das diese Mängel nicht aufweist.

¹⁾ M. Joseph, Über Pittylen, ein neues Teerpräparat. Dermatol. Zentralbl. 1905, Nr. 3, S. 66.

²⁾ D. R. P. Nr. 184 269 und 186 263.

Ein Präparat, das eine ähnliche Zusammensetzung besitzt, wie das eben besprochene Pittylen ist das Empyroform (Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering, Berlin) ein trockenes, graubraunes, in Wasser aber unlösliches Pulver, das auch den unangenehmen Geruch seines Ausgangsmaterials nicht ganz vermissen läßt. Es ist ein Kondensationsprodukt von Formaldehyd mit Laubholzteer (Oleum rusci), dessen therapeutische und antiseptische Wirkung vornehmlich durch das Guajacol, den Brenzcatechinmonomethyläther, bedingt ist. In dem Präparat selbst ist diese Wirkung jedoch etwas geschwächt und besondere Vorzüge hat es den bereits besprochenen gegenüber kaum aufzuweisen.

Aber die Reihe der Teerarten und Teerpräparate, welche für die Seifenfabrikation Verwendung finden, ist mit den genannten keineswegs erschöpft. So enthält die nach dem D.R.P. Nr. 179672 hergestellte Teerseife (Keßler & Co., Berlin) einen Teer, der durch trockene Destillation von Torf gewonnen wird und im Gegensatz zum Holzteer keine freie Essigsäure enthalten soll. Unter dem Namen Fagacid bringt die Firma Dr. Noerdlinger in Flörsheim a. M. einen aus Buchenholzteer nach dem Oxydationsverfahren des D.R.P. Nr. 163446 und seiner Zusatzpatente gewonnenen, festen, pechartigen Körper auf den Markt, der auf Grund seines schwach sauren Charakters seifenartige Alkalisalze zu bilden vermag und in dieser Beziehung dem Kolophonium sehr ähnlich ist. Diese Alkalisalze (Fagate) sind feste, schwarze, in Wasser leicht lösliche Körper, und besitzen antiseptische Eigenschaften. Da sie den Fettseifen in beliebig großer Menge zugesetzt werden können, sind sie für die Herstellung antiseptischer Stückseifen mit hohem Teergehalt wertvoll. Die diesbezüglichen Seifen werden, falls die trockenen Fagate (für Seifenpulver und pilierte Seifen) selbst nicht zur Anwendung gelangen sollen, zweckmäßig in der Weise hergestellt, daß man durch Auflösung von Fagacid in heißen konzentrierten Laugen zuerst die entsprechenden Alkaliverbindungen herstellt und diese Lösungen entweder mit solchen von Fettseifen zusammenbringt, oder die Fagacidalkalilösungen, welche entsprechende Mengen freies Alkali enthalten, mit entsprechenden Mengen freier Fettsäure verbindet.

Auch das Kreosot, eine vornehmlich aus dem Buchenholzteer durch fraktionierte Destillation gewonnene farblose, ölartige, phenol-(Guajacol) reiche Flüssigkeit (Kp. 205—220°) findet trotz seines höchst unangenehmen Geruches vielfache Verwendung als Ersatzpräparat bei der Teerseifenfabrikation. Seine Wirkung auf die Haut ist eine der Teerwirkung analoge, an Desinfektionskraft übertrifft es denselben aber nicht unwesentlich.

Alles in allem sind die besprochenen Präparate also sämtlich zur Fabrikation von Teerseifen geeignet, die ihrerseits wieder im allgemeinen haltbare Präparate sind und ihre spezifische Teerwirkung nicht verlieren können. Denn die Umwandlungen, welche die verwandten Teerarten beim Waschprozeß erfahren dürften, sind so geringfügiger und therapeutisch unbedeutender Art, daß sie praktisch nicht in Frage

kommen. Allerdings soll sich der Fabrikant ebenso wie der Konsument solcher Seifen bewußt sein, daß die besprochenen Präparate, wenn sie auch sämtlich echte Teerwirkung besitzen, ihren Bestandteilen entsprechend, in der Art und dem Grade dieser Wirkung dennoch Unterschiede aufweisen, indem der Steinkohlenteer dem größeren Gehalt an Phenolen und Kohlenwasserstoffen, der Laubholztee dem Guajacolgehalt und der Nadelholztee neben dem Phenolgehalt auch dem Gehalt an Harzsäuren seine Wirkung verdankt. Diese Unterschiede treten auch deutlich zutage in dem Grade der baktericiden Wirkung, die bei den wasserlöslichen Präparaten an sich zu beobachten ist, bei den in Wasser unlöslichen aber ebenfalls in Erscheinung tritt, wenn sie in einer Seifenemulsion zur Verwendung gelangen. Da diese Wirkung jedoch nur ein Teil der Gesamtwirkung ist, der bei der Anwendung von Teerpräparaten am wenigsten in Frage kommt, soll hier nicht näher darauf eingegangen werden.

Die Fabrikation der Seifen selbst bietet kaum Schwierigkeiten. Sie werden in fester und flüssiger Form hergestellt und vornehmlich die farblos flüssigen sind unter den verschiedensten Namen (Albopixol, Pixosapol u. a.) am Markte zu finden. Bei der Anfertigung piliertes Fettseifen unter Verwendung von Rohteeren ist lediglich darauf zu achten, daß die Grundseifenspäne einen gewissen Feuchtigkeitsgrad besitzen, da die fertige Seife sonst zu schwer aus der Peloteuse tritt. Bei der Herstellung der billigen Cocosölteerseifen, deren Fabrikation besser ganz unterbleiben sollte, ist der Teer unter schnellem Rühren der gut verbundenen Seife zuzumischen und diese sofort zu formen, da sich die Seife bei längerem Rühren trennt. Als Grundlage für die flüssigen Seifen dient, soweit nicht die genannten wasserlöslichen Präparate verwandt werden, am besten eine alkoholische Olivenölkaliseife, welche zweckdienlich einen Zusatz von Glycerin erhält und 5—10% der gereinigten Teerarten aufzunehmen imstande ist.

Über die Fabrikation der beliebten Teerschwefelseifen und ihre therapeutischen Vorteile wird näheres in einem späteren Abschnitt mitgeteilt.

Phenolseifenpräparate.

Die vielseitige Verwendung, welche die Carbonsäure seit ihrer Einführung durch Lister (1867) als Antisepticum gefunden hat, hat natürlicherweise auch Veranlassung gegeben für die Fabrikation von Carbolseifen, welche sich als Desinfektionsmittel auch heute noch — und zwar in Form von Stückseifen durchaus mit Unrecht — allgemeiner Beliebtheit erfreuen.

Das Phenol (Carbonsäure, Phenylalkohol, C_6H_5OH), das aus dem Steinkohlenteer isoliert, aber auch synthetisch gewonnen wird, kristallisiert in langen, farblosen, an der Luft sich rötlich färbenden Nadeln vom Schmelzpunkt 42° und vom Siedepunkt 180° . Es ist löslich in Wasser (im Verhältnis 6 : 100), Alkohol, Äther, fetten und ätherischen Ölen, besitzt charakteristischen Geruch, brennenden Geschmack und in

mehrprozentiger wäßriger Lösung stark antiseptische Wirkung¹⁾. Diese Wirkung übertrifft diejenige gleichprozentiger Lösungen des Äthylalkohols nicht unbedeutend, da ganz allgemein durch den Ersatz aliphatischer Reste (Alkyl) durch solche aromatischer Natur (Aryl) die Lipoidlöslichkeit, und damit der bactericide Effekt chemischer Verbindungen gesteigert wird. In Ätzalkalien löst sich das Phenol auf Grund seines sauren Charakters zu den entsprechenden Phenolalkalisalzen (z. B. C_6H_5ONa), welche stark ätzend wirken, in ihrer Desinfektionskraft aber wesentlich geschwächt sind, da die antiseptische Wirkung des Phenols nicht durch das Ion C_6H_5O , sondern lediglich durch das ungespaltene Molekül bedingt wird.

Es ergibt sich also schon aus dieser Angabe, daß geringprozentige Carbolseifen beim Waschprozeß unmöglich desinfizierend wirken können, und die Kritik, welche sie von seiten der Ärzten erfahren haben, kann daher kaum überraschen. Unna sagt z. B. in seiner schon mehrfach zitierten Abhandlung „Über Medizinische Seifen“, daß er noch keine Carbolseife gefunden habe, die auch nur den dürftigsten Ansprüchen genüge, und mit ihm bezeichnen viele andere (Jessner, Buzzi usw.) die Carbolseifen als für antiseptische Zwecke unzuverlässig und unbrauchbar.

Trotzdem aber besitzt der Zusatz von Seife zur Carbolsäure nicht immer einen vernichtenden Einfluß auf die antiseptische Wirkung des Mittels und ganz allgemein der Mittel vom Phenoltypus. Ein mäßiger Zusatz erhöht vielmehr die Desinfektionskraft nicht unwesentlich! Dabei besitzen Seifenlösungen ein großes Lösungsvermögen für Carbolsäure, 1 Liter 5proz. Seifenlösung vermag beispielsweise 600 g Carbolsäure zu $1\frac{1}{2}$ Liter Flüssigkeit aufzulösen²⁾, und Kaliseife (saponum kalinum des deutschen Arzneibuches) verflüssigt sich mit reiner Carbolsäure sehr leicht, so daß Lösungen bis zum Verhältnis 1 : 3 bei gewöhnlicher Temperatur erhalten werden können. In bezug auf die Desinfektionskraft besitzen diese Mischungen jedoch ein Optimum bei einem Verhältnis von Seife und Carbolsäure wie 1 : 1, indem eine Seife mit 50% Carbolsäure in 4proz. Lösung einer 5proz. wäßrigen Carbolsäurelösung äquivalent ist. Nach Heller³⁾ kann diese Wirkung dadurch zustande kommen, daß die zu desinfizierenden Objekte der wirksamen Substanz — den Phenolen — leichter zugänglich gemacht werden, oder, was auch hier schon eingangs als das Wahrscheinlichere hingestellt ist, daß aus Seife und Phenol ein neuer, kompliziert zusammengesetzter Körper höherer Desinfektionskraft gebildet wird, wie man das wohl auch bei der Verflüssigung der Phenole durch verschiedene Natronsalze insbesondere der organischen Sulfosäuren (Solveole) wird annehmen müssen.

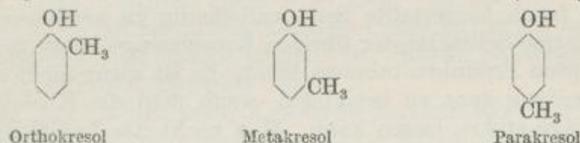
¹⁾ Eine 1proz. Carbolsäurelösung tötet Staphylokokken vollständig jedoch erst in 90 Minuten ab. cf. Laubenheimer, Phenole als Desinfektionsmittel. 1909. S. 78.

²⁾ Vgl. Triollet, Bull. des scienc. pharmacologiques 1901.

³⁾ Heller, Über die Bedeutung des Seifenzusatzes zu Desinfektionsmitteln. Arch. f. Hyg. 1913, Bd. 47, S. 213.

Trotzdem aber ist die Herstellung von geringprozentigen und dennoch wirksamen Phenolseifen nicht durchaus unmöglich, obwohl die Phenole ganz allgemein durch größere Mengen Alkali und Seife eine bedeutende Herabminderung ihres Desinfektionswertes erfahren. Man kann zu recht brauchbaren Fabrikaten gelangen, wenn man Sorge trägt, daß die genannte Abschwächung gering bleibt im Verhältnis zu dem Desinfektionswert des Präparates selbst, indem man diesen letzteren durch innere Substitution, d. h. durch die Einführung chemischer Gruppen, welche die Lipoidlöslichkeit des Präparates erhöhen, nach Möglichkeit kräftigt.

Solche Steigerung der Desinfektionskraft wird, wenn auch noch nicht in genügendem Maße, beispielsweise schon erreicht durch die Einführung einer Methylgruppe (CH_3) in den Benzolkern des Phenols. Man gelangt so zu den drei isomeren Kresolen (Methylphenolen),



die für die Desinfektionspraxis neben dem Phenol große Bedeutung gewonnen haben. Vornehmlich das nach der Abscheidung der Carbonsäure und der Kohlenwasserstoffe hinterbleibende Produkt, das früher fälschlicherweise vielfach als „rohe Carbonsäure“ bezeichnet wurde und neben einigen anderen schwer flüchtigen Produkten des Steinkohlenteers (Naphthalin und Pyridine) etwa 90% eines Gemisches der obigen drei isomeren Kresole enthält, findet als Rohkresol (*Cresolum crudum*) für die Fabrikation von Desinfektionsmitteln vielfach Verwendung.

Man hat schon früh die starke Desinfektionskraft dieses billigen Produktes erkannt, aber die Schwerlöslichkeit desselben stand anfangs seiner Verwertung recht hinderlich im Wege. Das reine Orthokresol löst sich nach Gruber¹⁾ nur zu etwa 2,5% in Wasser und die Löslichkeit der beiden anderen Isomeren ist noch geringer (Metakresol 0,53%, Parakresol 1,8%). Diesem Übelstand kam nun wieder die schon oben erwähnte Eigentümlichkeit der Kaliseife (Fett- und Harzseife) zu Hilfe, sich mit dem Phenol und seine Homologen zu verflüssigen und die letzteren wasserlöslich zu machen, und es entstanden so eine Unzahl von Präparaten, unter denen der officinelle *Liquor cresoli saponatus* und das *Lysol* (Schülke & Mayr, Hamburg) die beachtenswertesten sind. Für das erstere wird im Deutschen Arzneibuch folgende Vorschrift gegeben. Im Wasserbad wird 1 Teil Kaliseife erhitzt und in kleinen Anteilen 1 Teil (Teeröl-)Kresol so lange darin verrührt, bis eine gleichmäßige von ungelöster Seife freie Mischung entsteht. Das mit dem Namen *Lysol* bezeichnete Präparat wird nach dem Verfahren

¹⁾ Gruber, Über die Löslichkeit der Kresole in Wasser und über die Verwendung ihrer wäßrigen Lösungen zur Desinfektion. *Arch. f. Hyg.* 1893, S. 619.

des D.R.P. Nr. 52129 in der Weise hergestellt, daß man Teeröl (technisches Trikresol vom Siedepunkt 187—210°) mit Leinöl oder einem Fett mischt und mit einer konzentrierten Kalilösung bei Gegenwart von Alkohol so lange zum Sieden erhitzt, bis vollständige Verseifung eingetreten ist und das Endprodukt sich glatt in Wasser löst. Beide Präparate bilden eine öartige Flüssigkeit von brauner Farbe mit dem eigenartigen Geruch des Rohkresols. Sie sind beide in Wasser klar löslich und sollen für Desinfektionszwecke in 5—10 proz. Lösungen verwendet werden.

Die obige Vorschrift des Deutschen Arzneibuches ist für Herstellung kleinerer Mengen Kresolseifenlösung in der Tat recht empfehlenswert. Bei der Fabrikation größerer Mengen kommt man jedoch billiger zum Ziele, wenn man die Seife frisch herstellt und das Kresol zusetzt, ehe die Seife festgeworden ist. Ein ganz geringer Zusatz von Kresol genügt schon, um die frisch hergestellte Seife vollständig zu verflüssigen, so daß man die warme Schmelze der übrigen Kresolmenge leicht mit dem schon verflüssigten Produkte mischen kann. Es ist sogar nicht einmal nötig, die Verseifung ganz zu beendigen, wenn man die Kresolseifenlösung einige Tage stehen lassen kann. Man kocht das Leinöl mit der höchstens 15grädigen Kalilauge, bis die Mischung zu schäumen beginnt und eine Probe mit einem gleichen Teil Kresol auch nach dem Abkühlen eine klare Lösung ergibt. Der Zusatz von Spiritus, wie ihn das Arzneibuch bei der Verseifung vorschreibt, kann ohne Bedenken fortgelassen werden. Die unfertige Kaliseife wird dann mit dem Kresol vermischt und 1—2 Tage unter zeitweiligem Umrühren stehen gelassen, bis sich eine Probe in destilliertem Wasser klar löst.

Von den genannten Kresolseifenlösungen zeigten nun leider vornehmlich die nach der Vorschrift des Arzneibuches angefertigten Präparate bisweilen nicht geringe Schwankungen ihres Desinfektionswertes, die entweder durch eine ungleichmäßige Zusammensetzung des verwandten Rohkresols¹⁾, oder durch etwa vorhandenes überschüssiges Alkali der Kaliseife, das zur Bildung von Kresolalkali führt, veranlaßt sein konnten²⁾. Um daher eine gleichmäßige Zusammensetzung und zugleich eine starke Desinfektionswirkung zu garantieren, erschien am 19. Oktober 1907 ein preußischer Ministerialerlaß mit der Vorschrift einer neuen Kresolseife für Hebammen. Für diese Seife, die frisch unter Zusatz von Alkohol zu bereiten ist, soll, um das als minderwertig erachtete Orthokresol auszuschließen, ein Kresol vom Siedepunkt 199 bis 204° verwendet werden, doch darf es heute als ziemlich sicher gelten,

¹⁾ Fischer und Koske, Untersuchungen über die sogenannte rohe Carbonsäure mit besonderer Berücksichtigung ihrer Verwendung zur Desinfektion von Eisenbahn-Viehtransportwagen. Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte 19, S. 603. 1903. — Fehrs, Über den Desinfektionswert verschiedener Handelsmarken von Liquor cresoli saponatus des deutschen Arzneibuches. Zentralbl. f. Bakteriologie u. Parasitenkunde 37, S. 730.

²⁾ Schneider, Phenole in Verbindung mit Säuren und Gemischen mit Seifen vom chemischen und bakteriologischen Standpunkte aus. Zeitschr. f. Hygiene u. Infektionskrankh. 53, S. 116. 1906.

daß diese Seife dem bis dahin obligatorischen Lysol an Wirkung zum wenigsten nicht überlegen ist.

Wenn demnach die Desinfektionskraft der genannten Präparate als für die Praxis ausreichend erachtet wird, so spricht andererseits doch, von ihrem unangenehmen Geruch ganz abgesehen, gegen ihre Allgemeinverwendung die Tatsache, daß diese Lösungen die Hände beim Gebrauch stark schlüpfrig machen. Alle Versuche, diese Schlüpfrigkeit durch Zusätze beispielsweise von Fettsäuren oder durch Ersatzmittel für die Seife aufzuheben und so zu neutralen Produkten zu gelangen, haben einen wirklichen Erfolg nicht gehabt, da diese Zusätze oder Ersatzmittel einerseits als solche zu teuer waren, andererseits aber auch die Desinfektionskraft nicht unbedeutend beeinträchtigten.

Die Giftigkeit dagegen, welche übrigens geringer ist als die äquivalenter Carbonsäurelösungen, wird man diesen Präparaten kaum zum Vorwurf machen dürfen, denn es ist nicht anzunehmen, daß es je gelingen wird, ein Mittel zu synthetisieren, das Bakterien vernichtet und für Organzellen vollkommen ungiftig ist. Starke Bakteriengifte werden stets auch starke Körpergifte sein.

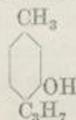
Neben den besprochenen Kresolseifenpräparaten ist unter den ähnlich zusammengesetzten Produkten dieser Klasse, für deren Herstellung eine Unzahl von Rezepten existiert und die unter den verschiedensten Namen im Handel anzutreffen sind (Bazillol, Krelution, Kresapol, Sapocarbol u. a.) als ältester Repräsentant noch hervorzuheben das durch die Firma Pearson & Co. in Hamburg von England her eingeführte Kreolin. Für die Fabrikation dieses Präparates wird ein an Kohlenwasserstoffen reiches Teeröl verwandt, das in der zum „Aufschluß“ benutzten konzentrierten Harzseife wohl löslich ist. Beim Verdünnen mit Wasser bleiben jedoch lediglich die Kresole gelöst, während sich die Kohlenwasserstoffe in feinen Tröpfchen ausscheiden, so daß das Gemisch das Aussehen einer Emulsion annimmt, eine Erscheinung, die in gewissem Sinne als Nachteil den vorbesprochenen Mitteln gegenüber gelten kann.

Auf Grund der oben erwähnten Tatsache, daß ein über 50% hinausgehender Seifenzusatz die Desinfektionskraft der Kresole, wie aller Phenolhomologen überhaupt, stark beeinträchtigt, ist es selbstverständlich, daß 3—5% Lysol-Toilettenseifen eine antiseptische Wirkung nicht besitzen können, und daß ihre Fabrikation zu Desinfektionszwecken daher besser unterbleibt. Noch brauchbar für diese Zwecke ist jedoch die beispielsweise als Lyso past (C. Fr. Hausmann, St. Gallen) bezeichnete, transparente, braune Masse, die 90% Lysol enthält, das durch Vermischen mit 10% einer neutralen Seife in eine geleeartige Form übergeführt worden ist.

Neben den bisher besprochenen Kresolseifenlösungen besitzen aber auch einige Kresolseifenpräparate in fester Form Interesse, weil sie eine konstante und verhältnismäßig einfach zu kontrollierende Zusammensetzung aufweisen, leicht und genau dosierbar, in Wasser gut löslich, relativ ungiftig und reizlos sind. Als Metakalin (Farben-

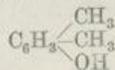
fabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld) ist das Gemisch aus 80% einer krystallinischen Doppelverbindung von Metakresol und Metakresolkalium der Formel $3 \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OK})\text{CH}_3$ mit 20% Seifenpulver bekannt geworden, das desinfektorisch dem Lysol völlig gleichwertig ist¹⁾. Mit dem Namen Para-Lysol wurde ein Präparat bezeichnet, das eine analoge Verbindung von 85% Para-Kresol mit 15% Seife (Schülke & Mayr, Hamburg) darstellt, und das dem an sich kräftiger wirksamen Metakalin auf Grund des höheren Kresolgehaltes an Desinfektionskraft nicht nachsteht.²⁾

Aber mit den hier besprochenen Kresolen ist die Reihe der für die Desinfektionspraxis brauchbaren Homologen des Phenols in keiner Weise erschöpft. Neben einigen synthetisch leicht zugänglichen Stoffen (den Propylphenolen und -Kresolen) verdient insonderheit das Thymol, ein Methylisopropylphenol der Formel



Beachtung, da es die bisher besprochenen Antiseptica an Wirkung nicht unwesentlich übertrifft. Das Thymol, das im Großen aus dem Samen des indischen Ajowan gewonnen wird, bildet große, farblose, nach Thymian riechende Krystalle vom Schmelzpunkt 50° und vom Siedepunkt 232° . Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther und organischen Solventien, in Wasser jedoch schwer löslich im Verhältnis 1 : 1100. Seine antiseptischen Eigenschaften sind vornehmlich aus den exakten Untersuchungen Robert Kochs³⁾ bekannt, die geringe Löslichkeit der Substanz in Wasser und auch in den üblichen Seifenlösungen stand jedoch bisher seiner Allgemeinverwendung hindernd im Wege. Die Untersuchungen Laubenheimers haben aber gezeigt, daß sich mit Hilfe der früher besprochenen, dem Ricinusöl verwandten Seifenlösungen jeder beliebigen Konzentration herstellen lassen, 25–50% Lösungen sind hellbraune ölige Flüssigkeiten, die mit destilliertem Wasser klare Verdünnungen ergeben.

Eine sehr bedeutende Desinfektionskraft besitzen auch die Xylene (Dimethylphenole) von der Formel



die im Steinkohlenteer natürlich vorkommen, aber wie alle Präparate dieser Gruppe auch synthetisch leicht zugänglich sind. Auffallenderweise lassen sie sich wie die Kresole auch durch gewöhnliche Seifen

¹⁾ Wesenberg, Metakalin, ein festes Kresolseifenpräparat. Zentrabl. für Bakteriologie u. Parasitenkunde. Originale 38, S. 612.

²⁾ Nieter, Über die Verwendung von Para-Lysol, einem festen Kresolseifenpräparat, zu Desinfektionszwecken. Hygienische Rundschau 17, S. 451. 1907.

³⁾ Robert Koch, Über Desinfektion. Mitteilungen aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte 1, S. 234. 1881.

„aufschließen“, doch stehen nach Laubenheimer diese Seifenlösungen den äquivalenten Ricinuseifenpräparaten an Desinfektionskraft nach. Die Xylenolseifenlösungen sind ebenfalls hellbraune, klare Flüssigkeiten von ölarziger Konsistenz, besitzen einen angenehm aromatischen Geruch und sind in jedem Verhältnis wasserlöslich. Vornehmlich die Metaxylenole (asymmetrisch 1.3.4., symmetrisch 1.3.5.) stellen Desinfektionsmittel von relativ geringer Giftwirkung und hervorragender Wirksamkeit dar. Die letztere tritt in der folgenden Tabelle deutlich in Erscheinung, doch ist dabei zu beachten, daß das Phenol in wäßriger Lösung, das Kresol in Form von Lysol und die beiden anderen Präparate nach Aufschluß durch etwa 50% ricinolsulfosaures Kali zur Anwendung kamen. Staphylokokken wurden abgetötet durch eine 1proz. Lösung (bezogen auf das gelöste Phenolhomologe)

von	Phenol	Kresol	Thymol	m-Xylenol (1.3.4.)
in	90'	5'	3'	30''.

Es erhellt also, daß die beiden letztgenannten Präparate, falls es ihr Preis zuläßt, wohl imstande sind, das Kresol in den Kresolseifenlösungen mit Vorteil zu ersetzen, zumal der lästige Geruch des ersteren durch solchen Ersatz ebenfalls in angenehmer Weise geändert wird. Für die Herstellung geringprozentiger antiseptischer Stückseifen genügen jedoch auch sie noch nicht ganz, da sie durch Alkali und Seife noch immer eine erhebliche Abschwächung ihrer Desinfektionskraft erfahren.

Wesentlich anders gestalten sich aber die Verhältnisse, wenn außer der Alkylsubstitution eine Halogensubstitution des Benzolkerns erfolgt. Denn der Eintritt von Halogen (Chlor, Brom, Jod) steigert die Desinfektionskraft des Phenols ebenfalls und zwar unabhängig von der Art des eintretenden Halogens. Schon die Chlorphenole und vornehmlich das p-Chlorphenol der Formel

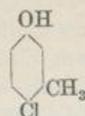


sind weit stärkere Desinfektionsmittel als das Phenol selbst, und Tribromphenol $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{OH}$ wirkt sehr kräftig antiseptisch. Nach den Untersuchungen von Bechhold und Ehrlich¹⁾ kommt den durch Halogen substituierten Phenolderivaten selbst in alkalischen Lösungen eine außerordentlich hohe bactericide Wirkung zu, und zwar wächst diese Wirkung entsprechend der Zahl der eingeführten Halogenatome.

Für die Seifenfabrikation wichtig sind vornehmlich die Halogenkresole. Unter den Monosubstitutionsprodukten besitzt besonders das

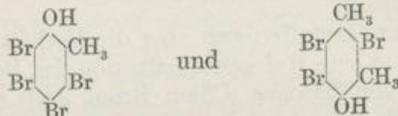
¹⁾ Bechhold und Ehrlich, Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Desinfektionswirkung. Hoppe-Seylers Zeitschr. f. physiol. Chemie 47, S. 173. 1906.

billige, aber recht unangenehm riechende Chlor-m-Kresol der Formel



auch in hochprozentigen Seifenlösungen, d. h. also in Form seines Natriumsalzes eine recht bedeutende antiseptische Wirkung, die natürlicherweise aber um so mehr gesteigert ist, je größer der Gehalt solcher Lösungen an freiem Chlorkresol ist. Das Optimum der Wirkung scheint auch hier wieder gegeben bei einem Gewichtsverhältnis von Kresol und Seife wie etwa 1 : 1¹⁾, während erst bei einem solchen von 1 : etwa 2,5 die Möglichkeit für eine quantitative Umsetzung des Kresols zu seinem Alkalisalz gegeben ist. Im vorliegenden Falle ist die Herstellung solcher Seifenlösungen jedoch durch D. R. P. 244 827 geschützt, eine 50proz. Lösung des Chlor-m-Kresol in ricinolsaurem Kali ist unter dem Namen Phobrol im Handel. (Hoffmann, La Roche & Co., Grenzach i. Baden.)

Wie schon oben erwähnt, wächst die antiseptische Wirkung des Kresols jedoch mit der Zahl der eingeführten Halogenatome. Unter den bisher geprüften Desinfektionsmitteln dieser Klasse besitzen die Natriumsalze des Tetrabrom-o-Kresol und des Tribrom-m-xylenol der Formeln

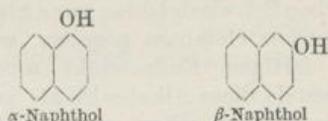


wohl die mit Phenolalkalisalzen höchst erreichbaren Desinfektionswerte, indem man für den gleichen Desinfektionseffekt (Entwicklungshemmung von Diphtheriebacillen) nur 0,4 Gewichtsprozent der hierfür erforderlichen Menge Carbolsäure benötigt. Diese Produkte, die auch technisch leicht zugänglich sind und von denen namentlich das erstere praktisch sehr wenig giftig ist, sind daher in hohem Maße auch für die Fabrikation geringprozentiger antiseptischer Stückseifen geeignet, wie dies auch in dem jüngst bekannt gewordenen Ver. St. Am. Pat. 942 538 vorgesehen ist.

Aber die Alkyl- und Halogensubstitution des Benzolkerns sind nicht die einzigen Faktoren, welche die Desinfektionskraft des Phenols zu steigern vermögen. Der gleiche Effekt wird auch erreicht beim Eintritt von Nitrogruppen (NO₂) in den Kern. Trinitrophenol (Pikrinsäure) ist infolgedessen ein starkes, auch in Verbindung mit Seifen gut anwendbares Antisepticum. (Holzkonservierungsmittel.)

¹⁾ Bei diesem Mischungsverhältnis werden Staphylokokken von der 1proz. Chlorkresollösung in 30'', von der 0,25proz. Lösung in 1' abgetötet. Bei einem Überschuß an Seife (1 : 2,5 und 1 : 4) sinken die beiden Zeitangaben auf 4' bzw. 15'. (Laubenheimer.)

Unter den Desinfizientien, die neben den besprochenen Phenolderivaten für die Fabrikation desinfizierender Seifen empfohlen werden, sind noch die Naphthole zu nennen, dem Phenol ähnliche Hydroxylderivate des Naphthalins von der Formel $C_{10}H_7OH$, die ebenfalls, wenn auch in geringen Mengen, im Teer vorkommen und in zwei Formen, einer α - und einer β -Modifikation, bekannt sind.



Von beiden Isomeren ist das letztere billiger, ungiftiger und beständiger als das erste und seiner ausgezeichneten antiparasitären Wirkung halber bei Hautkrankheiten vielfach als Teerersatzmittel verwandt worden. In Wasser ist es so gut wie unlöslich, löslich ist es jedoch in Alkalilaugen und Seifenlösungen. Sein Natriumsalz hat unter dem Namen Mikrocidin als Antisepticum jedoch nur ein kurzes Dasein gefristet, und ebenso sind die Versuche¹⁾ erfolglos geblieben, das Rohkresol in den Kresolseifenmischungen wenigstens teilweise durch β -Naphthol zu ersetzen, da die erwartete Erhöhung der Desinfektionskraft nur im geringen Maße eintritt, so daß das Präparat trotz vielseitiger Empfehlung für die Herstellung desinfizierender Seifen nicht geeignet erscheint.

Da das β -Naphthol als aromatische Verbindung aber einen bzw. zwei substituierbare Benzolkerne besitzt, so sind auch hier die oben besprochenen Gesetzmäßigkeiten gültig, indem die Einführung von Halogenen, Alkyl- oder Nitrogruppen in den Naphthylrest die Desinfektionskraft wesentlich erhöht. Im Anschluß an die ausführlichen Untersuchungen Bechholds²⁾ verdienen vornehmlich die Halogen-naphthole das Interesse des Seifenfabrikanten, da sie in Form ihrer leicht wasserlöslichen Natriumsalze in ihren wirksamsten Gliedern alle bisher gebräuchlichen Desinfektionsmittel mit Ausnahme des Sublimats übertreffen. Den verschiedensten pathogenen Bakterien gegenüber bewährt haben sich vornehmlich das Di- und Tribrom- β -Naphthol, Substanzen, die technisch leicht zugänglich und im Handel erhältlich sind. Dabei sind diese Präparate, welche feste Körper von brauner bzw. braunroter Farbe darstellen, geruchlos und praktisch wenig giftig, so daß die Forderungen, welche an ein ideales Desinfektionsmittel gestellt werden, nämlich hohe keimtötende Kraft, Geruchlosigkeit, geringe Giftwirkung und leichte Löslichkeit in ihnen erfüllt zu sein scheinen.

Für die praktische Verarbeitung all dieser Verbindungen zu pilierten Stückseifen ist aber eine kleine Schwierigkeit gegeben in der Tatsache, daß sie bisher nicht in Form ihrer Natriumsalze, sondern lediglich in

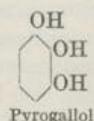
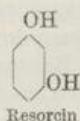
¹⁾ Schneider, Neue Desinfektionsmittel aus Naphtholen. Zeitschr. f. Hygiene u. Infektionskrankh. 52, S. 534. 1905.

²⁾ H. Bechhold, Halbspezifische chemische Desinfektionsmittel. Zeitschr. f. Hygiene u. Infektionskrankh. 64, S. 137ff. 1909.

alkalifreiem Zustande gehandelt werden, so daß der Konsument gezwungen ist, diese für die Fabrikation notwendigen Natriumsalze durch Lösen der bezogenen Präparate in der berechneten Menge Natronlauge und Einengen der erhaltenen Lösungen im kohlenstofffreien Luftstrom, bzw. im Vakuum zunächst selbst herzustellen, wie das auch in der schon oben zitierten amerikanischen Patentschrift Nr. 942 538 vorgesehen ist. Von den technischen Schwierigkeiten ganz abgesehen sind in dieser Operation insofern gewisse Gefahren gegeben, weil sich der geringste Alkaliüberschuß im fertigen Endprodukt unangenehm bemerkbar machen muß, besonders da diese Alkalisalze als Salze schwacher Säuren infolge von Hydrolyse an sich schon stark alkalischen Charakter besitzen und dementsprechend nach ihrer Einverleibung in den Seifenkörper dessen Alkalität erhöhen. Es ist daher für die praktische Darstellung dieser Seifen ratsam, nicht diese reinen Natriumsalze zu verwenden, sondern sich mit Hilfe der mehrfach genannten Ricinusölseifen etwa 50 proz. Lösungen herzustellen und diese sodann auf der Pfliegermaschine mit der Grundseife zu vermischen. Im allgemeinen werden 5—10 proz. Stückseifen den meisten praktischen Anforderungen genügen können. —

Es ist oben gezeigt worden, daß bei einem Ersatz von Kernwasserstoffen durch chemische Radikale die antiseptische Wirkung der Phenole wesentlich verstärkt wird. Diese Regel, die ganz allgemein für alle aromatischen Verbindungen zutrifft, hat jedoch keine Gültigkeit, wenn der neue Substituent Säurecharakter besitzt. Durch die Einführung weiterer Hydroxyle (OH), Carboxyl- oder Sulfogruppen (COOH, SO₃H) wird im Gegenteil die Desinfektionskraft aromatischer Verbindungen erheblich geschwächt.

Von den Phenolen, welche mehr als ein Hydroxyl enthalten, ist das m-Dioxybenzol, das Resorcin, und von den Trioxybenzolen das Pyrogallol hervorzuheben.

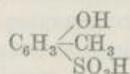


Beide werden ihrer teils keratoplastischen, teils stark reduzierenden Eigenschaften wegen bei Psoriasis und anderen parasitären Hautkrankheiten verwandt, wirken aber reizend (ätzend) und Eiweiß koagulierend. Ihre Desinfektionskraft ist geringer als die des Phenols, ihre Giftwirkung diesem gegenüber aber gesteigert. Für die Fabrikation medikamentöser Seifen sind sie ohne weiteres nicht geeignet, wie später bei Besprechung der reduzierenden Hautmittel noch gezeigt werden wird.

Auch der Eintritt der Carboxylgruppe in den Benzolkern setzt die Desinfektionswirkung wesentlich herab, so daß die Phenol- und Kresolcarbonsäuren (Oxybenzoe- und Kresotinsäuren) ungleich schwächer wirken als die entsprechenden Phenole. Nähere Angaben über diese

Verbindungen und ihre Verwendbarkeit für die Seifenfabrikation sind jedoch dem nächsten Abschnitt vorbehalten.

Eine kurze Besprechung an dieser Stelle mögen jedoch die Phenolsulfosäuren erfahren, die für die grobe Desinfektion von Ställen, Aborten usw. eine nicht unbedeutende Rolle spielen. Durch Vermischen von Rohkresol mit Schwefelsäure auf warmem oder kaltem Wege gelingt es nämlich, in Wasser leichtlösliche Desinfektionsmittel herzustellen, die in ihrer Wirkung derjenigen der Carbolsäure gleichkommen. Den wesentlichsten Bestandteil dieser stark sauren Mischungen bilden die Kresolsulfosäuren der Formel



die an Desinfektionskraft nach Untersuchungen von Fränkel¹⁾ und Löffler²⁾ den unsulfurierten reinen Kresolen selbst aber doch um einiges nachstehen. Die oben erwähnten Desinfektionsgemische haben sich aber für die genannten Zwecke bewährt, da sie einerseits billig sind und da andererseits ihre gute Wirkung mit derjenigen der Kresolsulfosäuren allein nicht identisch ist, indem sich in diesen Mitteln, zu denen das Kreolin-Artmann, das Sanatol und das hinsichtlich seiner Zusammensetzung und Wirkung mit diesem identische Automors gehören, neben den Kresolsulfosäuren stets reichliche Mengen freier Schwefelsäure und vornehmlich auch unsulfurierte Kresole vorfinden. In der Chirurgie und zur Desinfektion von Instrumenten oder Gebrauchsgegenständen können sie keine Verwendung finden, da ihre saure Reaktion und ihre stark ätzenden Eigenschaften ihrer Benutzung hier ein Ziel setzen.

Durch die Einführung der Sulfogruppe an sich wird also die Wirksamkeit der Phenole, bzw. aromatischer Verbindungen überhaupt, schon wesentlich herabgesetzt, sie schwindet aber ganz, wenn die gebildeten Sulfosäuren durch Neutralisation in ihre Alkalisalze übergehen. Bechhold hat unlängst die Wirksamkeit der Natriumsalze von 15 verschiedenen Naphtholsulfosäuren geprüft, die teilweise hoch bromiert waren und, wie oben ausgeführt, ohne die Sulfogruppe Desinfektionsmittel ganz bedeutender Wirksamkeit darstellen. Sie alle erwiesen sich in 1 proz. Lösung gegen Staphylokokken als völlig unwirksam und zwar durchaus unabhängig von der Stellung der Substituenten im Naphthylrest!³⁾

Diese Tatsache ist hier von einiger Wichtigkeit, weil dem Publikum bisweilen noch immer Toiletteseifen angeboten werden, welche als Desinfektionszusatz einige Prozente der genannten Kresol-Schwefelsäure-Mischungen aufweisen. Da diese Seifen aber auf Grund ihrer na-

¹⁾ C. Fränkel, Die desinfizierenden Eigenschaften der Kresole, ein Beitrag zur Desinfektionsfrage. Zeitschr. f. Hygiene u. Infektionskrankh. 6, S. 521. 1879.

²⁾ Deutsch. Med. Wochenschr. 1891, Nr. 10.

³⁾ H. Bechhold, Halbspezifische chemische Desinfektionsmittel. Zeitschr. f. Hygiene u. Infektionskrankh. 64, S. 137ff. 1909.

türlichen Alkaleszenz die in den beigegebenen Prospekten gemachten Versprechungen keineswegs erfüllen können, ist ihrer Nachahmung und Anwendung dringend zu widerraten.

Die Bedeutung aromatischer Carbonsäuren für die Herstellung medikamentöser Seifen.

Im vorhergehenden Abschnitt ist gezeigt worden, daß die Desinfektionskraft der Phenole geschwächt wird durch den Eintritt weiterer Hydroxyl- oder Sulfogruppen, und es ist erwähnt, daß in gleicher Weise eine Herabminderung des Wirkungswertes eintritt bei dem Ersatz von Kernwasserstoffatomen durch die Carboxylgruppe (COOH).

Aber nicht nur die Verbindungen, welche die Carboxylgruppe neben der Phenolgruppe aufweisen, besitzen den reinen Phenolen gegenüber geringere Wirksamkeit, vielmehr wird der gleiche Effekt im allgemeinen schon bedingt durch den Ersatz der zweiten durch die erstere, wie durch die Verkuppelung aromatischer Kerne mit Säuregruppen überhaupt. Allerdings wirken die aromatischen Säuren (Benzoesäure, Salicylsäure usw.) selbst noch immer keimtötend, nicht mehr aber ihre wasserlöslichen Alkalisalze, denen die für den Desinfektionseffekt notwendige Lipoidlöslichkeit fehlt. Die Herabsetzung des Desinfektionsvermögens durch den Einfluß des Carboxyl-Natriums (COONa) ist so bedeutend, daß sie auch durch eine reichliche Halogensubstitution nicht kompensiert werden kann, denn es verhalten sich nach den oben zitierten Untersuchungen von Bechhold und Ehrlich die Desinfektionswerte von Phenol in wäßriger Lösung (C_6H_5OH), Tetrachlorphenolnatrium ($C_6HCl_4 \cdot ONa$) und tetrachloroxybenzoesaurem Natrium ($C_6Cl_4(OH)COONa$) wie 2 : 50 : 1, so daß also das Carbonsäurederivat nur die halbe Wirkungsstärke der Carbonsäure besitzt.

Für die Herstellung medikamentöser Seifen spielt unter den aromatischen Carbonsäuren eine gewisse Rolle die *o*-Oxybenzoesäure (Salicylsäure), die an sich im Gegensatz zu den isomeren *meta*- und *para*-verbindungen, die beide vollkommen wirkungslos sind, Desinfektionskraft besitzt, dem Phenol gegenüber allerdings in vermindertem Maße¹⁾. Ihre Bedeutung für die Dermatologie verdankt sie neben ihren antiseptischen, sekretionsbeschränkenden und resorptiven Eigenschaften aber vornehmlich ihrer keratolytischen (epithelauflösenden) Wirkung. Die dickste Hornschicht wird unter dem Einfluß von Salicylsäure ohne Reizung weich und leicht entfernbar (Hühneraugenpflaster), und es erhellt, daß die Eigenschaften der Seife die Wirkung der Salicylsäure in wünschenswerter Weise ergänzen müßten.

Analog den Phenolen sind aber auch die Carbonsäuren als solche nur im wasserfreien Seifenkörper haltbar, bei Gegenwart von Feuchtigkeit erleiden sie alle unabhängig von der Konsistenz der Grundseife schon in kürzester Zeit durch das Seifenalkali eine Umsetzung zu den

¹⁾ Löffler, Deutsch. Med. Wochenschr. 1891, Nr. 10.

entsprechenden Alkalisalzen, so daß, wie Buzzi gezeigt hat¹⁾, unzersetzte Seife nicht zurückbleibt, wenn eine genügende Menge Salicylsäure der Reaktion zugänglich gemacht wird. Als Endprodukt resultiert stets, gegebenenfalls neben unzersetzter Seife, ein Gemenge von salicylsaurem Alkali und freier Fettsäure, das jeglicher Salicylsäurewirkung ermangelt und, von der übermäßigen Weichheit der Stückseifen ganz abgesehen, praktische Brauchbarkeit nicht besitzt.

Auch die Versuche, durch den Ersatz der Salicylsäure durch das an sich zwar unwirksame Salol, den Phenylester der Salicylsäure ($C_6H_4 \cdot (OH)COOC_6H_5$) zu Seifen zu gelangen, welche im Augenblick der Anwendung durch Aufspaltung des Salols mit Hilfe des hydrolysierten Seifenalkalis Salicylsäure neben Phenolnatrium entstehen lassen sollten, dürfen als gescheitert betrachtet werden, da, selbst wenn diese Verseifung des Esters überhaupt eintreten würde, der „Stärke“ der sauren Bruchstücke entsprechend stets salicylsaures Alkali neben freier Carbonsäure entstehen müßte, die bei vorhandenem Alkaliüberschuß ihrerseits dann ebenfalls in Phenolalkali übergehen würde.

Der große Erfolg, den die Salicylsäure in der Medizin errungen hat, ist aber nicht so sehr durch ihre eben genannten Eigenschaften, sondern mehr durch die Beobachtung Strickers begründet, daß die Salicylsäure bei akutem Gelenkrheumatismus spezifische Wirkung besitzt, die bei innerlicher und perdermatischer Medikation in gleicher Weise zutage tritt. Da nun die Salicylsäure in vollkommen entwässerten, neutralen oder überfetteten Seifen, wie schon oben erwähnt, haltbar ist, so können dieselben auch hier als indifferente, leicht resorbierbare Salbengrundlagen wohl benutzt werden, wie das beispielsweise in den D. R. P. 154 548, 157 385 und 193 199 vorgesehen ist. Auch der Salicylsäuremethylester ($C_6H_4(OH)COOCH_3$) und andere flüssige Ester der Salicylsäure ermöglichen mit wasserfreien Seifen gemischt eine perdermatische, reizlose Aufnahme der Salicylsäure, da diese durch Verseifung der applizierten Präparate im Organismus entsteht. Eine antiseptische Wirkung kommt solchen Präparaten aber nicht (Salicylsäureäthylester²⁾) oder doch nur in geringem Maße (Salicylsäuremethylester³⁾) zu.

Daß die der Salicylsäure entsprechenden Derivate der Kresole (Kresotinsäuren) und Naphthole (Oxynaphthoesäuren), die an sich naturgemäß eine kräftigere antiseptische Wirkung besitzen als die Salicylsäure⁴⁾, in dieser Beziehung aber schwächer sind als ihre Grundsubstanzen⁵⁾, für die Fabrikation desinfizierender Seifen irgend ein Interesse nicht besitzen können, ergibt sich aus dem Vorhergehenden von selbst. Ebenso ist es nur natürlich, daß die durch weitere saure Gruppen sub-

¹⁾ Buzzi, l. c.

²⁾ S. Fränkel, Die Arzneimittelsynthese. Berlin 1912. 3. Aufl., S. 543.

³⁾ Laubenheimer, Phenol und seine Derivate als Desinfektionsmittel S. 77.

⁴⁾ S. Fränkel, l. c. S. 534.

⁵⁾ Lübbert, Fortschr. d. Medizin 1888, Bd. 22/23.

stituierten Carbonsäuren, wie die Dioxybenzoesäuren¹⁾ oder die Sulfo-salicylsäuren²⁾ Desinfektionskraft nicht besitzen.

Formaldehydseifenpräparate.

Die große Bedeutung, welche der Formaldehyd $\text{H} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ in den letzten 10 Jahren, namentlich infolge der Einbeziehung der Kresolseifenlösungen unter die Vorschriften des Giftgesetzes, einerseits für die Medizin und andererseits für die Raumesinfektion gewonnen hat, ist die Veranlassung geworden für die Herstellung einer großen Anzahl neuer Formaldehydpräparate. Der Formaldehyd selbst stellt ein farbloses, die Augen- und Nasenschleimhaut stark reizendes, aber auch nach der Resorption relativ ungiftiges Gas dar, das in wäßriger Lösung vornehmlich auf Milzbrandsporen sehr stark entwicklungshemmend, aber auch genügend bactericid wirkt. Seiner chemischen Konstitution entsprechend reagiert der Formaldehyd mit zahlreichen organischen Stoffen, er koaguliert Eiweiß und wirkt infolgedessen insbesondere tierischen Geweben gegenüber heftig reizend. Bei Berührung mit ihm wird die Haut „gegerbt“ und die Schweißsekretion infolgedessen durch Waschungen mit Formaldehydlösungen vermindert.

Eine 40proz. wäßrige Formaldehydlösung, als Formalin oder Formol bezeichnet, findet seit langem nach weiterer Verdünnung auf $\frac{1}{2}$ —1% Formaldehydgehalt Verwendung für die Desinfektion der Haut und Schleimhaut, vor allem aber zur Wohnungsdesinfektion, trotzdem der Formaldehyd namentlich in neutraler Lösung sehr geringe Eindringungskraft und dementsprechend nur geringe Tiefenwirkung besitzt. Als Nachteile bei seiner Verwendung wurden jedoch die Reiz- und Ätzwirkung einerseits und sein stechender Geruch andererseits empfunden, zwei Eigenschaften, die Veranlassung gaben, das Präparat nach dieser Richtung hin zu verbessern.

Man fand hier nun wieder in der Vereinigung des Formaldehyds mit Seifen ein Mittel, die genannten Übelstände zu beschränken, ohne die Desinfektionskraft des Ursprungspräparates wesentlich herabzusetzen. Es entstanden so die verschiedenartigen Formaldehydseifen und -seifenlösungen, wie sie heute z. B. unter den Namen Antiseptoform, Decilan, Formlution, Formysol, Lysoform, Morbicid, Sapoform, Spiritus saponatus formalinus usw. im Handel anzutreffen sind.

Der älteste Repräsentant unter ihnen ist wohl das Lysoform, das eine innige Mischung von Formaldehyd und Kaliseife darstellt und gewonnen wird, indem man in ein Gemisch von etwa 60 Teilen Kaliseife und 24 Teilen Wasser (verdünntem Alkohol), das seinerseits eine ziemlich konsistente Masse darstellt, Formaldehyd bis zur Verflüssigung einleitet, wozu der Patentschrift zufolge etwa 10—15 Teile des Gases not-

¹⁾ S. Fränkel, l. c. S. 110.

²⁾ S. Fränkel, l. c. S. 533.

wendig sind. Andererseits kann man dieses auch in der der Seife zuzusetzenden Wassermenge lösen und mit dieser wäßrigen Formaldehydlösung die Kaliseife verflüssigen¹⁾. Auch kann das Desinfektionsmittel erhalten werden, indem man ohne Anwendung von Lösungsmitteln lediglich durch höhere Temperatur oder Druck die Kaliseife verflüssigt.²⁾

Das Lysoform ist eine gelblich klare, alkalisch reagierende Flüssigkeit von öartiger Konsistenz, die wenig giftig in jedem Verhältnis mit Wasser und Alkohol mischbar ist, einen schwach aromatischen, nicht unangenehmen Geruch besitzt und in der Tat absolut reizlos wirkt. Seine keimtötende Kraft ist jedoch der des Lysol und ähnlich zusammengesetzter Phenolpräparate keineswegs äquivalent, indem beispielsweise Staphylokokken von einer 2proz. Lösung erst in 5 Stunden abgetötet werden³⁾. Allerdings ist auch hier zu beachten, daß sich mit der Erhöhung der Temperatur die bactericide Wirkung von Formaldehydseifenpräparaten ganz allgemein fast sprunghaft um das Mehrfache steigert, und daß eine 47—50° C warme Lysoformlösung die genannten Bakterien schon in weniger als 5 Minuten vernichtet, so daß 1—2proz. Lösungen von 37—40° C für praktische Zwecke genügen dürften⁴⁾. Es ist wahrscheinlich, daß bei diesen Temperaturen die chemische Bindung, die offenbar zwischen Seife und Formaldehyd entstanden ist, gelockert wird, so daß der letztere die ihm eigenen antiseptischen Wirkungen nun auch wohl entfalten kann.

Die meisten im Handel befindlichen Formaldehydseifenpräparate zeigen eine dem Lysoform ähnliche Zusammensetzung und Wirkung. Allerdings besitzen viele von ihnen einen schwankenden Aldehydgehalt und Reinheitsgrad, so daß bei fehlender Konzentrationsangabe einerseits eine exakte Dosierung erschwert und andererseits der Desinfektionsprozeß selbst unsicher gestaltet wird. Eine genaue Verzeichnung beider Faktoren auf den diesbezüglichen Handelsprodukten bleibt daher, soweit es bisher noch nicht geschieht, dringend zu wünschen.

Eine dem Lysoform vollkommen ähnliche Formaldehydseifenlösung erhält man nach folgender Vorschrift: 30 Teile Cocosöl werden mit einer Lösung von 8 Teilen reinem Ätzkali in 20 Teilen Wasser und etwa 10 Teilen Spiritus unter lebhaftem Schlagen verseift, bis eine gleichmäßige, kleisterartige, durchsichtige Masse zurückbleibt. Zu der noch warmen Seife rührt man soviel 40proz. Formaldehydlösung hinzu, daß das Gesamtgewicht 100 Teile ausmacht. Es erfolgt sofort eine vollkommene Lösung, die man längere Zeit absetzen läßt. Der verwandte Alkoholgehalt ist wesentlich, um eine leicht lösliche Seife zu erzielen, da das alkoholfreie Präparat mit Wasser schnell trübe werdende Lösungen gibt und weniger haltbar ist. Ein wesentlicher Gehalt an freiem Alkali gibt einige Zeit klarbleibende wäßrige Lösungen, jedoch fällt bei längerer

¹⁾ D. R. P. Nr. 141 744.

²⁾ D. R. P. Nr. 145 390.

³⁾ Symanski. Zeitschr. f. Hygiene u. Infektionskrankh. 37, S. 381. 1902.

⁴⁾ Schneider, Deutsch. Med. Wochenschr. 1906, 6.

Aufbewahrung ein dunkel gefärbter Bodensatz aus¹⁾. Nach Hagers Handbuch der pharmazeutischen Praxis erhält man ein dem Original-lysoform ebenfalls ähnliches Präparat, indem man 100,0 Olein redestillat, 500,0 Spiritus (0,830) und 1300,0 Liquor Kali caust. unter kräftigem Umschütteln verseift und der Seifenlösung 2200,0 Formaldehyd. solut. und 20,0 Ol. Lavandulae zusetzt. Nach 8 Tagen wird filtriert.

Selbstverständlicherweise ist der Fabrikant auch bei der Herstellung der hier besprochenen Formaldehydseifenlösungen nicht lediglich an die gewöhnliche Kaliseife gebunden. Es gibt sogar eine ganze Reihe von Präparaten, die durch Verwendung einer „besonderen“ Seife nach Angabe des Fabrikanten ihre Konkurrenzprodukte weit übertreffen sollen. Daß diese Behauptung durchaus im Bereich des Möglichen liegt, ist bei der Besprechung der Kresolseifenlösungen gezeigt worden, leider hat aber die wissenschaftliche Forschung bei den in Frage stehenden Präparaten Untersuchungen in dieser Richtung nur selten angestellt, so daß es dem einzelnen Fabrikanten vorerst noch überlassen bleiben muß, für die Richtigkeit diesbezüglicher Angaben die Verantwortung zu übernehmen.

Viel wichtiger als die Art der verwandten Seifen scheint jedoch das jeweilig obwaltende Verhältnis von Seifen- und Formaldehydgehalt dieser Präparate zu sein. Die Sachlage scheint hier nämlich eine ähnliche wie bei den entsprechenden Kresolpräparaten, indem durch den Formaldehyd eben verflüssigte Seife imstande ist, noch weitere Mengen des Gases aufzunehmen, ohne daß bei entsprechender Verdünnung dessen unangenehme Eigenwirkungen merklich in Erscheinung treten. Daß bei dieser Operation die Desinfektionskraft des verwandten Präparates wachsen muß, ist im Hinblick auf die früheren Ausführungen leicht einzusehen, und es kann daher nicht wundernehmen, wenn bei gleicher Seifenkonzentration eine etwa 12proz. Formaldehydseifenlösung (Morbidid, Schülke & Mayr, Hamburg) mehr als doppelt so stark wirkt als eine solche mit nur etwa 5proz. Aldehydgehalt (Lysoform)²⁾, und wenn solche hochprozentigen Aldehydseifenlösungen ganz allgemein wäßrigen Lösungen gleichen Aldehydgehaltes äquivalent oder sogar an Wirkung überlegen sind.

Beim Gebrauch hochprozentiger Formaldehydseifenlösungen macht sich nun aber ein Übelstand bemerkbar, indem bei ungenügendem Verschuß der Flaschen der Gehalt an Aldehyd auf Grund seiner Flüchtigkeit schnell erheblich nachläßt. Diese Tatsache ist auch der Grund dafür, daß sich Formalinstückseifen in der Praxis nicht bewähren konnten, schon nach wenigen Wochen ist in ihnen kaum eine Spur des Antisepticums nachweisbar. Dazu zeigen sie infolge chemischer Zersetzung oder durch Kondensation mit dem Aldehyd gelblichrote Flecken, die sich oft über die ganze Oberfläche der einzelnen Stücke verbreiten.

¹⁾ Siehe Pharmazeutische Zeitung 1902.

²⁾ Bei gleicher Formaldehydkonzentration enthält die erstgenannte Lösung der zweiten gegenüber naturgemäß nur die halbe Menge Seife.

Aber die Fabrikation von Formaldehydstückseifen ist trotzdem keine Unmöglichkeit, wenn man das Formalin im Seifenkörper zu fixieren und ihm gleichzeitig die Kondensationsmöglichkeit mit der Seife selbst zu nehmen imstande ist, zwei Forderungen, die leicht erfüllbar erscheinen müssen. Denn der Formaldehyd bildet nicht nur mit fettsauren Alkalien, sondern auch mit vielen anderen meist organischen Verbindungen Kondensationsprodukte, die vielfach selbst desinfizierende Eigenschaften besitzen oder doch wenigstens unter dem Einfluß von Alkali Formaldehyd abspalten und somit sekundär antiseptisch wirken können. Für diese Kondensationen geeignet erwiesen haben sich nun vornehmlich die oben besprochenen Phenole, die sich unter geeigneten Bedingungen mit dem Aldehyd zu in Alkali löslichen Phenolalkoholen und ähnlichen Produkten kondensieren, die dem D. R. P. Nr. 99 570 zufolge leicht Formaldehyd abgeben. (?) Auch bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Phenolsulfosäuren in salzsaurer Lösung entstehen harzartige Kondensationsprodukte, die in Gegenwart von Alkalien den Aldehyd abspalten. Neben dem Phenol selbst hat man die Polyphenole (Resorcin, Pyrogallol u. a.), die Naphthole, das Thymol, Guajacol, Eugenol u. a. verwandt. Durch die Einwirkung von Formaldehyd auf Eugenol in alkalischer Lösung erhält man das als Eugenoform bekannte Eugenolcarbinolnatrium. Auch mit dem Menthol hat man antiseptisch wirkende Kondensationsprodukte des Formaldehyds dargestellt (D. R. P. Nr. 149 273), indem man es entweder mit Trioxymethylen, einem ebenfalls antiseptisch wirkenden Polymeren des Formaldehyds $(\text{HCOH})_3$, zusammenschmilzt oder in das geschmolzene Menthol Formaldehydgas einleitet.

Bei diesen Kondensationsprozessen kann nun vielfach und meist in recht glücklicher Weise ein warmer Seifenleim oder eine Seifenlösung als Kondensationsmittel verwandt werden¹⁾, so daß es vielfach nur nötig ist, ein aus wenig Seife, dem gewählten Phenol und Formaldehyd eventuell unter Zusatz von Wasser warm bereitetes Desinfektionsmittel auf der Broyeuse mit einer neutralen Grundseife zu vermischen, um nach dem Pülieren relativ gut desinfizierende Stückseifen zu erhalten. Bei dem obigen Prozeß gehen die sonst unlöslichen oder schwer löslichen Antiseptica in Lösung. Die erhaltenen bräunlich klaren, durchsichtigen Flüssigkeiten, die etwas ölige Konsistenz und geringen Geruch besitzen, sind ihrerseits mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar.²⁾

Aber mit den hier erwähnten Produkten sind die Kondensationsmöglichkeiten des Formaldehyds keineswegs erschöpft. Auf seine ebenfalls durch Formaldehydabspaltung antiseptisch wirkenden Verbindungen mit Nadelholzteer (Pittylen) und Laubholzteer (Empyromform) ist schon früher hingewiesen worden. Ähnliche Produkte hat man auch aus Kresol (Kresoform) erhalten. Es bleiben sodann zu erwähnen die analogen Produkte aus Gelatine (Glutol), Casein, Nuclein-

¹⁾ Siehe D. R. P. Nr. 142 017.

²⁾ Siehe D. R. P. Nr. 149 273.

säuren, Stärke, Dextrin, Pflanzenschleim¹⁾, die vielfach in Wasser oder in Alkalien löslich sind und den Aldehyd sämtlich mehr oder weniger locker gebunden enthalten, so daß er durch verschiedenerelei Einwirkung abspaltbar ist. Auch aus Tannin und anderen Gerbstoffen sind geruchlose, in Alkalien lösliche Kondensationsprodukte erhalten worden, die, wenn auch in minderem Grade, die dem Formaldehyd eigenen antiseptischen und härtenden Eigenschaften aufweisen.²⁾

Ferner sind mit stickstoffhaltigen Substanzen antiseptisch wirkende Formaldehydverbindungen erhalten worden, die den Aldehyd namentlich bei etwas erhöhter Temperatur durch Hydrolyse leicht abspalten können. Zu nennen sind hier vornehmlich die Verbindungen mit den Amiden einbasischer Säuren (Formicin = Formaldehydacetamid)³⁾ und die Formaldehydharnstoffverbindung⁴⁾. Durch die Einwirkung von Ammoniak auf Formaldehyd erhält man ein Hexamethylen-tetramin genanntes Präparat der Formel $(\text{CH}_2)_6(\text{NH}_2)_4$, welches ebenfalls bedeutende antiseptische Eigenschaften besitzt und selbst wieder äußerst reaktionsfähig ist. Beispielsweise läßt es sich leicht mit Phenolen zu Produkten kondensieren (Hexamethylen-tetramintriphenol), die dann auch ihrerseits bedeutende antiseptische Eigenschaften aufweisen und durch Alkaliwirkung Formaldehyd abspalten.⁵⁾

Selbstverständlicherweise sind nicht all die hier genannten Kondensationsprodukte für die Fabrikation von desinfizierenden Seifen und speziell von Stückseifen verwandt worden, immerhin begegnet man aber einigen von ihnen hier und da am Markte. Die Septoformaseife z. B. enthält 15% eines Septoforma genannten Desinfektionsmittels, das aus den Kondensationsprodukten des Formaldehyds mit Substanzen aus der Terpen-, Naphthalin- und Phenolreihe besteht, gelöst in spirituöser Leinölseife. Mit den Namen Parisol und Lysan wird ein Menthol- und ein ähnlich zusammengesetztes Terpen-Formaldehydseifenpräparat bezeichnet. Das Phenyformsaponat ist eine flüssige Seife, die das Phenyform, ein Kondensationsprodukt aus Carbolsäure und Formaldehyd enthält, stark bactericid wirkt und wenig giftig ist.

Für die Desinfektionspraxis Bedeutung gewonnen haben aber neben diesen Kondensationsprodukten besonders auch die bei gewöhnlicher Temperatur festen, polymeren Verbindungen des Formaldehyds, und zwar neben dem schon oben erwähnten Trioxymethylen $(\text{CH}_2\text{O})_3$ vornehmlich der Paraformaldehyd. Da dieser sich ebenfalls in beträchtlichen Mengen in Seife löst, indem er von dieser dem Anschein nach chemisch gebunden wird, beim Waschprozeß aber und besonders bei mäßig erhöhter Temperatur wieder unpolymerisierter Formaldehyd entsteht, so spielt dies polymere Produkt eine gewisse Rolle bei der Fabri-

¹⁾ Siehe D. R. P. Nr. 136 565, 92 259, 93 111, 94 628, 99 378.

²⁾ Siehe D. R. P. Nr. 88 082.

³⁾ Siehe D. R. P. Nr. 157 355.

⁴⁾ Siehe D. R. P. Nr. 97 164.

⁵⁾ Siehe D. R. P. Nr. 99 570.

kation antiseptischer Formaldehydseifen. Präparate dieser Art sind z. B. das Baktoform und das Sapaform. Das D. R. P. Nr. 189 208 schützt ein Verfahren zur Herstellung von desinfizierenden Seifen unter Verwendung von Paraformaldehyd, dadurch gekennzeichnet, daß der Paraformaldehyd, in Kalkwasser gelöst, der flüssigen Seife kurz vor dem Erstarren zugesetzt wird. Der Aldehyd soll von dem Kalk gebunden sein, jedoch so lose, daß bei Körpertemperatur Formalin in außerordentlich wirksamer Weise abgespalten wird. Leider ist nichts darüber bekannt geworden, inwieweit sich diese kalkhaltigen Seifen vornehmlich nach längerem Lagern bewährt haben.

Ähnlich wie der Formaldehyd wirkt auch der Acetaldehyd $\text{CH}_3 \cdot \text{COH}$ und sein Polymeres, der Paraldehyd $(\text{CH}_2 \cdot \text{COH})_3$ antiseptisch. Auch er ist befähigt, mit einer Reihe der oben genannten Verbindungen Kondensationsprodukte zu bilden¹⁾, doch finden dieselben heute für Desinfektionszwecke wohl keinerlei Anwendung.

Sauerstoffseifen.

Unter den Stoffen, die namentlich in den allerletzten Jahren für antiseptische Zwecke eine größere Bedeutung gewonnen haben, sind die sogenannten Peroxyde und Persalze besonders beachtenswert, Verbindungen mit leicht abspaltbarem, aktivem Sauerstoff. Da dieser letztere eine kräftig desinfizierende Wirkung besitzt, gleichzeitig aber ungiftig ist, haben sich diese Produkte — von ihrer Verwendbarkeit für Bleichseifen und Seifenpulver abgesehen — auch für die Herstellung desinfizierender Seifen ein Interesse erworben und sollen im folgenden kurz besprochen werden.

Als Hauptvertreter der oben genannten Gruppe ist das Wasserstoff-superoxyd H_2O_2 anzusehen, das, im Jahre 1818 von Thénard entdeckt, nur langsam in der Technik Boden gewinnen konnte, da seine Herstellung im Fabrikbetriebe anfangs große Schwierigkeiten mit sich brachte, die lediglich die Herstellung einer 3 proz. wäßrigen Lösung gestatteten. Das Wasserstoffsuperoxyd zerfällt außerordentlich leicht in Wasser und Sauerstoff und stellt, da es bei diesem Zerfall einen störenden Rückstand nicht hinterläßt, theoretisch das Ideal eines Präparates mit aktivem Sauerstoff dar. Für die Fabrikation desinfizierender Seifen kommt es jedoch nicht in Betracht, da es in ihnen wenig haltbar ist und da die verdünnten wäßrigen Lösungen bei einem mäßigen Zusatz zur Seife kaum eine Wirkung garantieren könnten.

Als ein willkommenes Ersatzmittel galt hier nun aber lange Zeit das Natriumsuperoxyd Na_2O_2 , ein festes, körniges, wasserlösliches Pulver mit 20,5 % aktivem Sauerstoff, das sich dem käuflichen Wasserstoffsuperoxyd gegenüber in vieler Hinsicht überlegen zeigte. Speziell geeignet erwiesen hat es sich für die Fabrikation medikamentöser Seifen, die durch das bei der Zersetzung des Produktes entstehende Natriumhydroxyd einerseits auf die Hornschicht erweichend,

¹⁾ Vgl. D. R. P. Nr. 95 518.

andrerseits durch den abgespaltenen Sauerstoff depigmentierend und gleichzeitig stark desinfizierend wirken sollen. Durch einen Zusatz von Borsäure kann die erstgenannte Wirkung behoben werden, wie das beispielsweise bei den von Unna eingeführten $2\frac{1}{2}$ —10 % Pernatrol genannten Natriumsuperoxydsalbenseifen (W. Mielek, Hamburg) vorgesehen ist.

Die Herstellung dieser Produkte geschieht lediglich durch Vermischen der Grundseife mit dem feinzerteilten Superoxyd, bei der Darstellung von Salbenseifen unter Zusatz von etwa 30 % flüssigem Paraffin. Seifen, die durch Zersetzung des Superoxyds in der geschmolzenen Seifenmasse nach dem Erstarren Sauerstoff in Blasenform enthalten¹⁾, sind natürlich wertlos, da nur dem nascierenden Sauerstoff die genannten Wirkungen zukommen.

Die für medizinische, hygienische und kosmetische Zwecke vielfach als lästig empfundene, durch den hohen Alkaligehalt der Verbindung bedingte Ätzwirkung des Natriumsuperoxydes hat neben diesem auch den in Wasser unlöslichen Superoxyden anderer Metalle eine gewisse Bedeutung verschafft. Vornehmlich das Magnesium-, Calcium- und Zinksuperoxyd, weiße, pulverförmige, reizlos wirkende Substanzen mit 8—15 % aktivem Sauerstoff sind hier in den Vordergrund getreten. Das D. R. P. 157 737 schützt ein Verfahren zur Herstellung einer antiseptischen Zinksuperoxydseife; sie wird gewonnen, indem man 88 kg gewöhnliche Haushaltungsseife im Dampfbade schmilzt und in die Schmelze allmählich unter lebhaftem Umrühren 20 kg eines noch feuchten, etwa 50 proz. Zinksuperoxydpräparates einträgt. Die Seife erhält hierdurch die Konsistenz von Brotteig und läßt sich bequem in Stücke bringen. Sie soll, ohne irgend welche ätzenden Eigenschaften zu besitzen, beim Waschprozeß eine kräftige Desinfektionswirkung ausüben und infolge des Zinkgehaltes bei gewissen Dermatosen direkt heilend wirken. Im Handel befindet sie sich unter dem Namen Ekto-ganseife (Kirchhoff & Neirath, Berlin).

Die größte Beachtung hat aber bei der Herstellung von Sauerstoffseifen das vor etwa 7 Jahren im Handel erschienene Natriumperborat der Formel $\text{NaBO}_3 + 4 \text{H}_2\text{O}$ gefunden, das im Gegensatz zu den bisher besprochenen Peroxyden als Natriumsalz der Überborsäure zu der Klasse der Persalze gehört und 10,30 % aktiven Sauerstoff besitzt²⁾. Es kommt als weißes, mehr oder weniger krystallinisches Pulver an den Markt und gibt bei seinem Zerfall in wäßriger Lösung Wasserstoffsuperoxyd bzw. Wasser und Sauerstoff neben Natriummetaborat NaBO_2 . Das letztere steht nach Art und Wirkung in naher Beziehung zu dem Natriumtetraborat, dem Borax von der Formel $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10 \text{H}_2\text{O}$, der wohl auf Grund seiner alkalischen Reaktion schwache Desinfektionskraft besitzt und insonderheit gegen Schimmel und Sproßpilze wirksam ist. Da er die Eigenschaft besitzt, viele in Wasser unlösliche Stoffe wie Albumin, Kasein u. a. in Lösung zu bringen

¹⁾ Siehe Russ. Patent Nr. 187.

²⁾ Produkte mit 11% und darüber sind durch Übertrocknung auf Kosten der Ausbeute gewonnen.

und selbst auch Waschkraft zeigt, so findet er an sich bei der Herstellung von Toiletteseifen vielfache Anwendung.

Es erhellt also, daß das ebenfalls schwach alkalische Natriumperborat ein für die hier besprochenen Zwecke geradezu ideales Sauerstoffpräparat ist, da seine beiden Zerfallsprodukte die erwünschte antiseptische Wirkung besitzen, ohne gleichzeitig Nachteile irgendwelcher Art aufzuweisen¹⁾. Allerdings ist es bisher noch nicht gelungen, eine wirklich haltbare und wirksame Perboratstückseife zu erzeugen, da sich das Perborat wohl infolge des Wassergehaltes dieser Seifen allmählich zersetzt. Trotzdem eine Reihe diesbezüglicher Patente bekannt geworden ist, sind die Bemühungen auf diesem Gebiet bisher von Erfolg nicht gekrönt gewesen. Soweit jedoch pulverförmige Mischungen mit möglichst wasserfreiem Seifenpulver in Betracht kommen, scheint das Problem durchaus gelöst zu sein, doch ist auch bei ihrer Fabrikation zu beachten, daß nur gut krystallinisches Perborat der oben genannten Zusammensetzung, das heute nach mehreren Verfahren technisch gewonnen wird, haltbare Mischungen ergibt, während sich die hygroskopischen Präparate amorpher Struktur und mit nur annähernd 10% Sauerstoffgehalt auch in Verbindung mit vollkommen trockenen Seifenpulvern unter gleichzeitiger Oxydation der Seife leicht zersetzen. Auch sind für diese Pulverseifen nach Möglichkeit nur feste Fette zu verarbeiten, da die Seifen flüssiger Fettsäuren der eben erwähnten Oxydation auf Kosten des Perborats am ehesten anheimfallen. Dem Patentschutz des Verfahrens Nr. 149 335 dürften sie kaum unterstehen, da dasselbe von der irrigen Voraussetzung ausgeht, daß das Perborat an sich nicht haltbar sei, durch die Umhüllung mit Seife (Luftabschluß) aber haltbar werde. Von Patentverfahren zur Herstellung von Perboratseifen ist außerdem noch die der Firma Beiersdorf & Co., Hamburg, im Ausland mehrfach geschützte Herstellungsweise hervorzuheben,²⁾ derzufolge freie Fettsäuren in molekularen Mengen mit Natriumperborat auf dem Wasserbade kurz ($\frac{1}{2}$ Stunde) erwärmt werden, wodurch alkalifreie Seifen mit aktivem Sauerstoff erhalten werden sollen. Eine Nachprüfung des Verfahrens durch Boßhard und Zwicky³⁾ hat jedoch ergeben, daß aktiver Sauerstoff auf die genannte Weise nur unter ziemlich beträchtlichen Verlusten in eine Seife hineingebracht werden kann.

Für die Fabrikation von Sauerstoffseifen sind aber neben dem Perborat auch die Salze anderer Persäuren geeignet, so daß allerdings recht teure und leicht zersetzliche Natriumpercarbonat Na_2CO_3 und daneben das preiswerte und auch sehr beständige Natriumpersulfat, das 6% aktiven Sauerstoff besitzt. Bei dem letzteren ist allerdings mit einem schädlichen Spaltungsprodukt, der frei werdenden Schwefelsäure, zu rechnen, doch gibt es seinen Sauerstoff erheblich schwerer ab als das Natriumperborat, so daß die Fabrikation von erst bei erhöhter

¹⁾ Über die Desinfektionskraft der Perborate vgl. Kischensky. Russky Wratsch 1905, S. 1.

²⁾ Deutsche Pat. Anm. vom 20. 8. 1907. V. St. P. 917 828.

³⁾ Seifensiederztg. 1912, S. 337.

Temperatur wirkenden Stückseifen durchaus möglich erscheint. Die Einverleibung erfolgt am besten pulverförmig auf der Püliermaschine.

Auch ein Perborax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_8 + 10 \text{H}_2\text{O}$ ist dargestellt worden¹⁾. Er besitzt 5% aktiven Sauerstoff und zersetzt sich noch leichter als das Perborat, ebenso finden die unlöslichen Metallperborate wie das Magnesiumperborat, das seinen Sauerstoff weniger leicht abgibt, vereinzelt Anwendung.

Der aus all diesen Verbindungen abgespaltene Sauerstoff ist in seinen Wirkungen sehr ähnlich dem Ozon, das seinerseits ebenfalls für die Seifenfabrikation Verwendung gefunden hat. Das D. R. P. 126 292²⁾ schützt ein Verfahren zur Herstellung desinfizierender Seifenlösungen, die gewonnen werden, indem in Seifenlösungen oder -emulsionen solange Ozon geleitet wird, als eine Aufnahme erfolgt.

Neben diesen wirklichen Ozonseifen kommen aber auch terpentinölhaltige Seifen in den Handel, die fälschlicherweise als Ozonseifen bezeichnet werden³⁾. Nach einer alten, noch heute recht verbreiteten Annahme soll nämlich dem Terpentinöl, von seinem hohen Schmutzlösungsvermögen abgesehen, in besonderem Maße die Fähigkeit zukommen, Sauerstoff aus der Luft aufzuspeichern und diesen in ozonisiertem, bleichend wirkendem Zustand wieder abzugeben. Guido O. Ruata kam bei seinen experimentellen Untersuchungen⁴⁾ in dieser Richtung jedoch zu durchaus negativen Ergebnissen, und die Angaben über Terpentinöl-Ozonentwickler und Ozonseifen sind daher als Märchen zu kennzeichnen.

Schwefelseifen.

Der Schwefel ist eins der am längsten bekannten Heilmittel, da der Gebrauch von Schwefelbädern, begünstigt durch das natürliche Vorkommen von Schwefelquellen in vulkanischen Gegenden, schon im Altertum bekannt und weit verbreitet war. Auch als Kosmeticum ist der Schwefel seit langem geschätzt, Paracelsus schon kannte seine äußere Anwendung und in mittelalterlichen Kompendien der Arzneiverordnung wird er bereits als ein gutes Mittel gegen „Blätterlein des Angesichts“ empfohlen. So ist der Schwefel durch Jahrhunderte hindurch ein unentbehrlicher Bestandteil unseres Arzneischatzes geblieben, indem er zugleich mit seinen Verbindungen unter den dermatotherapeutischen Mitteln auch heute noch einen ersten Platz einnimmt, und es ist nicht zu verwundern, daß gerade Schwefelseifen auch heute noch neben den Teerseifen die meist fabrizierten und beliebtesten sind.

Der Schwefel ist in seiner bei gewöhnlicher Temperatur stabilen Form ein fester Körper von gelber Farbe, er ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Fetten, Alkohol und Äther, dagegen leicht löslich in

¹⁾ Siehe D. R. P. Nr. 193 559.

²⁾ Siehe auch das Französische Patent 288 941.

³⁾ Siehe D. R. P. Nr. 21 906.

⁴⁾ Bull. delle Scienze Med. Bologna 1910, 8. Reihe, Bd. 10.

Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel (S_2Cl_2). Der durch Sublimation und Behandlung mit Ammoniaklösung erhaltene Schwefel, Sulfur depuratum, ist krystallinisch, der aus Schwefelalkalien durch Fällen mit Säuren gewonnene Sulfur praecipitatum amorph, doch sehr viel feiner als der erstere.

Die Wirkung des freien Schwefels ist eine schwach reduzierende und antiparasitäre. Er findet daher Anwendung bei den verschiedensten Hautkrankheiten, so bei der Seborrhöe und den ihr nahestehenden Affektionen, bei Acne rosacea, Psoriasis u. a. Auch beeinflußt er, wie empirisch sicher festgestellt ist, die durch diese Krankheiten vielfach gestörte Talgdrüsenfunktion in günstiger Weise, bei seiner Anwendung nimmt die Sebumabscheidung ab, die in den Follikeln und Talgdrüsen obwaltende Stauung verschwindet und Entzündungsprozesse bilden sich zurück.

Früher wurde diese Wirkung ganz allgemein dadurch erklärt, daß der Schwefel in den alkalischen Gewebssäften zu wirksamem Schwefelalkali gelöst wird, und man stützte diese Vermutung durch die Tatsache, daß den Schwefelalkalien wohl auf Grund ihrer Wasserlöslichkeit eine weit intensivere Wirkung zukommt, als dem freien Schwefel. Heute wird aber seine Wirkungsweise von den meisten doch als diejenige eines primär wirkenden Reduktionsmittels angenommen und nach einer von dem französischen Forscher Brisson aufgestellten Theorie¹⁾, die in den Untersuchungen L. Kaufmanns über die chemischen und physiologischen Eigenschaften des Triphenylstibinsulfids²⁾ eine starke Stütze gefunden hat, soll sogar die Wirkung und der Wirkungsgrad eines Schwefelpräparates proportional sein der aus demselben durch Oxydation gebildeten Schwefelsäure, so daß die quantitative Bestimmung der letzteren direkt einen Maßstab für die Beurteilung der Wirkungsfähigkeit eines Schwefelpräparates darstellt.

Bei Beachtung dieser Ausführungen ergibt sich von selbst, daß man auch für die Fabrikation von Schwefelseifen am besten einen Schwefel verarbeiten wird, der Oxydationsprozessen am ehesten zugänglich ist. Der feinere präzipitierte Schwefel ist dem durch Sublimation gewonnenen vorzuziehen und dem ersteren ist der kolloidale Schwefel, ein grauweißes Pulver, das zu 80% aus Schwefel und ca. 20% aus Eiweißsubstanzen besteht, wiederum überlegen. Auch Präparate, die wie das oben erwähnte Triphenylstibinsulfid (C_6H_5)₃SbS den Schwefel in nascenter und daher besonders wirksamer Form abscheiden, sollten zur Fabrikation von Schwefelseifen im hohen Maße geeignet erscheinen.

Daß die Anwesenheit von freiem Alkali die Schwefelwirkung kaum unterstützen wird, dürfte ebenfalls einleuchten, besonders da der Schwefel in Alkalilaugen unter Bildung von Thiosulfaten ($Na_2S_2O_3$) und Alkalisulfiden (Na_2S) löslich ist, von denen den letzteren, wie schon oben gesagt, heftige Reizwirkungen zukommen, indem sie auf Grund ihrer Kau-

¹⁾ Annales de Dermatologie et de Syphiligraphie 10. 1909. Vgl. auch Dermatol. Zentralbl. 13, S. 1104. 1910.

²⁾ Biochemische Zeitschr. 28, Heft 1, S. 67 ff.

stizität Horngebilde der Epidermis erweichen und lösen, die Gewebe zerstören und dadurch in die Tiefe der Haut eindringen. Schwefelseifen in flüssiger Form sind natürlich wenig zweckmäßig, da sich in ihnen der Schwefel als Bodensatz abscheidet, der sich alsdann nur schwer wieder verteilen läßt. Seifen fester oder weicher Konsistenz sind dagegen als Grundlage wohl ohne Ausnahme verwendbar. Auch der vielbenutzten Kombination einer Teerschwefelseife kann man im wesentlichen zustimmen, da sich die beiden Präparate, Teer und Schwefel, bei einer ganzen Reihe von Hautanomalien ausgezeichnet vertragen und sich in ihrer Wirkung sogar vielfach gegenseitig unterstützen und ergänzen¹⁾.

Trotz der großen Reizwirkung, die, wie wiederholt gesagt, den Schwefelalkalien zukommt, werden diese aber doch ebenso wie auch der freie Schwefelwasserstoff vielfach für die Seifenfabrikation verwandt, allerdings wohl weniger, um dermatologischen Heilzwecken zu dienen. Diese festen oder flüssigen Seifen, die z. B. unter den Namen Akremnin-, Eusulfon- und Antibleiseife bekannt sind, haben vielmehr den Beruf, an der Haut haftende Metallverbindungen, speziell solche des Bleis, in unlösliche, leicht sichtbare und unschädliche Schwefelverbindungen überzuführen, um auf diese Weise vornehmlich die Bleiarbeiter vor den großen Gefahren einer Bleivergiftung zu schützen.

Nach Veröffentlichungen einerseits von Ragg²⁾, andererseits von Sacher³⁾ haben sich diese Seifen jedoch in der Praxis wenig bewährt, da sie auf längere Zeit nicht haltbar sind und verhältnismäßig schnell ihre Wirksamkeit als „Metallindicator“ verlieren. Nach Sacher⁴⁾ ist die Ursache dieser Veränderung die Zersetzung des Alkalisulfides unter dem Einfluß von Feuchtigkeit und Luft wie auch besonders durch die in letzterer stets enthaltene Kohlensäure. Hierdurch wird ein Teil des vorhandenen Sulfides als Schwefelwasserstoff entbunden, der andere Teil durch die hydrolytische Wirkung des Wassers und durch den Luft-sauerstoff zu Verbindungen (Thiosulfat, Sulfit, Sulfat u. a.) oxydiert, welche mit den etwa vorhandenen metallischen Verunreinigungen nicht oder nicht sichtbar reagieren. Eine sulfidhaltige Seifenlösung, welche in betreff ihrer Haltbarkeit und Wirksamkeit die üblichen Präparate bei weitem übertrifft, wird nach Angaben desselben Autors⁵⁾ jedoch erhalten, wenn man etwa 10 Teile Natronkernseife in 70 Teilen Alkohol von etwa 70% auflöst und mit 5—10 Teilen käuflicher Ammoniumsulfidlösung versetzt. Auf Grund der geringeren Dissoziationsfähigkeit des letzteren dem Natrium- und Kaliumsulfid gegenüber verändern sich diese Lösungen nur außerordentlich langsam, zumal die Dissoziationsfähigkeit des Ammoniumsalzes durch den Alkoholzusatz noch

¹⁾ Bei allen zu Follikulitiden neigenden Prozessen sind Teer und Schwefel aber Antagonisten. Eine Teer-Schwefelseife sollte daher nur auf ärztliche Verordnung hin abgegeben werden.

²⁾ Farbenztg. 1910, S. 2216.

³⁾ Soziale Medizin u. Hygiene 1911, S. 53 u. 313. — Farbe u. Lack 1911, S. 366.

⁴⁾ Seifensiederztg. 1912, S. 390.

⁵⁾ l. c. sub ²⁾.

wesentlich weiter verringert wird. Zu beachten ist jedoch bei der Herstellung dieser Seifen die Tatsache, daß nichtparfümierte sulfidhaltige Seifenlösungen ganz allgemein länger wirksam bleiben als parfümierte, weil die für die Parfümierung in Betracht kommenden Riechstoffe (Fenchelöl) auf Grund ihres ungesättigten Charakters meist Schwefel- oder Schwefelwasserstoffadditionsprodukte zu bilden vermögen.

Der allgemein medikamentösen Anwendung auch dieser Seifen, die den Schwefel also in wasserlöslicher und daher intensiv wirkender Form enthalten, steht jedoch der Umstand entgegen, daß die Schwefelalkalien durch die ihnen eigene Reizwirkung und besonders auch durch die oben erwähnte Abspaltung von Schwefelwasserstoff stets unangenehm empfunden werden. Zwei Präparate, die diese Mängel nun nicht oder doch nur in sehr geringem Maße aufweisen und daher auch für die Fabrikation von Schwefelseifen mit wasserlöslichem Schwefel durchaus geeignet sind, sind das Pyonin¹⁾ und das Thiopinol Matzka²⁾. Das Pyonin wird nach dem Verfahren der D. R. P. 164 322 und 223 119 hergestellt, indem Schwefelblumen mit Zucker zusammengeschmolzen, nach vollständigem Erkalten zerkleinert, in Wasser gelöst und schließlich mit calcinierter Soda gekocht werden; die so erhaltene grün gefärbte Schwefellauge wird mit Hilfe der entsprechenden Konstituentien auf Pyoninseife oder Pyoninsalbe weiter verarbeitet. Die Pyoninseife enthält 20% des Präparates, ist von brauner Farbe und ihrem Charakter nach eine überfettete Natronseife mit geringen Zusätzen von Glycerin und Resorcin.

Das Thiopinol stellt eine anscheinend glückliche Kombination einer gewissen Gruppe von ätherischen Ölen der Terpenreihe (ätherische Nadelholzöle) mit Alkalisulfiden und Polysulfiden dar. Es ist eine klare, braune, alkoholische Flüssigkeit und gibt mit Wasser gemischt milchigweiße, emulsionsartige Verdünnungen, die stark nach Fichtennadelöl, aber kaum merklich und jedenfalls in durchaus nicht belästigender Weise nach Schwefelwasserstoff riechen. Es besitzt schwach alkalische Reaktion, gegen 15% sulfidartig gebundenen, leicht und reizlos resorbierbaren Schwefel und schwache antiseptische Wirkung, die wohl als durch die Nadelholzöle bedingt angesehen werden darf. Ob eine chemische Bindung des Schwefels auch an die ätherischen Öle vorhanden ist, dürfte zweifelhaft sein, denn die Haltbarkeit des Präparates auch bei der Berührung mit Wasser wird wahrscheinlich dadurch erreicht, daß die in Wasser unlöslichen Ölbestandteile die Schwefelverbindungen in feinsten Verteilung umhüllen und so die Möglichkeit einer gegenseitigen Berührung nahezu ausschließen. Die Thiopinolseifen haben sich bei Acne rosacea, Seborrhöe, vornehmlich aber auch bei Scabies bewährt, indem das Thiopinol mit einer energischen Wirkung auf die Krätzmilbe, wie schon oben gesagt, weitgehende Reizlosigkeit verbindet.

¹⁾ Goedecke & Co., Leipzig-Berlin.

²⁾ D. R. P. Nr. 149 826.

Neben den bisher besprochenen Präparaten, welche den Schwefel, wenn überhaupt gebunden, in rein anorganischer Bindung enthalten, finden aber seit langem auch organische Schwefelverbindungen in der Dermatotherapie Verwendung und vornehmlich das Ichthyol, ein aus einem bituminösen Schiefer Tirols gewonnenes Öl, das ca. 10% fest gebundenen Schwefel enthält und in den achtziger Jahren durch Unna in den Arzneischatz eingeführt worden ist, hat sich bei den verschiedensten Hautkrankheiten bestens bewährt. Um die Wasserlöslichkeit des Produktes zu erzielen, wird das zumeist durch trockene Destillation gewonnene Originalöl der Art sulfuriert, daß die nur teilweise entstehende Sulfosäure als Lösungsmittel für die an sich unlöslichen, unsulfurierten Teile dienen kann, ähnlich wie es bei der Lösung der Kresole durch Seifen der Fall ist¹⁾. Das so präparierte Ichthyol ist eine braunschwarze, unangenehm riechende Flüssigkeit und besitzt vornehmlich resorptionsbefördernde, keratoplastische, reduzierende und auffallenderweise auch schmerzstillende Eigenschaften, die sich teilweise vielleicht mit der kombinierten Teer-Schwefelwirkung decken dürften, keinesfalls aber als eine reine Schwefelwirkung aufzufassen sind. Unter den vielfachen Verwendungsweisen ist auch hier wieder die Seifenform besonders empfehlenswert. Die Ichthyolseifen, die mit einem Medikamentgehalt von 5% oder 10% leicht herstellbar sind, sind braun, mäßig hart, gut schäumend und besitzen den typischen Ichthyolgeruch.

Leider ist der letztere aber der dermatotherapeutischen Verwendung des Präparates vielfach recht hinderlich, und es existiert daher eine ganze Reihe mehrfach auch glücklich verlaufener Versuche, den wenig angenehmen, lästigen Geruch der Substanz zu beseitigen, ohne jedoch den therapeutischen Effekt zu beeinträchtigen²⁾. Auch eine große Anzahl von Ersatzmitteln und Konkurrenzpräparaten ist entstanden, die entweder von Verbindungen ausgingen, die schon von Natur aus fest gebundenen Schwefel enthielten oder durch Schwefeln organischer Verbindungen erhalten wurden.

Aus der Reihe der ersterwähnten Verbindungen ist besonders das Petrosulfol genannte Präparat hervorzuheben, das, wie schon oben erwähnt, durch Verarbeitung der schwefelhaltigen Rückstände einiger Rohpetroleumsorten zu den entsprechenden Sulfosäuren als ein dem Ichthyol sehr ähnliches Präparat gewonnen wird.

Zu den bekanntesten Verbindungen der zweiten Gruppe gehören vornehmlich das Thiol und das Thigenol. Das erstere ist ein Präparat, das durch Erhitzen von Braunkohlenteeröl mit Schwefel künstlich dargestellt wird. In die Therapie ist es in zwei Formen aufgenommen worden, als Thiolum liquidum bildet es eine dichte, sirupähnliche, braune, neutral reagierende Flüssigkeit, als Thiolum siccum ein braunschwarzes, angenehm riechendes Pulver, das in seiner Zusammensetzung beständig, in Wasser und Alkalien löslich und ungiftig ist. Auf der Haut wirkt das

¹⁾ D. R. P. Nr. 35 216.

²⁾ Z. B. Desichthol Knoll D. R. P. Anm. 17 762.

Thiol keratoplastisch, antiseptisch, austrocknend und bei Juckreiz beruhigend. Der Schwefelgehalt beträgt etwa 12%¹⁾.

Das Thigenol ist das Natriumsalz der Sulfosäure eines synthetisch dargestellten Sulfoöles, welches letzteres 10% gebundenen Schwefel enthält. Es ist ebenfalls ungiftig, nahezu geruchlos, mit schwach alkalischer Reaktion in Wasser löslich, unbegrenzt haltbar und wirkt antiseptisch, resorptionsbefördernd, sekretionsbeschränkend, Schmerz und Juckreiz stillend.

Beide Präparate eignen sich für die Fabrikation medikamentöser Seifen, die mit einem Medikamentgehalt von 5—15% in Anbetracht der ihnen nachgerühmten Eigenschaften als Ersatz für die namentlich früher viel verwandten Ichthyolseifen gern empfohlen werden.

Außer beiden sind aber noch eine große Anzahl anderer Schwefelpräparate bekannt geworden. So konnten durch Erhitzen von Schwefel mit Lanolin und vornehmlich mit ungesättigten Kohlenwasserstoffreihen angehörigen Fett- oder Harzsäuren oder Fettsäureestern und -glyceriden (natürlichen Fetten und Ölen) die diesen Substanzen entsprechenden Thiopreparate gewonnen werden²⁾. Durch alkalische Verseifung der letzteren wurden auch geschwefelte Seifen (Thiosapolcocosseife) erhalten³⁾. Auch ein geschwefeltes Lysol wurde durch Erhitzen von Lysol mit Schwefel als eine tiefbraune, beinahe feste, wasserlösliche Masse dargestellt⁴⁾. Eine größere Bedeutung haben aber all diese Präparate nicht erlangt.

Die günstige Wirkung geschwefelter, organischer Substanzen ist nämlich nicht nur durch das Vorhandensein des fest gebundenen Schwefels überhaupt, sondern durch vielerlei Momente bedingt, die bei der Herstellung von Ichthyol-Ersatzpräparaten nicht vernachlässigt werden dürfen, auf die hier näher einzugehen aber nicht der Raum ist. Es sei nur kurz erwähnt, daß für das Zustandekommen dieser Wirkungen der ungesättigte Charakter der therapeutisch wertvollen Verbindungen, wie ihn auch das Ichthyol selbst besitzt, eine Hauptbedingung ist und daß gerade diese unerfüllt bleibt bei der oben geschilderten Behandlung ungesättigter Verbindungen mit elementarem Schwefel. Dieser vernichtet nämlich bei seinem Eintritt in das Molekül die Doppelbindung der Kohlenstoffreihe und hebt somit den ungesättigten Charakter der Verbindung auf.

Andererseits verleiht aber der Schwefel bei seinem Eintritt in organische Verbindungen diesen häufig antiseptische und antiparasitäre Eigenschaften. So erhalten z. B. die schwereren Kohlenwasserstoffe des Erdöls, die an sich Desinfektionskraft nicht besitzen, schon durch die Behandlung mit nur geringen Mengen von Schwefel eine hohe antiseptische Wirkung⁵⁾, eine Tatsache, die vielleicht mit Erfolg auch für

¹⁾ D. R. P. Nr. 38 416 und 54 501.

²⁾ D. R. P. Nr. 56 065 und 140 827.

³⁾ D. R. P. Nr. 71 190.

⁴⁾ D. R. P. Anm. R. 12 928.

⁵⁾ Seidenschnur. Chem. Ztg. 1909, S. 701—702.

die Großdesinfektion nutzbar gemacht werden könnte, nachdem man es gelernt hat, in Wasser unlösliche Kohlenwasserstoffe durch Fett- oder Harzseifen in haltbare Emulsionen überzuführen, die sich beliebig verdünnen lassen, ohne daß eine Ausscheidung der emulgierten Bestandteile erfolgt.

Quecksilberseifen.

Unter allen Desinfektionsmitteln gilt auch heute noch als das wirksamste das Sublimat (Hydrargyrum bichloratum, Mercurichlorid, HgCl_2), dessen antiseptische Wirkung in wäßriger Lösung zuerst von Robert Koch¹⁾ nachgewiesen wurde und das in der Desinfektionspraxis eine Verbreitung wie kein zweites gefunden hat.

Wenn die Seifenfabrikation daher auch dieses Mittel für die Herstellung antiseptischer Seifen verwandte, so durfte sie hoffen, daß diese „Sublimatseifen“ eine ähnlich weite Verbreitung finden würden, eine Erwartung, die leider nicht unerfüllt geblieben ist. Neben der vorbesprochenen Carbolseife ist die sogenannte Sublimatseife als Desinfektionsseife im Volke mit am meisten gefragt und es gibt Firmen in Deutschland, welche im Monat viele tausend Stück von dieser Seife umsetzen, trotzdem sie wissen sollten, daß dieselbe nicht diejenigen Wirkungen besitzt, die der Konsument von ihr erwartet und auf Grund ihres Namens auch erwarten muß.

Es ist ja hier schon eingangs hervorgehoben, daß die ionisierten Quecksilberverbindungen, welche das Metall also salzartig gebunden enthalten, als „Desinfektionsmittel erster Ordnung“ im wasserhaltigen Seifenkörper ihre Wirksamkeit einbüßen, indem sich durch doppelte Umsetzung Alkalisalz und fettsaures Quecksilber bildet, das alsdann der Art des Seifenkörpers entsprechend einem mehr oder weniger beschleunigten Reduktionsprozeß anheimfällt. Sublimatseifen zeigen, soweit sie wirklich Sublimat enthalten, nach längerem Lagern meist die graue Farbe des metallischen Quecksilbers und besitzen, mag der erwähnte Reduktionsprozeß nun vollendet oder unvollendet sein, keinesfalls eine praktisch beachtenswerte Desinfektionswirkung.

Von seiten einzelner Fabrikanten werden trotzdem aber immer wieder Versuche gemacht, farblose und daher angeblich „dauernd haltbare“ Sublimatseifen herzustellen, indem für die Fabrikation eine möglichst trockene, überfettete Grundseife verwandt wird. Aber auch hier resultiert selbst beim sorgfältigsten Arbeiten meist ein Produkt von grauer Färbung, ein Umstand, der die bereits erfolgte Zersetzung des Sublimats und damit das Verschwinden der Desinfektionskraft von vornherein anzeigt und häufig darauf zurückgeführt werden kann, daß das den Seifen beigegebene Medikament die Eisenteile der verwandten Maschinen unter Amalgambildung angreift. Schützt man letztere durch Paraffinüberzüge, so ist allerdings die Herstellung eines längere Zeit farblosen Produktes möglich.

¹⁾ Mitteil. des Kaiserl. Gesundheitsamtes Bd. 1. 1881.

Es ist ferner der Vorschlag gemacht worden, chemisch einwandfreie, stark getrocknete und staubfein gemahlene Grundseife mit fein zermahlenem Sublimat zu mischen und die so erhaltene pulverförmige Mischung zu festen Stücken zu komprimieren. Es ist selbstverständlich, daß auch diese Seifen längere Zeit ohne Zersetzung haltbar sind, besonders wenn das Sublimat — zum Überfluß — vor seiner Verarbeitung gelatiniert wird, denn zu einer Zersetzung der Sublimatseife gehört unbedingt die Anwesenheit von Feuchtigkeit. Aber auch diese Seifen, in denen das Sublimat den zersetzenden Einwirkungen des Seifenkörpers entzogen ist, sind praktisch durchaus unbrauchbar. Denn alle Bemühungen, eine haltbare Sublimatseife zu komponieren, müssen schon deshalb als vergebens bezeichnet werden, weil die beiden Agentien, Sublimat und Seife, beim Waschprozeß doch aufeinander treffen müssen und in diesem Moment die Desinfektionskraft der betreffenden Seife durch doppelte Umsetzung der nahezu vollständigen Vernichtung anheimfallen muß¹⁾.

Es ergibt sich also, daß alle Versuche zur Herstellung einer haltbaren Sublimatseife, mögen sie auch dem äußeren Anschein nach als glücklich zu bezeichnen sein, das Problem der antiseptischen Quecksilberseife nicht lösen können, daß man Erfolge vielmehr nur von denjenigen Verbindungen wird erwarten dürfen, welche das Quecksilber in nicht ionisierbarer Form gebunden enthalten, also „Desinfektionsmittel zweiter Ordnung“ sind. Diese werden, falls ihnen eine Desinfektionskraft überhaupt zukommt, auch in Verbindung mit fettsauren Alkalien ihre Wirkung entfalten und gegebenen Falles auch eine Erhöhung ihres ursprünglichen Desinfektionswertes durch die Seife erfahren können.

In den „komplexen“ Quecksilberverbindungen, die fast ausnahmslos organischer Natur sind, kann nun das Metall entweder durch Vermittlung von Stickstoff oder durch Kohlenstoff direkt an den organischen Rest chemisch gebunden sein. Zu den Verbindungen der ersten Klasse gehören vornehmlich die Quecksilberverbindungen der Amine, zu denen auch das Sublamin zu zählen ist, eine Verbindung aus Quecksilbersulfat und Äthylendiamin.²⁾ Weiter sind hier zu nennen die Quecksilberverbindungen der Aminosäuren, in denen ein Amidowasserstoffatom durch Quecksilber ersetzt ist, und die Quecksilbereiweißverbindungen, die namentlich in der Patentliteratur mehrfach beschrieben sind. Rein äußerlich betrachtet und von ihrem im Vergleich zum Sublimat mehr oder weniger geringen Desinfektionswert vorläufig ganz abgesehen, sollten sich all diese Substanzen für die Seifenfabrikation gut eignen, da sie weder mit Alkalien die bekannte Oxydfällung des Quecksilbers ergeben, in denselben vielmehr leicht und unzersetzt löslich sind, noch

¹⁾ Auch Buzzis flüssige Sublimatseife ist frisch bereitet „gleichmäßig undurchsichtig und in Wasser trübe löslich“ (Buzzi S. 68), stellt also eine Suspension des ausgeschiedenen fettsauren Quecksilbers in der Seifenlösung selbst dar, ohne unzersetztes Sublimat zu enthalten.

²⁾ D. R. P. Nr. 125 095.

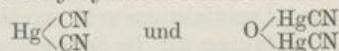
durch doppelten Umsatz mit Fettsäuren oder fettsauren Alkalien zur Bildung fettsauren Quecksilbers befähigt sind.

Aber in allen organischen Quecksilberstickstoffverbindungen ist die Festigkeit dieser chemischen Bindung doch nicht so groß, daß das durch die Anwesenheit ungesättigter Fettsäuren bedingte Reduktionsvermögen des Seifenkörpers auf die Quecksilberverbindungen ohne Einfluß bliebe. Nach kurzem Lagern, oft schon nach drei bis vier Tagen, nehmen sie alle eine dunkelgrüne Färbung an, die dann schon nach zwei bis drei Wochen in ein Schiefergrau übergeht. Endlich zeigt die Seife durch und durch die glänzend graue Farbe des metallischen Quecksilbers. Aus der Klasse dieser Präparate zu erwähnen ist die Subliminseife (Chemisches Laboratorium Lingner, Dresden), sowie die unter dem Namen Sapermin oder Lavoderma bekannte Seife, die nach dem Verfahren des D. R. P. 116 255 hergestellt wird und etwa 3% einer löslichen nach dem D. R. P. 100 874 gewonnenen Quecksilbercaseinverbindung enthält.

Für die Herstellung antiseptischer Quecksilberseifen bleiben somit lediglich die organischen Quecksilberverbindungen übrig, in denen das Metall direkt an Kohlenstoff gebunden ist.

Aber auch für die Haltbarkeit dieser Präparate im Seifenkörper generell entscheidend ist die Festigkeit, mit der das Quecksilber am Kohlenstoff haftet. Denn wenn auch in sämtlichen Verbindungen dieser Klasse das Metall komplex gebunden ist, so ist die Stabilität dieser Quecksilber-Kohlenstoffbindung doch eine sehr verschiedene, eine Tatsache, die in dem Verhalten der einzelnen Substanzen dem Ammoniumsulfid gegenüber deutlich zum Ausdruck kommt. Allgemein läßt sich daher der Satz aufstellen, daß von diesen komplexen Verbindungen diejenigen, welche in wäßriger Lösung mit Ammoniumsulfid momentan unter Schwarzfärbung (Quecksilbersulfidbildung) reagieren (pseudo-komplexe Verbindungen¹⁾, auch den zersetzenden Einflüssen des Seifenkörpers nicht standhalten können, während die Substanzen, welche durch Schwefelammonium in der Kälte überhaupt nicht oder erst nach längerer Einwirkung zersetzt werden, auch im Seifenkörper haltbar bleiben.

Unter den für Desinfektionszwecke verwandten Quecksilberkohlenstoff-Verbindungen am bekanntesten sind das Quecksilbercyanid und das Quecksilberoxycyanid der Formeln



zwei Substanzen, die sich in wäßriger Lösung Alkalien gegenüber durchaus komplex verhalten, mit Ammoniumsulfid aber schon in der Kälte momentan Schwarzfärbung ergeben. Namentlich das Quecksilberoxycyanid hat trotz seiner schwachen Desinfektionskraft²⁾ als Sublimat-

¹⁾ Siehe W. Schoeller und W. Schrauth, Med. Klinik 1912 Nr. 29, S. 1200 ff.

²⁾ Nach Paul und Krönig (l. c.) vermag das Quecksilberoxycyanid in etwa 1,5proz. Lösung Milzbrandsporen noch nicht in 85 Minuten abzutöten.

ersatz in Form blaugefärbter Tabletten eine weite Verbreitung gefunden, weil es auf Grund der komplexen (pseudokomplexen) Bindung des Quecksilbers weniger reizend wirkt als dieses und Metallinstrumente usw. nicht amalgamiert. Unter dem Namen Servatolseife (C. Fr. Hausmann, St. Gallen) wird auch eine 2proz. Quecksilberoxycyanidseife in den Handel gebracht, die jedoch den obigen Darlegungen entsprechend weder haltbar noch wirksam ist.

Von entscheidender Bedeutung für die Brauchbarkeit der sonst in großer Anzahl bekannten organischen Quecksilberverbindungen ist natürlicherweise ihre Wasserlöslichkeit, ein Erfordernis, das die Auswahl ungemein begrenzt, da die meisten Quecksilberkohlenstoffverbindungen in Wasser unlöslich sind. Leicht löslich sind allein die Alkalisalze quecksilbersubstituierter Carbonsäuren und Phenole, sowie die mineralischen Salze gleichzeitig amidierter Verbindungen, welche letztere jedoch hier im Hinblick auf den Verwendungszweck als Seifenzusatz nicht in Frage kommen. Von diesem praktischen Standpunkt aus bleiben daher für die Herstellung von Quecksilberseifen lediglich verwendbar die Alkalisalze der mercurierten Carbonsäuren der aliphatischen Reihe (Quecksilberfettsäuren), welche das Metall in der Kohlenstoffkette substituiert enthalten und weiter die mercurierten Carbonsäuren und Phenole der aromatischen Reihe bzw. ihre Alkalisalze, in denen das Quecksilber an den Benzolkern gebunden ist.

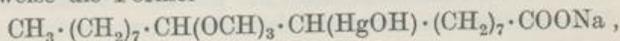
Mit Ausnahme der in α -Stellung zur Carboxylgruppe mercurierten Quecksilberfettsäuren ist in all den genannten Verbindungen die Festigkeit der Quecksilberkohlenstoffbindung eine große. Nur diese letzteren, die die allgemeine Formel $R \cdot CH(HgOH) \cdot COONa$ ($R = \text{Alkyl}$) besitzen, reagieren momentan unter Schwarzfärbung mit Ammoniumsulfid und unterscheiden sich in dieser Hinsicht nicht von den oben erwähnten Cyanidverbindungen, die man ihrem chemischen Charakter entsprechend auch vielleicht als die Nitrile der analogen Ameisensäureverbindungen ansehen könnte. Die übrigen Substanzen erscheinen jedoch, wie gesagt, vom Standpunkt der Haltbarkeit aus für die Herstellung von Quecksilberseifen in gleicher Weise brauchbar, so daß für eine weitere Auswahl lediglich ihre Desinfektionskraft maßgebend ist.

Gestützt auf die Untersuchung der oben erwähnten Cyanidverbindungen, die also beide nur äußerst geringe, praktisch kaum in Betracht kommende Desinfektionskraft besitzen, haben nun Krönig und Paul in ihrer oben zitierten Arbeit den Satz aufgestellt, daß die Lösungen solcher Verbindungen, in denen das Quecksilber Bestandteil eines komplexen Ions ist, ganz allgemein außerordentlich wenig desinfizieren. Die Aussicht, nun mit Hilfe der zuletzt genannten, für die Seifenfabrikation allein verwendbaren Quecksilberverbindungen zu wirklich desinfizierenden Seifen zu gelangen, sollte daher im Hinblick auf diese Anschauung eine nur geringe sein, und in der Tat halten die wenigen Seifen, die mit Verbindungen dieser Art imprägniert bis vor kurzem im Handel zu finden waren, einer ernsteren Prüfung nicht stand.

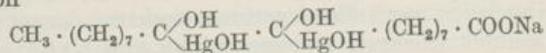
Wie festgestellt werden konnte, hat jedoch die von Krönig und Paul aufgestellte These nicht die ihr zugesprochene allgemeine Gültigkeit, denn überraschenderweise besitzen eine ganze Anzahl der erwähnten Alkalisalze eine starke, dem Sublimat vielfach sogar überlegene Desinfektionskraft, für deren Vorhandensein und Stärke aber wiederum sehr feine Unterschiede ihrer Konstitution maßgebend sind¹⁾.

Von größter Bedeutung für die Wirksamkeit dieser Verbindungen ist es nämlich zunächst, daß das Quecksilber nur mit einer Valenz organisch gebunden ist und daß die zweite Valenz durch anorganische salzbildende Reste oder am besten durch die Hydroxylgruppe (OH) besetzt ist. Scheinbar ist nämlich die Affinität dieser Gruppe zum Quecksilber eine nur geringe und infolgedessen die größte Affinität des Quecksilberhaltigen Radikals zur Bakterie gegeben, während eine zweite Kohlenstoffbindung des Metalls, wie sie etwa in den Quecksilberdicarbonensäuren [β -Quecksilberdipropionsäure $\text{Hg}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH})_2$, Quecksilberdibenzoesäure $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH})_2$ u. a.¹⁾] in Erscheinung tritt, die Desinfektionskraft nahezu aufhebt.

Außer den oben erwähnten α -Oxyquecksilberfettsäuren ist aus der Klasse der Oxyquecksilberfettsäuren noch bekannt die β -Oxyquecksilberpropionsäure, $\text{HOHg} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ ²⁾, die zwar eine ganz beachtenswerte Desinfektionswirkung besitzt, deren Herstellungsverfahren aber derartig große Schwierigkeiten bietet, daß eine technische Verwertung dieses kostbaren Stoffes heute noch als unmöglich erscheint. Leicht zugänglich dagegen ist eine ganze Anzahl mercurierter höherer Fettsäuren, die durch Verseifung der nach den D. R. P. 228 877 und 246 207 dargestellten mercurierten Fettsäureester, Fette und Öle erhalten werden. Sie enthalten an die mittelständige doppelte oder dreifache Bindung ungesättigter Fettsäuren angelagert ein oder zwei Quecksilberhydroxylgruppen und zugleich einen Ätherrest bzw. zwei Hydroxylgruppen³⁾, so daß ihre Alkalisalze also wirkliche mercurierte Seifen von Alkoxy- bzw. Dioxyfettsäuren sind. Das Natriumsalz des aus der Ölsäure in methylalkoholisch-ätherischer Lösung gewonnenen Präparates besitzt beispielsweise die Formel



während das aus der Stearolsäure entsprechend dargestellte Salz die Konstitution



aufweist.

An sich kommen diesen Salzen auf Grund ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser naturgemäß die Eigenschaften einer Waschseife nicht mehr zu, sie sollten jedoch, von ihrer Verwendung als Desinfektionszusatz für

¹⁾ W. Schrauth und W. Schoeller, Über die Desinfektionskraft komplexer organischer Quecksilberverbindungen. Zeitschr. f. Hygiene u. Infektionskrankh. 66, S. 497. 1910. — 70, S. 25. 1911.

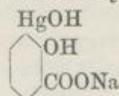
²⁾ E. Fischer, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 40, S. 386.

³⁾ Nach eigenen, noch nicht publizierten Untersuchungen.

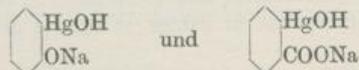
Stückseifen abgesehen, auf Grund ihrer Lipoidlöslichkeit in hohem Maße für die Herstellung eines Quecksilberseifenspiritus geeignet erscheinen, der ein unmercuriertes Vergleichsprodukt an Wirkung sehr erheblich übertreffen müßte.

Für die Herstellung antiseptischer Stückseifen kommen unter den Quecksilberverbindungen praktisch am ehesten jedoch die Alkalisalze der aromatischen Quecksilbercarbonsäuren und -Phenole in Betracht, welche fast ausnahmslos leicht zugänglich sind¹⁾ und das Metall, wie gesagt, im Benzolkern ebenfalls so fest gebunden enthalten, daß auch die stärksten Quecksilberreagenzien, wie z. B. Ammoniumsulfid, ohne weiteres nicht die bekannten Ionenreaktionen (Sulfidfällung) auslösen. Ihre Verwendung für die Herstellung desinfizierender Seifen ist den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld durch die Patente 216 828, 233 437 und 246 880 geschützt.

Es war nun von vornherein zu vermuten, daß im großen und ganzen für die Desinfektionskraft auch dieser Verbindungen die gleichen Gesetzmäßigkeiten Geltung haben würden, welche hier bereits gelegentlich der Besprechung des Phenols und seiner Derivate ausführlich behandelt wurden. In der Tat gelingt es, bei Berücksichtigung derselben durch chemische Synthese zu Verbindungen zu gelangen, welche desinfektorisch ganz außerordentliche Wirkungen entfalten. Wie dort, so wird auch hier durch die Einführung von Halogen, Nitrogruppen, Alkyl- und Arylresten die Desinfektionskraft erheblich und zwar derart gesteigert, daß diese substituierten Oxyquecksilberbenzoesäuren bzw. Oxyquecksilberphenole in ihren wirksamsten Gliedern alle bisher gebräuchlichen Desinfektionsmittel, auch das Sublimat, in ihrer Wirkung um ein Vielfaches übertreffen. Andererseits setzt aber auch hier eine weitere saure Substitution des Benzolkerns durch Phenol-, Sulfo- oder Carboxylgruppen die antiseptische Wirkung herab, so daß beispielsweise das Natriumsalz einer Oxyquecksilbersalicylsäure der Formel



nur relativ schwache Desinfektionskraft besitzt, während die Grundsubstanzen dieser Klasse, die Natriumsalze des o-Oxyquecksilberphenols und der o-Oxyquecksilberbenzoesäure der Formeln



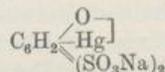
schon recht beachtenswerte, ihrem Aciditätsgrade entgegengesetzt starke Wirkungen entfalten.

Unter den antiseptischen Seifen, die als desinfizierendes Prinzip Quecksilberpräparate der eben besprochenen Klasse enthalten und die

¹⁾ Vgl. z. B. Dimroth, Über die Mercurierung aromatischer Verbindungen. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 35, S. 2870ff. 1902 und die D. R. P. Nr. 234 054, 234 851, und 234 914.

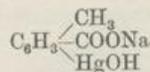
auch in weiteren Kreisen bekannt geworden sind, müssen nun vornehmlich zwei hervorgehoben werden, die nach dem D. R. P. 137 560 hergestellte Hermophenylseife (Société des brevets Lumière, Lyon) und die nach dem Verfahren des D. R. P. 216 828 erhaltene Afridolseife (Farbenfabriken vorm. Friedr. Payer & Co., Leverkusen). Während die erstere einer strengeren Prüfung ihres Desinfektionswertes nicht stand halten konnte und im praktischen Gebrauch versagen mußte, übertrifft die Afridolseife an Wirkung nicht nur alle heute im Handel befindlichen Stückseifen¹⁾, sondern hat sich auch speziell bei allen parasitären und bakteriellen Haut- und Haarkrankheiten (Furunculose, Acne vulgaris, Seborrhöe usw.) als ein vorzügliches Heilmittel erwiesen²⁾.

Dies verschiedenartige Verhalten beider Seifen liegt natürlich in der Konstitution ihrer desinfizierenden Zusätze begründet. Denn das nach dem D. R. P. 132 660 gewonnene Hermophenyl, das Dinatriumsalz einer quecksilbersubstituierten Phenoldisulfosäure der Formel



besitzt trotz seines 40% betragenden Quecksilbergehaltes infolge der Anwesenheit von drei sauren Substituenten im Benzolkern eine kaum merkbare, praktisch nicht in Betracht kommende Desinfektionskraft. Das Präparat ist durch diese Substitution derartig „versäuert“, daß der an den Kern gebundene Oxyquecksilberrest überhaupt nicht existenzfähig bleibt und sich unter Wasseraustritt und gleichzeitiger Bildung eines inneren Salzes mit der freien Phenolgruppe vereinigt, so daß das Präparat, auch von der schwächenden Wirkung der beiden Sulfogruppen ganz abgesehen, an sich nur sehr geringe Affinität zur Bakterienzelle besitzen kann.

Andererseits wird die hohe Wirksamkeit der Afridolseife verständlich, da das Afridol, das Natriumsalz der Oxyquecksilber-o-toluylsäure der Formel



zunächst auf Grund der hier vorhandenen Quecksilberhydroxylgruppe den Bakterien gegenüber Affinität besitzt, und weil diese Affinität zweitens durch die Alkylsubstitution des Benzolkerns so erheblich unterstützt wird, daß das Präparat in seiner Wirkung dem Sublimat nicht nachsteht.

Für die praktische Anwendung dieser Seife ist es von Bedeutung, daß sie infolge der festen Bindung des Quecksilbers auch von der Haut

¹⁾ W. Schrauth und W. Schoeller, Über die desinfizierenden Bestandteile der Seifen an sich und über Afridolseife, eine neue antiseptische Quecksilberseife. Med. Klinik 1910, Nr. 36.

²⁾ Siehe u. a. Görl, Münch. Med. Wochenschr. 1912, Nr. 3. — R. Müller, Deutsch. Med. Wochenschr. 1912, Nr. 12. — F. Schmid, Therapie der Gegenwart 1912, Heft 6.

ohne jede Ätz- oder Reizwirkung vertragen wird und daß sie damit nicht nur zur Desinfektion und Reinigung der Hände vor der Vornahme von Operationen, vor und nach gynäkologischen Untersuchungen (Hebammen) usw. geeignet erscheint, sondern überhaupt zur Desinfektion aller Körperteile oder Gegenstände, die mit ansteckenden Stoffen in Berührung gekommen sind (Sexualdesinfektion, Desinfektion ärztlicher Instrumente). In ihrer Anwendbarkeit und Bedeutung ähnlich ist die erst jüngst im Handel erschienene Providolseife (Providol-Gesellschaft Berlin), welche, nach dem oben genannten D. R. P. 246 880 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. hergestellt, 1% Dioxyquecksilberphenolnatrium enthält. Im Gegensatz zur Afridolseife, die in praxi fast ausschließlich arzneiliche Anwendung findet, soll die Providolseife zur Beseitigung und Verhütung all der Schäden dienen, welche in das Gebiet der Kosmetik fallen, sowie als Prophylacticum bei Ansteckungsgefahr verwendet werden.

Wenn die Giftigkeit von Präparaten, welche für die Herstellung antiseptischer Seifen verwandt werden, auch weniger große Bedeutung als sonst gewöhnlich besitzt, weil schon der Seifenkörper an sich, innerlich genommen, Giftwirkung entfaltet, so soll an dieser Stelle doch einiges über die Toxizität dieser letztbesprochenen Substanzen gesagt werden. Denn es wird überraschen, daß dieselben keineswegs die hohe Giftigkeit besitzen, die das Sublimat und viele andere Quecksilberverbindungen aufweisen, deren Allgemeinanzwendung hierdurch vielfach perhorresziert und erschwert ist. Fast ausnahmslos ist die Giftigkeit der Alkalisalze mercurierter Carbonsäuren und Phenole um ein Vielfaches geringer, als die der ionisierten Quecksilbersalze, das Afridol vermag z. B. erst in 20—25facher Menge der toxischen Sublimatdosis die gleichen Schädigungen wie dieses herbeizuführen¹⁾, und es ist durchaus möglich, durch Berücksichtigung und Kombination gewisser Gesetzmäßigkeiten auf synthetischem Wege schließlich zu Verbindungen zu gelangen, welche trotz nochmals erhöhter Desinfektionswirkung eine weiterhin um ein Mehrfaches verringerte Giftigkeit besitzen. Ob solche Verbindungen allerdings dann auch vom ökonomischen Standpunkt aus das Sublimat ersetzen und zur Herstellung hochwirksamer Quecksilberseifen dienen können, muß die Zukunft ergeben, die auf diesem so schwierigen Gebiete praktische Erfolge überhaupt nur dann erbringen kann, wenn die jeweiligen Ergebnisse systematischer Forschung einer nach jeder Richtung hin bewußten Auswahl unterworfen werden.

Medikamentöse Seifen geringerer Bedeutung.

Im Folgenden sollen nunmehr in loser Aufeinanderfolge die medikamentösen Seifen kurz behandelt werden, die bisher nicht erwähnt worden sind, denen aber doch — vielfach allerdings nur dem äußeren Anschein nach — eine gewisse Bedeutung zukommen dürfte. Die

¹⁾ F. Müller, W. Schoeller, W. Schrauth, Zur Pharmakologie organischer Quecksilberverbindungen. Biochem. Zeitschr. 33, S. 399. 1911.

Industrie hat ja leider oft wahllos jedwedes Medikament dem Seifenkörper zu inkorporieren versucht und ohne Rücksicht auf etwaige Zersetzung der einverleibten Heilstoffe diese Seifen auf den Markt gebracht, wenn sie sich ihrem Aussehen nach als einigermaßen verkaufsfähig erwiesen. Die Zahl solcher weniger wertvollen, vielfach aber auch völlig wertlosen Erzeugnisse ist dementsprechend eine sehr große, und es können daher hier nur diejenigen Produkte besprochen werden, denen man heute noch häufiger im Handel begegnet. Die Kritik muß dabei eine strenge sein, soll Wert und Unwert richtig erkannt werden.

Unter den für antiseptische Zwecke benutzten Metallverbindungen besitzen neben den Quecksilberderivaten vornehmlich die Silbersalze eine gewisse Bedeutung, indem einige von ihnen der Desinfektionskraft des Sublimats ziemlich nahe kommen und diesem sogar von einzelnen Chirurgen vorgezogen werden. So ist es denn auch nicht verwunderlich, daß Versuche zur Darstellung von Silberseifen unternommen worden sind, die beispielsweise ammoniakalisch gelöstes Silberoxyd (AgNH_3)OH oder das komplexe Silberkaliumcyanid $\text{Ag}(\text{CN})_2\text{K}$ enthielten, zwei Verbindungen, denen nach den Angaben Buzzis¹⁾ als Desinfektionsmittel für spezielle Zwecke eine große Bedeutung zukommen soll. Selbstverständlicherweise sind aber bei der Herstellung solcher Silberseifen ebenfalls die Gesetze maßgebend, welche bei Besprechung der Quecksilberseifen dargelegt worden sind und welche ganz allgemein für Seifen mit Zusätzen von Schwermetallsalzen Geltung haben, indem nämlich all die Silberverbindungen, welche das Metall als Ion oder nur locker, durch Schwefelammonium nachweisbar, gebunden enthalten, im Seifenkörper zu metallischem Silber reduziert werden und so ihre Desinfektionskraft verlieren müssen. Da nun bis heutigen Tages Silberverbindungen mit gegen Schwefelammonium stabilem Silber nicht bekannt sind, und da sich über die Desinfektionskraft solcher eventuell herstellbaren Präparate nichts voraussagen läßt, erübrigen sich hier weitere Ausführungen.

Von anderen Metallverbindungen werden für die Seifenfabrikation verwandt das Zinkoxyd, das im übrigen schon in ganz geringem Prozentsatz ein vorzügliches Härtematerial für weiche Seifen darstellt, oder die Salze des Aluminiums und zwar vornehmlich das Aluminiumacetat, die essigsäure Tonerde (Lenicet). Aus den obigen Ausführungen ergibt sich jedoch schon von selbst, daß die Fabrikation solcher Seifen für antiseptische oder medikamentöse Anwendung zwecklos ist, da die genannten Verbindungen im Seifenkörper bzw. bei gleichzeitiger Anwesenheit von Seife nicht als solche erhalten bleiben und ihre adstringierenden und antiseptischen Eigenschaften auf diese Weise einbüßen.

Auch den nach den D. R. P. 148 794 und 148 795 unter Verwendung von Phenolen bzw. Teer- oder Petroleumkohlenwasserstoffen als Lösungsmittel dargestellten Metallseifenlösungen dürften den verwandten Metallen entsprechende, spezifische Wirkungen kaum zukom-

¹⁾ l. c.

men, da die Metallseifen auch in diesen Lösungen in nicht ionisiertem Zustand enthalten sind, eine molekulare Desinfektionswirkung aber nicht entfalten können. Von einigem Werte — allerdings nur für die innere Medikation — sind jedoch die Eisenseifen, d. h. die Eisensalze der höheren Fettsäuren und Jodfettsäuren (Eisensajodin), die vornehmlich in Lebertran gelöst therapeutische Verwendung finden¹⁾.

Nach dem D. R. P. 228 139 werden anorganische Kolloide wie Quecksilber, Quecksilberoxyd, Silber, Präcipitat und Zinkoxyd enthaltende Seifen dadurch hergestellt, daß man geschmolzene Kali- oder Natronseifen oder ihre konzentrierten Lösungen mit löslichen Metallsalzen und den äquivalenten Mengen solcher Verbindungen versetzt, welche geeignet sind, die benutzten Metallsalze in gewünschter Weise umzusetzen. Die so hergestellten Seifen, welche die durch die vollzogene Reaktion entstandenen Stoffe als anorganische Hydrosole in Form einer Adsorptionsverbindung mit Seife enthalten, werden alsdann durch Digerieren mit wenig Wasser oder durch Dialysieren von den bei der Reaktion gebildeten löslichen Salzen und überschüssigen Reagentien befreit und schließlich durch Eindampfen zur gewünschten Konsistenz gebracht. Sie lösen sich in Wasser kolloidal, was daran zu erkennen ist, daß ihre Lösungen im auffallenden Licht milchig getrübt, im durchfallenden Licht jedoch klar erscheinen. Ob ihnen jedoch gegenüber den gebräuchlichen Seifen mit nicht kolloidalen Zusätzen besondere Vorzüge innewohnen und ob sie überhaupt therapeutisch oder desinfektorisch wertvolle Eigenschaften besitzen, dürfte bis heute kaum erwiesen sein.

Der Originalität halber sei hier auch noch eine nach dem Englischen Patent 11 953 hergestellte, angeblich bei Harnsäureerkrankungen (Gicht) wirksame Seife angeführt. Man erhält dieselbe durch Ersatz des sonst gewöhnlich verwendeten Seifenalkalis durch Lithiumverbindungen oder durch Eintragen von Lithiumchlorid oder Lithiumsaliicylat in gewöhnliche Seife.

Unter den anorganischen Stoffen kommt weiter neben dem elementaren Chlor, das bei der groben Desinfektion seiner äußerst energischen Wirkung halber in Form des Chlorkalkes vielfache Verwendung findet, unter den Halogenen dem Jod und seinen Verbindungen eine größere Bedeutung zu, obwohl es als Element sowohl wie in seinen Verbindungen bedeutend weniger wirksam ist als die übrigen Elemente dieser Klasse²⁾. Für antiseptische Zwecke verwandt werden hauptsächlich einige seiner organischen Verbindungen, unter denen das Jodoform CHJ_3 , ein gelbes, in Wasser beinahe unlösliches, in Äther und fetten Ölen aber leicht lösliches Krystallpulver von charakteristischem, durchdringendem Geruch in der Chirurgie als Trockenantisepticum die vorzüglichsten Dienste leistet. Seine die Wundheilung befördernden und die Granu-

¹⁾ Näheres über die Herstellung solcher Eisenseifen s. Arch. d. Pharm. 248, S. 520.

²⁾ Vgl. z. B. Geppert, Berl. Klin. Wochenschr. 1890. — Paul und Krönig, Zeitschr. f. Hygiene u. Infektionskrankh. 1897, Bd. 25.

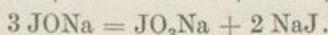
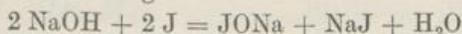
lation anregenden Wirkungen haben ihm für die Medizin eine weitgehende Bedeutung verschafft. Es ist jedoch zu beachten, daß diese Desinfektionswirkung nicht der Substanz als solcher zukommt — im Reagensglas wirkt das Jodoform nur äußerst wenig bactericid —, daß sich diese Wirkung vielmehr erst in der Wunde selbst entfaltet, wenn das Jodoform also mit Geweben oder Gewebssäften in Berührung gelangt. Es findet alsdann eine Abspaltung von Jod und anschließend die Bildung der erst eigentlich wirksamen jodhaltigen Substanz statt, so daß die Jodoformwirkung also keineswegs eine primäre ist, sondern als die Folgeerscheinung einer Reihe unter Mitwirkung des Organismus stattfindender chemischer Reaktionen aufgefaßt werden muß. Das Gleiche gilt natürlich von den vielen meist geruchlosen Jodoformersatzmitteln, jodierten aromatischen Verbindungen, deren Wirksamkeit oder Unwirksamkeit aber in hohem Maße abhängig ist von der Art und Weise, in der das Jod an den organischen Rest gebunden ist. Wie schon mehrfach erwähnt, besitzen nämlich die im Kern durch Halogen substituierten Benzolderivate fast unabhängig von der Art des eingetretenen Halogens lediglich eine erheblich stärkere Desinfektionswirkung als die unsubstituierten Verbindungen. Als Jodoformersatzmittel sind sie aber nicht verwendbar, da sie unter dem Einfluß von Gewebssäften freies Jod nicht abspalten können.

Neben den besprochenen Jodverbindungen findet auch das freie Jod in der Dermatotherapie vielfache Anwendung und zwar wird es meist benutzt in Form einer 10 proz. Weingeistlösung (*Tinctura jodi*) oder zu 1% mit Jodkalium in Wasser gelöst (*Lugolsche Lösung*). Es leistet so in seiner Eigenschaft als Hautreizmittel vorzügliche Dienste bei der Beseitigung von Drüenschwellungen, entzündlichen Tumoren und Gelenkentzündungen, indem es die Resorption erkrankter Gewebe und pathogener Stoffe anregt.

Aus diesen Darlegungen ergibt sich nun von vornherein, daß medikamentöse Seifen, denen Jod oder die erwähnten Jodverbindungen inkorporiert sind, für antiseptische Waschungen nicht in Betracht kommen können und daß weiter die Herstellung von Jodoform- und Jodoformersatzmittelseifen völlig zwecklos ist, da der Hauptvorteil dieser Jodderivate in ihrer Eigenschaft als Trockenantiseptica begründet ist. Den Nachteilen einer ungenauen Verteilung des Jodoforms auf Geschwüren und Wunden mag die Anwendung von in weiche Jodoformseife eingetauchten Gazelappen usw. vielleicht abhelfen, aber es ist dabei zu bedenken, daß die Aufhebung dieses Nachteils bezahlt wird mit der Vernichtung des Desinfektionseffektes, da freies Jod, das bei der Jodoformwirkung als Zwischenglied entstehen muß, im Seifenkörper nicht haltbar ist.

Aus diesem Grunde sind auch die noch heute vielfach fabrizierten Jodseifen, die meist mit Hilfe einer der oben erwähnten Jodlösungen dargestellt werden, vom chemischen Standpunkt aus durchaus zu verwerfen, und therapeutische Erfolge, die unter Umständen mit ihnen erzielt werden, sind jedenfalls nicht als eine „Jodwirkung“ aufzufassen.

Durch den Einfluß des Jods erfahren diese Seifen nämlich einerseits unter Abscheidung von Fettsäure eine Zersetzung, indem sich aus dem freien Jod und dem hydrolysierten Alkali neben Jodalkalien Salze der unterjodigen Säure bilden, die dann ihrerseits leicht in Jodate übergehen entsprechend den Gleichungen:

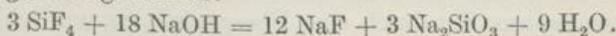


Andrerseits kann das Jod aber auch von den an und für sich in jeder Seife, in mit flüssigen oder weichen Fetten (Olivenöl) oder Fettsäuren überfetteten Seifen aber besonders reichlich vorhandenen ungesättigten Fettkörpern gebunden werden, eine Tatsache, die bekanntlich in der Fettanalyse von weitgehender praktischer Bedeutung ist (Hübelsche Jodzahl).

Der entsprechend der Konsistenz des Seifenkörpers mehr oder weniger schnelle Verlauf solcher Zersetzung ist leicht zu verfolgen an der Veränderung des braunen Farbtons der frisch fabrizierten Seife, der spätestens nach wenigen Tagen in ein liches Wachsgelb umgeschlagen ist.

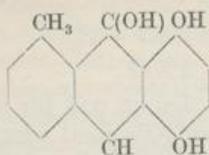
Weiche Jodkaliumseifen, die vielfach mit gutem Erfolge als Ersatz für das Unguentum Kalii jodati benutzt werden, sind dagegen wohl haltbar, sie werden empfohlen, weil die Seifenform die Resorption des Jodkaliums begünstigen soll. Es wäre aber durchaus zu wünschen, daß auch diese Seifen fernerhin nicht mehr unter dem irreführenden Namen „Jodseifen“ geführt würden.

Auch lösliche Fluoride enthaltende Seifen sind, um auch diese Halogen enthaltenden Seifen zu erwähnen, dem D. R. P. 256 886 zufolge hergestellt worden, indem die Fluoride in Form eines Reaktionsgemisches aus Silicofluorid und Alkali der Seife vor, während oder nach dem Verseifungsprozeß zugesetzt werden. Dieses Reaktionsgemisch enthält das desinfektorisch recht wirksame Alkalifluorid, daneben aber auch die Alkalisalze der Kieselsäure (Wasserglas), die jedoch lediglich als Füllmittel dienen dürften und deren Bildung bei Verwendung reinen Alkalifluorids ohne weiteres vermieden würde. Der bei der Herstellung des Reaktionsgemisches obwaltende Vorgang läßt sich ebenso wie die Mengenverhältnisse der anzuwendenden Reagenzien aus der folgenden Reaktionsgleichung ersehen:

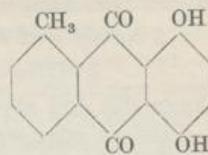


Von aromatischen Substanzen sind neben den früher besprochenen Phenolen, Carbonsäuren usw. noch einige hervorzuheben, die größtenteils eine gewisse Desinfektionskraft besitzen, aber meist nicht dieser antiseptischen Wirkung, sondern ihres starken Reduktionsvermögens halber dem Arzneischatz einverleibt sind. Die Tatsache nämlich, daß das Ararobapulver bei der Behandlung der Psoriasis Heilwirkung entfaltet, hat die Anwendung einer großen Reihe reduzierend (sauerstoffentziehend) wirkender Arzneimittel in der Dermatotherapie zur Folge gehabt, deren Wert die Praxis heute in weitestem Umfange anerkannt hat.

Das Ararobapulver besteht größtenteils aus einer Chrysarobin¹⁾ genannten Substanz, welche besonders leicht bei Gegenwart von Alkalien aus seiner Umgebung Sauerstoff aufnimmt und sich hierbei vornehmlich in Chrysophansäure, ein Dioxymethylanthrachinon, verwandelt.



Chrysarobin



Chrysophansäure

Neben dem Ararobapulver bzw. dem reinen Chrysarobin, das seiner antiparasitären Eigenschaften wegen auch als Teerersatzmittel bei der Behandlung von Pilzkrankheiten verwandt wird, finden bei der Behandlung der Psoriasis ausgebreitete Verwendung insbesondere das Pyrogallol und dann das Resorcain, dessen spezifische Heilwirkung hier allerdings nicht ganz sicher steht und dessen schwach ätzende, entzündungswidrige Eigenschaften für die Dermatotherapie wertvoller sein dürften als seine reduzierenden Wirkungen.



Pyrogallol



Resorcain

Obwohl es nun a priori klar sein sollte, daß reduzierend wirkende Agenzien im Seifenkörper nicht haltbar sein können und durch Oxydation einer Zersetzung anheim fallen müssen, sind Chrysarobin-, Pyrogallol- und Resorcainseifen allenthalben im Handel erhältlich und zwar in jeglicher Zusammensetzung und Konsistenz. Kurze Zeit nach ihrer Herstellung zeigt denn auch eine mehr oder weniger charakteristische Verfärbung dieser Seifen²⁾ die stattgehabte Zersetzung an, die zudem auch durch ein Weichwerden des Seifenkörpers in Erscheinung treten kann.

Für die Komposition dieser Seifen war vornehmlich die Tatsache maßgebend gewesen, daß durch die Anwendung von Seife die Entfernung der Hautschuppen, die durch eine Überproduktion und lebhaftete Abstoßung nur locker zusammenhängender Zellschichten entstanden sind, befördert und damit die Wirkung der applizierten Heilmittel wesentlich unterstützt wird. Es ist daher nicht wunderbar, daß auch die reizloseren, weniger giftigen (Pyrogallol ist ein heftiges Blutgift) und vielfach weniger zersetzlichen, trotzdem aber noch energisch wirksamen Acetate der genannten Verbindungen (Lenirobin = Tetraacetat des Chrysarobin, Eurobin = Triacetat des Chrysarobin, Lenigallol = Triacetat des Pyrogallol, Eugallol = Monoacetat des Pyrogallol, Euresol

¹⁾ Hesse, Liebigs Annalen 309, S. 73.

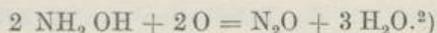
²⁾ Resorcainseifen werden dunkel braunrot.

= Monoacetat des Resorcin) hier und da für die Seifenfabrikation verwandt worden sind, eine Maßnahme, die aber doch als zwecklos gelten muß, da diese Acetate unter dem Einfluß des Seifenalkalis einer allmählichen Verseifung anheimfallen.

Ausgehend von der Annahme, daß bei der Behandlung der Psoriasis nicht nur der stattfindende Reduktionsprozeß auf der Haut als solcher, sondern auch das während desselben oxydierte Heilmittel von therapeutischer Wirkung sein kann, hat Unna die Verwendung des oxydierten Pyrogallols, des Pyraloxins, empfohlen, das man aus ersterem durch Einwirkung von atmosphärischer Luft und Ammoniak erhält. Bei gleicher Heilwirkung läßt dies Oxydationsprodukt die Nachteile der Muttersubstanz vermissen und ist zudem im Seifenkörper wohl haltbar. Allerdings läßt sich leider das Ergebnis dieser Studien nicht verallgemeinern, da beispielsweise das Oxydationsprodukt des Chrysarobins, die Chrysophansäure, die Grundwirkungen des Chrysarobins nicht mehr besitzt.

Die aus Rhabarber extrahierbare Chrysophansäure findet aber trotzdem bei der Fabrikation medikamentöser Seifen Verwendung, da ihr bei leichten Pilzkrankungen der Haut ein milder antiparasitärer und entzündungswidriger Effekt zukommen soll. Ob für diese sogenannten Rhabarber- oder Rhabarberextrakt-Seifen aber ein wirkliches Bedürfnis vorliegt, mag dahingestellt bleiben, da eine ganze Anzahl milder, chemisch einheitlicher Desinfizientien für die Seifenfabrikation zur Verfügung steht.

Kurz erwähnt werden sollen hier auch die mehrfach empfohlenen Hydroxylaminseifen, die als wirksames Agens das als Chrysarobin-ersatz von Binz empfohlene salzsaure Hydroxylamin $\text{NH}_2(\text{OH}) \cdot \text{HCl}$ enthalten.¹⁾ Auch diese Verbindung erleidet aber im Seifenkörper eine allmähliche Zersetzung, indem sie größtenteils zu gasförmigem Stickoxydul N_2O oxydiert wird entsprechend der Gleichung:



Bei Besprechung der aromatischen Desinfizientien dürfen die Antiseptica der Chinolinreihe nicht übergangen werden. Zu ihnen gehört vor allem das in geeigneten Lösungsmitteln stark wirksame Chinolin ($\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$) selbst und die in Wasser leicht löslichen Salze des Oxychinolins, unter denen das durch Einwirkung von Kaliumpyrosulfat erhaltene Chinosol (D. R. P. 88520, Fritzsche & Co., Hamburg) das bekannteste ist.³⁾ Dies letztere ist auf Grund seiner nicht unbedeutenden Desinfektionskraft, seiner geringen Giftigkeit und seines im Vergleich mit anderen aromatischen Antiseptics nur schwachen, safranähnlichen Geruches halber vielfach für die Fabrikation desinfizierender Seifen

¹⁾ Virchows Arch. Bd. 113.

²⁾ Siehe hierzu auch F. Buzzi, Dermatologische Studien 2. Reihe, 6. Heft, S. 488.

³⁾ Nach Untersuchungen von Brahm (Hoppe-Seylers Zeitschr. f. physiol. Chemie 28, S. 448) ist Chinosol ein Gemenge von o-Oxychinolinsulfat mit Kaliumsulfat.

benutzt worden, es ist dabei jedoch zu beachten, daß solche Chinosolseifen nicht wirksam sind, indem ganz allgemein alkalisch reagierende Agenzien wie Alkalihydrate, Carbonate, Acetate, fettsaure Alkalisalze usw. aus Chinosollösungen das darin gelöst enthaltene, an sich unlösliche und daher desinfektorisch unwirksame Oxychinolin in weißen Flocken ausfällen.

Als Antiscabiosa haben sich aus der Reihe der aromatischen Substanzen besonders Storax und Perubalsam seit langer Zeit in der Dermatotherapie bewährt, zwei harzigölige, aromatisch riechende Substanzen, von denen die erstere durch Auskochen und Auspressen der Rinde des in Kleinasien und Syrien heimischen Storaxbaumes, die zweite als pathologisches Sekret der verletzten Rinde von Myroxylon Pereirae gewonnen wird. In ihrer chemischen Zusammensetzung zeigen beide eine gewisse Übereinstimmung. Der Perubalsam stellt ein Gemisch aus etwa 60% Perubalsamöl (Cinnamein), 20% Harzen und 20% freien Säuren (Benzoesäure und Zimtsäure) dar, während der Storax neben den genannten Bestandteilen auch ätherische Öle aufweist. Wie E. Erdmann¹⁾ und H. Thoms²⁾ übereinstimmend nachgewiesen haben, besteht das Perubalsamöl selbst aus 60 Teilen Benzoesäurebenzylester und etwa 40 Teilen Zimtsäurebenzylester, die beide milbentötende Eigenschaften besitzen und als die Träger der Balsamwirkung anzusehen sind. Der erstere, der seines billigeren Herstellungspreises wegen für die praktische Anwendung den Vorzug verdient, wird auch synthetisch hergestellt und unter dem Namen Peruscabin in den Handel gebracht (Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin), seine 25 proz. Lösung in Ricinusöl wird Peruol genannt. Im Gegensatz zum Perubalsam selbst ist das Peruscabin bzw. das Peruol farblos, geruchlos, und von stets konstanter Zusammensetzung.

Es ist selbstverständlich, daß der Perubalsam sowohl wie das Peruscabin (Peruol) als saubere und zugleich milde, relativ ungiftige Antiscabiosa auch für die Fabrikation von Krätzeseifen herangezogen worden sind, zumal beide Präparate in neutralen Grundseifen längere Zeit wohl haltbar sind. Bei der Verwendung dieser Seifen, die auch unter den Namen Keramin- (Töpfer, Leipzig) und Peruolseife (Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation) bekannt geworden sind, ist jedoch zu bedenken, daß sie infolge ihres geringen Medikamentgehaltes in ihrer Heilkraft den sonst empfohlenen hochprozentigen Öl- oder Ätherlösungen, Emulsionen usw. nachstehen müssen, und daß einfache Waschungen mit diesen Präparaten antiscabiös kaum wirken können, da reiner Perubalsam immerhin 20—90 Min., Peruol 30—60 Min. benötigt, um den Milbengängen entnommene Krätzemilben abzutöten³⁾.

¹⁾ E. Erdmann, Über den therapeutisch wirksamen Bestandteil des Perubalsams und seine synthetische Herstellung. Zeitschr. f. angew. Chemie 1900, Heft 39.

²⁾ H. Thoms, Arch. f. Pharmazie 237, S. 271.

³⁾ R. Sachs, Beitrag zur Behandlung der Scabies. Deutsch. Med. Wochenschr. 1900, Nr. 39.

Diese Seifen dienen daher lediglich zur Nachbehandlung nach einer Kur und ev. zur Verhütung scabiöser Ansteckung. Seife mit einem Zusatz von verseiftem Perubalsam herzustellen, wie es Buzzi empfiehlt, muß als zwecklos angesehen werden, da nur den oben genannten unverseiften Esterpräparaten die antiscabiöse Wirkung zukommt.

Von weiteren Naturprodukten sind auch vegetabilische Rohdrogen für die Herstellung medikamentöser Seifen verwandt worden, und zwar in fein gepulverter Form, oder indem man aus den Drogen spirituöse oder wäßrige Extrakte herstellte und diese dem fertigen Seifenkörper einverleibte.

Vornehmlich ist hier die zuerst von P. Taenzer¹⁾ warm empfohlene Nicotianaseife (Wilhaldi Apotheke, C. Mentzel, Bremen), eine mit 5% Tabaksextrakt (= 0,35% Nicotin) imprägnierte, schwach parfümierte, überfettete Stückseife von dunkelbrauner Farbe zu nennen, die sich als sauberes Antiscabiosum vorzüglich bewährt hat. Die Tabakslauge spielt nämlich bei der Bekämpfung der Schafräude in Argentinien eine große und wirksame Rolle und aus Deutschland werden jährlich ungeheure Mengen derselben dorthin exportiert, so daß der Gedanke nahe lag, die Wirkung der Lauge auch bei menschlichen, parasitären Hautaffektionen nutzbar zu machen. Das in Form von Salben und Seifen zur Verwendung gelangende Extrakt wird meist in der Weise gewonnen, daß man die trockenen, zerkleinerten Tabakblätter, -stengel und -abfälle mit der etwa dreifachen Menge 50proz. Alkohols auszieht und den gewonnenen Auszug auf dem Wasserbade oder besser im Vakuum zur Extraktkonsistenz eindickt.

Einige Seifen allerdings ganz geringer Bedeutung sollen hier nicht übergangen werden, weil sie hier und da doch ihre Anhänger gefunden haben. Auf Grund der antimykotischen Kraft des Chinins, das besonders bei Pityriasis versicolor spezifische Wirkung besitzen soll, hat man auch dies Alkaloid der Seife inkorporiert. Ferner hat man adstringierende Stoffe, wie z. B. Tannin, bzw. Natriumtannat dem Seifenkörper beigemischt, es ist jedoch weder über die Haltbarkeit noch über die Wirkung all dieser Seifen etwas Sicheres bekannt geworden.

Auch die Heilwirkungen des Radiums bzw. der Radiumemanation glaubt man der Medizin in Form radioaktiver Seifen nutzbar machen zu können, die durch Vermischen des Seifenkörpers mit radioaktiven Stoffen wie Uran- und Thoriumsalzen bzw. -mineralien gewonnen werden. Neben den Wirkungen, die die Emanation bei Rheumatismus und besonders auch bei Gicht, ferner bei Lupus und ähnlichen Hautkrankheiten besitzt, soll ihr auch eine geringe bactericide Wirkung zukommen²⁾, doch dürfte es bis heute durchaus zweifelhaft sein, ob diesen Seifenpräparaten, die das wirksame Prinzip in Anbetracht seiner

¹⁾ P. Taenzer, Über Nicotianaseife. Monatshefte f. praktische Dermatologie 1895, Bd. 21. Deutsch. Med. Zeitg. 1897, Nr. 24.

²⁾ H. Jansen, Untersuchungen über die bakterientötende Wirkung von Radiumemanation. (Overs o. d. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Forhandl. 1910, S. 295. Chem. Zentralbl. 1910, Bd. 2, S. 1076.)

Kostbarkeit jedenfalls nur in verschwindend kleiner Menge und daher in äußerst schwacher Konzentration enthalten können, irgendein Wert innewohnt.

Von einigen Seiten ist analog der internen Hefetherapie bei einer Reihe von Hautleiden (Acne, Follikulitiden und kleinen Furunkelbildungen) auch die äußerliche Anwendung der Hefe empfohlen worden, und dementsprechend sind einige meist überfettete Seifenpräparate im Handel, denen abgetötete und entwässerte, reine Bierhefe inkorporiert ist.

Wie Dreuw¹⁾ festgestellt hat, besitzt nämlich die Hefe ebenso wie eine Anzahl von Schimmelpilzen die Fähigkeit, andere Mikroorganismen in ihrem Wachstum zu hemmen und teilweise abzutöten. Es lag daher der Gedanke nahe, die bei Dermatosen auf der Haut wuchernden Parasiten dadurch in ihrer Entwicklung zu behindern, daß man sie in innigen Kontakt mit Hefezellen brachte. Die diesbezüglichen Untersuchungen haben der vorhandenen Literatur²⁾ zufolge jedoch erst ein greifbares Resultat ergeben, nachdem die Protoplasma- und Kernbestandteile der Hefe in getrockneter und pulverisierter Form zur Anwendung kamen. Die unter Zusatz eines solchen Puders hergestellten Seifen, die als Fermentin- oder Zyminseifen bezeichnet werden, sollen besonders reizlos sein und leicht antiseptische und reduzierende Wirkung besitzen.

Auch juckstillende Mittel wie Anästhesin (Äthylester der p-Amidobenzoesäure), Bromokoll (Dibromtanninleim), Euguform (Acetylmethylendiguajacol) und Mesotan (Methoxymethylester der Salicylsäure) hat man in Form meist weicher Salbenseifen in Anwendung zu bringen versucht, in dieser Form bewährt hat sich jedoch lediglich das Bromokoll, das von den genannten Mitteln allein gegen Seifenalkali beständig und auch in alkalischer Lösung äußerst wirksam ist.

Unter den medikamentösen Seifen bilden eine Klasse für sich diejenigen, welche mit einem Zusatz von Salzen natürlicher Heilquellen hergestellt sind. Es sei hier nur kurz erinnert an die Krankenheiler Jod-Sodaseife, die Aachener Thermalseife und an die Produkte, welche Kreuznacher, Nenndorfer und Wiesbadener Quellsalze enthalten. Allerdings dürften diese Seifen vor solchen mit künstlich hergestellten Salzgemischen Vorteile kaum aufweisen, zumal sie meist noch einen Zusatz der betreffenden Chemikalien selbst erfahren. Es dürfte ihnen aber immerhin eine gewisse suggestive Wirkung des mehr oder weniger berühmten Namens der betreffenden Heilquelle zukommen, die in vielen Fällen durch eine augenfällige Reklame wesentlich unterstützt wird.

In diesem Zusammenhang sollen kurz auch die unter die Rubrik der Geheimmittel fallenden „Medizinalseifen“ erwähnt werden, unter denen meist nicht der Fabrikant, in desto höherem Maße aber der

¹⁾ Dreuw, Monatshefte f. prakt. Dermatol. 1904, S. 341. — Derselbe, Deutsch. Med. Wochenschr. 1904, Nr. 27.

²⁾ Dreuw, Monatshefte f. prakt. Dermatol. 52, Heft 7. 1910.

Konsument zu leiden hat und die, wie Unna sagt, „mit jener ebenso lächerlichen als bedauerlichen Reklame in die Welt gesetzt werden, um gleich beim Erscheinen als ein Novum den Markt zu beherrschen, weil sie alsbald einem anderen, neuesten Hautmittel das Feld zu räumen haben“. Es ist ja zu erhoffen, daß früher oder später auf gesetzlichem Wege dem großen Unfug der unwahren Danksagungen und Anerkennungsschreiben, sowie der Angabe und Verbreitung nicht zutreffender Analysen Einhalt geboten werden wird, doch wäre es schon heute wünschenswert, daß der Arzt sowohl wie der Apotheker und der ernst denkende Fabrikant durch mündliche oder öffentliche Aufklärung ein allzu leichtgläubiges Publikum vor einer Schädigung bewahren möchte, die leicht auch die medikamentösen Seifen in ihrer Gesamtheit zu diskreditieren imstande ist.

Zum Schluß seien endlich auch noch die mechanisch wirkenden Seifen kurz erwähnt, obwohl sie an sich als medikamentöse Seifen kaum angesprochen werden dürften. Als wirksames Prinzip enthalten sie pulverförmige, raue Substanzen, die die epidermislösende und reinigende Kraft der Seife selbst in recht energischer Weise mechanisch unterstützen. Als solche Zusätze werden, abgesehen von fein gepulvertem Holz, meist verwandt gemahlener Bimsstein, feiner Seesand und insonderheit Marmorstaub von möglichst gleichmäßiger Körnung (0,4 bis 0,6 mm, Siebmasche $\frac{1}{8}$ bis $\frac{3}{5}$ auf 1 ccm). Derselbe besitzt ein hohes Poliervermögen und wirkt dabei milder als alle übrigen Zusätze. Die Seifen werden meist als feste Stückseifen oder mit etwas höherem Wassergehalt in halbweicher Form in Dosenpackung gehandelt. Die ersteren sind wohl fast ausnahmslos Cocosseifen, denen vor, während oder kurz nach der Verseifung das Frottiermittel untermischt worden ist, die letzteren werden hergestellt, indem eine reine Grundseife mit etwa dem doppelten Gewicht an Wasser auf dem Wasserbade in Lösung gebracht und sodann mit der 7—8fachen Menge des bei 100 bis 200° sterilisierten Frottiermittels untermischt wird. Die ganze Masse, die in der Wärme Sirup-, höchstens Honigkonsistenz zeigen soll, erstarrt beim Abkühlen zu einer halbfesten Creme. Daß besonders die letztgenannten Präparate auch antiseptisch wirksame Zusätze erhalten können, und daß ihr Wassergehalt ganz oder teilweise durch Alkohol ersetzt werden kann, wie das beispielsweise in der von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation herausgebrachten Bolusseife „Liermann“ geschehen ist, mag als selbstverständlich gelten. Die letztgenannte Seife ist ein Präparat von „festweicher“ Konsistenz, das an Stelle des Wassergehaltes flüssiger Seifen 60% auf das feinste gemahlene und absolut keimfrei sterilisierte Tonerde — Bolus alba — enthält. Die letztere besitzt ähnlich wie die obengenannten Substanzen die Fähigkeit, durch capillare Attraktion Flüssigkeiten anzusaugen und diese erst bei feinsten flächenhafter Verteilung wieder abzugeben. Sie dient daher den übrigen Bestandteilen der Bolusseife, einer Elainkaliseife, Alkohol und Glycerin, als Vehikel. Es mag jedoch dahingestellt sein, ob derartige Seifen wirklich eine vollständige Hautdesinfektion gewährleisten.

Die Parfümierung medikamentöser Seifen. Die Bedeutung ätherischer Öle für die Herstellung desinfizierender Seifenpräparate.

„Eine wirkliche medizinische Seife soll nach der Apotheke und nicht nach dem Friseurladen riechen, so daß Fabrikant und Patient daran erinnert werden, daß sie es mit einem ernsteren Gegenstande als einem Stück Toiletteseife zu tun haben.“

Diese von Unna¹⁾ ausgesprochene, die Parfümierung medikamentöser Seifen verurteilende Ansicht hat vom Standpunkt des Arztes eo ipso mancherlei für sich. Trotzdem findet man aber, und zwar namentlich auf Seiten der Fabrikanten, nicht wenige, die gerade im Gegenteil dazu eine Parfümierung auf das Wärmste befürworten, vielfach mit der Begründung, daß die für die Seifenfabrikation verwandten Riechstoffe und insonderheit die ätherischen Öle, abgesehen von ihrer rein ästhetischen Wirkung, Eigenschaften besitzen, die die Parfümierung auch medikamentöser Seifen durchaus rechtfertigen. Es erscheint daher wünschenswert, einmal festzustellen, ob erstens ein Zusatz aromatischer Stoffe zu medikamentösen Seifen vom chemischen Standpunkt aus zu befürworten ist und inwieweit zweitens die Riechstoffe selbst in Verbindung mit Seifen für medikamentöse bzw. antiseptische Anwendung in Betracht kommen können. Von vornherein ist es dabei selbstverständlich, daß nur die im Seifenkörper dauernd haltbaren Riechstoffe, d. h. ätherische Öle und unter den sogenannten „künstlichen“ vornehmlich das Terpeneol Verwendung finden.

Für die Parfümierung medikamentöser Seifen, die als solche allerdings stets dem Belieben und dem Geschmack des einzelnen überlassen bleiben muß, ist zunächst naturgemäß der chemische Charakter des vorhandenen Medikamentes und des zu verwendenden Riechstoffes nicht ohne Bedeutung. Stark oxydierend oder reduzierend wirkende Arzneimittel werden auch die zugesetzten Aromatica in den wenigsten Fällen unbeeinflusst lassen, wohingegen solche Medikamente, die den zersetzenden Einflüssen des Seifenkörpers selbst standzuhalten vermögen, auch die etwa beigegebenen Riechstoffe nicht, oder doch nur selten tangieren werden. Auf alle Fälle ist es jedoch ratsam, vor der Beigabe eines Parfüms zu einer medikamentösen Seife im Reagensglase festzustellen, ob Medikament und Parfüm als solche nebeneinander beständig sind oder ob durch chemische Umsetzung Veränderungen beider eintreten können. Für die Parfümierung selbst gelten selbstverständlicherweise die für die Parfümierung von Toiletteseifen üblichen Vorschriften, insonderheit sollen feste Riechstoffe in Krystall- oder Pulverform ebenso wie Harze und Balsame vor ihrer Verwendung in wenig Alkohol oder besser in ätherischen Ölen wie Lavendel- oder Bergamottöl gelöst und so verarbeitet werden.

¹⁾ Siehe Unna, l. c.

Mehr als die Frage der Parfümierung selbst interessieren hier nun aber die Eigenschaften der Riechstoffe und ihre eigene Verwertbarkeit für die Herstellung medikamentöser bzw. antiseptischer Seifen; denn es unterliegt heute keinem Zweifel, daß vielen Riechstoffen und insonderheit einer Anzahl ätherischer Öle bis zu einem gewissen Grade antiseptische und keimtötende Wirkungen zukommen. Schon das frühe Altertum wußte sich die fäulniswidrigen Eigenschaften dieser empirisch gefundenen Desinfektionsmittel nutzbar zu machen, und die exakten Untersuchungen Robert Kochs¹⁾ u. a. haben in der Tat bewiesen, daß eine ganze Anzahl dieser Substanzen schon in hohen Verdünnungen jegliches Bakterienwachstum zu verhindern vermag.

Als ätherische Öle bezeichnet man bekanntlich Mischungen stark riechender Verbindungen meist pflanzlichen Ursprungs, die hauptsächlich aus den Terpenen, Kohlenwasserstoffen der Formel $C_{10}H_{16}$, den in geringeren Mengen vorhandenen Sesquiterpenen, Kohlenwasserstoffen der Formel $C_{15}H_{24}$, und den ihnen beiden nahestehenden Sauerstoffverbindungen (Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren, Ester, Oxyde, Lactone, Phenoläther usw.) bestehen. Ihrem chemischen Charakter nach sind sie einerseits selbst äußerst beständige Substanzen, andererseits werden sie von Eiweißkörpern nicht gebunden, so daß ihre antiseptische Wirkung durch diese letzteren (Wundsekret, Gewebszellen) weniger beeinträchtigt wird, als diejenige solcher Desinfektionsmittel, deren Affinität durch die Anwesenheit von Eiweißkörpern von den Bakterien mehr oder weniger abgelenkt wird. Für ihre praktische Verwendbarkeit ist der Umstand wichtig, daß sie ebenso wie die meisten künstlichen Riechstoffe in flüssigen Seifen jeglicher Art und Zusammensetzung und besonders leicht in den vorn genannten Ricinusölseifen löslich sind.

Verglichen mit der Desinfektionskraft der vorbesprochenen, stark wirksamen Mittel ist die keimtötende Wirkung der meisten ätherischen Öle allerdings nur eine geringe. Nach Laubenheimer werden Staphylokokken abgetötet durch

1‰ Sublimat	in 30 Min.	1% Terpentinöl	in 5 Stunden
1% Thymol	„ 2 „	1% Eucalyptusöl	in 6 Stunden
1% Kresol (Lysol 2%)	„ 5 „	1% Sandelholzöl	} noch nicht in 7 St.
1% Phenol	„ 90 „	1% Campher	

Andererseits ist aber auch eine Reihe ätherischer Öle bekannt, welche ganz ausgezeichnete Wirkung besitzen und einen Vergleich mit den oben genannten Desinfizienten nicht zu ihren Ungunsten gestatten. So gibt Laubenheimer an, daß Staphylokokken durch 1% Senföl ($SC:N \cdot C_3H_5$, hergestellt aus dem Samen des schwarzen Senfes durch Wasserdampfdestillation) in 6 Min. und durch Zimtöl (hauptsächlich aus Zimtaldehyd bestehend) in 20 Min. abgetötet werden. Als besonders stark wirksam (entwicklungshemmend) erwiesen sich nach den

¹⁾ Robert Koch, Antibakterielle Wirkung einfacher ätherischer Öle. Berl. Klin. Wochenschr. 1844, Nr. 31.

mit Milchkulturen (Schwefelbakterien) durchgeführten Versuchen Brünings¹⁾ und K. Koberts²⁾ und zwar, soweit die gleichen Öle untersucht wurden, in erfreulicher Übereinstimmung mit den obengenannten Ergebnissen Laubenheimers das

Senföl	(1 : 2300)	Bittermandelöl	(1 : 190)
Zimtöl	(1 : 410)	Spicköl	(1 : 185)
Cassiaöl	(1 : 320)	Kirschlorbeeröl	(1 : 185)
Isoeugenol	(1 : 200)	Nelkenöl	(1 : 120)

während Terpentinöl, Eucalyptusöl und Sandelholzöl ebenfalls als nur „schwach“ (1 : 10 bis 1 : 25) oder „sehr schwach“ (unter 1 : 10) wirksam befunden wurden.

Aber nicht immer ist, wie man auf Grund der für das Senf- und Zimtöl gefundenen Daten annehmen könnte, die antiseptische Wirkung der ätherischen Öle mit derjenigen ihrer Hauptbestandteile identisch. So wirkt beispielsweise das Nelkenöl in einer Verdünnung von 1 : 120, das in ihm zu 80% enthaltene Eugenol aber erst bei 1 : 80 antiseptisch. Ein für die Wirkung aber meist wohl nicht in Betracht kommender Bestandteil scheinen jedoch die auch als Riechstoffe weniger wertvollen Terpene zu sein, indem die heute seitens der Parfümeure viel verwandten terpenfreien Öle als Antiseptica den terpenhaltigen mindestens gleichwertig sind. Die Terpene selbst wirken meist auffallend schwach. Eine Ausnahme bildet lediglich das Limonen (und damit die das Limonen enthaltenden Terpene des Lavendel- und Dillöls), das noch bei 1 : 60 wirksam ist, doch wurden terpenfreie ätherische Öle, die schwächer wirken als die entsprechenden terpenhaltigen nicht gefunden.

Auch von anderer Seite sind ähnlich systematische Versuche unternommen worden. So stellte z. B. Reidenbach³⁾ fest, daß die Hefegärung unterbleibt durch

Ajowanöl (Thymen)	bei einer Verdünnung von	0,025% (1 : 4000) ⁴⁾
Thymol	„ „ „ „	0,033% (1 : 3000)
Rosenöl	„ „ „ „	0,06 % (1 : 1600)
Geraniumöl	„ „ „ „	0,06 % (1 : 1600)
Thymianöl	„ „ „ „	0,09 % (1 : 1100)
Zimtöl	„ „ „ „	0,1 % (1 : 1000)
Citronenöl	„ „ „ „	0,2 % (1 : 500)

¹⁾ H. Brüning, Ätherische Öle und Bakterienwirkung in roher Kuhmilch. Zentralbl. f. inn. Medizin 27. Nr. 14. 1906.

²⁾ K. Kobert, Systematische Versuche über die antiseptische Wirkung von ätherischen Ölen und Bestandteilen derselben. Berichte von Schimmel & Co. Oktober 1906, S. 155. — Derselbe, Über die antiseptische Wirkung terpenfreier und terpenhaltiger ätherischer Öle. Pharm. Post 40, S. 627. 1907.

³⁾ Reidenbach, Die Faulbrut oder Bienenpest. 1905.

⁴⁾ Das Ajowanöl stellt eine hellbraune, angenehm riechende Flüssigkeit von brennendem Geschmack dar und enthält neben einigen Terpenen (α -Pinen, Dipenten und γ -Terpinen) in der Hauptsache p-Cymol. (Berichte v. Schimmel & Co., Oktober 1909, S. 16.) Da es in Ostindien seit langem zu Heilzwecken verwandt wird, wäre

und Calvello empfahl auf Grund seiner Untersuchungen über die bakterientötende Kraft ätherischer Öle¹⁾ eine Emulsion von 9% Thymian- und 18% Geraniumöl als ausgezeichnetes Händedesinfektionsmittel, das die unangenehmen Nebenwirkungen der sonst gebräuchlichen Antiseptica vermischen lassen sollte.

Auch an anderer Stelle²⁾ findet man die obigen Daten bestätigt. Als für Desinfektionszwecke fast gänzlich wertlos haben sich dort erwiesen das Lorbeeröl, Citronellöl, Rosmarinöl, Wacholderbeerenöl, Salbeiöl, Wintergrünöl, Bittermandelöl, Citronenöl, und Bergamottöl, die alle auch in hohen Konzentrationen Schimmelbildung bzw. Fäulnis nicht verhüten können.

Die erwähnte Literatur ist hier absichtlich so ausführlich unter Angabe exakter Daten besprochen worden, weil vielfach ganz willkürlich mit ätherischen Ölen versetzte Seifen für antiseptische Zwecke angeboten werden. Wie zu ersehen ist, besitzen nur einige wenige wirklich bedeutende Desinfektionskraft, so daß bei der Herstellung antiseptischer Seifen dieser Art für die Auswahl der Öle eine ganz besondere Vorsicht geboten erscheint. So ist neuerdings durch das D. R. P. 246123 eine desinfizierende Seife geschützt worden, welche als desinfizierenden Bestandteil mehr als 10% Fenchon — eine dem Campher isomere Verbindung — enthält, aber im Vergleich mit anderen Desinfizientien nur sehr schwach wirksam sein dürfte. Vor den gebräuchlichen Campherseifen soll sie den Vorzug größerer Wasserlöslichkeit und stärkerer bactericider Wirkung besitzen, da sich höchstens 10% Campher in Seife lösen lassen, dagegen über 70% Fenchon. Nach Versuchen des Patentinhabers tötet eine 40% Fenchonseife bei einer Verdünnung von 1 : 150 *Bact. coli* schneller ab als eine 1% wäßrige Carbonsäurelösung.

Durch das D. R. P. 254129 desselben Autors ist ferner die Herstellung einer desinfizierenden Seife geschützt, welche dadurch erhalten wird, daß die Einwirkungsprodukte von Säuren auf Terpentinöl und ähnliche pinenhaltige Öle (Bornyl- und Fenchylester) mit Seifen oder den Ausgangsmaterialien der Seifenfabrikation behandelt werden. Inwieweit die für das Herstellungsverfahren dieser Seife, deren Wirksamkeit lediglich auf das in ihr enthaltene, dem gewöhnlichen Japancampher sehr ähnliche Borneol (Borneocampher) zurückgeführt werden soll, geltend gemachten, patentbegründenden Merkmale zutreffend sind, soll hier jedoch nicht näher untersucht werden.

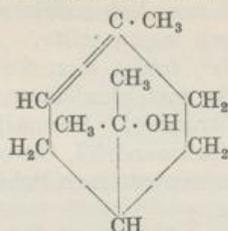
Unter den künstlichen Riechstoffen kommen für die Parfümierung von Seifen und somit auch für die Herstellung antiseptisch wirkender Seifen bekanntlich nur wenige in Betracht, da die meisten von ihnen den zersetzenden Kräften des Seifenkörpers auf die Dauer

eine ausführlichere Untersuchung über die Desinfektionskraft dieses Öles, die anscheinend bisher nicht vorliegt, und eine Prüfung auf seinen therapeutischen Wert im Anschluß an den obigen Befund vielleicht recht wünschenswert.

¹⁾ Calvello, Pharmazeut. Ztg. 47, S. 759. 1902.

²⁾ Pharmazeutische Zentralhalle 1901.

genügenden Widerstand nicht entgegensetzen können und dementsprechend ihren Geruch in diesem verlieren. Lediglich das Terpeneol, ein aus dem Terpentinöl dargestellter tertiärer Alkohol der Formel



der fast ausschließlich als Basis für Fliederduft benutzt wird, ist diesen Einflüssen gegenüber durchaus unempfindlich. Wie Konradi¹⁾, Marx²⁾ und neuerdings W. Scholtz und A. Gelarie³⁾ nachgewiesen haben, kommt nun gerade dem Terpeneol im Gegensatz zu den sonst in der Parfümerie verwandten künstlichen Riechstoffen (Vanillin, Heliotropin, Cumarin u. a.) eine nicht unbedeutende Desinfektionskraft zu, und zwar erweist es sich als besonders wirkungsvoll in Verbindung mit einer flüssigen Kaliseife, da anscheinend auch hier durch kombinierte Wirkung eine gegenseitige Steigerung der beiderseitigen Desinfektionswerte veranlaßt wird.

Diese Beobachtungen haben nun die Industrie veranlaßt, Seifenpräparate in den Handel zu bringen, die das Terpeneol in reichem Maße gelöst enthalten. Dieselben sind, gleichgültig, ob sie sogenannte „Löslichkeitsvermittler“ wie Alkohol, Glycerin u. a. enthalten oder nicht, sämtlich wasserlöslich und vereinigen mit einer reinigenden Wirkung Wohlgeruch und antiseptische Eigenschaften, stellen also gleichzeitig Cosmetica und angenehme Desinfizientien und Desodorantien dar.

So fabriziert z. B. die Chemische Fabrik Flörsheim (Dr. H. Noerdlinger) das sogenannte Flieder-Äthrol, das einerseits wie die Äthrole und Deciäthrole dieser Firma überhaupt als Grundbestandteil Derizinseife enthält, die aus dem durch Erhitzen des Ricinusöles dargestellten Derizinöl gewonnen wird und andererseits das darin lösliche Terpeneol. Nach dem Urteil der Medizinischen Abteilung des hygienischen Laboratoriums des Königl. Württemberg. Medizinalkollegiums stellt das Flieder-Äthrol ein wirklich gutes und angenehmes Desinfektionsmittel dar, indem 1proz. Lösungen Colibakterien bereits in 1 Minute abtöten⁴⁾.

¹⁾ Konradi, Über die bactericide Wirkung der Seifen. Arch. f. Hyg. Bd. 44. 1902. Zentralbl. f. Bacteriol. Bd. 36, Nr. 1, S. 151. 1904.

²⁾ Marx, Über bactericide Wirkung einiger Riechstoffe. Zentralbl. f. Bacteriologie u. Parasitenk. 33, Nr. 1, S. 74. 1903.

³⁾ W. Scholtz und A. Gelarie, Über den Desinfektionswert der Seifen mit besonderer Berücksichtigung des Alkaligehaltes und der Zusätze von Riechstoffen. Arch. f. Dermatologie u. Syphilis 101, Heft 1. 1910.

⁴⁾ Vgl. Chem. Ztg. 1906, Nr. 27.

Unter dem Namen Sifinon bringt die Firma Franz Fritzsche & Co. in Hamburg ein 30% Terpeneol enthaltendes Seifenpräparat in den Handel, eine sirupartige Flüssigkeit, die nach dem Verfahren des D.R.P. 207576 mit Hilfe gewöhnlicher Seife hergestellt wird, mit der man selbst bei einem Gehalt bis zu 50% Terpeneol, angeblich überraschenderweise, in Wasser klar lösliche Produkte erhält.

Selbstverständlich lassen sich diese Produkte auch mit allen anderen Desinfizientien vereint anwenden, die sonst in Seifenlösungen haltbar sind. Als Formäthrole bringt z. B. die oben genannte Chemische Fabrik Flörsheim 25% Formaldehyd enthaltende Äthrole in den Handel, in gleicher Weise könnten diese Produkte aber auch mit Kresolpräparaten (Kreolin, Lysol usw.), komplexen Quecksilberverbindungen (Afridol) u. a. gemischt zur Anwendung kommen.

Vielfach sind es aber gar nicht die antiseptischen Eigenschaften allein, welche die ätherischen Öle und künstlichen Riechstoffe auch in Verbindung mit Seifen als wertvoll erscheinen lassen. Denn sie können wie fast alle flüchtigen, lipoidlöslichen Stoffe außerdem als „Hautreizmittel“ verwendet werden, d. h. als Mittel, welche die Hautzirkulation bestimmter Körperteile beleben und stimulieren. Auch profuse und kritische Schweiß (Nachtschweiß der Phthisiker), wie die Hyperhydrosis überhaupt, werden durch die Anwendung solcher Seifen und vornehmlich durch den Gebrauch von Campherseifen sehr günstig beeinflusst. Als Juckstillmittel wird ferner die Mentholseife empfohlen, welche eine angenehme lokale Abkühlung bewirkt, die mit einer Lähmung der peripheren sensitiven und sensorischen Nerven einhergeht und somit den Juckreiz beseitigt.

Auch das namentlich als Desodorans viel verwandte Terpentinöl, das Eucalyptusöl, Rosmarinöl u. a. besitzen hautreizende Eigenschaften. Flüssige oder weiche Seifen, die etwa 5% dieser Öle enthalten, werden daher angewandt zu reizenden Einreibungen gegen chronischen Rheumatismus, Neuralgien usw., zur Behandlung atonischer Geschwüre, aber auch wie alle hier genannten Seifenpräparate zu aromatischen Bädern und kühlenden und erfrischenden Waschungen etwa bei fieberhaften Prozessen, Insolation usw. Eine Rosmarinölseife ist seinerzeit auch als Parasiticidum von Auspitz bei leichteren Scabiesfällen empfohlen worden, doch hat sie heute wohl allgemein den vorerwähnten, stärker wirksamen Antiscabiosis Platz gemacht.