

III.

»Bei einer Wanderung durch die weit ausgedehnten Werkstätten der tinctoriellen Industrie tönt wieder und wieder der Name Peter Griess uns volltönend entgegen«.

(A. W. v. Hofmann.)

Wie könnte dies auch anders sein?

Zählen doch die Diazoverbindungen zu den werthvollsten und zahlreichsten Bausteinen, aus denen die Farbstofftechnik ihre farbigen Gebilde aufbaut, und weiss doch ein Jeder, aus wessen Geisteswerkstatt sie hervorgegangen sind.

Wäre es Peter Griess bestimmt gewesen, sein Lebens- und Lieblingswerk mit der ersten zusammenfassenden Veröffentlichung¹⁾ seiner Untersuchungen über die von ihm entdeckten Diazoverbindungen abzuschliessen, die Technik würde sich dieser Verbindungen früher oder später bemächtigt, sein Werk fortgesetzt und des Entdeckers Namen auf alle Zeiten hinaus in Ehren gehalten haben.

Griess ist uns aber länger geschenkt geblieben. Die sich abrollende Zeit hat er genützt und in rastloser Arbeit gelehrt, wie man sich jener Bausteine bedienen soll, um sie mit Steinen anderer Art zusammenzufügen, paarweis, zu Dritt, zu Viert. Und alle diese durch das Band der Azogruppe vereinigten Gebilde sind Farbstoffe, Azofarbstoffe ohne Zahl, täglich sich mehrend, alle darstellbar durch die Anwendung derselben synthetischen Methode. Diese Methode, welche an Vielseitigkeit ihrer praktisch verwertbaren Resultate, an Einfachheit, Glätte und Sicherheit ihrer Handhabung von keiner anderen in der Farbstoffindustrie erreicht, geschweige denn übertroffen wird, besteht in der Einwirkung von Diazoverbindungen auf aromatische Amine und Phenole. In der Technik führt sie den Namen: Griesssche Methode. Daher begegnen wir dem Namen Peter Griess auf Schritt und Tritt in den Werkstätten der Industrie.

In einer Reihe von wissenschaftlichen Abhandlungen aus den Jahren 1876 bis 1888 hat Griess seine Beobachtungen über die Bildung und das Verhalten von Azofarbstoffen der verschiedensten Art mitgetheilt, auf Regeln und Ausnahmen bei dem Gebrauche seiner

¹⁾ Philos. Transact. III, 1864.

Methode aufmerksam gemacht, aber auch vorgefasste Meinungen bekämpft und speculative Patentangaben blossgestellt. Der Industrie wurde er zum Lehrer und Leiter.

Aber damit hat der thatkräftige Mann sich nicht begnügt. Den praktischen Werth seiner Methode wollte er selbst erproben. Es reizte ihn, mit dem selbstgeschmiedeten Pfluge zu pflügen. Doch, in einem ganz anderen technischen Berufszweige fussend, nicht vertraut mit den Bedürfnissen und Hilfsmitteln der Farbstoffindustrie, fern von der deutschen Heimath, in welcher der Aufschwung sich vollzog, fand er nicht das Richtige. Er nahm Patente. Aber Andere haben geerntet, wo er gepflügt. Griess war kein glücklicher Erfinder.

Um den Einfluss einigermaassen zu würdigen, welchen die Arbeiten von Peter Griess auf die Entwicklung der Azofarbstoff-Industrie ausgeübt haben und noch auf lange Zeit hinaus ausüben werden, ist es erforderlich, einen kurzen Blick auf die hauptsächlichsten Phasen in dem Entwicklungsgange dieser Industrie zu werfen.

Eine eingehende Schilderung dieses weit verzweigten, zu hoher Blüthe und grosser wirthschaftlicher Bedeutung gelangten Farbstoffgebietes würde weit über den Rahmen der vorliegenden Aufgabe hinausgehen.

Versteht man unter »Azofarbstoff« jede mit färbenden Eigenschaften ausgerüstete Azoverbindung, welche durch Anwendung von salpetriger Säure erzeugt worden ist, so lässt sich die Entdeckung der Azofarben keineswegs auf die Arbeiten von Peter Griess zurückführen. Man muss in eine Zeit zurückgehen, in welcher der Marburger Student überhaupt noch nicht zu arbeiten angefangen hatte, auf das Geburtsjahr der Anilinfarben-Industrie, auf das Jahr 1856. Die Béchamp'sche Reductionsmethode der Nitrokörper war bereits entdeckt und in dem Hofmann'schen Laboratorium in London zu vielfacher Anwendung gekommen. Ausser dem Anilin und seinen Homologen war nun auch das Naphtylamin zugänglich geworden. Dort, im Royal College of Chemistry, beauftragte der Professor seinen jugendlichen Assistenten William Henry Perkin mit der Vornahme einer Untersuchung über die Einwirkung von Chloreyan auf Naphtylamin, und im Anschluss an dieselbe untersuchte Perkin, gemeinschaftlich mit Church, das Verhalten des Dinitronaphtalins und einer Reihe von Dinitrokörpern gegen nascirenden Wasserstoff. Es wurden Farbstoffe erhalten und als Repräsentanten einer neuen Klasse von Verbindungen angesprochen, »in denen Wasserstoff durch Stickoxyd ersetzt sei«. Die Naphtalinverbindung, das Nitrosonaphtylin, wurde ausserdem durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf Naphtyl-

amin oder von Kaliumnitrit auf salzsaures Naphtylamin dargestellt. Es ist dies unser heutiges Amidoazonaphtalin.

Von den Ergebnissen dieser Untersuchung machte Professor Hofmann am 5. Februar 1856 der Royal Society eine kurze Mittheilung¹⁾, ausführlicher wurde das Nitrosonaphtylin in dem Journal der Londoner Chemischen Gesellschaft²⁾ beschrieben, insbesondere wurde seine Farbstoffnatur festgestellt. Die Färbungen behielten aber nur in Gegenwart von freier Säure ihre intensiv violettblaue Farbe, schon beim Spülen mit Wasser schlug dieselbe in Orange um. Der Farbstoff war und blieb unbrauchbar.

In der Hoffnung, dass die Sulfosäure dieses ersten Amidoazofarbstoffs den violetten Farbenton seiner sauren Salze dauernd färben würde, versuchte Perkin dann, dieselbe durch directe Sulfonirung des Farbstoffs oder durch Behandlung der Laurent'schen Naphtylaminsulfosäure mit salpetriger Säure zu erzeugen³⁾. Missglückten auch diese Versuche, so bleiben sie doch bemerkenswerth als die ersten zur Darstellung von Azofarbstoff-Sulfosäuren nach den heute üblichen Methoden.

Auch fehlte es schon in so früher Zeit nicht an Bemühungen, den Farbstoff in der mit Naphtylaminsalz getränkten Faser durch Behandlung mit Natriumnitrit hervorzurufen. Die ersten Anfänge der heutigen Erzeugung von Azofarbstoffen in der Faser.

Perkin und Church⁴⁾ setzten ihre Versuche fort und gelangten zunächst auf Grund neuer Analysen zu einer verbesserten Darstellungsmethode ihrer vermeintlichen Nitrosoverbindung. Sie fanden, dass dieselbe keinen Sauerstoff enthalte, sondern »aus der Vereinigung von 2 Molekülen Naphtylamin unter Vertretung von 3 Atomen Wasserstoff durch 1 Atom Stickstoff resultire«.

Sie operirten daher gemäss der Gleichung:



und nannten ihre Verbindung: Azodinaphtyldiamin.

Der Einfluss der inzwischen veröffentlichten Untersuchungen von Griess über Diazoamidverbindungen auf diese veränderte Anschauung ist unverkennbar.

Zugleich patentirte Perkin⁵⁾ das verbesserte Verfahren und die analoge Behandlung der Naphtylaminsulfosäure. Aus dieser entstand »ein viel wasserlöslicheres Product«. Es ist dies das erste Patent für die Darstellung eines sulfonirten Azofarbstoffs und auch dadurch be-

¹⁾ Proc. Roy. Soc. VIII, 48.

²⁾ Chem. Soc. Qu. J. IX, 1.

³⁾ Chem. News III, 352.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. (1863) 129, 104.

⁵⁾ Engl. Pat. 1863, No. 893.

merkenswerth, dass der isomere Farbstoff aus der Piria'schen Naphthionsäure der erste von Roussin (1875), entdeckte Azofarbstoff war, welcher von Poirrier bei dem Beginn der neuen Aera dieser Industrie 1876 in den Handel gebracht wurde (rouge Amélie).

In einer späteren Abhandlung¹⁾ beschrieb Perkin die Einwirkung des Wasserstoffs im Entstehungszustand auf Azodinaphtyldiamin. Bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure tritt Entfärbung und Spaltung des Farbstoffs in Naphtylamin und eine neue Base: Naphtyldiamin, unser heutiges 1:4-Diamidonaphtalin, ein. Wir begegnen hier der für die spätere Constitutions-Erkennung der Azofarbstoffe so unentbehrlich gewordenen diagnostischen Methode. Auch Griess hat sich derselben — wie an betreffender Stelle gezeigt wird — bei der Untersuchung von Azofarbstoffen bedient und es nicht unterlassen, auf die Regeln und Ausnahmen bei ihrer Anwendung aufmerksam zu machen.

Die beiden in den Annalen veröffentlichten Mittheilungen von Perkin sind zugleich die ersten ausführlichen und noch heute muster-gültigen Abhandlungen über die Bildung und das Verhalten eines Azofarbstoffs.

Doch gehen wir wieder zurück.

In dem Entdeckungsjahre des Amidoazonaphtalins (1856) beobachtete Voit²⁾, dass bei dem Behandeln einer wässrigen Lösung der Meta-Diamidobenzoësäure mit salpetriger Säure ein rother Niederschlag sich bildet. Griess³⁾ wies später nach, dass dieser Farbkörper aus der Triamidoazobenzoësäure, der Dicarbonsäure des Phenylenbrauns, bestanden habe.

Als dann — seit 1858 — die ersten Anilinfarben erfolgreich in das Leben traten, war es begreiflich, dass überall längst vergessene Farbstoffreactionen des Anilins, seiner Homologen und des Naphtylamins wieder hervorgeholt, oder neue Reactionen mit Eifer aufgesucht wurden. In dieser Periode des wildesten empirischen Tastens konnte es nicht fehlen, dass auch die Oxyde des Stickstoffs in den Bereich der Untersuchungen gezogen wurden.

Durch Behandeln von Anilin mit salpetriger Säure erhielt Mène⁴⁾ eine intensiv blutrothe Lösung. Er sprach die Färbung für eine neue Reaction des Anilins an. Unabhängig von Mène war diese Beobachtung auch in der Fabrik von Roberts, Dale & Co. in Manchester — wie wohl überall — gemacht worden. John Dale, der Chef dieses Hauses, fand, dass man mit der so erhaltenen Farb-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. (1866) 137, 359.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 99, 100.

³⁾ Diese Berichte XVII, 606.

⁴⁾ Comptes-Rendus 1861.

stofflösung rein gelbe, aber wenig beständige Färbungen auf Wolle und Seide erzielen könne. Der Farbstoff erwies sich als unbrauchbar, weil er noch auf der gefärbten Faser seine Flüchtigkeit behielt und beim Aufbewahren mit ungefärbten Seidesträngen auf diese über-sublimirte. Bei einer weiteren gemeinschaftlichen Untersuchung mit dem Verfasser wurde die Ueberführbarkeit dieses Anilingelbs in einen beständigen blauen Farbstoff — unser heutiges Indulin — gefunden. Man brauchte nur mit salzsaurem Anilin zu erhitzen. Nach der Veröffentlichung der von Perkin und Church verbesserten Vorschrift zur Darstellung des Amidoazonaphtalins wurde diese Methode sofort auf das Anilin übertragen, der resultirende gelbe Körper nach dem Auspressen in vielem Anilin gelöst, die Lösung mit Salzsäure langsam, bis zum Verschwinden der bei jedem erneuten Säurezusatz auftretenden Nebel, neutralisirt und das nunmehr blutroth gewordene Gemisch ohne Weiteres erhitzt.

Dieses Verfahren wurde patentirt¹⁾. Auf einem ähnlichen Vorgange beruht die heutige Darstellungsweise des Amidoazobenzols.

Der zuerst erhaltene gelbe Körper färbte aber nicht. Beim Kochen in saurer Lösung zersetzte er sich unter Gasentwicklung.

Zu jener Zeit trat Martius, der damalige Assistent Hofmann's, in die Fabrik von Roberts Dale & Co. ein, um dort seine technische Laufbahn zu beginnen. Die erste Aufgabe, welche dem mit den Griess'schen Arbeiten aus persönlich-freundschaftlichem Verkehr mit dem Forscher wohl vertrauten Chemiker gestellt wurde, war die Untersuchung der vorstehenden Farbstoffprocesse. In dem gelben, nicht färbenden Körper erkannte er sofort das Griess'sche Diazoamidobenzol, und es gelang ihm, dafür eine andere, schnell ausführbare Darstellungsmethode zu ermitteln, welche er später veröffentlichte²⁾.

Fast gleichzeitig erschien aber unter dem Namen »Aniline Yellow« ein gelber von Nicholson, dem Chef der damaligen Firma: Simpson, Maule & Nicholson, entdeckter Farbstoff auf dem Markte. Dieses Anilingelb zeigte die Reactionen des Mène'schen Körpers; beim Kochen mit verdünnter Salzsäure lieferte es ohne Zersetzungerscheinungen prächtig stahlblaue Nadeln eines salzsauren Salzes, das sich für die Indulinbildung als ganz besonders geeignet erwies.

Dies veranlasste Martius, gemeinschaftlich mit seinem damals schon nach Burton-on-Trent übergesiedelten Freunde Griess in eine wissenschaftliche Untersuchung des Nicholson'schen »Aniline Yellow« einzutreten. Die Resultate dieser Untersuchung³⁾ sind bekannt. Die Farbstoffbase des »Aniline Yellow« ist unser heutiges Amidoazobenzol.

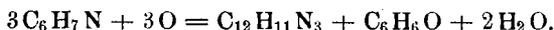
¹⁾ Engl. Pat. 1883, No. 3307.

²⁾ Berl. acad. Ber. 1866, 169.

³⁾ Zeitschr. für Chemie 1866, 132.

Griess und Martius sprachen sie nur vermuthungsweise unter diesem Namen an und nannten sie: Amidodiphenylimid. Sie fanden ferner, dass sie mit einem von Schiff¹⁾ »durch Einwirkung der Hydrate von Antimonsäure und Zinnsäure auf Anilin« erhaltenen Körper identisch sei. Schiff hatte — was hier bemerkt zu werden verdient — sein im Uebrigen unbrauchbares Verfahren als »besonders geeignet« bezeichnet, »um die gelbe Färbung sogleich auf dem Stoffe selbst zu erzeugen«.

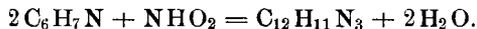
Griess und Martius wiesen zugleich nach, dass beim Einleiten von salpetriger Säure in eine kalt gehaltene alkoholische Anilinlösung nur Diazoamidobenzol entsteht, während die isomere Base sich bildet, wenn man die freiwillig eintretende Erwärmung nicht verhindert. Und da sie hierbei das Auftreten von Phenol beobachteten und den Vorgang mit der von Schiff angegebenen — nicht zweifelsfreien — Bildungsweise in Einklang bringen wollten, so erklärten sie die Bildung des Amidoazobenzols als einen Oxydationsprocess, eutsprechend der Gleichung:



Dies war die erste Berührung von Griess mit der Farbstoffpraxis. Sie sollte bald weitere Früchte tragen.

Bekanntlich war es Kekulé²⁾ vorbehalten, den wahren Vorgang bei der Bildung des Amidoazokörpers in einer ebenso einfachen wie scharfsinnigen Weise aufzuklären: Diazoamidobenzol geht bei Einwirkung von Anilin oder Anilinsalzen in Amidoazobenzol über. Der durch Vermittlung des Stickstoffs gebundene Anilinrest, $\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, tritt aus, der gleich zusammengesetzte Anilinrest, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$, tritt durch Vermittlung des Kohlenstoffs mit der Azogruppe in Bindung. Da stets eine dem verbrauchten Anilinsalz gleich grosse Menge in Freiheit gesetzt wird, so kann eine kleine Menge von Anilinsalz eine grosse Menge von Diazoamidobenzol in das isomere Amidoazobenzol umwandeln. Auch bei der Methode von Griess und Martius entsteht zunächst Diazoamidobenzol, ein Theil desselben erleidet Zersetzung unter Bildung von Phenol.

Zu der Auffassung des Amidodiphenylimids als Amidoazobenzol hat sich Griess³⁾ bald darauf rückhaltlos bekannt und dessen Bildung durch die Gleichung ausgedrückt:



Dies führt uns zu der Arbeit von Griess über das Triamidoazobenzol.

1) Ann. Chem. Pharm. **127** (1863), 346.

2) Zeitschr. für Chemie 1866, 689 und Lehrbuch II, 697.

3) Zeitschr. für Chemie 1867, 278.

Die technische Untersuchung der Anilingelb-Reactionen gab naturgemäss auch den Anlass, alle damals zugänglichen Basen auf ihr Verhalten in der Mène'schen Reaction zu prüfen. Martius hatte das Meta-Phenylendiamin in Hofmann's Laboratorium unter seinen Augen entstehen sehen. Hofmann¹⁾ selbst hatte die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das lang gesuchte aromatische Diamin in Aussicht genommen, in der Hoffnung, bis zu dem entsprechenden Phenylglycol-unserm heutigen Resorcin, vordringen zu können. Im Besitze einer kleinen Menge des so reactionsfähigen neuen Körpers liess Martius nun salpetrige Säure einwirken und entdeckte die hervorragende Farbstoffnatur der sich sofort bildenden tiefbraunen Umwandlungsproducte. Wurde eine zum Kochen erhitzte, nur Sparen des Diamins enthaltende Lösung mit Natriumnitrit versetzt, so entstand ein zum Färben von Wolle geeignetes Färbebad. Unter den für die Darstellung des Diazoamidobenzols und des Amidoazobenzols geeigneten Bedingungen wurden aber meist in Wasser schwer- oder unlösliche amorphe Körper — vermuthlich Disazofarbstoffe — erhalten, wie solche auch später von Hollemann²⁾ beobachtet worden sind. Für die Zwecke des Färbers musste man sie in starker Essigsäure lösen.

Von seinen Versuchen zur technischen Herstellung des neuen Farbstoffes wurde Martius abberufen, um seinem Lehrer und Freunde Hofmann nach Berlin zu folgen, dem Verfasser fiel die Aufgabe zu, die Arbeit fortzusetzen. Die technischen Schwierigkeiten, welche sich der Darstellung des Meta-Phenylendiamins in grossem Maasstabe nach der Béchamp'schen Methode entgegenstellten, wurden durch die Aufindung einer besser geeigneten Reductionsweise überwunden, die Bedingungen wurden festgestellt, unter denen sich ein einheitlicher, in Wasser löslicher Farbstoff sicher und wohlfeil erzeugen liess, in der Baumwollfärberei fand man das geeignete Absatzgebiet. So konnte das Phenylbraun unter dem Namen »Manchester Brown« 1865 in die Technik eingeführt werden, in welcher es sich bis heute erhalten hat. Griess übernahm die wissenschaftliche Erforschung.

In einer »vorläufigen Notiz über das Phenylbraun«³⁾ sind die Resultate der gemeinschaftlichen Arbeit mitgetheilt. Der Hauptbestandtheil des untersuchten Handelsproductes ist das salzsaure Salz des Triamidoazobenzols. Die Farbstoffbase:



entsteht aus *m*-Phenylendiamin und salpetriger Säure nach der Gleichung:



1) Proc. R. Soc. 1862 XI, 524.

2) Zeitschr. für Chemie 1865, 557.

3) Zeitschr. für Chemie 1867, 278.

analog der Bildung des Amidoazobenzols, doch unter gänzlich verschiedenen Operationsbedingungen. Ein dem Diazoamidobenzol entsprechender Zwischenkörper hatte sich nicht beobachten lassen. Bedingung für das Entstehen des Farbstoffs ist die Abwesenheit freier Mineralsäuren und Vermeidung eines Ueberschusses von Nitrit bei der Darstellung. Freie Essigsäure hemmt den Reactionsverlauf nicht.

Dieser vorläufigen Mittheilung sollte eine ausführlichere Arbeit nachfolgen, und manches Material wurde zusammengetragen. Doch ist alles dies unveröffentlicht geblieben. Nur Andeutungen finden sich in späteren Mittheilungen von Griess vor.

Dies war die zweite Berührung von Griess mit der Farbstoffpraxis.

Vorher aber hatte sich der Einfluss seiner Forschungen noch nach einer andern Richtung hin geltend gemacht.

In der Fabrik von Roberts, Dale & Co. wurde nach einem gelben Farbstoffe gesucht, welcher für die Zwecke des Wollendrucks im Gemische mit Rosanilinfarbstoffen aufgedruckt und durch Dämpfen fixirt werden könnte. Nach langem Suchen fand sich ein solcher in einem aus einer Schweizer Fabrik stammenden Naphtalinfarbstoffe vor, der nach der Angabe seiner englischen Patentschrift¹⁾ durch Erhitzen von Naphtalin mit verdünnter Salpetersäure und Extrahiren des nitrirten Productes mit Ammoniak, aber nur in sehr geringer Menge, dargestellt werden konnte. Nachdem die Erzielung besserer Ausbeuten als hoffnungslos angesehen werden musste, wandte man sich dem reaktionsfähigeren Naphtylamine zu, und fast gleichzeitig wurde von Martius und dem Verfasser bei Anwendung von zwei verschiedenen Methoden²⁾ die Bildung eines gelben Farbstoffes von hervorragenden Eigenschaften beobachtet. Die von Martius aufgefundenene Methode ist allein weiter verfolgt und in grossem Maassstabe angewendet worden. Sie bestand in der Darstellung der von Griess entdeckten Diazoverbindung des Naphtylamins in verdünnter, wässriger Lösung und darauffolgendem Erhitzen mit Salpetersäure. Bildung und Nitrirung des von Griess entdeckten α -Naphtols³⁾ — des »lang gesuchten Naphtyl-Alkohols« — folgen unmittelbar aufeinander. Der durch die stürmische Stickgasentwicklung an die Oberfläche getragene Schaum besteht aus Krystallnadeln des Dinitronaphtols⁴⁾. Man hat nur abzuschäumen und den Farbstoff in sein Natron- oder Kalksalz überzuführen, um ihn unter dem Namen »Manchester Yellow« als ersten praktisch verwerthbaren Naphtalinfarbstoff dem Handel darzubieten. In Deutschland ist ihm später der Name »Martiusgelb« verliehen worden.

1) Engl. Pat. 1863, Nr. 821.

2) Engl. Pat. 1864, Nr. 2785.

3) Philos. Transact. 1864 III, 717.

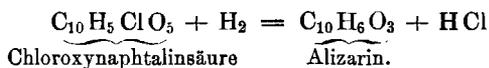
4) Martius, Berl. acad. Ber. 1867, 519.

Hier begegnen wir zum ersten Male der Darstellung einer Griess'schen Diazoverbindung und der Nutzenanwendung ihrer von Griess gelehrten typischen Umsetzungen in den Werkstätten der Farbstoffindustrie.

Die wissenschaftliche Entdeckung des nitrirten Naphtols lässt sich aber auch auf Griess zurückführen. Einem solchen Beobachter hätte das Verhalten des Naphtols gegen Salpetersäure nicht verborgen bleiben können. In der That hat er dieses Verhalten untersucht und unter den directen Nitrirungsproducten seines Naphtylalkohols das Auftreten einer »schwer löslichen gelben Säure« beobachtet¹⁾. Seine Beobachtung hatte er aber nicht weiter verfolgt, den Farbstoffcharakter des Nitrokörpers nicht erkannt. Eine technische Darstellung des α -Naphtols ist auf seinem Wege unausführbar geblieben, auch die directe Nitrirung desselben würde kein praktisches Resultat ergeben haben. Erst 5 Jahre später gelang es, durch Anwendung der Kalischmelzmethode von Kekulé, Wurtz und Dusart das α -Naphtol der Technik zugänglich zu machen und durch seine indirecte Nitrirung, unter Zuhülfenahme der Naphtolsulfosäuren, den Weg zu praktischen Erfolgen zu bahnen. Die wissenschaftliche Entdeckung von Griess begründet keinen Prioritätsanspruch auf die technische Erfindung des ersten Naphtalinfarbstoffes. In der Industrie entscheidet nur der Erfolg.

Griess hat auch niemals einen solchen Anspruch erhoben, sondern selbstlos und freudig seine Dienste der weiteren wissenschaftlichen Erforschung des Dinitronaphtols zur Verfügung gestellt. Diese Erforschung eröffnete eine glänzende Perspective.

Zu jener Zeit hielt man die Farbstoffe des Krapps noch für Derivate des Naphtalins. Die künstliche Bildung des Alizarins aus der Laurent'schen Chloroxynaphtalinsäure durch Austausch ihres Chlors gegen Wasserstoff erschien als ein erreichbares Ziel:



Es gelang aber nicht, das festgebundene Chlor auf den üblichen Wegen durch Wasserstoff zu ersetzen. Martius und Griess²⁾ hofften die Lösung des technischen Problems von einer Metamorphose des Dinitronaphtols. Konnten in dieser Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO}_2)_2\text{O}$ die Nitrogruppen durch Sauerstoff ersetzt werden, so musste ein Körper von der empirischen Formel des Alizarins resultiren. Sie haben diesen Körper erhalten, indem sie zunächst die Nitrogruppen gegen die Amidogruppen austauschten. Schon auf dem ersten Schritte

¹⁾ Philos. Transact. l. c.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. (1865) 134, 375.

treten sie in eine Region farbenprächtiger Substanzen ein. Die Diamidoverbindung absorbiert Sauerstoff beim ungehinderten Zutritt von Luft, es scheidet sich eine gelbe krystallinische Substanz von der Formel: $C_{10}H_8N_2O$ — unser heutiges Diimidonaphtol — ab, die beim Kochen mit Alkohol oder Wasser unter Ammoniakabspaltung einen neuen, in gelbrothen Nadeln krystallisirenden Körper $C_{10}H_7NO_2$ — unser heutiges Oximido- β -naphtol — liefert. Noch ein Schritt, Kochen mit Salzsäure, und unter abermaliger Ammoniakabspaltung wird die gesuchte Verbindung von der vermeintlichen Zusammensetzung des Alizarins: $C_{10}H_6O_3$ — unser heutiges Oxy- α -naphtochinon — erhalten. Diese Verbindung ist aber in Ammoniak mit gelbrother Farbe löslich, durch Chlorbaryum entsteht keine Fällung, mit Thonerde gebeizte Baumwolle wird nicht gefärbt. Sie ist nicht das gesuchte Alizarin. Man denke sich die schmerzliche Enttäuschung der Forscher am Schlusse ihrer bewundernswürdigen Untersuchung.

Drei Jahre später wusste man, dass sie von einer irrigen Formel des Alizarins ausgegangen waren, dass nicht das Naphtalin, sondern das Anthracen die Muttersubstanz der Krappfarbstoffe sei.

Diese Forschungen sind aber nicht vergeblich gewesen. Sie haben zu andern wissenschaftlichen Forschungen angeregt und auch in der Farbstofftechnik ihre Auferstehung gefeiert. Aus dem Diimidonaphtol entsteht beim Erhitzen mit Anilin die diphenylirte Verbindung: das Diphenyldiimidonaphtol ¹⁾. Dieser schöne Körper, welchen man als ein Anilidonaphtochinonanil erkannt hat und der in zahlreichen Reactionen entsteht, die denen analog sind, welche in der Benzolreihe zu dem Azophenin, dem Mittelgliede der Indulinbildung, führen, hat, wissenschaftlich wie praktisch, zu einer ungeahnten Aufklärung und Erweiterung des wichtigen Farbstoffgebietes der Induline beigetragen.

Im Anschluss an die Erwähnung des Dinitronaphtols möge noch auf eine weitere Consequenz aus dem Griess'schen Diazonaphtalin hingewiesen werden.

Die tägliche Darstellung dieser Diazoverbindung im Grossen musste den Techniker nothwendigerweise zu dem Studium der Griess'schen Arbeiten und zu Versuchen mit Diazokörpern aller Art anregen. Entstand beim Erhitzen des Diazonaphtalichlorids mit verdünnter Salpetersäure das nitrierte Naphtol, was würde wohl die Wirkung der Chromsäure sein? Der erste Zusatz einer Bichromatlösung erzeugt einen gelben Niederschlag, der nach dem Trocknen in unliebsamer Weise explodirt und sich dadurch als eine Diazoverbindung ankündigt. Es ist aber doch ein Mittel gefunden, um ohne Anwendung von Alkohol und Aether einen festen Diazokörper abzuschneiden. Alle zugänglichen Amidoverbindungen, auch das Meta-Phenylendiamin

¹⁾ Diese Berichte XIII, 123.

und das Rosanilin liefern ähnliche, zum Theil prachtvoll krystallisirende Substanzen. Durch Umsetzung oder durch Reduction der Chromsäure lassen sich aus ihnen Lösungen herstellen, welche die charakteristischen von Griess beschriebenen Umwandlungen in einigen Fällen zeigen. Beim Kochen werden aus den betreffenden Verbindungen Phenol, Kresol, Naphtol erhalten, aus Rosanilin entsteht Rosolsäure. Direct mit Zinnchlorür behandelt, liefern die Chromate die dazu gehörigen Kohlenwasserstoffe: Benzol, Toluol, Naphtalin, die Rosanilinverbindung dagegen liefert einen blauen Farbstoff¹⁾. Selbstverständlich werden diese Beobachtungen an Griess mitgetheilt und dieser interessirt sich dafür. In später Nachtstunde werden die Versuche in seinem, hoch in einem Thurmbau gelegenen Laboratorium wiederholt und er selbst stellt die Verbindungen, mit der ihm eigenen Sicherheit und Energie, sofort in analysenreinem Zustande dar. Man musste ihn nur bei der Arbeit sehen! Da fühlte er sich in seinem Element. Wenige Tage darauf hatte er die neuen Chromate und Chlorochromate analysirt und das Fundament für eine ausführliche Arbeit gelegt, welche ihn — mit Unterbrechungen — fast bis an sein Ende beschäftigen sollte. Das Manuscript ruht in seinem Nachlasse.

Auch die Patentirung dieser Explosivkörper wurde beschlossen. In dem englischen Patente No. 1956 vom Jahre 1866 erscheint zum ersten Male der Name: Peter Griess in der Patentliteratur.

Versuche, welche aber kurz darauf in dem Laboratorium des Arsenal's zu Woolwich unter der persönlichen Leitung von Sir Frederik Abel mit dem Diazobenzolchlorochromat angestellt wurden, ergaben eine wenig günstige Prognose. Gelang es auch durch Zusätze die furchtbare Explosionskraft soweit herabzumildern, dass man an einen Ersatz des Knallquecksilbers denken konnte, so stellte sich doch die bedenklich fortschreitende Abnahme dieser Kraft schon im Laufe weniger Tage heraus. Der Zukunft muss es vorbehalten bleiben, ob auch auf dem Gebiete der voranschreitenden Sprengtechnik der Name Peter Griess an Klang gewinnen soll. Nicht Jedermann's Sache ist es, ungestraft mit trockenen Diazokörpern zu operiren und wer, wie durch ein Wunder, einmal der Explosion von einer kleinen Menge dieser Körper entronnen ist, der hütet sich vor ähnlichen Erfahrungen in grossem Maassstabe. Griess selbst beobachtete bei seinen Versuchen die grösste, dem Neuling fast übertrieben erscheinende Vorsicht.

Wir nähern uns jetzt der Zeit, in welcher der langsam reifende Einfluss der Griess'schen Forschungen auf die Entwicklung der Theerfarben-Industrie zum vollen Ausdruck kommen sollte.

¹⁾ Engl. Pat. 1866 No. 2153.

Auf dem Gebiete der Azofarben war in dem Decennium von 1866—1876 kein äusserlich erkennbarer Fortschritt eingetreten. Phenylenbraun und sein nächsthöheres Homolog waren die einzigen in der Färberei verwendbaren Azofarbstoffe geblieben. Amidoazobenzol, Amidoazotoluol und Amidoazonaphtalin fanden als Zwischenproducte in der Indulin-, Safranin- und Magdalaroth-Fabrication technische Verwerthung. Alle diese Körper wurden nach wie vor auf dem alten Wege, durch Einwirkung von 1 Mol. salpetriger Säure in freiem oder gebundenem Zustande, auf 2 Mol. des betreffenden Monamins oder Meta-Diamins erzeugt.

Dieser Weg führte nur zur Darstellung von Amidoazoverbindungen aus gleichartigen Componenten.

Und doch existirte bereits ein Amidoazokörper, welcher gleichzeitig der Benzol- und Naphtalinreihe angehörte und es fehlte nicht an Hinweisen, um eine unabsehbare Schaar von Amido- und Oxy-Azofarbstoffen in das Leben zu rufen.

Jener »gemischte« Amidoazokörper war das heutige Benzol-azonaphtylamin, welches Griess¹⁾ schon 1864 durch Zusatz einer wässrigen Lösung von 1 Mol. Diazobenzolnitrat zu der alkoholischen Lösung von 1 Mol. Naphtylamin erhalten und unter dem Namen Diazobenzol-amidonaphtol ausführlich beschrieben hatte. Die Verbindung krystallisirt in glänzenden rubinrothen Prismen, löst sich in Alkohol mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Säuren in ein schönes Violet übergeht. »Das Nitrat« — sagt Griess — »ist einer der schönsten Körper, deren die Chemie sich rühmen kann.« Dass von Griess keine Diazoamidoverbindung, sondern ein dem Amidoazonaphtalin analoger Azokörper beschrieben war, hätte jedem Farbstofftechniker sofort einleuchten müssen. Die Aehnlichkeit ist unverkennbar. Man hätte sofort weitergehen, das Diazobenzolnitrat durch alle anderen zur Zeit bekannten Diazoverbindungen ersetzen und eine grosse Anzahl ähnlicher Farbkörper darstellen können. Die Methode war gegeben.

In der That ist das Benzol-azo-amidonaphtalin aber in Vergessenheit gerathen und wurde in der späteren Periode der Azofarbstoffe wieder auf's Neue entdeckt²⁾. Griess³⁾ hat dann freilich nicht gezögert, sein Anrecht an der Entdeckung dieser Azoverbindung und der synthetischen Methode ihrer Herstellung geltend zu machen.

Griess⁴⁾ hatte ferner bei dem Studium der langsam eintretenden Zersetzung, welche das Diazobenzolnitrat in kalter wässriger Lö-

1) Phil. Transact. III, 679.

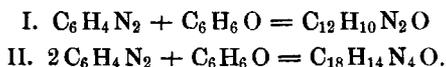
2) Diese Berichte XII, 226.

3) Diese Berichte XII, 426.

4) Phil. Transact. III, 688.

sung durch Baryumcarbonat erleidet, das Auftreten von zwei in Kalilauge löslichen Körpern beobachtet, welche er Phenol-diazobenzol und Phenol-bidiazobenzol nannte, um damit auszudrücken, dass man diese Körper betrachten könne als zusammengesetzt aus 1 Mol. Phenol und je 1 Mol. oder 2 Mol. Diazobenzol.

Er stellte die Formeln auf:



Am Schlusse seiner Schilderung des Phenol-Bidiazobenzols in der zwei Jahre später in Liebig's Annalen veröffentlichten Abhandlung¹⁾ findet sich die Angabe:

»Sowohl diese Verbindung, als auch das Phenol-Diazobenzol könnten als gelbrothe Farbstoffe Verwendung finden.«²⁾

Durch diese Angabe wurde unbestreitbar auf die Farbstoffnatur dieser Körper aufmerksam gemacht, und im Hinblick auf die von Griess aufgestellten Formeln hätte die Farbstofftechnik ohne Zaudern ihren Weg zu der Erzeugung von Oxyazofarbstoffen durch Combination von Diazoverbindungen mit Phenolen einschlagen können.

Es hat aber nicht an Stimmen gefehlt, welche diese Erweiterung der Methode nicht auf Griess, sondern auf andere Forscher zurückführen wollen.

Kekulé und Hidegh³⁾ hatten nämlich im Jahre 1870 die Mittheilung gemacht, dass beim Eintragen von salpetersaurem Diazobenzol in eine wässrige Lösung von Phenolkali sich allmählich und ohne Gasentwicklung ein braunes, bald krystallinisch erstarrendes Harz ausscheidet, welches in allen Eigenschaften mit dem Phenoldiazobenzol übereinstimmt. Diese Substanz erklärten sie für das dem Amidoazobenzol analoge Oxyazobenzol.

Diesen unzweideutig bezeichneten Weg hatten dann fünf Jahre später Baeyer und Jäger⁴⁾ eingeschlagen und ein Dioxyazobenzol erhalten, indem sie eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Diazobenzol mit überschüssigem Resorcin versetzten und dann verdünnte Kalilauge zugaben.

Es kann wohl keinem Zweifel unterliegen, dass Griess das Princip, Kekulé und Hidegh die Anwendbarkeit der synthetischen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 131, 88.

²⁾ Dass diese Angabe in der englischen Abhandlung von 1864 fehlt, ist erklärlich. Griess war damals noch nicht mit der Farbstoffpraxis in Berührung getreten.

³⁾ Diese Berichte III, 233.

⁴⁾ Diese Berichte VIII, 151.

Methode zur Darstellung von Oxyazoverbindungen zuerst bezeichnet haben. Griess hat ausserdem zuerst auf die Farbstoffnatur dieser Verbindungen hingewiesen.

Mehr hat auch Griess¹⁾ nicht für sich in Anspruch genommen. Kekulé und Hidegh (l. c.) hatten selbst erklärt, »dass das von Griess beobachtete Product durch dieselbe Reaction erzeugt wurde, welche sie darauf in Anwendung brachten.«

Griess²⁾ hat dann eine weitere Anwendung von der synthetischen Methode gemacht, indem er zu fertig gebildetem Phenoldiazobenzol in alkalischer Lösung Diazobenzolnitrat setzte und auf diesem Wege Phenolbidiazobenzol erhielt. Wurde Diazotoluolnitrat angewandt, so entstand das entsprechende Phenoldiazobenzoldiazotoluol. In analoger Weise wurden die von ihm früher erhaltenen Zersetzungsproducte der Diazobenzoësäure, die Oxybenzoëdiazobenzoësäure und die Oxybenzoë-bidiazobenzoësäure »viel zweckmässiger synthetisch« dargestellt.

Die Synthese analoger »Disazofarbstoffe«, welche durch Einwirkung von Diazokörpern auf Amidoazoverbindungen entstehen, hat Griess³⁾ bald darauf in Angriff genommen.

Die Mittheilung: »Ueber Phenolbidiazobenzol und diesem analoge Verbindungen« ist im Frühjahr 1876 in diesen Berichten veröffentlicht worden. Sie ist die dritte jener Reihe von 15 inhaltsreichen Mittheilungen, welche Griess unter dem Titel: »Neue Untersuchungen über Diazoverbindungen«, Schritt haltend mit der Entwicklung der Azofarbstoff-Industrie, oft ihr mit hochgeschwungener Fahne voraneilend, bahnbrechend, bahnweisend, veröffentlicht hat. Diese Abhandlungen sind eine unerschöpfliche Fundgrube für den Farbstofftechniker; auch lehren sie ihm, wie man auf diesem Gebiete beobachten soll, um sich vor Täuschungen, vor vorzeitigen Verallgemeinerungen zu schützen.

Nicht ohne einen strafenden Seitenblick auf solche Abirrungen von dem Boden der Thatsachen erklärt Griess, dass er nur dasjenige beschreiben will, was er »wirklich« beobachtet habe⁴⁾. Er lehrt, wie man die beobachtete, durch Synthese und Analyse festgestellte Thatsache in knapper, klarer, unzweideutiger Sprache mittheilen soll. Die von ihm beschriebenen Verbindungen sind nur als Beispiele aufzufassen, aber diese Beispiele weisen auf die Aufsuchung ähnlicher Verbindungen hin und jede Einzelbeschreibung ist ein Vorbild für eine Patentschrift. Es ist nicht zu verkennen, dass die Lehre von Griess veredelnd auf die Gestaltung unserer deutschen Patentlitteratur

1) Diese Berichte IX, 627; diese Berichte XII, 428.

2) Diese Berichte IX, 628.

3) Diese Berichte XVI, 2028.

4) Diese Berichte X, 527.

eingewirkt hat, die jetzt auch die Achtung und das Vertrauen der Wissenschaft beanspruchen darf.

Die Arbeiten von Griess sind von echt wissenschaftlichem Geiste durchweht, sein Ziel ist die Erforschung der Gesetze, welche die Bildungsweise und das Verhalten der Azofarbstoffe beherrschen, aber nur an wenigen Stellen¹⁾ deutet er sein Ziel an. Einer späteren, zusammenfassenden, mit analytischen Belegen ausgestatteten Abhandlung sollte die Darlegung seiner gesammten Forschungsergebnisse vorbehalten bleiben. Diese Abhandlung, auf welche Griess²⁾ wiederholt hinweist und in welche er dem Verfasser einen Einblick gestattet hat, ruht als Fragment in seinem Nachlasse. Die vorläufigen Mittheilungen in den Berichten enthalten nur einen kleinen Theil des von ihm gesammelten reichen Beobachtungsmaterials, nur so viel als nöthig war, um von Zeit zu Zeit lehrend zu wirken und sein Anrecht an dem von ihm erschlossenen Arbeitsgebiete zu wahren. Und alle diese Arbeiten hat er, mit wenigen Ausnahmen, allein ausgeführt, ohne Assistenten, in den Mussestunden, welche ihm von Zeit zu Zeit seine angespannte Berufsthätigkeit liess und die auch seinen zahlreichen Forschungen auf anderen wissenschaftlichen Gebieten angehörten. Aber nicht nur die Azofarbstoffe hat er selbst dargestellt, untersucht, analysirt, sondern fast ausnahmslos auch ihre Componenten. Diesen präparativen Vorarbeiten verdanken wir werthvolle Angaben über die Bereitung und Zusammensetzung der β -Naphtholdisulfosäuren und Dioxynaphthalindisulfosäure³⁾, über die Benzidindisulfosäure⁴⁾, über die Mono-, Di-, Tri- und Tetrasulfosäuren des Benzidins, über das Benzidinsulfon und dessen Mono- und Disulfosäuren⁵⁾. Auch diese Arbeiten geben Kunde von der Arbeitsfreude und zähen Ausdauer des grossen Experimentators, dem keine Schwierigkeit unüberwindlich war. In seiner Hand krystallisirte Alles. Mit dem praktischen Instincte des Pfadfinders fand er sofort die richtigen Darstellungs- und Trennungsmethoden. Man muss nur solche Arbeiten selbst gemacht haben, um das Verdienst von Peter Griess vollauf würdigen zu können.

Die Farbstofftechnik, welche ihre fortschreitende Entwicklung nicht nur der Entdeckung neuer Farbstoffe und neuer Anwendungsarten für dieselben, sondern in erster Linie auch der Auffindung neuer und einheitlicher Hilfsmaterialien verdankt, hat in den Arbeiten von Griess ein leuchtendes Vorbild gefunden.

¹⁾ A. W. v. Hofmann, diese Berichte X, 389; Griess, diese Berichte XV, 2190; diese Berichte XVII, 338.

²⁾ Diese Berichte XIV, 2032; diese Berichte XXI, 978.

³⁾ Diese Berichte XIII, 1956.

⁴⁾ Diese Berichte XIV, 300.

⁵⁾ Griess und Duisberg, diese Berichte XXII, 2459.

Nicht alle Mittheilungen, welche Griess über Azofarbstoffe gemacht hat, beanspruchen bis jetzt ein praktisches Interesse. Nur diejenigen, bei denen dies der Fall ist oder gewesen ist, sollen in Nachstehendem kurze Erwähnung finden.

Gehen wir zunächst noch einmal zu der Untersuchung über das Phenolbidiazobenzol zurück und lesen die eigenen Worte von Griess:

»Selbstverständlich (und ich habe mich durch qualitative Versuche davon überzeugt) lassen sich derartige stickstoffs-substituirte Verbindungen in grosser Anzahl darstellen, allein, da die meisten derselben durchaus kein neues chemisches Interesse darbieten, so erachte ich es nicht für nöthig, dieselben, sei es auch nur dem Namen nach, vorzuführen. Theoretisch nicht unwichtig jedoch erscheint mir die Thatsache, dass auch die bisher nur im freien Zustande bekannten Diazoverbindungen, wie z. B. das Diazodinitrophenol, $C_6H_2(NO_2)_2N_2O$, und die Diazophenylschwefelsäure (aus Sulfanilsäure), $C_6H_4N_2SO_3$, sich mit Phenol, Oxybenzoësäure, Salicylsäure etc. zu Doppelsäuren vereinigen können. Ueber einige der so entstehenden Verbindungen hoffe ich in einer meiner nächsten Mittheilungen nähere Angaben zu machen.

Bezüglich der Diazophenylschwefelsäure möchte ich bei dieser Gelegenheit noch anführen, dass sich dieselbe in fast allen Reactionen genau wie das Diazobenzol verhält. So liefert sie z. B. bei ihrer Einwirkung auf Anilin eine dem Diazoamidobenzol entsprechende Diazoamidoverbindung, u. s. w.«

Dieser Mittheilung ist, trotz ihrer Kürze, eine grosse Bedeutung für die Beurtheilung der Zeitumstände beizumessen, unter denen bald darauf die Sulfosäuren der Oxyazofarbstoffe ihre durchschlagenden Erfolge in der Farbstoffindustrie erringen und eine neue Aera einläuten sollten. Es findet sich in ihr nicht nur der deutliche Hinweis auf eine unabsehbare Zahl von Oxyazokörpern, synthetisch erzeugbar, wie Oxyazobenzol und Phenolbidiazobenzol, nicht nur der Hinweis auf die in der Folgezeit durch die Entdeckung des Chrysamins so wichtig gewordene Salicylsäure. Ausdrücklich wird die Diazoverbindung der Sulfanilsäure als eine dem Diazobenzol ebenbürtige Diazocomponente bezeichnet. Die Industrie hat diesen Hinweis nicht unbeachtet gelassen. Die ersten von Erfolg begleiteten sulfonirten Azofarbstoffe waren mittelst der Sulfanilsäure dargestellt. Noch heute bedient man sich ihrer.

Wir sehen aber auch, dass Griess in der Stille auf dem Azofarbstoffgebiete weiter gearbeitet hatte. Allerdings nur aus wissen-

schaftlichem Interesse, denn seine Berührung mit der Farbstoffpraxis war seit Jahren unterbrochen. Auch in den Laboratorien der Fabriken sammelten sich weitere Beobachtungen über Amido- und Oxyazoverbindungen an, obgleich Erfolge auf andern Farbstoffgebieten, insbesondere auf dem des künstlichen Alizarins und der Resorcinfarben, das technische Interesse in andere Richtungen drängten.

Nachdem Kekulé die Umwandlung des Diazoamidobenzols in das Amidoazobenzol durch Anilin gelehrt hatte, lag es sehr nahe, an Stelle des Anilins andere Amine, secundäre und tertiäre Basen, Phenol, Resorcin, Naphtol u. s. w. auf Diazoamidobenzol oder andere Diazoamidverbindungen einwirken zu lassen, sei es, um solche gemischte Amidoazokörper auf ihre Verwendbarkeit in der Safranin- und Indulin-Fabrication oder auf ihren directen Färbewerth zu prüfen. Zur Beobachtung des sich vollziehenden Ein- und Austrittes erwies sich das Para-Diazoamidotoluol als besonders geeignet. Nur wenige praktisch verwerthbare Resultate wurden erhalten. Die in Wasser unlöslichen, nur »spritlöslichen«, auf der Faser flüchtigen oder abfärbenden Farbstoffe trugen die Charakterschwächen des Anilingelbs, des Amidoazonaphtalins, des Oxyazobenzols an sich. Sie waren noch unvollkommen. Es fehlte ihnen die Sulfogruppe. Das aus der Einwirkung des Meta-Phenylendiamins momentan hervorgehende Product stellte, als Mittelglied zwischen Anilingelb und Phenylenbraun, eine Verwendung in Aussicht.

Dies musste Griess interessiren.

Als ihn aber der Verfasser im April 1876¹⁾ besuchte, holte Griess eine Cigarrenkiste herbei und vor dem erstaunten Blick entstiegen ihr Röhren und Röhrchen in grosser Zahl, alle enthielten Azofarbstoffe der mannigfachsten Art und Zusammensetzung, alle durch die »Griess'sche Methode« erzeugt.

Viele von diesen waren bereits analysirt, keines auf seine färbenden Eigenschaften untersucht. Sogleich wurde der erste Färbeversuch angestellt. Unter den Farbstoffen befanden sich folgende, von Griess bezeichnet:

Salpetersaure Orthodiazobenzoësäure auf Phenol,
 Diazophenylschwefelsäure (aus Sulfanilsäure) auf Phenol,
 salpetersaures Diazobenzol auf Salicylsäure,
 Metadiazobenzoësäure auf Dimethylanilin,
 schwefelsaure Diazobenzoësäure auf Dimethylamidobenzoësäure,
 salpetersaures Diazobenzol auf Diäthylamidobenzoësäure.

¹⁾ Aus dieser Zeit stammt auch das Bild von Peter Griess, mit dessen Reproduction Freunde und hervorragende Vertreter der Azofarbstoff-Industrie seine Lebensskizze ausgestattet haben.

Griess hatte also das Azofarbstoffgebiet bereits nach verschiedenen Richtungen hin in systematischen Angriff genommen, wie er dies in seiner zu derselben Zeit erschienenen »Dritten Mittheilung« angekündigt hatte. In seinen Händen befanden sich die Repräsentanten der Gruppen, deren Beschreibung später den Gegenstand seiner Mittheilungen »Ueber die Einwirkung der Diazoverbindungen auf tertiäre Amine«¹⁾, »Ueber die Einwirkung einiger Diazosulfosäuren auf Phenole«²⁾ und »Ueber die Verbindungen der Diazobenzoësäure und andern aromatischen Diazosäuren mit Phenolen«³⁾ gebildet haben. Auch zog er sofort das Meta-Phenylendiamin und dessen Isomeren, sowie die Diamidobenzoësäuren, das Resorcin und das Orcin in den Kreis seiner Untersuchungen. Mit dem α -Naphtol scheint sich damals sein Entdecker merkwürdigerweise noch nicht beschäftigt zu haben.

Inzwischen entfaltete sich auch in englischen und französischen Fabriken eine rührige Thätigkeit. Noch war es still auf dem Markte. Diese Ruhe war aber — wie man zu sagen pflegt — die Ruhe, welche dem Sturme vorangeht.

Da erschien — im Frühling 1876 — ein neuer Farbstoff in dem Handel, das von Witt in der Fabrik von William, Thomas und Dower in Brentford bei London entdeckte und dargestellte Chrysoïdin⁴⁾. Der ein lebhaftes Orangebraun färbende, wasserlösliche, basische Farbstoff erregte Aufsehen. Er war nicht patentirt, sein Ursprung unbekannt. Hofmann⁵⁾ trat, auf Anregung von Martius, in seine Untersuchung ein, und bald war das Räthsel seiner Constitution und Herstellung gelöst. Chrysoïdin ist Diamidoazobenzol, das Mittelglied zwischen Anilingelb und Phenylenbraun. Auf Zusatz von *m*-Phenylendiamin zu einer Lösung von salpetersaurem Diazobenzol scheidet sich sofort in reichlicher Menge ein tiefrother Niederschlag von Chrysoïdin-nitrat ab. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:



Die Mittheilung Hofmann's über das Ergebnis seiner Untersuchung regte das Interesse der Fachkreise in hohem Grade an. Darin heisst es:

»In der Darstellung des Chrysoïdins hat die Farbenindustrie in glücklichster Weise eine Reaction verwerthet, auf welche Griess im Laufe seiner klassischen Untersuchungen über die Diazokörper bereits mehrfach hinge-

1) Diese Berichte X, 525.

2) Diese Berichte XI, 2191.

3) Diese Berichte XIV, 2032.

4) Diese Berichte X, 350.

5) Diese Berichte X, 213.

wiesen hat. Aus diesen Untersuchungen weiss man, dass die Diazoverbindungen Amine und Amide fixiren

Es braucht kaum darauf hingewiesen zu werden, dass man eine ganze Reihe von dem Chrysoïdin analogen Farbstoffen gewinnt, wenn man nach dem oben angegebenen Verfahren andere Monamine und Diamine miteinander vereinigt, wenn man also statt des Phenylendiamins, Toluylendiamin und andere Diamine auf Diazobenzol einwirken lässt, und wenn man überdies das Diazotoluol, Diazoxylol etc. in Mitleidenschaft zieht.«

Das Interesse steigerte sich, als Witt¹⁾ bald darauf eine ausführliche Untersuchung über das Chrysoïdin und seine Umsetzungen veröffentlichte, worin gesagt war:

»Die Reaction ist eine ganz allgemeine und erstreckt sich auch auf die secundären und tertiären Metadiamidokörper Es eröffnet sich uns hier eine unabsehbare Reihe gelber Farbstoffe aller Schattirungen. Der Ton ihrer Färbung ist um so röther, je höher ihr Moleculargewicht ist.«

Mit dem Chrysoïdin war ersichtlich die Azofarbstoffindustrie in eine neue verheissungsvolle Phase ihrer Entwicklung getreten. Die »Griess'sche Method« war hier zum ersten Male zur zielbewussten und erfolgreichen praktischen Anwendung gelangt. Auf dieser Bahn gab es kein Halten mehr. Die Diazoverbindungen zogen in die Fabriken ein.

Das liess nun auch ihren Entdecker Peter Griess nicht länger ruhen.

Gleich nach dem Erscheinen der Hofmann'schen Abhandlung schrieb er²⁾ an seinen Lehrer und Freund, dass er sich ebenfalls schon seit längerer Zeit mit der Untersuchung des Chrysoïdin's und ähnlicher Farbstoffe beschäftigt und eine ganze Anzahl von Diamidoverbindungen auf ihr Verhalten gegen Diazoverbindungen untersucht habe, um womöglich das Gesetz aufzufinden, durch welches die Bildung färbender Körper bedingt sei. In dieser Beziehung sei er nun auch erfolgreich gewesen. Das Gesetz sei nämlich dieses: Die Bildung der Chrysoïdinfarbstoffe ist vollkommen unabhängig von der Natur der Diazoverbindungen, aber abhängig von der Constitution der Diamidoverbindungen, und zwar in der Weise, dass sie nur dann stattfindet, wenn die letzteren (mögen diese Säuren oder Basen sein) die beiden Amidogruppen, nach der Kekulé'schen Theorie, in der Metastellung (1:3) enthalten.

1) Diese Berichte X, 654.

2) Diese Berichte X, 388.

In der That hatte Griess schon zu jener Zeit einen grossen Theil der Untersuchungen ausgeführt, über welche er Jahre später in seinen Mittheilungen: »Ueber die Einwirkung von Diazosulfosäuren auf primäre aromatische Amidverbindungen«¹⁾ und »Ueber Azotriplebasen«²⁾ berichtet hat. In der ersten dieser Mittheilungen schildert er eingehend die Einwirkung der Para-Diazobenzolsulfosäure auf die isomeren Phenylendiamine und Diamidobenzoësäuren. Mit dem Para-Phenylendiamin verläuft die Reaction unter lebhafter Stickgasentwicklung und Bildung von Zersetzungsproducten. Mit Ortho-Phenylendiamin entsteht Azimidobenzol, nur das Meta-Diamin zeigt das normale Verhalten. Es erfolgt die glatte Bildung der Chrysoidin-Monosulfosäure. Ganz analog verhalten sich die Diamidobenzoësäuren.

In der Abhandlung: »Ueber Azotriplebasen« werden Disazofarbstoffe beschrieben, welche durch Einwirkung von Diazobenzol, Diazotoluol, Para-diazobenzolsulfosäure und Meta-Diazobenzoësäure auf Chrysoidin und dem Chrysoidin verwandte Farbstoffe entstehen. Die Industrie hat diese Hinweise mehrfach verwerthet.

Auch stammen aus jener Zeit die Beobachtungen, welche Griess³⁾ in seiner Mittheilung: »Ueber die Einführung der Diazogruppe in sogen. aromatische Para-Verbindungen« niedergelegt hat. Darin erwähnt er, dass, im Anschluss an seine Versuche über das Verhalten von Diazoverbindungen gegen die isomeren Diamine, er naturgemäss auch das Verhalten von Diazoverbindungen gegen solche bisubstituirte Benzole untersucht habe, welche die Hydroxylgruppe enthalten. Er habe sich aber überzeugt, dass eine ähnliche Gesetzmässigkeit oder Regel sich noch beim Resorcin, Hydrochinon und Brenzcatechin geltend mache, aber bei mehreren disubstituirten Benzolderivaten, welche nur eine Hydroxylgruppe enthalten, durchaus unanwendbar sei. Besonders habe er damals das Verhalten der drei isomeren Oxybenzoësäuren gegen *p*-Diazobenzolsulfosäure geprüft und festgestellt, dass nicht allein die Meta- und Ortho-Oxybenzoësäure, sondern »sogar auch die Para-Oxybenzoësäure« fähig sei, sich mit der genannten Diazoverbindung zu einer gut charakterisirten Azosäure zu vereinigen.

So hatte sich Griess schon am Beginne der neuen Periode der Azofarbstoff-Industrie von den Banden des Vorurtheils freigemacht, welches den Eingriff der Azogruppe nur bei »unbesetzter Parastellung« für möglich hielt, ein Vorurtheil, nach dessen Hinwegfall die Darstellung von Orthoamidoazoverbindungen, von Azofarbstoffen aus Para-Kresol, von Combinationen der Para-Phenolsulfosäure möglich

¹⁾ Diese Berichte XV, 2183.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2028.

³⁾ Diese Berichte XVII, 338.

wurde. Aus letzteren ging dann die werthvolle Gruppe der Diamin-farbstoffe hervor.

In dieser Mittheilung ist noch die Angabe bemerkenswerth, dass verschiedene Diazoverbindungen gegen ein und dasselbe Phenol, oder gegen ein und dieselbe Amidoverbindung, ein ganz verschiedenes Verhalten zeigen. So sei oft die Para-Diazophenolsulfosäure, im Gegensatz zu fast allen andern Diazoverbindungen, nicht fähig, mit Phenol sich zu verbinden. Und an einer andern Stelle zeigt Griess ¹⁾, in einer Mittheilung »Ueber die Einwirkung von Diazosulfosäuren auf primäre aromatische Amidoverbindungen«, dass bei der Einwirkung von Para-Diazobenzolsulfosäure auf salzsaures Anilin, Ortho- und Meta-Toluidin, im Voraus nicht zu erwartende Vorgänge sich abspielen. Mit salzsaurem Anilin in wässriger Lösung entsteht von der Amidoazobenzolsulfosäure nur eine geringe Menge, im günstigsten Falle kaum 20 pCt. der angewandten Diazoverbindung. Ueberwiegend tritt Rückbildung von Sulfanilsäure und Bildung von Diazobenzolchlorid ein. Bei Anwendung von salzsaurem Ortho-Toluidin sind in gleicher Weise die Hauptproducte der Reaction: Sulfanilsäure und Ortho-Diazotoluolchlorid. Dagegen verläuft mit Meta-Toluidin die Umsetzung hauptsächlich in normaler Weise, unter Bildung der Sulfosäure der entsprechenden Amidoazoverbindung.

Im Gegensatz zu diesen Aminen der Benzolreihe vereinigen sich aber die isomeren Naphtylamine, wie auch deren Sulfosäuren, völlig glatt, ohne Bildung von Nebenproducten, mit der Para-Diazobenzolsulfosäure. Man kann die freien Basen oder deren salzsaure Salze anwenden, in der Kälte oder in der Wärme operiren. Diese That-sachen sind von der Industrie, insbesondere für die Darstellung schwarz färbender Disazofarbstoffe, reichlich verwerthet worden.

Aus Allem diesem geht hervor, dass auch auf dem Gebiete der »Griess'schen Methodes« und ihrer tausendfältigen Anwendungen Gesetze nur mit Vorsicht proclamirt werden sollen, und dass bei jedem neuen Falle der Versuch über die Richtigkeit der Voraussetzung zu entscheiden hat. Griess selbst war der Erste, dies zu erkennen. Er ging den sicheren, empirischen Weg.

Wenden wir uns nun wieder zurück zum Jahre 1876. Im November dieses Jahres brachte die Firma Poirrier in St. Denis eine Reihe neuer Farbstoffe unter dem Namen Orangés auf den französischen Markt, im Frühjahr 1877 erschienen sie in Deutschland. Sie waren die Salze von Farbstoffsäuren und färbten im sauren Bade feurig orangefarbene Töne, wie man sie zuvor nur mit Anwendung gelber Hölzer oder des Flavins unter Zusatz von Cochenille, wenn auch nicht von gleicher Schönheit, erzeugen konnte. Sie bedurften

¹⁾ Diese Berichte XV, 2183.

aber keiner Beizen. In Wasser waren die Farbstoffsäuren löslich, ganz unähnlich den bis dahin bekannten Nitrofarbstoffen, sie färbten nicht ab und waren nicht flüchtig — kurz ein Ensemble von Eigenschaften, wie es der Färberei noch durch keinen Theerfarbstoff dargeboten war. Das grosse Aufsehen, welches sie erregten, war gerechtfertigt. Das Bedürfniss nach solchen Farbstoffen war vorhanden. Phenolfarbstoffe, färbend in saurem Bade, waren vor Jahresfrist in den Handel getreten, die Eosine hatten dem Kampf mit der Cochenille präladirt. Zum Nüanciren, zur Erzeugung gelblicher Scharlactöne, bedurfte man ähnlich färbender, gelber oder orangerother Farbstoffsäuren. Man griff zum Dinitronaphtol, zum Hexanitrodiphenylamin, doch genügten diese nicht den Anforderungen des Färbers.

Noch fehlten wenige Monate bis zu dem Erscheinen des Deutschen Patentgesetzes. Auch in England und Frankreich waren die neuen Farbstoffe nicht patentirt. Man kannte nicht ihren Ursprung noch den Namen ihres Entdeckers: Roussin. In den Laboratorien der Farbstofffabriken richtete man überall an die vogelfreien Gäste die chemische Frage nach ihrer Herkunft. Bei der Tortur mit Zinn und Salzsäure gaben sie die Antwort.

Orange I spaltete sich in Sulfanilsäure und α -Amido- α -naphtol,
 » II » » » Sulfanilsäure und α -Amido- β -naphtol,
 » III » » » Sulfanilsäure und *p*-Amido-dimethylanilin.

Es waren also Azofarbstoffcombinationen aus *p*-Diazobenzolsulfosäure mit den isomeren Naphtolen und Dimethylanilin. Das überraschend Neue in ihnen war das Naphtol. Mit glücklichem Griffe hatte der Erfinder dieses werthvolle Bauelement, in Form seiner leicht zugänglichen Isomeren, zur getrennten Anwendung gebracht. Die Sulfogruppe hatte den Farbstoff mit der für die Färberei erforderlichen Löslichkeit, dem Säurecharakter und der Beständigkeit ausgestattet.

Von dem Erscheinen dieser Roussin-Poirrier'schen Farbstoffe an datirt die Periode der sulfonirten Naphtol-Azofarbstoffe. Jetzt tritt die »Griess'sche Methode« in ihre volle Erscheinung. Die Fabrication der Naphtole, der Amidosulfosäuren beginnt. Der Sturm ist entfesselt. Weiter treibt er die Industrie auf der Bahn der Analogie. Bis jetzt sind die Farbstoffe nur noch gelbroth, aber das Roth darin ist leuchtend, die Griess'sche Combination aus Sulfanilsäure und Phenol färbte rein gelb. Also nur noch einen kleinen Schritt weiter, die Amidobenzolsulfosäure durch die Amidonaphtalinsulfosäure ersetzt und der erste, werthvolle rothe Azofarbstoff, das »Echthroth«¹⁾ oder »Roccelline« ist entdeckt. Damit beginnt —

¹⁾ Badische Anilin- und Soda-Fabrik D. R.-P. No. 5411 (1878).

Ende 1877 — der ernste Kampf des Kunstproductes mit der Cochenille und Orseille.

In gleicher Weise wird das später erscheinende Orange IV von Poirrier als eine Combination der Sulfanilsäure mit dem Diphenylamin, das Chrysoïn als eine analoge Azocombination der Sulfanilsäure mit dem Resorcin erkannt.

Gleichzeitig hatte auch die Wissenschaft ihren Blick auf die neuen Erscheinungen in der Farbstofftechnik gerichtet.

Im Sommer 1877 berichtete Hofmann¹⁾ »Ueber einen neuen Farbstoff« aus der Reihe der Poirrier'schen Producte. Er stellte dessen Zusammensetzung und Eigenschaften fest. Die Interpretation der für die Farbstoffsäure ermittelten Formel $C_{16}H_{12}N_2SO_4$ führte ihn zu der Erklärung:

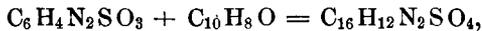
»Es konnte nicht bezweifelt werden, dass hier ein ähnlich gebildeter Körper vorliege wie das Chrysoïdin. Hr. Griess hat bereits nachgewiesen, dass die Diazokörper ihre Verbindungsfähigkeit durch die Sulfogruppe nicht einbüßen, dass sie auch, wie bereits bemerkt, ausser Aminen Phenole fixiren können. Die Diazobenzolverbindung des Phenols hat Hr. Griess selber dargestellt . . .

Ein Körper von der angegebenen Formel konnte daher entstanden sein durch Vereinigung von 1 Mol. Naphtol sulfosäure mit 1 Mol. Diazobenzol,



und diese Substanz konnte in zwei Modificationen aufgetreten sein, je nachdem man von der Sulfosäure des α -Naphtols oder β -Naphtols ausgegangen war.

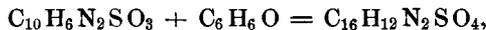
Oder aber es konnte sich eine Azosulfanilsäure mit einem der Naphtole verbunden haben,



und es waren auch hier wieder mehrere Modificationen möglich. Oder es konnte endlich Diazonaphtalin und eine der Phenolsulfosäuren,



oder Azonaphtylaminsulfosäure und Phenol,



als Baumaterial verwendet worden sein.

Das zugänglichste Material schien das Diazobenzol und eine der Naphtolsulfosäuren zu sein« . . .

Durch einen synthetischen Versuch mit Diazobenzolnitrat und der Schäffer'schen α -Naphtolsulfosäure wird dann die Richtig-

¹⁾ Diese Berichte X, 1378.

keit dieser Interpretation geprüft und ein Farbstoff erhalten, dessen Silbersalz die erwartete Zusammensetzung zeigt und dessen Farbstoffsäure in den schönen haarfeinen Nadeln krystallisirt, welche aus dem untersuchten Handelsproducte dargestellt worden waren.

War hier auch nur ein dem werthvollsten Gliede in der Reihe der Poirrier'schen Farbstoffe, dem Orange II, isomerer Farbstoff erhalten worden, so hatte doch diese Untersuchung alle denkbaren Wege zur Darstellung des Orange II und aller seiner Isomeren vorgezeichnet und zum ersten Male in der Litteratur auf die folgenreiche Verwendung der Naphtolsulfosäuren hingewiesen.

Diese Folgen traten sofort ein. In allen Laboratorien der Farbstoffabriken sulfonirte man die isomeren Naphtole nach der von Schäffer¹⁾ gegebenen Vorschrift. Man löste in dem doppelten Gewichte concentrirter Schwefelsäure und erwärmte auf dem Wasserbade, bis vollständige Lösung eingetreten war und beim Vermischen mit Wasser keine Abscheidung von Naphtol mehr erfolgte.

Aber nur die Sulfosäure des β -Naphtols lieferte befriedigende Resultate, von ihren Isomeren wandte man sich ab.

Man ging dann weiter und stellte Disulfosäuren des β -Naphtols dar. Es war eine epochemachende Entdeckung, als man nun fand²⁾, dass aus den Diazoverbindungen des Anilins und seiner Homologen, bis hinauf zu dem durch die Hofmann'sche »Atomwanderung« erzeugten Cumidin, durch Combination mit zwei isomeren Disulfosäuren des β -Naphtols zwei Farbstoffreihen entstanden, in denen die gleich zusammengesetzten Glieder durch ihren Farbenton sich auffallend von einander unterschieden. Die von der einen Säure derivirenden Farbstoffe färbten röther als ihre Isomeren. Unter ihnen befanden sich scharlachrothe Farbstoffe von einer Reinheit des Farbentons, einer Beständigkeit und einem so niederen Herstellungspreise, dass sie sofort als siegreiche Rivalen der Cochenille sich ankündigten.

Der industrielle Erfolg der »Höchster Ponceaux« hatte aber eine weitere Wirkung. Man wusste jetzt, dass es nicht nur auf das Vorhandensein und die Zahl, sondern auch auf die Stellung der Sulfogruppen ankomme. Den Einfluss der Isomerie auf den Farbstoffcharakter hatte man kennen gelernt. Auch der Einfluss der Homologie war in die sichtbare Erscheinung getreten. Stieg man in den Farbstoffreihen aufwärts, so gelangte man mit zunehmendem Moleculargewichte der homologen Componenten von Gelb zu Roth, zu Violet. Alles dieses regte zu Versuchen an, das gewonnene Terrain zu erweitern und auszubauen, um allmählich den natürlichen Farbstoffen Grund und Boden abzugewinnen. Eine systematische Forschung auf

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 152, 293.

²⁾ Meister, Lucius & Brüning, D. R.-P., No. 3229 (1878).

wissenschaftlicher Grundlage begann, man vergrösserte die Zahl der jüngeren theoretisch geschulten Hilfskräfte, suchte und fand Bereitungs- und Trennungsmethoden für die zum Aufbau des Moleküls erforderlichen Amine, Phenole und deren Sulfosäuren.

So entdeckte man eine bis dahin verborgen gebliebene, der Schäffer'schen Monosulfosäure des β -Naphthols weit überlegene Isomere¹⁾, die »Croceinsäure«. Aus der Naphthionsäure erzeugte man, auf Griess'schem Wege, die zugehörige α -Naphthol-mono-Sulfosäure²⁾ und erkannte ihren hohen Werth als Farbstoffcomponente³⁾. — Zusehends verfeinerte sich die Arbeitsweise des Technikers, in der Erzeugung besserer und billigerer Producte fand sie ihren Ausdruck. Diese Bestrebungen wurden von der Wissenschaft unterstützt und führten insbesondere zu der Erforschung des weitausgedehnten Gebietes des Naphthalins, zu der Kenntniss, Erkenntniss und Verwerthung der isomeren Naphthylamin- und Naphtholsulfosäuren, der Dioxynaphthaline, Amidonaphthole und der Sulfosäuren dieser Körper. Mehr und mehr wurde das Naphthalin zur unerschöpflichen Quelle der Azofarbstoffe.

Nach einer anderen Richtung hin war schon 1877 eine Erweiterung des Azofarbstoffgebietes angebahnt worden. Auf der Naturforscher-Versammlung zu München, unter dem Vorsitze von Peter Griess, wurde eine Mittheilung⁴⁾ gemacht, zu welcher die früher erwähnte Untersuchung von Griess über die synthetische Darstellung des Phenolbidiazobenzols den unmittelbaren Anlass gegeben hatte. Es konnte damals noch fraglich erscheinen, ob der Eingriff des Diazobenzols in der Benzol- oder in der Phenolseite des Oxyazobenzols erfolgt war. Die Darstellung einer dem Phenolbidiazobenzol isomeren Verbindung aus Phenol und der Diazoverbindung des Amidoazobenzols beseitigte den Zweifel. Zugleich wurde darauf hingewiesen, dass die Diazoverbindung des Amidoazobenzols sich genau wie Diazobenzol verhalte und insbesondere, wie dieses, sich mit Phenolen und Aminen vereinigen lasse. Der Blick auf eine ungemein grosse Klasse von farbigen Verbindungen wurde eröffnet.

Die Industrie folgte der gegebenen Anregung und bald erschienen im Markte werthvolle Disazofarbstoffe⁵⁾ von grosser Färbekraft, hergestellt aus dem Amidoazobenzol und dessen schon damals als Curcuma-Ersatz unter dem Namen »Echtgelb«⁶⁾ verwertheten Sulfosäuren in

1) Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., D. R.-P., No. 18027 (1881).

2) Diese Berichte XIII, 1949.

3) Verein chem. Fabriken, D. R.-P. No. 26012 (1883).

4) Diese Berichte X, 2230.

5) Diese Berichte XIII, 800.

6) Badische Anilin- und Soda-Fabrik 1877.

Combination mit β -Naphthol und dessen Sulfosäuren. Naturgemäss ging man dann dazu über, nach Griess'scher Methode Amidoazokörper aller Art aufzubauen, und mit Phenolen zu ähnlichen Disazofarbstoffen zu vereinigen. Hier zeigte es sich, dass, je schwerer das Molekül, desto dunkler der Farbenton wurde; durch die braun-violetten Nüancen der Orseille gelangte man weiter bis zu dem tiefen Schwarz des Blauholzes, als man α -Naphthylamin als Zwischenglied in die dreigliedrige Kette dieser Farbstoffe einfügte.

Auch über Farbstoffe dieser Art hat Griess umfassende Untersuchungen angestellt und in seiner früher erwähnten Mittheilung¹⁾: »Ueber Azotriplebasen« einige Combinationen des Amidoazobenzols und der Amidoazobenzolsulfosäure mit Metadiaminen näher beschrieben. Durch Vereinigung mit Chrysoïdin erhielt er »Quadrupel-Verbindungen.«

Es muss begreiflich erscheinen, dass Griess auf die erste Kunde von den im Vorstehenden flüchtig geschilderten Erfolgen seiner Methode ihre Tragweite vorahnen musste. Es war natürlich, dass er selbst Antheil an der reichen Ernte nehmen wollte, die aus seinen Arbeiten hervorging. Die Sulfanilsäure war schon in fremden Händen, die von ihm in derselben Mittheilung von 1876 als combinationsfähig bezeichnete Pikraminsäure — seine Jugendliebe — war noch frei. Mit rastloser Energie ging er an das Werk, um zahlreiche Farbstoffcombinationen mit dem Diazodinitrophenol und andern Gliedern aus der Reihe der Diazophenole darzustellen und auf ihren praktischen Werth prüfen zu lassen. Durch seinen alten Freund Gerland, damals in Macclesfield, setzte er sich mit einer englischen Firma in Verbindung und, im Einverständniss mit derselben, trug er seine Arbeitsresultate der Badischen Anilin- und Sodafabrik zur technischen Verwerthung an. Erregten auch die von ihm eingesandten Farbstoffe bei näherer Prüfung nur wenig sanguinische Erwartung, so wurde doch in die gemeinsame Durchsichtung seines Arbeitsfeldes eingetreten und eine grosse Fülle seiner neuen Verbindungen in näheren Augenschein genommen. Hierbei zeigte sich die interessante Thatsache, dass einige dieser Farbstoffe mit beizenfärbenden Eigenschaften ausgestattet waren, insbesondere färbte der Azokörper aus der Diazoverbindung der Orthoamido-*paraphenolsulfosäure* und β -Naphthol in Gegenwart von Thonerde- und Zinnbeizen schöne und lichtbeständige rothe Nüancen. Die schön krytallisirte Thonerde-Verbindung fluorescirte in wässriger Lösung ähnlich wie Purpurin in Alaunlösung, eine bei Azokörpern ungewöhnliche Erscheinung. Es war dies der erste Repräsentant der erst in neuerer Zeit zu hoher Geltung gelangenden »beizenfärbenden Azofarbstoffe«.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2023.

Griess drängte zur Patentirung. Das englische Patent²⁾ wurde am 4. October 1877, das deutsche Patent³⁾ am 12. März 1878, (gleichzeitig mit dem »Echthroth«-Patente) eingereicht. Für letzteres hatte Griess einen Entwurf ausgearbeitet, der nur zum Theil für die Patentschrift verwerthet werden konnte. Dieser Entwurf zu dem ersten deutschen Azofarbstoffpatente besitzt ein historisches Interesse und möge hier, in seinem allgemeinen Theile, wie ihn Griess geschrieben, seine Stelle finden.

Beschreibung eines Verfahrens
zur Darstellung gelber, rother, violetter, brauner und anderer Azofarbstoffe vermittelt Diazophenole.

Azofarbstoffe, welche vermittelt des von mir entdeckten Diazobenzols und einiger analogen Diazoverbindungen dargestellt worden sind, existiren bereits in einer beträchtlichen Anzahl, und es sind diese theils durch mich, theils durch andere Chemiker bekannt geworden. Obwohl die meisten von ihnen nur ein theoretisches Interesse beanspruchen dürfen, so haben doch einige derselben bereits eine praktische Verwendung gefunden. Es möchte für den vorliegenden Zweck am geeignetsten sein, wenn ich alle die bis jetzt bekannten, vermittelt Diazoverbindungen erhaltenen Körper, für welche man einen Farbstoffcharakter nachgewiesen hat, in historischer Reihenfolge zusammenstelle, und zwar ohne Rücksicht darauf, ob dieselben in der Praxis eine Verwerthung gefunden haben oder nicht.

1. Phenoldiazobenzol und Phenolbidiazobenzol (von mir durch Einwirkung von kohlen-saurem Barium auf salpetersaures Diazobenzol erhalten. Phil. Transact. III 1864, 689. Ann. Ch. Ph. 137, 84).
2. Amidodiphenylimid, Amidoazobenzol oder Anilingelb (von Martius und Griess durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin dargestellt. Berl. acad. Ber. 1865, 633; und später von Kekulé aus Diazoamidobenzol oder salpetersaurem Diazobenzol und salzsaurem Anilin. Zeitschr. f. Chem. 1866, 689. Lehrbuch der Org. Chem. von Kekulé II, 728).
3. Nitroäthylazophenyl (von V. Meyer aus salpetersaurem Diazobenzol und Kaliumnitroäthan erhalten, und analoge Körper: Ber. deutsch. chem. Ges. 1876, 394.)
4. Chrysoïdin (durch Einwirkung von salpetersaurem Diazobenzol auf Metadiamidobenzol dargestellt, von Caro und Witt entdeckt, und zuerst beschrieben von A. W. Hofmann. Ber. deutsch. chem. Ges. X, 213).
5. Azobenzol-Diäthylamidocarboxylbenzol und ähnliche Verbindungen (von mir durch Einwirkung von salpetersaurem Diazobenzol und dessen Carboxyl- und Sulfosubstitutionsproducten auf verschiedene tertiäre Amine erhalten. Ber. deutsch. Ges. X, 525).

²⁾ Engl. Pat. 1877, No. 3698.

³⁾ Peter Griess, D. R.-P. No. 3224.

6. Orangejelber Farbstoff des Handels, beschrieben von A. W. Hofmann und von ihm durch Einwirkung von salpetersaurem Diazobenzol auf Naphtolsulfosäure dargestellt. Ber. deutsch. chem. Ges. X, 1380.
7. Methyldioxyazobenzol (von Ty p k e aus salpetersaurem Diazobenzol und Orcin erhalten. Ber. deutsch. chem. Ges. X, 1579.)
8. Azofarbstoffe von noch unbekannter Natur, welche vermittelt der Einwirkung von Schwefelsäure auf mehrere Azoverbindungen entstehen. Witt, Ber. deutsch. chem. Ges. X, 1509; und Ty p k e daselbst X, 1582.

Die vorstehende Tabelle zeigt nicht allein, dass fast alle die bekannten, in Rede stehenden Azofarbstoffe vermittelt des salpetersauren Diazobenzols erhalten worden sind, sondern sie liefert ferner auch den Beweis dafür, dass die sehr wichtige und eigenthümliche Klasse von Diazoverbindungen, welche sich von den Nitrophenolen ableiten, und deren erste Repräsentanten ebenfalls von mir aufgefunden wurden, bis jetzt noch nicht als Ausgangspunkt zur Erzeugung von Farbstoffen gedient haben. Ich betrachte es nuu als meine Entdeckung, dass die Diazoverbindungen, welche sich von den nitrirten Phenolen und ihren Chlor-, Brom-, Jod-, Carboxyl- und Sulfosubstitutionsproducten, sowie von den Homologen und Analogon derselben ableiten, bei ihrer Einwirkung auf alkalische Lösungen verschiedener Phenole und deren Substitutionsderivate ebenfalls Azofarbstoffe liefern, und dass dieselben mit Eigenschaften begabt sind, welche für sie eine bedeutende technische Verwendung in Aussicht stellen.

Im Nachstehenden gebe ich ein Verzeichniß aller derjenigen substituirtten Diazophenole und Phenole, durch deren gegenseitige Vereinigung ich bis jetzt Farbstoffe von hervorragender praktischer Bedeutung erhalten habe.

1. Diazophenole.

- Diazonitrophenol (Griess, Ann. Ch. Ph. 113, 201).
 Diazonitrochlorphenol (Griess, daselbst 113, 201).
 Diazonitrobromphenol (von mir, aus der v. Laurent, Rev., Scient. VI, 65, beschriebenen Binitrobromphenylsäure, nach bekannten Methoden dargestellt. Vergl. auch K ö r n e r, Ann. Chem. Ph. 137, 205).
 Diazodichlorphenol (Schmitt und Glutz, Ber. deutsch. chem. Ges. II, 52).
 Diazodinitrophenol (Griess, Ann. Chem. Ph. 163, 201 folg.).
 Diazosulfofenol (Bennowitz, Jour. prakt. Chem. VIII, 52; Post, Ber. deutsch. chem. Ges. VII, 166, Anmerk. Auch von mir, nach bekannten Methoden, aus dem von Kolbe und Gauhe beschriebenen: Ann. Chem. u. Ph. 147, 71, Nitrosulfofenol dargestellt).
 Diazosalicylsäure (Schmitt, Jahresber. 1864, 384).
 Orthodiazosulfofenol (aus dem von Post, Ber. deutsch. chem. Ges. VII, 164, beschriebenen Orthoamidosulfofenol nach bekannter Methode dargestellt).

Diazojodsulfophenol (von mir aus dem von Armstrong und Brown beschriebenen Jour. Chem. Soc. New Jer. X, 870, Jodnitrosulfophenol nach bekannten Methoden gewonnen).

Diazonitrokresol (von mir aus dem von Martius und Wichelhaus: Ber. deutsch. chem. Ges. II, 206, beschriebenen Dinitrokresol in bekannter Weise erhalten).

2. Phenole.

Phenol.

Kresol aus Steinkohlentheeröl.

α -Naphtol (Griess, Phil. Transact. III, 1864, 717).

β -Naphtol (Schaeffer, Ann. Chem. Ph. 152, 282).

α -Sulfonaphtol (Schaeffer daselbst 152, 294).

β -Sulfonaphtol (Schaeffer daselbst 152, 296).

Resorcin.

Orcin.

Dioxynaphtalin (Dusart, Ann. Chem. Ph. 144, 124).

Dioxysulfonaphtalin (von mir durch Erhitzen auf 100° von 1 Theil Dioxynaphtalin und 2 Theilen englischer Schwefelsäure erhalten).

Es ist bemerkenswerth, dass alle die Farbstoffe, welche durch Einwirkung der oben verzeichneten Diazophenole auf Phenol, Kresol, Resorcin und Orcin entstehen, gelb, orange oder braun sind, wogegen mittelst dieser Diazoverbindungen aus α -Naphtol, β -Naphtol und Dioxynaphtalin, sowie deren Sulfoderivaten nicht allein braune, sondern auch violette und rothe Farbstoffe erhalten werden.

In der Deutschen Patentschrift, welche aus diesem ersten Entwurfe hervorgegangen ist, findet sich die allgemeine und specielle Darstellungsmethode der Diazophenol-Farbstoffe ausführlich beschrieben. Die für die technische Anwendung der »Griess'schen Methode« ertheilte, allgemeine Vorschrift hat bis heute keine wesentliche Abänderung erfahren. Der Zersetzlichkeit der Diazoverbindungen beugte man in der Folgezeit durch Eiskühlung vor. In den Patentschriften begnügte man sich mit der Nennung der Componenten.

Die Erfindung von Griess ist nicht erfolgreich gewesen. Nur die gelbbraunfärbende Combination aus Diazodinitrophenol und Phenol ist vorübergehend in den Handel getreten. In England wurde sie als »Lancaster Yellow« von Seidenfärbern verwendet. Theils war es der hohe Herstellungspreis, theils der Mangel an hervorstechenden Eigenschaften, welche die Concurrenz der einzelnen Glieder dieser Farbstoffgruppe mit den alten oder in rascher Folge sich herandrängenden neuen Farbstoffen behinderten. Auf keinem Industriegebiete hat sich mehr als auf dem der Azofarbstoffe der Satz be-

währt, dass das Bessere der Feind des Guten sei. Bei diesem Ringen des Besseren mit dem Guten ist aber auch manches wohl als taubes Gestein auf die Halde gestürzt worden, was einer Nachlese werth ist. Nicht unmöglich, dass auch die Griess'schen Diazophenolfarbstoffe noch einmal zu Ehren kommen, vielleicht in veränderter Gestalt, wenn der noch immer steigenden Fluth der Erfindungen einst die Ebbe gefolgt sein wird.

Griess wurde nicht entmuthigt. Unverdrossen arbeitete er weiter, stellte Farbstoff auf Farbstoff dar, sandte seine analysenreinen, meist schon analysirten Präparate, von minimalen, selbst gemachten Ausfärbungen begleitet, zur technischen Prüfung ein. Dem Beta-Naphthol und dessen Sulfosäuren widmete er nun seine ganze Aufmerksamkeit. Nachdem er erkannt hatte, dass die Hydroxylgruppe den Diazophenol-Farbstoffen einen wandelbaren Charakter verleihe, dass, in Folge der durch sie bedingten Salzbildung, die im gebrochenen Seifenbade erzielten Seidenfärbungen bei der nachfolgenden Säure-Avivage ihren Farbenton veränderten oder »umschlugen« und, umgekehrt, die im sauren Bade erhaltenen Wollfärbungen beim Seifen und Walken ganz andere Nüancen annahmen, ging er dazu über, den Hydroxyl-Wasserstoff durch Alkyle zu ersetzen. Er stellte Farbstoffe aus den Diazophenoläthern und deren Derivaten dar. Und überraschend war die Wirkung des Ersatzes. Nicht nur zeigten die neuen Farbstoffe die gewünschte Indifferenz oder »Säureechtheit«, sondern der wohlthätige Einfluss des Austausches von Hydroxyl gegen Methoxyl oder Aethoxyl äusserte sich noch in einer Steigerung des Farbentons in der Richtung von Gelb nach Roth und Violet. Viel bedeutender war diese Steigerung als die, welche die Einfügung von Methyl- oder Aethylgruppen in den Benzolkern der Oxyazobenzolderivate bis dahin hatte erkennen lassen.

Eine neue Reihe homologer Farbstoffcomponenten war der Industrie zugeführt. Und dabei liess sich voraussehen, dass durch eine Häufung der Methoxy- oder Aethoxygruppen eine noch weitergehende Wirkung erzielt werden könnte. Man durfte an die Synthese von blauen Azofarbstoffen denken.

Die Technik hat diese Beobachtungen von Griess zu ihrem dauernden Besitzthum gemacht. Man verdankt ihnen z. B. die spätere Einführung der Dianisidin- und der Aethoxybenzidin-Farbstoffe, die Ausstattung des Chrysofenins mit seiner Indifferenz gegen Alkalien. Zunächst fanden sie aber nur zur Darstellung von Anisol-Farbstoffen Verwerthung.

Unter den im Laufe des Jahres 1878 an die Badische Anilin- und Sodafabrik eingesandten Präparaten befand sich eine Reihe scharlachrother Farbstoffe von tadellos färbenden Eigenschaften, wetteifernd an Glanz und Feuer mit den Scharlachfarben der Höchster Farbwerke.

Auf diese Sendung hat Griess¹⁾ später direct hingewiesen und in seiner bereits erwähnten Mittheilung: »Ueber die Verbindungen der Diazobenzoësäure und anderen aromatischen Diazosäuren mit Phenolen« die Combinationen der Amidoanissäure mit dem β -Naphtol und dessen Mono- und Disulfosäure ausführlich beschrieben. Auch erwähnt er daselbst, dass er ähnlich constituirte Säuren durch Einwirkung von Diazoäthylsalicylsäure auf β -Naphtol und dessen Sulfosäuren erhalten habe. Dieselben seien ebenfalls sehr schön scharlachrothfärbende Farbstoffe, für welche und für die entsprechenden Methylverbindungen, wenn er sich nicht täusche, eine technische Verwendung in Aussicht stehe.

Dem Farbstofftechniker wird es ohne Weiteres einleuchten, dass an eine Verwendung von Anissäure und Methyl- und Aethylsalicylsäure zur Herstellung von Concurrrenzproducten der Xylidinponceaux i. J. 1878 nicht gedacht werden konnte, zumal da damals Paroxybenzoësäure und Salicylsäure der Technik noch unzugänglich waren.

Unter der eingesandten Farbstoffreihe befanden sich aber auch Combinationen des Anisidins, seiner Homologen und deren Sulfosäuren mit dem β -Naphtol und dessen Sulfosäuren, sowie entsprechende Farbstoffe aus isomeren Amidonaphtoläthern und deren Sulfosäuren. Die Anisolfarbstoffe färbten prächtig roth, die Naphtolätherderivate violett, der Orseille ähnlich.

Hier lag die Sache anders. Gewinnung und Preis der Ausgangsmaterialien konnte keinen unüberwindlichen Bedenken begegnen.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik²⁾ reichte eine deutsche Patentanmeldung auf: »Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Diazoanisolen auf Naphtol- und Naphtolsulfosäuren« ein, worin u. A. gesagt ist, dass sich, durch den wesentlichen Einfluss der Aethergruppen auf Farbe und Beständigkeit, die Anisolfarbstoffe vortheilhaft von den bereits bekannten Farbstoffen unterscheiden, welche aus den Diazoderivaten der entsprechenden Phenole oder Kohlenwasserstoffe dargestellt werden. So entstanden rothe, cochenilleähnliche Farbstoffe aus den Diazoverbindungen der Phenol- und Cresoläther, und violette, orseilleähnliche Farbstoffe aus den Naphtoläthern und deren Sulfosäuren, während unter analogen Bedingungen orangegelbe Farbstoffe aus dem Diazobenzol und Diazotoluol, sowie rothe Farbstoffe aus Diazonaphtalin erhalten worden seien.«

Das englische Patent³⁾ war schon einige Wochen früher, am 20. November 1878, eingereicht worden.

Möge es hier dem Verfasser gestattet sein, einer wehmüthigen Erinnerung an den Dahingeschiedenen nachzugeben, welche dieses

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2032.

²⁾ Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R.-P. No. 12451.

³⁾ Griess, Engl. Pat. 1878, No. 4726.

Datum in ihm erweckt. Von einer schweren Krankheit, die ihn auf einer Reise in England befallen hatte, langsam genesend, fand er den treuen Freund bei seiner Seite. Unvergesslich wird ihm die rührende Sorgfalt bleiben, mit der Griess ihn pflegte, ermutigte, umherführte, das gesunkene Lebensinteresse in ihm wieder anfachte. Von einem Spaziergang in der milden Novembersonne an dem Meeresgestade in Hastings wieder heimkehrend, musste ein enger Durchgang passirt werden. Griess springt plötzlich voraus und breitet sich aus, so weit er nur kann, um mit seinem Körper den Freund vor dem schädlichen Luftzug zu behüten. Dies nur ein Beispiel seiner Herzensgüte. Der eisenfeste Mann fühlte und empfand tief. Was er einmal mit seinem Sinn und Gemüthe erfasst hatte, das hielt er fest. Wer ihm zuerst entgegentrat, der mochte ihn wohl für schroff halten, Fremden gegenüber war er nicht mittheilsam. Doch war dies nur die linkische Verlegenheit, die dem Manne noch von seiner Jugendzeit her anhaftete, der Grundton seines kindlich-weichen Herzens war Wohlwollen und Gerechtigkeit gegen Jedermann. Dem Freunde blieb er ein Freund.

Doch wieder zurück zu seinem Lebenswerke.

Von den in seinen Patenten beschriebenen Farbstoffen sind die Combinationen des Ortho-Anisidins und dessen Sulfosäure mit dem β -Naphтол und Sulfosäuren des β -Naphtols unter dem Namen »Anisolroth« und anderen Bezeichnungen in den Handel gekommen und von den Färbern mit Beifall begrüsst worden. Auch Farbstoffe¹⁾ aus dem Amidophenetol und den Amidocresoläthern fanden Verwendung. Der theure Herstellungspreis dieser Farbstoffe hat aber bei dem unaufhaltsam sinkenden Verkaufspreise der schliesslich ganz aus Naphthalin aufgebauten ähnlichen Farbstoffe eine dauernde Besitznahme des Marktes nicht gestattet.

Beide Griess'schen Patente sind kurz vor seinem Tode mit seinem Einverständniss erloschen.

Er hatte gepflügt, aber nicht geerntet.

Das durch seine Arbeiten der Industrie zugeführte Paranisidin ist auf dem Gebiete der modernen Heilmittel zu der Darstellung des Thallins verwerthet worden. Die Amidonaphтолäther haben erst in neuerer Zeit eine Bedeutung als Componenten von Disazofarbstoffen erlangt.

Bemerkenswerth ist noch, dass Griess sich zur Constitutions-erkenntniss der von ihm beschriebenen Azofarbstoffe durchwegs der Zinnsalz-Spaltung bedient und hierbei die lehrreiche Beobachtung²⁾ gemacht hat, dass Combinationen der Schäffer'schen β -Naphtolsulfo-

¹⁾ Höchster Farbwerke (1878) D. R.-P. No. 7217.

²⁾ Diese Berichte XIV, 2041.

säure und der β -Naphthol- α -Disulfosäure beim Kochen mit Zinn und Salzsäure nicht die normale Spaltung erleiden. Statt der zu erwartenden Amidonaphtolsulfosäuren entsteht β -Amidonaphtol und Schwefelsäure. Ein gleiches Verhalten zeigt eine von ihm untersuchte Combination der *o*-Phenolsulfosäure nicht, eine Abtrennung der Sulfo-Gruppe tritt nicht ein. Griess erkennt nun sofort, dass der Vorgang durch die Wahl des Reductionsmittels bedingt wird; wendet man wässriges Schwefelammonium an, so verläuft auch die Spaltung der β -Naphtholsulfosäure-Farbstoffe in normaler Weise. Bei dieser Gelegenheit lehrt er uns die Mono- und Disulfosäuren des β -Amidonaphtols kennen.

Aehnlichen Reductionsversuchen¹⁾ verdanken wir die Kenntniss des sogenannten Griess'schen Diamidonaphtalins (1 : 2), des Triamidobenzols und der Triamidobenzoësäure.

Bezüglich der Einzelbeschreibung der von Griess untersuchten Azofarbstoffe kann hier nur wiederholt auf die betreffenden Abhandlungen verwiesen werden.

Bis zum Jahre 1884 wurde das neue Azofarbstoffgebiet, nach den geschilderten Richtungen hin, auf das eifrigste nach werthvollen Farbstoffen durchsucht. Das Inkrafttreten des deutschen Patentgesetzes am 1. Juli 1877 hatte einen mächtigen Einfluss auf die Bewegung ausgeübt. War auch nur das Verfahren zur Herstellung der Azofarbstoffe patentirbar, so war doch eben kein anderes Verfahren möglich und denkbar, als die Anwendung der Griess'schen Methode. Was man vordem so ängstlich vermeiden wollte — das ausschliessliche Monopol auf ein neues chemisches Product — war gerade auf diesem Gebiete in ungeahntem Umfange eingetreten. Man hatte nur die Componenten eines Azofarbstoffs zu bezeichnen, nur anzugeben, dass man sich zu ihrer Vereinigung der »bereits hinlänglich bekannten Methode« bediene, nur den allgemeinen Farbstoffcharakter des Resultats zu beschreiben, und man trat in den langjährigen Besitz des Farbstoffs selbst. Aber nicht nur dem Einzelkörper wurde das Monopol zu Theil, sondern gleichzeitig auch ganzen Gruppen von Analogem, Homologen und Isomeren, welche man nicht »wirklich« dargestellt, sondern mit dem geistigen Auge erspäht und in der Patentschrift reihenweise bezeichnet hatte. Jedermann suchte daher von solch' ausgedehnten Gebieten Besitz zu ergreifen, damit ihm kein Anderer darin zuvorkäme. Bis zum Jahre 1884 konnte man aus den deutschen Patenten zum mindesten schon 9000 Azofarbstoffe, bereitet nach Griess'scher Methode, herausrechnen. Aber nur Wenigen glückte es, Werthvolles zu finden.

¹⁾ Diese Berichte XV, 2193, 2197, 2200.

Werthvoll war der Fund, welcher in einer vom 27. Februar 1884 datirenden Patentschrift¹⁾ proclamirt wurde. Es werden darin von dem glücklichen Finder Böttiger einige gelbrothe bis blaurothe Azofarbstoffe beschrieben, welche »durch Combination von Tetrazodiphenylsalzen mit α - und β -Naphtylamin oder deren Mono- und Disulfosäuren« entstehen. Das hatte an sich nichts Ueberraschendes. Das von Griess²⁾ entdeckte und schon 20 Jahre früher ausführlich beschriebene Tetrazodiphenyl war bereits seit 1869 für die Darstellung des Tetranitrodiphenols in der Farbstofftechnik, als zweite industrielle Diazoverbindung, in Gebrauch. Die isomeren Naphtylamine und deren Sulfosäuren gehörten zu den alltäglichen Dingen. Man hatte nur von ihren Farbstoff-Combinationen mit Tetrazodiphenyl noch nichts gehört.

Aber in der Patentschrift befand sich die bedeutungsvolle Angabe, dass der Farbstoff aus Tetrazodiphenyl und Naphtionsäure »Wolle und Baumwolle, letztere auch ohne Anwendung von Beizen, echt roth färbe«.

Das war neu. Rothe Baumwollfarbstoffe von solcher Eigenschaft kannte man noch nicht, auch hatte man noch nichts von ihnen in einer Patentschrift gelesen. Wenigstens nicht vor jener Zeit, von welcher an das Böttiger'sche Patent datirt.

Dennoch waren schon vor jener Zeit zwei Patentanmeldungen von Peter Griess im Verwahr des englischen Patentamts, im Herbste 1884 traten sie an die Oeffentlichkeit.

Beide Patente datiren vom 9. Januar 1884.

In dem ersten³⁾ derselben beschreibt Griess die Darstellung von Farbstoffen aus der Tetrazoverbindung der von ihm⁴⁾ 1881 beschriebenen Benzidindisulfosäure. Er vereinigt diese Tetrazoverbindung mit den Naphtylaminen und Methyl-Phenyl- und Naphtyl-Naphtylaminen und deren Sulfosäuren. Als ein Beispiel beschreibt er die Herstellung eines Farbstoffes, welcher durch Einwirkung von 1 Mol. der Tetrazoverbindung auf 2 Mol. Naphtionsäure entsteht.

Am Schlusse findet sich die Angabe:

»The dyes which are produced by this Invention mostly possess the valuable property of dyeing Cotton goods without the use of Mordants.«

Durch diese Angabe ist das Prioritätsrecht von Griess auf die Entdeckung der »substantiven« d. h. ohne Anwendung von Beizen färbenden Baumwoll-Azofarbstoffe über jeden Zweifel hinaus erwiesen.

¹⁾ Böttiger, D. R.-P. No. 28753.

²⁾ Phil. Transact. 1864, III., 719.

³⁾ John Peter Griess, Engl. Pat. 1884, No. 21074.

⁴⁾ Diese Berichte XIV, 300.

Die Erfindung von Böttiger unterscheidet sich von der seines Vorgängers nur darin, dass Böttiger das Benzidin und Griess die Benzidindisulfosäure mit der Naphthionsäure vereinigt.

Dieser Unterschied ist gering vom wissenschaftlichen Standpunkte aus, der Azokörper ist in beiden Farbstoffen derselbe, nur ist er in dem einen höher sulfonirt als in dem andern. Vom Standpunkte der Industrie aus, liegt in diesem kleinen Unterschiede aber eine ganze Welt. Der Benzidin-Farbstoff, welcher unter dem Namen »Congoroth« als der erste praktisch verwerthbare, rothe, substantive Azofarbstoff in den Handel trat, dessen Verwendung eine bis dahin bestandene Lücke in der Färbereitechnik ausfüllte, weil man durch ihn ohne Anwendung von Thonerde- oder Zinnbeizen, in der einfachsten Weise, satt-rothe Färbungen auf Baumwolle herstellen konnte, ähnlich denen, welche man bis dahin durch Anwendung rother Farbhölzer oder des Alizarins erzeugte, Färbungen, unecht gegen Licht und Säuren, aber dennoch echt genug für bestimmte, grosse Gebrauchszwecke, — dieses von der Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrication in Berlin 1885 in die Technik eingeführte »Congoroth« hatte überraschenden, bahnbrechenden Erfolg. Dieser Erfolg lenkte die Bestrebungen der Industrie in eine neue, verheissungsvolle Bahn. In dem Zeitraum dieses und der darauffolgenden Jahre suchte man nach ähnlichen oder besseren Farbstoffen, ausgestattet mit denselben charakteristischen färbenden Eigenschaften, erzeugt nach dem Vorbilde des Congoroths: durch Paarung von Tetrazoverbindungen aromatischer Paradiamine mit Aminen und Phenolen nach der »Griess'schen Methode«. In dem homologen Tolidin, dem Dianisidin, dem Diamidostilben und dessen Disulfosäure, dem Diamidocarbazol, dem Aethoxybenzidin, dem Diamido-diphenyl-Ketoxim, dem Diamidophenyltolyl, der Benzidinsulfondisulfosäure und anderen Diamidverbindungen findet man einen mehr oder minder werthvollen Zuwachs zu dem Stamme der brauchbaren Tetrazocomponenten. Man erinnert sich älterer von Griess¹⁾ mitgetheilte Beobachtungen, über analog construirte Farbstoffe aus der von ihm²⁾ später genauer erforschten Tetrazoverbindung des Para-Phenylendiamins oder dem intermediär gebildeten, von ihm³⁾ erforschten Para-Amidodiazobenzol, der Muttersubstanz der von ihm⁴⁾ ausführlich untersuchten Para-Amidodiazobenzoësäure, und von diesen Beobachtungen ausgehend, gelangt man — besser auf dem von Nietzki⁵⁾ bezeichneten Wege durch das Para-Amidoacetanilid — zu

1) Diese Berichte XVII, 608.

2) Diese Berichte XIX, 319.

3) Diese Berichte XVII, 607.

4) Diese Berichte XVII, 603.

5) Diese Berichte XVII, 343.

analogen baumwollefärbenden Farbstoffen aus Paraphenylendiamin. Weiter greift man dann zu einer Isomeren des von Perkin frühzeitig schon durch die Zinnsalzsäure des Amidoazonaphthalins erzeugten Para-Naphtylendiamin. Oder man combinirt das Paraamidodiazobenzol mit Farbcomponenten zu einfachen Azofarbstoffen und verkettet diese noch freien Amidogruppen durch die Einwirkung von Phosgen.

Andererseits sucht man nach Ersatzmitteln der Naphtionsäure, ergänzt die früheren Kenntnisse über Darstellungsweise, Verhalten und Constitution ihrer möglichen Isomeren. Gleichzeitig richtet sich die Forschung mit erneuter Intensität auf alle durch die Theorie angezeigten isomeren Naphtol-, Dioxynaphtalin-, und Amidonaphtolsulfosäuren. Reich ist die Ernte, welche man heimträgt. In den Combinationen der neuen Componenten mit den Tetrazoverbindungen entdeckt man werthvolle Farbstoffe. In sicherer Erkenntniß ihrer Constitution überträgt man auf sie die früher bei den einfachen oder Disazofarbstoffen gemachten Erfahrungen, fügt, nach dem Vorbild der Griessschen Synthese des Phenolbidiazobenzols, von Neuem Azoketten ein. Die von den ersten Anfängen der Industrie an, erst vergeblich, dann immer erfolgreicher angestrebte Erzeugung von Azofarbstoffen in der Faser tritt auch hier in Wirkung. Substantive Farbstoffe mit noch freien Amidogruppen werden, nach ihrer Fixirung auf der Faser, weiter diazotirt und dann durch die Vereinigung mit neuen Componenten zur höchsten tinctoriellen Intensität gesteigert.

Noch ehe das »Congoroth« im Marke erscheint, aber später patentirt, bahnt das gelbfärbende Chrysamin der Elberfelder Farbenfabriken¹⁾ sich seinen Weg in das neue Gebiet. Neue Anwendungen werden durch diese Combination des Tetrazodiphenyls mit der Salicylsäure erschlossen, die früheren Arbeiten von Griess über das Verhalten der isomeren Oxybenzoësäuren treten auch hier in die Erscheinung, jetzt finden die von ihm mit solcher Vorliebe behandelten Carbonsäuren ihre industrielle Verwerthung in der Farbstofftechnik. Dann weiter findet man, ausgehend von der Constitutions-Erkentniß des Alizarins und der Ursache seiner beizenfärbenden Wirkung, ein analoges Färbeverhalten bei wollefärbenden Azofarbstoffen auf und gelangt dazu, auch Farbstoffe aus dem neuen Gebiete zur Erzeugung haltbarer Farben zu verwenden, ihre Licht- und Waschechtheit steigert man durch die nachträgliche Wirkung von Metallsalzen. Ueberall regt sich die Thätigkeit nach den verschiedensten Richtungen hin, und auf alle Seitengebiete der Farbstoffindustrie verpflanzt sich die durch den neuen Anstoß erzeugte Wellenbewegung. Eine enorme Vergrößerung des Arbeitsfeldes tritt mit der frühzeitigen Entdeckung ein, dass man bei der Combination der Tetrazoverbindungen auf halbem Wege still

¹⁾ Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. (1884), D. R.-P. No. 31658.

halten, zunächst die eine Diazogruppe mit einem Amin oder Phenol, dann die andere Diazogruppe mit einem davon verschiedenen Phenol oder Amin zu »gemischten Azofarbstoffen«¹⁾ combiniren kann. Dadurch wächst die Zahl der aufsuchbaren Farbstoffe in das Unermessliche.

Nur in flüchtigen Strichen durfte hier die Natur der neu eingetretenen Bewegung angedeutet werden. Ihren Ausdruck fand sie in der umfangreichen Patentlitteratur, ihre Wirkung äusserte sie in dem erfolgreichen Massenkampf, der gegen die Naturproducte von allen Seiten in zielbewusster Weise, mit neuen Kräften aufgenommen wurde. Mehr und mehr nähern wir uns dem Ziele, welches die Industrie der künstlichen Theerfarbstoffe sich gesteckt hat, dem Ziele, welches in der Verdrängung der Erzeugnisse der Natur durch die synthetischen, besseren und wohlfeileren Producte der Chemie besteht, und keine schärfere Waffe führt die Technik als die, welche ihr Peter Griess mit seiner synthetischen Methode in die Hände gelegt hat. Möge auch andauernd das Bessere das Gute verdrängen, mögen auch die heute noch werthvollen Producte schon morgen unter dem Andränge erliegen und mit ihnen der Name ihrer Entdecker auf immer verschwinden, die Methode wird fortdauernd Neues gebären, sie ist unvergänglich, und »wieder und wieder wird in den weitausgedehnten Werkstätten der tinctoriellen Industrie der Name Peter Griess uns volltönend entgegenklingen.«

Aber nur als den wissenschaftlichen Entdecker dieser Methode und ihrer vielseitigen Anwendungen wird man Griess nennen; auch wenn man in die Werkstätten der künstlichen Heilmittel tritt, in welchen man aus Griess'schem Diazobenzol das Phenylhydrazin von Emil Fischer bereitet, wird man seinem Namen begegnen, vielleicht auch bei der Darstellung lichtempfindlicher Diazoverbindungen für die Zwecke der Kunst oder der Gewerbe, vielleicht noch auf andern bisher nicht erschlossenen Gebieten.

Auf dem Gebiete der substantiven Azofarben wird man den durch die Erfindung des ersten erfolgreichen Farbstoffes gegebenen Anstoss nicht auf die von Griess zuerst mitgetheilte Beobachtung ihrer merkwürdigen, bis heute unerklärt gebliebenen Eigenschaften zurückführen können. Die Erfindung seines englischen Patentes war erfolglos, sie war unfähig einen Eindruck hervorzubringen, die von ihm beschriebenen Farbstoffe besaßen nur geringe färbende Kraft. Griess hatte übrigens diese Beobachtung bereits am Anfang 1882 gemacht.

Die Erfindung seines zweiten englischen Patents²⁾ vom 9. Januar 1884, in welchem er Sulfosäuren des Benzidins und Benzidinsulfons

¹⁾ Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, D. R.-P., No. 39096 (1885).

²⁾ John Peter Griess, Eng. Pat. 1884, No. 1099.

und deren Farbstoffcombinationen beschreibt, führte dann zu der von ihm gemeinschaftlich mit Duisberg¹⁾ unternommenen Untersuchung, über welche sein Mitarbeiter und Freund, der technische Leiter der Elberfelder Fabriken nach dem Tode von Griess ausführlich berichtet hat.

In dieser Abhandlung schildert Duisberg, wie nach langer mühevoller Forschung sich endlich technische Erfolge durch die Darstellung der »Sulfonazurine«, der Farbstoffcombinationen der Benzidinsulfon-disulfosäure, haben erringen lassen.

Die Erntezeit für Griess schien jetzt gekommen. Aber der Tod hat seine Ernte gehalten. Das reiche, arbeitsvolle Leben des edlen Mannes liegt abgeschlossen vor uns.

Man vergesse nicht, dass Peter Griess Bierbrauer war, wenn man von seinen Arbeiten auf dem Felde der Wissenschaft und der Farbstofftechnik liest. Von seinen Berufsarbeiten ist keine Kunde auf uns gekommen, aber nach seinen gelegentlichen, mündlichen Andeutungen hat er grosse praktische Erfolge erzielt. In Griess begegnen wir einem jener seltenen Männer, welche mitten in ihrem geschäftlichen Berufe stehend, aus innerem Forschungsdrange sich in ihren Musstunden der Lösung wissenschaftlicher oder technischer Probleme hingeben. Auch der Physiker Joule war Bierbrauer. Nasmyth, der Entdecker des Dampfhammers, wurde Astronom. Der Kaufmann Schliemann entdeckte Troja.

Die Farbstofftechnik trauert, dass Griess ihr nicht angehören konnte. In ihr stehend, würde er noch Grösseres für sie geleistet haben. Dankbar gedenkt sie ihres Ehrenbürgers.

Die Freunde des Dahingeshiedenen verehren in ihm den edlen, guten Mann.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2459.