

H. Caro: Ueber die Entwicklung der Theerfarben-Industrie.

(Im Auszuge vorgetragen in der Sitzung vom 22. Juni 1891.)

Meine Herren!

Nachdem wir bereits an den für »zusammenfassende Vorträge« bestimmten Abenden die neuerschlossenen Gebiete der Stereochemie, der Zuckersynthesen und der Terpene an der Hand ihrer wissenschaftlichen Erforscher durchwandert haben, betreten wir heute das Arbeitsfeld der Technik.

Unser Weg führt durch das Gebiet der Theerfarben-Industrie.

Diese Wanderung kann nicht, wie die früheren, den Reiz der Neuheit bieten. Längst bildet die Chemie des Steinkohlentheers einen Zweig des öffentlichen Unterrichts, in trefflichen Lehrbüchern und Jahresübersichten findet sich das Wissenswerthe verzeichnet. Dennoch beansprucht hier auch das Bekannte ein stets sich erneuerndes Interesse.

Hat doch in unserem Zeitalter der Erfindungen gerade auf diesem Felde die Chemie ihre wunderbarsten Erfolge aufzuweisen!

Hier, der Steinkohlentheer, — einst ein lästiges Abfallproduct — dort, seine Derivate, das Heer der aromatischen Verbindungen mit ihren zahllosen und täglich sich mehrenden Anwendungen in der Wissenschaft, der Kunst und den Gewerben, unentbehrliche Hilfsmittel in der Hand des chemischen Forschers, des Physiologen, des Bakteriologen, des Arztes, dienstbar den vielgestaltigen Bedürfnissen der Färbekunst, der Malerei, des Lichtdruckes, der Sprengtechnik; neben dem künstlichen Farbstoff das synthetische fiebertreibende Heilmittel, das Aroma der Pflanzenwelt und des Moschus, Genussmittel, hundertmal süßter als der Zucker, Explosivstoffe von verheerender Wirkung.

Stets auf's Neue regt sich die Frage: Wie ist alles dies gekommen? Wie wird es sich weiter gestalten?

Der Entwicklungsgang der Theerfarben-Industrie giebt uns die Antwort. Auf dem Farbstoffgebiete hat die Bewegung ihren Ausgang genommen. Aus dem Vergangenen lernen wir die Gegenwart begreifen und das Kommende vorahnen.

Auch das heimatliche Interesse macht sich geltend. Die in England und Frankreich entstandene Industrie hat — trotz ungünstiger geographischer Bedingungen, entfernt von der Fundstätte ihres Rohmaterials und dem Absatzgebiete ihrer Erzeugnisse, vielfach gehemmt durch die Zollschranken und Patentgesetze des Auslandes — nach schwerem Ringen bei uns ihren Hauptsitz gefunden. Kein Zweig der deutschen Technik trägt mit gleichem Rechte den Namen einer »nationalen Industrie«. Wir fragen: Welche Ursachen haben zu diesem Erfolge geführt? Was muss geschehen, um ihn dauernd an uns zu ketten? ¹⁾

An dieser Stätte aber, an diesem Abende, ruft jeder Schritt auf dem Farbstoffgebiete eine Fülle persönlicher Erinnerungen wach. Von hier sind zahlreiche und werthvolle Beiträge zu der Erforschung jenes Gebietes ausgegangen. Hier wurde die erste Synthese eines natürlichen Farbstoffes jubelnd begrüßt. Mit dankbarer Verehrung blicken wir auf den Gründer der Deutschen chemischen Gesellschaft, dessen unvergängliche Forschungen über das Anilin einst auch die Grundlage für die Theerfarben-Industrie geschaffen haben.

Wird sich aber das so reichlich vorhandene Interesse auch auf unserer Wanderung befriedigen lassen?

Sie blicken auf den Vorlesungstisch und seinen bunten Farbenschmuck. Alle bisher in der Technik erzeugten Abkömmlinge des Steinkohlentheers. Rohmaterialien, Zwischenproducte und Farbstoffe. Färbungen auf allen Textilfasern, Repräsentanten aller Anwendungen der Theerderivate in den Gewerben, in der Kunst und Wissenschaft. Structurbilder, Modelle und Diagramme, erläuternd den Stand unserer theoretischen Erkenntnis.

Können wir — so fragen Sie — denn dieses ganze Gebiet durchmessen? Lässt sich dieses chaotische Durcheinander, das Werk von mehr als drei Jahrzehnten der vereinten wissenschaftlichen und technischen Forschung zu einem Bilde mit Licht und Schatten ordnen? Und dies in der Spanne eines Vortragsabends?

Eine derartige Aufgabe würde allerdings unlösbar sein. Längst ist die Zeit dahin, in der noch ein Hofmann²⁾ seinen Zuhörern die Theerfarben-Industrie, von der Steinkohle bis zu dem Farbstoff, durch Wort und Versuch hat schildern können. Damals kannte man nur »Mauve und Magenta«, in weiter Ferne lag die Theorie. Wer es seitdem unternahm, das theoretische und praktische Detail des Farb-

¹⁾ Die Ursachen des deutschen Erfolges sind wiederholt von unsern englischen Fachgenossen discutirt worden. Vergl. namentlich: W. H. Perkin, Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, 436; R. Meldola, Journ. Soc. Arts 1886, 759; Ivan Levinstein, Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, 351.

²⁾ A. W. Hofmann, »On Mauve and Magenta«, Chem. News 6, (1862), 90.

stoffgebietes einem Hörerkreise vorzuführen, der konnte — selbst bei der Durchmusterung eines Einzelreviers — die Fülle der Thatsachen nicht mehr in den Rahmen eines einzigen Bildes zwingen¹⁾. Seit dem letzten solcher Vorträge²⁾ ist aber eine unabsehbare Schaar von Farbstoffen und Zwischenproducten dargestellt oder als darstellbar erkannt worden, und kaum giebt es noch eine Farbstoffgruppe, deren Constitution nicht klar zu Tage läge. Nur durch einen Cyclus von Vorlesungen lässt sich das gewaltige Lehrmaterial nach allen Richtungen hin dem Verständniß weiterer Kreise erschliessen.

Ueerblicke über einzelne Theile des Farbstoffgebietes dürften uns wohl im Laufe der Zeit von dieser Stelle aus geboten werden. In ihrer dereinstigen Aneinanderreihung würden sie ein werthvolles Gesamtwerk bilden. Möge dann, was wir heute hören, das Vorwort, was wir hier vor uns schauen, das farbige Titelbild zu jenem Werke sein.

Damit begrenzt sich Richtung und Ziel unseres heutigen Weges. Seine Richtung ist die, welche der Entwicklungsgang der Theerfarben-Industrie genommen hat, sein Hauptziel: die Erkenntniß der sachlichen, zeitlichen und persönlichen Momente, welche diese Richtung bisher bestimmt haben und in ihrem gesetzmässigen Walten auch fernerhin bestimmen müssen.

Nach diesem Plane wollen wir unsere gemeinsame Wanderung antreten.

Ein Führer bietet sich uns an. Er zeigt auf die ragenden Essen einer weithin ausgedehnten Fabrik³⁾.

¹⁾ Vergl. insbesondere: W. H. Perkin, »On the Aniline-or Coal Tar Colours«, 3 Vorträge, Journ. Soc. Arts 1869. W. H. Perkin, »The History of Alizarin and allied Colouring Matters«, 2 Vorträge, Journ. Soc. Arts 1879.

²⁾ Ivan Levinstein, »The Development and present state of the Alizarin Industry«, 2 Vorträge, Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, 213.

³⁾ Eine Zusammenstellung der einzelnen Betriebe nebst Angaben über deren Production, Actienkapital, Gründungsjahr, Arbeiterzahl u. s. w. findet sich in dem trefflichen: Adressbuch der Chemischen Industrie des Deutschen Reiches von O. Wenzel. Wegen einer ausführlichen Beschreibung des Gebietes sei insbesondere auf die grösseren Werke von G. Lunge: Die Industrie des Steinkohlentheers und Ammoniaks, 3. Aufl.; G. Schultz: Die Chemie des Steinkohlentheers, 2. Aufl., und P. Friedländer: Fortschritte der Theerfarbenfabrikation etc. verwiesen. Eine gedrängte und klare Uebersicht enthält das Werk von Nietzki: Chemie der Organischen Farbstoffe, 1889, und von Julius: Künstl. Organ. Farbst. (Noelting) 1887. Dem Gesamtbilde der Deutschen Industrie entsprechend, musste bei der Erwähnung ihrer Leistungen von der Nennung der betreffenden Fabriken und ihrer Farbentechniker im Texte abgesehen werden. Darüber siehe: Tabellarische Uebersicht der künstl. Organ. Farbstoffe von G. Schultz und P. Julius 2. Aufl.

»Dort« — sagt er — »sind die Werkstätten der »Deutschen Theerproducten-Industrie«. Dorthin will ich Sie geleiten. Die Fabrik vereinigt in sich alle Zweige und Hilfsbetriebe dieser Industrie. Sie beschäftigt viele Tausende von Arbeitern und Hunderte von Chemikern, Ingenieuren und Kaufleuten. Ihre Einrichtungen und Leistungen stehen auf der Höhe der Zeit. Ihr Absatzgebiet ist der Weltmarkt. Dort werden Sie finden, was Sie suchen. Auf dem Boden der lebendigen Praxis werden sich Ihnen, klarer als in den Büchern der Gelehrten, die Ergebnisse und Ziele der Theerfarben-Industrie offenbaren«.

Auf dem Wege durchschreiten wir eine langgestreckte Arbeiterstadt. Hunderte von gleichförmigen, schmucken Familienhäusern, in Reihen und Querreihen aufmarschirt, von wohlgepflegten Gärten umgeben; dazwischen stattliche Schul- und Versammlungsgebäude, gemeinschaftliche Speise-, Wasch- und Badeanstalten, Verkaufsstätten der Consumvereine. Daran sich anlehnend, eine Villen-Colonie von Wohnhäusern der Geschäftsleiter und Beamten.

Auf den Strassen und Plätzen eine gesund und fröhlich aussehende Bevölkerung, Frauen und Kinder, — die Männer sind in der Fabrik. Das Ganze bietet ein erfreuliches Bild der Ordnung, der Fürsorge für das Wohl des Arbeiterstandes.

Der Führer sagt uns, dass die Fabrik unablässig jede bewährte Wohlfahrts-Einrichtung¹⁾ adoptire. Selbstverständlich geschehe Alles, was zum Schutze der Arbeiter gegen die Gefahren ihres Berufes, was zur Verhütung von Unfällen, zur Abwehr und Heilung von Krankheit, zur Kräftigung der Genesenden erforderlich sei. Reichlich steuere man den Kranken- und Pensionskassen bei, nehme sich der Wittwen und Waisen an, Sorge für die Veteranen, Invaliden und Opfer der Arbeit, im Vereine mit dem Staat und der Berufsgenossenschaft. An der Organisation unserer neuen socialpolitischen Gesetzgebung habe die Fabrik einen hervorragenden Antheil genommen. Und Alles dieses sei nach und nach, mit der zunehmenden Entwicklung der Deutschen Industrie, aus der richtigen Erkenntniss ihrer Grundbedingungen hervorgegangen. Nicht nur menschliches Pflichtgefühl, sondern auch wohlverstandenes Geschäftsinteresse verlange die planmässige Fürsorge für den Heranwuchs, die Erhaltung und Hebung eines gesunden, zufriedenen und anhänglichen Arbeiterstammes. Dieser bilde die Grundlage für das Gedeihen einer jeden Industrie. Die Fabrikation der Theerproducte erfordere aber für die gewissenhafte Ausführung ihrer subtilen Verfahren besonders zuverlässige und geschulte Arbeitskräfte. Dazu besitze der deutsche Arbeiter die natürliche Veranlagung. Auf seine Intelligenz habe die Volksschule, auf seine Disciplin die allge-

¹⁾ Vergl. Berichte der Badischen Fabrikinspektoren. Chemische Industrie 1891, 301.

meine Wehrpflicht ihren unverkennbaren Einfluss ausgeübt. In der Fabrik herrsche militärische Ordnung.

Wir stehen nun vor dem Fabrikthore, ungewiss, ob uns nicht das gefürchtete Fabrikgeheimniss den Eintritt verwehren wird. Wagen wir es! Mit dem geflügelten Worte¹⁾: die Zeit der Arkanisten ist vorüber! bitten wir um Einlass.

Die Fabrikleiter heissen uns willkommen. Wir hören, dass die Industrie nicht mehr, wie früher, auf den Pfeilern des Fabrikgeheimnisses ruhe. Unter der Herrschaft des Deutschen Patentgesetzes — zu dessen Schaffung 1877 die Deutsche chemische Gesellschaft²⁾, zu dessen Ausbau in 1891 die Farbstoff-Industrie erfolgreich beigetragen hätten — trete die Erfindung des Chemikers in immer rascherer Folge an das Tageslicht. Wer heute noch den Patentschutz für entbehrlich halte, der laufe Gefahr, dass sein Arbeitsfeld von dem geschäftlichen Gegner bald beschlagnahmt werde. Mit der jetzt unerlässlichen Reinheit der Producte und der zunehmenden Verfeinerung ihrer chemischen und physikalischen Untersuchungsmethoden sei die Geheimhaltung ihres Ursprungs nur noch in den seltensten Ausnahmefällen möglich. In zahlreichen Beispielen³⁾ habe sich Hofmann's⁴⁾ Ausspruch bewährt: »Wer in dem letzten Viertel des neunzehnten Jahrhunderts seinen Fachgenossen ein chemisches Räthsel aufgeben will, der muss sich schon darauf gefasst machen, dass dieses Räthsel früher oder später gerathen wird«.

Mit dem Schwinden des Fabrikgeheimnisses sei aber der Farbstoffindustrie ein ungeahnter Segen erwachsen. Jede in die Oeffentlichkeit getretene Erfindung habe befruchtend auf die Arbeitsthätigkeit Aller eingewirkt und neue Erfindungen oder Verbesserungen nach sich gezogen. Der Wettstreit sei dadurch auf das Höchste angefacht, das Gebiet nach allen Richtungen durchforscht, die Summe der Erfahrungen in das Unermessliche gesteigert worden; die Vermehrung, die Verbesserung der Producte, die Verringerung ihres Preises und — in naturgemässer Folge — die Ausbreitung ihrer Verwendungen, sei das Resultat.

Allerdings gäbe es auch — wie in jeder Industrie — technische und geschäftliche Einzelheiten, welche von dem Patentschutze ausgeschlossen seien, oder deren Wesen sich nicht in dem Producte ausdrücke. Dieser suche sich der unlautere Wettbewerb⁵⁾ zu bemächtigen,

¹⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte 10, 390.

²⁾ Diese Berichte 2, 49; 10, 507.

³⁾ Beispiele: Eosin, Chrysoïdin, Poirrier's Orange's, Echtgelb, Lichtgrün S, Primulin u. a.

⁴⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte 10, 390.

⁵⁾ Concurrence déloyale der französischen Rechtssprechung. Der Entwurf eines deutschen bürgerlichen Gesetzbuches stellt auch bei uns einen Schutz in Aussicht.

gegen welchen der im Verein mit den Fachgenossen¹⁾ angestrebte Schutz in Deutschland leider noch nicht eingetreten sei. Frankreich sei uns hierin überlegen. Doch werden auch dadurch nicht mehr, wie früher, die Existenzbedingungen der Fabrik bedroht.

Die Quelle des andauernden Erfolges sei bei dieser, noch in un-aufhörlicher Entwicklung begriffenen Industrie: eine bis in die letzten Adern der Fabrikation sich verzweigende, wissenschaftliche Durchdringung der Praxis, unablässige Fühlung mit der Bewegung auf dem Erfindungsgebiete, den Fortschritten der theoretischen und angewandten Chemie und den wechselnden Bedürfnissen des Marktes, streng durchgeführte Theilung der Arbeit und ein planmässig geleitetes, harmonisches Zusammenwirken aller Kräfte, von dem Ersten bis zu dem Letzten, Jeder an dem ihm gebührenden Platz. Vor Allem: Charaktertüchtigkeit der Leiter, Geschäftssinn, Fleiss, Ordnung und Sparsamkeit. Wo jemals auch nur eine dieser Bedingungen gefehlt habe, sei nachweislich Stillstand und Rückgang eingetreten. Die Geschichte der Theerfarben-Industrie lehre, im In- und Auslande, das Walten dieses Gesetzes.

Das sei das wahre Fabrikgeheimniss. Ein Gang durch die Betriebsstätten möge es klar hervortreten lassen.

Wir folgen nun unserem Führer und besteigen mit ihm einen Fabrikthurm. »Von seiner Höhe aus« — sagt er — »werden wir mit einem Blicke die Gliederung und den organischen Zusammenhang des ganzen Werkes erkennen.«

Wir blicken hinab. Eine Stadt. Lange Strassenreihen und Plätze. Ueberall Schienenwege für den Transport, Drahtleitungen für elektrisches Licht, Telegraph und Telephon. Aus dem Gewirr der Fabrikbauten, der hohen und niederen Essen und Dampfschlote, ragen mächtige Gebäude empor. Diese enthalten — so hören wir — die Stätten der technischen und kaufmännischen Geschäftsleitung, Waarenlager und Laboratorien für Chemiker und Färber. Allmählich löst sich das Bild in seine Theile auf. Fernhin erkennen wir den Strom mit seinen Hafenanlagen und Schiffen, den Bahnhof mit seinen Frachtzügen. Dort treffen die Rohmaterialien ein, von dort vertheilen sie sich durch die Hauptadern des gewaltigen Körpers, von dort aus geht das durch die Kunst des Chemikers veredelte Product in alle Welttheile.

Ein Bild des Handels und des Verkehrs.

Immer deutlicher treten jetzt grosse Gebäudegruppen hervor. Eine Anzahl getrennter Werke liegt vor uns, nach allen Richtungen sich erstreckend, wie die Aeste und Zweige eines Baumes.

¹⁾ Vergl. Chem. Industrie 1884, 331: 1891, 419.

»Dort« — sagt der Führer — »ist der gemeinsame Stamm. In jenem ausgedehnten Fabrikcomplex, kenntlich an den hohen Condensationsthürmen und Bleikammerbauten, bereitet die anorganische Chemie aus wenigen Bodenschätzen die wichtigsten Hilfsmaterialien für die Theerproducten-Industrie. Aus diesem alten Stamme sind die Industriezweige der organischen Chemie hervorgewachsen, und sein Wachsthum hat ihre Entwicklung gefördert. Aber auch die Rückwirkung ist eingetreten. Der Bedarf der Farbstofftechnik hat in erheblichem Grade auf die Productionssteigerung und Verbesserung der chemischen Grossindustrie eingewirkt und das Hinzutreten neuer Fabrikationszweige veranlasst. Gleich Anfangs rief die Beschaffung des Nitrobenzols für die Erzeugung des Anilins eine vermehrte, sich schnell steigernde Nachfrage nach Schwefelsäure und Salpetersäure wach, in rascher Folge wurden zahlreiche neue Gebrauchszwecke für das Nitrirungsgemisch ermittelt, und bald musste man auf eine Verwerthung der »Abfallsäure« im Schwefelsäurebetriebe bedacht sein. Das Fuchsin führte zur Massenfabrikation der früher nur in geringen Mengen für den Kattundruck hergestellten Arsensäure und damit zu einer weiteren Ausdehnung der Salpetersäure-Fabrikation, zugleich auch zu der Regeneration der Salpetersäure aus den nitrosen Dämpfen und zu der Wiedergewinnung des Arsens¹⁾ aus den sich bedrohlich anhäufenden Fuchsin-Rückständen. Mit dem Eintritt der Sulfosäuren in die Technik, namentlich als Hilfsmittel der Alizarin-, Resorcin- und Naphtolfarben-Industrie, wurden an die Schwefelsäure-Production neue Anforderungen gestellt, man verlangte nicht nur mehr, sondern auch stärkere Säure, vom Monohydrat bis zum Anhydrid. Verbesserungen entstanden im Bleikammerbetrieb, in den Concentrationsmethoden, und das mittelalterliche Verfahren des Nordhäuser-Vitriols musste der eleganten Synthese von Clemens Winkler²⁾ weichen. Durch das nun zugängliche Anhydrid sind wiederum Fortschritte auf dem Gebiete der Sulfosäuren, der Anthracenfarbstoffe und des künstlichen Indigo ermöglicht, und damit auch neue Impulse dem Schwefelsäure-Betrieb und der Gewinnung seines Ausgangsmaterials, der schwefligen Säure, aus den Röstgasen des Schwefelkieses und der Zinkblende gegeben worden. Auch für das Schwefelsäure-Chlorhydrin stellte sich Nachfrage ein. Eine mächtige Triebfeder in der Productionserhöhung des kaustischen Natrons war die Alkalischmelze der Anthracinonsulfosäuren und die später folgende Anwendung der-

¹⁾ Dieses technische Problem ist erfolgreich, aber wegen der sich gleichzeitig vollziehenden Verdrängung der Arsensäure durch das Nitrobenzol-Verfahren zu spät für eine allgemeine Verbreitung, durch A. Leonhardt in der Fabrik von Gans & Co., Mainkur 1877 gelöst worden. Vergl. D. R.-P. 3216.

²⁾ Clemens Winkler 1875. Dingler's Journ. 218, 128.

selben Methode zur Erzeugung des Resorcins, der Naphtole und zahlreicher anderer Schmelzproducte. Unterstützend wirkte der inzwischen begonnene Concurrenzkampf der Solvay- und Le Blanc-Sodaverfahren und die in der Perspective sich zeigende Elektrolyse des Kochsalzes. Mit der Ammoniaksoda war die Alkali-Industrie in eine neue Phase ihrer Entwicklung und geographischen Vertheilung eingetreten, die bis dahin bestandene Suprematie Englands fühlte sich bedroht, zu ihrer Erhaltung musste auf wissenschaftlicher Bahn die bisherige Productionsmethode vervollkommenet, eine bessere Verwerthung der Nebenproducte, des Sodaschlammes und der Salzsäure, aufgesucht werden. Doch auch die deutsche chemische Grossindustrie nahm frühzeitig Antheil an dieser Bewegung und, obgleich hart bedrängt¹⁾, stellte sie mehr und mehr der heimischen Farbstofftechnik die früher vom Ausland bezogenen, durch Fracht und Zoll vertheuerten Hilfsmaterialien zur Verfügung. Und mehr noch; unter einer einsichtsvollen Zollpolitik²⁾ trat an Stelle des Imports in immer steigendem Maasse die Ausfuhr der Soda³⁾, des zu $\frac{4}{5}$ aus Ammoniaksoda erzeugten kaustischen Natrons, selbst der Schwefelsäure, der Salzsäure und des Chlorkalks. Aber die Gegenbewegung der englischen Alkaliindustrie hat eine mächtige Vereinigung ihrer Betriebe⁴⁾ in das Leben gerufen, und es wird unablässiger Fortschritte der deutschen Technik und des Verkehrswesens bedürfen, um den bisherigen Erfolg uns dauernd zu sichern.

Auch auf andere Erzeugnisse der anorganischen Chemie sehen wir den Einfluss der Farbenindustrie sich erstrecken. Die Chlorirung des Toluols, des Naphtalins, des Anthracens, die Darstellung des Phosgens, der Chloride des Phosphors und anderer Chlorverbindungen, gesellt sich zu den früheren Verwendungen des Chlors und führt schliesslich zu seiner Darstellung im verflüssigten, transportfähigen Zustande⁵⁾. Die Druckschmelze des Alizarins, die Erzeugung des Anilinschwarz in der Faser erfordern die Mitwirkung der Chlorate, die Oxydation des Anthracens zum Anthrachinon ruft die Fabrikation des chromsauren Natrons in grossem Umfange hervor, die Hofmann'schen Jodviolette und das Jodgrün steigern zuerst den Absatz des Jods, das Eosin erhöht den Bedarf an Stassfurter Brom, durch

¹⁾ Die Herabsetzung des Zolles für calc. Soda von 4 Mk. auf 1,50 Mk. 1873 hatte die deutsche Sodafabrikation in eine Nothlage gebracht.

²⁾ Vergl. Verhandlungen über die Zolltarifvorlage Chem. Ind. 1879, 105 ff. und Reichstagsdebatten Chem. Ind. 1879, 266.

³⁾ Hasenclever, Chem. Ind. 1891, 191.

⁴⁾ United Alkali Company (Limited) gegründet 1890, Capital 6,000,000 £, Obligationen 2,500,000 £, Journ. Soc. Chem. Ind. 1890, 1078. Hasenclever, Chem. Ind. 1891, 189.

⁵⁾ Knietsch, Ann. d. Chem. 259, 100.

die Diazo- und Nitrosoverbindungen wird das Natriumnitrit¹⁾ zu einem Handelsartikel, Bleisuperoxyd erweist sich als das geeignete Oxydationsmittel der Leuko-Verbindungen, und Natrium findet seine Verwendung in der Darstellung des Antipyrins. Verflüssigte Kohlensäure, schweflige Säure²⁾ und Ammoniak werden gebräuchliche Reagentien in der moderneren Farbstofftechnik. Der Färberei der Theerfarben werden neue Chrom-, Antimon-, Rhodan- und Fluorverbindungen als Beizen zugeführt.

Aus der anorganischen Technik, abhängig von deren Erzeugnissen und industriellen Entwicklung, sind aber auch die Fabrikationszweige der organischen Hilfsmaterialien hervorgewachsen, welche für die Herstellung und den gewerblichen Gebrauch der synthetischen Theerfabrikate erforderlich sind. Vor Allem die Producte der Alkohol-Industrie und der trockenen Destillation des Holzes: Alkohole, Halogen-Alkyle, Aether, Aldehyde, Aceton, Essigsäure. Daran sich anschliessend: das Glycerin der Fette, die aus der Kalischmelze des Sägemehls hervorgehende Oxalsäure, ferner Weinsäure und Bernsteinsäure, die Gallussäure der Galläpfel und das Tannin, die bewährte Beize der basischen Anilinfarbstoffe, das aus dem Ricinusöl mittels Schwefelsäure erzeugte »Türkischroth-Oel« und noch manch' anderes Product, darunter — last but not least —, das zur »typengerechten Stellung« der Handelsfarbstoffe dienende Dextrin. Bei dem Beginn der Industrie waren Spiritus und roher Holzgeist die gebräuchlichen Lösungsmittel der Anilinfarben; stellte man auch einige bald in der besseren und billigeren Teigform dar oder strebte man mit immer grösserem Erfolge dahin, den »spritlöslichen« durch den »wasserlöslichen« Farbstoff zu ersetzen, so verblieb doch dem Methyl- und Aethylalkohol — in der Folgezeit auch, wengleich in geringerem Maasse, dem Amylalkohol — eine ausgedehnte und vielseitige Verwendung, theils direct, als Lösungs-, Trennungs- oder Alkylierungsmittel, theils indirect in der Form ihrer wirksamen Halogenalkyle oder als Ausgangsmaterialien für die Darstellung anderer Alkoholpräparate.

¹⁾ Das zuerst in der Fabrik von Roberts, Dale & Co. in Manchester für die Darstellung von Amidoazobenzol, Phenylenbraun und Dinitronaphthol seit 1863 benutzte Natriumnitrit wurde als Nebenproduct der Arsensäure-darstellung durch Einleiten der salpetrigen Dämpfe in Natronlauge gewonnen (Engl. P. 1858 No. 2242), um hauptsächlich in der Fabrikation von Lackfarben zur Oxydation von Farbholzextracten verwendet zu werden. Erst der spätere grosse Bedarf der Azofarbstoff-Industrie führte zur selbstständigen Darstellung von festem und reinem Natriumnitrit mittelst der Bleischmelz-methode.

²⁾ Vergl. Wagner's Jahresbericht (F. Fischer) 1886, 267.

Damit musste naturgemäss auch eine Rückwirkung auf die Alkohol-Industrie eintreten.

Die Ausbildung der Methoden zur Herstellung und Werthbestimmung des reinen acetonfreien Methylalkohols, über den wir heute verfügen, ist hauptsächlich durch die Anforderungen der Dimethylanilin- und Methylfarbenfabrikationen veranlasst worden¹⁾.

Als den Hofmann'schen Jodvioletten und dem Jodgrün das Methylviolet und das Methylgrün gefolgt und an die Stelle des Methyljodids das Chlormethyl getreten war, gewann man dieses im verflüssigten Zustande aus dem Trimethylamin der Zuckerrübenmelassen²⁾.

Aber auch einer erneuten Erforschung des Rohspiritus wandte man sich zu, isolirte aus dem Vorlaufe der Destillation³⁾ den für das Aldehydgrün verwendbaren Aldehyd und vervollkommnete die Abscheidung des reinen Isobutyl- und Amylalkohols. Letzterer trat dann für manche Extractionszwecke an die Stelle des mit dem Resorcin zur technischen Verwendung gelangten Aethyläthers.

Ein unentbehrliches Hilfsmittel war von Anfang an die Essigsäure. Zuerst ermöglichte sie die Reduction der Nitroverbindungen nach Béchamp's Methode und diente zur Darstellung des damals aus Rosanilinacetat bestehenden englischen Handelsfuchsin und der »Mauve-Paste«.

Dann trat in steigendem Maasse der Bedarf an Eisessig auf. Man verwandte ihn vielfach als Lösung und Verdünnungsmittel, stellte mit seiner Hilfe für die Zwecke der Farbstofftechnik und der Therapie eine Reihe von Acetylverbindungen, für den Kattendruck die farbstofflösenden Glycerinacetate dar. Für den Acetessigester fand sich ein lohnendes Gebrauchsfeld in der Synthese des Antipyrins. Essigsaures Natron bürgerte sich namentlich in der noch jungen Industrie der substantiven Azofarben ein, und als die Technik sich an die von der Wissenschaft gelöste Aufgabe der Erzeugung des künstlichen Indigo wagte, da fand sich in der Wechselwirkung von trockenem Natriumacetat und Benzalchlorid eine billige Quelle der vordem kostbaren Zimmtsäure. Für den gleichen Zweck stellte sich dann die Nachfrage nach Aceton und, in jüngster Zeit, nach der Chloressigsäure ein, und wie auch dereinst dies grosse technische Problem seine wirthschaftlich vollendete Lösung finde, stets werden sich dazu die

¹⁾ Vergl. Krämer, diese Berichte 13, 1000; Krämer und Grodzki, diese Berichte 7, 1492; 9, 1920; 13, 1005.

²⁾ Vincent, 1877. Bericht über die Pariser Weltausstellung von 1878 von Ch. Lauth, 273 ff. In dem deutschen Farbenbetrieb hat das flüssige Chlormethyl von Brignonnet und fils in St. Denis wegen der hohen Transport- und Gefässkosten sich nicht einbürgern können.

³⁾ Krämer und Pinner, diese Berichte 2, 401; 3, 75.

Schwester-Industrien der Destillation des Holzes und der Steinkohle, einer lebenden und untergegangenen Flora, die Hände reichen müssen.

So hat sich denn auch mit dem Emporblühen der Theerfarben der mächtige Industriezweig ihrer aromatischen Rohmaterialien entwickelt, deren Weiterverarbeitung wir auf unserer ferneren Wanderung begegnen werden: Benzol, Toluol, Xylol, Naphtalin, Anthracen, Phenol und Kresol. Wie klein erscheint diese Gruppe im Verhältniss zu den Reihen von Kohlenwasserstoffen, Basen und Phenolen, welche bereits unter den Destillationsproducten des Steinkohlentheers aufgefunden worden sind und grösstentheils, im Gemisch mit einander, für minderwerthige Gebrauchszwecke, sogar nur als Heiz- und Beleuchtungsmittel, ihre Verwendung finden! Kaum ein Zwölftel von dem Gewichte des Steinkohlentheers, nur etwa ein Fünftel¹⁾ von dem seiner öligen Destillate, besteht aus den für die Farbstoffindustrie bisher verwertbaren Producten. Und doch hat diese kleine Zahl, im Verein mit einer gleichfalls beschränkten Auswahl aus dem unermesslichen Vorrathe der anorganischen und aliphatischen Verbindungen, die Fülle der seitherigen Leistungen hervorgebracht. Noch sind die benutzbaren Combinationen dieser Roh- und Hilfsmaterialien nicht erschöpft. Dennoch darf man nicht zögern, neue Agentien aufzusuchen und auf der erfolgreich betretenen Bahn der wissenschaftlichen Erforschung des Schwerbenzols²⁾ und der Schweröle³⁾ fortzuschreiten. Jedes neue Material findet früher oder später seine Verwendung. Wie lange blieben Naphtalin und Anthracen werthlose Körper!

Dieser flüchtige Blick — so schliesst unser Führer — zeigt bereits, wie eng die Entwicklung der Theerfarbenindustrie mit der ihrer Hilfsindustrien verwebt ist. Gegenseitige Kenntniss der Productionsbedingungen, Angebot und Nachfrage müssen zu neuen Fortschritten führen. Dann wird, bei weiterer wissenschaftlich-rationeller Arbeit, auch der deutschen Farbstofftechnik die bisherige Führung verbleiben, selbst wenn ihre gegenwärtigen Producte und Verfahren zum Gemeingute geworden sind.

Aber — mit Baeyer's⁴⁾ Worten — eine Entdeckung muss sich an die andere reihen, und nie darf sich Deutschland auf diesem Gebiete der ruhigen Ausbeutung früherer Erfindungen hingeben.

¹⁾ Ueber das Ausbringen an Endproducten vergl. Lunge, Industrie des Steinkohlentheers 3. Aufl., 226 ff.

²⁾ Krämer und Spilker, diese Berichte 23 (Cumaron, Inden, Styrol, Synthese von Chrysen, Phenanthren, Anthracen und Methylantracen).

³⁾ Schulze, Ann. d. Chem. 227, 143.

⁴⁾ A. Baeyer: »Ueber die chemische Synthese«. Akad. Festrede. München 1878. S. 22.

An die chemischen Hilfsbetriebe sehen wir ein anderes Aussenwerk sich anlehnen. Es sind dies, so erfahren wir, die mit allen maschinellen Verbesserungen der Neuzeit ausgerüsteten mechanischen Hilfsbetriebe: Maschinen- und Reparaturwerkstätten, Giesserei, Schmiede, Schreinerei; Werkstätten der Kupferschmiede, Bleiöther, Spengler, der Küfer, der Zimmerleute und sonstigen Bauhandwerker. Dort werden die Apparate des Chemikers gebaut, die Constructionstheile für die Fabrikbauten hergerichtet, Kisten, Fässer und Büchsen für den Versandt der Waaren angefertigt. Alles unter der Leitung von Maschinen- und Bau-Ingenieuren, unterstützt durch einen Stab von Zeichnern und Constructeuren.

Es leuchtet uns ein, dass mit solchen Hilfsmitteln jedes neue Erzeugniss des Laboratoriums ungesäumt in den Fabrikbetrieb übergehen muss.

»Früher, in den ersten Jahren der Industrie« — sagt der Führer — »war dies ganz anders. Fast Alles musste von dem Chemiker selbst gefunden und dem Handwerker vorgezeichnet werden, die Apparate der damaligen chemischen Technik boten keine Vorbilder. Was man im Laboratorium in Kolben und Bechergläsern, am Rückflusskühler oder in Druckröhren dargestellt, in Porcellan- und Platinschalen abgedampft, im Silberkessel geschmolzen, mit Glasaufsätzen fractionirt oder im Extractionsapparate extrahirt hatte, bot oft unüberwindliche Schwierigkeiten für seine Ueberführung in den technischen Betrieb. In vielen Fällen musste man erst die Widerstandsfähigkeit der Metalle, der Emaille, der Thon-, Stein- und Holzgefässe, der Verdichtungs- und Verbindungsmittel gegen den Angriff der chemischen Agentien — oftmals gesteigert durch Druck und hohe Temperaturen — kennen lernen. Man musste die geeigneten Heiz- und Kühlvorrichtungen erproben, mechanische Rührwerke, Filter, Pumpen, Pressen, Trocken- und Zerkleinerungsapparate ersinnen. Ein Chemiker, der heute in die Technik eintritt, kann es sich z. B. nicht mehr vorstellen, dass das Nitriren und Sulfonyren in Gusseisen, die Anwendung guss- und schmiedeeiserner Kessel für die Kalischmelze erfunden werden musste, dass man anfänglich in mancher Fabrik das Benzol noch in Glas oder im Steintopf nitrirte, die Anthrachinonsulfosäuren in grossen gläsernen Kolben darstellte und ihre Salze dann im Silberkessel schmolz. Wie ganz anders heute! Nur selten noch bedarf es durchgreifend neuer Vorrichtungen. Fast für jede Operation des Chemikers stehen Apparate und Fabrikations-Anlagen ¹⁾ nach be-

¹⁾ Abbildungen von Apparaten und Anlagen (zum Theil schon veraltet) finden sich in den Werken von Girard und de Laire: *Traité des Dérivés de la Houille* etc. 1878, und Mühlh^äuser: *Die Technik der Rosanilinfarbstoffe*, 1889. Eine vollständige Technologie der Farbstoffbetriebe fehlt zur Zeit noch.

währten Vorbildern in Bereitschaft. Die Ingenieurkunst hat sich ihrer bemächtigt und die oft dilettantenhaften Constructionen des chemischen Technikers zu höchster mechanischer Vollendung ausgebildet, alles dauerhafter, billiger und leistungsfähiger als früher. Special-Werkstätten für den Bedarf der Farbstoff-Industrie sind entstanden; Hand in Hand damit ist die ökonomische Verwerthung der Brennstoffe, die Ausbildung des Dampfkessel-Betriebes, der Wasserversorgungs-, Beleuchtungs-, Canalisations- und Transport-Anlagen gegangen. Den Dampfmaschinen haben sich Dynamo-, Gaskraft- und Druckluft-Maschinen hinzugesellt. Durchwandert man heute die hellen, zweckmässig und gefällig angelegten, wohl ventilirten und mit geräuschlos arbeitender Transmission versehenen Fabrikräume, so begegnet man kaum noch dem platz- und zeitraubenden Filter der vergangenen Tage. Der beschleunigten Massenproduction der Jetztzeit hätte es nicht mehr genügen können. An seine Stelle ist das Vacuumfilter, die Centrifuge und, mehr noch, die bis zur Riesen-Dimension entwickelte Filterpresse¹⁾ mit ihren Auswaschvorrichtungen getreten. Im Colonnen-Apparate fractioniren wir bis zu jedem bestimmten Siedepunkte, destilliren schwer flüchtige Körper im Vacuum, sublimiren im Dampf- oder Luftstrom, erhitzen im Autoclaven, schmelzen im geschlossenen, mit mechanischem Rührwerk versehenen Druckkessel. Feste Massen zerkleinert der Desintegrator und die Kugelmühle, Flüssigkeiten hebt und rührt das Dampfstrahlgebläse, und auf die weitesten Entfernungen sendet sie die Druckluft. Hochgespannter und überhitzter Dampf, künstliches Eis und gekühlte Luft, Heiz- und Trocken-Apparate stehen für jeden Zweck zur Verfügung. Ueberall sehen wir die Mechanik fördernd und helfend eingreifen, und die Ausbildung und Anwendung ihrer Hilfsmittel hat die Entwicklung der Theerfarben-Industrie in hohem Grade beeinflusst.

Der Erfolg ganzer Fabrikationszweige lässt sich auf die Einführung geeigneter Apparate zurückführen. Auch hierin hat die deutsche Maschinentechnik Tüchtiges geleistet. Nicht mehr, wie früher, hat der Chemiker zum Constructions Brett zu greifen, heute kann er seine Aufmerksamkeit auf die chemischen Vorgänge in den Fabrikationsprocessen concentriren, und es genügt, wenn er mit den ihn unterstützenden Bau- und Maschinen-Ingenieuren in ihrer Sprache denken und sprechen kann.

»Und ist dazu«, — fragen wir, — »die Vorbildung auf der technischen Hochschule unerlässlich?«

»Man unterscheidet gegenwärtig« — so lautet die Antwort — »zwischen dem »Laboratoriums-« und dem »Betriebs-Chemiker«. Der Eine ersinnt die Verfahren und stellt ihre wissenschaftlichen Bedin-

¹⁾ Vergl. Chem. Ind. 1879, 83.

gungen fest. Der Andere führt sie in die Praxis ein, überwacht und verbessert ihren täglichen Betrieb. Beide Berufsthätigkeiten lassen sich nur selten heute noch vereinigen. Für beide ist eine das gesammte chemische Gebiet umfassende und bis zur selbstständigen Lösung chemischer Probleme gesteigerte, theoretische Vorbildung die Grundbedingung des späteren Erfolges, insbesondere für den Betriebs-Chemiker, der durch seine Berufspflichten leichter die Föhlung mit der Wissenschaft verliert. Diese Vorbildung kann man sich auf der Universität, wie auf der technischen Hochschule erwerben. Es hängt von dem Lehrer und seinem persönlichen Beispiele ab, ob der Chemiker zum Forscher erzogen wird. Auch die für Jeden erforderliche allgemeine Kenntniss der angewandten Chemie und ihrer Arbeits- und Untersuchungsmethoden lässt sich an beiden Lehrstätten erlangen. Aber der Betriebs-Chemiker — will er nicht, bei der immer mehr sich vollziehenden Arbeitstheilung, ein einseitiger Autodidakt in seiner späteren Praxis verbleiben — bedarf ausserdem einer Vorbildung in den mechanischen Fächern, wie sie bis jetzt nur die technische Hochschule bietet ¹⁾. Allerdings haben erfahrungsgemäss auch besonders praktisch veranlagte Jünger der wissenschaftlichen Hochschulen sich zu hervorragenden Betriebsleitern in der Farbstofftechnik herangebildet. Doch sind dies Ausnahmen, mit welchen sich schwer im Voraus rechnen lässt. Daher giebt man in der Regel dem wissenschaftlich und technisch vorgeschulten Chemiker den Vorzug bei der Anstellung im Betriebe.

Wir blicken weiter um uns. Klar unterscheiden wir nun eine grosse centrale Gruppe von Werkstätten, von der aus, nach vier verschiedenen Hauptrichtungen hin, sich langgestreckte Gebäudezüge abzweigen.

Drei derselben, sagt man uns, seien für die Darstellung der drei Hauptgruppen der Theerfarbstoffe bestimmt. Die eine, kenntlich an den ältesten Gebäuden, diene der seit 1857 in England und 1859 in Deutschland begonnenen Fabrikation der Anilinfarben, insbesondere des Fuchsins und seiner violetten, blauen und grünen Abkömmlinge und Verwandten, ferner der Resoreinfarbstoffe, der Safranine und Induline, des Methylenblau, des Auramin's und Rhodamin's und noch anderer, meistens basischer Farbstoffe und deren Sulfosäuren. Dies sei hauptsächlich das Reich des Benzols und seiner Derivate. Die zweite Reihe der Werkstätten — ihr Bau sei 1869 begonnen worden — beherberge die Industrie des »künstlichen Alizarins«. Dort erzeuge man die Farbstoffe des Krapps, ihre Derivate und Analogen,

¹⁾ Vergl. die Bestätigung dieser Bemerkungen in W. H. Perkin's »Presidential Adress« London Chem. Soc. 1884, 223. Ferner: Henry E. Armstrong, British Assoc. Aberdeen 1885; Adress to Chem. Section.

sowie andere, im Gemisch mit diesen oder in ähnlicher Weise verwendbare, beizenfärbende Farbstoffe, wie Baeyer's Gallein und Cerulein, das Naphtazarin von Roussin, das Galloflavin und das Alizarin-gelb. Hier finde insbesondere das Anthracen seine Verwendung.

Die dritte Anlage, mit den von Farbstaub röthlich schimmernden Dächern, sei die jüngste. Mit Ausnahme des schon 1864 gegründeten und 1876 mit dem Hinzutritt des Chrysoidin's erweiterten Bau des Phenylenbrauns, datire diese grosse Anlage vom Jahre 1877 her. Dort werde die Fabrikation der Azofarbstoffe und namentlich der Naphtolfarben betrieben. In den ausgedehnten Neubauten dieser Gruppe fabricire man seit 1884 die »substantiven« Azofarben, welche Baumwolle ohne Beizmittel färben. Dies sei das Hauptrevier des Naphtalins.

In die vierte Richtung erstrecken sich nun die Baulichkeiten der modernen antiseptischen, antineuralgischen und antipyretischen Heilmittel. Sie zweigen sich ab von dem Lagerhause der zuerst mit so segensreichem Erfolge benutzten Carbolsäure. An der Stelle, wo man kurze Zeit die Versuchsfabrikationen des Chinolins und der Skraup'schen Oxychinoline¹⁾ und ihrer wirksameren alkylirten Hydroderivate²⁾, des Kairolin's und des Kairins, betrieben hätte, erhebe sich der seit 1884 errichtete Bau des Knorr'schen Antipyrens³⁾. Weiter fabricire man dort das Thallin⁴⁾, das mit unvermutheten Eigenschaften ausgestattete Acetanilid oder Antifebrin, das Phenacetin⁵⁾, ferner Salicylsäurepräparate, Salole⁶⁾, geruchlose Ersatzmittel des Jodoforms und eine Reihe anderer, meist noch im klinischen Versuchsstadium befindlichen Medikamente, darunter auch die antiseptischen Pyoctanin-Farbstoffe⁷⁾ und das hungererregende Orexin⁸⁾.

Die grosse Centralgruppe aber, von welcher diese vier verschiedenen Fabrikationsrichtungen sich abzweigten, sei zugleich die wichtigste, gewissermaassen: das Herz der Betriebe. Dort würden aus den Destillationsproducten des Steinkohlentheers, im Vereine mit den Materialien der Hilfsindustriellen und den von der Wissenschaft und Praxis gelehrten synthetischen Methoden, die zahlreichen »Zwischenproducte« dargestellt, welche sich dann in jene vier Arterien ergössen, um durch Oxydations-, Reductions- und Condensationsprocesse

1) Skraup, Wiener Monatshefte 1882, 531, D. R.-P. 1881, No. 14976.

2) O. Fischer, diese Berichte 16, 719. Hoffmann und Koenigs, ebendaselbst 739.

3) Knorr, diese Berichte 17, 2037. D. R.-P. 1883 No. 26429.

4) Skraup, Wiener Monatshefte 1885, D. R.-P. 1884, Bad. Anil.-Sodaf. No. 30426.

5) Hinsberg und Kast, diese Berichte 20, 730 Ref.

6) Nencki, D. R.-P. 1886, No. 38973.

7) Stilling, Anilinfarbstoffe als Antiseptika, Strassburg 1890.

8) Paal und Busch, diese Berichte 22, 2685. D. R.-P. No. 51712.

der mannigfachsten Art ihre schliessliche Umformung in die End- und Handelsproducte zu erfahren. Die Gebäude am Ende dieser Gruppe enthielten die Lagerräume der aus den Theerdestillationen des In- und Auslandes eintreffenden Rohmaterialien und die Werkstätten für die in gewissen Fällen erforderliche Raffinirung der Handelsbenzole und des Anthracens. Naphtalin, Phenol und Kresol könne man heute in jedem gewünschten Grade der Reinheit von den deutschen Theerfabriken beziehen.

Weit ab wird uns noch, halb hinter explosions sicheren Erdwällen verborgen, eine Gruppe von niederen Fabrikbauten gewiesen. Dort fabricire man die Sprengmittel: Nitrokörper aller Art und insbesondere die Pikrinsäure und den Melinit¹⁾.

In noch weiterer Ferne sehen wir die stattliche Fabrik des Fahlberg'schen Saccharins²⁾, und — als letzte duftende Blüthe der Industrie — zeigt uns der Führer den isolirten Fabrikbau des Baur-schen künstlichen Moschus³⁾.

Wir sind jetzt orientirt und beschliessen, heute nur einen flüchtigen Einblick in das Gebiet der Roh- und Zwischenproducte und ihrer farbigen Derivate zu nehmen.

I.

An dem Eingange des Benzol-Lagerhauses sehen wir eine Tafel mit der Inschrift:

A. W. v. Hofmann. 1845.

August Kekulé. 1865.

»Was bedeutet das?« fragen wir.

»Eine Erinnerung an die Entdeckung des Benzols in den Destillaten des Steinkohlentheers durch Hofmann und an die Schöpfung der Benzoltheorie durch Kekulé.«

»Das Benzol war aber doch schon viel früher bekannt?«

»Gewiss. Aber seine Auffindung in den öligen Abscheidungen des comprimirten Leuchtgases durch Faraday und, mehr noch, seine Darstellung aus der Benzoësäure durch Mitscherlich und Peligot haben nur der Wissenschaft genützt. Erst Hofmann's Ueberführung des Steinkohlentheerbenzols in Anilin⁴⁾ lenkte den Blick der Industrie auf die Quelle der Theerfarben.«

¹⁾ Sir Fred. Abel, Chem. News 61, 148. »Prometheus« von O. N. Witt, 1892, 209.

²⁾ Fahlberg und List, Benzoësäuresulfid, D. R.-P. 1884, No. 35211; vergl. Stutzer: Das Fahlberg'sche Saccharin (Vieweg 1890) und Fahlberg, Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, 587.

³⁾ Baur, Trinitroisobutyltoluol, D. R.-P. 1888, No. 47599.

⁴⁾ Hofmann, Ann. d. Chem. 55, 201.

»Und ist diese Quelle unversiegbar? Wird sie nicht durch die Einführung des elektrischen Lichtes bedroht?«

»Wir hegen keine Befürchtungen«, lautet die Antwort. »Allerdings ist noch immer der Steinkohlentheer der Leuchtgasfabriken die Hauptquelle unserer Producte. Aber seine Erzeugung ist durch Glühlampe und Bogenlicht so wenig wie früher durch Paraffinöl und Petroleum in ihrer stetigen Zunahme beschränkt worden¹⁾. Im Gegentheil; das gesteigerte Lichtbedürfniss hat zu einem grösseren Gasconsum, zu einer Vermehrung und Verbesserung der Brennvorrichtungen, zu gasverzehrenden Regenerativlampen und Invertbrennern geführt. Mit dem Wachsthum der Städte und Fabriken hat die Gasproduction vorläufig noch Schritt halten müssen. Die Verwendung des Leuchtgases für Heizzwecke und Gasmotoren hat zugenommen. Das Wassergas ist ihm noch nicht gefährlich geworden. Auf alle Fälle stehen uns aber grosse, zum Theil schon benutzte Reserven zur Verfügung.«

»Und wo sind diese Reserven?«

»Zunächst im Kokssofenbetrieb²⁾. Die Erzeugung eines für hüttenmännische Zwecke geeigneten festen Kokes, unter gleichzeitiger Gewinnung eines dem Gastheer ebenbürtigen Steinkohlentheers und des für die Landwirtschaft, die Ammoniaksooda-Industrie und andere chemische Gewerbe unentbehrlichen Ammoniaks, sowie von Heizgasen, ist nach langjährigen Versuchen als eine gelöste technische Aufgabe zu betrachten. An die Stelle der primitiven, offenen Koksöfen mit ihren zur Nachtzeit rothlodernden Flammen, in denen die werthvollen Theerdestillate nutzlos verbrannten, sind in immer zunehmender Zahl geschlossene Destillationsöfen getreten, deren Sohle und Seitenwände durch die von der Condensation des Theers zurückkehrenden Gase, unter Zutritt von erhitzter Luft³⁾ nach dem Regeneratorprincipe von Siemens, auf möglichst hohe Temperaturen geheizt werden. Denn nur der bei hoher Temperatur erzeugte Kokssofentheer enthält die aromatischen Verbindungen des Gastheers; aus anderen Ofensystemen ohne Aussenheizung, mit kälterem Ofengange und theilweiser Ver-

¹⁾ Wright, Journ. Soc. Chem. Ind. 1888, 542.

²⁾ Ausser Lunge: »Steinkohlentheer«, vergl. besonders: Lürmann in »Stahl und Eisen« 1892, 186; Hüßener, ebendasselbst 1883, 397; Otto, ebendasselbst 1884, No. 7. Nach Lürmann waren in Deutschland Anfangs 1892 15726 Koksöfen mit einer Jahresproduction von etwa $7\frac{3}{4}$ Millionen Tonnen Koks im Betriebe und davon noch nicht 10 pCt. mit Einrichtungen zum Gewinn von Nebenerzeugnissen versehen. Der am meisten verbreitete »Hofmann-Otto-Ofen« erzeugt (je nach der Kohle) aus einer Tonne trockner Kohle 680 bis 760 kg Koks, 27.5—42.8 kg Theer und 8.5—12 kg Ammonsulfat.

³⁾ Die wegen ihrer billigen Anlage und guten Betriebsergebnisse neuerdings in Aufnahme kommenden Semet-Solvay-Oefen bedürfen keiner Regenerativ-Anlage.

brennung im Innern, werden, wie aus den Gichtgasen der Hohöfen mit Steinkohlenbetrieb und den Generatorgasen, meist unbrauchbare, überwiegend Paraffin und Hydrüre liefernde Theere, ähnlich dem Braunkohlentheere, erhalten¹⁾. Der allgemeinen Einführung dieser Kohlendestillation, welche an Umfang bei Weitem die Vergasung der Kohle im Leuchtgasbetriebe übertreffen würde, stehen nur die hohen Anlagekosten der Oefen und Condensationsapparate, sowie die Concurrenz der im Preise ausserordentlich schwankenden Gastheerproducte im Wege. Mit kaufmännischer Vorsicht, aber unaufhaltsam, vollzieht sich daher der Fortschritt in der Theer- und Ammoniakproduction der Koksöfen. Kein Theermangel ist mehr zu befürchten.

Eine weitere Quelle des Benzols ist das Gas selbst. Das Leuchtgas verdankt bekanntlich seine Leuchtkraft zum grössten Theil dem darin enthaltenen Benzol und dessen nächsten Homologen. Der Benzolgehalt des Gases ist auf mehr als das zwanzigfache der Benzol- ausbeute aus dem entsprechenden Theerquantum abgeschätzt worden. Schon 1863 versuchte John Leigh seine Gewinnung in der Form von Nitrobenzol für die Zwecke der Anilinfarbenindustrie. In dem städtischen Gaswerke von Salford bei Manchester leitete er Gas durch starke Salpetersäure und erhielt aus je 10000 Cubikfuss — dem Producte von 1 Tonne Cannelkohle — eine Gallone Benzol in seiner nitrirten Form, das 16fache der aus dem entsprechenden Theer damals erhältlichen Menge²⁾. Zu der Abscheidung des Benzols hatte John Leigh aber nicht den richtigen Weg eingeschlagen, das Nitrobenzol war unrein, und das Gas nicht mehr zum Leuchten verwendbar. Erst eine künstliche Preissteigerung des Benzols im Winter 1868 führte zu der Wiederaufnahme jener Versuche und — durch einen Zufall — zu der Beobachtung, dass man dem Leuchtgase durch indifferente Lösungsmittel das Benzol völlig entziehen und dann aus seinen Lösungen durch Destillation wieder abscheiden könne. Das Bekanntwerden dieser Thatsache³⁾ hatte die Sprengung des commer-

¹⁾ Watson Smith, Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, 495; 1885, 451; 1887, 583. Lunge und Schmid, Chem. Ind. 1887, 337; Lunge, Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, 580.

²⁾ Die damalige jährliche Gasproduction von Manchester betrug 800 Millionen Cubikfuss. John Leigh berechnete daraus die mögliche Benzolproduction von Manchester allein auf 80000 Gallonen jährlich. (Briefl. Mittheilung vom 4. April 1863). Irwin (Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, 93) schätzte später den Benzolgehalt in 10000 Cubikfuss Manchestergas auf drei Gallonen. Vergl. auch Davis, Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, 515 und John Leigh, Engl. Pat. 1863, No. 44.

³⁾ Engl. Pat. 1869, No. 488. »An improved method of obtaining Benzole and its Homologous Substances from Coal gas«, W. R. Lake [H. Caro, A. und C. Clemm, F. Engelhorn]. Die auf dem städtischen Gaswerk in

ciellen »Benzolringes« zur Folge, damit fiel aber auch vorläufig das technische Bedürfniss für weitere Versuche fort. Von praktischer Bedeutung wurde das »Auswaschen des benzolhaltigen Gases« erst dann, als in den letzten Jahren die Gewinnung von Theer und Ammoniak im Koksofenbetriebe immer mehr zum Durchbruche kam. Nun begann man auch die Koksofengase¹⁾ vor ihrer Verbrennung mit Schwerölen auszuwaschen und gewann auf diesem Wege, namentlich in Deutschland, erhebliche Mengen von Benzol. Aber die Rentabilität der erforderlichen Anlagen ist selbstverständlich von dem Marktpreise des Gastheerbenzols abhängig²⁾. In jedem Falle wirkt diese neue Quelle, im Verein mit der zunehmenden Erzeugung von Koksofentheer, als ein Sicherheitsventil gegen erneute Versuche zu künstlicher Preissteigerung. Viel eher als ein Mangel ist ab und zu eine Ueberproduction unserer wichtigsten Rohmaterialien zu besorgen. Zugleich wird die deutsche Industrie zusehends unabhängiger von dem Ausland³⁾.

Damit ist aber der Blick auf fernere Reserven noch nicht erschöpft, wengleich bei dieser Sachlage ihre Inanspruchnahme, wenigstens in Deutschland, auf unabsehbare Zeit hinausgerückt erscheint. Schon vor Jahren im Kleinen und Grossen angestellte Versuche haben die Möglichkeit gezeigt, aus hochsiedenden Braunkohlentheerölen, insbesondere aber aus kaukasischen Petroleumrückständen, durch Ueberhitzung⁴⁾ die wasserstoffärmeren Benzolkohlenwasserstoffe, sowie auch Naphtalin und Anthracen, in enormen Mengen zu gewinnen. Das Bedürfniss für die Nutzbarmachung dieser Versuche muss aber, wie gesagt, der Zukunft vorbehalten bleiben.⁵⁾

Mannheim im Grossen mit Schwerbenzol als Waschmittel durchgeführten Versuche ergaben keine Abnahme der Leuchtkraft des Gases. Dasselbe hatte sich unter Abgabe seines Benzols u. s. w. (18—20 pCt. des Absorptionsmittels, daraus abdestillirbar unter 130°) auf Kosten des Schwerbenzols (Sdp. 130 bis 160°) von Neuem carburirt. Das Verfahren ist irrthümlicher Weise dem darüber berichtenden Meunier zugeschrieben worden. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, 500). Vergl. Irwin, Soc. Chem. Ind. 1887, 93; Levinstein ebend. 1883, 217.

1) Simon-Carvès, Engl. Pat. 1884, No. 15920.

2) Ein Marktpreis von 2 sh 6 d per Gallone wird als unterste Rentabilitätsgrenze in Deutschland bezeichnet. Chem. Ind. 1892, 147.

3) Das Benzol aus sämtlichen deutschen Koksöfengasen würde den gegenwärtigen inländischen Bedarf decken. (Chem. Ind. 1892, 147). Vorläufig zeigt die Einfuhr von leichten Steinkohlentheerölen noch keine erhebliche Abnahme (l. c. 146). Dies erklärt sich durch die Zunahme des Consums.

4) Vergl. Liebermann und Krämer, Verhdl. Verein für Gewerbeleiss 1882.

5) Nach frdl. Privatmittheilungen des Hrn. Hugo Erdmann beschäftigte man sich zur Zeit seines Aufenthaltes in Baku (Frühjahr 1891) von Neuem mit dieser Frage. Eine Versuchsfabrik soll dort von Rothschild errichtet worden sein.

Auch die in England erfolgte, nicht hüttenmännische »Carbonisirung« von minderwerthiger Kohle oder Kohlenabfall im Retortenbetrieb¹⁾ und in der Nähe der Kohlenzechen zum Hauptzweck der Gewinnung von Theer, Ammoniak und Benzol, unter bestmöglicher Verwerthung der Nebenproducte: Kokesrückstand und ausgewaschene Gase, dürfte angesichts der zunehmenden Entwicklung der Kokesofenindustrie und des rückgehenden Benzolpreises nur noch als eine weitere Reserve für den unwahrscheinlichen Nothfall anzusprechen sein. Die anfänglich erwartete Ausdehnung hat diese Industrie nicht gewinnen können.

Auf unsere Frage nach dem gegenwärtigen Umfange der Benzolproduction vernehmen wir, dass 1890 England und Schottland noch etwa $\frac{2}{3}$ der Gesamtmenge geliefert hätten. In den dortigen grösseren Gaswerken seien durch Vergasung von rund 10 Millionen tons Steinkohle etwa 500 000 tons Gastheer, das Fünffache der deutschen Jahresproduction, erzeugt, davon aber höchstens 93 — 95 pCt. destillirt worden. Den Rest habe man unter den Retorten verbrannt oder für andere Zwecke: zum Anstrich, zur Fabrikation von Dachpappe u. s. w. verwendet. Die Production von Handelsbenzolen und Toluol aus Gastheer liesse sich bei der Annahme einer Durchschnittsausbeute von 1.5 pCt. auf etwa $7\frac{1}{2}$ Millionen Kilogramm für England, auf $1\frac{1}{2}$ Millionen Kilogramm für Deutschland und auf die gleiche Menge für Frankreich, Belgien, Holland und Oesterreich abschätzen. Dazu kämen noch über 1 Million Kilo aus den englischen Carbonisirungswerken und bereits rund 2 Millionen Kilo aus den deutschen Kokereien oder »Kohlestillationen«, so dass die deutsche Production aus Gastheer und Kokesofenbetrieb schon auf $3\frac{1}{2}$ Millionen Kilo oder auf über $\frac{1}{4}$ der Gesamtterzeugung und auf $\frac{4}{10}$ der englischen Benzolproduction gestiegen sei. Deutschland sei daher noch von England abhängig, die Einfuhr habe 1890 noch über $7\frac{1}{2}$ Millionen Kilo im abgeschätzten Werthe von $6\frac{1}{2}$ Millionen Mark betragen, dieses Verhältniss müsse sich aber durch die fortschreitende Gewinnung von Benzol aus den deutschen Kokereien allmählich ändern.

Ueber den Gesamthandelswerth der aus den Theerdestillaten jährlich erzeugten Zwischenproducte, Farbstoffe, Arzneimittel u. s. w. hören wir, dass dieser sich einer genaueren oder auch nur annähernden Schätzung entziehe. Die Aus- und Einfuhrstatistik der Productions- und Consumtionsländer gewähre keinen genügenden Anhalt.

¹⁾ Hardmann, Engl. Pat. 1882, No. 4312; Davis, Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, 522. Der Betrieb dieser Carbonisirungswerke ist nur noch in der Hand der Kohlenbergwerksbesitzer rentabel. Im vorigen Jahre wurden 354 000 Gallonen von 90 proc. Benzol erzeugt. Aus einer Staubkohle zu 10^a per ton erhielt man $1\frac{1}{4}$ Gallon ohne und $2\frac{1}{4}$ Gallon mit Abkühlung bei der Absorption. (Frdl. Privatmitth. von Hrn. George E. Davis.)

Der Verbrauch im Productionslande lasse sich nicht ermitteln. Die Aus- und Einfuhrziffern berechnen sich unter Annahme von Schätzungswerthen aus Gewichtsmengen verschiedenartigster, trockener, feuchter, reiner und gemischter Products. Man könne annehmen, dass der Gesamtwertth etwa 90—100 Millionen Mark betrage, und davon etwa $\frac{2}{3}$ auf die deutsche Production entfalle. Zunächst käme die Schweiz, dann England und Frankreich.

Bei dem Eintritt in den Raffinirungsbau der rohen Handelsbenzole sehen wir in langer Reihe die uns von der Spiritusdestillation her wohlbekannten, mächtigen Colonnen-Apparate von Savalle¹⁾.

»Die Trennung des Benzols und seiner Homologen« — bemerkt der Führer — »beruht auch, wie die Rectification des Rohspiritus, auf dem Princip der Dephlegmation. Charles Mansfield²⁾, der geniale Schüler Hofmann's, der zuerst auf Anregung seines Lehrers die systematische Trennung der leichten Steinkohlentheernaphta unternahm, und dem wir die erste genauere Kenntniss ihrer Bestandtheile verdanken, hatte dieses Princip bereits angewendet und auch zuerst den Spiritusapparat in Vorschlag gebracht. In der frühesten Zeit der Anilinfarbstoff-Industrie blieben seine Resultate aber grösstentheils unbeachtet. Man lieferte den Anilinfabriken mangelhaft gereinigte Benzole von willkürlichen Siedepunktsgrenzen, die einen zogen »hochsiedendes«, die andern »niedersiedendes« Benzol für »französisches« oder »englisches« Anilin vor. Fand man auch in der Praxis beträchtliche Unterschiede in der Ausbeute und Qualität der aus solchen Quellen stammenden Farbstoffe, so blieb doch deren Ursache verborgen. Des empirischen Umhertastens und Vermuthens war kein Ende. Da griff plötzlich die Wissenschaft helfend und klärend ein. Eine überraschende Entdeckung wies die Technik auf den schon von Mansfield betretenen Weg.«

Auf unsere Frage nach dieser Entdeckung hören wir: Hofmann fand im Juni 1863, im Verlauf einer Untersuchung über die Isomerie der von ihm entdeckten Phenylendiamine³⁾, dass völlig reines, aus Isatin, Benzoësäurebenzol und reinem Steinkohlentheerbenzol dargestelltes Anilin sich nicht zu Anilinroth oxydiren liess⁴⁾.

¹⁾ Abbildung des Savalle'schen Apparates, vergl. Bolley's Technologie (Rich. Meyer), V. 4, S. 541.

²⁾ Mansfield, Chem. Soc. Quart. Journ. I, 244 (1848); Ann. d. Chem. 69, 162; Hofmann, diese Berichte 4, 162. Abbildung des Apparates von Mansfield, siehe Roscoe-Schorlemmer, Lehrbuch IV, 59. Ueber Mansfield's Resultate vergl. Warren, Chem. News 12, 279 und 97 Anmerkung.

³⁾ Hofmann, Proc. Roy. Soc. (1863) 12, 639.

⁴⁾ Hofmann, Proc. Roy. Soc. (2. Juni 1863) 12, 645.

Zur Lösung dieses Räthsels vereinigten sich nun Wissenschaft und Praxis. Es war dies eine ihrer frühesten Allianzen. Edward Chambers Nicholson, der Chef der damals hochberühmten Lóndoner Farbwerke von Simpson, Maule & Nicholson, ein früherer Schüler und Assistent Hofmann's, war bereits auf empirischem Wege zu der Ansicht gelangt, dass Anilin überhaupt nicht das wirk-same Agens in der Anilinrothbildung sei. Sofort sandte er seinem Lehrer eine Gallone reinen, constant bei 182° siedenden Anilins aus Steinkohlentheerbenzol. Dieses lieferte in der That kein Anilinroth. Der Sendung war aber auch eine Reihe von Handelsanilinen beigefügt, siedend von 182—220°. Aus letzteren konnte Anilinroth reichlich erzeugt werden, und hieraus schloss nun Hofmann: »dass offenbar das Handelsanilin eine vom normalen Anilin verschiedene Base enthalten müsse, deren Mitwirkung für die Entstehung des Anilinroths unentbehrlich sei.« Welches war aber diese Base? Bezeichnend für die damaligen Anschauungen — kurz vor dem Erscheinen der Kekulé'schen Benzoltheorie — ist jetzt der weitere Ideen-gang des Forschers: »Ist diese Base etwa ein isomeres Anilin, ein Derivat des isomeren Benzols, des Parabenzols von Church? Oder ist sie eine dem Anilin analoge oder homologe Base?« Zum ersten Male sehen wir hier in der Farbstofftechnik die später so bedeutungs-vollen Fragen der Homologie, der Isomerie und Analogie in den Vordergrund des praktischen Interesses treten.

Die Abscheidung dieser räthselhaften Base aus den Handels-anilinen oder die methodische Trennung der Kohlenwasserstoffe, von denen diese Basengemische herkommen, ist aber — wie Hofmann¹⁾ in seiner denkwürdigen Abhandlung weiter berichtet — aussichtslos, wenn man die Operation nicht im Grossen ausführt. Daher greift er zu dem synthetischen Versuch; in seinen Händen erwachen die Resultate seiner früheren theoretischen Forschungen, die Homologen des Anilins — »von denen er glücklicher Weise noch einige Präparate besitzt« — zu neuem Leben. Die Gegenwart derselben im Handels-anilin konnte kaum bezweifelt werden, hatte doch auch Nicholson schon das Toluidin als die wahre Quelle des Anilinroths angesprochen. »Die Praxis ist oftmals weit der Theorie voraus«, — bemerkt Hof-mann²⁾. So kommt dann zuerst das von ihm mit Muspratt³⁾ schon 18 Jahre früher aus Tolubalsam erhaltene, starre Toluidin an die Reihe. Ein neues Räthsel! Auch dieses erzeugt kein Anilinroth. Jetzt aber lichtet ein glücklicher Versuch das Dunkel: Eine Mischung von reinem Anilin und Toluidin wird mit Zinnchlorid, Quecksilber-

¹⁾ Hofmann, Proc. Roy. Soc. (9. Juni 1863) 12, 647.

²⁾ In seiner ersten Mittheilung loc. cit. 646.

³⁾ Muspratt und Hofmann, Ann. d. Chem. (1845) 54, 1.

chlorid oder Arsensäure erhitzt, und in allen Fällen entsteht ein prachtvolles Roth von der intensivsten Färbekraft, — unser heutiges Parosanilin. Aus dem Handelsanilin lässt sich dann in der That auch das Toluidin in beträchtlicher Menge abscheiden. Ihre volle Tragweite erhält diese überraschende Beobachtung aber erst durch ihre Verknüpfung mit der ein Jahr zuvor von Hofmann¹⁾ festgestellten Formel des Rosanilins: $C_{20}H_{19}N_3, H_2O$. Jetzt gewinnen diese bis dahin unerklärlichen 20 Kohlenstoffatome ihre erste folgenreiche Bedeutung. Sie lösen sich auf in die Summe $6 + 14, : 1$ Molekül Benzol und 2 Moleküle Toluol.

Damit war der Industrie nicht nur die Genesis des Anilinroths, sondern viel mehr noch der Weg zur rationellen Benutzung des Benzols und seiner Homologen für alle gegenwärtigen und zukünftigen Farbstoffzwecke aufgeschlossen. Man musste zunächst die Rohmaterialien trennen und die Bedeutung ihrer einzelnen Bestandtheile und ihrer Mischungen nach bestimmten molekularen Verhältnissen für jeden gegebenen Fall durch den Versuch ermitteln. Von solchen Versuchen konnte man dann einen Einblick in die Wirkungsweise der Handelsorten erwarten. Es liess sich ferner voraussehen, dass man auf diesem Wege zu einheitlichen Farbstoffen von bestimmtem Gebrauchswerthe gelangen würde. Solche Farbstoffe mussten dann der Analyse und der Constitutionsbestimmung einen sicheren Anhalt gewähren. Von reinen Materialien ausgehend, das Ziel eines einheitlichen Farbstoffes von genau erkannter Formel vor Augen, konnte man schliesslich an die Aufstellung synthetischer Bildungsgleichungen denken. Damit musste aber die rohe Empirie sich zur zielbewussten, von der Wissenschaft durchleuchteten Arbeit gestalten.

So griff man wieder auf die Forschungen Mansfield's zurück, denen das Leben dieses jugendlichen Pioniers zum Opfer gefallen war²⁾. Auch die Industrie hat ihre Märtyrer! Kurz vor Hofmann's Veröffentlichung hatte Coupier³⁾ die systematische Trennung des Benzols und seiner Homologen bereits in industriellem Maassstabe unternommen, um »die bis dahin im Handel unbekanntenen reinen Kohlenwasserstoffe und deren reine Derivate, insbesondere reines Anilin und

¹⁾ Hofmann, Proc. Roy. Soc. 12 (20. Februar 1862), 6.

²⁾ Der Benzol-Brand, durch welchen Mansfield (1856) verunglückte, fand in seinem Privatlaboratorium in London und nicht im College of Chemistry statt. Hofmann hatte die Ausführung grösserer Versuche daselbst für zu gefährlich gehalten. (Privatmittheilung von Hofmann.)

³⁾ Jean Théodore Coupier, Fr. Brevet No. 58085 vom 4. April 1863. Der darin beschriebene Apparat zeigt die Combination einer Dampfdestillirblase mit der Rectificationscolonne und einem Systeme von Rückflusscondensatoren mit Bädern von constanter Temperatur. Coupier's unvollkommener Apparat ist erst 1868 in Deutschland zu versuchsweiser Anwendung gelangt.

Toluidin« für den Gebrauch der Farbstofftechnik darzustellen. Aber erst mit dem neuen Einblick in die Bildungsweise des Anilinroths regte sich das technische Bedürfniss nach Versuchen mit einheitlichen Materialien. In allen Fabriken begann man nun zu fractioniren und zu trennen, bestimmte die richtigen Siedepunktsgrenzen der sich als geeignet erweisenden Gemische, ging dann auf den Theerdestillateur und Anilinfabrikanten zurück und nöthigte sie, sich bestimmten Vorschriften zu fügen. Schärfer als zuvor fixirte man die Begriffe von »30er, 50er und 90er Benzol«, solches, von dem 30, 50 und 90 Volumprocente bei der Probedestillation bis 100^o übergehen. Aus den fast unmittelbar folgenden, nicht minder überraschenden Aufschlüssen Hofmann's über die Natur und Bildungsweise des Anilinblaus¹⁾ und Toluidinblaus²⁾ wurde man sich der Bedeutung des reinen Anilins für die Phenylirung des Rosanilins bewusst und unterschied nun klar zwischen »Anilin für Blau« und »Anilin für Roth«.

Konnten in der Folgezeit noch für alte Gebrauchszwecke, insbesondere für das Fuchsin, die ungetrennten Gemische in Verwendung sich erhalten, so mehrte sich doch mit der zunehmenden Zahl synthetisch erzeugter Farbstoffe der Bedarf an reinem Benzol, Toluol und schliesslich Xylol. Während das erstere für die zahlreichen Synthesen mittelst Dimethylanilin und dessen Nitrosoderivate, für die Fabricationen des Resorcins, des Diphenylamins, des Benzidins, für die Erzeugung des Indulins und anderer Farbstoffe zur klar erkannten Grundlage wurde, verlangte man reines Toluol für die synthetischen Verwendungen von Benzyl- und Benzalchlorid, von Bittermandelöl und Benzotrichlorid, für die Darstellungen von Nitrotoluol, Ortho- und Paratoluidin; und als die Zeit der Naphtolfarben kam, stellte sich auch die Nachfrage nach reinem Xylol und den Xylidinen ein. Die höheren, noch schwerer isolir- und nitrirbaren Homologen belies man nach wie vor in der »Auflösungsnaphta«, zumal als durch Hofmann's Methode der »Atomwanderung im Molekül« ein synthetischer Weg zur Erzeugung des Cumidins und anderer Anilin-Homologen gegeben wurde.

In dieser fortschreitenden Bewegung von den anfänglich unvollkommen getrennten und gereinigten Theerdestillaten bis zu den einheitlichen und thiophenfreien Materialien, aus welchen die Technik heute ihre synthetischen Gebilde formt, sehen wir zuerst die charakteristische Wechselwirkung zwischen Theorie und Praxis uns entgegentreten, welcher die Theerfarben-Industrie ihre beispiellos schnelle Entwicklung verdankt. Nach dem Vorgange von Hofmann und Nicholson gehen in der Folgezeit die Führer der Wissenschaft und der Technik Hand in Hand mit einander. Bereitwillig stellen

¹⁾ Hofmann, Proc. Roy. Soc. (1863) 13, 9.

²⁾ Hofmann, Proc. Roy. Soc. (1864) 13, 435.

die Fabriken ihre im Grossen gewonnenen Producte und Nebenproducte, ihre Beobachtungen und Erfahrungen der wissenschaftlichen Forschung zur Verfügung. Daraus erwachsen der Industrie neue Materialien und Arbeitsmethoden, praktisch verwertbare Aufschlüsse über das Wesen ihrer Producte und Verfahren. Und als die Kekulé'sche Benzoltheorie in das Leben tritt, findet sie den Boden für ihren Auf- und Ausbau vorbereitet. Im ferneren Verlauf der Wanderung werden wir diese fruchtbringende Wechselwirkung an geeigneten Beispielen näher kennen lernen. Hier sei nur dankbar des fördernden Einflusses gedacht, welchen — ausser den grundlegenden Arbeiten Mansfield's — insbesondere die späteren Forschungen von Warren, Fittig, Beilstein und Jacobsen über die Homologen des Benzols, sowie die Untersuchungen von Victor Meyer über die Thiophengruppe auf die Kenntniss der Eigenschaften und auf die Ausbildung der Darstellungsmethoden unserer wichtigsten Ausgangsmaterialien ausgeübt haben.

In den sich an den Benzolbau anschliessenden Lagerräumen und Raffinierungs-Werkstätten des Anthracens¹⁾ tritt uns die gewaltige Bedeutung dieses erst seit 1869 zugänglich gewordenen Rohmaterials sichtbar entgegen. Wir hören, dass man noch beim Beginn der Industrie des künstlichen Alizarins darüber im Zweifel sein konnte, ob das bis dahin nur der Wissenschaft bekannte, von Dumas und Laurent, Anderson und Fritzsche kaum nothdürftig erforschte Anthracen, Paranaftalin oder Photen, sich in genügender Menge aus dem Steinkohlentheer gewinnen lassen würde, um einen erfolgreichen Kampf mit der Cultur der Krapppflanze aufzunehmen. Handelte es sich doch um die Verdrängung eines Naturproductes, dessen jährliche Erzeugung damals auf 70 000 t im Werthe von 60 bis 70 Millionen \mathcal{M} , dessen Verbrauch allein in Grossbritannien auf 20 Millionen \mathcal{M} im Jahre beziffert wurde. Rechnete man auch nur mit einem Gehalte von 1 pCt. des reinen Farbstoffes in der Krappwurzel, so musste man doch, bei der soweit hinter der theoretischen Ausbeute zurückbleibenden Erstlingsproduction des künstlichen Alizarins, sich der Möglichkeit einer nach Tausenden von Tonnen zählenden Erzeugung des Anthracens im Voraus vergewissern.

Da fiel denn der Farbstofftechnik die Aufgabe zu, in den Theerfabriken die Quellen des neuen Rohmaterials aufzusuchen, dem Theerdestillateur die Natur und die Verarbeitung der bis dahin kaum für Schmierzwecke verwerteten, halbfesten »Grünöle« zu lehren, die Weiterdestillation des Theers bis zum Hartpeche anzuregen, Trennungs-

¹⁾ Ueber die Beschreibung der im Wesentlichen unverändert gebliebenen Fabrikation vergl. die oben (S. 957) erwähnten Vorträge von W. H. Perkin und Ivan Levinstein.

und Reinigungsmethoden für das von seinen flüssigen Begleitern, den »Anthracenölen«, mechanisch getrennte und noch mit Phenanthren, Carbazolen und Acridin beladene »Rohanthracen« zu ermitteln und schliesslich eine zuverlässige analytische Methode für dessen Gehaltsbestimmung festzustellen. Erst als die vortreffliche »Anthrachinon-Analyse«¹⁾ zur gemeinsamen Anerkennung der Producenten und Consumenten gelangt war, gewann nicht nur die Industrie des Anthracens, sondern auch die der Anthrachinonfarbstoffe ihre gesicherte Grundlage.

Die Auffindung ähnlich scharfer Methoden zur Werthbestimmung ihrer Materialien blieb seitdem ein mehr oder minder erreichtes Ziel der Farbstofftechnik.

An der Hand dieser Analyse zeigte es sich nun bald, dass jede Befürchtung wegen eines etwa eintretenden Anthracenmangels haltlos war. Wurden solche Befürchtungen auch ab und zu von den Producenten künstlich erregt, so konnten sie doch nicht Stand halten. Die sich steigernde Nachfrage musste naturgemäss zu einer möglichst vollständigen Gewinnung des werthvollen Anthracens aus den werthlosen Theerölen führen. Bei einem Gehalte des Theers von etwa 0.4 pCt. an Reinanthracen mussten die sich hieraus berechnenden Mengen dem weitgehendsten Bedarfe der Alizarin-Industrie genügen. Und so ist es auch gekommen. Ohne dass jemals Anthracenmangel eintrat, ist der natürliche von dem künstlichen Farbstoff nicht nur verdrängt, sondern auch hinsichtlich seines Verbrauchs bei Weitem überholt worden. In ungeahnter Weise steigerte sich die Anwendung des künstlichen Alizarins. Schon 1885 betrug sein jährlicher Verbrauch allein in Grossbritannien nahezu das Dreifache der vor 1870 dort verbrauchten Krappfarbstoffe von gleicher Färbekraft²⁾. Und seitdem ist dieser Consum noch überall stetig gestiegen und eine Zahl neuer Anthracenderivate hat sich den früheren hinzugesellt. Dennoch findet nur ein Theil des aus dem Theer erhältlichen Anthracens Verwendung in der Farbstoffindustrie, während mit der unaufhaltsam fortschreitenden Gewinnung des Theers in dem Koksofenbetrieb fortwährend neue Quellen sich eröffnen. Gegenwärtig liefert England noch die Hauptmenge des in überwiegendem Maasse von den deutschen

¹⁾ Luck, diese Berichte 6, 1347. [Meister, Lucius & Brüning.]

²⁾ In einem Berichte über »Alizarine« für die International Inventions Exhibition 1885, schätzte S. B. Boulton den jährlichen Verbrauch von 20procentigem Alizarin in Grossbritannien auf 3400 t im Verkaufswerthe von 456960 Lstrl. und im Farbwerthe gleich 61200 t Krapp. Diese Krappmenge würde vor 1870 einen Importwerth von 2,907 000 Lstrl. gehabt haben, Daraus berechnete sich eine durch das künstliche Alizarin herbeigeführte Ersparniss von 2,450040 Lstrl. für England.

Alizarin-Werken consumirten Anthracens¹⁾. Weder in der Schweiz, noch in Frankreich oder Oesterreich hat sich die Alizarin-Industrie behaupten können, und in England hat sie innerhalb des letzten Jahrzehnts nach hartem Concurrenzkampf wieder an Terrain verloren. Eine Folge des einmal von der deutschen Technik erreichten Vorsprungs.

Man erläutert uns ferner die Reinigungsprocesse des Anthracens, die, je nach dessen Verarbeitung zu Anthrachinon oder Dichloranthracen, in einer mehr oder minder vollständigen Extraction seiner leichter löslichen Begleiter im Rohanthracen durch Auflösungs- oder Petroleumnaphta und in schliesslicher Sublimation, oder zuvor noch in der Behandlung mit schmelzendem Kalihydrat zur Bindung des Carbazols, bestehen. Diese Verfahren habe die Technik frühzeitig aufgefunden und mittelst der Anthrachinonanalyse festgestellt. Auch in der Abscheidung der Begleiter des Anthracens sei sie der Wissenschaft vorangeeilt. Bald aber hätten Theorie und Praxis, oft in gemeinsamer Forschung²⁾ ihrer Vertreter, das nunmehr leicht zugänglich gewordene Gebiet der hochsiedenden Theerdestillate in Angriff genommen, sodass innerhalb der letzten zwei Jahrzehnte — namentlich durch die Arbeiten von Graebe und Liebermann, sowie von Baeyer, Perkin und Fittig, Behr und van Dorp, Bernthsen und Bamberger und anderer Forscher — eine umfassende Kenntniss nicht nur des Anthracens und seiner Derivate, sondern auch der Acridin- und Carbazol-Gruppe, des Methylantracens und Phenanthrens, des Acenaphtens, Fluorens, Pyrens und Chrysens, zum Theil auch ein Einblick in deren synthetische Bildungsweisen aus Benzol- oder Naphtalin-Derivaten und — weit über die früheren Versuche von Berthelot hinaus — in die pyrogene Entstehung der Theerdestillate erlangt worden sei. Allerdings sei die praktische Verwerthung dieser Kenntnisse bis jetzt hauptsächlich auf die Industrie der Anthrachinonfarbstoffe beschränkt geblieben. Aus Carbazol habe man erst in neuerer Zeit einen brauchbaren, gelben Farbstoff erzeugt, Acridin sei nur indirect als Muttersubstanz einer synthetischen Farbstoffgruppe von Bedeutung geworden, Phenanthrenchinon und Diphenensäure hätten so wenig wie Anthrol, Anthramin oder Diamidofluoren die in sie gesetzten Erwartungen erfüllt, und aus den Reihen der anderen genannten festen Kohlenwasserstoffe sei bisher kein Derivat zu versuchsweiser

¹⁾ Noch heute annähernd richtige Angaben über die Jahresproduction von Anthracen finden sich in Schultz, *Chemie des Steinkohlentheers* II, 597. 1890 wurden nach Deutschland 6000 t Rohanthracen (gleich 1800 t Reinanthracen) im Werthe von $4\frac{3}{4}$ Millionen \mathcal{M} importirt. Die deutsche Production betrug etwa 400 t Reinanthracen. Dafür wurden von Deutschland Anthracenfarbstoffe im Werthe von $12\frac{1}{2}$ Millionen \mathcal{M} ausgeführt.

²⁾ Graebe und Glaser, (Carbazol) *Ann. d. Chem.* 163, 344; Graebe und Caro (Acridin) *Ann. d. Chem.* 158, 265.

Anwendung gekommen. Es stehe daher hier noch ein weites Feld für die fernere Entwicklung der Theerfarben-Industrie in Bereitschaft.

Wir treten nun in die Lagerhalle des Rein-Naphtalins und vernehmen, dass dieses in mehr als der zehnfachen Menge des Anthracens im Theere vorhandene und daraus im reinen Zustande so leicht abscheidbare Rohmaterial doch erst in den letzten 16 Jahren zu grossindustrieller Bedeutung gelangt sei. Vordem habe es nur eine spärliche Verwendung zur Darstellung des Dinitronaphtols und des Magdalaroths gefunden. In entsprechend kleinem Umfange habe man dazu α -Naphtylamin und für ersteres auch α -Naphtol erzeugt. Chloroxynaphtalinsäure und Phtalsäure seien nur in das Versuchsstadium getreten, Roussin's »künstliches Alizarin« habe sich als anfänglich unverwerthbares Naphtazarin herausgestellt. Lange Zeit sei das Naphtalin mit dem Vorurtheil der Werthlosigkeit behaftet gewesen, da alle Versuche zur Uebertragung der Anilinfarbenprocesse auf das Naphtylamin nur zu unschönen und unechten Farbkörpern geführt hätten. Erst seit der Entdeckung der Phtaleine und dem Eintritte des β -Naphtols in die Technik der Azofarben sei das Vorurtheil gefallen, und mit der zunehmenden, wissenschaftlichen Erforschung des Naphtalin-Gebietes, der technischen Synthese des β -Naphtylamins und seiner secundären Basen, der Erzeugung zahlreicher Sulfosäuren der isomeren Naphtole, Naphtylamine, Amidonaphtole und Dioxynaphtaline, der Auffindung von Phosgenfarben der Benzol- und Naphtaliureihe, sowie der Rosinduline und des Naphtolgelb S, der schliesslichen Nutzbarmachung des Naphtazarins durch Anwendung der modernen Chrombeizen u. s. w., seien in steigender Zahl Naphtalinfarbstoffe der Industrie zugeführt worden, wetteifernd an Schönheit mit denen des Anilins oder an Echtheit mit denen der Anthrachinon-Gruppe. Zugleich wohlfeil und von einfacher Darstellungsweise. So habe man immer mehr das Naphtalin als eine Hauptquelle gerade derjenigen Theerfarben erkannt, welche dazu berufen seien, die noch vorhandenen billigen Farbhölzer und manche der früheren Anilinfarbstoffe zu verdrängen. Auch die Sprengtechnik habe sich wiederholt der nitrirten Naphtaline bemächtigt.

»Auf diesem Gebiete der modernen Sprengmittel« — sagt der Führer, als wir nun noch einen Blick auf die Vorräthe der reinen Carbonsäure werfen — »findet aber überwiegend das Phenol in Form der Pikrinsäure Verwendung. Vor einigen Jahren konnte kaum dem plötzlich auftretenden Bedarf genügt werden, und man griff vorübergehend zu seiner Erzeugung aus dem Benzol. Denn auch die Antiseptik und die Industrie der Salicylsäure und ihrer Präparate verbrauchen bekanntlich enorme Mengen. Die gesteigerte Nachfrage hat aber, namentlich in Deutschland eine schnell erhöhte Abscheidung

des Phenols aus der rohen Carbolsäure zur Folge gehabt, und schätze man sein durchschnittliches Vorkommen im Theer auch nur auf etwa 1.5 pCt., so dürfte kein fernerer Mangel mehr zu besorgen sein. Zugleich hat sich auch die industrielle Abscheidung der Kresole entwickelt. In der Farbstofftechnik dient das Phenol als Ausgangsmaterial einer Reihe werthvoller Azofarbstoffe, Abkömmlinge des Anisols und Phenetols, Dianisidins und Aethoxybenzidins, sowie vornehmlich der Salicylsäure. Als Ersatz für die letztere ist auch die homologe *o*-Kresotinsäure neuerdings in Aufnahme gekommen. Dagegen haben bessere, gelbe und rothe Farbstoffe den ehemals ausgedehnten Gebrauch der ältesten, farbigen Phenolderivate, der Pikrinsäure und des Corallins, der Kolbe und Schmitt'schen Rosolsäure, erheblich eingeschränkt.

»War nicht« — so fragen wir — »die Rosolsäure der älteste künstliche Farbstoff? Gebührt nicht das Verdienst ihrer Entdeckung und damit der Begründung der Theerfarben-Industrie unserm genialen Landsmanne Runge? Hat nicht dieser Forscher schon 1834 bei seinen ersten bahnbrechenden Untersuchungen ¹⁾ über die Destillationsproducte des Steinkohlentheers zugleich mit Anilin, Carbolsäure und Chinolin auch die prächtigen Farblacke der Rosolsäure aufgefunden?

»Vom wissenschaftlichen Standpunkte aus« — lautet die Antwort — »ist allerdings die Entdeckung dieser Körper im Steinkohlentheer unvergänglich mit Runge's Namen verknüpft. Auf diese Entdeckung führt aber die Industrie der Theerfarben ihre Begründung nicht zurück. In der Technik entscheidet nur die Nutzbarmachung des wissenschaftlichen Fundes für das gewerbliche Leben. Runge hatte die Rosolsäure entdeckt und sogar ihre Farbstoffnatur erkannt, es fehlte aber noch das dritte, entscheidende Moment: die gewerbliche Verwerthung. Wohl dachte der Entdecker daran, aber sie erfolgte nicht. Sie hätte auch nicht erfolgen können, so wenig wie die Verwerthung der von ihm in zahlreicher Menge beobachteten Farbstoffreactionen des Anilins, das er ja deshalb Blauöl, »Kyanol« benannte. Weder das in spärlichster Menge aus den Basengemischen des Theers abscheidbare Kyanol, noch die einem dunklen Nebenprocesse entstammende Rosolsäure hätte die Grundlage für eine Industrie werden können. Runge's Entdeckung kam vor ihrer Zeit, noch fehlte das Steinkohlentheer-Benzol und die technische Erzeugungsmethode des Anilins. Seine erste, nur qualitative Erforschung der Theerfarbendestillate war aber das Saatkorn für die spätere Ernte, und als dann auf dieses der wärmende Sonnenstrahl der wissenschaftlichen Erkenntniss fiel, da erlangte es, vor allem unter Hofmann's Pflege, seine Keimkraft. Hofmann ²⁾ war es, der im Geiste der

¹⁾ Runge, Poggendorff's Ann. 31, 70.

²⁾ Hofmann, Ann. d. Chem. 47, 37.

Liebig'schen Forschungsmethode, durch die Elementaranalyse und mit dem Kaliapparat, 1843 die Identität des Kyanols mit dem schon früher aus Indigo erzeugten Krystallin, sowie mit dem Anilin von Fritzsche und dem Benzidam von Zinin nachwies. Hofmann erkannte zuerst die genetischen Beziehungen zwischen »Phenamid« und »Phenylhydrat«, der zuvor schon von Laurent näher untersuchten Carbonsäure, und fortan wählte er das Anilin-Gebiet zu seinem Lieblingsfelde. Dann folgte das Weitere, es wuchs das Reis, und als dies 1856 von Perkin, dem Schüler Hofmann's, in den uralten Stamm der chemischen Technik versenkt wurde, da wuchs daraus der Zweig unserer Theerproducten-Industrie mit seinen farbenprächtigen Blüten hervor. Da folgte auch bald dem Rosanilin die synthetisch dargestellte Rosolsäure, und aus der späteren Erkenntniss des genetischen Zusammenhanges zwischen dem Anilin- und dem Phenol-Farbstoffe fiel das erste Licht auf die Constitution unserer Theerfarben-Gruppen.

Will man — so schliesst unser Führer — »den Ursprung der Industrie auf das älteste ihrer farbigen Producte zurückführen, so nenne man die seit mehr als 100 Jahren bekannte Pikrinsäure, die — aus Runge's Carbonsäure erzeugt — schon kurz vor der Entdeckung der ersten Anilinfarbe ihren Eingang in die Färbereien fand. Sie blieb aber ein vereinzelter Spross und hat auf die Entwicklung unseres Industriezweiges keinen dauernden Einfluss ausgeübt. Erst in der Sprengtechnik ist ihre Eigenart zu voraussichtlich bleibender Bedeutung gelangt, als Farbstoff ist sie durch bessere immer mehr und mehr aus ihren Anwendungen verdrängt worden. Der Zweig hat dem Spross seine eigene Richtung gewiesen«.

Vor uns liegt eine ausgedehnte Gruppe von Fabrikgebäuden. »Das sind die Werkstätten der Zwischenproducte« — lautet die Erklärung. »Hier walten die wichtigsten Arbeitsmethoden, denen das Gebiet der aromatischen Verbindungen seinen Ausbau verdankt. Der Praxis dient ihre von der Theorie vorgezeichnete Handhabung zur Ausrüstung des Rohmaterials mit der für seinen Gebrauchszweck erforderlichen Energie. Einige der so erzeugten Producte sind direct in den Gewerben verwendbar und bilden selbstständige Handelsartikel, die meisten aber werthen wir als Bauelemente für den synthetischen Aufbau unserer Farbstoffe, Heil- und Genussmittel. In steter Wechselwirkung mit einander haben bald Wissenschaft, bald Praxis die Methoden hervorgebracht oder neuen Zwecken angepasst oder die Technik ihrer Handhabung ausgebildet. Nur Weniges hiervon war beim Beginn der Industrie vorhanden, und dieses Wenige begegnete oft dem gegenseitigen Vorurtheil, dem früheren Misstrauen zwischen Empirie und Wissenschaft. Dies ist, aber

alles mit unserer fortschreitenden Entwicklung anders geworden. Bedarf es heute, hüben oder drüben, eines neuen Theerderivates von bestimmter Kräftewirkung, so werden dazu gemeinsam die Wege gebahnt, und jede neu aufgefundene Methode eröffnet zugleich ein neues wissenschaftliches und technisches Arbeitsfeld. So sind denn auch, in einem gewissen Sinne, unsere chemischen Methoden den Arbeitsweisen der mechanischen Technik vergleichbar geworden, nur handelt es sich dort um eine Formveränderung der leblosen Masse und hier um die stoffliche Metamorphose des energiebegabten Moleküls, und nicht mit der Sicherheit des Ingenieurs vermögen wir bis jetzt den vollen »technischen Effect« unserer Gebilde im Voraus zu berechnen. Noch müssen wir ihn erst durch den Versuch erproben. Unsere Constructionsregeln sind noch lückenhaft. Aber wie man dort nach der Werkzeichnung schweisst, nietet, löthet, kuppelt, einfügt, format, bis aus dem ungefügten Werkstück der Maschinen- oder Bautheil geworden ist, so senden auch wir das Rohmaterial aus einer Hand in die andere, chloriren, bromiren, oxydiren, reduciren, condensiren wir, fügen Nitro-, Amido-, Sulfogruppen, Carboxyle und Hydroxyle ein, schmieden Ketten und Ringe, bis jedes Atom die ihm von der Theorie gestattete und angewiesene Stelle in dem Structurbild des neuen Moleküls eingenommen hat. Von dem Gesichtspunkt der Arbeitsmethoden wollen wir daher einen Blick in die Schmieden und Werkstätten unserer Zwischenproducte werfen.«

»Und welche Theorie« — so fragen wir — »beherrscht den zielbewussten Gebrauch dieser Methoden?«

»Die Kekulé'sche Benzoltheorie, die Theorie der aromatischen Verbindungen. In dem Vorhandenen schuf sie Ordnung, in das Zukünftige warf sie ihr Licht. Ihre klare, einheitliche Deutung der weithin zerstreuten Thatsachen, ihre Erklärung der vordem räthselhaften Isomerie, die Aufsuchung der von ihr vorhergesagten Resultate, deren Verknüpfung mit einander zu übersichtlichen Gruppen und Reihen, — ortho, meta, para —, der Strom chemischer Forschung, der sich auf das neuerschlossene Gebiet der Stellungs- und Structurchemie mit der sich mehrenden Zahl junger Kräfte ergoss — die Laboratorien werden zu eng, man muss sie erweitern, — die Fülle der zur Prüfung der Theorie zu Tage geförderten neuen Producte und Methoden, diese neue Lehre, — auf dem ureigensten Felde der Theerfarben-Technik erklärend ihr Benzol zur Muttersubstanz der aromatischen Verbindungen und bald nach Begründung der Theorie nicht mehr gepredigt dem Gelehrten in den Hieroglyphen der Typen, sondern nun auch der Praxis in der gemeinfasslichen Volkssprache der Structurformel, — alles dies musste, wie ein hell anbrechender Tag, den vordem dunklen Pfad der Industrie erleuchten und auf gesicherter Bahn, weithin erkennbaren Zielen entgegen, ihren Fortschritt mächtig

beflügeln. Mit Kekulé's genialer Theorie war auch für die Technik eine neue Zeit gekommen. Sie fühlte, dass sie Schritt halten musste mit der Bewegung der Wissenschaft, der sie ihren Ursprung verdankte, deren Führer auch die ihrigen geworden waren. Die Handhabung der sich verfeinernden Methoden durfte man nicht länger in den Händen ungebildeter Arbeiter und Werkführer lassen, — das Schlosserhandwerk war zur Feinmechanik geworden! — man suchte wissenschaftlich geschulte Leiter für die Betriebe, errichtete »wissenschaftliche« Laboratorien in den Fabriken, und die Folgen konnten nicht ausbleiben. Dort, wo die Theorie zuerst in das Fleisch und Blut der Praxis drang, wo sie ihre zahlreichsten Bearbeiter fand, wo begeisterte Lehrer lehrten, da trug sie auch ihre ersten gewerblichen Früchte. Das war bei uns. Daher unser erster und mächtigster Vorsprung.«

Beim Eintritt in die nächsten Fabrikräume begrüsst uns der Bittermandelöl-ähnliche Geruch des Nitrobenzols. Auf den ersten Blick erkennen wir, dass sich hier Nitrirungen vollziehen. Lange Reihen terrassenförmig aufgestellter Apparate: gusseiserne Cylinder mit mechanisch bewegten Rührwerken und Aussenkühlung, darüber Steingutköpfe mit den Nitrirungssäuren.

»Hier« — sagt der Führer — »fügen wir an den von der Theorie bezeichneten Stellen, einmal oder öfters, die Nitrogruppe in den Benzolkern unserer Theerdestillate ein, oder wir nitriren ihre aus den anderen Werkstätten hier eintreffenden, sulfonirten, amidirten, chlorirten, ätherificirten oder anderweitig vorgeformten Derivate. Hier trennen wir auch, soweit erforderlich und ausführbar, die meistens gleichzeitig entstehenden Isomeren nach den Regeln, die uns der wissenschaftliche Ausbau der Kekulé'schen Theorie gelehrt hat und täglich noch auf's Neue lehrt. Die Nitrirung ist eine unserer ältesten und gebräuchlichsten Methoden. Noch immer dient sie ihrem von Zinin aufgefundenen Hauptzweck: der indirecten Einführung der Amidogruppe in den Benzolkern der aromatischen Verbindungen, aber auch der von Mitscherlich gelehrt Darstellung von Azokörpern, der Erzeugung von Analogon des Zinin'schen Azoxybenzols oder der von Hofmann aufgeklärten Bildungsweise der Hydrazoverbindungen und ihrer Umlagerung zu den in neuester Zeit so erfolgreich verworthen Diphénylbasen. Die hier erzeugten Producte wandern daher grösstentheils in die Reductionswerkstätten, manche werden aber zuvor noch sulfonirt, ätherificirt u. s. w. oder finden ihre directe Verwendung in den Farbenabtheilungen, wie z. B. das Paranitranilin und der Metanitrobenzaldehyd, das Nitrobenzol in dem nach ihm benannten Fuchsin-Verfahren, oder das Dinitronaphtalin in der Fabrikation des Naphtazarins.

Die Nitrirungsmethode und ihre zahlreichsten Anwendungen verdanken wir theoretischen Forschungen. Noch immer nitriren wir im Wesentlichen, wie schon Mitscherlich in dem entdeckungsreichen Jahre 1834 das Nitrobenzol, Laurent ein Jahr später das Nitronaphtalin, und wie in der Folgezeit Deville das Dinitrobenzol und Arppe das Paranitranilin erzeugt haben. Nur wenden wir, wie Hofmann und Muspratt bei ihrer Darstellung des Dinitrobenzols für das von ihnen 1845 entdeckte Meta-Nitranilin, in der Regel das Nitrirungsgemisch von Salpeter- und Schwefelsäure an. Dagegen sind der Technik die Aufgaben zugefallen, die gewerbliche Bedeutung der zahlreich vorhandenen Nitroverbindungen und ihrer Analogen zu ermitteln und die oft recht schwierige Ausführung der Verfahren im Grossen zu ermöglichen. In vielen Fällen ist diese Aufgabe erfolgreich gelöst worden, in anderen nicht. Gelang es auch, durch sorgfältiges Studium der Reactionsbedingungen, die Nitrirung selbst leicht oxydabler Körper zu einer glatt verlaufenden Operation zu gestalten und Verbindungen, wie z. B. die Nitrozimmtsäureäther oder die Nitrobenzylchloride fabrikmässig herzustellen, so scheiterte schliesslich doch die Oekonomie des Verfahrens an der gleichzeitigen Bildung der Ortho- und Para-Isomeren. Sonst wäre auch das technische Problem des künstlichen Indigo schon seit Jahren gelöst worden. Dort lassen sich nur die Orthoverbindungen verwenden. Eine Fabrikation darf aber nicht von der Verwerthung ihrer Nebenproducte abhängig sein. Die Entstehungsbedingungen der Isomeren bedürfen einer weiteren Aufklärung durch die Wissenschaft.◀

Bei unserer Wanderung durch die ausgedehnten Nitrirungs-Werkstätten wird uns das technische Detail der Verfahren zur Darstellung der verschiedenartigsten Nitrokörper erklärt. Wir sehen, wie man, je nach der Reactionsenergie, bei längerer oder kürzerer Zeitdauer, bald bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur, bald weit unter dem Gefrierpunkte operirt. Bei unserem Staunen über den Anblick des Eises, sagt der Führer, dass die in den wissenschaftlichen Laboratorien von jeher gebräuchliche Eiskühlung sich in der Theerfarben-Technik erst in dem letzten Jahrzehnte eingebürgert habe. Früher hätte wohl mancher alte Praktiker das für zu »wissenschaftlich« gehalten. Der Natur solle man ihren Lauf lassen, hiess es, im Sommer lasse sich eben so Manches nicht fabriciren. Die Diazotirer hätten aber zuerst auf ihr Eis bestanden. Mit der fortschreitenden Entwicklung der Azofarbstoff-Industrie seien dann namentlich die Linde'schen Ammoniak-Eismaschinen in die Fabriken eingezogen, und jetzt wende man das künstliche Eis an, wo es nur immer dienlich sei. Die hiermit eingetretene Erweiterung ihrer Operationsgrenzen, und die erhöhte Oekonomie und Sicherheit ihrer Verfahren hätten die Industrie mächtig gefördert.

Bei dem Nitrobenzol wird bemerkt, dass dieses glücklicherweise schon vor der Entdeckung der Anilinfarben zum Vorläufer der modernen, künstlichen Riechstoffe geworden sei. Zuerst in Frankreich durch Laroque (und Collas als Ersatz für das damals kostbare Bittermandelöl in den Handel gebracht, habe es der jungen Industrie, als ihr erstes Zwischenproduct, den Weg zur technischen Erzeugung des Anilins gewiesen. Allerdings habe man sofort die bisherige Fabrikationsmethode des Nitrobenzols für ihre erweiterten Zwecke umgestalten müssen. An die Stelle der thönernen Töpfe und Schlangenröhren seien die in Nicholson's Fabrik zuerst construirten, eisernen Apparate getreten, deren man sich noch heute bediene. Das Geheimniss dieser Nitrobenzol- und der dazugehörigen Anilin-Cylinder habe man anfänglich sorgsam gehütet, bis es durch ihren Constructeur, zugleich mit dem Darstellungsverfahren, überall hin verbreitet worden sei. Das habe die Entwicklung der Anilin-Industrie ausserordentlich beschleunigt. An diesen Apparaten erlernte die Technik den Gebrauch des Gusseisens bei der Nitrirung und die reactionsfördernde Kraft des mechanischen Rührens.

Schliesslich wird uns an einer im Gange befindlichen Nitrirung das Ineinandergreifen der chemischen Methoden erläutert.

›Dies ist ein complicirtes Werkstück‹ — sagt der Führer. ›Da sind zuerst von den Sulfonirern drei Sulfogruppen in das Naphtalin eingefügt worden. Hier gesellen wir eine Nitrogruppe hinzu. Diese wird dann hintereinander, durch Reduciren, Diazotiren und Aufkochen, gegen die Amido-, Diazo- und Hydroxyl-Gruppe ausgetauscht, und schliesslich die entstandene Naphtosultondisulfosäure¹⁾ durch die Natronschmelze in die entsprechende Peri-dioxynaphtalindisulfosäure von der bestimmten Stellung ihrer Gruppen 1:3:6:8 übergeführt. Das Ganze dient dann zum Aufbau noch weit complicirterer Azofarbstoffe aus der neuen und interessanten Gruppe der Chromotrope.‹

Wir bemerken, dass dies doch sehr wissenschaftlich aus dem Munde eines Technikers klinge.

›So spricht man jetzt in den Fabriken‹ sagt der Führer.

In dem benachbarten ›Anilinbau‹ mit seinen mächtigen Reducionscylindern und Destillirblasen, in den Fabrikationen der Toluidine und Xylidine, des α -Naphtylamins und der Metadiamine, sehen wir die Béchampsche Amidirungsmethode²⁾ ihre unbestrittene Alleinherrschaft ausüben. Diese aus der Wissenschaft stammende Methode hat, wie wir hören, auf das Wesentlichste zu der Begründung und schnellen Entfaltung der Anilinfarben-Industrie beigetragen. Es war

¹⁾ H. Koch 1890, D. R.-P. 56058.

²⁾ Béchamp, (1854), Ann. Chim. Phys. 42, 186.

ein glückliches Zusammentreffen, dass Perkin noch vor seiner Entdeckung des ersten Anilinfarbstoffes mit dieser Methode in Hofmann's Laboratorium völlig vertraut wurde. Dort prüfte man sie gleich nach ihrem Erscheinen auf ihre Vorzüge vor den damals bekannten Reductionsmethoden. Hofmann¹⁾ erkannte ihren hohen Werth und empfahl sie mit Wort und Schrift auf das Wärmste für die Reduction aller Nitroverbindungen. Namentlich zur Darstellung des Anilins bürgerte sie sich in seinem Laboratorium ein, und mit dem in gleicher Weise zugänglich gewordenen Naphtylamin unternahm Perkin dort seine erste veröffentlichte Untersuchung. So war der technischen Erzeugung des Anilins und seiner Analogen schon frühzeitig die Richtung gewiesen; ohne Zaudern konnte sofort der Weg durch das Nitrobenzol zu der Béchamp'schen Methode eingeschlagen werden. Dem Uneingeweihten blieb freilich dieser Weg noch nach Jahren verborgen. Lang nach Beginn der Industrie versuchte noch Mancher, das Anilin aus den Schwerölen zu gewinnen oder aus Nitrobenzol nach den Angaben der älteren Lehrbücher, insbesondere nach der Methode von Zinin, zu erhalten. Für Laboratoriumszwecke griff man noch lange Zeit zur Kalischmelze des Indigo. Zinin's bahnbrechende Amidirungsmethode war aber nur zur Erfüllung ihrer wissenschaftlichen Mission befähigt gewesen; mit der schwerfälligen, theuren und oftmals unvollständigen Reductionswirkung des Schwefelammoniums hätte man die jetzt nach Tausenden von Tonnen zählende Jahresproduction²⁾ des Anilins und seiner Analogen nicht hervorrufen können. Dazu war die Béchamp'sche Methode geeignet. Man hatte nur ihre mechanische Handhabung auszubilden, die Eisenfeile durch gemahlene Gussspähne und später auch die Essigsäure durch die wohlfeilere Salzsäure zu ersetzen. Dankbar nahm die Industrie diese Gabe der Wissenschaft entgegen und förderte, wo es nur ging, ihren Fortschritt durch die Producte und Nebenproducte der neuen, gewerblichen Methode. Ein solches Nebenproduct führte z. B. zur Entdeckung der aromatischen Diamine.

Ueber diese Entdeckung hören wir Folgendes:

Im Verlauf seiner Untersuchungen über die Aethylenbasen gelang es Hofmann nicht, die aromatischen Analogen des Aethyldiamins zu erhalten. Die Beschreibung des von Zinin aus Dinitrobenzol erzeugten Semibenzidams ermuthigte nicht zu Versuchen in gleicher Richtung. Auch hatten bei ihren früheren derartigen Versuchen Hofmann und Muspratt nur bis zu dem Nitrilanilin vordringen können. Es war daher ein willkommenes Gegengeschenk, welches die Industrie

¹⁾ Hofmann, Proc. Roy. Soc. (1855) 7, 444.

²⁾ Die Jahresproduction von Anilin, Toluidin etc. beziffert sich auf etwa 8000 Tons, davon $\frac{1}{5}$ in England.

der Wissenschaft mit dem Meta-Toluylendiamin darbrachte. Von einer französischen Anilinfabrik wurde an Hofmann¹⁾ ein wohlkrystallisiertes Nebenproduct gesandt. Dies erweist sich als die genannte Base, und es erklärt sich ihr Ursprung aus der damaligen Verarbeitung von unreinem, dinitrotoluolhaltigem Nitrobenzol. Ein directer Reductionsversuch mit reinem Dinitrotoluol nach der Béchamp'schen Methode bestätigt diese Erklärung. Auf gleichem Wege liefern nun auch Dinitrobenzol und Meta-Nitranilin das so lange vermisste Phenylendiamin. Dieser Fund der aromatischen Metadiamine leitet aber naturgemäss zur Reduction des Arppe'schen Paranitranilins und damit zu der Entdeckung des Paraphenylendiamins²⁾ und seiner nahen Beziehungen zu dem Chinon.

Noch weitere Frucht trug diese Gabe der Industrie. Sie veranlasste eine eingehendere Untersuchung der »queues d'aniline«, der hochsiedenden Destillationsrückstände des Anilins. Ausser Meta-Toluylendiamin wurden daraus von Hofmann³⁾ auch reichliche Mengen von Paratoluidin abgeschieden und für eine erneute Untersuchung⁴⁾ verwerthet, ferner zwei neue Basen: das noch unerklärte Paranilin und das Xenylamin, unser heutiges Paramidodiphenyl. Andererseits aber führte das Paraphenylendiamin zu der Auffindung der allgemeinen Bildungsweise von Paradiaminen durch Reductionsspaltung der entsprechenden Amidoazoverbindungen. Das aus Dinitroazobenzol intermediär erhaltene Diphenin von Gerhardt und Laurent spaltete sich in Hofmann's⁵⁾ Händen bei energischer Reduction in 2 Moleküle Paraphenylendiamin. Schliesslich regt der Fund der isomeren Diamine die Idee an, »zwei ähnlich verwandte Monamine der Phenylreihe« in den aus verschiedenen Quellen herstammenden Anilinen aufzusuchen, und hierbei findet Hofmann seine früher erwähnte, bahnbrechende Deutung der industriellen Bildungsweisen des Rosanilins.

»Auch die deutsche Anilin-Industrie« — schliesst der Führer — »hat fast zu derselben Zeit einen ähnlichen Dienst der Wissenschaft erwiesen. Die Entdeckung grundlegender Isomeriefälle in der Benzoesäure-Reihe lässt sich auf die Untersuchung⁶⁾ eines Nebenproductes der Nitrobenzolfabrikation zurückführen, welches ein früherer Schüler Kolbe's seinem Lehrer in reichlichster Menge zur Verfügung stellte. Dieses Nebenproduct, die kurz zuvor schon von Beilstein als eine

1) Hofmann, Proc. Roy. Soc. 11 (1861). 518.

2) Hofmann, Proc. Roy. Soc. 12 (1863), 639.

3) Hofmann; Proc. Roy. Soc. 12 (1862) 312, 389.

4) Sell, Ann. d. Chem. 126, 153.

5) Hofmann, Proc. Roy. Soc. 12, 644.

6) Fischer, Ann. d. Chem. (1863) 127, 138.

Isomere der Nitrobenzoësäure angesprochene Nitrodracylsäure¹⁾, diente zur Feststellung der schliesslich von Beilstein²⁾ völlig aufgeklärten Isomerie der Paranitrobenzoësäure und ihrer Amido- und Oxyderivate mit den früher bekannten, directen Abkömmlingen der Benzoësäure und der, mit ihr sich nun als identisch erweisenden, Salyl- und Dracylsäure. Auch das von Beilstein³⁾ benutzte Material stammte aus einer deutschen Nitrobenzol-Fabrik. So hatte schon frühzeitig die Anilin-Industrie zur Erkennung und Klärung bedentsamer Isomerie-Fälle beigetragen.«

Ein weiteres Beispiel dieser fruchtbringenden Wechselwirkung zwischen Theorie und Praxis tritt uns bei der Darstellung des Ortho-Toluidins entgegen.

Auch die Entdeckung dieser Base — so hören wir — verdanke man dem durch Hofmann's Erklärung der Anilinroth-Bildung gegebenen Anstoss. In überraschendem Widerspruch mit dieser Erklärung sei bald darauf von Coupier⁴⁾ aus benzolfreiem Toluol ein flüssiges Toluidin fabricirt worden, das, trotz der völligen Abwesenheit von Anilin, sich doch zur Erzeugung eines Anilinrothähnlichen Farbstoffs — des »Toluolroths« — als ganz eminent befähigt erwiesen hätte. Bei der sorgfältigen Prüfung dieses räthselhaften Toluidins habe dann Rosenstiehl⁵⁾ darin, ausser Paratoluidin, eine neue isomere Base, »das Pseudotoluidin«, als wirksamen Bestandtheil aufgefunden, eine scharfe Trennungsmethode ermittelt, den Ursprung beider Toluidine auf die gleichzeitige Bildung eines festen und flüssigen Nitrotoluols bei der Nitrirung des von ihm zuvor als einheitlich erwiesenen Toluols zurückgeführt und dabei erkannt, dass — je nach den Nitrirungsbedingungen — sich diese Isomeren in wechselnden Verhältnissen bilden. Schon früher hätten Jaworsky und dann Kekulé⁶⁾ aus nitrirtem Toluol das feste Paranitrotoluol abgeschieden, aber erst durch die umfassenden Untersuchungen von Beilstein und Kuhlberg⁷⁾ sei 1870 die Natur des flüssigen Theiles, sowie das ganze Gebiet der isomeren Nitrotoluole und Toluidine in unmittelbar fruchtbringender Weise aufgeklärt worden. Jetzt sei die Farbstofftechnik von der bereits bewährten Trennung ihrer homologen Rohmaterialien zu der ihrer isomeren Zwischenproducte fortgeschritten. In den Fabriken habe man nach verbesserten Trennungsmethoden

¹⁾ Ann. d. Chem. 126, 255; 128, 257; 132, 137.

²⁾ Ann. d. Chem. 132, 309.

³⁾ Ann. d. Chem. 132, 144, Anmerkung.

⁴⁾ Coupier, Bull. Soc. ind. Mulhouse 1866.

⁵⁾ Rosenstiehl, Dingl. polyt. Journal 181 (1866), 389; Zeitschr. Chem. (1869), 189.

⁶⁾ Kekulé, Zeitschr. Chem. 1867, 225.

⁷⁾ Ann. d. Chem. 155, 1; 156, 66.

gesucht, und dies mit solchem Erfolge, dass man heute über Ortho- und Paranitrotoluol, Ortho- und Paratoluidin in jeder Menge verfügen könne. Der technische Werth des Orthotoluidins sei zunächst in der Darstellung des Safranins ¹⁾, der des Orthonitrotoluols in der Fuchsinfabrikation zur Geltung gekommen. Für Paratoluidin habe sich erst in der jungen Industrie seiner schwefelhaltigen Abkömmlinge, des Dehydrothiotoluidins und Primulins, ein ergiebiges Gebrauchsfeld eröffnet, und seit der Entdeckung der substantiven Azofarben seien Ortho- und Paranitrotoluol zu Ausgangsmaterialien werthvoller Orthotolidin- und Paradiamidostilben-Farbstoffe geworden.

In naturgemässer Folge hätten nun auch die Bildungsprocesse von Anilinroth und Toluolroth zur Aufsuchung eines analogen Xylidinroths ²⁾ und damit zur Erforschung und Trennung des Rohxylidins Veranlassung gegeben. Auch diese Arbeiten habe der inzwischen nach Deutschland zurückgekehrte Hofmann ³⁾ im Verein mit befreundeten Anilin-Technikern, zum Theil sogar in deren Werkstätten, unternommen. Spätere Untersuchungen jüngerer Forscher ⁴⁾ hätten die Kenntniss der isomeren Xylidine vervollständigt, aber nur in der Industrie der Azofarben seien einheitliche Producte, insbesondere das in Form seines Acetats leicht abcheidbare Metaxylidin, zu technischer Bedeutung gelangt.

Bei unsrer weiteren Wanderung durch die Reductionswerkstätten treffen wir auch hier und da, an Stelle der vielfach modificirten Béchamp'schen Methode, die Verwendung von Zinn und Zinkstaub an. Man sagt uns, dass die 1861 von Roussin für die technische Gewinnung von Naphtylamin, und später von Beilstein ⁵⁾ für die Reduction aller Nitrokörper, empfohlene Anwendung von Zinn und Salzsäure doch grösstentheils auf wissenschaftliche Zwecke beschränkt geblieben sei. Allerdings habe diese elegante und sichere Laboratoriumsmethode die erste Fabrikation ⁶⁾ der Hofmann'schen Metadiamine für die Erzeugung des Phenylenbrauns, des ältesten brauchbaren Azofarbstoffs, ermöglicht — selbstverständlich wurde im Grossen das Zinn nicht durch Schwefelwasserstoff, sondern durch Zink abgetrennt und in den Process zurückgeführt — die Technik habe es aber nach wenigen Jahren gelernt, sich auch hier des wohlfeileren Eisens zu bedienen. Nur in vereinzelten Fällen könne man die glatte und energische Reductionswirkung des Zinns und der Salzsäure noch nicht entbehren. Dagegen habe sich der Zinkstaub, seit seiner

1) Vergl. Hofmann und Geyger, diese Berichte (1872) 5, 532.

2) Hofmann, diese Berichte (1869) 2, 377.

3) Hofmann, diese Berichte 2, 411; 9, 1292.

4) Vergl. Noeltling und Forel, diese Berichte 18, 2669.

5) Beilstein, Ann. d. Chem. (1864) 130, 242.

6) H. Caro, Manchester 1864.

ersten industriellen Anwendung zur Spaltung des Amidoazotoluols in Tolidin und Paratoluyldiamin für die Zwecke der Safraninfabrikation¹⁾, immer mehr in der Farbstofftechnik eingebürgert. Mit seiner Hülfe erhalte man aus Amidoazo- und Nitrosoverbindungen in den Betriebswerkstätten des Methylenblau, der Safranine und anderer Farbstoffe die dort zur unmittelbaren Verarbeitung gelangenden Paradiamine. In dem Revier der Zwischenproducte diene der Zinkstaub aber vornehmlich zu der Darstellung des Azobenzols, sowie zu der intermediären Bildung des Hofmann'schen Hydrazobenzols und seiner Analogen für ihre von Hofmann²⁾ gelehrt Umlagerung in das Zinin'sche Benzidin und verwandte Diphenylbasen.

Diese Reductions-Methode wird uns in ihren ausgedehnten Anwendungen erläutert. Ihr Wesen besteht in dem allmählichen Zusatz des erforderlichen Zinkstaubs zu einer in beständiger Bewegung erhaltenen Mischung der Nitrokörper mit starker, wässriger Natronlauge. Auch diese Methode³⁾ sei aus der Technik hervorgegangen. In ihrem Besitze habe man schon 1869 eine Verwerthung des Azobenzols zur Darstellung des Staedeler'schen Indulins⁴⁾, sowie die erste industrielle Benützung des Benzidins zur Erzeugung seines Tetranitrodiphenolderivats, des echt färbenden »Palatinorange« aufgefunden. Aber erst 15 Jahre später sei mit der Entdeckung von »Congoroth und Chrysamin« für das Benzidin und dessen Analogen die Zeit ihrer grossen und bleibenden, technischen Bedeutung angebrochen. Wissenschaftliche Forschungen⁵⁾ hatten inzwischen das Gebiet der Diphenylbasen für die spätere Ernte vorbereitet. Das jetzt leicht zugängliche Material, das lebhafte Interesse an den neuen, ohne Beizen färbenden Baumwollfarbstoffen, der Wetteifer der Fabrikanten, Patente zu erringen, entfesselte eine Fülle neuer Untersuchungen über die Bildung und Umlagerungsfähigkeit der Hydrazoverbindungen, über die Herstellung und Eigenschaften neuer Diphenylbasen oder ähnlich verwendbarer Körper; Untersuchungen⁶⁾, bei denen man nicht nur die unerklärliche, spezifische Wirksamkeit der Paradiamine und den Einfluss der Stellung substituierender Gruppen auf dieselbe erkannte, sondern auch neue Methoden zur Darstellung

1) Vergl. Witt, diese Berichte 12, 939.

2) Hofmann, 1863. Proc. Roy. Soc. 12, 576.

3) August Clemm 1868. (Bad. Anilin- und Sodafabrik.) Bald darauf veröffentlichte Alexeyeff [Zeitschr. Chem. 1868, 497] die Anwendung der alkalischen Zinkstaubreduction in alkoholischer Lösung.

4) N. Handwbt. Chem. 3, 794.

5) Vergl. G. Schultz, Ann. d. Chem. 207, 311.

6) Vergl. insbesondere Noelting und dessen Schüler: diese Berichte 21, 3138; 23, 3252; sowie Nietzki, ebendasselbst 18, 3254; Weingärtner, Chem. Ztg. 1888, No. 25.

von Stilbenderivaten¹⁾ und Oxydiphenylbasen²⁾, von Azoxyverbindungen und Methylbenzidinen³⁾ auffand. Diese Arbeiten sind aus den Laboratorien der jetzt auf dem Forschungsgebiete rivalisirenden Lehranstalten und Farbstofffabriken hervorgegangen. Der Wissenschaft haben sie gleichmässig genützt, aber der Industrie, ausser Benzidin und Ortho-Tolidin, hauptsächlich nur Ortho-Dianisidin, Diamidostilbendisulfosäure und Aethoxybenzidin als vielfach verwendbare Zwischenproducte geliefert. Auch aus Diamidocarbazol und dem Paraphenylendiamin wurden brauchbare Farbstoffe dieser Gruppe erzeugt. Nachdem Letzteres zugänglich war, fand es erweiterten Wirkungskreis in der Fabrikation von amidirten, wasserlöslichen Indulinen.

Ehe wir die Reductionswerkstätten verlassen, wird uns noch, im Anschluss an die Betriebe des α -Naphthylamins und einiger seiner isomeren Mono- und Disulfosäuren, die Anwendung einer Amidirungsmethode⁴⁾ gezeigt, deren Auffindung man der Empirie verdankt. Es ist dies die Umwandlung des β -Naphthols und dessen Sulfosäuren in das Liebermann'sche β -Naphthylamin und seine entsprechenden Derivate.

Was einst Laurent und Hofmann in der Benzolreihe vergeblich versucht — die Rückbildung des Phenols in sein Amin durch Erhitzen mit Ammoniak —, das sehen wir hier in der Technik für die Darstellung ihrer Naphtalinfarben verwerthet. β -Naphthylamin, vordem ein kostbares Laboratoriumpräparat, ist nun seit einem Jahrzehnt, im Verein mit einer Reihe neuer und vielfach bewährter Abkömmlinge, ein commercielles Zwischenproduct in der Industrie der Azofarbstoffe, zugleich fördernd die wissenschaftliche Erkenntniss der Isomerieverhältnisse auf dem Naphtalingebiete, vornehmlich durch die jüngsten Arbeiten von Armstrong und Wynne⁵⁾. Wir hören ferner, wie die Technik es verstanden hat, mit ihrer neuen Arbeitsmethode gerade aus minderwerthigen Sulfonirungsproducten des β -Naphthols die werthvollen β -Naphthylaminderivate⁶⁾ hervorzubringen und frühzeitig in das Wesen ihrer neuen Materialien einzudringen⁷⁾. Ein weiteres Zeichen für ihre fortgeschrittene, rationelle Denk- und Arbeitsweise.

¹⁾ Bender und Schultz, diese Berichte 19, 3234.

²⁾ Weinberg, diese Berichte 20, 3171.

³⁾ Sandmeyer, D. R.-P. 1888 No. 52839.

⁴⁾ Bad. Anilin- und Sodafabrik. 1879 (H. Caro, Holdmann), D. R.-P. 1880, No. 14612.

⁵⁾ Proc. Lond. Chem. Soc. 1890, 1891.

⁶⁾ Brönner, D. R.-P. 22547; Landshoff, D. R.-P. 27378; Cassella, D. R.-P. 43740, 46711.

⁷⁾ Beyer und Duisberg, diese Berichte 20, 1426; Weinberg, diese Berichte 20, 2906; Pfitzinger und Duisberg, diese Berichte 22, 396.

Die Methode selbst aber verdankt, wie man uns sagt, ihren Ursprung einem jener gewagten Analogieschlüsse, welche den Empiriker meistens zu seinen überraschenden Entdeckungen führen. Die wissenschaftliche Erklärung eröffnet dann die Bahn zur zielbewussten Erfindung. Der Erfolg der Hofmann'schen Cumidinsynthese in der Fabrikation des »Höchster Ponceau« habe Versuche nahegelegt, die Chlorhydrate primärer Monamine, statt mit Alkoholen der Fettreihe, mit den reactionsfähigen »Naphtylalkoholen« zu erhitzen. Die Deutung eines so erhaltenen neuen Productes als β -Naphtylphenylamin¹⁾ habe dann sofort das Studium der Einwirkung des Ammoniaks auf die Naphtole veranlasst.

Jetzt sei auch die Wissenschaft²⁾ auf den neuen Vorgang aufmerksam geworden, habe die Reactionsbedingungen genauer untersucht und schliesslich sogar, mit Hilfe von Chlorzinkammoniak, eine reichliche Bildung von Anilin und Diphenylamin aus der Carbonsäure erzielt. War nun auch ein altes wissenschaftliches Problem gelöst, so kam die Lösung doch zu spät, um mit der Erzeugung eines Basengemisches der hochentwickelten Technik zu nützen. Für das Anilin verblieb es bei der Béchamp'schen Methode. Für das Diphenylamin war aber schon lange zuvor die Phenylirung des Anilins von der Farbstoffpraxis aufgefunden.

Dieser Phenylirungsmethode begegnen wir in dem nächsten Fabrikbau, in dem man die amidirten Producte durch Alkyliren, Benzyliren, Phenyliren u. s. w. zu ihren secundären und tertiären Abkömmlingen weiter verarbeitet.

Ueber die Einführung dieser Methoden in die Technik hören wir Folgendes: Bei empirischen Versuchen mit dem noch neuen Fuchsin beobachteten Girard und de Laire gegen das Ende von 1860, dass sich der rothe Farbstoff beim Erhitzen mit Anilin allmählich in ein prächtiges Violet und schliesslich in ein spritlösliches Blau von grosser Färbekraft umwandelt. Sofort bemächtigt sich die Industrie der neuen, werthvollen Entdeckung. Hofmann³⁾ tritt in die wissenschaftliche Untersuchung des räthselhaften Vorganges ein und verkündet, im Juni 1863, in überraschender Deutung seiner analytischen Resultate, Anilinblau ist triphenylirtes Rosanilin.

So hatte also die Technik die lange vermisste Methode der Phenylirung bereits unbewusst in grossem Maassstabe verwerthet. Vergeblich hatte man bis dahin versucht, die von Hofmann mit unver-

¹⁾ Vergl. Graebe, diese Berichte 13, 1850.

²⁾ Merz und Weith, diese Berichte 13, 1298; 14, 2343; Calm, diese Berichte 15, 609; Benz 16, 8; Merz und Müller, diese Berichte 19, 2901.

³⁾ Hofmann, Proc. Roy. Soc. 13, 9.

gänglichem Erfolge benutzten Halogenalkyle durch ihre Analogen aus der Phenylreihe zu ersetzen. In einer damals noch unerklärlichen Weise verhielten sich Phenylchlorid, -bromid und -jodid in allen Substitutionsversuchen indifferent. Jetzt erweist sich das Amin als wirksames Agens.

Der wunderbare Farbenwechsel von Roth in Blau durch den Eintritt von Phenyl an Stelle von Wasserstoff regt aber auch sofort die Frage an: Was wird die Wirkung einer analogen Substitution durch die gefügigeren Alkoholradicale sein? Eilends wird der Versuch mit den Jodiden angestellt, und Hofmann schildert das Resultat mit den Worten:

»Ich will nicht das Vergnügen beschreiben, mit welchem ich die intensiv blaue Farbe der Mischung von Rosanilin mit diesen Jodiden bemerkte, als ich nach eintägiger Digestion die Druckröhren aus dem Bade nahm.«

Die »Hofmann's Violette« waren entdeckt! Eine Farbstoffreihe von ungeahnter Schönheit, Schattirungen vom röthesten bis zum bläulichsten Violet.

Von grosser Tragweite war diese Entdeckung für die Entwicklung der Theerfarbenindustrie. Nicht nur durch den Zuwachs neuer Producte, sondern viel mehr noch durch den veredelnden Einfluss, welchen die Inoculirung rein wissenschaftlicher Forschungsmethoden in den Stamm der chemischen Technik von nun an auszuüben begaun.

Hatte schon die erste Nachricht von der industriellen Erzeugung und Verwerthung des Anilins, eines »Laboratoriumspräparats«, den Praktiker in ungläubiges Erstaunen versetzt, hatte ihr der nicht mehr läugbare, commercielle Erfolg von »Mauve und Magenta« zum ersten Male angetrieben, ein modernes Lehrbuch der organischen Chemie in die Hände zu nehmen und mit saurem Schweiss sich eine dürftige Kenntniss der Arbeiten Hofmann's und anderer Forscher auf diesem Gebiete zu erwerben, sich mühsam durch die seltsam klingenden, oft unaussprechlich langen Namen und die fürchterliche typische Schreibweise hindurch zu arbeiten, hatte er sich endlich etwas Anilin aus dem Indigo destillirt oder für theures Geld von dem Händler verschafft, probirte und experimentirte er dann selbst auf dem Pfade der bekannt gewordenen Farbstoffmethoden, — so waren doch diese Methoden an sich noch recht einfach und seinem Verständniss fassbar. Entweder oxydirte man in wässriger Lösung, wie beim Anilinviolet, oder im Schmelzprocesse, wie beim Fuchsin. Die Agentien waren anorganischer Natur und in den Fabriken vorhanden.

Schliesslich kochte man seine Farbe mit Anilin nach dem Vorgange des Anilinblauprocesses. Jetzt aber das Hofmann's Violet! Jodmethyl, Jodäthyl, Jodamyl! Bromide von Aethyl, Methyl, Amyl, Propyl und Capryl! Primäre, secundäre, tertiäre Amine, vielleicht sogar Ammo-

niumbasen! Wer hätte jemals so etwas in einer chemischen Fabrik gehört und gesehen, welcher Fabrikant könnte mit solchen gelehrten Dingen umgehen, an solche patentirten Verfahren¹⁾ sein Capital und seine Arbeitskraft setzen? Das konnte nur ein Professor glauben. Das theure Jod, das Brom, der entzündliche Phosphor! Wo waren die Druckröhren?

So dachte damals noch mancher Praktiker aus der alten Schule. Aber Nicholson, der Schüler Hofmann's, dachte nicht so; er fabricirte das Jodviolet, es hatte epochemachenden Erfolg, und für immer vorbei war das Vorurtheil gegen die Uebertragung der wissenschaftlichen Arbeitsmethoden in die Werkstatt des Technikers. Jetzt musste Alles mit. Man suchte sich alle Hilfsmittel anzueignen, welche bis dahin die Entwicklung der organischen Chemie gefördert hatten. Das Wort »Alkoholradical« rief die Erinnerung an den Frankland'schen Digestor wach, und es entstand der Autoclav. Der Färber kochte sich sein Jodviolet in der zugedatheten Champagnerflasche.

Bald folgte ein neuer Impuls. Um Einsicht in die Constitution der substituirten Rosaniline zu gewinnen, untersucht Hofmann²⁾ die Producte ihrer trockenen Destillation. Während Rosanilin erhebliche Mengen von Anilin liefert, erhält er Aethylanilin aus dem schon im Handel befindlichen Aethylviolet. Jetzt lässt sich auch das bis dahin vergeblich gesuchte phenylirte Anilin, das Diphenylamin, aus der gleichen Behandlung des phenylirten Rosanilins erwarten. Diese Erwartung bestätigt ein im Grossen von Girard unternommener Versuch. Aus den ihm übersandten Destillationsproducten des Anilinblaus isolirt Hofmann das Diphenylamin und erhält kurz darauf aus dem durch Erhitzen von Rosanilin mit Paratoluidin gewonnenen Toluidinblau in völlig gleicher Weise das erwartete Tolyphenylamin³⁾.

Diese neuen secundären Basen zeigen nun auffallende Farbenreactionen, welche zu ihrer technischen Darstellung anregen. Der Weg ist ja durch die Theorie angezeigt, man hat nur das primäre Amin selbst nach der neuen Methode zu phenyliren. Noch zwei Jahre, und durch Erhitzen gleicher Moleküle von Anilin und salzsaurem Anilin im Autoclaven erhalten Girard und de Laire⁴⁾ das Diphenylamin als industrielles Product. In ähnlicher Weise werden die Homologen dargestellt.

Der nächstliegende Gedanke ist, das phenylirte Rosanilin aus Gemischen von Diphenylamin und seinen Homologen, analog der Rosanilinbildung, zu erzeugen. Glückt dies auch nicht, so findet man

1) Prof. A. W. Hofmann, Engl. P. 1863 No. 1291.

2) Hofmann (1864); Proc. Roy. Soc. 13, 341; Ann. d. Chem. 132, 160.

3) Hofmann, Proc. Roy. Soc. 13, 485; Ann. de Chem. 132, 289.

4) Engl. Pat. 1866 No. 1093.

doch bald¹⁾ — in Beachtung früherer Hinweise auf das Entstehen von Rosanilin und Rosolsäure aus reinem Anilin oder Phenol und Körpern der Fettreihe — einen synthetischen Weg zur Umwandlung des Diphenylamins in den gesuchten blauen Farbstoff. Oxalsäure erweist auch hier sich als das geeignete Agens. Dem »Diphenylaminblau« folgt vorübergehend das Hexanitrodiphenylamin, die gelbfärbende »Aurantia«, und nach einem Jahrzehnt, mit dem Beginn der modernen Azofarbstoff-Industrie, das werthvolle »Diphenylamin-Orange«, dann später das isomere »Metanilgelb«, das »Azoflavin« und andere Farbstoffderivate. Auch das methylierte Diphenylamin findet Verwendung zum Aufbau von Abkömmlingen des Rosanilins. Von nicht geringerer theoretischer und praktischer Bedeutung ist aber das Diphenylamin in neuerer Zeit für die Constitutionserkenntnis und die sich daran knüpfende Synthese wichtiger Farbstoffgruppen geworden.

Doch kehren wir zurück zum Jodviolet.

Der durch den neuen Bedarf sich schnell steigernde Preis des Jods²⁾, vermehrt durch die gleichzeitige Zunahme der Stassfurter Kalisalz-Industrie auf Kosten der Seetangaschen, die ohnedies theure Herstellung des Farbstoffs, — 1867 kostete das Kilogramm noch 160 *M* — drängten bald zu Versuchen in einer anderen Richtung. Schon 1861 hatte Charles Lauth³⁾, ein hervorragender Förderer der Theerfarben-Industrie, bei Oxydationsversuchen mit dem seit 1849 bekannten Hofmann'schen Methylanilin das Auftreten violetter, lichtunechter Farben beobachtet.

Diese anfänglich für aussichtslos gehaltenen Farbstoffreactionen gewannen jetzt ein neues Interesse. Die Aufklärung des Rosanilinbildungsprocesses durch Hofmann hatte inzwischen den Ideenkreis erweitert. Durch das Jodviolet war das Vorurtheil beseitigt, »dass das Methylmolekül bei der Erzeugung künstlicher Farbstoffe ausgeschlossen werden sollte«⁴⁾. So fragte man sich denn: Warum zuerst das Gemisch von Anilin und Toluidin oxydiren, und dann methylieren? Lässt sich nicht die Operationsfolge umkehren, zuerst methylieren und dann oxydiren?

Das war der einfache Gedankengang des Praktikers. Woher aber die alkylierten Amine nehmen, ohne wiederum zu dem Jodmethyl zu greifen?

Auf diese Frage gab bald die französische Technik die gewünschte Antwort. Berthelot hatte schon 1852 das Entstehen von Methyl- und Aethylamin beim Erhitzen von Salmiak mit Methyl- oder Aethyl-

¹⁾ Girard und de Laire 1866. Engl. Pat. No. 2686.

²⁾ Hofmann, Bericht über die Entwicklung der chem. Ind. 1875. I, 136. Anm.

³⁾ Répert. chim. Appl. 1861, 345 (E. Kopp.) ⁴⁾ E. Kopp, l. c. 347.

alkohol auf 300 bis 400° nachgewiesen. Dieser wissenschaftliche Fingerzeig führt nun Charles Bardy, den Chemiker der rührigen Fabrik von Poirrier & Chappat in St. Denis, auf den glücklichen Gedanken, in der Berthelot'schen Reaction das Ammoniak durch Anilin zu ersetzen. Der Druckrohrversuch glückt, das Anilin methylyrt sich zum Dimethylanilin.

Bald hat auch Lauth eine Reihe neuer Oxydationsmethoden zur Erzeugung des Farbstoffs gefunden. Mit Muth und Ausdauer überwinden Poirrier und Bardy die grossen technischen Schwierigkeiten der ersten Dimethylanilin-Fabrikation. Es schreckt sie nicht die Operation bei einer bis dahin nicht gekannten, hohen Temperatur, der Druck von 50 Atmosphären und darüber, die corrosive Wirkung des sich dissociirenden salzsauren Anilins. Die Mechanik liefert ihnen gusseiserne, birnenförmige »Bomben« von enormer Wandstärke, aus blasenfreiem Metall und innen geschützt durch säurefeste Emaille. Aber noch unerklärlich! — verwendbar ist nur das aus reinem Anilin herstammende tertiäre Amin¹⁾.

Bewundernd sehen die Besucher der Pariser Weltausstellung von 1867 einen mächtigen, metallschimmernden Block des »Violet de Paris« und daneben in grosser Menge die neuen Zwischenproducte der Industrie, die methylyrten und äthyllyrten Aniline.

Nach wenigen Jahren wird auch das Geheimniss dieser neuen Fabrikation enthüllt. Ueberall entspinnt sich der erfolgreiche Kampf des »Methylviolets« und seiner inzwischen entdeckten Abkömmlinge: des durch Benzylchlorid gebläuten »Benzylviolets« und des zuerst mit Jodmethyl, dann mit Methylnitrat und schliesslich mit Chlormethyl hergestellten »Methylgrüns« gegen das Hofmann'sche Jodviolet und seine, zu kurzer aber glänzender Lebensdauer gelangte Ammoniumbase: das »Jodgrün«²⁾; ein Kampf, dessen Entscheidung Hofmann selbst durch seine ausführlichen Mittheilungen³⁾ »über die violetten Farbabkömmlinge der Methylaniline« und durch seine wiederholten Untersuchungen⁴⁾ über den Alkylyrungsverlauf des Anilins und seiner Homologen auf das Mächtigste fördert.

Auch diese Untersuchungen werden unter der Mitwirkung befreundeter Fabrikanten und Farbentechniker ausgeführt; auf deutschem Boden entstanden, dringen ihre Ergebnisse unmittelbar befruchtend in die deutschen Werkstätten ein.

So gewinnt man nicht nur einen klaren Einblick in die Darstellungsbedingungen der mono- und dialkylyrten Amine, in die Me-

¹⁾ Lauth, diese Berichte 6, 677.

²⁾ Hofmann und Girard, diese Berichte 2, 440.

³⁾ Hofmann (1873) diese Berichte 6, 352.

⁴⁾ Hofmann und Martius, diese Berichte 4, 742; 6, 345; Hofmann, 5, 704, 720; 7, 523, 526; 8, 61; 10, 588, 591.

thoden ihrer Trennung und analytischen Bestimmung, in die Natur ihrer höher siedenden oder unflüchtigen Nebenproducte, sondern gelangt auch weiter durch das Studium der Letzteren zu der überraschenden Entdeckung einer neuen Darstellungsmethode der Anilinhomologen. Bei hoher Temperatur wandert das Alkyl aus der Amido- oder Ammoniumgruppe, bei unbesetzter Para- oder Orthostellung¹⁾, in den Benzolkern. Aus der quaternären Base entsteht schrittweise das tertiäre, secundäre und primäre Amin. Doch bedarf es nicht der getrennten Darstellung dieser Zwischenstufen, für die Ausführung der Operation genügt das ausreichend lange und hohe Erhitzen des salzsauren Salzes der primären Base mit dem betreffenden Alkohol im Autoclaven.

Dies ist die schon früher erwähnte Hofmann'sche »Methode der Atomwanderung im Molekül«. Von praktischer Bedeutung wurde sie bereits 1878 für die Darstellung scharlachrother Azofarbstoffe »aus den durch Einführung von Methyl und Aethyl in Anilin, Toluidin und Xylidin entstehenden höheren Homologen«²⁾. Insbesondere erregte das werthvolle Pseudocumidin³⁾ aus Xylidin und Methylalkohol das technische Interesse.

Wenn Hofmann, bald nach Beginn dieser Untersuchungen, die ehemalige Kluft zwischen Wissenschaft und Industrie mit den Worten kennzeichnete:

»Als ich vor mehr als 20 Jahren das Methylanilin entdeckte, hab' ich mir nicht träumen lassen, dass dieser Körper dereinst Gegenstand einer schwunghaften Fabrikation werden würde«

so war jetzt, nach der blitzschnellen Einführung seiner neuen Methode in die Praxis, sein Ausspruch⁴⁾:

»Die Industrie lässt heute die Ergebnisse der wissenschaftlichen Forschung nicht lange unbenutzt«,

nicht minder bezeichnend für den seit der ersten Anilinfarbe eingetretenen Umschwung. In der That begegnet man in der heutigen Patentlitteratur den Resultaten der jüngsten theoretischen Forschung, war und blieb auch der Gedanke an ihre dereinstige, gewerbliche Verwerthung in den meisten Fällen nur ein schöner, wissenschaftlicher Traum.

Die Hofmann'sche Alkylierungsmethode, in ihrer ursprünglichen und von der Technik veränderten Form, ist zu einem unvergänglichen

¹⁾ Limpach, diese Berichte 21, 640, 643.

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

³⁾ Act.-Ges. f. Anilinf. Berlin 1882 D. R.-P. No. 22265 (Martius); Hofmann, diese Berichte 15, 2895.

⁴⁾ Hofmann, diese Berichte 13, 1729.

Besitzthum der Industrie geworden. Erwecken auch »Jodviolett« und »Jodgrün« schon längst nur die Erinnerung an ihre glänzende Vergangenheit, so kann man doch für die Darstellung anderer, methylierter, äthylirter und benzylirter Farbstoffe die Mitwirkung der Halogenalkyle nicht entbehren. Fuchsin wandelt man in Rothviolette und deren Sulfosäuren um. Noch immer benzylirt man Methylviolett. Den alkaliempfindlichen Azofarbstoff-Combinationen des Phenols benimmt man durch Aetherificirung ihre Unbeständigkeit, erzeugt das »Chrysophenin«, »Congoorange«, »Diamingelb« und »Scharlach«, oder man stattet Dehydrothiotoluidin mit den färbenden Eigenschaften des »Thioflavins« aus u. s. w. Ihre Hauptverwendung finden die Alkylierungsmethoden aber auf dem Gebiete der Zwischenproducte. So benzylirt man z. B. die secundären Methyl- und Aethylaniline für den Aufbau von violetten und grünen Säurefarbstoffen, in denen der Benzylrest der Träger der Sulfogruppe wird, stellt aus *o*-Nitrophenol dessen Methyläther und daraus Anisidin oder Dianisidin her, äthylirt Metanilsäure für das »Rhodamin«- und »Nilblau«-liefernde Diäthylmetamidophenol. Alle diese und noch viele andere Anwendungen der Methode werden indessen an industrieller Bedeutung noch immer von der Fabrikation des Dimethylanilins überragt, zu dessen directer Umwandlung in das bewährte »Methylviolett« sich zahlreiche, grosse Gebrauchszwecke gesellt haben. Sein Nitrosoderivat ist das Ausgangsmaterial für das »Methylenblau« und eine Reihe wichtiger Farbstoffe, aus seinem Keton, dem Tetramethyldiamidobenzophenon, baut man »Anramin«, »Krystallviolett«, »Victoriablau« und andere Phosgenfarben auf, mit Benzaldehyd und dessen Abkömmlingen condensirt es sich zu den Leukobasen grüner und blauer Farbstoffe. In geringem Maasse betheiligt sich auch das Diäthylanilin an diesen Verwendungen. Andere Homologen hat man ebenfalls erzeugt und eifrig durchforscht, namentlich zum Zwecke der Patentsicherung und Umgehung, aber mit kaum nennenswerth praktischer Ausnahme haben sie nur Eingang in die Lehrbücher und Patentschriften gefunden. Auch die Bardy'sche Operationsweise hat sich nicht wesentlich verändert, die Salzsäure wurde in manchem Betrieb durch Schwefelsäure ersetzt; die directe Verwendung von gasförmigem oder verflüssigtem Chlormethyl hat sie nicht mehr verdrängen können. Ihre einstmaligen Gefahren sind geschwunden.

Auch auf die Herstellung künstlicher Heilmittel hat die Hofmann'sche Alkylierungsmethode ihren Einfluss ausgeübt. Von der Anschauung ausgehend, dass im Chinin und Cinchonin ein am Stickstoff methylierter Hydrochinolinrest enthalten sei, gelangte man zur Synthese des Kaïrolins, des Kaïrins und schliesslich des Antipyrens. Aber Thallin und Phenacetin wurden die Träger von Methoxy- und Aethoxygruppen, und letzteres — das Acetyl-*p*-Phenetidin — verdankte

seinen Ursprung der zufälligen Entdeckung der antipyretischen Eigenschaften des Acetanilids. Mit dieser Entdeckung erwiesen sich sofort die Speculationen über den Zusammenhang zwischen chemischer Constitution und therapeutischer Wirksamkeit als verfrüht. In ähnlicher Weise glaubte man schon bei der ersten, noch unsicheren Beobachtung der alkylirten Rosaniline ¹⁾ den Causalzusammenhang von Constitution und Farbe gefunden zu haben, aber trotz der Fülle der auf dem Farbstoffgebiete sich aufdrängenden Thatsachen verfügt man selbst hier noch nicht über das sichere Gesetz. Noch ist die Zeit nicht gekommen, welche das Ja! auch auf die ahnungsvolle Frage Hofmann's ²⁾ bei der Entdeckung des Jodviolets ausspricht:

»Wird uns die Chemie nicht schliesslich lehren, systematisch Farbstoff-Moleküle aufzubauen, deren besonderen Farbenton wir mit derselben Sicherheit vorher sagen können, mit der wir gegenwärtig den Siedepunkt und andere physikalische Eigenschaften der Gebilde unserer theoretischen Conceptionen im Voraus bestimmen?«

In der nächsten Werkstatt wird chlorirt. Wir sehen, wie durch Einleiten von Chlor in siedendes Toluol der Reihe nach Benzyl-, Benzal- und Benzotrichlorid erzeugt wird.

»Diese Methode« — sagt der Führer — »hat uns Beilstein« ³⁾ 1866 gelehrt. Frühere Untersuchungen von Deville, Cannizzaro, Cahours, Naquet, Limpricht und Anderen hatten, theils vom Toluol, theils von Benzoylverbindungen ausgehend, eine Reihe gechlorter Derivate des Toluols und deren oft in räthselhaftem Widerspruche stehendes Verhalten zu Tage gefördert. Mit diesen Dingen konnte die Technik noch nichts anfangen. Es fehlte die Kekulé'sche Theorie und die Erkenntniss »dass Chlor auf Toluol ganz verschieden einwirkt, je nachdem man es in der Hitze oder in der Kälte, mit oder ohne Zusatz eines Chlorüberträgers ⁴⁾, einwirken lässt«. Ohne diese Erkenntniss hätten wir das Chlor oft unbewusst in die unrechte Stelle, in den Benzolkern statt in die Methyl-Seitenkette, eingefügt. Dass unser Toluol aber Methyl-Benzol sei, das wussten wir schon seit Tollens und Fittig's Synthese. Sie war die Morgenröthe vor dem anbrechenden Tage der Benzoltheorie, in ihrem Lichte blickten wir zum ersten Male in das Wesen der Homologie unsrer Benzolkohlenwasserstoffe und forschten nach der Bedeutung ihres Methanrestes für den Bildungsprocess des Rosanilins.

¹⁾ Emil Kopp, loc. cit.

²⁾ Hofmann, Proc. Roy. Soc. loc. cit.

³⁾ Beilstein und Geitner, Ann. d. Chem. 139, 331; Beilstein und Kuhlberg, ebend. 146, 322, 330.

⁴⁾ Hugo Müller, (1862) Chem. News 5, 52.

Zuerst fand das Benzylchlorid als alkylirendes Agens Eingang in die Industrie. Frühzeitig versuchte man auch seine Ueberführung in künstliches Bittermandelöl für die Parfümerie¹⁾.

Aber erst mit der fabrikmässigen Darstellung des Benzotrichlorids für das Doebner'sche »Malachitgrün«²⁾ — den erfolgreichen Gegner des »Methylgrüns« — trat 1878 ein neuer Fortschritt ein.

Bald gelang es der Technik³⁾, diesen Farbstoff aus seiner von Otto Fischer⁴⁾ entdeckten Leukobase, dem Condensationsproduct von Dimethylanilin mit Bittermandelöl, durch eine zweckmässig geleitete Oxydation hervorzubringen. Sofort war auch der industrielle Weg zur Darstellung des Benzaldehyds gefunden. Man hatte zuvor nur auf die in Vergessenheit gerathenen Versuche von Cahours⁵⁾ und Limpricht⁶⁾ wieder zurückzugreifen, aus reinem Benzaldehyd reines Benzalchlorid wieder zu erzeugen und dieses im Druckrohr mit Wasser zu erhitzen. Der Versuch lehrte — in Bestätigung der Cahours'schen⁷⁾ Angabe —, dass die Rückbildung quantitativ verlief. Die Darstellung des reinen Benzalchlorids aus Toluol konnte aber nach Beilstein's Vorschrift keinen Schwierigkeiten mehr begegnen.

So war das einst so kostbare Bittermandelöl als billiges und viel verwendbares Zwischenproduct, trotz manchem lautwerdenden Zweifel⁸⁾, für die Technik gewonnen. Im Grossen erhitze man Benzalchlorid mit Kalkmilch im Druckkessel. Als Nebenproduct erhielt man, aus dem im rohen Dichloride vorhandenen Benzotrichlorid, die für den Anilinblauprocess und später für die Synthese von beizenfärbenden Anthrachinon- und Oxyketon-Farbstoffen erforderliche Benzoëssäure. Doch war für diese Säure auch das Verfahren ihrer directen Herstellung aus dem Toluol durch Oxydation⁹⁾ bereits in den Fabrikbetrieb übergegangen. Mit der Benzoëssäure wurde ferner dem Benzoylchlorid und seinen Derivaten eine technische Zukunft eröffnet.

Schon vor der Entdeckung des Malachitgrüns hatten die Arbeiten von Baeyer und dessen Schülern: Emil und Otto Fischer einen grenzenlosen Blick auf synthetisch darstellbare Farbstoffgruppen erschlossen. Von den Phtaleinen war man auf das Rosanilingebiet ge-

¹⁾ Lauth und Grimaux (1866), Ann. d. Chem. 143, 79.

²⁾ Act.-Ges. f. Anilinfabr. Berlin, D. R.-P. (1878) No. 4322, Martius, Chem. Ind. 1879, 81.

³⁾ Bad. Anil- und Sodafabr. (H. Caro) 1878, diese Berichte 12, 796.

⁴⁾ Otto Fischer, ebend. 1877, 10, 1624.

⁵⁾ Cahours, Ann. d. Chem. Suppl. 2, 257 (1863).

⁶⁾ Limpricht, Ann. d. Chem. 139, 319.

⁷⁾ Cahours, loc. cit. 306. ⁸⁾ Chem. Ind. 1879, 83.

⁹⁾ Fittig, Ann. d. Chem. 120, 214.

langt. Neben zahlreichen grünen, blauen und violetten Abkömmlingen des Triphenylmethans erschien in erreichbarer Ferne die langersehnte, technische Synthese des Fuchsin. Bald folgte der künstliche Indigo.

Dies waren Lebensfragen für die Farbstoffindustrie. An der wissenschaftlichen Bewegung nahm sie mit gespanntem Interesse Theil und unterstützte sie in treuer Kameradschaft. In den Laboratorien der Hochschulen und Fabriken arbeitete man mit Benzaldehyd, Benzyl-, Benzoyl- und Benzotrichlorid oder mit deren nitrirten, amidirten, chlorirten Derivaten, condensirte sie mit Homologen und Analogon des Dimethylanilins, stellte »Brillantgrün«, »Säuregrün« und »Säureviolet« dar. Für den Fuchsinprocess suchte man die in der »Schmelze« unter Nebenreactionen eintretende Wirkung der sich oxydirenden Methylgruppe des Paratoluidins durch die Anwendung der condensationsbereiten Paranitro- und Paraamidoderivate des Benzaldehyds, der paranitrirten Benzal- und Benzylchloride in glatter Weise zu erzielen. Zur Herstellung dieser Agentien griff man theils zu bekannten Methoden, theils schuf man neue. Für die Indigo-Synthese fabrizirte man aber aus Benzalchlorid die Zimmtsäure¹⁾ und ersann Methoden zur Gewinnung des Orthonitrobenzaldehyds und seiner ähnlich wirkenden Verwandten.

Gross war der wissenschaftliche Gewinn aus diesen Arbeiten, bleibend ihr Einfluss auf die Entwicklung der Farbstoffchemie. Doch nur gering die Zahl ihrer unmittelbaren praktischen Ergebnisse. Weder der alte Fuchsinprocess, noch der natürliche Indigo wurden verdrängt. Werthvolle, grüne und violette Farbstoffe gingen aus ihnen hervor, aber erst in der neueren Zeit gelangten die Anfangs unbeachtet gebliebenen Condensationen des Meta-Nitrobenzaldehyds²⁾ und seiner Amido- und Oxyderivate in der schönen Gruppe des »Patentblau's«³⁾ zu gewerblicher Geltung.

Weitere Anwendungen der Chlorirungsmethoden treten uns in der Fabrikation des Dichloranthracens⁴⁾ für den Gebrauch der Alizarin-Industrie, in der Darstellung des Phosgens nach der Methode von Paternò⁵⁾, oder in der Chlorirung des Naphtalins und der Phtalsäure zur Erzeugung gechlorter Phtalsäuren für die Eosine entgegen. Auch die Phtalsäure selbst sei, wie wir hören, früher ausschliesslich aus Naphtalintetrachlorid nach den alten Methoden von Laurent und Depouilly⁶⁾ fabrizirt worden. Später habe man aber auch die be-

¹⁾ Bad. Anil.- u. Sodaf. (H. Caro) 1880, D. R.-P. 17467.

²⁾ Emil und Otto Fischer, diese Berichte 12, 802.

³⁾ Höchster Farbwerke (Hermann) 1888, D. R. P. 46384.

⁴⁾ Vergl. Perkin »History of Alizarin« l. c. 16.

⁵⁾ Paternò, diese Berichte 11, 1838; A. Kern (1883).

⁶⁾ P. und E. Depouilly, Ann. d. Chem. 137, 373.

kannten directen Oxydationsweisen¹⁾ des Naphtalins technisch ausgebildet.

Wir verlassen den Chlorirungsbau. Im Anschluss zeigt man uns die Hilfsfabrikationen der Jodalkyle und des häufiger verwendeten Bromäthyls, sowie die nur noch zeitweilig ausgeübte Bromirung der Ortho-Nitrozimmtsäure für den geringen aber bleibenden Bedarf an Orthonitrophenylpropionsäure. Die Hauptverwendung findet das Brom in der Farbstoffabtheilung des Eosins.

Noch einen Blick in die glitzernden Sublimationskammern des Phtalsäureanhydrids und der Benzoëssäure, und wir durchheilen die weiten Fabrikationsräume des Anthrachinons, sehen seine oftmals beschriebene Darstellung nach der Oxydationsmethode von Graebe und Liebermann, seine noch immer bewährte Reinigung mit Schwefelsäure und die schliessliche Regeneration der Chromlaugen. Eine Reihe einfacher, aber grosser und echt fabrikmässiger Operationen. Dann wenden wir uns einer Gebäudegruppe zu, die uns schon von Weitem durch ihre Ausdehnung auffällt.

Hier sehen wir, in langen Reihen, gusseiserne Rührkessel derselben Form, bald grösser, bald kleiner, mit Heiz- und Kühlvorrichtungen versehen; überall ausgebleite Cysternen, Kalkmilch, Eis, Filterpressen, Abdampf- und Trockenpfannen, Schwefelsäure-Ballons, eiserne Flaschen und Weissblechbüchsen mit »Oleum« und »Anhydrid.«

»Dies ist das Reich der Sulfonirungsmethoden« — lautet die Erklärung. »Hier fügt man die Sulfogruppe ein, einmal, zweimal, dreimal, theils bleibend für den späteren Aufbau von wasserlöslichen »Säurefarbstoffen«, theils beweglich zum Zweck ihres späteren Austausches gegen Hydroxyl oder Nitrogruppen. Meist handelt es sich um die Darstellung einheitlicher Isomeren. Von der Reinheit und Zuverlässigkeit dieser Zwischenproducte hängt in der Regel der Erfolg ihrer weiteren Verarbeitung ab. Daher die Wahl des richtigen Ausgangsmaterials, ob und in welcher Stellung vorher substituiert oder nicht, die sorgfältige Einhaltung der Operationsbedingungen, namentlich der Temperatur und Zeitdauer, der Concentration und Menge der Säure, die Anwendung sicherer Trennungs- und Reinigungs-methoden.

Auch auf dem modernen Theerfarbengebiete hat sich die Schwefelsäure als der alte »Färberfreund« bewährt. Wie sie in den Steinkrügen des »Nordhäuser Vitriols« schon vor einem Jahrhundert ihren Eingang in die Farbstofftechnik zur Löslichmachung des Indigos fand, so leistete sie später, wenn auch in milderer Form, den gleichen

¹⁾ Lossen, Ann. d. Chem. 144, 71.

Dienst dem Indigo-ersetzenden Anilinblau und Indulin. Aber erst in der Darstellung sulfonirter Zwischenproducte entfaltete sie ihre volle Wirksamkeit. Die Wissenschaft hatte den Boden vorbereitet. Zahlreiche gepaarte Schwefelsäuren waren entdeckt und zur Stütze theoretischer Anschauungen geworden. Die Kekulé'sche Theorie erklärte die Constitution der aromatischen Sulfosäuren, berechnete die Zahl der möglichen Isomeren, reihte die bekannten ein, verknüpfte sie durch Uebergänge mit Gliedern anderer Reihen, bezeichnete die vorhandenen Lücken und schuf Methoden, um sie auszufüllen. Von den Benzolverbindungen schritt die Aufklärung fort in das reicher gegliederte Gebiet des Naphtalin's. Hier war es auch, wo die Sulfosäuren ihre vielseitigsten Anwendungen fanden. Die Geschichte der sulfonirten Abkömmlinge des Naphtalins, der Naphtole und Naphtylamine, der Amidonaphtole und Dioxynaphtaline ist zugleich die Geschichte der modernen Azofarbstoff-Industrie. Und diese Industrie, welche bereits über etwa 70 jener Naphtalin-Abkömmlinge verfügt, — darunter viele von hohem technischen Werth, — hat auch die Darstellung amidirter Sulfosäuren aus den Reihen des Benzols, Diphenyls und Stilbens wachgerufen.

Doch nicht auf diesem Farbstoffgebiet sind die sulfonirten Zwischenproducte zu ihrer ersten industriellen Verwerthung gelangt.

Kaum hatte Kekulé¹⁾ 1867 die alte »Phenylschwefelsäure« Laurent's für eine Phenolsulfosäure, im Gegensatz zu ihrer früheren Auffassung als Aethersäure, in schlagender Beweisführung erklärt, indem er ihre Existenz in zwei isomeren Modificationen nachwies und deren Methyl- und Aethyläther darstellte, so lehrte er²⁾ auch schon den Austausch der Sulfogruppe in der Kalischmelze gegen Hydroxyl. Aus der Benzolsulfosäure von Mitscherlich entstand das »synthetische« Phenol, aus den isomeren Phenolsulfosäuren: Brenzcatechin und Resorcin.

Zwei Jahre später erhalten Graebe und Liebermann das künstliche Alizarin durch die Kalischmelze des Dibromanthrachinons. Hier tauscht sich Brom gegen Hydroxyl aus. Der nächstliegende Gedanke ist daher, das theure Brom durch Schwefelsäure zu ersetzen. Aber Anderson³⁾, der Erforscher des Laurent'schen Anthrachinons, hatte bereits dessen Unveränderlichkeit beim Erhitzen mit Schwefelsäure beobachtet. Versuche innerhalb der üblichen Sulfonierungsgrenzen bestätigen seine Angaben. Doch die Alles probirende Technik geht weit über jene Grenzen hinaus, erhitzt bis fast zum Sieden der Schwefelsäure und erhält die gesuchten Sulfosäuren des Anthrachinons. Weitere Ver-

¹⁾ Kekulé, Zeitschr. f. Chem. 1867, 197.

²⁾ Kekulé, l. c. 300.

³⁾ Anderson, Ann. d. Chem. 122, 302.

suche zeigen, dass die Reactionstemperatur sich bei Anwendung von rauchender Schwefelsäure, entsprechend dem Anhydridgehalte, erniedrigt. Damit hält die Vermeidung von Nebenreactionen Schritt. Doch sind anhydridreiche Säuren nicht im Handel, 1874 muss man sie sich noch selbst durch Destillation des Nordhäuser Vitriols bereiten, dann aber schenkt Clemens Winkler der Industrie die synthetische Darstellungsmethode des Schwefelsäureanhydrids.

Im Besitze aller Hilfsmittel, vom Monohydrat bis zur Pyroschwefelsäure und dem Anhydrid, erreicht jetzt die Sulfonirungstechnik eine früher nicht gekannte Präcision. Besser als zuvor kann man die Operationsbedingungen zur möglichst getrennten Erzeugung der Monosulfosäure des Anthrachinons für das »blaustichige« Alizarin, der beiden Disulfosäuren für das »gelbstichige« Flav- und Anthrapurpurin einhalten. Man verbessert die schon frühzeitig aufgefundenen Trennungsmethoden ihrer Natronsalze, deren Herstellung aus den Kalksalzen bereits beim Beginn dieser Industrie ihre fabrikatorische Ausbildung erfahren hatte.

Das »künstliche Alizarin« blieb die Schule und das Vorbild für die spätere Handhabung der Sulfonirungsmethoden. Nur Weniges kam hinzu. Man lernte manche Basen durch Umsetzung ihrer sauren Sulfate im Röstproceß sulfoniren¹⁾, vereinfachte in manchen Fällen die Abscheidung und Trennung der Sulfosäuren durch die Kochsalzfällung ihrer rohen »Schmelzen« oder beseitigte in anderen Fällen die schädliche Beimengung von Isomeren durch fractionirte »Vorfallung« mit Diazverbindungen, durch »Spiritustrennung« und auf anderen Wegen. Auch in das Wesen der Sulfonirung drang man ein und trug der hydrolytischen Wirkung der eintretenden Verdünnung Rechnung. In neuester Zeit gelang es auf dem Anthrachinongebiet, die früher in Nebenreactionen sich äussernde Oxydationsenergie des Anhydrids unter die Botmässigkeit einer fruchtbringenden Hauptreaction zu stellen. Die erste technische Frucht war das Alizarin grün²⁾. Eine Fülle analoger Anwendungen dieser »Bohn'schen Reaction« folgte nach.

Frühzeitig hatte man auch den Austausch von Sulfo- gegen Nitrogruppen beobachtet und verwerthet. Ein verbessertes Verfahren der Pikrinsäuredarstellung gründete sich auf die Nitrirung der Phenolsulfosäure³⁾ und führte unmittelbar zu der ähnlichen Gewinnung des Dinitronaphtols⁴⁾ aus der inzwischen entdeckten Sulfosäure des

¹⁾ Nevile und Winther, diese Berichte 13, 1940.

²⁾ Bad. Anil.- u. Sodaf. 1888, D. R.-P. 46654 (René Bohn) Graebe diese Berichte 23, 3739.

³⁾ Schmitt und Glutz, 1869, diese Berichte 2, 52.

⁴⁾ Darmstädter und Wichelhaus, diese Berichte 2, 113.

α -Naphthols¹⁾. Zehn Jahre später findet man, dass sich neben den beweglichen Sulfogruppen, durch Steigerung der Sulfonierungsenergie, auch unbewegliche, nitrirungsbeständige Sulfogruppen in das α -Naphthol einfügen lassen. So gelangt man zu der Dinitronaphtholsulfosäure²⁾, dem »Naphtholgelb S«, unserm bewährtesten Nitrofarbstoffe.«

Den Sulfosäuren folgen wir auf ihrem Wege in die Alkalischmelze.

In den weithin sich erstreckenden Werkhallen erblickt man Feuerungsanlagen für die Schmelzoperationen, zum Erhitzen von offenen, gusseisernen und geschlossenen, schmiedeeisernen Schmelzkesseln, letztere von Dampfkesselform und mit horizontalen Rührwellen versehen. Dort schmilzt man mit kaustischem Natron — das Pyrometer weist bis 300° und darüber —, hier erhitzt man in der »Druckschmelze« mit starker Natronlauge. Ueberall Auflösungs-cisternen, Druckfässer, Fällungsbütten mit Schlöten zum Abzug der schwefeligen Säure, Extractions- und Destillationsapparate.

»Hier waltet« — sagt der Führer — »die Kekulé'sche Methode zur Umwandlung aromatischer Kohlenwasserstoffe in Phenole. Fast jede ihrer Anwendungen bezeichnet einen neuen Abschnitt in der Entwicklung unserer Industrie. Bekanntlich wurde diese classische Methode durch ein in der Geschichte der Erfindungen sich mehrfach wiederholendes Zusammentreffen, 1867 von Kekulé, Wurtz und Dusart gleichzeitig veröffentlicht³⁾. Durch die Kalischmelze der von Mitscherlich 1834 entdeckten Benzolsulfosäure erhielten Kekulé und Wurtz das erste »synthetische« Phenol, Wurtz ausserdem aus der Toluolsulfosäure von Deville das homologe Kresol und aus der Faraday'schen Naphtalinsulfosäure das Naphthol.

Dusart aber verschmolz zuerst eine Isomere der schon von Berzelius und Laurent erhaltenen Disulfosäure des Naphtalins und zeigte den Weg zur Gewinnung eines Dioxynaphtalins. Kekulé that indessen noch einen weiteren Schritt und lehrte die Anwendbarkeit der Methode auf die Phenolsulfosäuren.

Kaum war diese Methode bekannt, so fand sie auch schon Eingang in die Industrie. Ihr erstes technisches Debut — 1869 — war zugleich ihre folgenreichste Leistung: es war die Darstellung des Alizarins aus den Sulfosäuren des Anthrachinons. Aber welche Summe von Arbeit musste aufgewendet werden, ehe es gelang, einen klaren Einblick in die Natur dieser Sulfosäuren und in die besonderen Bedingungen ihres Verschmelzens zu gewinnen, ihren Uebergang durch

1) Schaeffer, diese Berichte 2, 93.

2) Bad. Anil.- u. Sodaf. 1879, D. R.-P. 10785 (H. Caro).

3) Zeitschr. f. Chemie 1867, 299—301.

nicht färbende Oxyanthrachinone und andere Zwischenproducte in die gesuchten Farbstoffe zu verfolgen, das Wesen der sich hierbei abspielenden Oxydations- und Reductionsvorgänge zu ergründen! Ein harter Concurrenzkampf, dem Mancher erlag, spornte zu rastloser Arbeit an. Man erhitze in rotirenden Trommeln, in doppelwandigen Pfannen, im »Backofen«, wandte überhitzten Dampf, Luft-, Oel- und Phenanthrenbäder an. Und als man schliesslich auf die schon beim ersten Beginn dieser Industrie erprobte Druckschmelze wieder zurückgriff, aber der Natronlauge das chloresaurer Kali hinzugesellte und mechanische Rührwerke anwandte, da erreichte der Schmelzprocess seinen praktischen Abschluss. Die Lehrjahre waren überwunden. Man batte die Handhabung der Methode nach allen Richtungen hin erlernt.

Diese Lehre kam zunächst dem Resorcin zu gut. 1874 wird das Eosin entdeckt. Zu seiner ersten Darstellung dient ein kostbares Laboratoriumspräparat: das Resorcin von Hlasiwetz und Barth¹⁾, erzeugt durch die Kalischmelze des Galbanumharzes. Das war seine damals gebräuchliche Darstellungsmethode. Für die Technik war sie aussichtslos. Aber der Ausbau der Kekulé'schen Theorie, die Arbeiten auf den Gebieten der Stellungs- und Structurchemie hatten bereits andere Methoden zu Tage gefördert, darunter die Kalischmelze der alten Benzoldisulfosäure von Hofmann und Buckton²⁾. Schnell sind die technischen Schwierigkeiten ihrer Uebertragung in den Fabrikbetrieb überwunden, und das Resorcin wird zum Ausgangsmaterial des neuen Industriezweiges der »Resorcinfarben«.

Drei Jahre später, und wir schlagen die Arbeiten von Wichelhaus und dessen Schülern³⁾ vom Jahre 1869 nach. Die Zeit der Naphtolfarben ist gekommen. Zuvor schon hatte man etwas α -Naphtol für seinen Dinitro-Farbstoff hergestellt. Jetzt bedarf man der beiden Isomeren für die mächtig aufblühende Industrie der Azofarbstoffe, vor Allem des β -Naphtols. Alle Vorbedingungen zur ungehinderten Erzeugung der Naphtole sind gegeben. Für die getrennte Darstellung der entsprechenden Naphtalinsulfosäuren und die Scheidung ihrer Kalksalze existiren bereits genaue Vorschriften⁴⁾, der Natronschmelze ist man Herr. So hat man nur die technische Seite des Betriebes auszubilden.

Im Gefolge der Naphtole erscheinen bald deren Mono-, Di- und Trisulfosäuren. Man wendet sich ihrer Erforschung zu, sucht und findet neue Isomeren und verwerthet die wichtige Beobachtung, dass

¹⁾ Ann. d. Chem. (1864) 130, 354.

²⁾ Hofmann und Buckton, Proc. Roy. Soc. 1856, 8, 162.

³⁾ Ann. d. Chem. 152, (Eller) 275; (Schäffer) 279.

⁴⁾ Diese Berichte 3, 195, 710.

die β -Naphthalindisulfosäure¹⁾ in der Kalischmelze nur eine ihrer Sulfo-
gruppen leicht gegen Hydroxyl austauscht. Es zeigt sich nun, dass durch
vorsichtiges Schmelzen auch bei der α -Naphthalindisulfosäure die Re-
action auf halbem Wege aufgehalten werden kann. Die so entstandene
Naphtholsulfosäure²⁾ lässt sich dann weiter sulfoniren oder durch Er-
hitzen mit Ammoniak in eine β -Naphthylaminsulfosäure überführen.
Ein ähnliches Verhalten hatte schon früher die Naphthalintrisulfosäure³⁾
gezeigt.

Schrittweise liess sich erst eine, dann die zweite ihrer Sulfo-
gruppen austauschen. Auf diesem Wege erhielt man eine Naphthol-
disulfosäure und dann eine Dioxynaphthalinmonosulfosäure. Nun unter-
wirft man auch Di- und Trisulfosäuren des β -Naphthols der gleichen
Behandlung. Es entstehen Dioxynaphthalinmono- und Disulfosäuren.
So erweist sich die partielle Natronschmelze als ein wichtiges
Hilfsmittel zur Herstellung sulfonirter Oxy-, Dioxy- und Amidonaph-
taline, von denen einige zu erheblicher technischer Bedeutung in der
Azofarbstoff-Industrie gelangen.

1887 werden die Phtaleine des Meta-Amidophenols entdeckt.
Das »Rhodamin« — das Derivat des diäthylirten Metaamidophenols
— erscheint als ihr erster Repräsentant in dem Handel. Zu der
Darstellung ihres Ausgangsmaterials hatte man eine bis dahin nicht
gebräuchliche Methode angewandt: die Natronschmelze einer Amido-
sulfosäure. Aus der Metanilsäure entstand das Metaamidophenol, aus
der alkylirten Amidosulfosäure das entsprechend alkylirte Product.

Bald überträgt man diese Reaction auf die Naphthalinreihe und
erhält aus Naphthylaminmono-di- und -trisulfosäuren neue Amido-
naphtole oder deren Mono- und Disulfosäuren, — Zwischenproducte,
welche durch die vereinte Wirkung ihrer Oxy- und Amidogruppen
zum Aufbau eigenartiger Azofarbstoffe sich geeignet zeigen. Doch
nicht jede Amidogruppe widersteht der Kalischmelze, und nicht jede
Sulfo-Gruppe ist angreifbar. Bei gleicher Behandlung der Piria'schen
Naphthionsäure — der technisch wichtigsten Naphthylaminsulfosäure —
entsteht die vielfach verwendete α -Naphtholsulfosäure von Nevile
und Winther.

Diese Säure hatte das anfängliche Vorurtheil gebrochen, dass
nur das β -Naphthol und dessen Sulfosäuren zur Darstellung von
schönen und säureechten Azofarbstoffen befähigt seien. Bei der
directen Sulfonirung des α -Naphthols entsteht sie in Begleitung ihrer
Isomeren, der ersten α -Naphtholsulfosäure von Schäffer. Doch ist
ihre Menge zu gering, und ihre Abscheidung zu schwierig. Jede Bei-

¹⁾ Ebert und Merz, diese Berichte 9, 611.

²⁾ Cassella & Co., (1886) D. R.-P. 42112.

³⁾ Gürke und Rudolph, (1885) D. R.-P. 38281.

mengung der isomeren Säure trübt die Farben. Da erzeugte man sie dann, nach dem Vorgang von Nevile und Winther, zuerst aus der Naphtionsäure mittelst der von Peter Griess gelehrtten Methode. Noch heute bedient man sich dieses Weges. Wenden wir uns seiner Betrachtung zu.

Eine Gruppe von drei zusammenhängenden Werkstätten liegt vor uns. »Dies ist das Revier der salpetrigen Säure« — sagt der Führer. »In dem ältesten Bau fabrizirt man die Diazoverbindungen von Peter Griess, in soweit sie zur Darstellung beständiger Zwischenproducte dienen. Mit ihrer Hülfe erzeugt man die in den Fabriktionen der Induline, Safranine, Disazofarbstoffe und für andere Zwecke erforderlichen Amidoazokörper, oder man tauscht, wie schon erwähnt, Amidogruppen gegen Hydroxyle aus. Ihre erste technische Verwendung fand diese Methode 1864 zur Darstellung des Amidoazobenzols für die Fabrikation des ersten »spritlöslichen« Indulins. Man ging von dem Griess'schen Diazoamidobenzol aus und wandelte dieses, in der später von Kekulé erklärten Weise, in die isomere Amidoazoverbindung um. Letztere war zu jener Zeit bereits von Nicholson versuchsweise als »Aniline-Yellow« in den Handel gebracht worden. Die erste Bildung dieses Farbstoffes hatte Mène beobachtet. Andere, von Schiff¹⁾ vorgeschlagene Methoden waren werthlos.

Aber als Farbstoff ist das Amidoazobenzol nicht zur Geltung gekommen, so wenig wie das schon früher von Perkin und Church dargestellte Amidoazonaphtalin. Die Flüchtigkeit des ersteren auf der gefärbten Faser verhinderte seinen technischen Gebrauch, und nur bei Gegenwart von Säuren erhielt sich die reich-violette Färbung des Amidoazonaphtalins. Schon beim Waschen und Spülen schlug sie in Gelbbraun um. Aehnlich verhielten sich andere Monoamidoazoverbindungen. Dagegen sind sie zu wichtigen Zwischenproducten geworden. Durch Einfügung von Sulfogruppen hat man das Amidoazobenzol mit den werthvollen Eigenschaften des »Echtgelb« ausgestattet. Die aus der Reductionsspaltung der Amidoazoverbindungen hervorgehenden Paradiamine wurden frühzeitig für die Synthese von Safraninfarbstoffen verwerthet, noch ehe man sich ihrer Wirkungsweise bewusst war. Ihre Diazoverbindungen führten zu der Gruppe der Disazofarbstoffe und damit zu einem neuen Abschnitt in der Entwicklungsgeschichte der Azofarbstoff-Industrie. Für die Fabrika-

¹⁾ H. Schiff, Ann. d. Chem. 127, 345. Die von Schiff beschriebene Methode zur Darstellung von Anilingelb »durch Einwirkung der Hydrate von Antimonsäure und Zinnsäure auf Anilin« beruht nach neueren Versuchen des Verfassers ausschliesslich auf der Wirkung des in dem käuflichen zinn-sauren und antimonsauren Natron enthaltenen Nitrils.

tion der blauen und rothen Induline der Benzol- und Naphtalinreihe wurden sie zur Grundlage.

Von den durch Griess gelehrten Umsetzungen der Diazoverbindungen durch Wasser, Alkohol, Säuren und Alkalien ist nur die erstere zu erheblicher technischer Anwendung gelangt. Durch Diazotiren des α -Naphtylamins und Aufkochen in Gegenwart von Salpetersäure erhielt man anfänglich das Dinitronaphtol und in ähnlicher Weise aus dem Benzidin das tetranitrierte Diphenol. Beide Methoden sind verlassen. Dagegen hat dieser Weg, bei Ausschluss von Salpetersäure, zu wichtigen Naphtolmono-di- und -trisulfosäuren und zu der Entdeckung des Naphtosultons ¹⁾ und seiner Sulfosäuren geführt. Die Technik hat es verstanden, diese Umsetzungen zu glatt verlaufenden Operationen zu gestalten. Die Wissenschaft hat mit den Griess'schen Methoden, nach ihrer Verschärfung durch die Sandmeyer'sche Reaction und den leichteren Austausch der Hydrazingruppe gegen Wasserstoff, ihr helles Licht in die Isomerieverhältnisse unserer Naphtylamin- und Naphtolsulfosäuren geworfen.

Das Hauptgebiet der Griess'schen Diazoverbindungen ist aber die Industrie der Azofarben. Wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit und ihrer Fähigkeit, sich ohne vorherige Abscheidung aus ihren Lösungen direct verarbeiten zu lassen, erzeugt man sie dort an Ort und Stelle. Selbst in den Färbereien werden sie auf der Faser dargestellt und weiter in Azofarbstoffe umgesetzt. Darüber wird die fernere Wanderung Aufschluss bringen. In das Gebiet der Sprengmittel, welche dem friedlichen Verkehr die Bahnen öffnen, die Bodenschätze erschliessen und unsre höchsten Lebensgüter in der Stunde der Gefahr zu schirmen bereit sind, haben die Diazoverbindungen, trotz ihrer mächtigen Wirkungsweise, bisher keinen Eingang finden können. Was man bis jetzt versuchte, erwies sich als zu leicht zersetzlich. Doch dürfte das letzte Wort noch nicht gesprochen sein.

Aus der Diazotirungswerkstatt, in welcher wir den bekannten Darstellungsmethoden mit ihren classisch-einfachen Operationsmitteln wieder begegnen — titrierte Nitritlösungen, Eis, Rührgefässe, Aufkochbüten u. s. w. —, treten wir in den nächsten Arbeitsraum, in die Fabrikation der aromatischen Hydrazine. Hier sind zuerst die weittragenden wissenschaftlichen Forschungen von Emil Fischer ²⁾ für das Leben nutzbringend geworden. Nach der Methode des Entdeckers sehen wir hier das Phenylhydrazin in grossem Maassstabe aus seiner schliesslichen Destillation hervorgehen. Seinen Weg findet es in die Fabrikation des Antipyrins. Doch auch die Farbstoffe sind

¹⁾ G. Schultz. diese Berichte 20, 3162.

H. Erdmann. Ann. d. Chem. 247, 306 ff.

²⁾ Emil Fischer. Ann. d. Chem. 190. 67.

nicht leer ausgegangen. Man zeigt uns die Darstellung der Phenylhydrazinsulfosäure aus der Sulfanilsäure und erklärt, wie aus dieser durch Condensation mit der Dioxyweinsäure das prächtig gelbfärbende Tartrazin entsteht.

Die dritte Werkstatt ist der Nitrosirungsban. Dort fabrizirt man die aromatischen Nitrosoverbindungen von Baeyer.

In eine salzsaure Lösung von Dimethylanilin, gekühlt durch Eis, läuft eine wässrige Nitritlösung ein. In kurzer Zeit erstarrt die Mischung zu einem hellgelben Krystallbrei.

»Das ist das salzsaure Nitrosodimethylanilin« — sagt der Führer — »der älteste und technisch wichtigste Repräsentant der aromatischen Nitrosokörper¹⁾. Auch ihre Auffindung, wissenschaftliche Deutung und Nutzbarmachung bietet ein Beispiel inniger Wechselwirkung von Wissenschaft und Praxis. Kaum ein Jahr nach der Erforschung dieser reactionsfähigen Gruppe durch Baeyer und dessen Schule, war 1876 bereits die Haupt-Verwendung des Nitrosodimethylanilins für die Fabrikation des Methylenblaus aufgefunden. Bald folgten andere Anwendungen, manche von vorübergehender, einige auch von bleibender Dauer. Durch Erhitzen des Nitrosokörpers mit Metadiaminen, oder durch gemeinsame Oxydation der letzteren mit dem aus der Nitrosoverbindung erzeugten Paradiamin, gelangte man zu rothen und violetten »Neutralfarben«, mit dem β -Naphtol entstand das werthvollere »Neublau« und aus diesem wieder eine Reihe anderer Derivate, mit α -Naphtol bildete sich ein Indigosurrogat, das »Indophenol«. Von erheblichem technischen Interesse wurden das, aus der Einwirkung auf Gallussäure hervorgehende, beizenfärbende »Gallocyanin« und dessen Abkömmlinge.

Auf alle primären, secundären und tertiären Amine und Diamine, auf Phenole, Dioxynaphtaline und deren Sulfosäuren liess man die Nitrosoverbindung einwirken, in dem Maasse, als jene zugänglich wurden und die theoretische Aufklärung der hierbei stattfindenden Vorgänge Fortschritte machte. Mancher neue Azin- und Oxazinfarbstoff trat in den Handel.

Aber auch homologe und andere Nitrosoverbindungen wurden zu verwendbaren Zwischenproducten oder fanden directen Eingang in die Färberei.

Aus den Nitrosoderivaten der alkylirten Metaamidophenole erhielt man in Wechselwirkung mit α -Naphtylamin das wegen seiner klaren Töne geschätzte »Nilblau«. Man entdeckte, dass Orthonitrosophenole mit Eisensalzen beständige grüne, mit Kupfersalzen braune, mit einigen anderen Metallsalzen anders gefärbte Verbindungen eingehen, die sich auf der Faser fixiren, und stellte Dinitrosoresorcin,

¹⁾ Baeyer und Caro, diese Berichte 7, 809, 963.

Nitrosodioxynaphtaline und insbesondere Nitrosonaphtolsulfosäuren dar. Auch in den Färbereien traf man die Bereitung der Resorcinverbindung an..

Eine Erweiterung der Kenntnisse und einen neuen Anstoss zu Farbstoffsynthesen brachte in neuerer Zeit die durch vereinte, wissenschaftliche und technische Forschung¹⁾ aufgefundene Umlagerung der Nitrosoamine in Nitrosoderivate von secundären aromatischen Aminen. Auf theoretischem Gebiete hatte schon zuvor die, im Verlaufe der Untersuchungen von Victor Meyer über die Hydroxylaminreaction und die Constitution der Nitrosoverbindungen, aufgefundene Bildungsweise der Nitrosophenole²⁾ durch Einwirkung von Hydroxylamin auf die entsprechenden Chinone zur Auffassung dieser Nitrosokörper als Chinonoxime und, weiter, zu einer veränderten Anschauung über die Constitution der von diesen und den analogen Chinonimiden sich ableitenden Farbstoffgruppen geführt.

Werkstatt auf Werkstatt! Methode auf Methode! Hier ein Blick in die Einfügung von Carboxyl in die Phenole: Kolbe's³⁾ Synthese der Salicylsäure, verbessert durch das Druckverfahren von Schmitt⁴⁾. Wir hören, dass auch für die Farbstoffindustrie diese Methode nutzbringend geworden sei, seitdem 1884 in dem »Chrysa-min« der erste werthvolle Salicylsäurefarbstoff aufgefunden war. Bald wurden andere Salicylsäurefarben entdeckt, färbend wie das Chrysa-min ohne Anwendung von Beizen oder auch, wie dieses, begabt mit der Fähigkeit, festhaftende Chromlacke zu bilden. Naturgemäss griff man dann weiter zu den homologen Kresotinsäuren und den analogen Carbonsäuren der Naphtole.

Dort fügt man auf einem von Michler⁵⁾, dem Schüler Victor Meyer's, gelehrten Umwege das Carboxyl in tertiäre aromatische Amine ein. Durch Einwirkung von Phosgen bildet sich zuerst das Säurechlorid. Aus diesem entsteht dann die Säure, das Keton und weiter das Hydrol. Ketone werden nach dieser Methode aus gleichartigen oder ungleichartigen Basen aufgebaut. In der Abtheilung der Phosgenfarben fügt man dann das dritte Amin an ihren Methankohlenstoff an oder wandelt sie in das Auramin, ihren Ketonimidfarbstoff um.

1) O. Fischer und E. Hepp, diese Berichte 19, 2991; Ann. d. Chem. 243, 272 ff.

2) H. Goldschmidt, diese Berichte 17, 213, 2060.

3) Kolbe, D. R.-P. 426.

4) R. Schmitt (1884) D. R.-P. 29939.

5) Michler, diese Berichte 9, 400, 716, 1900.

Weiter sehen wir die flammenlose Verbrennung des Methylalkohols zum Hofmann'schen Formaldehyd¹⁾, eine der jüngsten und willkommensten Errungenschaften für die synthetische Chemie. Kaum der Technik zugänglich geworden, tritt der Aldehyd schon in den Dienst der Farbstoffindustrie, verkettet zwei Moleküle des dialkylierten Metaamidophenols für den Aufbau rhodaminähnlicher »Pyronine«, bewirkt eine ähnliche Diphenylmethanbildung aus Meta-Toluylendiamin für die Synthese gelbfärbender Acridinfarbstoffe, verwerthet in gleicher Weise Salicylsäure und ihre Homologen für die Darstellung beizenfärbender Carboxylderivate der Rosolsäure.

Doch noch ein höheres Ziel wird dem Formaldehyd gestellt: die technische Synthese des Fuchsin.

Aus dem Anhydroformaldehydanilin von Tollens²⁾ entsteht beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin das Diamidodiphenylmethan, beim Ersatz des Anilins durch Tolidin und Xylidin eine Reihe homologer Basen. Diese Zwischenproducte³⁾ lassen sich nun durch Erhitzen mit Anilin- oder Tolidinsalzen in der Oxydationschmelze zu Triphenylmethanfarbstoffen weiter condensiren. Das aus Diamidoditolylmethan erzeugte Homologe des Pararosanilins erscheint als »Neu-Fuchsin« in dem Handel.

Auch der Acetaldehyd hat seine erneute Verwendung gefunden. Das einst epochemachende Aldehydgrün gehörte schon längst der Vergessenheit an. Dafür wurde nun das aus Anilin und Paraldehyd sich bildende Chinaldin von Doebner und v. Miller⁴⁾ — eine Folge der Hofmann'schen »Atomwanderung im Molekül« und der Chinolinsynthese von Skraup⁵⁾ — zum Ausgangsmaterial für das prächtig gelbfärbende Chinophtalon.

Noch ist das Gebiet der Zwischenproducte nicht durchwandert, nur das Walten der wichtigsten Arbeitsmethoden haben wir erblickt. Doch sahen wir zur Genüge, wie sich hier aus wenigen Steinkohlendestillaten die hundertfältige Nahrung, das Lebensblut der Theerfarbenindustrie bereitet.

In unaufhörlicher Folge schloss sich Methode an Methode, neue gesellten sich den alten hinzu, die Producte ihrer Thätigkeit erschienen in endlos wechselnden Formen, jedes Product wieder die Grund-

¹⁾ Hofmann, Ann. d. Chem. (1867) 145, 357; Loew, Journ. f. prakt. Chem. 33, 321; Tollens, diese Berichte 19, 2133.

²⁾ Tollens, diese Berichte 17, 657; 18, 3307.

³⁾ Höchster Farbwerke, (1889) D. R.-P. 53937.

⁴⁾ Doebner u. v. Miller, diese Berichte 14, 2812; 15, 3075; 16, 2464; G. Schultz, ebend. 16, 2600; Act.-Ges. f. Anil.-Fabr., D. R.-P. 24317, 28217.

⁵⁾ Skraup, diese Berichte 13, 2086.

lage eines bewährten, verbesserten oder neuen Farbstoffbetriebs. Als treibende Kraft erkannten wir die Wechselwirkung zwischen Praxis und Theorie.

Bei dem flüchtigen Gange durch die Werkstätten zog die Entwicklung der Chemie der aromatischen Verbindungen an unsern Blicken vorüber. Wir hörten die gefeierten Namen ihrer ältesten Erforscher und deren Schüler und Schüler-Schüler. Wir sahen, wie unerschöpflich sich ein Nachwuchs aus der wissenschaftlichen Lehre erzeugt, und wie immer tiefer diese Lehre in die Denk- und Arbeitsweise der Technik dringt. Die Gegensätze schwinden: die Empirie wird zur Wissenschaft, die Wissenschaft löst praktische Probleme. Auf dem Gebiete der Zwischenproducte findet die vielseitigste und innigste Berührung von Theorie und Praxis statt. Hier treten die aromatischen Verbindungen unmittelbar in das gewerbliche Leben, die neue Reaction wird zum Betriebsverfahren, das Laboratoriumspräparat blitzschnell zum technischen Product. Nicht zu ihrer Auffindung, nur zur Erkenntniss ihres praktischen Werthes bedarf es hier des geübten Auges der Technik. An der Erweiterung dieses Gebietes beteiligt sich die ganze wissenschaftliche Chemie im wissenschaftlichen Laboratorium der Hochschulen und Fabriken.

Daher muss dieses Gebiet sich unablässig erweitern. Neue Methoden, neue Producte müssen aus wissenschaftlicher Arbeit hervorgehen. Ein Stillstand ist nicht mehr möglich. Für die Technik ist es die erste Pflicht, sich hier die Fühlung zu erhalten. Die Zeiten des »alten Praktikers« sind längst vorüber.

Mit der Erweiterung des Gebietes der Zwischenproducte wird aber auch immer mehr seine selbstständige Gestaltung, seine Ablösung von den Specialgebieten der Farbstoffe, Heil-, Genuss- und Sprengmittel fortschreiten. Die Patente erlöschen. Die Anwendungen mehren sich. In Frage treten die besten natürlichen Bedingungen für Production und Absatz. In erster Linie entscheidet die Entwicklung der chemischen Grossindustrie und der Verkehrsverhältnisse. Man kann sich nicht dem Eindruck verschliessen, dass auch im Ausland, und namentlich in England, ein weiterer Fortschritt in dieser Richtung sich zu Ungunsten der deutschen Zwischenproducten-Industrie vollziehen wird.

Pflegen wir daher unsere Hilfsbetriebe und erhalten wir uns den seit Kekulé's Lehre errungenen, wissenschaftlichen Vorsprung. Führen wir im ruhelosen Wechsel von Theorie und Praxis immer neue Zwischenproducte, immer neues und frisches Lebensblut dem mächtigen Körper der deutschen Farbstofftechnik zu!

Mit Recht nannte der Führer diese Centralgruppe: das Herz der Betriebe.

Wir wenden uns nun zu den Farbstoffabtheilungen. Zuvor werfen wir noch einen Blick in die Verwaltungsräume und Laboratorien dieser Gruppe.

Es ist ein stattliches Gebäude, in welches wir eintreten. In den zahlreichen Bureau's der einzelnen Betriebsführer wird gerechnet und gebucht. Klar angeordnete Fabrikationstabellen ergeben ein täglich fortschreitendes Bild von der Leistung eines jeden Betriebes. Nicht — wie vordem es in chemischen Fabriken und namentlich in England, unter der Herrschaft ungebildeter Werkführer, Sitte war — auf Schätzung oder auf den Durchschnittsergebnissen längerer Perioden beruht mehr der Einblick in die Fabrikation, sondern auf streng kaufmännischen Grundsätzen, berücksichtigend das Kleinste, baut sich die Berechnung des Herstellungspreises auf. Scharf erkennt man, wie es im Betriebe steht, wo es fehlt, wo es zu verbessern, zu sparen gilt. Die täglichen Ziffern sprechen. Jeder Betrieb kämpft für seine Existenz und wetteifert mit den anderen. Da kann der Erfolg nicht ausbleiben.

Die hellen und eleganten Laboratorien erwecken den Eindruck wissenschaftlicher Forschungsstätten, nur ist Alles geräumiger als auf den Hochschulen und auf die Bewältigung grosser und gleichzeitig verlaufender Arbeiten eingerichtet. Nicht fehlt es an den letzten Apparaten der chemischen und physikalischen Laboratoriumstechnik. Hier stellt man neue Producte in vollendet reinem Zustande her, dort analysirt man sie oder bestimmt ihre physikalischen Constanten. Man untersucht die Reinheit und den Gehalt der Materialien und Fabrikate, forscht nach Verwerthung der Nebenproducte, nach Verbesserung der Darstellungsweisen, arbeitet Patentschriften nach und verfolgt die Fortschritte der Concurrenz durch die Prüfung ihrer Handelswaaren. Die Untersuchungsmethoden gewähren ein Spiegelbild des technischen Gebrauches. Man stellt Farbstoffe dar und färbt.

An die durchwanderten Säle schliesst sich das »technische Laboratorium« an, eine Fabrik im Kleinen, mit maschinellm Betrieb und Apparaten nach dem Vorbilde der Technik. Hier erprobt man die Methoden zuerst in grösserem Maassstabe.

Beim Anblick dieser reichen Hilfsmittel der modernen Farbstoffindustrie gedenken wir des dürftigen Fabriklaboratoriums der vergangenen Tage.

»Und doch« — sagt der Führer — »sind wir aus solch' kleinen, uns jetzt ärmlich dünkenden Anfängen zu der gegenwärtigen Macht herangewachsen. Kein goldtragendes Monopol stand an der Wiege der deutschen Industrie. Noch gab es kein deutsches Reich und kein deutsches Patent. Es fehlte der Unternehmungsgeist und das Capital. Man misstraute der eigenen Kraft und ahmte die fremden Erfindungen nach, England und Frankreich waren dem Absatz durch

Patente verschlossen, nur schüchtern und ungeschützt wagten wir uns auf den Weltmarkt hinaus. Noch war der deutsche Gewerbefleiß nicht in fernen Ländern geachtet, im Inland hemmte die staatliche Zerrissenheit seine Entfaltung; kein einheitliches Recht, Geld, Maass und Gewicht, schwerfällig und unentwickelt der Verkehr, abhängig von den Rohproducten, Maschinen und Erzeugnissen des Auslandes unsere Gewerbe, im ersten Aufschwung begriffen unsere Montan- und Textilindustrie. Noch unterschätzten die deutschen Bundesregierungen die mächtige, wirtschaftliche Triebkraft der chemischen Lehre, vereinzelt strahlte ihr Licht aus den engen Laboratorien Liebig's, Wöhler's, Kolbe's und Bunsen's hinaus. Noch waren die flammenden Worte von Liebig¹⁾, »über den Zustand der Chemie in Preussen« nicht beherzigt, noch harrten die grossen Lehrstätten von Bonn und Berlin ihrer glänzenden Auferstehung. Es wirkte Hofmann in England als geistiger Mittelpunkt der dortigen Industrie, es gründete Kekulé seine Schule in Gent, in fremder Sprache und Schrift²⁾ mussten wir die erste Kunde seiner neuen Lehre vernehmen, und in den Laboratorien und Fabriken des Auslandes weilten spätere Gründer, Leiter und Berather unserer grossen Werke.

Da haben wir denn mit schwachen, geistigen und materiellen Waffen, auf engem Gebiete, vorsichtig und zagend den Industriekampf aufgenommen. Die freie Concurrrenz war unser Sporn. Hart kämpfte man mit dem Landsmann um die eigene Existenz, zur gewagten Selbstausbeutung neuer Erfindungen fehlte der Muth und der Schutz. Man ging den sicheren und leichteren Weg. Zuerst ermittelte man die Absatzquellen für die vom Ausland bezogenen, neuen Producte und machte sich auf das Genaueste mit den Bedürfnissen des Marktes vertraut. Man reiste selbst, probirte, mischte, färbte, belehrte den Färber, fand neue Verwendungen auf. Dann griff man zur Auswahl unter den bewährtesten fremden Patenten und begann die eigene Fabrikation. Aber man arbeitete hart, gründlich und gewissenhaft, verbesserte und sparte von der ersten Stunde an, begnügte sich mit bescheidenem Nutzen, während in den Monopolländern Goldströme rauschten, und nur der schnelle Gewinn, kaum noch der Herstellungspreis und die gesicherte Zukunft dort in Frage kam. Das Lösungswort der deutschen Industrie wurde: Billig und gut! Charakter und Erziehung des deutschen Fabrikanten kamen zur Geltung.

Bald aber unterband das französische Monopol auf das Fuchsin und seine Anwendung die freie Entwicklung der dortigen Farbstoffindustrie, und, sich wiegend in der geträumten Sicherheit des Patentbesitzes, blickte man sorglos auf den strebsamen deutschen Nachbar. In Eng-

¹⁾ Justus von Liebig's Reden und Abhandlungen (M. Carriere) S. 7.

²⁾ Kekulé, Bull. Soc. Chim. Paris 1865, I, 93.

land fiel das Fuchsin-Patent, und der Markt wurde frei. Die Führer der englischen Farbentechnik traten von dem Schauplatze ihrer Thätigkeit ab, ein ebenbürtiger Nachwuchs war nicht vorhanden. Hofmann kehrte nach Deutschland zurück.

So ist unsere deutsche Industrie aus kümmerlichen Anfängen hervorgegangen, eine ernste und sorgenvolle Schule hat sie durchgemacht. Aber die Arbeit hat ihre Kräfte gestärkt, und die Wissenschaft war ihre treue Stütze.

Und als dann die grosse Zeit der deutschen Siege kam, und nach ihnen die Auferstehung des Deutschen Reiches, da fand auch die Industrie auf den Schlachtfeldern, was ihr noch fehlte: das Selbstvertrauen, das Bewusstsein der eigenen Kraft. Ueberall regte sich frischer Unternehmungsgeist, das Capital wandte sich den chemischen Betrieben zu, grosse Werke und Gesellschaften entstanden. Deutsche Erfindungen traten bei uns in das Leben, allen voran das künstliche Alizarin. Bald machte sich auch der Einfluss des deutschen Patentes geltend. Sein erstes Gebot heisst: Du sollst nicht nachahmen! Finde selbst!

Da haben wir denn die Schwingen des eigenen Geistes entfaltet und auf der Flugbahn der Erfindungen eilten wir allen Ländern voran.«

»So war der Aufschwung des Deutschen Reiches und der deutschen Farbstofftechnik kein zufälliges, zeitliches Zusammentreffen?«

»Blicken Sie um sich! Sehen Sie das Wachsthum unserer Städte, die mächtige Entwicklung unseres Handels und Verkehrs, die ungeahnte Entfaltung der gesammten deutschen Industrie. Aus diesem Rahmen können Sie das Bild der unsrigen nicht loslösen. Sie ist — wie Alles — ein Kind ihrer grossen Zeit.«

II.

Wir treten auf einen weiten Fabrikhof. In der Mitte das Centrallaboratorium der drei grossen Farbstoffabtheilungen. Vor uns, und rechts und links, fernhin sich erstreckend, die belebten Hauptstrassen der Anilin-, Anthracen- und Azofarbstoffgebiete. Am Eingange jedes Gebiets: seine Betriebslaboratorien, Verwaltungsgebäude und Magazine.

Die Durchwanderung der Waarenlager und Versandtstätten giebt uns ein eindrucksvolles Bild von der Vielseitigkeit und dem Weltabsatze der Theerfarbenindustrie. In unabsehbarer Fülle treffen Fabrikate und Halbfabrikate aus den Betrieben ein, fast jeder Farbstoff in der Form verschiedener Handelssorten, jede ihrem besonderen Gebrauchszwecke angepasst, theils Gemische, theils einheitliche Glieder homologer, isomerer und analoger Reihen. Hier werden sie sortirt, verpackt, in Fässern, Kisten, Büchsen dem Orte ihrer Bestimmung

zugesandt. Ihre Aufschriften und buntfarbigen Etiketten in allen Sprachen — darunter manch' künstlerisches Gebilde einer exotischen Phantasie — belehren uns, wohin sie gehen, was sie färben, wie man sie im Handel nennt, und dass sie als deutsche Erfindungen den Patentschutz des In- und Auslandes geniessen. Ueberall die geachtete Fabrikmarke der »Deutschen Theerproducten-Industrie«. Unter diesen Zeichen trägt die deutsche Chemie ihren Namen in die Werkstätten der vaterländischen Gewerbe und, über alle Meere und auf Caravanenstrassen, bis in die fernsten Wohnsitze menschlicher Cultur. Selbst in der Heimath des Indigo's und der Farbhölzer lehrt sie der uralten Technik den einfacheren Gebrauch des künstlichen Products.

Die Bedeutung des Patent- und Markenschutzes für die Entwicklung unsrer nationalen Theerfarben-Industrie tritt uns hier sichtbar entgegen. Nicht mehr verbirgt die deutsche Waare ihren Ursprung unter entwürdigend-fremder Bezeichnung. Denn nur das Werk der Nachahmung scheut das Licht. Diese Zeiten — wir fühlen es hier bei dem Anblick der unter eigener Flagge die Welt erobernden Leistung — können und dürfen für Deutschland nimmer wiederkehren.

Wie lange kann die stammesverwandte Schweiz noch den veredelnden Einfluss des chemischen Patentes verkennen?

Bei der näheren Betrachtung der Farbstoffe, die uns mit ihrem wohlbekannten, prächtigen Metallschimmer, oft herrlich krystallisirt, aus allen Pack- und Sortirräumen entgegenleuchten, bei deren Nennung wir alte und neue, wohlklingende Handelsnamen vernehmen, — eine eigenartige Nomenclatur, meist treffend bezeichnend den Farbstoffcharakter, die Verwendungsart oder den chemischen Ursprung des Products, auch oftmals erinnernd an die zeitlichen Umstände seiner Entdeckung, fehlt doch selbst nicht das Roth der Schlachtfelder von Magenta und Magdala, und der Name »Bismarck« —, bei dieser Betrachtung der hundertfältigen Erzeugnisse sagt man uns, dass kaum ein Fünftel derselben in den Consum des Inlandes trete, der Rest wandere über die deutschen Grenzen hinaus. Die Hauptmenge ströme den Handelsniederlassungen zu, die der betriebsame deutsche Kaufmannsstand, als ihm die Heimath noch ein zu enges Feld der Thätigkeit bot, in Industrie- und Handelsplätzen des Auslandes sich gegründet habe. Diesen, mit den Bedürfnissen und Gesetzen ihrer Länder wohlvertrauten, Verkaufsfilialen und Agenturen verdanke man einen grossen Theil des heimischen Aufschwungs. Aber auch deutsche Fabrikationsfilialen seien unter dem Druck ausländischer Patent- oder Zollgesetze in Frankreich, Russland und England entstanden. Dort führe man die Patente aus, oder verarbeite die mit geringerem Zoll belasteten Halbfabrikate der Mutterfabrik. So entsende der Baum der deutschen Industrie bis in die fremden Lande seine Wurzeln. Ob zu Nutz und Frommen der eigenen Entwicklung? Das werde die

Zukunft lehren. Der Gesamtentwicklung der Theerfarbenindustrie könne die Verpflanzung der deutschen Arbeitsweise nur förderlich sein. Das lasse sich auch bereits erkennen.

»Für den Zweck unserer heutigen Wanderung« — sagt der Führer — »bedürfen wir keines Einblickes in das technische Detail der Farbstoffproceße. Ihr Wesen, ihre Ergebnisse und Ziele werden wir in dem vor uns liegenden Centrallaboratorium kennen lernen«.

Der uns empfangende Laboratoriumschef geleitet uns durch die prächtigen Arbeitssäle, in denen zahlreiche jüngere Forscher — meist frühere Assistenten unsrer grossen Lehrer — ihren wissenschaftlichen Untersuchungen mit sichtlichem Eifer obliegen. Wir hören, dass, im Gegensatz zu den Betriebslaboratorien, hier das gesammte Farbstoffgebiet seine einheitliche Bearbeitung finde. Man forsche nach neuen Farbstoffen und Verfahren, verfolge die neuen Erscheinungen auf dem Litteratur- und Erfindungsgebiete, prüfe die in den Betrieben gemachten Beobachtungen auf ihre volle, wissenschaftliche und technische Tragweite. In einer besonderen Abtheilung, die unter der Leitung eines Patentjuristen stehe, arbeite man die täglich sich mehrenden Patentschriften aus und kämpfe für den Schutz der eigenen Erfindung, gegen unberechtigte Aneignung und die viel verwerflichere »Umgehung«, mit scharfer Feder und den Waffen der beweisführenden Experimente. Diese Patentcontroversen seien ein Krebschaden für die Industrie, in langwierigen und unbefriedigenden Kämpfen vergeude man die besten Arbeitskräfte. Doch müsse man sie als ein nothwendiges Uebel hinnehmen. Denn aus ihnen entwickle sich immer klarer das Erfinderrecht auf dem eigenartig gestalteten Rechtsgebiete der modernen chemischen Technik. An dem Ausbau dieses Gebietes theilige sich daher vor Allem die deutsche Theer-Industrie, im Vereine mit dem deutschen Patentamt und dem Reichsgericht.

In der dritten Abtheilung des Central-Laboratoriums beschäftige man sich mit den Nutzenwendungen der Farbstoffe, also insbesondere mit der Färberei.

»Zunächst« — sagt der Laboratoriumschef — »wollen wir aber einen Blick in die Sammlung unserer Farbstoffe werfen«.

Wir folgen ihm in einen Museumsraum, gefüllt mit Glasschränken, gross und klein. In ihnen, Präparate und damit erzielte Färbungen. Die prächtigsten Schränke melden uns in goldenen Lettern, dass sie von Welt- und Erfindungsausstellungen¹⁾, mit den höchsten Preisen gekrönt, hierher zurückgekehrt sind.

In einem dieser Glasgehäuse fesselt ein farbenreiches Bild unsern Blick. Terrassenförmig steigen Reihen von Präparatengläsern, Cy-

¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, 479 ff.

lindern und Schalen aufwärts. Die untersten Reihen enthalten die farblosen Roh- und Zwischenproducte. Daraus entwickeln sich, wie farbige Knospen und Blüten, immer reicher die Gruppen der Farbstoffe und ihrer Abkömmlinge; jede Reihe aus der niederen entstanden, jeder Farbstoff mit seinem Nachbar, oben und unten, rechts und links, durch chemische Uebergänge verknüpft. Ein plastisches Lehrbuch der Farbstoffchemie. Der ganze Aufbau gliedert sich in die drei Hauptgruppen der Anilin-, Anthracen- und Azofarbstoffe, jede Gruppe wieder in engere Familien, und alle diese verzweigen sich aufwärts von ihren, theils farblosen, theils gefärbten »Muttersubstanzen«. So finden wir in der Familie des Fuchsin: das farblose Triphenylcarbinol, bei den Alizarinfarbstoffen: das blassgelbe Anthrachinon, bei den Azofarben der Benzolreihe: das gelbrothe Azobenzol, bei denen der Naphtalinreihe: das dunkelrothe Azonaphtalin. In andern Farbstofffamilien begegnen wir dem Diphenylmethan oder dem Benzo- und Phtalophenon, dem Diphenylamin und Thiodiphenylamin, dem Acridin, Indol, Phenazin, Diphenylenketon und einer Reihe anderer Muttersubstanzen. Wir wissen, dass keine von diesen zu färben vermag, und sehen doch, dass ihre Atomgruppierung den gemeinsamen Familienzug ihrer färbenden Abkömmlinge bildet, aus denen man sie, in der Regel, durch den »Abbau« ihrer salzbildenden Gruppen erhalten hat, oder zu welchen man sie — wie dies ihre nächsten Derivate zeigen — in den meisten Fällen durch die Einfügung von Oxy- oder Amidogruppen, nach den uns bereits von den Zwischenproducten her bekannten Methoden, wieder »aufbauen« kann. In andern Fällen erblicken wir, als nächste Sprösslinge der ungefärbten Muttersubstanzen, eine Reihe farbloser »Leukoverbindungen«, aus denen erst durch Wasserstoffentziehung der gefärbte und färbende Farbstoff hervorgeht.

So erkennen wir auf den ersten Blick, dass das weite Farbstoffgebiet einer systematischen Gliederung nach einfachen, praktischen und theoretischen Gesichtspunkten zugänglich geworden ist. Die ungeheure Fülle der Einzelercheinungen ordnet sich in lichtvolle Gruppen, Familien und Klassen, ausgehend von wenigen, ihrer Constitution nach wohlbekannten und synthetisch darstellbaren Substanzen, die man als »Farbstoffradikale« bezeichnen könnte. In den Hintergrund tritt die frühere, empirische Eintheilung nach dem Farbenton, oder in »saure und basische«, »substantive und adjective« Farbstoffe, sowie jede Classification nach der Anzahl ihrer Kohlenstoffatome. Der Uebergang aus dem farblosen in den gefärbten, aus dem gefärbten in den färbenden Zustand lässt sich verfolgen, nicht minder die weitere Veränderung des Farbentons und des Farbstoffcharakters durch den Eintritt substituierender Elemente und Atomgruppen in bestimmter Zahl und Stellung.

Betrachtungen drängen sich auf über den Zusammenhang der chemischen Constitution dieser Körperklassen mit ihren technisch wichtigsten Eigenschaften: der Farbe und dem Färbevermögen.

»Diese wissenschaftliche Erkenntniss des Farbstoffgebietes« — sagt unser Erklärer — »hat zu seiner gegenwärtigen, planmässigen Erforschung geführt, welche sich scharf von dem empirischen Tasten der früheren Zeiten unterscheidet. Sie ist das letzte und schönste Ergebniss der vereinten Arbeit von Praxis und Theorie. Sehen wir jetzt, auf welchem Wege wir dahin gelangt sind. Einstweilen soll dieser Ausstellungsschrank uns daran erinnern, dass auf unserm Weg der internationale Wettbewerb ein mächtiges Förderungsmittel gewesen ist, wie gering auch vielleicht mancher den greifbaren Gewinn aus einer Weltausstellung veranschlagen möge. Durch jede solcher öffentlichen Prüfungen wurde der Wetteifer höher entfacht, und ein unvergängliches Lehrmaterial schufen die Berichte der Preisgerichte, insbesondere die aus der Feder eines Hofmann, Wurtz und Lauth. Wenden wir uns zunächst zu der historischen Abtheilung unsrer Sammlung«.

Aus einem der Schränke nimmt der Laboratoriumschef ein Präparatenglas mit einer tief-violetten Flüssigkeit. Die vergilbte Aufschrift lautet: »Tyrian Purple. Perkin & Sons. 1857.«

»Dies ist« — sagt er — »unser ältester Anilinfarbstoff in alkoholischer Lösung, seiner ersten Handelsform. Am Schluss von 1857 kam er auf den englischen Markt und erhielt in den dortigen Färberkreisen den an seinen malvenblütheähnlichen Farbenton erinnernden Namen: »Mauve«, auf dem Continent nannte man ihn: »Anilin- oder Perkin's Violet«. Der Ausspruch seines Entdeckers¹⁾, dass er eine »commercial necessity« sei, hat sich nicht dauernd bewährt; wohlfeilere und schönere Farbstoffe haben ihn allmählich aus seinen Hauptanwendungen verdrängt, obwohl er an Echtheit von keiner späteren Anilinfarbe übertroffen wurde. Aber seine grosse, bahnbrechende Mission hat dieser erste Anilinfarbstoff erfüllt; was später kam, war nur die naturgemässe Folge seiner Entdeckung. Und diese Entdeckung musste neue Bahnen eröffnen, weil — wie dies die Geschichte aller grossen Erfolge lehrt — bei ihrer Geburt die seltene Constellation gewaltet hatte: der rechte Mann, am rechten Ort, zur rechten Zeit.

Der Mann war: William Henry Perkin, der Ort: das Royal College of Chemistry in London, die Zeit: das Jahr 1856«.

Wir bitten uns Näheres über die Entstehung der Industrie und ihren Begründer²⁾ mitzutheilen und hören:

¹⁾ W. H. Perkin, Chem. News 3 (1861) 347.

²⁾ Zum Theil nach freundl. Privatmittheilung von Dr. W. H. Perkin.

»Perkin war — wie Hofmann — der Sohn eines Baumeisters. Unter den Eindrücken der väterlichen Berufsthätigkeit entwickelte sich, seit seiner frühesten Kindheit, in ihm der Hang zur praktischen Mechanik. Er erlernte den Gebrauch der Werkzeuge, übte sich im Zeichnen und Construiren, fertigte Modelle an und machte sich mit den Grundlehren der Maschinenkunde vertraut. So erlangte er frühzeitig einen erheblichen Theil der mechanischen Kenntnisse und Fertigkeiten, welche zu der heutigen Vorbildung eines Betriebschemikers gehören. Der Vater hoffte in ihm seinen Nachfolger zu erziehen, aber — kaum 13 Jahre alt — schlug Perkin die sein Leben bestimmende Richtung ein. Der zufällige Anblick chemischer Experimente wirkte zündend auf die Vorstellung des Knaben. Er entschied sich für die Laufbahn des Chemikers. Ein weiterer glücklicher Zufall führte ihn nach London in die dortige städtische Schule, der einzigen Schule dieser Art im Lande, in welcher Chemie und Naturwissenschaften gelehrt wurden. Dort durfte er bald seinem Lehrer Thomas Hall, einem früheren Schüler Hofmann's, bei den Vorlesungsversuchen assistiren.

15 Jahre alt, trat Perkin als Student in das Royal College of Chemistry ein. Ein zweites Giessener Laboratorium war, seit 1845, in der Londoner Oxford-Street entstanden. Im Geiste und mit der fesselnden Lehrmethode seines Meisters Liebig forschte und lehrte Hofmann. Von allen Seiten, aus dem In- und Auslande, strömten ihm begeisterte Schüler zu.

Die erste Aufgabe, welche Hofmann dem jugendlichen Studenten nach Beendigung des analytischen Cursus stellte, war eine — unveröffentlicht gebliebene — Untersuchung über Anthracen. Zwei Jahre nach Perkin's Eintritt machte er ihn zu seinem Privatassistenten. Und nun ging die Ideenwelt, das Beispiel, die Arbeitsweise, der Enthusiasmus des Lehrers voll auf den Schüler über. Perkin lebte und webte in Hofmann's geistiger Atmosphäre, die Ammoniakbasen, vor allem Anilin, die »Jugendflamme« Hofmann's¹⁾, wurden seine vertrauten Freunde; er erforscht die Umwandlungsproducte des Naphtylamins²⁾ durch Chlorcyan und salpetrige Säure, tritt mit dem »Nitrosophenylene« und dem »Nitrosonaphtylene« — dem späteren Amidazonaphtalin — zum ersten Male in die Region der Farbstoffe ein, und vor seiner Phantasie erscheint die Synthese des Chinins.

Und während er Tags über seinem Lehrer hilft, — es war die beschäftigte Zeit der Phosphorbasen — treibt ihn, Abends und zu jeder freien Stunde, sein ungesättigter Forschungsdrang, jener räthselhafte Zug, der den Entdecker willenlos bis an sein Ziel geleitet, zu einsamen Arbeiten in einem nothdürftig in seiner Wohnung einge-

¹⁾ Hofmann, Chem. News, 3, 354. ²⁾ Proc. Roy. Soc. 8, 10, 48.

richteten Laboratorium. Dort sucht er das Chinin. Aus Allyl-Toluidin müsste es sich durch Oxydation gewinnen lassen. Dies zeigt der Vergleich der empirischen Formeln. Wie wirkt aber Oxydation auf derartige Basen ein? Also schnell einen Vorversuch mit dem bereitstehenden Anilin!

Dieser Versuch wird in den Osterferien 1856 gemacht. Auf Zusatz von chromsaurem Kali zu einer wässrigen Lösung des Anilinsulfats entsteht ein schwarzer, amorpher Niederschlag.

Solche »Farbreactionen« hatte schon Runge und wohl Jeder gesehen, der jemals Anilin mit Oxydationsmitteln in Berührung gebracht hatte. Die Litteratur war nicht arm an deutlichen Hinweisen auf die farbstoffbildende Natur des Anilins. Aber sie lagen zerstreut, vergessen und missachtet, auf der Bahn des wissenschaftlichen Fortschrittes, harrend der Stunde, in der ein glücklicher Forscher ihre Sprache enträthseln würde. Denn »der Forscher muss den Pfaden der Pfadfinder folgen; auf jede Fussspur, auf jeden geknickten Zweig, auf jedes gefallene Blatt muss er achten¹⁾«.

Perkin war dieser Forscher. Er untersucht den schwarzen Niederschlag, behandelt ihn schulgerecht mit verschiedenen Lösungsmitteln, zuletzt erhält er eine schön violette, alkoholische Lösung. Soweit war dies aber nur noch eine wissenschaftliche Entdeckung.

Der theoretische Forscher, erstrebend sein bestimmt in das Auge gefasste Ziel, wäre auch hier noch umgekehrt. Das ist nicht der Weg zu farblosen Basen wie das Chinin, Farben sind Sirenen auf des Forschers Pfad! Wie oft hatte Hofmann selbst ihren Verlockungen getrotzt, als »bei seinen Versuchen die wunderbarsten Farbenreactionen allseitig vor ihm aufblitzten²⁾«.

Nur mit der entfärbenden Thierkohle bewaffnet, wagte man sich in die Nähe der farbigen Erscheinungen.

Nicht so Perkin. In ihm lebte zugleich der Geist des praktischen Erfinders. Er prüfte seine gefärbte Lösung, ob sie färben und brauchbar färben würde.

Das war ein grosser Schritt zu der damaligen Zeit, als noch die Natur fast das ausschliessliche Alleinrecht zur Hervorbringung der Farbstoffe hatte. Aber, wie bei so vielen Erfindungen, der neue Fortschritt lag gleichsam in der Luft.

Die Pikrinsäure war bereits in Verwendung; für das Murexid, welches bald darauf als »Roman Purple« eine glänzende, aber nur wenige Jahre dauernde Laufbahn beginnen sollte, war soeben sein

¹⁾ Kekulé (Benzolfeier), diese Berichte 23, 1309.

²⁾ Hofmann, Antwort auf den Festgruss Deutscher Farbstofffabrikanten, 7. Juni 1890.

Fabrikationsverfahren¹⁾ aus der Harnsäure des Guano — eine technische Vereinfachung der Liebig-Wöhler'schen Methode —, und seine Befestigung auf der Faser durch Blei- und Quecksilberbeizen aufgefunden worden. Nach langem Suchen war Marnas in Lyon in demselben Jahre dahin gelangt, das unbeständige Violett der Orseille in eine licht- und säureechtere Farbe, das »Pourpre français«, umzuwandeln. Auf Wolle und Seide fixirte sich dieser Farbstoff direct, die Baumwolle musste man mit Albumin oder der Oelbeize des Türkischroth-Färbers »animalisiren«. So waren Färbereipraxis, Markt und Mode, im Jahre 1856, für das Erscheinen neuer, künstlicher Farbstoffe vorbereitet. Und — seltsames Zusammentreffen! — der Seidenstrang, welchen Perkin aus dem ersten Färbebad seiner Anilinfarbe zieht, leuchtet in purpurnem Schein. Aber die Färbung bedarf keiner Quecksilberbeize und ist völlig luft-, licht- und säureecht. Fast zugleich mit dem römischen und französischen Purpur war ihr siegreicher Rivale erstanden.

Die Frage erwacht nun, was ein Färber davon denken würde. Eine Probe des neuen Körpers, an Puller in Perth gesandt, wird günstig beurtheilt. Sofort nimmt der Gedanke an die Begründung einer neuen Industrie ihre festeren Umrisse an. Das Patent auf das Farbstoffverfahren wird am 26. August 1856 bei dem englischen Patentamte eingereicht, eine Patentirung im Auslande²⁾ liegt noch zu fern. Am Ende der Sommerferien kehrt Perkin nicht mehr in Hofmann's Laboratorium zurück, seine ganze Arbeitskraft gehört jetzt der industriellen Gestaltung seiner Erfindung. Anfangs Juni 1857 beginnt er mit beschränkten Mitteln, unterstützt von seinem Vater und Bruder, den Bau der ersten Theerfarbenfabrik in Greenford Green bei London, und im December wird schon die erste Farbe von der Firma: Perkin & Sons an Londoner Seidenfärber ausgesandt. Bald schwindet auch von ihm die bange Besorgniss des Misserfolgs und die noch schwerer drückende Sorge, dass durch die Praxis seinem wissenschaftlichen Forschungsdrange ein dauerndes Ziel gesetzt sei. Die junge Fabrikation hatte glänzenden Erfolg, und in der Mitte der sich vor ihm aufthürmenden Arbeit blieb Perkin — wie bekannt — der Wissenschaft treu. So unternimmt er selbst die analytische Unter-

¹⁾ Engl. Pat. 1856, May 6, No. 1068. Murexid wurde namentlich von Robert Rumney in Manchester in grossem Maasstabe, bis zu 2 Centner täglich, fabricirt. (Rep. Brit. Assoc. 1861). Seit 1864 verschwand es aus dem Handel. Die ersten Versuche machte Albert Schlumberger 1853. (Bull. Soc. Ind. Mulh. 123, 242).

²⁾ Das erst am 8. April 1858 in Frankreich genomme Patent blieb wegen der früheren Veröffentlichung des englischen Patentes wirkungslos; ein Vorgang, der sich später noch mehrfach bei bedeutenden Farbstoff-Erfindungen wiederholte, heute aber als unmöglich gilt.

suchung seines neuen Farbstoffs »Mauveine«¹⁾, erforscht das Wesen des daneben auftretenden und durch weitere Oxydation entstandenen Safranins²⁾, beobachtet die Bildung des beständigen Violets aus dem unbeständigen »Runge'schen Blau«³⁾, der Chlorkalkreaction des Kyanols, unserm ältesten, aber noch ungenügend erforschten Indamin, vervollständigt die Kenntniss des Amidoazonaphtalins und seiner Spaltungsproducte⁴⁾ und arbeitet in späterer Zeit auf dem Gebiete des künstlichen Alizarins. Aber nicht nur den farbigen Körpern wendet Perkin sein wissenschaftliches Interesse zu. An seine Untersuchungen über die Constitution aliphatischer Oxy Säuren reihen sich die — auch für die Technik folgenreichen — Synthesen⁵⁾ des Cumarins und der Zimmtsäure, gefolgt von dem Studium ihrer Bildungsprocesse und ihrer zahlreichen Verwandten und Derivate. Und als er dann, nach Jahren, aus dem Geräusche der Werkstatt und des geschäftlichen Lebens auf immer in die ländliche Stille seines Laboratoriums wiederkehrt, da widmet er seine ganze Kraft der Lösung wissenschaftlicher Probleme auf den Grenzgebieten der Physik und Chemie.

Das Leben dieses grossen Erfinders zeigt eine seltene Vereinigung von idealer und praktischer Sinnesrichtung, aufgebaut auf dem tiefen Grunde des sittlichen Ernstes.

Wir haben so lange bei der ersten Entstehungsgeschichte unserer Industrie verweilt — unterbricht sich hier der Erzähler — »nicht nur, weil sie zugleich einen Einblick in das Wesen der chemischen Erfindung und in die Gedankenwerkstatt des Erfinders, sowie in das nothwendige Zusammentreffen eines vorhandenen technischen Bedürfnisses mit günstigen, zeitlichen und örtlichen Umständen gewährt, sondern, weil sich in der Person des ersten Fabrikanten eines Steinkohlentheerfarbstoffes, in seiner Anlage und Sinnesart, seinem Bildungsgange, seiner Vereinigung von theoretischem Wissen, praktischem Können und energischem Wollen, gleichsam die Charakterzüge unserer Industrie verkörpern. Es hat nicht an hervorragenden Nachfolgern von Perkin nach der einen oder andern Richtung hin gefehlt, und was der Einzelne nicht in sich schloss, das ergänzte die Mitarbeit von andern. Aber alle Richtungen müssen im industriellen Erfolge zusammentreffen. Das ist heute nur noch durch das harmonische Zusammenwirken vieler Kräfte möglich.

¹⁾ Perkin, Proc. Roy. Soc. (1863) XIII, 170; Journ. Chem. Soc. 35, 717.

²⁾ Perkin, Journ. Chem. Soc. 35, 731.

³⁾ Perkin, Journ. Chem. Soc. 32, 25.

⁴⁾ Perkin und Church, Ann. d. Chem. (1863) 129, 104; Perkin, ebend. 137, 359.

⁵⁾ Perkin, Journ. Chem. Soc. 21, 53; Ann. d. Chem. 147, 229 (1868); Chem. News 32, 258 (1875).

Es tritt uns aber auch in dem Entwicklungsgange unserer Industrie, auf ihrem Irrwege vom Chinin zum Farbstoffe, vom Farbstoffe zum Heilmittel und zu ihrer weiteren wunderbaren Befruchtung von Wissenschaft und Praxis, die Wahrheit der Liebig'schen Worte¹⁾ entgegen:

»Die Theorien führen zu Arbeiten und Untersuchungen. Wenn man aber arbeitet, so macht man Entdeckungen; man gräbt auf Braunkohlen und entdeckt Salzlager, man gräbt auf Eisen und findet weit werthvollere Erze.«

War es doch auch Liebig,²⁾ der einst die prophetischen Worte sprach:

»Wir glauben, dass morgen oder übermorgen Jemand ein Verfahren entdeckt, aus Steinkohlentheer den herrlichen Farbstoff des Krapps oder das wohlthätige Chinin, oder das Morphin zu machen.«

In Perkin, dem Schüler Hofmann's, sind diese Worte des Grossmeisters zur ersten, schaffenden That geworden. Um zu der künstlichen Erzeugung der Pflanzenfarbstoffe und Alkaloïde zu gelangen, musste zuerst die Farbstoffwelt des Steinkohlentheers erschlossen werden.

»Wollte ich nun« — fährt der Erzähler fort — »die Schwierigkeiten schildern, mit welchen Perkin, bei der technischen Gestaltung seiner Erfindung, bei dem Aufbau der Fabrik, der Beschaffung von Betriebskapital, der Construction der Apparate — insbesondere zur Fabrikation des Anilins, eines damaligen Laboratoriumpräparates, und zur Extraction des Farbstoffs mit siedendem Benzol und dann mit Alkohol — schliesslich bei dem Aufsuchen praktischer Färb- und Druckmethoden für den mit vordem unbekanntem, basischen Eigenschaften ausgestatteten Farbkörper und bei dessen Einführung in den Markt, zu kämpfen hatte, es würde Ihnen dieses heute, in dieser Umgebung, kaum als fassbar erscheinen. Nichts war vorhanden. Die Grundlagen einer neuen Farbstoff- und Färbereitechnik mussten geschaffen werden. Die Nachfrage nach einem zur Umwandlung in Anilin geeigneten Benzol, das bis dahin hauptsächlich als rohe Steinkohlentheernaphta Verwendung gefunden hatte, theils zur Bereitung von Caoutschuklösung für die Darstellung wasserdichter Stoffe — die Aeltern erinnern sich noch des fürchterlich duftenden, schwarz und weiss carrirten »Macintosh« —, theils zum Brennen im Freien, auf den englischen Abendmärkten und Messen, in den Lampen von Read Holliday, Benzol, das in reinerer Form nur für gewisse Lösungszwecke — wer hätte nie von »Brönner's Fleckwasser« gehört? — oder

¹⁾ Liebig, Chemische Briefe (3. Aufl.) XII. Brief, S. 185.

²⁾ Liebig, l. c. II. Brief, S. 55.

zur Darstellung des »Mirbanoels« in sehr beschränktem Umfange erzeugt wurde, — diese Nachfrage nach dem Benzol musste erst die Theerdestillateure in Bewegung setzen. Für den kostbaren Farbstoff, der anfänglich zu dem Preise des Platins in den Handel kam, mussten eigenartige Verwendungen, namentlich in der Seidenfärberei und dem Kattundruck, aufgesucht werden. Dem Wollfärber kostete die sattviolette Färbung das zwölffache von der eines Cochenille Scharlachs. Kurz, alles war neu; nach allen Richtungen hin mussten Wissenschaft, Technik und Handel ihren Gesichtskreis erweitern.

Und dieser Gesichtskreis wurde erweitert; eine neue Welt war erschlossen, voll märchenhaften Reizes, für den Einen ein Goldland, für den Andern ein aussichtsreiches Forschungsgebiet. Alles eilte dahin, mit unwiderstehlicher Kraft getrieben, der Fabrikant, der Gelehrte, der Kaufmann, der Abenteurer. Die Schönheit, die Echtheit, der durchschlagende Erfolg der ersten Anilinfarbe wirkten zündend; zuerst erkannten die Orseillefabrikanten ihre grosse Bedeutung, Rudolph v. Knosp¹⁾ führte sie auf dem Continent ein, in Frankreich, in der Schweiz entstandenen Fabriken. Man sucht nach andern Verfahren für das Violet, beobachtet eine Fülle neuer Farbstoffreactionen, probirt die Bildung des Farbstoffs auf der Faser, greift zu dem Anilin und Chinolin des Steinkohlentheers, zu Naphtylamin und Phenol, durchmustert alle alten und neuen Hinweise auf farbige Umwandlungen des Anilins. Bald ist ein neuer, noch glänzenderer Farbstoff gefunden — das Anilinroth. Und dennoch war dies keine neue wissenschaftliche Entdeckung.

Die Bildung eines prächtig rothen Nebenproductes war schon 1856 von Natanson²⁾, beim Erhitzen von Anilin mit Aethylenchlorid, und zwei Jahre später von Hofmann³⁾, bei der Darstellung seines Carbotriphenyltriamins aus Anilin und Tetrachlorkohlenstoff, beobachtet worden. Nur Hofmann beschrieb ausführlich den auffallenden Farbstoffcharakter der reich gefärbten Mutterlaugen des von ihm gesuchten farblosen Products. Aber über die wissenschaftliche Entdeckung ging der Forscher nicht hinaus. Die Nutzbarmachung wurde nicht versucht. Selbst was einst Runge bei seiner Rosolsäure gethan, die Prüfung der färbenden Eigenschaften, lag seinen wissenschaftlichen Zielen fern.

¹⁾ Durch Vertrag vom 1. Januar 1859 erwarb R. Knosp in Stuttgart den Alleinverkauf von »Tyrian Purple« in Deutschland, Preussen, Oesterreich Schweiz, Frankreich, Belgien und Holland auf 7 Jahre.

²⁾ Natanson, Ann. Chem. Pharm. 98, 297.

³⁾ Hofmann, Proc. Roy. Soc. 9, 284 (17. Juni 1858). Wie in allen Patentprocessen, hat man auch dieser wissenschaftlichen Entdeckung, in den Kämpfen gegen das französische Fuchsinmonopol, nachträglich den Charakter einer gewerblichen Erfindung zu geben versucht (Bull. Soc. Ind. Mulh. 1862, 503).

Da macht Emanuel Verguin, ein Professor am Collège de Lyon, die bahnbrechende, technische Erfindung. Mit glücklichem Instinct greift er zu wasserfreien Metallchloriden, zunächst zum alten Spiritus Libavii, erhitzt damit das toluidinhaltige Handelsanilin, und leicht und rasch entsteht die erste, reiche »Farbstoffschmelze«. Aber er beutet seine Erfindung nicht selbst aus, wie Perkin, sie geht in die Hände der Seidenfärber Renard frères in Lyon über, am 8. April 1859 nehmen sie das erste französische, vier Tage darauf das erste englische »Fuchsin«-Patent. Als Agentien zur Erzeugung des rothen Farbstoffs, »von der Farbe der Fuchsiablüthe« bezeichnen sie die wasserfreien Chloride von Zinn, Quecksilber, Eisen und Kupfer. Das französische Brevet beansprucht aber nicht nur diese Verfahren, sondern auch »die Anwendung des neuen Farbstoffes zum Färben oder Drucken von allen Gewebestoffen, Seide, Wolle, Baumwolle und Garn, und ausserdem von Häuten und Federn«. In einem späteren Nachtrage erhebt sich der Anspruch bis zu dem Farbstoff an sich, losgelöst von der Methode seiner Erzeugung. Man gibt ihm die von Hofmann später als irrig bewiesene Formel: $C_{24}H_{10}N_2O_2$.

Der Erfolg des Fuchsins ist momentan, viel grösser als der des Perkin'schen Violets. Einen solchen Farbstoff hatte man nie zuvor gesehen. Wie matt erscheint dagegen das Rosa der Cochenille! Sein verführerischer Glanz drängt alle Bedenken gegen seine mangelnde Echtheit zurück, geräth auch mit ihm die Industrie auf die gefährliche Bahn der unechten Farben. Die Mode will es. Die Damenwelt liebt auch das Flüchtige, wenn es nur neu ist und kleidet. Dabei die sofortige Massenproduction. Man hat nur zusammenschmelzen und die teigartige Schmelze in Steintöpfen auszusenden, bei der späteren Anwendung von Quecksilbersalzen zuvor nur vom ausgeschiedenen Quecksilber, so gut es gehen will, abzugiesen. Die Schmelze ist ja noch viel kostbarer als dies Edelmetall, und der Färber kocht sie sich selbst vor dem Gebrauche aus. Doch bald übernimmt auch der Fabrikant die leichte Arbeit. Man stellt Auskochfässer, Filter und Fällbütteln auf. Von der Bereitung des Indigocarmins her kennt man die Kochsalzfällung. So führt man zuerst bei dem Fuchsin das »Aus-salzen« des Farbstoffs in die Theerfarbentechnik ein. Dann trocknet man, pulvert und fertigt alkoholische oder essigsäure Lösungen an. Eine Trennung des Fuchsins von seinen gelben und violetten, löslichen Begleitern findet erst in späterer Zeit statt, und noch lange spricht man »gelb- und blautichiges Fuchsin« als wesentlich verschiedene Farbstoffe unter einer Reihe phantasievoller Namen an. Alles wendet sich jetzt dem so leichten und dankbaren Schmelzprocesse zu. Die Aera der Massenerfindungen beginnt. Alles wird probirt, Alles gibt Roth, Alles wird patentirt, jedes Metallsalz: Chloride, Bromide, Jodide, Fluoride, Sulfate, Nitrate, Chlorate, Bromate, Jodate; man schmilzt

mit Jod und Jodoform, erhitzt mit Salpetersäure und scheut selbst nicht vor Versuchen mit Titan-, Uran- und Silbersalzen zurück. In die Patente schliesst man selbstverständlich die »Homologen und Analogen« des Anilins ein. Jeder ist Erfinder. Jeder träumt von Ehre und Schätzen. Das Goldfieber tritt ein, und bald folgt ihm sein finsterer Begleiter: der zerstörende Streit.

In kurzer Frist schlägt das Bessere das Gute. Das Zinnchlorid wird durch das Quecksilbernitrat ersetzt, mit dem die Fabrikation auch in Deutschland¹⁾ ihre ersten, kräftigen Wurzeln fasst. Das Quecksilbernitrat wird schliesslich durch die concentrirte Arsensäurelösung verdrängt.

Henry Medlock nimmt das erste Arsensäure-Fuchsinpatent in England am 18. Januar 1860. Aber befangen unter dem Vorurtheil der Zeit, das wasserfreie Agentien verlangt, patentirt Medlock das wirkungslose Anhydrid — the dry arsenic acid — und, folgend dem allgemeinen Gebrauch, patentirt er zu viel: die Farbstoffbildung heiss oder kalt. In dem ersten, bald entbrennenden Patentstreit lässt die »trockene« Säure noch eine mildere Deutung auf das im Handel befindliche, feste Hydrat der Arsensäure zu, bald erspäht aber ein neuer Gegner, Read Holliday, den wunderen Punkt. Das Wörtchen »oder«, die Alternative zwischen einem ausführbaren und unausführbaren Verfahren, brachte das Patent zu Fall. Einem nachträglichen Verbesserungsversuche treten nun auch andere englische Fabrikanten gegenüber. Endgültig erlischt das Fuchsin-Monopol nach einer unerhörten glänzenden Herrschaft von über fünf Jahren. Aber den Kampfpfeil erringt nicht die englische, sondern die abwartende deutsche Industrie. Für ihr viel billigeres Product eröffnet sich jetzt der weite englische Markt.

Vorher schon hatte das, nach leidenschaftlichem Streite unerschüttert gebliebene, französische Monopol zur Auswanderung des besiegten Patentinhabers²⁾, des Quecksilbernitrat-Verfahrens in die Schweiz, und damit zu einer Hebung der dortigen Industrie geführt. Und während im freien Wettbewerb die Farbstoffpreise sprungweise sinken, Verbesserungen auf Verbesserungen im Betriebe entstehen, führt das gesicherte Monopol in seinem natürlichen Laufe weiter zur ungesunden Uebergründung durch Banken, auf der Basis gemachter und nimmer schwindender Gewinne. Die Firma Renard Frères & Frank wandelt sich in eine Actiengesellschaft um. Capital vier Millionen. Die besten Mitarbeiter ziehen sich zurück. Die Erfinder

¹⁾ R. Knosp, Engl. Pat. 1859 No. 2594 (eingereicht von Thomas Dix Perkin, dem Bruder von W. H. Perkin).

²⁾ Gerber-Keller (Franz. Brev. d. v. 29. October 1859) gründete 1864 seine Fabrik in Basel.

werden mit Actien abgefunden. Das war der Anfang vom Ende der mächtigen Gesellschaft: La Fuchsine¹⁾. Frankreich wurde dauernd geschädigt.

Diese Monopole haben, wie wir sehen, die Entwicklung der Theerfarbenindustrie nachhaltig beeinflusst. Sie enthalten eine ernste Lehre: Man soll den Erfindungsschutz nicht missbrauchen! Nie bleibt der Rückschlag aus. Das zeigte sich später noch in anderen Fällen.

Doch kehren wir zu Medlock's Patent zurück. Es ging in den Besitz der Firma: Simpson, Maule & Nicholson über, einer Fabrik reiner Chemikalien in London, dem Vorbild unseres heutigen »Kahlbaum«. Sie hatte bereits, zunächst für Perkin's Bedarf, die Fabrikation des Anilins aufgenommen, das sie noch am Schluss des Jahres 1860 zum Preise von 24 Mark das Kilo in den Handel brachte. Nicholson entdeckte sofort das richtige Agens für die Anilinrothbildung und patentirte das Erhitzen einer Mischung von »Anilin, Tolidin, Cumidin oder deren Gemengen« mit einer »starken Arsensäurelösung« am 25. Januar 1860. Aber als er vernahm, dass ihm Medlock um 7 Tage mit »Arsensäure« zuvorgekommen war, liess er das eigene, gute Patent fallen und erwarb das schlechte.

Auch menschlicher Irrthum und Zufall haben zu der freien Entfaltung unserer Industrie beitragen müssen.

Der beispiellose Erfolg des neuen Fuchsin-Verfahrens facht nun das Feuer zur hellen Flamme an. Jeder will theilnehmen, niemand will ausgeschlossen sein, jeder sucht zu retten, was er noch retten kann; Alles, was man zur Hand hat, wird mit dem jetzt zugänglichen Anilin gekocht — zuletzt der Farbstoff selbst! Das Auftreten violetter Nebenproducte in der Fuchsinerschmelze deutet auf secundäre Wirkungen des Anilins hin. Charles Girard²⁾ und Georges de Laire³⁾, Schüler von Pelouze, finden im Laboratorium ihres Mei-

¹⁾ In der Fabrik zu Rohecardou wurde noch Anfangs 1865 krystallisiertes Fuchsin mit einer Ausbeute von nur 15.5 pCt. zum Selbstkostenpreis von 47.78 Frcs. per Kilo hergestellt.

²⁾ Charles Girard, geb. 1837 zu Paris, von 1854—1859 Assistent von Pelouze, dann, nach kurzer praktischer Thätigkeit in Brentford bei London, Chemiker der La Fuchsine bei Lyon; arbeitete darauf 18 Monate von 1868—1870 mit Hofmann über Methylviolet und Jodgrün, und leitete dann die Fabrik der La Phényline bei Ris-Orangès (Diphenylamin u. s. w.), veröffentlichte 1873 mit de Laire das erste, grössere Werk über Farbstoffe (Traité des Dérivés de la Houille etc.) und arbeitete mit Berthelot und Wurtz. Seit 1878 Director des Städtischen Laboratoriums zu Paris. (Erndl. Privatmitth. von E. Nölting.)

³⁾ Georges de Laire, geb. 1836, trat nach Beendigung seiner Universitätsstudien 1856 in das Laboratorium von Pelouze ein und wandte sich seit 1859 seinen gemeinschaftlichen Arbeiten mit Girard zu, bei denen

sters, in der Münze von Paris, unabhängig von Nicholson und kurz nach ihm, das Arsensäure-Verfahren¹⁾ und, im weiteren Verlauf ihrer Untersuchungen, die epochemachende Phenylirung des Fuchsin. Ihr englisches Anilinblau-Patent datirt vom 12. Februar 1861. Sie treten als Chemiker bei Renard frères & Frank in Lyon ein. Die französische Firma verbündet sich zu Schutz und Trutz mit den englischen Lizenzträgern des Patentes: Simpson, Maule & Nicholson. Eine prächtige Reihe von spritlöslichen und säurebeständigen, violetten und blauen Farbstoffen, lichtechter als das Fuchsin, wird die Grundlage einer schwungvollen Fabrikation und bahnt sich schnell ihren Weg in die Seiden- und Wollfärbereien. Das theurere Perkin'sche Violet wird hauptsächlich auf den Kattundruck eingeschränkt. Dem Indigo, aber bei Weitem mehr dem »Kaliblauf« des gelben und rothen Blutlaugensalzes, erwächst die erste Concurrenz.

Fast zu derselben Zeit wendet man sich der Rosolsäure zu, für die Kolbe und Schmitt²⁾, in Folge der Salicylsäure-Synthese, und zugleich Jules Persoz, kurz zuvor ein Darstellungsverfahren aus der Carbolsäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure und Oxalsäure ermittelt hatten. Marnas in Lyon wandelt zuerst den nur in alkalischen Lösungen rothen Farbstoff durch Erhitzen mit Ammoniak unter Druck in das säurebeständigere »Paeoninroth« um, schliesslich kocht auch er das Paeonin mit Anilin und erhält das prächtig blaue »Azulin«. Aber noch hütet man das Geheimniss. Der räthselhafte Farbstoff erscheint als erstes lichtechtes Blau — das schönere, aber völlig lichtunechte »Cyanin« aus dem Cinchonin von Greville Williams³⁾ war ihm schon vorangegangen — noch vor dem Anilinblau 1861 im Handel; erst im nächsten Jahre, am 28. Juli 1862, werden die englischen Patente von Guinon, Marnas & Bonnet⁴⁾ eingereicht und es enthüllt sich der Ursprung der rothen und blauen Umwandlungsproducte der Rosolsäure.

Doch viele Jahre vergehen, ehe man erkennt, dass die Praxis hier, unbewusst, eine, wenn auch unvollständige, synthetische Bildungs-

er selbstständig die besondere Einwirkung von Anilin auf essigsäures Rosanilin und, 1873—1874, blaue und grüne Farbstoffe aus alkylirtem Diphenylamin entdeckte. Seit 1875 mit Untersuchungen über künstliche Riechstoffe beschäftigt, ist de Laire erfolgreicher Inhaber der französischen Tiemann-Haarmann'schen Vanillin-Patente und Mitinhaber der Baur'schen künstlichen Moschus-Patente. (Frügl. Privatmitth. von E. Nöltling.)

¹⁾ de Laire und Girard, Engl. Pat. 1860, May 26, No. 1300.

²⁾ Kolbe und Schmitt, Ann. Chem. Pharm. 119, 169.

³⁾ Engl. Pat. 1859, No. 1090; Hofmann, Proc. Roy. Soc. 12, 410.

⁴⁾ Engl. Pat. (W. Spence) 1862, No. 2130, 2132. Das »Azulin« erschien 1861 auf einer Ausstellung in Manchester, veranstaltet für die Versammlung der British Association. Es war mit Naphtalin parfümirt!

weise von Anilinroth und Anilinblau aufgefunden hatte. Die Rosolsäure selbst — das »gelbe Corallin« oder »Aurin« — bleibt ungeschützt und entwickelt sich zu einem neuen Zweige der Industrie, zumal nachdem es gelingt, sie in der Form des feurigen »Türkisch Roth-Lacks« auch als Pigment in den Tapetendruck einzuführen. Von noch weittragenderer Bedeutung wird aber diese neue Verwendung der Carbolsäure durch das technische Bedürfniss, welches sie für ein reineres als das bisherige Ausgangsmaterial sofort hervorruft. Dadurch wird Crace Calvert in Manchester, im Verein mit Charles Lowe, zur Begründung einer Fabrikation von Carbolsäure geführt, die, in immer reinerer Form aus der Werkstatt hervorgehend, nicht nur der Farbstoffindustrie, zunächst dem Corallin und der Pikrinsäure, dienstbar wird, sondern nun auch ihre segensreiche Verwendung in der Antiseptik zur unmittelbaren Folge hat¹⁾. Und schliesslich führen Versuche über die Bildungsweise des Corallins, im Anschluss an die Hofmann'sche Erklärung der Anilinroth-Entstehung, zur Darstellung des völlig Cresol-freien Phenols aus dem Phenolhydrat²⁾ für den therapeutischen Gebrauch.

Doch zurück zum Fuchsin.

Die Arsensäure-Schmelze zwingt den Fabrikanten zur möglichen Scheidung des Gifts von dem Farbstoff. Man beginnt in rationeller Weise zu reinigen, die unlöslichen und löslichen Farbstoffgemische der Rohschmelze von einander zu trennen, und erhält das krystallisirte Fuchsin. Nicholson wendet überschüssige Kalkmilch an, kocht auf, und aus dem farblosen Filtrat krystallisirt seine »Kalkbase«, Hofmann's Rosanilin. Zugleich isolirt er den ersten, gelben basischen Anilinfarbstoff, Hofmann's Chrysanilin.

So naht die Londoner Weltausstellung von 1862 heran, auf der zum ersten Male die Chemie ihre neue Farbenpracht der grossen Menge enthüllt. Der Eindruck ist ein gewaltiger, nicht geringer als der, welchen in jüngster Zeit die Physik auf ihrer ersten elektrotechnischen Ausstellung hervorrief. Man blickte in eine neue Welt. In der Vitrine von Perkin & Sons konnte man die Entwicklung der Industrie vom Steinkohlentheer bis zum krystallisirten Anilinviolett und dessen zahlreichen Nutzenanwendungen verfolgen. In der Mitte ein metallglänzender Block des reinen Farbstoffs, dem Endproducte der chemischen Veredelung von 2000 tons Steinkohlentheer, aber ausreichend zum Bedrucken von über 100 englischen Meilen Calicoe. Man sah die umgestaltende Wirkung der neuen Industrie auf alle Zweige der Färberei. Dann folgte in dem Schranke von Renard frères & Frank in mächtigen Mengen das »Fuchsin«, das

¹⁾ Calvert, Chem. News 16, 297.

²⁾ Ch. Lowe, Briefl. Mitth. 1867.

»Violet imperial« und das »Bleu de Lyon«. Guinon, Marnas & Bonnet zeigen ihr »Azulin«, neben Pikrinsäure und dem »Pourpre français«, Roberts, Dale & Co.¹⁾ ihr neues Verfahren zur Darlegung der »Mauve« mittels Kupferchlorid, Lloyd und John Dale²⁾ die Befestigung des Violets auf der Baumwollfaser mittels Brechweinstein und Tannin, Crace Calvert, Lowe & Clift³⁾ die erste Erzeugung von »Emeraldin« und »Azurin«, den Vorläufern des Anilinschwarz, in der Faser. Noch fehlte nicht das Murexid. Der Blick auf eine stattliche Reihe von Ausstellungen des Benzols, Nitrobenzols, Anilins, Phenols, Naphtylamins und ihrer farbigen Abkömmlinge lehrt, welche Ausbreitung bereits die Theerproducten-Industrie in England und auf dem Continente gewonnen hat. Von Deutschland sind Knosp, Oehler, Jäger, Peters und Brönnner erschienen.

Die Krone der Ausstellung birgt aber der Glasschrank von Simpson, Maule und Nicholson. Dort auf roth-sammetenem Kissen bant sie sich auf, die unvergleichliche »Magenta-Crown«⁴⁾, aus centimeter-grossen, vollendet ausgebildeten, glattflächigen Krystallen des reinen essigsäuren Rosanilins. Daneben die wunderbare, farblose Base und ihr herrlich krystallisiertes Chlorhydrat, Sulfat, Arseniat, Oxalat und Pikrat.

Ferner das noch räthselhafte »Regina Violet« von Nicholson — ein monophenylirtes Rosanilin — und sein neuer gelber Farbstoff, das reine Chrysanilinnitrat. Schliesslich die Rohmaterialien und Zwischenproducte der Fabrikation.

Mit diesem, von einer wissenschaftlich durchleuchteten Technik zu Tage geförderten Material, dem Nicholson⁵⁾ bald auch die

1) Engl. Pat. 1860, No. 1307 (Dale & Caro). Ueber das Leben von John Dale — einem der hervorragendsten Industriellen seiner Zeit, dem Typus eines englischen »Self-made man«, mit dem der Verfasser von 1859 bis 1866 associirt war, und aus dessen Schule auch Martius, Schad, A. Leonhardt und Koepf hervorgegangen sind — vergleiche den (bezüglich der Anilinfarben nicht ganz genauen) Nekrolog in Journ. Soc. Chem. Ind. 1889, 528. Sein Sohn John (gest. 1871) entdeckte das Tannin-Brechweinstein-Verfahren.

2) Engl. Pat. 1861, No. 701.

3) Engl. Pat. 1860, No. 1426.

4) Die fast meterhohe »Krone« war aus einer Lösung von Rosanilinacetat im Werthe von 8000 Lstrl. erhalten worden. (Hofmann, Chem. News 6, 94).

5) Edward Chambers Nicholson, geb. im Januar 1827 zu Lincoln, trat, nach Beendigung seiner Lehrzeit in einem pharmaceutischen und chemischen Laboratorium, im October 1845 in das neu gegründete Royal College of Chemistry ein, neben Sir Frederic Abel einer der ältesten Schüler Hofmann's. 1850 verliess Nicholson seine dortige Assistentenstellung,

farblose Base und die krystallisirten Salze des Anilinblaus hinzugesellte, konnte Hofmann die Reihe seiner glänzenden Untersuchungen über die Anilinfarbstoffe eröffnen und für die spätere Erforschung ihrer Constitution die ersten sicheren Grundlagen schaffen.

Noch vor Eröffnung der Weltausstellung erscheint seine erste Arbeit über das Anilinroth¹⁾. Sie wirft ihr Licht in die verwirrte Litteratur des Fuchsins, zeigt, dass die aus verschiedenen Bildungsprocessen hervorgegangenen und unter verschiedenen Namen angesprochenen, rothen Farbstoffe, im reinen Zustande, Salze derselben farblosen und wasserhaltigen Base seien, welche, in der Voraussetzung möglicher Homologen und Analogon, den an Farbe und Ursprung des Fuchsins erinnernden Namen: Rosanilin erhält. Es werden neutrale, rothe und saure, gelbe Salze beschrieben.

Durch Anwendung derselben Methode, mit welcher Hofmann einst das Nitrobenzol aus dem Steinkohlentheerbenzol zuerst in Anilin überführte: durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff aus Salzsäure und Zink, aber besser noch mit Schwefelammonium, reducirt er das Rosanilin zu dem, nunmehr farblose Salze bildenden, wasserfreien Leukanilin. Bei dem Uebergange in den ungefärbten Zustand nimmt der Farbstoff »wie das Indigoblau« zwei Wasserstoffatome auf. Aber nicht sofort, sondern langsam und äusserst unvollständig, kehrt beim Zutritt der Luft die Farbe wieder. Dazu bedarf es beim Leukanilin der vorsichtigen Behandlung mit oxydirenden Agentien. Und beide, Rosanilin und Leukanilin, liefern fulminirende Platinsalze ihrer Diazoverbindungen.

In dieser Arbeit erkennen wir den Wegweiser zu den späteren Farbstoffuntersuchungen.

Das darauf folgende Jahr bringt die folgenreichen Aufschlüsse Hofmann's über die Nothwendigkeit des Vorhandenseins von Toluidin in dem »Anilin für Roth«. Der Vergleich der Rosanilinformel mit der des Toluidins und Anilins gestattet sofort die Aufstellung einer

um sich dem Hüttenfach auf den Werken von Fothergill zu widmen, doch eine Krankheit zwang ihn zur Aufgabe seines erfolgreich begonnenen Berufes, und 1853 gründete er mit Simpson und Maule in Lockfields, Walworth, eine Fabrik reiner Chemikalien und Laboratoriumspräparate, aus welcher dann, nach dem Erwerb des Medlock'schen Fuchsinpatentes (für 2000 Lstrl.) die Farbenfabrik in Hackney Wick hervorging. Im August 1868 trat Nicholson in das Privatleben zurück und starb am 23. October 1890. Er war ein Mann von rastloser Energie, die sich auch in seiner äusseren Erscheinung ausdrückte.

(Frdl. Privatmitth. von Hrn. Arthur G. Green, vergl. auch Journ. Soc. Chem. Ind. 1890, 1023).

¹⁾ Hofmann, Proc. Roy. Soc. 12, 2; 6. März 1862.

empirischen Bildungsgleichung. Hofmann ¹⁾ stellt diese Gleichung aber erst im folgenden Jahre auf, zum Zweck der Berichtigung irriger Anschauungen über den Bildungsprocess des Anilinroths ²⁾. Zugleich versucht er zum erstenmale die Constitution des Rosanilins, des Anilinblaus und des Jodviolets durch typische Formeln auszudrücken, in denen der Stickstoff den Zusammenhang der Kohlenwasserstoffreste vermittelt. Zuvor schon hatte er ³⁾, gleichzeitig mit der Untersuchung des Chrysanilins, auch die des Anilinblaus veröffentlicht und war, durch die theoretische Erkenntniss des blauen Farbstoffs als triphenylirtes Rosanilin, unmittelbar zu der grossen gewerblichen Erfindung des triäthylirten Fuchsins und der analogen »Jod- oder Hofmann's Violette« geleitet worden.

So wurde in kurzer Zeit eine Fülle neuen Lichtes über die emporstrebende Industrie verbreitet. Die Wissenschaft hatte den Nebel des planlosen Probirens und Speculirens durchbrochen!

Wohl noch die letzte und bemerkenswertheste Leistung des reinen Empirikers war die Entdeckung des »Anilingrüns« ⁴⁾. Bekanntlich ist sie auf den glücklichen Einfall eines Photographen zurückzuführen, der einem gegen die Lichtunechtheit des »Aldehyd-Blaus« von Lauth ⁵⁾ vergeblich ankämpfenden Färber rieth, doch den Farbstoff, wie das Lichtbild, mit dem »fixateur par excellence«, dem Natriumhyposulfit, zu »fixiren«. Und nicht nur zu einer schwungvollen Fabrikation des ersten künstlichen grünen Farbstoffes gab dieser gute Rath den unmittelbaren Anstoss, sondern noch nach langen Jahren liess sich seine Nachwirkung bis zu der »Lauth'schen Reaction« und der Synthese unsres heutigen »Methylenblaus« verfolgen. Man hatte den ersten schwefelhaltigen Farbstoff kennen gelernt, erklärte seine Bildung durch die Wirkung von Schwefelwasserstoff ⁶⁾ oder »nascirendem Schwefel« und gelangte, vielleicht unbewusst oder auf ähnlichem Ideengange, auch schliesslich zu der »Schweflung« und »Fixirung« von unbeständigen Indaminen durch Hyposulfit.

Mit den das lebhafteste Interesse erregenden Mittheilungen Hofmann's war nun bis 1864 die wissenschaftliche Forschung in alle Werkstätten der Technik eingedrungen. Nach so sichtbaren Erfolgen musste fortan die Ergründung der Natur der Farbstoffe, ihrer

1) Hofmann, Proc. Roy. Soc. 13 (1864) 490.

2) Hugo Schiff, Ann. Chem. Pharm. 127 (1863) 337.

3) Hofmann, Proc. Roy. Soc. 13 (1863) 6; 9.

4) Cherpin 1863. Engl. Pat. (Usèbe) 1863 No. 254. Eugen Lucius (Schwefelwasserstoff und Schweflige Säure) Engl. Pat. 1864 No. 200. v. Miller und Plöchl, diese Berichte 24, 1700.

5) Lauth, Soc. Chim. Paris, Rep. Chim. Appl. 1861, 273.

6) Hofmann, diese Berichte 3, 761.

Bildungsprozesse und Ausgangsmaterialien als der sichere Weg zu weiterem Fortschritt erscheinen.

Noch ein Jahr — und es kommt der helle Tag der Kekulé'schen Theorie. Vorüber ist die Sturm- und Drangzeit der Industrie, und Schritt haltend mit dem planmässigen Ausbau des aromatischen Gebietes, schlägt sie die breiteren Bahnen ihrer Entwicklung ein.

Nur in grossen Zügen — schliesst hier der Erzähler — »will ich jetzt, an der Hand der wichtigsten Repräsentanten unsrer Farbstofffamilien, den ferneren Entwicklungsgang zu schildern suchen«.

»Fast das ganze Jahrzehnt gehörte noch überwiegend der Anilin-farbertechnik und vornehmlich der Bearbeitung des Rosanilingebietes an. In ihren Anfängen befinden sich die Gruppen der Induline ¹⁾ und Safranine, die einzigen Vertreter der Naphtalinfarben sind »Manchester-Yellow« ²⁾ und »Magdalaroth« ³⁾, von den Phenolfarbstoffen: Pikrinsäure und »Corallin«, aus der Acridingruppe: das Chrysanilin und »Chrysotoluidin«, von den Azokörpern: das »Vesuvium«, Phenylen-»Bismarck«- oder »Manchester«-Braun ⁴⁾, von den Diphenylderivaten: das »Palatinorange« ⁵⁾.

In dem Kattundruck gewinnt die Erzeugung des Anilinschwarz ⁶⁾ in der Faser eine immer höher steigende Bedeutung, zumal als es Charles Lauth ⁷⁾ gelingt, in dem ursprünglichen Oxydationsgemisch, aus Kaliumchlorat und Kupferchlorid, das lösliche

¹⁾ Engl. Pat. 1863, No. 3307 (Dale und Caro).

²⁾ Dinitronaphtol »Martius Gelb«. Engl. Pat. 1864, No. 2785 (Dale, Caro und Martius); Martius, Berl. acad. Ber. 1867, 519.

³⁾ Engl. Pat. 1868, No. 225, 2296 (Clavel).

Hcfmann, diese Berichte 2, 374, 412.

⁴⁾ Engl. Pat. 1863 No. 3307 (Dale und Caro; zuerst beobachtet von Martius); H. Caro und Peter Griess, Zeitschr. f. Chemie 1867, 278.

⁵⁾ Bad. Anil.-Sodaf. (H. Caro) 1869.

⁶⁾ John Lightfoot, Engl. Pat. 1863, No. 151.

⁷⁾ Lauth, Engl. Pat. 1864, No. 1409.

Vergl. die trefflichen Monographien von Noeltling, Hist. Scient. du Noir d'aniline (1889); Noeltling und Lehne, Anilinschwarz und seine Anwendung. (Berlin, J. Springer 1892).

Charles Lauth, geb. 1836 zu Strassburg, studirte auf der dortigen Universität, wurde nach seiner Promotion Assistent von Gerhardt, dann 1855 von Persoz in Paris, 1857 Director der Fabrik von Depouilly Frères & Co., machte seit 1861 in einem Privatlaboratorium seine zahlreichen Farbstoffentdeckungen, wurde 1867 wissenschaftlicher Berather von Poirrier, von 1879 — 1887 Director der Porzellanmanufaktur in Sèvres, seit 1889 wieder mit Farbstoffuntersuchungen in seinem Privatlaboratorium beschäftigt.

(Frdl. Privatmitth. v. E. Nöltling).

Kupfersalz durch das erst nach dem Aufdruck in Reaction tretende Schwefelkupfer zu ersetzen und damit die erste durchschlagende Verbesserung zu erzielen. Auch in die Garn- und Stückfärberei der Baumwolle führt sich allmählich dieser wichtige Farbstoff an Stelle des säure- und lichtempfindlichen Blauholzschwarz ein. Weitere Verbesserungen gehen aus der Mitarbeit hervorragender Färber und Drucker, insbesondere der grossen Mülhauser Coloristen, hervor.

In der Seiden- und Wollfärberei beherrschen aber das Fuchsin und seine leuchtenden, phenylirten und alkylirten Abkömmlinge den Markt und die Mode. Bald findet man in den Mutterlangen des »Jodviolett« das »Jodgrün« auf und damit einen Farbstoff, der auch tannirte Baumwolle in lebhaft grünen Tönen färbt. Aber während das Jodgrün das Aldehydgrün verdrängt, die Hofmann's Violette den minder schönen phenylirten Rosanilinen zu gefährlichen Gegnern werden, bereitet sich in der Stille schon der Fall von Jodviolet und Jodgrün vor. Auf der nächsten Weltausstellung in Paris 1867 erscheint das »Violet de Paris« aus dem Dimethylanilin, und von diesem »Methylviolet« gelangt man dann durch weitere Alkylierung, zunächst mit Jodmethyl, dann mit Methylnitrat ¹⁾ und schliesslich mit Chlormethyl²⁾, zu dem »Methylgrün«.

Auf der zweiten Weltausstellung in Paris 1878 ist bereits der Sieg der vom Dimethylanilin abstammenden, violetten und grünen Farbstoffe endgültig entschieden. Dem Fuchsin verbleibt hauptsächlich das grosse Feld seiner blauen phenylirten Derivate, deren Technik sich frühzeitig schon durch die Verwendung von reinem »Anilin für Blau«, eine Folge der Aufklärungen Hofmann's, sowie durch die Auswahl reiner und einheitlicher Rosaniline und die Zuhilfenahme der die Phenylirung befördernden Benzoësäure ³⁾, zu grosser Höhe entwickelt hatte. Durch die Einfügung von Sulfogruppen in das Anilinblau war, nach dem Vorgange Nicholson's⁴⁾, der spritlösliche in den wasser- oder alkalilöslichen Farbstoff verwandelt und dadurch zu einer ausgedehnteren Verwendung in der Färberei

¹⁾ Lauth und Baubigny (diese Berichte 6, 825).

Einer verheerenden Explosion bei der Darstellung des Methylnitrats in Rübeland fiel, am 23. Juni 1872, der geniale Ernst Chapman zum Opfer.

²⁾ Krystallisirtes Methylgrün wurde mittelst Chlormethyl 1873 zuerst von Wischin (in Stuttgart bei G. Siegle) und 1874 von Monnet und Reverdin fabricirt.

³⁾ Die noch unaufgeklärte Wirkung der Benzoësäure wurde zuerst 1862 von Wanklyn in Heidelberg beobachtet. Der Zusatz von Natriumacetat zu der Blauschmelze ist, in Folge einer zufälligen Verwendung von essigsäurehaltigem Anilin in der Fabrik von Müller-Pack in Basel 1862, lange Zeit in Gebrauch gewesen.

⁴⁾ Engl. Pat. 1862, No. 1857; Bulk, diese Berichte 5, 417.

befähigt worden. Dem ersten noch ungenügend phenylirten »Bleu de Lyon« war das, selbst bei künstlichem Lichte, rein blaue »Bleu de Lumière« und Nicholson's »Opalblue« aus Pararosanilin gefolgt. Aber auch diesen vollendeten Erzeugnissen des Anilinblau-processes trat schon das direkt aus Diphenylamin gebildete »Diphenylaminblau« von Girard und de Laire¹⁾ als Rivale entgegen.

So sehen wir, wie in der Periode zwischen den Londoner und Pariser Weltausstellungen von 1862 und 1878 der Zweig der Anilinfarbstoffe unter dem Einfluss der wissenschaftlichen Lehre Hofmann's zu immer frischerem Leben sich entwickelt. Die Methoden, welche Hofmann erdacht oder als Methoden erkannt, die Anilinderivate, welche er entdeckt, die Bildungsprocesse, welche er erklärt, die Analogien, welche er bezeichnet hatte, sie gehen alle in die Werkstätten der Technik über und führen, unter dem Drucke des voranschreitenden Bedürfnisses nach besseren und billigeren Farbstoffen, zu einer Umgestaltung, Verbesserung oder Vereinfachung der ursprünglichen Verfahren..

An dieser Umgestaltung nimmt auch die Fuchsin-Arsensäure-Schmelze ihren Antheil. Die Anhäufung der »Arsenikrückstände«, das Bedenken gegen den mit Gift bereiteten Farbstoff hatten schon frühzeitig zu Versuchen mit Nitrokörpern, insbesondere mit dem Nitrobenzol, angeregt. Konnte man nicht durch die Wirkung eines Sauerstoffüberträgers die Reduction des Nitrobenzols zu Anilin mit der Oxydation des Anilins zum Farbstoff verbinden? Aus diesem Ideengange ging das schon 1862 in London ausgestellte »Erythrobenzin«²⁾ und, 4 Jahre darauf, das Nitrobenzol-Fuchsin-Verfahren von Coupier³⁾ hervor. Man erhitzte ein Gemisch von »Anilin für Roth« mit Nitrobenzol, Eisen und Salzsäure. Die Resultate, die Coupier gegen 1868 im Grossen erhielt, waren vielversprechend, aber erst der Deutschen Farbstofftechnik gelang es im Laufe der folgenden Jahre, seine Methode zu einem die Arsensäure-Schmelze allmählich verdrängenden Verfahren auszubilden.

Nach derselben Methode, dagegen unter Anwendung von reinem Anilin, erhielt Coupier⁴⁾ gleichzeitig ein Indulinreiches Product, sein »Bleu noir«, aus welchem er, nach dem Vorgange der Anilinblausulfosäuren, die ersten wasserlöslichen Induline darstellte und damit seit Anfangs der 70er Jahre die Einführung dieser Farbstoffklasse in die Färberei erheblich förderte.

Auch das seit 1868 von der Schweiz in den Handel gekommene Safranin hatte sich bis zu der Pariser Ausstellung zu einem kräftigen

¹⁾ Engl. Pat. 1866, No. 2686.

²⁾ Laurent und Castelhaz. Engl. Pat. 1861, No. 3225.

³⁾ Coupier, diese Berichte 6, 423. Brüning, ebendasselbst 25, 1072.

⁴⁾ Engl. Pat. 1867, No. 3657.

Industriezweige entwickelt und namentlich in der Baumwollfärberei festen Fuss gefasst. Hofmann ¹⁾ wandte ebenfalls dem Indulin und Safranin sein wissenschaftliches Interesse zu.

Bei allen diesen Schmelzprocessen der ersten Anilinfarben war aber noch nicht von einer eigentlichen Farbstoffsynthese die Rede gewesen, und die Untersuchungen dieser Farbstoffe trugen einen überwiegend beschreibenden Charakter. Von keinem war die Structur mit Sicherheit bekannt. An Speculationen hatte es nicht gefehlt.

Und doch war schon eine neue Zeit mit neuen Zielen angebrochen. Adolf Baeyer und seine Schule waren in die Erforschung des Farbstoffgebietes eingetreten, die Arbeiten von Peter Griess hatten zu unabsehbaren, praktischen Erfolgen geführt.◀

◃Gehen wir nun wieder bis an den Schluss des sechsten Jahrzehntes zurück.

An der Technischen Hochschule in Berlin — der damaligen »Gewerbe-Akademie« — lehrte Adolf Baeyer, der erste Schüler Kekulé's. Er hatte bereits, gemeinsam mit Knop, seine bahnbrechenden »Untersuchungen über die Gruppe des Indigblaus« ²⁾ veröffentlicht. Die Aufklärung der Natur des Indigblaus war das ausgesprochene Ziel jener Arbeiten, welche Baeyer nach 17 Jahren zu ihrem glänzenden, durch die Synthese des »künstlichen Indigo« gekrönten Abschluss brachte, als er dann mittheilen konnte, dass »der Platz eines jeden Atomes im Molekül dieses Farbstoffes auf experimentellem Wege festgestellt war.« ³⁾

Mit diesem Ausspruche Baeyer's ist die neue Richtung der Farbstoffchemie gekennzeichnet.

Das Hauptergebniss jener ersten Untersuchungen war der schritt-mässige Abbau des Isatins zum Dioxindol und Oxindol, und als Baeyer kurz darauf seine folgenreiche Methode zur Reduction aromatischer Verbindungen mittels Zinkstaub entdeckte, gelang es ihm auch, dem Oxindol den letzten Sauerstoff zu entziehen und so das Indol, »die Muttersubstanz der Indigogruppe«, darzustellen ⁴⁾.

Die nächste Frucht dieser neuen Reductionsmethode war die Entdeckung der wahren Muttersubstanz des Alizarins.

Zuvor schon hatte Carl Graebe in dem Laboratorium Baeyer's seine grossen »Untersuchungen über die Chinogruppe« ⁵⁾ vollendet,

¹⁾ Hofmann und Geyger, diese Berichte 5, 472, 526.

²⁾ Baeyer und Knop (1866), Ann. d. Chem. 140, 1.

³⁾ Baeyer, diese Berichte (1883) 16, 2188.

⁴⁾ Baeyer (1866), Ann. d. Chem. 140, 295.

⁵⁾ Graebe (1867), Ann. d. Chem. 146, 1.

in denen er, vom Chloranil ausgehend, durch Klarlegung der Natur der gefärbten und ungefärbten Derivate des Tri- und Tetrachlorchinons, zu einer neuen theoretischen Anschauung über die Structur des diesen Gruppen zu Grunde liegenden Chinons, Chinhydrons und Hydrochinons gelangt war. In diesen Untersuchungen war die gefärbte und färbende Chloranilsäure Erdmann's als Dichlordioxychinon erkannt worden.

Analoge Erscheinungen enthüllen sich nun sofort auf dem Gebiete des Naphtalins.¹⁾ Das im Markte befindliche Dinitronaphtol und die versuchsweise in den Handel gebrachte Chloroxynaphtalinsäure²⁾ von Laurent erleichtern auch hier die wissenschaftliche Forschung. Aus beiden hatte man schon vergeblich das Alizarin von der damals herrschenden Formel $C_{10}H_6O_3$ zu erhalten gestrebt. Ein Farbstoff von dieser Zusammensetzung war auch bereits von Martius und Griess³⁾, durch eine Reihe in der Zukunft wichtiger Metamorphosen, aus dem Dinitronaphtol erhalten worden, aber bei näherer Prüfung erwies sich ihr Farbstoff nur als »eine dem Alizarin isomere Verbindung.« Graebe erkannte nun diesen und andere Körper als Derivate des damals noch hypothetischen »Naphtochinons« und sprach das »isomere« Alizarin als Oxynaphtochinon und die Chloroxynaphtalinsäure als Chloroxynaphtochinon an. Und doch war eine gewisse Verwandtschaft, insbesondere zwischen dem, reich gefärbte Metallacke bildenden, Chloroxynaphtochinon und dem gesuchten Alizarin unverkennbar, auch dieses musste daher in die Klasse der Chinone gehören. Welches war aber die wahre Natur des ihm zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffs, seiner Muttersubstanz? Die Antwort auf diese Frage konnte jetzt die Baeyer'sche Zinkstaubmethode geben.

So war durch rein theoretische Forschungen im Frühjahr 1868 die Bahn zu einer neuen Entwicklungsphase der Industrie geebnet worden. Die erste, zielbewusste Farbstoffsynthese, zugleich auch die erste Synthese eines natürlichen Farbstoffes, erschien in Sicht.

Graebe, damals Assistent von Baeyer, verbündet sich mit dessen Schüler Carl Liebermann zu gemeinsamer Arbeit. Durch Erhitzen des Alizarins von Robiquet und Colin mit Zinkstaub erhalten sie⁴⁾ Anthracen, und »gestützt auf die Aehnlichkeit der physikalischen Eigenschaften des Alizarins mit denen der Chloroxynaphtalinsäure und des Oxynaphtochinons«, können sie sofort die richtige rationelle Formel des Alizarins aufstellen.

¹⁾ Graebe, diese Berichte (1868) 1, 36; Ann. d. Chem. (1869) 149, 1.

²⁾ P. und C. Depouilly, Ann. d. Chem. 137, 373.

³⁾ Martius und Griess, Ann. d. Chem. 134, 375.

⁴⁾ Graebe und Liebermann, diese Berichte 1, 49.

Das noch unerkannte Chinon des Anthracens nennen sie Anthrachinon, das um zwei Hydroxyle reichere Alizarin ist daher: ein Dioxyanthrachinon.

In ähnlicher Weise, mit Hilfe der Zinkstaubreaction, gelangen Graebe und Liebermann¹⁾ bald dazu, auch das Purpurin der Krappwurzel als ein Trioxyanthrachinon zu erklären, und ausgehend von der zugleich erlangten Erkenntniss des Oxydationsproducte des Anthracens von Laurent und Anderson als Anthrachinon, schlagen sie, an der Hand der von der Theorie bezeichneten Methoden, den Weg zur Synthese der Krappfarbstoffe ein. Das Glück begünstigt die Entdecker. Keine der zahlreichen, theoretisch möglichen, gefärbten aber nicht färbenden Isomeren des Alizarins, sondern dieses selbst, geht binnen Jahresfrist²⁾ aus der Kalischmelze des von ihnen auf verschiedenen Wegen erhaltenen Dibromanthrachinons hervor. Erst später erkennt man, dass hier »zum ersten Male die scheinbar nur theoretisch wichtigestellungsfrage von hervorragender Bedeutung«³⁾ gewesen war, dass die Hydroxyle des Alizarins die benachbarte Stellung, wie die des Brenzcatechins⁴⁾ einnehmen, und dass gerade durch diese »Alizarinstellung« ihre beizenfärbende Wirkung⁵⁾ bedingt wird.

Das Alizarin aus Steinkohlentheer war entdeckt! Mit Recht konnten die Entdecker in ihrer ersten Mittheilung an die Deutsche Chemische Gesellschaft auf die weittragende Bedeutung hinweisen, »welche ein neuer Industriezweig erlangen würde, der auf der künstlichen Darstellung des Alizarins aus einem Bestandtheil des Steinkohlenöls beruht«.

Wie hätte die Theerfarbenindustrie nicht sofort diese Bedeutung erkennen sollen? Fast im Flug wird von ihr, beinahe gleichzeitig in Deutschland und England, im Frühjahr 1869 die gegenwärtige Fabrikationsmethode aufgefunden. Und überraschend ist das technische Resultat, welches man durch die Alkalischmelze der Anthrachinonsulfosäuren erhält. Neben dem Alizarin entstehen kaum minder werthvolle Begleiter, das spätere »Flavo-« und »Anthrapurpurin«, das Ensemble dieser Farbstoffe ist das »künstliche Alizarin«. Im Verein mit Graebe und Liebermann wird von der deutschen Technik das englische Patent auf das verbesserte Verfahren genommen, Preussen versagt ihm den Schutz, in Frankreich und Amerika vertraut man

¹⁾ Graebe und Liebermann, diese Berichte 1, 104.

²⁾ Graebe und Liebermann, diese Berichte 2, 14, 332; Ann. d. Chem. 7, Suppl. 257; 160, 121.

³⁾ Liebermann, Ann. d. Chem. 183, 147.

⁴⁾ Baeyer und Caro, diese Berichte 7, 974.

⁵⁾ Liebermann und v. Kostanecki, diese Berichte 18, 2145 ff.; Ann. d. Chem. 240, 245.

der Kraft der auf die erste Entdeckung gewährten Monopole. Und welch' glücklicher Stern waltet über der deutschen Industrie, dass ihr englisches Patent¹⁾ um einen Tag dem ihres grossen englischen Rivalen Perkin²⁾ voraneilt!

Dies führte zu einer gegenseitig fördernden Vereinigung, und der englische Markt blieb dem deutschen Absatz erschlossen. Die Patente erreichten ihren ungestörten Ablauf nach 14 Jahren. In Frankreich nahm die Industrie aber keine lebensfähige Entwicklung, und in Amerika fiel das Monopol, noch vor seinem Ablauf, nach jahrelangen Kämpfen.

Die junge Fabrikation wurde sofort mit englischer Energie und deutscher Gründlichkeit aufgenommen. Noch in demselben Jahre erschien das Alizarin im Markt. Und nun begann der erste vernichtende Kampf eines künstlichen Farbstoffs gegen die Erzeugnisse der Natur. Die bis dahin bekannten Anilinfarben waren nur Surrogate oder färbende Körper von nie gekannter Schönheit und Eigenart gewesen. Jetzt geht der uralte, echte Farbstoff selbst aus der chemischen Werkstatt hervor, gefolgt von nicht minder echten und streitbaren Verwandten. Sofort wird der Gegner an seiner schwachen Seite angegriffen. Eine Wurzel von nur 1—2 pCt. Farbstoffgehalt, eine theure Cultur auf werthvollen, europäischen Länderstrecken, lange und umständliche Färbemethoden, die mit dem Farbstoff zugleich auch dessen missfarbige Begleiter fixirten und zu langwierigen und kostspieligen »Avivagen«, verbunden mit Farbstoffverlusten, zwangen; insbesondere die schwierige und schleppende Fabrikation des »Türkischroths« mit ihren wiederholten Beiz- und Färbprocessen, dann schliesslich die Nothwendigkeit, aus der farbarmen Wurzel durch vertheuernde Extractionsverfahren das Alizarin und Purpurin in reinerer und concentrirterer Form für den Dampffarbendruck herzustellen, — alles dies fiel von vorneherein schwer ins Gewicht gegen das Naturproduct und sprach zu Gunsten des künstlichen Alizarins, als es fast analysenrein auf den Kampfplatz trat und die langersehnte Umgestaltung der auf ihrem Höhepunkt angelangten Krappfärberei und -druckerei in unmittelbare Aussicht stellte. Und diese Umgestaltung trat ein, an ihr beteiligten sich weitblickende Färber und Coloristen. Nicht fragte man hier, wie später bei dem künstlichen Indigo, vor allem nach dem Preis des neuen Products, sondern viel wichtiger erschien die Vereinfachung, Beschleunigung und Steigerung der von seiner Verwendung abhängenden Betriebe.

Zunächst drang das künstliche Alizarin in die Färberei und Druckerei der Baumwolle ein. Hier war der verwundbarste Punkt

¹⁾ Caro, Graebe und Liebermann, Engl. Pat. 1869, June 25, No. 1936.

²⁾ Perkin, Engl. Pat. 1869. June 26, No. 1948.

des Krapps, seiner Extracte und seines Präparates: der Garancine. Bald folgten den ersten »blau- und gelbstichigen« Handelsarten verbesserte, reinere und wohlfeilere Fabrikate, hervorgegangen aus der schnell sich entwickelnden Technik der Sulfonirung und Alkalischemelze. Durch die Entdeckung des »Türkischrothöls«, durch die Einführung continuirlicher Färbe- und Dämpfmethode, wurde dem Naturproducte Anwendung auf Anwendung entrissen. Den Angriff unterstützten neue Bundesgenossen. Zuerst erhielt 1874 de Lalande das »künstliche Purpurin«¹⁾ durch die Oxydation von Alizarin mit Arsensäure und anderen oxydirenden Agentien. Dann beobachtete Strobel, ein Elsässer Colorist, dass der rothe Thonerdelack des Alizarins sich auf der Faser durch nitrose Dämpfe in ein beständiges Gelbroth umwandelte; Rosenstiehl²⁾ erkannte in diesem Vorgang die Bildung von Nitroalizarin, während die Farbstofftechnik sofort darauf die directe Nitrirung des Alizarins zu dem »Alizarinorange«³⁾ gründete. Bei früheren Nitrirungsversuchen war Strecker⁴⁾ zu einem Nitrooxyalizarin, und Perkin⁵⁾, ausgehend von dem Diacetyl-alizarin, zu dem isomeren α -Nitroalizarin gelangt, aber erst mit dem im Frühjahr 1876 in den Handel tretenden »Alizarinorange« gesellte sich dem Alizarin, dem Flavo- und Anthrapurpurin⁶⁾ ein neuer Verbündeter hinzu, welchem wieder dessen Derivat, das »Alizarinblau«⁷⁾ mit seinem jüngsten Abkömmlinge, dem »Alizingrün«⁸⁾ und einer Reihe analog sich bildender, hydroxylreicher Anthrachinonfarbstoffe⁹⁾, vereint mit dem synthetisch erzeugten Anthragallol¹⁰⁾, im weiteren

1) de Lalande, Engl. Pat. 1874, No. 2841.

2) Rosenstiehl, diese Berichte 9, 1036.

3) Engl. Pat. (H. Caro) 1876 No. 1229. Schunck und Roemer, diese Berichte 12, 583, 1008. Der bei der Nitrirung des Alizarins in schwefelsaurer Lösung entstehende Farbstoff ist noch nicht aufgeklärt. Aus ihm bildet sich Purpurin und, durch Reduction, das Alizarinmarron (Bad. Anil.-Sodaf. 1885. R. Bohn.)

4) Strecker, Zeitschr. f. Chem. 1868, 263.

5) Perkin, diese Berichte 8, 780.

6) Schunck und Roemer, diese Berichte 9, 682; Perkin, diese Berichte 6, 149.

7) Bad. Anil.-Sodaf. 1878 (H. Brunck), Graebe, diese Berichte 9, 522, 1646; 12, 1416; Ann. d. Chem. 201, 333.

8) Alizingrün — blaugrün — indigoblau. Bad. Anil. Sodaf. (R. Bohn), D. R.-P. 1888, No. 46654, 47252; Graebe, diese Berichte 23, 3739; 24, 2297.

9) Alizarincyanin-bordeaux u. a. Elberfelder Farbenfabriken. D. R.-P. 1891, No. 60855; R. Schmidt, Journ. f. prakt. Chem. 43, 237; Gattermann, ebendasselbst 43, 246.

10) »Anthracenbraun«. Bad. Anil. Sodaf. 1886 (R. Bohn); Seuberlich, diese Berichte 10, 38.

Verlaufe des Kampfes nachfolgen sollten. Aus den letzten Forschungen ging das werthvolle »Anthracenblau«¹⁾ hervor.

Auch aus anderen Gruppen schlossen sich ähnlich beizenfärbende Körper an, zunächst Baeyer's Gallein und Coerulein, der erste echtgrüne Farbstoff, dann das Galloflavin²⁾ und Gallocyanin³⁾, Roussin's Naphtazarin, und später noch eine Reihe gelb- und anders färbender Oxyketon-⁴⁾ und Azofarbstoffe. Durch das Ensemble dieser neuen Producte, dem auch das Methylenblau hinzutrat, wurde nun in rascher Folge dem Kattendruck eine ungeahnt reiche Farbenscala von grosser und leichter Verwendbarkeit zugeführt. An die Stelle der unechten Dampf-, Applications- und Pigmentfarben der früheren Zeit traten licht- und waschechte Töne. Nicht mehr brauchte man die im langwierigen Färbeverfahren erzeugten Krapplacke nachträglich mit unbeständigeren Farben im Handdruck zu »illuminiren«. Mit der Maschine druckte man gleichzeitig die vielfarbigsten Muster auf. Dann fixirte man im Dampf.

Die Unlöslichkeit des Coeruleins⁵⁾, Alizarinblaus⁶⁾, Naphtazarins⁷⁾ und des vorübergehend verwendeten Azarins⁸⁾, die Tendenz der lackbildenden Farbstoffe, sich schon in der Druckfarbe mit den Metallbeizen zu verbinden, bekämpfte man durch ihre Ueberführung in zersetzliche Bisulfitverbindungen. Man verbesserte die früher gebräuchlichen Mordants und erkannte namentlich den hohen Werth der vormem wenig beachteten Chrombeizen an.

Den Mittelpunkt dieser Bewegung bildete das künstliche Alizarin, mit dessen rasch fallendem Handelswerthe — die Folge eines unerhörten Concurrrenzkampfes und zäher, rationeller Arbeit — auch die wirthschaftliche Bedeutung der Krappcultur unaufhaltsam überflügelt wurde. Zu viel billigerem Preis konnte man bald die echten Farben erzeugen, und damit schritt ihr Gebrauch weit über die früheren Grenzen hinaus. Die Textilindustrie gewann einen erhöhten Aufschwung, Handel und Verkehr schlugen erweiterte Bahnen ein. Aber

¹⁾ Bad. Anil. Sodaf. 1891 (R. Bohn).

²⁾ Bad. Anil. Sodaf. (R. Bohn), D. R.-P. 1886, No. 37934; Bohn und Graebe, diese Berichte 20, 2327.

³⁾ Horace Koechlin, D. R.-P. 1881, No. 19580; Nietzki und Otto, diese Berichte 21, 1740.

⁴⁾ »Alizaringelb«. Bad. Anil. Sodaf. (R. Bohn), D. R.-P. 1889, No. 49149; Graebe und Eichengrün, diese Berichte 24, 967.

⁵⁾ Horace Koechlin, Bull. Soc. Ind. Rouen 1876, 586.

⁶⁾ Bad. Anil. Sodaf. (H. Brunck), D. R.-P. 1881, No. 17695; Brunck und Graebe, diese Berichte 15, 1783.

⁷⁾ Bad. Anil. Sodaf. (R. Bohn), D. R.-P. 1887, No. 41518.

⁸⁾ Höchstler Farwerke (A. Spiegel), D. R.-P. 1883, No. 29067; Spiegel, diese Berichte 18, 1479.

noch andere Wirkungen äusserte diese Bewegung. Das durch die Anilinfarben hervorgerufene Vorurtheil gegen die Echtheit der Theerfarben war gebrochen. Nicht nur dem Krapp, sondern auch dem Indigo und den Farbhölzern, waren ebenbürtige, ja vielfach überlegene Gegner erstanden, und klar enthüllte sich das Ziel der Industrie: die Verdrängung der Naturproducte durch bessere, wohlfeilere und leichter anwendbare Stoffe.

Zur Zeit der Wiener Weltausstellung von 1873¹⁾ entsprach die damalige Jahresproduction des künstlichen Alizarins bereits dem früheren Bedarf an Krappfarbstoffen; fünf Jahre später, auf der Weltausstellung zu Paris, konnten Reverdin und Noelting²⁾ berichten, dass der französische Krappbau auf den fünfzigsten Theil seines ehemaligen Umfanges zurückgegangen und nicht mehr lohnend war.

Von 1878 ab, drang die Fluth des künstlichen Alizarins, seiner Abkömmlinge und Begleiter, in das bis dahin wenig berührte Gebiet des conservativen Woll- und Tuchfärbere ein. Hier galt es nicht nur, den höchsten Anforderungen an Licht- und Walkechtheit zu genügen, sondern ein System³⁾ von Farbstoffsorten, von Beiz- und Färbmethoden musste geschaffen werden, durch welches die sichere und gleichzeitige Erzeugung von Mischtönen aller Art, vom hellsten Grau bis zum Gelb, zum Krapproth, zum Indigoblau, zum Grün, zum Braun und zum tiefsten Echtschwarz gewährleistet wurde. Langsam vollzog sich auch hier der Umschwung. Man sandte Sulfosäuren des Alizarins⁴⁾ und seiner Derivate und beizenfärbende Azofarbstoffe⁵⁾ nach, verbesserte und versuchte unablässig im Kleinen und im Grossen, und allmählich brach sich immer mehr, selbst bei den Armeetuchfärbern, die Erkenntniss von dem höheren Werthe der künstlichen Farbstoffgruppen Bahn. Damit war zunächst der Kampf gegen das natürliche Alizarin und Purpurin endgültig entschieden; der Pflanzenfarbstoff rettete sich in die letzten Verschanzungen der Malerfarben und vereinzelte Anwendungen in der Wollfärberei. Getreidefelder wogten von Neuem auf den Länderstrecken, auf denen einstmal die Krapppflanze blühte.

Während dieses vernichtenden Kampfes hatte, wie immer, die engste Wechselwirkung zwischen Theorie und Praxis gewaltet. Dem

¹⁾ Graebe und Liebermann, »Das künstliche Alizarin«. (Vieweg, 1876) 36.

²⁾ Reverdin und Noelting, Progrès de l'ind. chim., Genf 1879.

³⁾ Diese systematische Einführung der Alizarinfarben in die Wollfärberei ist von der Badischen Anilin- und Sodafabrik (H. Brunck) ausgegangen.

⁴⁾ Przi Bram & Co., D. R.-P. No. 3565 (1878); v. Perger, Journ. f. prakt. Chem. 18, 173; Graebe und Liebermann, Ann. d. Chem. 160, 144; Graebe, diese Berichte 12, 571.

⁵⁾ »Alizarin gelb etc.«, Nietzki, D. R.-P. No. 44170 und andere Salicylsäurefarbstoffe (Carbazolgelb u. s. w.).

Farbstofftechniker war der Färber und Colorist zur Seite getreten, und vereint brachten sie ihre Erfahrungen der Wissenschaft dar. Eine reichhaltige Litteratur entstand auf dem ganzen Gebiete. Die Structur und Synthese der Anthracenabkömmlinge wurde vollständig ergründet. Aber noch über diese Ziele hinaus die Forschung hinaus.

Kaum war das Alizarinorange in dem Handel erschienen, so führt ein merkwürdiger Ideengang den Coloristen Maurice Prudhomme¹⁾ dazu, diesen Farbstoff mit einem Gemisch von Glycerin und Schwefelsäure auf etwa 200⁰ zu erhitzen. Aus dem Reactionsproduct isolirt er einen blauen indigoähnlichen Körper, welcher die Thonerdebeizen violett färbt, — das spätere Alizarinblau. Zur Ent-räthselung der Constitution des Alizarinblaus greift Graebe²⁾ dann wieder zu der bewährten Baeyer'schen Zinkstaubmethode, aber als Muttersubstanz des Farbstoffs erhält er keinen Kohlenwasserstoff, sondern eine Base: das Anthrachinolin, welche zum Anthracen in derselben Beziehung steht wie Chinolin zum Benzol. Die Bildung dieser Base erinnert ihn an die von Königs³⁾ kurz zuvor aufgefundene Synthese des Chinolins aus Allylanilin, die Bedeutung des Nitrokörpers und des Glycerins für die Reaction wird von ihm erkannt. Dieser Fund führt nun im nächsten Jahr, 1880, zu der Skraup'schen Chinolinsynthese aus Anilin, Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure, die ihrerseits wieder zum Ausgangspunkt für die von der Farbstoffindustrie sich abzweigende Richtung der künstlichen Heilmittel wird.

So gelangen wir hier gewissermaassen wieder zurück zu dem Ursprunge unserer Industrie, zu der einst von Perkin geträumten Synthese des Chinins aus Allyltoluidin, und wir gedenken von Neuem der prophetischen Worte Liebig's, dass auch das Chinin und Morphin aus dem Steinkohlentheere hervorgehen wird!

Wenden wir uns jetzt einem andern, aus den Forschungen von Baeyer entsprossenen Industriezweige zu.

Im Verfolg seiner grundlegenden, theoretischen Anschauungen⁴⁾ über die Wasserentziehung und ihre Bedeutung für das Pflanzenleben und die Gährung und angeregt durch die Untersuchungen von Franz Reim⁵⁾ über das Hämatoxylin, erhitzt Baeyer⁶⁾ 1871 Pyrogallussäure mit Phtalsäureanhydrid und erhält einen Farbstoff, das Gallein, welcher Eisen- und Thonerdebeizen, ähnlich wie Rothholz und Blauholz, färbt und auch durch Reductionsmittel, wie das Hämatein, in einen farblosen Körper, das Gallin, übergeht. Die weitere Untersuchung⁷⁾ zeigt, dass sich das Gallein beim Erhitzen mit Schwefelsäure in einen

¹⁾ Bull. Soc. Ind. Mülh. 1877. ²⁾ Graebe, diese Berichte 12, 1416.

³⁾ Königs, diese Berichte 12, 453. ⁴⁾ Baeyer, diese Berichte 3, 63.

⁵⁾ Reim, diese Berichte 4, 329. ⁶⁾ Baeyer, diese Berichte 4, 457.

⁷⁾ Baeyer, diese Berichte 4, 555.

neuen Farbstoff, das Coerulein, umwandelt, welcher die Thonerdebeizen echt grün färbt und bei alkalischer Reduction eine indigoähnliche »Küpe« bildet. Er erinnert an das chinesische Lo-Kao Grün. Auch auf Resorcin wirkt Phtalsäureanhydrid ein, unter Bildung des gelbfärbenden und prächtig grün fluorescirenden Fluoresceins. Bei dem näheren Studium¹⁾ dieser Reactionen, welche einen mehr oder minder ähnlichen Verlauf bei dem Ersatz der Phtalsäure durch eine Reihe anderer Substanzen nehmen — darunter Phtalsäurechlorid, Bittermandelöl, Aceton und Bernsteinsäureanhydrid — und welche sich auch bei Anwendung von Phenol, Hydrochinon, Brenzcatechin, Phloroglucin und α -Naphthol beobachten lassen, stellt es sich aber heraus, dass die Phtalsäure und ihre Ersatzmittel nicht bloss wasserentziehend gewirkt hatten, sondern als »Bindesubstanzen« der »chromogenen« Phenole in den Aufbau der Farbstoffmoleküle eingetreten waren. Auch die Kolbe-Schmitt'sche Synthese der Rosolsäure aus Phenol, Schwefelsäure und Oxalsäure lässt jetzt eine ähnliche Deutung durch die bindende Wirkung der Kohlensäure zu. Die farbigen Erscheinungen und ihr Verschwinden bei der Reduction weisen aber auf eine »chinonartige« Gruppierung in den Farbkörpern hin.

So führen uns bereits diese ersten Mittheilungen von Baeyer über die von ihm entdeckte Klasse der »Phenolfarbstoffe« auf ein neues, unabsehbares Feld der Farbstoffsynthese. Neue Gesichtspunkte, neue Materialien, neue Methoden eröffnen sich für die weitere Forschung. An die zunächst untersuchte Gruppe der »Phtaleine« reihen sich die »Succineine« und verwandte Gruppen; Synthesen mit aromatischen und fetten Säureanhydriden, Säurechloriden, Aldehyden und Ketonen, treten uns hier in ihren Anfängen entgegen. Von den Phenolfarbstoffen schweift der Blick auf das Nachbargebiet des Rosanilins.

Und dennoch mussten Jahre vergehen, ehe diese Entdeckungen in das praktische Leben drangen. Das künstliche Alizarin absorbirte das technische Interesse, die neuen Reagentien waren Laboratoriumspräparate, zu kostbar für den Aufbau von farbbolzähnlichen Stoffen.

Da erscheint — im Frühjahr 1874 — ein ganz eigenartiger Farbstoff, das Eosin²⁾. Er färbt ohne Beizen im sauren Bade, die überraschend schönen Färbungen fluoresciren auf der Faser und steigern sich von den hellsten Tönen der Morgenröthe bis zu dem leuchtenden Roth der Cochenille. Trotz seines enorm hohen Preises³⁾ findet er sofort Eingang in die Seidenfärberei. Das zarte Rosa, schimmernd in gelblichem Schein, erwirbt sich schnell die Huld der

¹⁾ Baeyer, diese Berichte 4, 658.

²⁾ Bad. Anil.- u. Sodaf. (H. Caro). Diese Berichte 7, 1743, Anmerkung.

³⁾ Anfänglich 800 Mark das Kilo.

modebestimmenden Frauenwelt. Dann bemächtigt sich seiner der Muslindruck, die Fabrikation der künstlichen Blumen, auch dem Baumwoll- und Papierfärber gelingt es, dem Rosa des Safflors ähnliche Färbungen zu erzielen. Bald fällt der anfängliche Preis und die Anwendungen mehren sich, neue Handelsorten von bläulicherem Farbenton folgen nach, man färbt und druckt auf Wolle und Seide bis zu den reichsten Scharlachnünancen.

Noch fehlte das deutsche Patentgesetz; auch im Ausland war das Eosin nicht geschützt, doch nicht lange konnte sein Ursprung verborgen bleiben. Hofmann ¹⁾ löste das Räthsel schon am Beginn des folgenden Jahres, auch hier greift er zu der Zinkstaubreaction und erhält reichliche Mengen von Benzol. Die weitere Untersuchung lehrt: Eosin ist ein Tetrabromderivat des Baeyer'schen Fluoresceins. Aus diesem entsteht es durch directe Bromirung.

Damit war zugleich erkannt, dass ein neues Element in die Farbstofftechnik eingeführt war: die Steigerung des Farbentons in der Richtung von Gelb nach Roth durch Halogensubstitution. Bis dahin kannte man nur eine ähnliche Wirkung der Alkyle, des Phenyls, Tolyls und Benzyls. Durch den Eintritt der Nitrogruppe entstanden in der Regel gelbfärbende Körper, durch Sulfonirung wurde der »spritlösliche« Farbstoff wasserlöslich. Durch die Stellung bedingte Verschiedenheiten hatte man noch nicht beobachtet. Jetzt findet man, dass Chlor, Brom und Jod, anscheinend im Verhältniss der sich mit ihrem Eintritt steigernden Beschwerung des Moleküls, eine Reihe von gelblichen bis bläulichen Eosinen hervorbringen, von denen manche zu geschätzten Handelsartikeln werden. Auch die Nitrogruppe gesellt sich zu dem Brom, man alkylirt und benzylirt, fügt dann das Halogen ²⁾ und später auch die Nitro-, Amido-, Oxy- ³⁾ und Sulfogruppe ⁴⁾ in die zum Aufbau dienende Phtalsäure ein. Die hier gewonnenen Erfahrungen übertrug man aber seitdem auf andere Farbstoffgruppen.

So waren die Baeyer'schen Phenolfarbstoffe zuerst mit dem Fluorescein in das praktische Dasein getreten; bald erinnert man sich auch des Galleins und Coeruleins und stellt in den Fabriken Gallussäure und Pyrogallussäure dar, die ihrerseits später wieder für die Darstellung anderer beizenfärbenden Farbstoffe in Bereitschaft stehen. Denn auch sie enthalten Hydroxyle in der benachbarten »Alizarinstellung«, und die Gallussäure ausserdem das zu einer »Bindesubstanz« sich leicht gestaltende Carboxyl.

Der technische Anstoss äusserte wieder seine unausbleibliche Rückwirkung auf die wissenschaftliche Forschung. Von Eosinern

¹⁾ Hofmann, diese Berichte 8, 66; Baeyer, ebendasselbst 8, 146.

²⁾ Noeltig 1875. Eosine aus Dichlorphtalsäure.

³⁾ Baeyer, diese Berichte 10, 1082.

⁴⁾ Graebe, diese Berichte 18, 1126.

berührt, erwachen die Phtaleine zu neuem Leben. Seit seinen ersten Mittheilungen hatte Baeyer sich hauptsächlich den Condensationen von Aldehyden mit Phenolen und Kohlenwasserstoffen zugewandt und dabei die in neuester Zeit so wichtig gewordene Diphenylmethanbildung mittelst Formaldehyd ¹⁾ entdeckt, während schon früher das Diphenylmethan von Zinke ²⁾ aus Benzol und Benzylchlorid, und später von Victor Meyer ³⁾ aus Benzol und Benzylalkohol erhalten wurde. Im Verlauf dieser Untersuchungen wurde in der Condensation von Benzol mit Benzhydrol ⁴⁾ eine neue Synthese des von Kekulé und Franchimont aus Quecksilberdiphenyl und Benzalchlorid ⁵⁾ zuerst erzeugten Triphenylmethans gefunden. Durch Oxydation entstand daraus das Triphenylcarbinol. Das Trinitroderivat des Triphenylmethans wurde aber nicht reducirt und dann oxydirt; erst nach Jahren sollte seine Bedeutung erkannt werden. Diese Arbeiten schufen das Fundament für die späteren Farbstoffsynthesen in der Di- und Triphenylmethangruppe. Von den Phtaleinen war vor der Entdeckung des Eosins nur noch das Phtalein des Hydrochinons ⁶⁾ eingehender beschrieben worden, das Fluorescein bildete die noch unvollendete Erstlingsuntersuchung von Baeyer's Schüler, Emil Fischer ⁷⁾.

Aber ein neues wichtiges Resultat war aus der Bearbeitung des Hydrochinon-Phtaleins hervorgegangen. Als spärliches Nebenproduct entstand das Chinizarin, ein farbiger Körper von der Zusammensetzung des Alizarins. Beim Erhitzen mit Zinkstaub wurde aus ihm seine Muttersubstanz, das Anthracen, erhalten. Die beiden benachbarten Carbonyle des Phtalsäureanhydrids hatten also hier, Anthrachinon bildend, in einen Benzolrest eingegriffen, die Hydroxyle nahmen darin die Hydrochinonstellung ein, für die Fittig'sche Auffassung des Anthrachinons als Doppelketon ⁸⁾ war ein weiterer Beweis erbracht. Schon früher sprachen dafür vereinzelt Synthesen von Anthrachinon und Oxyanthrachinonen aus Benzoëssäure ⁹⁾ und Oxybenzoëssäuren ¹⁰⁾, zu deren Erkenntniss stets die Zinkstaubmethode geführt

¹⁾ Baeyer, diese Berichte 5, 1094, 6, 220.

²⁾ Zinke, diese Berichte 4, 298.

³⁾ Meyer und Wurster, diese Berichte 6, 963.

⁴⁾ Hemilian, diese Berichte 7, 1203.

⁵⁾ Kekulé und Franchimont, diese Berichte 5, 906.

⁶⁾ Grimm (Baeyer), diese Berichte 6, 506.

⁷⁾ E. Fischer, diese Berichte 7, 1211.

⁸⁾ Fittig, diese Berichte 6, 167.

⁹⁾ Kekulé und Franchimont, diese Berichte 5, 909.

¹⁰⁾ Barth und Senhofer. (Anthrachryson, Anthraflavon.) Ann. d. Chem. 164, 109; 170, 100. Jaffé (Rufgallussäure), diese Berichte 3, 694.

hatte. Jetzt wurde Baeyer¹⁾ durch den Fund des Chinizarins zu einer planmässigen »Synthese von Anthrachinonabkömmlingen aus Benzolderivaten und Phtalsäure«, und damit zu einer fruchtbringenden Structurerkenntniss des Alizarins, Purpurins und Chinizarins geleitet.

Mit den Eosinen beginnt Baeyer nun eine erneute gründliche Durchforschung des Phtalein-Gebietes, deren Resultate in einer Reihe ausführlicher Abhandlungen²⁾ aus den Jahren 1876 bis 1882 niedergelegt werden. In der Hauptsache sind seine Arbeiten schon 1880 abgeschlossen; die Constitution der Phtaleine und ihre verwandtschaftlichen Beziehungen zu den Gruppen der Rosanilin- und Anthracenfarbstoffe sind völlig klargelegt.

In grossen Zügen stellt sich folgendes Ergebniss dar:

Die Muttersubstanz des Phenolphtaleins ist das Phtalophenon von Friedel und Crafts, erzeugt nach deren wunderbarer Chloraluminium-Synthese aus Phtalylchlorid und Benzol. Das Phtalophenon ist aber nicht das vermeintliche doppelte Keton. Durch Wasseraufnahme entsteht daraus die nur in alkalischer Lösung beständige Orthocarbonsäure des Triphenylcarbinols, aus welcher, durch Reduction, die entsprechende Säure des Triphenylmethans, und, durch schliessliche Kohlensäureabspaltung, das Triphenylmethan selbst erhalten wird.

Phtalophenon ist daher ein Lacton³⁾. Es ist Diphenylphtalid, das zweifach phenylirte Derivat des früher für Phtalaldehyd gehaltenen Phtalids⁴⁾. Aus dieser Muttersubstanz lässt sich nun durch Nitriren, Amidiren und Austausch der Amidogruppen gegen Hydroxyl ein Dioxidiphenylphtalid erhalten, welches sich als identisch mit dem Phenolphtalein erweist. In der Kalischmelze zerfällt dieses, unter Wasseraufnahme, in Benzoësäure und Para-Dioxybenzophenon, letzteres bei weiterem Erhitzen in Paroxybenzoësäure und Phenol, schliesslich völlig in Phenol und Kohlensäure. Bei der Phtaleinbildung greift also nur ein Methankohlenstoff der Phtalsäure in zwei Phenole und zwar in deren Parastellen ein.

Dagegen ist das Phenolphthalin, die Leukoverbindung des Phtaleins, ein entsprechendes Dioxysterivat der Triphenylmethancarbonsäure und theilt mit dieser, ihrer Muttersubstanz, die Eigenschaft, durch die Einwirkung wasserentziehender Mittel in Körper der Anthracenreihe überzugehen. Aus der Triphenylmethancarbonsäure entsteht durch Behandlung mit Schwefelsäure ein Phenylderivat des

¹⁾ Baeyer und Caro, diese Berichte 7, 968; 8, 152.

²⁾ Baeyer, Ann. d. Chem. 183, 1; 202, 36, 153; 212, 340. Buchka (Gallein, Coerulein), ebendasselbst 209, 249.

³⁾ Fittig, Ann. d. Chem. 200, 62.

⁴⁾ Hessert, diese Berichte 11, 237.

Liebermann'schen Anthranols¹⁾. Beim Erhitzen mit Zinkstaub liefert das Phenylanthranol seine Muttersubstanz: das Phenylanthracen, bei der Oxydation: das dem Anthrachinon entsprechende Phenylloxanthranol. In analoger Weise bilden sich aus dem Phenolphthalin: das Phtalidin und Phtalidëin, die Dioxyderivate von Phenylanthranol und Phenylloxanthranol.

Jetzt erkennt man auch, dass einer derartigen Anthracen-Condensation einst das Coerulein seine Entstehung verdankte. Ausgehend vom Gallein, gelangt man in ähnlicher Weise zum Coerulein, wie von Phenolphtalein zum Phenolphtalein. Mit Zinkstaub erhitzt, liefert der Farbstoff seine Muttersubstanz: das Phenylanthracen; wie das Phtalein ist er ein Abkömmling des Phenylloxanthranols. Aber er enthält nicht die unversehrten Hydroxylgruppen der zu seinem Aufbau benutzten Pyrogallole. Schon bei der Bildung des Galleins war zwischen den beiden Pyrogallolresten unter Wasseraustritt eine anhydridartige Bindung eingetreten, und ausserdem war, durch gleichzeitige Oxydation von je einem ihrer Hydroxyle, eine »Chinongruppe« entstanden, ähnlich wie in dem von Liebermann²⁾ und Hofmann³⁾ erforschten Cedret. Beim Uebergang des Galleins in das Coerulein bleiben nun diese Sauerstoffgruppierungen erhalten, »es tritt aber noch, ähnlich wie in der Rosolsäure, zwischen einem Kohlenstoffatom der bindenden Kohlenstoffgruppe und einem Pyrogallolreste unter Wasseraustritt eine weitere Sauerstoffbindung ein.« Demnach enthielte das beizenfärbende Coerulein nur ein Hydroxyl, aber in benachbarter Stellung zur Chinongruppe.

Die Anhydridbildung im Gallein war kein einzelner Vorgang gewesen. Bereits bei der Darstellung des Phenolphtaleins hatte Baeyer ein in Alkalien unlösliches Nebenproduct, das Phenolphtaleinanhydrid, aufgefunden. Bei dem Ersatz des Phenols durch Parachlorphenol oder Parakresol entstand ein solches Anhydrid als Hauptproduct, und das Fluorescein erwies sich als ein Dioxyderivat des Phenolphtaleinanhydrids. In neuester Zeit hat Richard Meyer⁴⁾ es wahrscheinlich gemacht, dass die Bildung dieses Anhydrids auf dem Eintritt des verkettenden Methankohlenstoffatoms in die den Phenolhydroxyle benachbarte Stellung beruht, und dass der so entstandene, durch ein Sauerstoffatom geschlossene, sechsgliedrige Ring der Träger der charakteristischen Eigenschaften der Fluorescein-gruppe ist. In einem engeren Sinne wäre daher die Muttersubstanz

¹⁾ Liebermann: Reductionsversuche in der Anthrachinonreihe. Ann d. Chem. 212, 1.

²⁾ Liebermann, Ann. d. Chem. 169, 22.

³⁾ Hofmann, diese Berichte 11, 329.

⁴⁾ Richard Meyer, diese Berichte 24, 1412.

dieser Gruppe: das Phenolphthaleinanhydrid. Seine Schwefelsäurelösung zeigt grüne Fluorescenz. Eine ähnliche Ringbildung war schon früher in dem Diphenylenketonoxyd oder dem »Xanthon« erkannt worden, welches Graebe¹⁾ als die Muttersubstanz der Euxanthongruppe erwies, und zu welcher das »Indisch-Gelb«, vielleicht auch das aus der Gallussäure durch gemässigte Oxydation entstehende »Galloflavin« gehören. Denkt man sich im Diphenylenketonoxyd das ringschliessende Sauerstoffatom durch Carbonyl ersetzt, so gelangt man wieder zu der Atomgruppierung des Anthrachinons. In gleich engerem Sinne des Wortes wäre dies, und nicht das Anthracen, die Muttersubstanz der Alizarinfarbstoffe.

So sehen wir, wie sich allmählich, von den Baeyer'schen Arbeiten ausgehend und oftmals wirksam unterstützt durch seine Zinkstaubmethode, bestimmte Anschauungen über die Muttersubstanzen unsrer Farbstoffgruppen entwickelt haben. Es erscheinen Gebilde, theils von offener, theils von ringförmiger Structur. Verfolgen wir noch ein wenig weiter diesen Entwicklungsgang und betreten wir das Gebiet des Rosanilins.

Hier gaben die ersten Untersuchungen von Hofmann, im Verein mit der ersten Erkenntniss des Toluols als Methylbenzol, den Anstoss. Aus der von Hofmann entdeckten Diazoverbindung des Rosanilins, welche — in Folge einer zufälligen Beobachtung bei Fabrikationsversuchen mit dem Dinitronaphtol — in der Form ihrer krystallisirten Chromsäureverbindung erhalten war, entstand 1866, nach Griess'scher Methode, bei der Zersetzung mit Wasser, ein stickstoffreies Phenol. Seine charakteristischen Eigenschaften führten dazu, es als Rosolsäure anzusprechen und seine Beziehungen zu dem Rosanilin durch Formeln auszudrücken²⁾. Bald darauf wurde, im Hinblick auf die Erklärungen Hofmann's über die Entstehung von Rosanilin aus einem Gemisch von reinem Anilin und Paratoluidin in der Oxydationsschmelze, eine analoge Bildung von Rosolsäure aus einem Gemisch von reinem Phenol und Parakresol beobachtet, ausserdem aber auch das Entstehen beider Farbstoffe aus reinem Anilin und reinem Phenol durch Erhitzen mit Körpern der Fettreihe, insbesondere mit dem Jodoform. Dies führte dazu, einerseits in den Oxydationsschmelzen die Farbstoffbildung durch die verkettende Wirkung von Methylresten zu erklären und andererseits, in dem Rosolsäure-Verfahren von Kolbe und Schmitt eine Farbstoffsynthese aus reinem Phenol und Oxalsäure zu erkennen. Es kam der Gedanke zum Ausdruck: dass die Farbstoffsäure und die Farbstoffbase Glieder derselben Familie seien, dass beiden dasselbe »Kohlenwasserstoff-Skelett« zu Grunde liege³⁾.

¹⁾ Graebe, Ann. d. Chem. 254, 265.

²⁾ Caro und Wanklyn, Proc. Roy. Soc. (1866) 15, 210.

³⁾ H. Caro, Phil. Mag. 32, 126.

Welches war aber dieser Kohlenwasserstoff? Nach Griess'scher Methode liess er sich nicht aus der Diazverbindung des Rosanilins erhalten. Stets bildete sich ein blauer Farbstoff¹⁾.

1873 trat Graebe²⁾ in die Untersuchung der Rosolsäure ein. Inzwischen hatten Dale und Schorlemmer³⁾ die Bearbeitung des Kolbe und Schmitt'schen Handelsproducts, des gelben Corallins oder »Aurins« in Angriff genommen und seine Bildung aus reinem Phenol bestätigt. Graebe erkannte die ursprünglich aus der Hofmann'schen Rosanilinformel abgeleitete Formel der Rosolsäure mit 20 Atomen Kohlenstoff als richtig an, die gleiche Anzahl fanden Dale und Schorlemmer im Aurin, und da kein Grund vorlag, die Existenz von kohlenstoffärmeren Farbstoffen oder eine verschiedene Wirkungsweise der beiden Toluidinmoleküle in der Fuchsinerschmelze zu vermuthen, so musste — wie anfänglich auch bei den Phthaleinen — in der Muttersubstanz von Rosanilin und Rosolsäure eine Verkettung von 3 Benzolresten durch 2 Methankohlenstoffatome angenommen werden. Die Leukoverbindung der Farbstoffe besaßen den erwiesenen Charakter von Triamido- und Trioxyderivaten, ihr Uebergang in den gefärbten Zustand durch Wasserstoffentziehung wurde durch eine eintretende »chinonartige« Bindung von je zwei Imidgruppen oder Sauerstoffatomen erklärt. Mit dieser Auffassung stand auch die von Hofmann und Girard ermittelte Zusammensetzung von Jodviolet und Jodgrün im Einklang. Die Bildung von Methylviolet aus reinem Dimethylanilin erschien dann als eine Aldehydcondensation des sich bei der Oxydation von Methylgruppen abspaltenden Formaldehyds. Im Verlauf dieser Untersuchungen hatte sich aber niemals aus Handelsfuchsin eine mit dem Aurin vollkommen identische Rosolsäure erhalten lassen, eine solche entstand nur aus dem mittelst reinem Anilin und Paratoluidin erzeugten Anilinroth von Hofmann und Rosenstiehl⁴⁾.

Eine vollständige Aufklärung konnte auch hier nur die Darstellung der Muttersubstanz und ihr Wiederaufbau zum Farbstoffe bringen.

Diesen Schlussstein setzten die glänzenden Entdeckungen von Baeyer's Schülern, Emil und Otto Fischer⁵⁾ ein.

Ausgehend von der Diazverbindung des aus Handelsfuchsin bereiteten Leukanilins, erhalten sie 1876 einen Kohlenwasserstoff, $C_{20}H_{18}$,

¹⁾ Caro, Franz. Brev. 1866, 72732.

²⁾ Graebe und Caro, diese Berichte (1873) 6, 1390; Ann. d. Chem. 179, 184.

³⁾ Dale und Schorlemmer, Ann. d. Chem. 166, 279; 196, 75.

⁴⁾ Rosenstiehl, Zeitschr. f. Chem. 1869, 192.

⁵⁾ Emil und Otto Fischer, diese Berichte 9, 891. Ann. d. Chem. 194, 242.

der zunächst noch keine Deutung zulässt. Von den bekannten Dibenzylbenzolen ist er verschieden, bei der Oxydation nimmt er ein Atom Sauerstoff auf.

Im folgenden Jahre entdecken Dale und Schorlemmer¹⁾ die Umwandlung von Aurin in Rosanilin durch Erhitzen mit Ammoniak.

Als Emil und Otto Fischer²⁾ nun, 1878, mit dem aus Anilin und Paratoluidin von der Technik erzeugten, reinen »Pararosanilin«, so wie kurz darauf mit dem Rosanilin aus Aurin, ihre Untersuchungen wieder aufnehmen, erhalten sie in gleicher Weise wie vorher einen Kohlenwasserstoff. Seine Analyse ergibt aber die überraschende Formel $C_{19}H_{16}$; er wird sofort als identisch mit dem bekannten Triphenylmethan erkannt, sein Oxydationsproduct ist das Triphenylcarbinol, seine Triamidoverbindung: das Paraleukanilin, durch vorsichtige Oxydation entsteht daraus der ursprüngliche Farbstoff wieder. Jetzt findet auch der Kohlenwasserstoff des Handelfuchsins seine Deutung als Tolyldiphenylmethan und der Farbstoff selbst als das nächst höhere Homologe des »einfachsten Rosanilins« von der Formel $C_{19}H_{17}N_3$.

Das Triphenylmethan erscheint demnach als die Muttersubstanz der Rosanilingruppe, ihr Trihydroxylderivat ist das Leukaurin, und dessen nächst höheres Homolog: die Leukorosolsäure.

Noch gab es aber manche Frage bezüglich der Constitution der färbenden Körper zu lösen. Wie entstehen diese aus den farblosen Leukoverbindungen, wie wandeln sich die gefärbten, wasserfreien Rosanilinsalze in ihre farblose, wasserhaltige Base um? Wie ist die Bildung einer normalen Diazoverbindung aus dem Rosanilin, wie die der farblosen Hydrocyanverbindungen³⁾ der Farbstoffe zu erklären?

Emil und Otto Fischer hatten zu diesem Zwecke die Farbstoffe als Triamido- und Trioxyderivate eines wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffes, des Diphenylmethans, angesprochen und in der Unbeständigkeit seiner »Phenylenbindung« eine ungezwungene Deutung des Ueberganges in den farblosen Zustand erblickt. Die Existenz des Phenylenkörpers war aber inzwischen hinfällig geworden, und damit erschien die Constitution der Farbstoffe von Neuem als eine offene Frage⁴⁾.

In die Beantwortung dieser Frage trat Graebe⁵⁾ wieder ein. Die ursprünglichen Chinonformeln wurden fallen gelassen. Die wasserfreie Base erklärt sich jetzt als die Triamidoverbindung des Triphenylcarbinols. Die Färbung ihrer wasserfreien Salze beruht auf dem

¹⁾ Dale und Schorlemmer, diese Berichte 10, 1016.

²⁾ Emil und Otto Fischer, diese Berichte 11, 195, 473.

³⁾ Hugo Müller, Chem. News. (1866) 13, 135.

⁴⁾ Emil und Otto Fischer, diese Berichte 11, 612.

⁵⁾ Caro und Graebe, diese Berichte 11, 1116.

durch Wasserabspaltung zwischen dem Hydroxyl und einer Amidogruppe sich vollziehenden Ringschluss, durch Anlagerung von Wasserstoff, Hydrocyan oder schwefliger Säure — bei dem die entsprechende Kohlenstoff-Sauerstoffverketzung enthaltenden Aurin auch von Essigsäureanhydrid — wird diese farbenerzeugende Bindung wieder gesprengt. Beim Uebergang der wasserfreien Leukokörper in die Farbstoffe erfolgt sie durch Wasserstoffentziehung und bei der Diazotirung des Anilinroths bleibt sie erhalten.

Gleichzeitig gelangen Emil und Otto Fischer¹⁾ zu derselben Constitutionsanschauung der Farbstoffe. Sie machen den glänzenden, entscheidenden Versuch. Das schon bekannte Trinitrotriphenylmethan oxydiren sie zum Trinitrotriphenylcarbinol und tragen in seine essigsaure Lösung Zinkstaub ein. Sofort erscheint die prachtvolle Farbe des Fuchsin!

Dagegen erklären sie die Diazoverbindung des Pararosanilins als ein normales Tridiazoderivat des Triphenylcarbinols. Die Goldsalze enthalten Wasser. Auch bei der Diazotirung findet also unter Wasseraufnahme die Sprengung der Kohlenstoff-Stickstoffbindung des Farbstoffs statt.

Die »Muttersubstanz«, im engeren Sinne des Wortes, ist daher für die Triphenylmethanfarbstoffe: das Triphenylcarbinol, und nur für ihre Leukoverbindungen: das Triphenylmethan. Ausserdem waltet in den gefärbten Körpern eine eigenthümliche Atomgruppierung, ein Farbenträger, ein »Chromophor«²⁾. Schliesslich macht sich bei ihren Abkömmlingen der Einfluss von Homologie und Isomerie in den Seitenketten, und von Zahl, Stellung und Substitution in ihren salzbildenden Oxy- und Amidogruppen geltend. Vieles war bereits bekannt, jetzt liess es sich überraschend schnell unter einheitliche Gesichtspunkte ordnen. Neues konnte man vorhersehen. Auch die Phtaleine und analog sich bildende Farbstoffe aus Phenolen und tertiären aromatischen Aminen schlossen sich bald der Triphenylmethangruppe an. Aus der Constitutionserkenntniss entwickelte sich die zielbewusste Farbstoffsynthese.

Zunächst handelte es sich noch um einen Einblick in die Stellung der das Färbevermögen bedingenden Oxy- und Amidogruppen in Bezug auf das verkettende Kohlenstoffatom. Für eine dieser Gruppen kannte man die Stellung aus der Bildung des Pararosanilins und Aurins, auch wusste man, dass reines Paratoluidin oder Parakresol weder Fuchsin noch Rosolsäure erzeugen konnten. Einen weiteren Einblick gewährte der schrittweilige Abbau der Farbstoffe zu ihren Componenten und ihr Wiederaufbau aus denselben.

1) Emil und Otto Fischer, diese Berichte 11, 1079.

2) Otto N. Witt, diese Berichte 9, 522.

Schon frühzeitig war das Entstehen farbloser Körper aus Rosanilin¹⁾ und Rosolsäure²⁾ beim Erhitzen mit Wasser auf hohe Temperaturen beobachtet worden. Aus Rosanilin entstand schliesslich eine stickstofffreie Substanz, daneben Phenol. Seine Deutung erhielt dieser Körper aber erst, als nun in dem aus Aurin erhaltenen Product sich Staedels³⁾ Para-dioxybenzophenon erkennen und aus diesem, durch Erhitzen mit Chlorphosphor und Phenol, der Farbstoff wieder aufbauen liess⁴⁾. So wurde es nicht nur wahrscheinlich gemacht, dass zwei der salzbildenden Gruppen in den Farbstoffen die Parastellung zum Methankohlenstoff einnehmen — für die zweite und dritte wurde dies erst später bewiesen⁵⁾ — sondern es war, wie schon kurz zuvor durch die Kalischmelze des Phenolphthaleins, auch ein weiteres Licht auf den Zerfall und die Synthese der Triphenylmethanfarbstoffe geworfen.

Abwärts gelangte man beim Aurin vom Carbinol zum Keton, zur Carbonsäure, schliesslich zu Phenol und Kohlensäure. Die Kohlensäure, in der einen oder anderen ihrer wirksamen Formen, erschien daher als die schon von Baeyer vermuthete »Bindesubstanz.« Aufwärts musste man von jeder Stufe zu der nächsten aufsteigen können. Theils waren die Methoden durch zahlreiche Forschungen gegeben, theils erschienen sie in Sicht. Den Ausgangspunkt bildete die Kolbe'sche Salicylsäuresynthese. In ähnlicher Weise mussten sich die basischen Farbstoffe aufbauen lassen, und es liess sich voraussehen, dass nicht nur dasselbe Phenol und Amin, sondern auch Bauglieder der verschiedensten Art sich auf diesem Wege paarweis mit einander vereinigen würden. Fünf Jahre später wurde diese Erwartung durch die Synthese der Phosgenfarbstoffe vollständig erfüllt.

Inzwischen waren Technik und Wissenschaft von dem Phtalein- auf das Triphenylmethangebiet, von den Phenolfarbstoffen wieder zu Anilinfarben aus tertiären aromatischen Aminen gelangt. Hofmann's und Baeyer's Schulen trafen hier wetteifernd zusammen.

Bis 1874, bis zu der Entdeckung von Nitrosodimethylanilin und Nitrosophenol, hatte es an Anhaltspunkten für das analoge Verhalten von tertiären aromatischen Basen und Phenolen in synthetischen Reactionen gefehlt. In demselben Jahre glückte es Tiemann und Haarmann⁶⁾ in Hofmann's Laboratorium, das Coniferin in Vanillin umzuwandeln. Sofort eröffnen sich Ausblicke auf synthetische Bildungsweisen der »künstlichen Vanille« aus aromatischen Aldehyden,

1) Liebermann, diese Berichte 5, 144; 6, 951.

2) Graebe und Caro, diese Berichte, 6, 1392.

3) Staedel, Ann. d. Chem. 194, 307.

4) Caro und Graebe, diese Berichte 11, 1348.

5) Emil und Otto Fischer, diese Berichte 13, 2207.

6) Tiemann und Haarmann, diese Berichte 7, 608.

und im Verfolg der Arbeiten werden 1876 von Reimer und Tiemann¹⁾ Synthesen des Salicyl- und Paroxybenzaldehyds und der entsprechenden Säuren durch Einwirkung von Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff auf Phenol in alkalischer Lösung aufgefunden. Gleichzeitig untersucht aber Michler²⁾, der Schüler von Baeyer's Schüler Victor Meyer, im Laboratorium der Technischen Hochschule zu Zürich, die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Dimethylanilin. Er erhält das Chlorid der Para-Dimethylamidobenzoësäure, daraus die Säure oder, durch Erhitzen mit Dimethylanilin, das Tetramethyldiamidobenzophenon, dann aus diesem das Tetramethyldiamidobenzhydrol. Analoge Resultate lieferte Diäthylanilin, auch Benzoylchlorid wurde schon in den Untersuchungskreis gezogen.

Fast zu derselben Zeit wurden wiederum Hofmann's Schüler, Doebner und Stackmann³⁾ zu einer Folgerung aus der Reimer'schen Synthese geführt. Statt Chloroform lassen sie »Phenylchloroform«, das Benzotrichlorid, auf Phenol einwirken.

In Gegenwart von salzsäurebindendem Zinkoxyd entsteht das Para-Oxybenzophenon oder »Benzoylphenol«, ohne Zinkoxyd aber ein rothbraunes Harz. Der darin enthaltene rosolsäureähnliche Farbstoff⁴⁾ — das heutige Benzaurin oder Phenolbenzeïn — wurde später, gleichzeitig mit dem Aurin, aus dem Oxybenzophenon durch Erhitzen mit Phenol und Phosphorchlorür aufgebaut, und Doebner⁵⁾ erklärte ihn dementsprechend als ein Dioxyderivat des Triphenylcarbinols, doch nahm er nicht darin die Anhydridbindung des Aurins an. In der Kalischmelze zerfiel der Farbstoff in Paradioxybenzophenon und Benzol. Das Benzotrichlorid hatte mithin, analog der kurz zuvor aufgeklärten Phtaleinbildung⁶⁾, mit seinem Methankohlenstoff in zwei Phenolmoleküle eingegriffen.

In klarer Erkenntniß des ähnlichen Verhaltens von Phenolen und tertiären aromatischen Aminen hatte dagegen Otto Fischer⁷⁾, kurz nach Michler, eine Untersuchung über die Phtaleine von tertiären aromatischen Basen begonnen und bereits 1876 gezeigt, dass sich Dimethylanilin auch in Bezug auf die Phtaleinreaction genau wie Phenol verhalte. Mit Phtalylchlorid entstand ein grüner, aber dem Methylgrün nicht ebenbürtiger Farbstoff. Dann schritt seine Forschung weiter zu Reactionen mit andern Säurechloriden und tertiären Basen.

¹⁾ Reimer, diese Berichte 9, 423; Reimer u. Tiemann, ebendasselbst 9, 824, 1285.

²⁾ Michler, diese Berichte 9, 400, 716, 1899.

³⁾ Doebner und Stackmann, diese Berichte 9, 1918.

⁴⁾ Caro und Graebe, diese Berichte 11, 1351.

⁵⁾ Doebner, diese Berichte 12, 1462. Ann. d. Chem. 217, 223; 257, 70.

⁶⁾ Baeyer, diese Berichte 12, 642.

⁷⁾ Otto Fischer, diese Berichte 9, 1753; Ann. d. Chem. 206, 83.

Die sich überall zeigende Aehnlichkeit mit den Condensationsproducten der Phenole führte ihn ¹⁾ im nächsten Jahre dazu, die schon von Baeyer bei der Entdeckung der Phenolfarbstoffe versuchten Aldehyde, insbesondere das Bittermandelöl, auf ihr Verhalten gegen Dimethylanilin näher zu prüfen. Wie erwartet, griff auch der Benzaldehyd in zwei Moleküle des tertiären Amins ein, es bildete sich, mit Hilfe des Chlorzinks, eine farblose Base, deren Salze »sich besonders in alkoholischer Lösung rasch zu schön blaugrünen Farbstoffen oxydirten.« Das Bittermandelölgrün war entdeckt! Doch fehlte noch die Nutzbarmachung der wissenschaftlichen Entdeckung. Das kostbare Bittermandelöl war nur in der Parfümerie bekannt, die Oxydation der Leukobase konnte, nach dem Vorgange des Leukanilins, nicht ohne Weiteres als eine technisch ausführbare Operation erscheinen.

Da tritt — in den ersten Monaten des Jahres 1878 — das Malachitgrün in dem Handel auf. An Färbekraft und Beständigkeit ist es dem Methylgrün überlegen, man kann die gefärbte Faser stark erhitzen, ohne dass, wie bei diesem, das Grün in Violet umschlägt. Und als seine Patentanmeldung ²⁾ bekannt wird, — es war die erste auf einen basischen Rosanilinfarbstoff unter der Herrschaft des neuen deutschen Patentgesetzes — erfährt man, dass der werthvolle Fremdling durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Dimethylanilin, in Gegenwart des die Condensation befördernden Chlorzinks, erzeugt worden war. Der glückliche Erfinder war Oskar Doebner ³⁾.

Inzwischen hatte aber bereits die Technik ⁴⁾ für das Bittermandelölgrün die Wege geebnet. Schnell folgt es dem Malachitgrün als siegreiches »Victoriagrün« in den Handel nach. Emil und Otto Fischer ⁵⁾ hatten zu derselben Zeit die Constitution der Rosaniligruppe schon in den Hauptpunkten aufgeklärt. Auch die sich bald als identisch erweisenden grünen Farbstoffe, deren Zugehörigkeit zu dieser Gruppe von Anfang an ausser Zweifel war, erhalten nunmehr ihre volle Deutung. Die Leukobase ist in beiden dasselbe Tetramethyldiamidotriphenylmethan, die anfänglich beobachteten Unterschiede beruhen auf physikalischer Isomerie. Eine Schwierigkeit macht nur noch die Erklärung ihres Ueberganges in den gefärbten Zustand. Auch dieses Dilemma wird schliesslich durch die Annahme einer mit dem Methankohlenstoff in chromophorische Bindung tretenden Ammoniumgruppe gelöst, eine Annahme, welche sich sofort weiter auf die violetten und grünen, alkylirten Abkömmlinge des

¹⁾ Otto Fischer, diese Berichte 10, 952, 1623.

²⁾ Act.-Ges. für Anilinfabrik., Berlin, D. R.-P. 4322, 26. Februar 1878.

³⁾ Doebner, diese Berichte 11, 1236.

⁴⁾ E. und O. Fischer, diese Berichte 12, 796.

⁵⁾ E. und O. Fischer, diese Berichte 12, 800, 2344.

Rosanilins überträgt, zu denen Emil und Otto Fischer durch die Einfügung der noch fehlenden dritten Amidogruppe in den Bittermandelölrest des grünen Farbstoffs gelangen. Bei diesem Untersuchungswege zeigen weder die Nitrogruppe, noch die Ammoniumgruppe, noch die acetylierte Amidogruppe die farbenändernde Wirkung jener freien, primären, secundären und tertiären Amidogruppe. Jetzt findet man, warum das Methylviolet einst in seine grüne Ammoniumbase, das Jod- oder Methylgrün, übergang, und warum aus dieser beim Erhitzen das tertiäre Violet wieder entstand. Man erkennt, dass das Methylviolet ¹⁾ nur zum Theil aus dem nicht acetylbaren sechsfachmethylirten Pararosanilin besteht, während ein anderer Theil sich zu einem grünen Farbstoff acetylirt oder zu dem bläulichen »Benzylviolet« benzylirt, ein Beweis für die theilweise Abspaltung von Methyl aus dem Dimethylanilin in der »nicht idealen« Farbstoffschmelze. Aber auch auf die Stellung der dritten Amidogruppe kommt Alles an. Nur in der Parastellung zum bindenden Kohlenstoffatom äussert sich ihr Einfluss auf den Uebergang von Grün in Violet, in der Metastellung ist sie wirkungslos, in der Orthostellung wandelt sie das Grün nur in ein Blaugrün um. Aehnlich verhält sich eine in den Bittermandelölrest eingefügte Hydroxylgruppe, ihr Farbeffekt tritt aber erst bei Alkalizusatz hervor. Auch enthüllt sich der Grund für den altbekannten Farbenwechsel von Violet in Grün bei dem Zutritt von Säuren, denn Säuren heben die Wirkung der Amidogruppe auf.

Durch Synthesen von Para-, Meta- und Ortho-Nitrobittermandelölgrün unter Anwendung des entsprechend nitrirten Benzoylchlorids oder Benzaldehyds, durch Condensationen mit Salicyl- und Paroxybenzaldehyd, durch Reduction der nitrirten Basen bis zu ihren farblosen Triamido-Triphenylmethanderivaten, durch Wiederoxydation zu den amidirten Carbinolen, durch Acetylierung oder erschöpfende Alkylierung, Abspalten von Acetyl- oder Ammoniumgruppen, werden diese fundamentalen Thatsachen theils von den verbündeten Forschern, theils von Otto Fischer und seinen Schülern, im Laufe weniger Jahre festgestellt. Wie ein hellsprudelnder Quell strömt Alles aus der ersten Erkenntniss des Triphenylmethans als Muttersubstanz der Rosanilingruppe hervor. Auch für das Rosanilin selbst eröffnen sich neue Wege, seitdem es gelungen war, primäre Amine ²⁾ durch den Schutz ihrer Amidogruppe, erst als salzsaure- und später als schwefelsaure Salze, den Condensationen zugänglich zu machen und so eine neue Synthese des Leukanilins ³⁾ aus Paranitrobenzaldehyd und Anilin aufzufinden. Es fehlte nur noch die glatte Oxydation zu dem Farb-

1) O. Fischer und Körner, diese Berichte 16, 2901.

2) Otto Fischer, diese Berichte 12, 1693; 13, 665.

3) Otto Fischer und Greiff, diese Berichte 13, 669.

stoff; den nitrirten Aldehyd konnte man aus dem Paranitrobenzylchlorid erhalten.

Die Hauptresultate waren schon 1880 erreicht. In diesem Jahre erhielt die Forschung einen neuen Impuls.

Als Ergebniss einer langen Reihe systematischer Untersuchungen fand Baeyer¹⁾ den glänzendsten Stein in der Krone der Farbstoffsynthesen: die künstliche Darstellung des Indigoblaus aus orthonitrirten Derivaten der Zimmtsäure. Von allen diesen erlangte jetzt nach einem Jahrzehnt, die Phenylpropioisäure von Glaser²⁾, dem Schüler Kekulé's, die aussichtsvollste Bedeutung.

Doch von der ersten Stunde an erregt die unvermeidliche Nebenbildung der Paranitrozimmtsäure beim Beginn des Verfahrens das ernste, industrielle Bedenken, denn zu einem erfolgreichen Kampf mit dem wohlfeilen Naturproduct gehört die volle Ausnutzung des Rohmaterials. Da gelingt es, die Paranitrozimmtsäure in Paranitrobenzaldehyd³⁾ umzuwandeln, und mit neuem Eifer wendet man sich den Fischer'schen Synthesen⁴⁾ zu. Aber die Erwartungen wurden nicht erfüllt. Die Oxydation des Leukanilins zum Fuchsin blieb, nach wie vor, ein unübersteigliches Hemmniss. Nur mit tertiären Basen und dem Benzaldehyd, dem aus Benzylchlorid dargestellten Paranitrobenzaldehyd und schliesslich auch mit Metanitrobenzaldehyd und dessen Amido- und Oxyderivaten, wurden neue technische Erfolge in den Gruppen des »Säuregrün«, »Säureviolets« und »Patentblaus« erzielt, als man — nach dem Vorgange des »Säurefuchsin«⁵⁾ — die an sich schon wasserlöslichen basischen Rosanilinfarbstoffe durch Einführung der Sulfogruppe zum gemeinsamen Färben mit Farbstoffsäuren befähigte und dann in der glatten Oxydation ihrer Leukosulfosäuren⁶⁾ die geeignete Darstellungsmethode fand.

Einen neuen Aufschwung nahmen die Farbstoffsynthesen durch die Einführung des Phosgens in die Industrie. Die Arbeiten von Michler waren vor ihrer Zeit gekommen, 1876 fehlte noch die volle Deutung des Fuchsin und der stufenweise Aufbau von Triphenylmethanfarbstoffen. Im Jahre 1883 war dies Alles gegeben. Da erscheint

¹⁾ Baeyer, diese Berichte 13, 2254; (März 1880), D. R.-P. 11857.

²⁾ Glaser, Ann. d. Chem. (1870) 154, 137.

³⁾ Baeyer, D. R.-P. 15743 (1881); Friedländer, Ann. d. Chem. 229, 203.

⁴⁾ Otto Fischer, D. R.-P. 1880, No. 16766; 1881, No. 16707, 16710, 16750.

⁵⁾ Bad. Anil. Sodaf. 1877, D. R.-P. 2096 (H. Caro).

⁶⁾ »Helvetiagrün«, Bindschedler & Busch 1879, D. R.-P. 10410; »Lichtgrün S.« 1879. Bad. Anil. Sodaf. (Fr. Koehler); »Säureviolett 6 B.« 1883. Bad. Anil. Sodaf. (C. Schraube); »Patentblau« 1888. Höchster Farbw. D. R.-P. 46384 (A. Hermann).

auf der Schweizerischen Landesausstellung in Zürich, in der Vitrine von Bindschedler, Busch & Co., ein räthselhaftes »grosskrystallisiertes Violet«. Bald verbündet sich die Baseler Fabrik mit unserer deutschen Industrie, und man erfährt den Ursprung des Productes. Adolf Kern¹⁾, ein früherer Schüler des Züricher Polytechnikums, hatte das Vorurtheil gegen die technische Möglichkeit des Chlorkohlenoxyds in einer Versuchsfabrikation mit bewundernswerther Ausdauer überwunden und — nach dem Vorbild der alten Synthese des Triphenylmethans aus Benzhydrol und Benzol — das Hexamethyltriamidotriphenylmethan von Otto Fischer aus Michler's Tetramethyldiamidobenzhydrol und Dimethylanilin aufgebaut. Dann war ihm die glatte Oxydation der Leukobase zu dem herrlichen »Krystallviolet« gelungen: der erste »ideale« Methylvioletprocess. Aehnliche Resultate lieferten die äthylirte Hydrolbase, das Diäthylanilin und eine Reihe primärer, secundärer und tertiärer Amine aus der Benzol- und Naphtalinreihe. Aber erst durch die Vereinfachung des Verfahrens, nach dem Vorbilde der Aurinsynthese aus Phenol und Dioxybenzophenonchlorid, erlangten die Kern'schen Phosgenfarben ihre gewerbliche Bedeutung. Das viel reactionsfähigere Chlorid²⁾ des Michler'schen Ketons condensirte sich direct und überraschend leicht zu den färbenden Körpern in Wechselwirkung mit tertiären Basen, mit Diphenylamin, Phenyl- und Tolylnaphtylamin, mit Phenolen, selbst mit Chinolin und Benzol. Aus letzterem, sowie durch Condensation von Dimethylanilin mit dem Chlorid des unsymmetrischen Dimethylamidobenzophenons — dem durch Abbau des Malachitgrüns erhaltenen »Benzoyldimethylanilin« von Doebner³⁾ — baute sich der grüne Triphenylmethanfarbstoff wieder auf. Und da die Ketonbildung selbst schon in zwei trennbaren Stadien verlief, so war die Methode zum beliebigen Aufbau von symmetrischen und unsymmetrischen Farbstoffderivaten des Triphenylmethans, seiner Homologen und Analogen in unbegrenzbarer Fülle gegeben. Bald erschien eine Reihe von einheitlichen, violetten und blauen, basischen und sulfonirten Farbstoffen im Markte, zuerst das von Hofmann näher untersuchte »Krystallviolet«⁴⁾ und das »Victoriablau«⁵⁾.

Dagegen entstand mit primären Aminen eine neue Familie gelbfärbender Körper durch den Eingriff des Methanrestes in die Amidogruppe, Abkömmlinge des durch Einwirkung von Ammoniak sich bildenden »Auramins«⁶⁾, unseres werthvollsten, gelben basischen

¹⁾ Bad. Anil. Sodaf. 1883. D. R.-P. No. 27032 (A. Kern).

²⁾ Bad. Anil. Sodaf. 1883. D. R.-P. No. 27789 (H. Caro).

³⁾ Doebner, diese Berichte 13, 2225.

⁴⁾ Hofmann, diese Berichte 18, 767.

⁵⁾ Nathanson und Müller, diese Ber. 22, 1888.

⁶⁾ Bad. Anil. Sodaf. 1884. D. R.-P. No. 29060 (H. Caro und A. Kern).

Farbstoffs und des ersten Repräsentanten der Ketonimidgruppe¹⁾. Auf diesem Entwicklungsgange der theoretischen Einblicke in die Structur der Triphenylmethanderivate hatten naturgemäss auch die letzten Fragen ihrer Homologie und Isomerie eine fortschreitende Lösung gefunden. Die ältesten Schmelzversuche von Hofmann mit dem Homologen des Anilins, das »Pseudorosanilin« von Rosenstiehl und isomere und homologe Rosaniline²⁾, das Verhalten von Homologen des Dimethylanilins in dem Methylvioletproccesse³⁾, und noch weitere Fragen wurden geklärt, bis Noelting⁴⁾ schliesslich, an der Hand aller synthetischen Methoden, in seine umfassenden »Untersuchungen über die Farbstoffe der Triphenylmethangruppe« eintrat, zur Sichtung und Ergänzung des reich angehäuften Beobachtungsmaterials über die gesetzmässigen Wirkungen der Homologie und Isomerie auf diesem Gebiete. Nach dem Abschlusse solcher Arbeiten wird vollends »der Platz eines jeden Atoms« in den hundertfältigen Farbstoffmolekülen dieser Gruppe »auf experimentellem Wege« festgestellt sein. Dann dürfte es sich um räumliche Anschauungen über die Lagerung ihrer Atome und Atomgruppen⁵⁾ zur physikalischen Erklärung des gefärbten und ungefärbten Zustandes handeln. Auf dem Boden der bekannten Thatsachen hat es, wie wir sahen, nicht an Vorstellungen in der Ebene des Structurbildes gefehlt. In innerem Zusammenhang standen diese Annahmen von chinonartigen Bindungen und farbebedingenden Atomgruppierungen mit den ältesten Wahrnehmungen der Uebergänge von Indigoblau in Indigoweiss, von Rosanilin in Leukanilin, von Azobenzol in Hydrazobenzol, vor Allem von Chinon in Hydrochinon, auf welche schon Graebe und Liebermann⁶⁾, gleich nach der Entdeckung des künstlichen Alizarins, ihre ersten Betrachtungen »über den Zusammenhang zwischen Molecularconstitution und Farbe bei organischen Verbindungen« gegründet hatten; theoretische Vorstellungen, welche mit der sich ändernden Auffassung der Ortho- und Parachinone als Doppelketone, der Nitrosophenole als Chinonoxime, der Indophenole und Indamine als Derivate der Chinonimide, ihren entsprechenden »chinonähnlichen« Ausdruck in dem Structurbilde der Farbstoffe, darunter auch des Rosanilins⁷⁾, zum Theil schon gefunden

1) Graebe, diese Berichte 20, 3260; Fehrmann, ebend. 20, 2844.

2) E. und O. Fischer, diese Berichte 13, 2204; O. Fischer und Ziegler, ebend. 13, 671; Rosenstiehl und Gerber, ebend. 15, 1453, 2367; 17, Ref. 139.

3) Monnet, Reverdin und Noelting, diese Berichte 11, 2278.

4) Noelting, diese Berichte 22, 2573; 24, 553.

5) E. und O. Fischer, Ann. d. Chem. 194, 290.

6) Graebe und Liebermann, diese Berichte 1, 106.

7) Nietzki, Chem. Org. Farbst. (1889) 6, 88. Vergl. die Auffassung als »Carbinfarbstoff« von v. Richter, diese Berichte 21, 2477.

haben. Doch in welchem Spiegelbilde ihrer chemischen Beziehungen unsere farbenwechselnden Producte auch erscheinen mögen, der Zusammenhang ihrer molecularen Structur mit dem Durchgange des Lichts bleibt eine Frage an die Physik ¹⁾, mit deren einstiger Beantwortung die theoretische Farbstoffchemie ihre höchsten Ziele erreichen würde. Der Techniker trage einstweilen die reich n Schätze der ihm gesetzmässig dünkenden Thatsachen herbei, aber er wage sich nicht mit seinem Gedankenflug in die Sonnenhöhen der Wissenschaft; er denke an seinen grossen Ahn Daedalus und erfinde keine wächsernen Flügel.

Auch über die Ursache des Färbens, ob die Verwandtschaft der Farbstoff-Basen, -Säuren und -Salze zu den Textilfasern auf chemischen oder physikalischen Gesetzen, ob abwechselnd und in welchen Fällen auf beiden beruht, auch darüber wird uns erst, nach weiterer Erforschung der Faserstoffe und der Farbstoffstructur, die noch in ihren Anfängen begriffene Theorie der Färbeprocesses ²⁾ die erwünschte Gewissheit bringen.

Aus dem bisher, wenn auch nur in einigen Beispielen und mit flüchtigen Strichen, geschilderten Entwicklungsgänge unserer modernen Farbstoffsynthesen lässt sich aber bereits erkennen, wie naturgemäss wir von mangelndem Verständniss zu lichtvoller Erkenntniss unserer wichtigsten Farbstoffgruppen, ihrer Muttersubstanzen, Familien, Klassen und Reihen, und dadurch zugleich von vereinzelten Entdeckungen zu dem heutigen constructiven Ausbau der Farbstoffgebiete, von empirisch gefundenen, unrationellen Darstellungsmethoden zu der heutigen wissenschaftlichen Umgestaltung der Farbstoffprocesses vorgedrungen sind. Es ist die Kekulé'sche Lehre, deren Wellenkreise, das zuvor befruchtete Gebiet der einfachsten aromatischen Verbindungen, unserer Zwischenproducte, überschreitend, ihre unaufhaltsame Bewegung sofort auf die Structurerkenntniss der ältesten, natürlichen und künstlichen Farbstoffgruppen übertragen haben. Neue Ideen, neue Methoden, neue Entdeckungen traten hinzu. Als Träger der neuen Richtung erblickten wir Kekulé's ersten Schüler: Adolf von Baeyer und dessen Schule.

Naturgemäss musste diese mächtige Bewegung auch nach und nach alle anderen Farbstoffgebiete in ihre Kreise ziehen. Eine Schaar jüngerer Forscher rüstet sich zur Arbeit; die Vorbilder sind gegeben, man sucht nach den Muttersubstanzen, baut die Farbstoffe auf, entdeckt neue Derivate, verbessert die Darstellungsmethoden. Wie

¹⁾ Ueber bisherige Forschungen vgl. Ostwald, Lehrb. d. Allgem. Chem. I, 462—473.

²⁾ Knecht, diese Berichte 21, 1556; 22, 1120; Witt in Lehns's Färberzeitung 1890/1891, 1; Ostwald, l. c. (Adsorption) 1079.

immer, trat die Technik mit ihren reichen Erfahrungen und Hilfsmitteln fördernd ein. Nur einige Resultate dieser Weiterentwicklung wollen wir jetzt noch kurz betrachten.

Das Chrysanilin wurde 1884 von Otto Fischer und Körner¹⁾ als Diamidophenylacridin erkannt. In der gelben, wasserfreien Farbstoffbase nehmen beide Amidogruppen die Parastellung zu dem die drei Benzolreste verkettenden Methankohlenstoff ein. Aus der Tetrazoverbindung entsteht die Muttersubstanz: das Phenylacridin in gleicher Weise, wie einst das Triphenylmethan aus Paraleukanilin. Durch eine Synthese des Farbstoffs aus Anilin und Orthonitrobenzaldehyd — einer technischen Frucht des »künstlichen Indigos« — wurde sofort Licht auf seine verwandtschaftlichen Beziehungen zu der Triphenylmethangruppe und auf seine Nebenentstehung im Fuchsinproccesse, die Folge einer sich gleichzeitig vollziehenden »Orthocondensation«, geworfen; denn als Zwischenproduct der Synthese entstand ein Orthodiparatriamidotriphenylmethan, das bei der Oxydationschmelze erst in den Diparadiamidoacridinfarbstoff überging. Der in benachbarter Stellung zum Methankohlenstoff befindliche Stickstoff der sich oxydirenden Amidogruppe veranlasste daher hier den beständigen Ringschluss in der Mittelgruppe des Acridin-Moleküls. Das Phenylacridin war zuvor schon von Bernthsen²⁾ aus Diphenylamin durch Erhitzen mit Benzonitril, Benzotrichlorid und am leichtesten mit Benzoesäure, unter Anwendung des als Condensationsmittel bewährten Chlorzinks, erhalten worden, und die Muttersubstanz der ganzen Gruppe, das Acridin des Steinkohlentheers, der stete Begleiter des Anthracens, ging aus der ähnlichen Condensation des Diphenylamins mit Ameisensäure hervor. Hier bewirkte also der Methankohlenstoff den sechsgliedrigeren Ringschluss, vergleichbar der denkwürdigen Synthese des analog constituirten Anthracens aus Orthobenzyltoluol³⁾, oder des Anthrachinons aus der Orthobenzoylbenzoesäure⁴⁾.

Auch diese Constitutionserkenntniss des ältesten gelben Anilinfarbstoffes musste, früher oder später, ihre technischen Nachwirkungen äussern. Zuerst verbesserte man die Abscheidung des wegen seiner Echtheit und Verwendbarkeit zu Mischfarben, namentlich mit Safranin, geschätzten Chrysanilins oder »Phosphins«, dann fand man in der Condensation von Benzaldehyd mit Metatoluylendiamin einen Weg zur Darstellung von »Benzoflavin«⁵⁾, einem Diamidodimethylphenylacridin, homolog und isomer mit Chrysanilin. Der Ringschluss erfolgte hier unter Abspaltung einer Amidogruppe, schliesslich wurde die so

¹⁾ O. Fischer und Körner, Ann. d. Chem. 226, 175.

²⁾ Bernthsen, Ann. d. Chem. 224, 12.

³⁾ van Dorp, Ann. d. Chem. (1873) 169, 207.

⁴⁾ Behr und van Dorp, diese Berichte 7, 578.

⁵⁾ K. Oehler 1887. D. R.-P. No. 43714 (C. Rudolph).

entstandene Hydroacridinbase oxydirt. Dem Benzaldehyd folgten dessen nitrirte und amidirte Derivate und 1889 der Formaldehyd¹⁾); also derselbe Gang, wie bei den Synthesen in der Gruppe des Triphenylmethans. Man erhielt eine Reihe werthvoller, gelber und orangerother Acridinfarbstoffe; zum Aufbau eines solchen »Acridinorange« diente das Metaamidodimethylanilin.

Durch Oxydation des Acridins entsteht aber eine Dicarbonsäure des Chinolins²⁾, und das Chinolin selbst ist wieder die Muttersubstanz einer Farbstoffgruppe. Auch hier begegnen wir den bereits bekannten Synthesen.

Nach dem Vorbilde des Malachitgrünprozesses erhitzt Emil Jacobsen³⁾, 1882, das Steinkohlentheerchinolin mit Benzotrichlorid und erhält einen rothen, fluorescirenden Farbstoff; durch Eintritt von Brom steigert sich dessen Farbenton bis Violet. Eine ähnliche Reaction zeigt auch das Benzalchlorid, und mit Phtalsäureanhydrid entstehen gelbgefärbte Condensationsproducte. Verwandte Erscheinungen enthüllen sich in den Reihen des Pyridins und der Homologen und Analogen des Chinolins. Aber bald wird erkannt — wie einst beim Anilinroth — dass nicht das reine, der Skraup'schen Synthese entstammende Chinolin die Farbstoffquelle von »Chinolinroth« und »Chinolingelb« war. Auch hier hatte die Methylgruppe der homologen Basen bei dem Aufbau der farbigen Moleküle gewaltet. Doch nicht weiter reicht die Analogie mit den Synthesen in der Gruppe des Triphenylmethans. Der, wegen seiner schönen Pikrinsäureähnlichen Färbungen geschätzte, gelbe Farbstoff, das »Chinophtalon« — man wendet seine wasserlösliche Sulfosäure an — entsteht, ohne jede Mitwirkung von Chinolin, durch die Condensation von gleichen Molekülen des homologen, synthetischen Chinaldins und des Phtalsäureanhydrids. Von dem Chinolinroth aber wies Hofmann⁴⁾ in seiner letzten, glänzenden Farbstoffuntersuchung nach, dass es nur aus dem isomeren Begleiter des Chinolins, dem »Isochinolin«,⁵⁾ im Gemisch mit Chinaldin, sich in reichlicher Menge erzeugen lasse. Die Structur dieser Farbstoffe ist noch nicht endgültig aufgeklärt.

Verwehrt auch die Lichtempfindlichkeit dem prächtig färbenden Chinolinroth, wie einst dem ältesten Farbstoff dieser Gruppe, dem

¹⁾ A. Leonhardt & Co. 1889. D. R.-P. No. 52324 (F. Bender).

²⁾ Graebe und Caro, diese Berichte 13, 99.

³⁾ Jacobsen, D. R.-P. No. 19306, 23188; Jacobsen u. Reimer, diese Berichte 16, 513, 1082, 2602; Traub, diese Berichte 297.

⁴⁾ Hofmann, diese Berichte (1887) 20, 4, Act.-Ges. f. Anilfabr. D. R.-P. 1886, No. 40420.

⁵⁾ Hoogewerff u. van Dorp, diese Berichte (1885) 18, 384c; (Cyanin) ebend. 75 c.

Chinolinblau oder »Cyanin«, den dauernden Eingang in die Färberei, so erwiesen sich beide doch, und gerade in Folge ihrer Unechtheit, als treffliche »Sensibilatoren« für den Bedarf der inzwischen durch die Forschungen von Vogel, Eder und Anderen zu wissenschaftlicher Entwicklung gelangten Kunst der Photographie. Geleitet durch die charakteristischen Absorptionsspectra der Farbstoffgruppen, vielleicht auch durch Vermuthungen über den Zusammenhang von Lichtabsorption und Lichtbeständigkeit, versuchte man die photographischen Platten mit Theerfarbstoffen zu färben, zuerst mit Corallin¹⁾, Aldehydgrün und Magdalaroth, dann namentlich mit Eosin, steigerte dadurch in überraschender Weise ihre Lichtempfindlichkeit gegen die sonst nicht oder nur wenig activen, gelben, grünen und rothen Strahlen und erzielte schliesslich, durch passende Wahl der Farbstoffe und entsprechende Verbesserungen in der Herstellung solcher »orthochromatischen«²⁾ Bromsilbergelatine-Platten, die photographische Reproduction der Spectra und aller farbigen Gegenstände in den richtigen Helligkeitsverhältnissen, in welchen ihre Farben unserm Auge erscheinen. Und nicht nur der wissenschaftlichen Forschung³⁾ und der Kunst sind auf diesem Wege neue Hilfsmittel erwachsen; auch der Techniker befragt jetzt das Lichtbild des Spectrums über die feinsten Unterschiede zwischen den Gliedern der von ihm dargestellten Farbstoffreihen.

Den Uebergang von der Chinolin- zu der Anthracengruppe bildet das Anthrachinolin, die früher erwähnte Muttersubstanz des Alizarinblaus und seiner hydroxylreicheren, grünen und blaugrünen Derivate; mit der Rosanilingruppe ist sie durch das Aldehydgrün verknüpft, dessen Constitution in jüngster Zeit enträthelt wurde. Nach den Untersuchungen von Wilhelm v. Miller und Plöchl⁴⁾ ist der aus dem Lauth'schen Aldehydblau mit Hyposulfit erhaltene Farbstoff ein Fuchsinabkömmling, in welchem der Methankohlenstoff einen Chinaldinrest mit zwei Anilinaldolresten verkettet, die unter sich durch ein Schwefelatom verbunden sind. Das Aldehydblau ist noch ausschliesslich ein Aldolderivat, vergleichbar den alkylirten Violetten. Den Uebergang von Blau in Grün verursacht in diesem Falle die dann eintretende Chinolinbildung. Auch die frühere Synthese des Chinolingrüns, aus dem Chlorid des Tetramethyldiamidobenzophenons und Chinolin, unterschied sich von der des Krystallviolets nur durch den Austausch von Dimethylanilin gegen das tinctoriell

¹⁾ H. Vogel, diese Berichte (1873) 6, 1302; 17, 1196. D. R.-P. No. 39779.

²⁾ Eder, Wiener Monatsh. f. Chem. 1886, 22.

³⁾ Vergl. Ostwald: Ueber die Farbe der Ionen (Abh. math.-phys. Kl. Sächs. Ges. Wiss. 18, 281).

⁴⁾ W. v. Miller u. J. Plöchl, diese Berichte 24, 1700; Gattermann u. Wichmann, ebend. 22, 227.

indifferente Chinolin. Erst mit der Hydrirung des Chinolins im Pyridinkern erwachen seine farbengebenden Functionen wieder. Denn aus den umfassenden, vielleicht einer technischen Zukunft entgegengehenden Hydrirungsstudien von Eugen Bamberger¹⁾ wissen wir, dass »das Chinolin beim Uebergang in das Tetrahydrür die Eigenschaften eines am Stickstoffatom alkylirten Anilins annimmt«, und durch zahlreiche Farbstoffbildungen hat dieser Schüler Baeyer's erwiesen, »dass alle Tetrahydrochinoline echte, am Stickstoff alkylirte Aniline sind, deren Alkyl die — im Allgemeinen unwesentliche — Eigenschaft ringförmiger Atomanordnung besitzt«: bedeutsame Gesichtspunkte für die spätere Farbstoffforschung. So wurden denn auch die Fischer'schen Synthesen in der Triphenylmethangruppe auf die Gruppe des Chinolins übertragen, und aus dem Tetrahydrochinaldin²⁾ gingen violette und grüne Farbstoffe hervor.

Vom Chinolin gelangen wir zum kohlenstoffärmeren Indol, der Muttersubstanz der Indigogruppe. Auf dem Wege tritt uns manche Wechselwirkung in der Entwicklungsgeschichte dieser Muttersubstanzen und ihrer Farbstoffgruppen entgegen. So sahen wir bereits 1879 aus Allylanilin das Chinolin³⁾ entstehen, wie — zwei Jahre zuvor — durch eine ähnliche pyrogene Reaction aus Aethylanilin und seinen Homologen das Indol⁴⁾ entstand. Die älteste Indolsynthese vollzog sich schon 1869 in der reducirenden Kalischmelze der Orthonitrozimmtsäure⁵⁾, ihr baldiges Gegenstück war die erste spurenweise Indigobildung aus dem Orthonitroacetophenon⁶⁾. Kurz zuvor hatte Baeyer⁷⁾ aber bereits das Isatin zu Indigoblau reducirt, und als er dann, 1878, im Jahre der Triphenylmethansynthesen, von Neuem die Bahn seiner »programmässigen« Indigoerforschung⁸⁾ betrat, aus der Orthoamidophenyllessigsäure ihr inneres Anhydrid: das Oxindol, aus dem Nitrosooxindol das Isatin, aus dem Isatinchlorid das Indigoblau, in einer Kette glatt verlaufender Operationen erhielt, da gewannen auch die ältesten Indol- und Indigosynthesen ihre neue, folgenreiche Bedeutung. Der ersten technisch-aussichtsvollen Bildung des künstlichen Indigos — im Frühjahr 1880 aus der Orthonitrozimmtsäure — folgte die Aldolcondensation des Ortho-

1) Bamberger, Ann. d. Chem. 257, 21, 28.

2) v. Miller u. Plöchl, diese Berichte 24, 1715.

3) Koenigs, diese Berichte 12, 453.

4) Baeyer u. Caro, diese Berichte 10, 692, 1262.

5) Baeyer u. Emmerling, diese Berichte 2, 679.

6) Emmerling u. Engler, diese Berichte 3, 885; Engler, ebend. 18, 2238.

7) Baeyer u. Emmerling, diese Berichte 3, 514.

8) Baeyer, diese Berichte 11, 582, 1228, 1296, 12, 456, 1309, 18, 2254.

nitrobenzaldehyds¹⁾ mit Acetaldehyd oder Aceton, dann die Farbstoffsynthese aus dem in der Seitenkette bromirten Orthonitro- und Orthoamidoacetophenon²⁾. Und während nach allen Richtungen hin, mit fast beispielsloser Ausdauer, die neuen Wege zum Indigoblau im Laboratorium und in der Werkstatt erforscht wurden, fiel stets der Reflex dieser Arbeiten zuerst auf das Nachbargebiet des Chinolins. Schon die Bildung des Indigos aus dem Isatinchlorid hatte Baeyer³⁾ zu einer ähnlichen Synthese des Chinolins aus dem Hydrocarbostyryl geleitet, und als dann der Orthonitrozimmtsäureäther ein technisches Product geworden war, erwies sich das daraus dargestellte Carbostyryl als α -Oxychinolin⁴⁾. Auch aus der Condensation des nun zugänglich gewordenen Orthoamidobenzaldehyds⁵⁾ mit Acetaldehyd oder Aceton wurde Chinolin oder Chinaldin erhalten, in ähnlicher Weise⁶⁾ entstanden α - γ -Dimethylchinolin aus Orthoamidoacetophenon und Aceton, sowie das entsprechende Phenylmethylchinolin, oder α -Phenyl- γ -lepidin, aus Orthoamidoacetophenon und Acetophenon. So wurde die Structur des Chinolins und seiner Derivate, besonders für die Synthese künstlicher Heilmittel, geklärt; das Phenyllepidin aber erwies sich zugleich als das »Flavolin«, als die durch den Abbau seiner Paramidogruppe zuvor erhaltene Muttersubstanz des »Flavanilins«. Durch eine ganz ähnliche Synthese von Ortho- mit Paramidoacetophenon baute sich der fluorescirende gelbe Farbstoff wieder auf, welchen die Technik⁷⁾ auf einer »Hofmann'schen Atomwanderung« durch Erhitzen von Acetanilid mit Chlorzink 1881 entdeckt und zu vorübergehender Anwendung gebracht hatte.

Nach Jahren wurden die Erinnerungen an die ältesten Indol- und Indigosynthesen in der Kalischmelze, an die Amidophenylelessigsäure des Oxindols, an das Amidoacetophenon des Indigos und Chinolins, an das Acetanilid des Flavanilins von Neuem wach. Wieder ging man zum Anfang zurück, aber das Licht der seitherigen Forschungen von Baeyer und seiner Schule erhellte den Weg!

Schon 1883 hatte Baeyer⁸⁾ seine Untersuchungen »über die Verbindungen der Indigogruppe« in ihren Hauptzügen abgeschlossen; die

¹⁾ Bad. Anil. Sodaf. D. R.-P. 1882 No. 19768; Baeyer u. Drewsen, diese Berichte 15, 2856.

²⁾ Bad. Anil. Sodaf. D. R.-P. 1882 No. 21592; 1883 No. 23785; Baeyer u. Bloem, diese Berichte 17, 963.

³⁾ Baeyer, diese Berichte 12, 456, 1320.

⁴⁾ Friedländer u. Weinberg, diese Berichte 15, 2103.

⁵⁾ Friedländer u. Goehring, diese Berichte 16, 1833.

⁶⁾ O. Fischer, diese Berichte 19, 1036 ff.

⁷⁾ Höchster Farbwerke D. R.-P. 1881 No. 19766 (Ch. Rudolph). O. Fischer u. Ch. Rudolph, diese Berichte 15, 1500.

⁸⁾ Baeyer, diese Berichte 14, 1741; 15, 50, 775; 16, 2188.

Constitution, die Entstehungsbedingungen dieser wunderbaren Gruppe waren auf experimentellem Wege festgestellt. In dem Structurbild erscheint das Indigoblau — entsprechend seiner Synthese aus dem Diphenyl-diacetylen und Diisatogen — als eine symmetrische Vereinigung von zwei carbonyl- und imidhaltigen »Indogengruppen«, bewirkt durch den Zusammenschluss von Indoxyl und Isatin in ihren »labilen« oder »Pseudo«-Formen; die sauerstofffreie Muttersubstanz einer jeden Indogengruppe ist das Indol.

Im Lichte dieser Erkenntniss erfolgte in jüngster Zeit, fast zugleich von mehreren Seiten, eine neue Wendung in den Indigosynthesen, die auch die gesunkene Hoffnung auf die Verringerung des Herstellungspreises vom künstlichen Farbstoff aufs Neue belebte. Hatte man inzwischen schon durch Einwirkung von Dichloressigsäure auf Anilin und dessen Homologen, namentlich auf Paratoluidin, Synthesen in der Isatingruppe ¹⁾ ausgeführt, so strebte man jetzt die Bildung von Pseudoindoxyl aus Anilin und Monochloressigsäure an. Das überraschend Neue — aber auch das technisch Schwierige — war die alte Kalischmelze. Dem Ringschluss des Moleküls folgt hier mit Secundenschnelle seine Sprengung; verliel doch einst die Kalischmelze des Indigos, des arabischen »Anils«, dem daraus hervorgehenden Oel den Namen: Anilin!

Den Anstoss zu der neuen Bewegung gab 1890 eine Mittheilung von Flimm ²⁾ in dem ersten Hefte der »Berichte«. In der Kalischmelze des Monobromacetanilids entstand eine ungefärbte Verbindung, die schon beim Zutritt der Luft in den blauen Farbstoff überging, vermuthlich das gesuchte Pseudoindoxyl. Doch die Indigobildung war nur gering. Da wendet zuerst Karl Heumann ³⁾, an der Technischen Hochschule in Zürich, »die Atomgruppen in der erforderlichen Reihenfolge« an, greift zu der Phenylamidoessigsäure: dem aus Anilin und Monochloressigsäure leicht darstellbaren Phenylglycocol, und erhält in der Kalischmelze die Indigo-liefernde Substanz. Aehnliche, zum Theil noch mehr ermuthigende Resultate werden beim Ersatz des Phenylglycocols durch seine Homologen und Derivate erzielt; die sich hierzu besonders eignende Anthranilsäure, welche um dieselbe Zeit nach der schönen Hofmann'schen Oxydationsmethode der Säureamide ⁴⁾ aus Phtalimid ⁵⁾ gewonnen war, stellt sogar das billige Naphtalin als einstige Farbstoffquelle in Aussicht. Mit neuem Eifer

¹⁾ Elberfelder Farbenfabriken, D. R.-P. 1883 No. 25136, 27979 (P. Meyer). P. Meyer, die Berichte 16, 924, 2261; Duisberg, ebend. 18, 190.

²⁾ Flimm, diese Berichte 23, 57.

³⁾ Heumann, diese Berichte 23, 3043, 3431; 24, 977; D. R.-P. 5. Mai 1890 No. 54626 (Bad. Anil. Sodaf.).

⁴⁾ Hofmann, diese Berichte 14, 2725.

⁵⁾ Bad. Anil. Sodaf., D. R.-P. 1890 No. 55988.

wendet sich daher die Industrie der Lösung ihrer grossen Aufgabe zu und findet sofort, dass auch mit Schwefelsäureanhydrid ¹⁾ sich der Ringschluss im Moleküle vollziehen lässt, nur tritt dabei gleichzeitige Sulfonirung ein. Von Neuem folgen Patente auf Patente. Aber noch verlautet nichts von den technischen Erfolgen im Markte. Denn schwer ist der Kampfbeginn gegen das in seinem Preise gesunkene Naturproduct; aber selbst dann würden die mögliche Verbesserung und Ausdehnung der Cultur der noch auf weiten Strecken des Erdballs wildwachsenden Indigopflanzen und die rationellere Extraction der farbstoffreichen Handelswaare hier keinen Vernichtungskampf, wie einst bei dem Krapp, in baldiger Aussicht erscheinen lassen. Schliesslich siegt aber doch die Chemie, — wenn auch vielleicht nur durch andere und bessere Producte!

So führt uns der Indigo wieder auf das Gebiet der Anilinfarben zurück.

Hier hatte man seit der frühesten Zeit der Oxydationsversuche mit Aminen und Phenolen eine Fülle von Farbstoffreactionen aufgefunden, deren Kenntniss dem Techniker die Sicherheit des Pfadfinders verlieh und ihn in manchen Fällen auch zu wissenschaftlicher Diagnose führte. Täglich mehrte sich dieser Erfahrungsschatz. Doch nur einiger bekannt gewordenen Thatsachen sei hier gedacht. So lernte man, dass bei der Runge'schen Chlorkalkreaction mit carbol-säurehaltigem Anilin ²⁾ sich ein lakmusähnlicher Farbstoff bildete, eine ähnliche Reaction zeigte das ammoniakhaltige Phenol ³⁾, auch mit salpetriger Säure und überschüssigem Phenol ⁴⁾ entstand bei alkalischer Reduction eine an der Luft sich tief blaufärbende Kuppe. Durch Einwirkung von salpetrigsäurehaltiger Schwefelsäure auf Phenole erhielt dann Liebermann ⁵⁾, 1874, eine Reihe beständiger Farbstoffe, darunter das prächtig fluorescirende Weselsky'sche Diazoresorufin ⁶⁾. Und da kurz darauf beim Erhitzen von salzsaurem Nitrosodimethylanilin mit Phenol, oder beim Zusatz von Schwefelsäure zu einer Lösung von Nitrosophenol in Phenol, die Entstehung gleicher oder ähnlicher kuppenbildender Farbstoffe beobachtet wurde, so sprach Baeyer ⁷⁾ die »Liebermann'sche Reaction« als eine Reaction auf die damals neu eingeführte Nitrosogruppe an, bewirkend zunächst den diphenylaminartigen Zusammenschluss gleicher Moleküle

¹⁾ Heymann, diese Berichte 24, 1476; Knietsch, ebend. 2086.

²⁾ Béchamp, Rép. Chim. Appl. 1861, 130.

³⁾ Berthelot, ebendasselbst.

⁴⁾ Lex, diese Berichte 3, 457; ter Meer, ebend. 8, 625 (aus Nitrosophenol); Hirsch, ebend. 13, 1909 (aus Chlorchinonimid).

⁵⁾ Liebermann, diese Berichte 7, 247, 1098.

⁶⁾ Weselsky (1872) Ann. d. Chem. 162, 273.

⁷⁾ Baeyer und Caro, diese Berichte 7, 966.

der Paranitrosoverbindung und des Phenols zu einem farblosen Körper, der dann durch Oxydation oder weitere Condensation den Farbstoff giebt. Weselsky's Diazoresorcin entstehe offenbar in ähnlicher Weise aus Nitrosoresorcin und Resorcin. Ferner wurde gezeigt, dass beim Kochen mit Natronlauge die Nitrosobase in das Nitrosophenol überging, und dass durch Reduction sich die entsprechenden Paramidoverbindungen bilden.

Den Paradiaminen war man aber schon in den Mutterlaugen der ältesten Indulin- und Safranin-Schmelzen von Amidoazoverbindungen mit Anilin oder Toluidin begegnet. Oxydationsmittel riefen sofort eine intensive grüne oder blaue Färbung in den Laugen hervor; bei weiterem Zusatz entstand Chinon, wie dies Hofmann bei seiner Entdeckung der Paradiamine zuerst gefunden hatte. Auch in der Naphtalinreihe, bei der Oxydation des durch Zinnsalzsäure aus Amidoazonaphtalin erhaltenen Naphtylendiamins, wurde von Perkin¹⁾, 1866, die charakteristische Grünfärbung beobachtet. Ganz allgemein hielt man dies für eine Farbstoffreaction der reinen Paradiamine²⁾. Und dennoch lag hier eine Täuschung vor, wie einst bei der Anilinothbildung aus dem vermeintlich reinen Anilin. Erst Hofmann's Schüler Robert Nietzki bewies 1877, — bald nach Beginn seiner erfolgreichen Arbeiten³⁾, die ihn von der ersten Erforschung des Anilinschwarz auf das Gebiet der Chinone und Hydrochinone führten — dass reines Paratoluyldiamin nur in Gemeinschaft mit Orthotoluidin sich zu dem grünen Farbstoff oxydire; ein Vorgang, der, in der damals üblichen Weise, von ihm⁴⁾ noch durch eine Mitwirkung der Methylgruppen, nach der Analogie der Rosanilinbildung, gedeutet wurde. Kurz zuvor war aber auch schon von Weber⁵⁾ berichtet worden, dass reines Para-Amidodimethylanilin bei der Oxydation nur eine prächtig rothe Färbung erscheinen lasse.

Auf der ausserordentlichen Reactionsfähigkeit dieser rothen Verbindung⁶⁾, welche sowohl aus Para-Amidodimethylanilin wie aus Nitrosodimethylanilin in den Anfangsstadien ihrer betreffenden Oxydation oder Reduction sich bildet, beruhten die 1876 aufgefundenen Verfahren zur Darstellung des Methylenblaus aus Nitrosodimethylanilin und aus dem hieraus, sowie durch Reductionsspaltung

¹⁾ Perkin, Ann. d. Chem. 137, 365.

²⁾ Vergl. Witt, diese Berichte 10, 874.

³⁾ Nietzki, diese Berichte 9, 616, 1168; 11, 1093; Ann. d. Chem. 215, 125.

⁴⁾ Nietzki, diese Berichte 10, 1157.

⁵⁾ Weber, diese Berichte 10, 762.

⁶⁾ Bad. Anil. Sodaf. (1877), D. R.-P. No. 1886 (H. Caro); Friedländer, Fortschr. der Theerfarbenf. I, 248; Wurster, diese Berichte 12, 580, 1803, 2071.

dimethylirter Amidoazoverbindungen, erhaltenen Para-Amidodimethylanilin. Wurde dem »in stark saurer Lösung farblosen und unbeständigen Oxydationsproduct« sofort nach seiner Entstehung Schwefelwasserstoff zugeführt, so trat die Methylenblaubildung ein.

In diesen schnell auf einander folgenden Vorgängen liegt das Wesen der bei scheinbar gleichzeitiger Oxydation von Paradiaminen und Schwefelwasserstoff eintretenden »Lauth'schen Reaction«¹⁾, und auf der Wirkung solcher reactionsfähigen Zwischenkörper — die man jetzt als Analoge des Chinonchlorimids²⁾ und Chinondichlor-diimids³⁾ auffasst — beruhen auch jene, theils vergänglichen, theils beständigen, grünen, blauen, violetten und rothen Farbstoffbildungen, deren erste Beobachtungen, wie bereits erwähnt, bis auf die ältesten Zeiten der Anilinfarbertechnik, bis auf Perkin's Violet und Safranin und weiter noch, bis auf die Runge'sche Chlorkalk-Reaction zurückreichen. Auch dieses verwirrte Gebiet der farbigen Erscheinungen ist durch die Forschung im letzten Jahrzehnte geklärt und der systematischen Bearbeitung erschlossen worden.

Jetzt weiss man, dass jene grünen und blauen, durch Säuren leicht spaltbaren und Chinon-liefernden Indamine und Indophenole aus der scheinbar gleichzeitigen Oxydation von je einem Molekül eines Paradiamins oder Paramidophenols und eines Amins oder Phenols mit unbesetzter Parastellung hervorgehen. In ähnlich glatter Weise reagiren Nitrosodimethylanilin und seine Analogen, sowie Chinonoxime und Chinonchlorimide. Man kennt Verbindungen aus der Benzol-, Naphtalin-, Pyridin-⁴⁾ und Chinolin-⁵⁾Reihe. Gross ist die Zahl ihrer bereits dargestellten Substitutionsderivate. Das erste, 1879 untersuchte, amidirte Indamin war das aus Nitrosodimethylanilin und Metatoluyldiamin entstandene »Toluylenblau« von Otto Witt⁶⁾, und das erste und einzige, als Indigosurrogat verwertete »Indophenol« wurde von demselben Forscher, gemeinsam mit dem grossen Coloristen Horace Koechlin⁷⁾, 1881 aus Nitroso- oder Paramido-dimethylanilin und α -Naphtol erhalten. Selbst auf der Faser liess sich die glatte Bildung des schönen, hinlänglich licht- und waschechten Farbstoffs erzielen, doch behinderte seine Säureempfindlichkeit den ausgedehnten Gebrauch. Jetzt kennt man auch

¹⁾ Lauth, diese Berichte 9 (1876) 1035.

²⁾ Schmitt und Bennowitz, Jahresbericht 1873, 726, R. Hirsch, diese Berichte 13, 1903.

³⁾ Krause, diese Berichte 12, 47.

⁴⁾ Leilmann, D. R.-P. 46938, diese Berichte 21, 2287.

⁵⁾ Bamberger, Ann. d. Chem. 257, 28.

⁶⁾ Witt, diese Berichte 12, 930.

⁷⁾ Koechlin und Witt, D. R.-P. 1881 No. 15915, Witt; Journ. Soc. Chem. Ind. 1882, 255.

die Muttersubstanzen, aus denen die säurebeständigen Leukoverbindungen der Indamine und Indophenole durch den Eintritt von Amido- und Hydroxylgruppen entstehen. Dies sind, nach den grundlegenden Untersuchungen von Nietzki¹⁾, und im Einklang mit Baeyer's früherer Erklärung der »Nitrosoreaction«, das Diphenylamin, seine Homologen und Analogen. Das einfachste Leukoindamin ist Nietzki's Paradiamido-diphenylamin. Der Uebergang in den gefärbten Zustand ist auch hier analog dem des Hydrochinons in Chinon. Der verkettenden Imidgruppe und einer Amidogruppe wird je ein Atom Wasserstoff entzogen, und es bildet sich die Atomgruppierung des hypothetischen Chinondiimids. In ähnlicher Weise lassen sich die Indophenole als Abkömmlinge des Chinonimids auffassen. Und wie das Nitrosodimethylanilin leicht in Nitrosophenol übergeht, so wandeln sich auch davon abgeleitete Indamine beim Erhitzen mit Alkali schrittmässig in ihre Indophenole um²⁾.

Diese theoretische Erkenntniss war die Frucht technischer Untersuchungen über den Bildungsprocess der Safranine. Mit dem ihr eigenen Instinct hatte die Farbstoffpraxis seit Anfang der 70er Jahre, zuerst in der Schweiz, ein rationelleres Verfahren aufgefunden. Wie früher, stellte man aus den toluidinreichen »Échappés« der Fuchsinfabrikation ein Gemisch von Amidoazoverbindungen mit überschüssigem Monamine dar, erhitze dies aber nicht mehr direct mit Oxydationsmitteln oder Säuren, sondern spaltete es zuvor durch Zinkstaubreduction und oxydirte dann das so erhaltene Gemisch von Monamin und Paradiamin. Beim Erhitzen schlug die anfänglich blaue Färbung allmählich in das leuchtende Safraninroth um. Schon in der Kälte liess sich dieser auffällige Uebergang beobachten. Das Verfahren bestand daher, wie noch jetzt, in der Einwirkung von primären Aminen auf die in der ersten Reactionsphase gebildeten Indamine.

Mit dem Bekanntwerden³⁾ dieser technischen Verbesserung, welche sich in dem fallenden Marktpreis des Safranins sofort empfindlich fühlbar machte, wurden die Fabrikanten zu Versuchen in der neuen Richtung gedrängt. Auf dem Wege erschloss sich der Blick auf immer zahlreichere Combinationen von Paradiaminen und Aminen. Alles wurde durchforscht; man ermittelte die Entstehungsbedingungen der Indamine und Safranine, bestimmte Zahl und Natur der in Reaction tretenden Moleküle, fand, dass die Umwandlung der blauen in die rothen Farbstoffe nur durch primäre Amine, aber auch durch solche mit besetzter Parastelle erfolge, während manches orthosubsti-

¹⁾ Nietzki, diese Berichte 16 (1883) 472; Bindschedler, ebend. 16, 864; Möhlau, ebend. 16, 2343; Witt, ebend. 17, 76.

²⁾ Möhlau, l. c.

³⁾ Vergl. Witt, diese Berichte 12, 939.

tuirte Monamin¹⁾ sich als wirkungslos erwies, entdeckte wirkliche oder scheinbare Isomeren²⁾, baute symmetrische und unsymmetrische Safranine auf, von dem »Phenosafranin« aus Paraphenylendiamin und reinem Anilin bis zu den complicirtesten Gebilden. Doch nur wenige bewährte Handelssorten gingen aus diesen umfangreichen Arbeiten hervor. Grösser war der wissenschaftliche Gewinn. Bindschedler³⁾, Witt⁴⁾, Nietzki⁵⁾, Andresen⁶⁾ veröffentlichten ihre in der Praxis gewonnenen Erfahrungen und erweiterten das zuerst von Hofmann und Geyger⁷⁾ 1872 geschaffene Fundament für die Kenntniss dieser Farbstoffgruppe.

Die Bahn zu einer Constitutionserkenntniss der Safranine eröffneten erst 1883 die Forschungen von Nietzki. Vorher hatte man, wie einst beim Rosanilin, nur Auslegungen der empirischen Formeln versucht. Jetzt stützte Nietzki seine Betrachtungen hauptsächlich auf eine sorgfältige Untersuchung des Phenosafranins, das er synthetisch aus gleichen Molekülen von Paradiamido-diphenylamin und reinem Anilin aufbaute. Er findet, dass der Farbstoff, ausser den beiden Amidogruppen, welche in Parastellung zum verkettenenden Stickstoffatom des zum Aufbau dienenden Indamines standen, noch eine »sehr stark basische, den Ammoniumgruppen analoge Gruppe« enthält, welche weder acetylirt, noch diazotirt werden kann. Aber noch stehen die theoretischen Anschauungen unter dem damals Alles beherrschenden Einfluss der Errungenschaften auf dem Triphenylmethangebiete. Nietzki's Formel für das »einfachste Safranin« gleicht der des »einfachsten Rosanilins«, als Muttersubstanz der Leukobasen erscheint das Triphenylamin, das Leukophenosafranin ist wie das Paraleukanilin ein Triamidderivat. Nach vielen Richtungen hin trug diese Formel, viel besser als ihre speculativen Vorgänger, der Entstehung und dem Verhalten der Safraningruppe Rechnung, aber sie erklärte nicht den Farbenton, nicht die charakteristische Fluorescenz, vor Allem nicht die grosse Beständigkeit der Safranine im Vergleich zu ihren Zwischenproducten: den Indaminen. Noch fehlte der Blick auf andere Farbstoffgebiete.

Zu derselben Zeit trat August Bernthsen, ein Schüler Kekulé's, in seine umfassenden Untersuchungen der Acridin- und Methylenblau-Gruppen ein. Bald hatte er die lang umstrittene

1) Nietzki, diese Berichte 19, 3163.

2) Nietzki, diese Berichte 16, 471 und l. c. Schweitzer, ebend. 19, 150.

3) Bindschedler, diese Berichte 13, 207; 16, 867.

4) Witt, Journ. Soc. Chem. Ind. 1882, 255.

5) Nietzki, diese Berichte 16, 464.

6) Andresen, diese Berichte 19, 2212.

7) Hofmann und Geyger, diese Berichte 5, 526

Structur¹⁾ des schwefelhaltigen Farbstoffs und seiner zahlreichen Verwandten nach allen Richtungen hin klargelegt. Als Wegweiser dienten die Aufklärungen von Nietzki und Bindschedler über die Bildungsweise und Constitution der Indamine. Ausgehend von einer richtigen Analyse des Methylenblaus und seiner Leukoverbindung, die jetzt nur drei an Stelle der früher von Anderen gefundenen vier Stickstoffatome ergab, schloss Bernthsen²⁾ sofort auf eine Diphenylaminartige Vereinigung von zwei Molekülen des Para-Amidodimethylanilins und schritt zum bestätigenden, synthetischen Versuch. Durch Erhitzen von Diphenylamin mit Schwefel erhält er das Thiodiphenylamin und beweist, dass dessen Schwefelatom in beide Benzolreste eingetreten ist. Dann baut er den Farbstoff durch Nitriren und Amidiren auf. Es entsteht eine Leukobase, die sich glatt zu einem violetten Farbstoff oxydirt. Dieser ist identisch mit dem Lauth'schen Violet aus Paraphenylendiamin, das Methylenblau ist sein tetramethylirtes Derivat; durch Erhitzen mit Alkalien lassen sich indophenol-analoge Abkömmlinge erzeugen. So erweist sich das Thiodiphenylamin als die Muttersubstanz der Leukoverbindungen in der Methylenblau-Gruppe. Der Uebergang in den gefärbten und färbenden Zustand vollzieht sich hier in gleicher, Chinonimid-ähnlicher Weise, wie bei den Indaminen und Indophenolen, von denen die Farbstoffe sich durch den Eintritt ihres Schwefelatomes ableiten. Aber dieser Eintritt erfolgt nicht in die fertig gebildeten Indamine, so nahe auch — nach den ersten Mittheilungen von Bernthsen — der Gedanke an deren »Fixirung« durch Schwefel lag. Und trotzdem löste 1885 die rastlos probirende Technik³⁾ dies unlösbare Problem. Aus gemeinsamer Oxydation von Paramidodimethylanilin und Dimethylanilin in Gegenwart von Natriumhyposulfit und Chlorzink ging schliesslich das Methyleublau hervor! Jedoch war dies nur eine scheinbare und unvollständige Lösung des Problems. Zunächst erfolgte der Eintritt der unterschwefligen Säure nur in das rothe chinonimidartige Oxydationsproduct des Paradiamins, es bildete sich glatt eine Thiosulfonsäure des Amidodimethylanilins, und dann erst, in der zweiten Reactionsphase, entstand das Indamin. Bei dem darauffolgenden Erhitzen des Chlorzink- und Chromsäurehaltigen Gemisches vollzog sich die Verkettung der beiden Benzolreste durch das Schwefelatom. Durch den Austausch des Paramidodimethylanilins und des Dimethylanilins gegen andere Paradiamine,

¹⁾ Koch, diese Berichte 12, 592, 2069; Möhlau, ebend. 16, 2728 17, 102; Erlenmeyer, ebend. 16, 2857.

²⁾ Bernthsen, diese Berichte 16, 1025, 2896; 17, 611; Ann. d. Chem. (1885) 230, 73.

³⁾ Höchster Farbwerke D. R.-P. 1885 No. 38573 (E. Ulrich).

Amine oder Phenole liessen sich in gleicher Weise symmetrische und unsymmetrische, homologe und analoge Glieder der Methylenblaugruppe erhalten.

Das Wesen und die rationelle Handhabung dieser eleganten und technisch erfolgreichen Synthese¹⁾ wurde erst von Bernthsen²⁾, im Verein mit der Technik und im weiteren Verlauf seiner denkwürdigen Untersuchungen, erschlossen. Sie war die Frucht seiner Erforschung des Methylenroths, eines Nebenproductes der Methylenblau-Fabrikation, bei dessen Bildung der Schwefel nur in das Paradiamin-Molekül eingetreten war. Durch Reduction entstand daraus das Paradimethylamidoderivat des von Hofmann³⁾ entdeckten Ortho-Amidophenylmercaptans, durch Alkalien bildete sich ausserdem das entsprechende Disulfid, ein Methylenroth-regenerirendes »Supersulfid« und jene synthetisch mit Natriumhyposulfit erzeugbare »Thiosulfonsäure«. Durch chemische Uebergänge wurden diese schwefelhaltigen Körper mit einander verknüpft, auch das Mercaptan und das Disulfid erwiesen sich als Indamin- und Methylenblau-Componenten. Blieb nach wie vor das Methylenblau der technisch wichtigste Farbstoff seiner Gruppe, so war doch durch seine verbesserte Fabrikationsmethode der Fortschritt der Industrie erheblich gefördert worden. Aber auch die Erweiterung des wissenschaftlichen Ideenkreises musste ihren Einfluss auf andere Farbstoffgebiete äussern.

Kaum war die anthracen- und acridinähnliche Structur des Thiodiphenylamins erkannt, kaum waren die fast gleichzeitig gefundenen Synthesen des Chrysanilins und des Lauth'schen Violets in die Oeffentlichkeit gedungen, so vermuthete man auch schon, dass einem analogen sechsgliedrigen Ringschluss die Farbstoffmoleküle der Safraningruppe ihre Festigkeit verdankten. Die damalige Richtung der Chemie begünstigte solche Ideen. Hatte sich doch zu jener Zeit auch auf anderen synthetischen Gebieten eine ungeahnt reiche Welt ringförmiger Structuren erschlossen! So reihten sich an fast zahllose Synthesen in den Chinolin- und Indolgruppen, unter anderen, die pyridinartigen Verbindungen von Hantzsch, die Chinazole von Emil Fischer, die Pyrrol- und Pyrazolderivate von Knorr, die Thiophene von Victor Meyer, die Chinoxaline von Hinsberg. Den ersten experimentellen Beweis für die Existenz einer ringförmigen Bindegruppe in safraninähnlichen Farbstoffen erbrachte Witt durch seine Entdeckung der Eurhodine.

¹⁾ Bad. Anil. Sodaf. 1887 D. R.-P. No. 45889, 1888 No. 47374; Höchster Farbwerke, 1888 No. 46805, 47345.

²⁾ Bernthsen, Ann. d. Chem. (1888) 251, 1.

³⁾ Hofmann, diese Berichte 12, 2359; 13, 8, 1223.

Aus dem lange vergeblich gesuchten Orthoamidoazotoluol¹⁾ erhält Witt²⁾, 1885, durch Zusammenschmelzen mit salzsaurem α -Naphthylamin den ersten Repräsentanten einer vermeintlich neuen Farbstoffklasse, deren Eigenschaften zugleich an die des Safranins und Chrysanilins erinnern. Mit den Anthrachinonderivaten theilen diese, aus allen Orthoamidoazoverbindungen darstellbaren Farbstoffe die Fähigkeit, zu sublimiren. Und wie aus Chrysanilin beim Erhitzen mit Salzsäure das entsprechende Chrysophenol sich bildet, so entsteht aus dem Eurhodin das phenolartige, aber noch basische Eigenschaften besitzende Eurhodol. Durch Abbau der Amidogruppe, nach Griesscher Methode, versucht nun Witt, am Anfang von 1886, die Muttersubstanz der Eurhodine darzustellen, und der so erhaltene Körper erinnert sofort lebhaft an das inzwischen von Hinsberg³⁾ aus β -Naphthochinon und Ortho-Toluyldiamin erzeugte β -Naphtylen-toluchinoxalin. In diesem bildet ein sechsgliedriger Ring, durch zwei Stickstoffatome symmetrisch geschlossen, die Verkettung des Toluol- und Naphtalin-Moleküls. Aus Phenanthrenchinon und dem aus Chrysoidin durch Reductionsspaltung entstehenden Paramido-Orthophenyldiamin wird dann ein Eurhodin von unzweifelhafter Chinoxalinstructur wieder aufgebaut.

Bald drängen sich Entdeckungen auf Entdeckungen. Es richtet sich der Blick von Witt auf das von ihm schon 1879 durch Erhitzen seines Toluylenblaus dargestellte, im Handel als »Neutralroth« bekannte Toluylenroth⁴⁾. Aus einem zum bindenden Stickstoffatome orthoamidirten Indamine war dieser unverkennbar eurhodin- und safraninähnliche Farbstoff entstanden, und aus seiner erneuten Erforschung liess sich jetzt ein weiterer Einblick in die Constitution der beiden Farbstoffgruppen erwarten. Im Einverständniss mit Witt machte Bernthsen den entscheidenden Versuch.

Kurz zuvor hatte Merz⁵⁾ durch Condensation von Ortho-Toluyldiamin mit Brenzcatechin das Methylphenazin gewonnen und als das nächst höhere Homolog eines dem Anthracen und Acridin analog constituirten Diphenylen-Azins oder »Phenazins« angesprochen. Hier sind vollends beide Methingruppen des Anthracens durch Stickstoffatome ersetzt. Bald ging auch das Phenazin selbst aus der gleichen Condensation von Orthophenyldiamin und Brenzcatechin hervor; es erwies sich als identisch mit dem alten Azophenylen von Claus und Rasenack.

¹⁾ Noelting und Witt, diese Berichte 17, 77.

²⁾ Witt, diese Berichte 18, 1119; 19, 441, 914, 2791.

³⁾ Hinsberg, diese Berichte 18, 1229; Ann. d. Chem. 237, 327.

⁴⁾ Witt, diese Berichte 12, 937; D.R.-P. 1880 No. 15272. (Cassella & Co).

⁵⁾ Merz, diese Berichte 19, 725; Ris, ebend. 19, 2206; Claus, ebend.

Inzwischen ist Bernthsen¹⁾ schon zur Erkenntniss des Phenazins als Muttersubstanz der Farbstoffe der Toluylenrothgruppe gelangt. Durch gemeinsame Oxydation gleicher Moleküle von Paraphenyldiamin und Metatoluylendiamin stellt er das »einfachste Toluylenblau« und daraus das »einfachste Toluylenroth« dar. Dann eliminirt er die diazotirbaren Amidogruppen. Es entsteht das Methylphenazin von Merz! Das Toluylenroth von Witt ist demnach Dimethyldiamido-methylphenazin, und das durch den Abbau seiner primären Amidogruppe erhaltene Dimethylamido-methylphenazin erweist sich sofort als ein Eurhodin. Der Uebergang der blauen amidirten Indamine in die beständigen, rothen, fluorescirenden Phenazinderivate beruhte mithin auf einer »Orthocondensation«, wie die früher erwähnte Umwandlung des Orthodipara-Triamidotriphenylmethan's in das Diamido-phenylacridin: das Chrysanilin.

Die offenbare Verwandtschaft von Toluylenroth und Safranin drängt nun sofort zu der Annahme, dass in beiden als gemeinsamer Familienzug die Azingruppirung enthalten sei. Wie sie beim Toluylenroth aus dem Diphenylaminstickstoff und dem Stickstoffatom der im Toluylenblau bereits in Orthostellung fixirten Amidogruppe entsteht, so sollte sie bei dem Uebergang der Indamine in die phenylreicheren Safranine sich in ähnlicher Weise aus der Amidogruppe des neu eintretenden, primären Monamines bilden. Ihr Stickstoffatom griffe dann in die beiden bereits verketteten Benzolreste ein, und dieser Ringschluss verleihe dem Indaminmolekül die Methylenblauartige Festigkeit. Soll aber das vom Chinon abstammende blaue Indamin sich in ein echtes Phenazinderivat verwandeln, so müssen auch die beiden verkettenden Stickstoffatome mit einander in Bindung treten. Dies nöthigt zu der weiteren Annahme, dass die Safraninbildung — unter Lösung der Chinondiimid-Gruppierung des Indamins — auf dem Entstehen einer eigenthümlichen »Phenylazonium-Gruppe« beruht. Den stark basischen Charakter der sauerstoffhaltigen Safraninbase würde sie erklären, auch manche andere ihrer Eigenschaften.

Bernthsen²⁾ machte zuerst die Annahme, dass das Phenosafranin »ein eigentliches Phenazinderivat, ein Diamidophenylphenazoniumchlorid sei.« In der von ihm aufgestellten Formel erscheinen beide Amidogruppen in symmetrischer Stellung zu jedem der verkettenden Stickstoffatome. Fast gleichzeitig gelangte Andresen³⁾ durch vergleichende Betrachtungen über Methylenblau und

¹⁾ Bernthsen und Schweitzer, diese Berichte 19, 2604; Ann. Chem. Pharm. 236, 332.

²⁾ Bernthsen, diese Berichte 19, 2690.

³⁾ Andresen, diese Berichte 19, 2212.

Safranin zu einer ähnlich symmetrischen Indaminformel des Phenosafranins. Bald zeigte aber Witt¹⁾, dass nur eine unsymmetrische Formel den beobachteten Isomeriefällen bei der Darstellung von alkylirten Safraninen, sowie dem wahren Mechanismus der Reaction gebührend Rechnung trage. In seinem Structurbild des Phenosafranins kommt der Gedanke zum Ausdruck, dass Stickstoff und Kern des eintretenden Anilins sich an der Reaction betheiligen, ein Gleiches ist der Fall bei dem einwirkenden Indamin. Der Stickstoff des Anilins greift in einen Benzolkern des Indamins, der verkettende Stickstoff des Indamins in den Benzolkern des Anilins ein, an dem ursprünglichen Diphenylaminstickstoff bildet sich die Phenazoniumgruppe. Diese Anschauung wurde dann von Nietzki²⁾ durch neue Beweise für die Isomerie von alkylirten Safraninen und die Unfähigkeit von diorthosubstituirten primären Aminen zur Umwandlung des Diamidodiphenylamins in Safranin gestützt; für die Existenz ähnlicher Azoniumbasen erbrachte Witt³⁾ bald darauf einen synthetischen Beweis durch die Darstellung eines solchen Farbstoffs aus Phenanthrenchinon und Phenyl-orthonaphtylendiamin. Aber weder der Abbau des Phenosafranins zu seiner Muttersubstanz⁴⁾ ist gelungen, noch erscheinen andere Constitutionsfragen auf diesem Gebiete endgültig gelöst. Doch Vieles ist durch die theoretischen Forschungen erreicht worden. Im verbesserten Betriebe stellt man einheitliche Safranine dar; und die Erkenntniss, dass sich von einer ihrer Amidogruppen normal reagirende Diazoverbindungen ableiten, deren Azofarbstoff-Combinationen mit den Naphtolen noch den stark basischen und salzbildenden Charakter der Azinfarbstoffe bewahren, hat in jüngster Zeit zu dem technischen Gewinn der werthvollen, tiefblau färbenden Indoine⁵⁾ geführt.

An den bis zum Schluss von 1886 gewonnenen Einblick in die Natur der Safranine reihte sich die auch in jenem Jahre, in Nietzki's Laboratorium, erlangte Erkenntniss des 1869 von Hofmann zuerst untersuchten Naphtalin- oder Magdalaroths als eines Safraninfarbstoffes der Naphtalinreihe.⁶⁾ Und bald fiel auch das erste Licht auf die Constitution des noch immer räthselhaften Perkin'schen Violets, in welchem Hofmann⁷⁾ bereits einen Phenylabkömmling des Safranins vermuthet hatte. Im Verein mit einem Freunde aus der Tech-

1) Witt, diese Berichte 19, 3121.

2) Nietzki, diese Berichte 19, 3163.

3) Witt, diese Berichte 20, 1183.

4) Nietzki und Otto, diese Berichte 21, 1598.

5) Bad. Anilin- u. Sodafabrik, D. R.-P. 1891, No. 61692 (P. Julius).

6) Julius, diese Berichte 19, 1365.

7) Hofmann und Geyger, diese Berichte 5, 532.

nik stellte Otto Fischer¹⁾, durch Einwirkung des von Beiden gemeinsam aus dem Witt'schen Nitrosamin²⁾ durch Umlagerung mittels alkoholischer Salzsäure erhaltenen Nitrosodiphenylamins auf salzsaures Anilin, ein phenylirtes Safranin dar, welches sich als identisch mit dem von Perkin beschriebenen, einfachsten Pseudomauvein erwies. Wie immer bei derartigen Safraninschmelzen, entstanden daneben die nahe verwandten Induline. Diese Entdeckung fiel in den Beginn der von beiden Forschern mit glänzendem Erfolge durchgeführten »Studien in der Indulingruppe«³⁾. In ihren langjährigen, von grossen Schwierigkeiten umgebenen Untersuchungen zeigte sich wiederum, unverhüllt, die fördernde Wechselwirkung von Praxis und Theorie und des persönlichen Verkehrs ihrer Vertreter.

Vor dem Beginn⁴⁾ jener Arbeiten herrschte tiefes Dunkel auf dem weiten Gebiete der Induline. Zu immer grösserer, industrieller Bedeutung waren die echten Farbstoffe dieser Gruppe gelangt; man verbesserte die ursprünglichen, von Hofmann und Geyger⁵⁾, von v. Dechend und Wichelhaus⁶⁾, von Witt und Thomas⁷⁾ beschriebenen Verfahren, stellte sprit- und wasserlösliche Induline, Echtblaus und Nigrosine in allen Nüancen dar, befähigte die unlöslichen Farbstoffe für den Kattodruck durch die Anwendung von passenden Lösungsmitteln — zuerst von Aethylweinsäure und schliesslich von dem harmlosen und wirksameren »Acetin«⁸⁾ — oder erzeugte Tanninbeizenfärbende, wasserlösliche, amidirte Induline⁹⁾ durch Farbstoffschmelzen mit Paraphenylendiamin, untersuchte darauf mit erneutem Interesse die noch unverwertheten Indulin-Reactionen in der Naphtalinreihe und erhielt, mit Hilfe der hochentwickelten Sulfonirungstechnik, einheitliche, rothfärbende Sulfosäuren, echter als »Säurefuchsin« und von gleich vollendetem »Egalisierungsvermögen«: den Orseille-ersetzenden »Azocarmin«¹⁰⁾, — aber es fehlte jeder Einblick in die Constitution und Bildungsweise der rothen, violetten und blauen Induline.

1) Otto Fischer und Eduard Hepp (Kalle & Co.), diese Berichte 21, 2620. Höchster Farbwerke, D. R.-P. 1888, No. 49853.

2) Witt, diese Berichte 8, 855; Fischer und Hepp, ebend. 19, 2994.

3) O. Fischer und Ed. Hepp, Ann. d. Chem. 256, 233; 262, 237; 266, 249.

4) Fischer und Hepp, diese Berichte 20, 1253, 2479.

5) Hofmann und Geyger, diese Berichte 5, 472.

6) v. Dechend und Wichelhaus, diese Berichte 8, 1609.

7) Witt und Thomas, diese Berichte 16, 1102; D. R.-P. 1881, No. 17340.

8) Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R.-P. 1886, No. 37064 (C. Schraube).

9) Dahl & Co., D. R.-P. 1886, No. 36899.

10) Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R.-P. 1888, No. 45370 (C. Schraube).

Der Schlüssel zu dem Eingange in diese Gruppe ruhte in der Structurerkenntniss des Azophenins¹⁾. Man hatte oftmals das Auftreten dieses, schon seit den ersten Baeyer'schen Untersuchungen der Nitrosoverbindungen her bekannten Körpers in den Anfangsstadien der Indulinprocesse²⁾ beobachtet und wusste auch, dass daraus beim Erhitzen zuerst ein Violet und dann das prächtig fluorescirende blaue Fluorindin entstand. Seine Constitution war aber ungenügend erklärt. Jetzt stellte es sich als ein Anilinderivat des einst von Hofmann³⁾ vor einem Vierteljahrhundert entdeckten und inzwischen von Zincke näher erforschten Dianilido-Chinons heraus. Azophenin⁴⁾ erweist sich als ein Dianilido-Chinondianil; Säuren spalten es wieder in Anilin und Dianilido-Chinon. Das daraus durch Erhitzen mit Anilin entstehende krystallisirte Echtblau von Witt, das »Indulin 6B«, die blaueste Handelsmarke, lässt nun sofort einen Erklärungsversuch als möglich erscheinen. In dem ersten, experimentell begründeten Structurbild eines Indulins kündigt sich ein Phenazinring als bindendes Bauglied an. Das in das Azophenin ein tretende Anilin bewirkt — wie bei der zwei Jahre zuvor von Bernthsen erklärten Bildung von Safranin aus Indamin — die Phenazinverketzung, sein Stickstoffatom greift in zwei Benzolreste ein; aber die Parachinondiimid-Natur des Chinondianils bleibt erhalten, in diesem »Indulinring« treten die beiden verkettenden Stickstoffatome nicht in Bindung, und in der schwach basischen und sauerstofffreien Indulinbase waltet daher nicht die Phenazoniumgruppe. Für eine nähere Begründung der Formel war aber die Zusammensetzung des sechs Benzolreste enthaltenden Indulins zu complicirt, und auch bei den andern, meist schlecht charakterisirten Indulinen der Benzolreihe liess sich kein beweisführender Abbau und Aufbau der Farbstoffmoleküle erwarten.

Da schlug der Untersuchungsgang eine andere, glückliche Richtung ein. In der Naphtalinreihe existirte bereits eine einfacher zusammengesetzte Verbindung als das Azophenin. Ihren Ursprung führte sie bis auf die Versuche von Griess und Martius zur Synthese des künstlichen Alizarins aus dem Dinitronaphtol zurück. Durch Erhitzen des von ihnen entdeckten Diimidonaphtols mit Anilin wurde bei späteren technischen Versuchen unser heutiges, zuerst in Baeyer's Laboratorium untersuchtes Anilidonaphtochinonanil⁵⁾ erhalten.

¹⁾ Kimnich, diese Berichte 8, 1028; Witt, ebend. 10, 1309; 20, 1538.

²⁾ N. Handwb. Chem. »Indulin« (H. Caro 1880) Witt und Thomas l. c.

³⁾ Hofmann, Proc. Roy. Soc. 1863, 13, 4. Zincke, diese Berichte 16, 1555, 18, 785; Nietzki und Schmidt ebend. 22, 1655.

⁴⁾ O. Fischer und Hepp, diese Berichte 21, 683, 2617.

⁵⁾ Goës, diese Berichte 13, 123; Brömme ebend. 21, 391.

Dieser schöne Körper ging dann aus zahlreichen, denen des Azophenins analogen Bildungsweisen hervor.

Bei dem Verschmelzen dieses Naphtalinderivats oder seiner Generatoren aus den Reihen der Nitroso-, Chinon- oder Amidoazoverbindungen mit salzsaurem Anilin und Anilin entstand nun das schön krytallisirte, rothe Phenylrosindulin, die Farbstoffbase des sulfonirten »Azocarmins«. Wurde aber einer jener Generatoren, das Benzolazo- α -Naphtylamin — die älteste gemischte Amidoazoverbindung von Peter Griess ¹⁾ — mit Anilin in alkoholischer Lösung erhitzt, so bildete sich das phenylärmere Rosindulin, das einfachste Glied dieser Farbstofffamilie. Beide lieferten dann beim Erhitzen mit Salzsäure — das Phenylrosindulin unter Austritt von Anilin, das Rosindulin unter Abspaltung von Ammoniak — dasselbe sauerstoffhaltige Rosindon, welches »zum Rosindulin in derselben Beziehung steht, wie Chinon zum Chinonimid«. Von dem Rosindon führte aber wiederum die Baeyer'sche Zinkstaubmethode zu der Muttersubstanz: dem von Witt ²⁾ aus β -Naphtochinon und Orthophenylendiamin schon früher erhaltenen α -Naphtophenazin. Bei der Destillation hatte sich das am verkettenden Stickstoffatome befindliche Phenyl als Benzol losgelöst.

Nach dieser erfolgreichen Excursion in das Naphtalengebiet war jetzt der Blick für die Erforschung der ungleich spröderen Benzolinduline geschärft. Bald gelingt es, durch passende Schmelzbedingungen und Trennungsverfahren, aus Amidoazobenzol und salzsaurem Anilin das einfachste roth-violette Indulin $C_{18}H_{19}N_3$ zu erhalten. Sein in der Paramidogruppe phenylirtes Derivat, das Phenylindulin, bildet sich direct beim Erhitzen von salzsaurem Azophenin durch intramoleculare Orthocondensation, oder durch Entamidirung eines technisch gewonnenen Amidophenylindulins ³⁾, eines Bestandtheils des ältesten wasserlöslichen Indulins aus Amidoazobenzol. Aus diesen Indulinen wurde dann das dem Rosindol analoge Benzolindon und schliesslich durch Zinkstaubdestillation, unter Benzolabspaltung, die Muttersubstanz der Benzolinduline, Eurhodine und Safranine: das Phenazin erhalten.

Für das aus Azophenin durch hohes Erhitzen entstehende Fluorindin ⁴⁾ war zuvor schon von denselben Forschern eine, aus den benachbarten Anil- und Anilido-Gruppenpaaren dieses Dianilido-Chinondianils sich bildende, doppelte Phenazinverkettung nachgewiesen worden, und dieses Fluorindin erkannten sie zugleich als das Diphenylderivat des einfachsten, bei früheren technischen Versuchen aus Orthophenylendiamin und Orthodiamido-phenazin erhaltenen, Homofluorindins.

¹⁾ Griess, 1864, Phil. Transact. 3, 679.

²⁾ Witt, diese Berichte, 20, 571.

³⁾ Höchster Farbwerke D.-R. P. 1889 No. 50584 (Indamine).

⁴⁾ O. Fischer und Hopp, diese Berichte 23, 2789. (H. Caro).

Jenes Diamidophenazin¹⁾ war aber der älteste, aus einer glatten, synthetischen und typischen Reaction hervorgegangene Phenazinabkömmling: das rubinrothe, in seiner ätherischen Basenlösung grün fluorescirende Oxydationsproduct, welches Peter Griess²⁾ schon 1872 bei seiner folgenreichen Entdeckung des Orthophenylendiamins beobachtet hatte. Aus diesem Orthodiamin sahen wir bereits das Phenazin und Naphtophenazin entstehen.

Von den zahlreichen neueren Condensationen der Orthodiamine auf dem Farbstoffgebiete sei hier nur noch der Synthese des Rosindulins und Rosindons gedacht, welche Kehrman und Messinger³⁾ in jüngster Zeit, durch Einwirkung von Phenyl-Orthophenylendiamin auf Oxy- α -naphtochinonimid und Oxy- α -naphtochinon, — dem einstmaligen »isomeren Alizarin« von Griess und Martius — in Bestätigung der dafür bereits aufgestellten Formeln von Otto Fischer bewerkstelligt haben. So wächst aus alten Keimen neue Frucht!

Sind auch die wissenschaftlichen Arbeiten auf dem Indulingebiete noch auf absehbare Zeit hinaus nicht abgeschlossen, so haben sie doch schon den technischen Fortschritt, wie immer, erheblich gefördert. Die Constitution der Indigo und Blauholz-ersetzenden Indazine⁴⁾ und »Indamine« ist erkannt, man giebt sich Rechenschaft von der Wirkungsweise der Paradiamine⁵⁾ in der Erzeugung amidirter Induline, stellt zielbewusst Farbstoffe aus der Benzol- und Naphtalinreihe her. Manche neue und werthvolle Handelssorte ist schon in dem Markte erschienen. Grosse technische Erfolge lassen sich hier noch erwarten.

Nachdem, in der kurz geschilderten Weise, der erste Einblick in die ringförmigen Structuren der Azin- und Thiazinfarbstoffe, der früheren Safranin- und Methylenblaugruppen, gewonnen war, lag es nahe, auch nach Repräsentanten der Oxazine zu forschen. Ringschliessungen durch Sauerstoff waren ja bereits in den Farbstoffgruppen des Phenolphthaleinanhydrids und des Xanths bekannt. Aus den ältesten Versuchen mit Nitrosoverbindungen und Phenolen waren beständige, zum Theil auch werthvolle Farbstoffe hervorgegangen. Das von Meldola⁶⁾ 1879 beschriebene Einwirkungsproduct von Nitrosodimethylanilin auf β -Naphtol befand sich als Echt- oder Neublau im Handel, das von Horace Koechlin entdeckte Gallocyanin aus

1) O. Fischer und Hepp, diese Berichte 22, 355.

2) Griess, diese Berichte 5, 201.

3) Kehrman und Messinger, diese Berichte 24, 584.

4) Cassella & Co. (A. Weinberg) Durand, Huguenin & Co. D.R.-P. 1888 No. 47549; O. Fischer und Hepp, Ann. d. Chem. 262, 263.

5) O. Fischer und Hepp, diese Berichte 23, 840.

6) Meldola, diese Berichte 12, 2065.

Nitrosodimethylanilin und Gallussäure hatte sich als beizenfärbender Farbstoff bewährt. Nietzki¹⁾ sprach nun diese beiden Producte, 1888, als Glieder der Oxazingruppe an. Bald darauf wurden auch die Weselsky'schen Resorcin- und Orcinfarbstoffe durch umfassende Untersuchungen von Nietzki²⁾ in lichtvoller Weise enträthelt. Bei einer Synthese des Diazo-resorufins aus gleichen Molekülen von Nitrosoresorcin und Resorcin, bestätigend die ursprüngliche Baeyer'sche Vermuthung, konnte Nietzki in der ersten Reactionsphase die Bildung eines Indophenols und dann dessen Uebergang in den Oxazinfarbstoff, durch die zwischen den, zum Diphenylaminstickstoff in Orthostellung befindlichen, Hydroxylen eintretende Anhydridbildung beobachten; durch weitere Synthesen aus Nitrosophenol und Resorcin, oder aus Nitrosoresorcin und Phenol, und entscheidender noch durch gemeinsame Oxydation von Amidoresorcin und Phenol, wurde die Annahme der Sauerstoffverketzung bewiesen. Als Muttersubstanz der Oxazingruppe erscheint jetzt das »Phenazoxin« oder Phenoxazin, welches Bernthsen³⁾ 1887 aus Orthoamidophenol und Brenzcatechin erhalten und als die seinem Thiodiphenylamin entsprechende Sauerstoffverbindung erkannt hatte. Zu dieser Gruppe gehören noch viele andere Farbstoffe, darunter auch das aus α -Naphthylamin und den Nitrosoverbindungen der alkylirten Metaamidophenole erzeugte Nilblau.

Die Entdeckung dieses Farbstoffs und der ihm vorangegangenen Rhodamine ist auf einen jener Impulse zurückzuführen, welche die Entwicklung der Farbstoffindustrie so oft von der ihrer Nutzenwendungen empfangen hat. Doch kam die Anregung diesmal nicht aus den Kreisen der grossen Färber, die für jeden Faserstoff mit besonderer Verwandtschaft begabte Farbstoffe verlangen. Von den einsamen Forschern ging sie aus, die mit dem Mikroskop die geheimsten Lebensvorgänge ergründen, uns eine Welt unsichtbarer Feinde erschliessen und der Heilkunst die wissenschaftlichen Grundlagen schaffen. Auch unter den Händen der Histologen, der Bacteriologen und ihrer Verwandten, war seit der Entdeckung der Anilinfarben eine hochentwickelte Färbereitechnik entstanden. Von dem spärlichen Gebrauch unlöslicher Pigmente war man zur Sichtbarmachung, zur Unterscheidung der feinsten und verzweigtsten mikroskopischen Structures durch specifische Färbungen mit den intensiven, löslichen, leicht verwendbaren und chemisch scharf charakterisirten Theerfarbstoffen fortgeschritten. Wie im Grossen, so färbte man hier im Kleinen, heiss oder kalt, beizte, überfärbte, machte Doppelfärbungen und farbige Enlevagen, avirte, entfärbte, bis ein klares, buntfarbiges Muster

1) Nietzki und Otto, diese Berichte 21, 1740.

2) Nietzki (Dietze und Mäckler) diese Berichte 22. 3020; 23. 718.

3) Bernthsen, diese Berichte 20, 942.

entstanden war, dessen zusammengehörige Striche sich nunmehr leicht verfolgen liessen. Wer wüsste nicht, wie Koch mit Hilfe solcher Färbungen die gefürchteten Bacillen der Tuberkulose und der Cholera entdeckte? Ihm leistete das Methylenblau gute Dienste. Denselben Farbstoff wandte nun Ehrlich¹⁾ an, um die Function der lebenden Nervensubstanz zu ergründen. Er fand, dass nur das Methylenblau und dessen kurz zuvor von Bernthsen erhaltene Derivate die lebenden Nerven färbten; das nicht durch Schwefel verkettete, von Bindschedler beschriebene Indamin erwies sich als wirkungslos, wie auch die Glieder der Triphenylmethangruppe und andere Anilinfarbstoffe. Die Frage drängte sich dem Forscher auf: Warum färbt Methylenblau die Nerven? Bedingt seine ringförmige Structur, bedingt sein charakteristisches Schwefelatom das einzig dastehende Färbvermögen? Und so weit war 1886 schon die Structurerkenntniss bis über die engeren Fachkreise hinausgedrungen, dass Ehrlich, in voller Beherrschung der theoretischen Farbstoffchemie, die Mithilfe der Technik zur Beantwortung seiner Frage anrufen konnte. Er schrieb ihr vor, das Sauerstoff-Analogen des Methylenblaus, — nach heutigem Sprachgebrauch, das entsprechende Oxazin — in analoger Weise wie das zu derselben Zeit enträtthelte Toluylenroth, aus Nitrosodimethylanilin und Meta-Oxydimethylanilin zu erzeugen. Zur Darstellung dieses noch unbekanntes Ausgangsmaterials weise das kurz zuvor von Groll²⁾ aus Dimethylanilin nach Hübner-Frerichs-Nölting'scher Nitrirungsmethode³⁾ erhaltene Metaamidodimethylanilin den Weg. Daraus müsse man nach Griesscher Methode zu dem gesuchten Oxyderivat gelangen können.

Der Versuch wird gemacht, und, einmal im Besitz des Resorcinanalogen alkylirten Meta-Amidophenols, entdeckt die Technik sofort sein eosinähnliches Phtalein: das herrliche, lichtbeständige Rhodamin, das basische Gegenstück des sauerstoffverketteten Fluoresceins. Dann folgt der Ausbau der Rhodamingruppe⁴⁾ und ihrer Verwandten, die Entdeckung der industriellen Methoden zur Darstellung der Metaamidophenole, später das Nilblau und eine Reihe anderer Oxazine. Eine denkwürdige Wechselwirkung von Praxis und Theorie.

Von den Farbstoffen der Azingruppen gelangen wir schliesslich, auf unserm Rundgange durch die erforschten Farbstoffgebiete, zu den zahllosen Abkömmlingen des Azobenzols, seiner Homologen und Analogen. In dieser, unsrer grössten und noch endlos sich erweiternden

1) Prof. Dr. P. Ehrlich: Deutsche Medicin. Wochenschr. 1886, 49; Bernthsen, Ann. d. Chem. 230, 164.

2) Groll, diese Berichte 19, 198.

3) Hübner und Frerichs, diese Berichte 10, 1716; Noelting und Collin, ebend. 17, 261.

4) Bad. Anil.- u. Sodaf. 1887, D. R.-P. No. 44002 (M. Ceresole.)

Gruppe der Azofarbstoffe begrüßen uns wieder die ältesten Generatoren der Induline, der Safranine und des Methylenblaus. Aber hier lässt man ihnen die doppelte Bindung ihrer verkettenden Stickstoffpaare. Mit dem 1856 von Perkin entdeckten Amidoazonaphtalin kehren wir gleichzeitig zum Geburtsjahr der Anilinfarben-Industrie zurück. Nach zwei Decennien erfolgte die ungeahnt mächtige Entfaltung dieser Gruppe.

Der Aufschwung auf dem Azofarbstoffgebiete, welches bis 1876 nur dem Triamidoazobenzol oder »Phenylbraun« und dem entsprechenden Derivate des Azotoluols angehörte, datirt von der erfolgreichen Einführung des Witt'schen Diamidoazobenzols, oder »Chrysoïdins«, und der Roussin'schen sulfonirten Naphtol-farben, oder »Orangés« von Poirrier, in die Industrie. Beim Chrysoïdin war es das der Farbstofftechnik neue, verheissungsvolle Verfahren, bei den Farbstoffen von Roussin das von der Färbereitechnik langersehnte, neue Product, bei beiden die zündende Aufklärung ihrer Bildungsweisen durch Hofmann: — was 1877 die potentielle Energie auf diesem Gebiete mit des Gedankens Schnelle entfesselte.

Das Verfahren von Witt war die erste technische Nutzbarmachung der synthetischen »Griess'schen Methode.« Aber das basische Chrysoïdin konnte nur die Erwartung auf einen Ersatz des theuren Chrysanilins erregen. In seinen Gebrauchsanwendungen schloss es sich dem nahe verwandten Phenylbraun und den bekannten basischen Anilinfarbstoffen an. Die Producte von Roussin waren dagegen Farbstoffsäuren von bahnbrechend »neuem technischen Effect.« Sofort gaben sie sich als erfolgreiche Gegner der natürlichen Farbstoffe zu erkennen. Die ungebeizte animalische Faser färbten sie im sauren Bade, ersetzend Gelbholz und Flavin, mit Eosin entstanden die scharlachrothen Cochenille-Töne. Als neues Element waltete in ihnen die Sulfogruppe, als werthvollen neuen Zuwachs brachten sie der Farbstofftechnik die Sulfanilsäure und das Naphtol in seinen isomeren Formen dar, jede Form bewirkend ihren besonderen Effect. Völlig neu war der Technik das Beta-Naphtol. Die Aufklärungen Hofmann's¹⁾ über die noch den Meisten räthselhaften, neuen Verfahren und Producte, denen auch Witt²⁾ bald mit Mittheilungen über die von ihm entdeckten Chrysoïdine und »Tropaeoline« folgte, erschlossen zuerst der gesammten Industrie den Blick auf das grenzenlose Azofarbstoffgebiet. Der Energiovorrath zu seinem sturmschnellen Ausbau lag angehäuft in den Diazover-

¹⁾ Hofmann, diese Berichte 10, 213, 1378.

²⁾ Witt, diese Berichte 10, 350, 654; 1509.

bindungen von Peter Griess¹⁾ und dem durch zwölf Jahre der Kekulé'schen Benzoltheorie befruchteten Gebiet der aromatischen Amine und Phenole. In der paarweisen Vereinigung der Diazoverbindungen mit Aminen oder Phenolen durch das feste Band der Azogruppe beruht das Wesen der »Griess'schen Methode.«

Alles war hier bereits durch die theoretische Forschung gegeben. Kekulé selbst hatte schon 1866 die Constitution der Diazo- und Azoverbindungen²⁾ festgestellt.

Diazoamidokörper gab es in zahlreicher Menge, auch ihren Uebergang in die beständigen Amidoazoverbindungen hatte Kekulé³⁾ erklärt. Bekannt waren Oxyazobenzol und Phenol-bi-diazobenzol, der erste Repräsentant der Disazofarbstoffe; Griess⁴⁾ hatte sogar die Farbstoffnatur von beiden erkannt, Oxyazobenzol war direct sulfonirt⁵⁾. Auch eine genügende Zahl von Anwendungen der »Griess'schen Methode« fand sich in der wissenschaftlichen Litteratur verzeichnet. Griess selbst hatte aus Diazobenzolnitrat und α -Naphthylamin unser heutiges Benzol-azo- α -naphthylamin dargestellt. Kekulé⁶⁾ und Baeyer⁷⁾ veröffentlichten mit ihren Schülern Synthesen von Oxyazobenzol und Dioxyazobenzol durch Paarung von Diazobenzolnitrat mit Phenol oder Resorcin in alkalischer Lösung. Durch erneute Paarung von Oxyazo- mit Diazoverbindungen hatte Griess⁸⁾ die entsprechenden Disazokörper erzeugt und dabei schon auf die Verwendbarkeit der Sulfanilsäure und auf die »selbstverständlich grosse Anzahl« synthetisch darstellbarer Azoverbindungen hingewiesen. Kein »neues chemisches Interesse« schien dem grossen Forscher die Mittheilung schablonenmässiger Versuche mehr darzubieten, und in seinem Verwahrsam schlummerten die Früchte jahrelanger, selbstloser, arbeitsfreudiger Untersuchungen. Selbst ein homologes Chrysoidin⁹⁾ war seit mehr als Jahresfrist entdeckt. Alles war bereit, in helle Flammen auszubrechen; aber es fehlte der zündende Funke, die schaffende That. Es fehlte die erste gewerbliche Nutzbarmachung der wissenschaftlichen Entdeckungen.

¹⁾ Griess, Vergl. insbes. Ann. d. Chem. 137, 39; Phil. Transact. 1864, III, und Emil Fischer (Nekrolog) diese Berichte 24, Ref. 1058. Vergl. dasselbst Hofmann's Lebensbild von Peter Griess und des Verfassers ausführlichere Skizze der »Griess'schen Methode.«

²⁾ Kekulé, Lehrb. Organ. Chem. 2, 715, 689.

³⁾ Kekulé, Zeitschr. f. Chemie 1866, 689.

⁴⁾ Griess, Ann. d. Chem. 131, 88.

⁵⁾ Tschirvinsky, diese Berichte 6, 561.

⁶⁾ Kekulé und Hidegh, diese Berichte 3, 233.

⁷⁾ Baeyer und Jäger, diese Berichte 8, 151.

⁸⁾ Griess, diese Berichte 9, 627.

⁹⁾ H. Caro. Vgl. Hofmann, diese Berichte 10, 388. Witt, ebend. 10, 654.

Drei Wege boten sich jetzt der Technik zur Erzeugung der wasserlöslichen Farbstoffsäuren dar. Man konnte die Sulfogruppe in das zu diazotirende Amin, oder in das zur Paarung dienende Amin oder Phenol, oder in den zuvor gebildeten »spritlöslichen« Amido- oder Oxyazokörper einführen. Diese Wege durften damals noch als gleichwerthig erscheinen, noch vermuthete man nicht den Einfluss der Isomerie. Auch von der Anzahl der eingeführten Sulfogruppen konnte — so glaubte man allgemein — nur der mehr oder minder starke Säurecharakter der Farbstoffe abhängen. Vorbilder hatte man nur im wasserlöslichen Anilinblau und Indulin. Alle drei Wege schlug man gleichzeitig ein. Aber noch im Frühjahr 1877 herrschte die Meinung, »dass die Azogruppe nur eine gelbe Farbe dem von ihr bewohnten Moleküle verleihen könne.«¹⁾

Von der Sulfanilsäure gelangte man aufwärts zu ihren Homologen und bemerkte den zunehmend rötheren Farbenton ihrer Azofarbstoffderivate. Noch einen Schritt weiter — und man greift zu den Analogien, zu den Sulfosäuren des damals allein zugänglichen α -Naphtylamins. Aus ihrer Combination mit β -Naphtol entsteht, im Sommer 1877, der erste rothe und werthvolle Azofarbstoff, das seinen Namen verdienende »Echthroth«²⁾. Noch in demselben Jahre begrüsst ihn die Färbereitechnik als den ersten, ernsthaften Gegner der Cochenille und der Lac-dye, zur Erzeugung ihrer dunkelrothen Töne im Verein mit der Orseille. Aus der Combination mit α -Naphtol ging aber, überraschenderweise, ein gelbbrauner Farbstoff, das »Echtbraun«, hervor. Bald folgte dem Echthroth das identische, auf gleichem Wege erhaltene »Roccelline« von Roussin und Poirrier. Dies waren die ältesten, ganz aus Naphtalin aufgebauten Azofarbstoffe der neuen Epoche.

Inzwischen war die Zeit des deutschen Patentgesetzes angebrochen; Methylblau und »Säurefuchsin« eröffneten noch 1877 den Reigen der Farbstoffpatente. Zu dem letzteren hatte — wie in der Regel — ein Analogieschluss geführt. Nach der Enträthselung des Naphtolorange fragte man sich, wie an Stelle des sulfonirten Anilins die Sulfosäuren des Rosanilins sich verhalten würden. Diese Säuren waren noch unbekannt; was hätte man auch von ihnen erwarten können? Die Sulfonirung des an sich wasserlöslichen Fuchsin musste zwecklos erscheinen, seine Säureempfindlichkeit liess höchstens gelbe Farbstoffe von der Art der sauren Rosanilinsalze vorhersehen. Die daraus erhaltenen, grossen Azofarbstoffmoleküle zeigten nun, seltsamerweise, nur eine geringe Verwandtschaft zu der Faser, aber

¹⁾ Vergl. Witt, diese Berichte 10, 876.

²⁾ Bad. Anil. Sodaf., D. R.-P. 1878 No. 5411 (H. Caro); Griess, diese Berichte 11, 2199.

noch auffallender war der fuchsingliche Farbenton des energisch sulfonirten Fuchsin, seine vollkommene Säurebeständigkeit, sein vollendetes Färbevermögen, seine Fähigkeit, mit allen Farbstoffsäuren in demselben sauren Bade, wie die Farbhölzer, der Indigocarmin und die Orseille, »Mischfarben« zu erzeugen. Dem »Säurefuchsin« folgte folgte nun bald das durch directe Sulfonirung des Amidoazobenzols erhaltene »Echtgelb«¹⁾ als Surrogat des Gelbholzes, des Querzitrons und der Curcuma, und dann — nach Entdeckung des Malachitgrüns — die glänzende Reihe der grünen, blauen und violetten Säurefarbstoffe aus der Triphenylmethangruppe. So hatte das erste Erscheinen der Farbstoffsäuren auf dem Azofarbstoff-Gebiete schon seine Reflexwirkung auf die Entwicklung des ältesten Nachbargebietes ausgeübt. Aber auch die ersten Versuche zur Einführung der Sulfosäuren des Alizarins und Purpurins in die Färberei datiren aus jener Epoche.

Das älteste, gleichzeitig mit dem des Echthroths, 1878, eingereichte, deutsche Azofarbstoff-Patent²⁾ trägt den Namen: Peter Griess und behandelt die »Darstellung von Farbstoffen durch paarweise Verbindung von Diazophenolen und Phenolen«. Die einfachen Fabrikationsregeln der unvergleichlich industriellen »Griessschen Methode« sind dort von ihrem Entdecker in so klaren Zügen dargelegt, dass spätere Erfinder sich mit der Nennung der von ihnen erprobten, aber noch häufiger unerprobten, »Componenten« begnügen konnten. Der constructive Charakter der modernen Farbstoff-Erfindungen trat auf diesem Gebiete am frühesten in die Erscheinung. Selbst einem constructiven Begriff der Mechanik entlehnte man den Namen »Kuppelung« zur Bezeichnung für die Azopaarung der Componenten. Das wahrhaft erfinderische Moment konnte sich auch hier nicht mehr in dem Betreten des gebahnten Weges, nicht mehr in der tausendfältigen, zielbewussten Darstellung von neuen Azoverbindungen äussern; nur in dem Funde eines werthvollen Products, nur in der sicheren Unterscheidung des Goldkorns von dem Sande, gab sich noch der geniale Blick des glücklichen Erfinders zu erkennen³⁾.

Solche Goldkörner fanden sich unter den Griess'schen Diazophenol-Farbstoffen nicht. Reichlich enthielt sie aber das nächste Patent⁴⁾ auf die Darstellung von Farbstoffen aus den Disulfosäuren des Betanaphthols.

¹⁾ Bad. Anil. Sodaf. 1877 (Fr. Koehler); Graessler, D. R.-P. 1878 No. 4186.

²⁾ Griess, D. R.-P. 1878 No. 3224.

³⁾ Vergl. Entscheidung des Reichsgerichts i/S. Congoroth-Patent; Patentbl. 1889, 209. (Doctrin des »neuen technischen Effects«).

⁴⁾ Höchster Farbwerke, D. R.-P. 1878 No. 3229 (H. Baum).

Durch die epochemachende Erfindung dieses Patentes wurde der Industrie zunächst der Weg zu einer Reihe von Scharlachfarbstoffen erschlossen, welche — in immer wohlfeilerer und vollendeterer Form aus der Werkstatt hervorgehend — binnen zehn Jahren die Cochenille¹⁾ fast vollständig aus ihren Anwendungen in der Wollfärberei verdrängten. Zu den »Diazocomponenten« jener ersten »Ponceaux« dienten das Anilin und seine Homologen, insbesondere das Xylidin, bis hinauf zu dem durch die »Hofmann'sche Atomwanderung« erzeugten Cumidin. Mit ihrem zunehmenden Moleculargewicht steigerte sich der Farbenton vom gelblichsten bis zum bläulichsten Roth. Bald fügte Griess diesen Diazocomponenten die Diazoanisole, deren Homologen, Analogen und Sulfosäuren²⁾ hinzu, nachdem er erkannt hatte, dass seine ersten Diazophenolfarbstoffe ihre »Alkaliempfindlichkeit« dem freien Hydroxyl verdankten, und durch den Eintritt des Alkyls sich auch ihre Farbennüance von Gelb nach Roth hin wandelte. Einen unmittelbar grösseren Fortschritt bedingten indessen die Diazoverbindungen des Amidoazobenzols, seiner Sulfosäuren, Homologen und Analogen. Dem Hinweis auf ihre normale³⁾ Reactionsfähigkeit folgte sofort ihre Einführung in die Industrie, wenn auch erst spätere Patente⁴⁾ davon Kunde gaben. Es entstand eine neue Reihe von intensiver färbenden, scharlachrothen Disazofarbstoffen, enthaltend zwei anders gruppirte Azoverkettungen, als die früheren Disazokörper vom Typus des Phenolbidiazobenzols. In der dreigliedrigen Kette dieser Disazoverbindungen liess sich nun jedes Glied durch ein anderes, verwandtes ersetzen, wenn man zuerst zu »gemischten Amidoazokörpern« griff. Ein endloses Combinationsspiel ward hier der Technik eröffnet. Und immer tiefer und dunkler wurden die Töne, je höher man in diesen Reihen zu den kohlenstoffreicheren Verbindungen hinaufstieg. Entstand noch aus der Disulfosäure des Amidoazobenzols durch Combination mit dem β -Naphtol das »Biebricher Scharlach«⁵⁾, so begegnete man schon einem braunvioletten, orseilleähnlichen Farbstoff in den analogen Combinationen des Amidoazoxylols⁶⁾. Und als man schliesslich ganz in die Naphtalinreihe übergieng, indem man erst

¹⁾ Vergl. Lehne, Färberztg. 1890, 91, 20.

²⁾ Griess, Engl. Pat. 1878 No. 4726; Bad. Anil.-Sodaf., D. R.-P. No. 12451; Höchster Farbwerke No. 7217.

³⁾ H. Caro und Schraube, diese Berichte 10, 2230.

⁴⁾ Bad. Anil.-Sodaf. U. S. Am. Pat. No. 224927, 224928 (Fr. Koehler); Krügener (Höchster Farbwerke). D. R.-P. 1879 No. 16482; Graessler, D. R.-P. 1879 No. 16483.

⁵⁾ Nietzki (Kalle & Co.), diese Berichte 13, 800.

⁶⁾ Bad. Anil.-Sodaf. 1881 »Orseilleröth« (Schuncke), U. S. Am. Pat. No. 246221.

diazotirte Sulfosäuren des β -Naphthylamins mit α -Naphthylamin und dann die so entstandenen Derivate des Amidoazonaphtalins mit Naphtholsulfosäuren paarte; da langte man 1882 bei den schwarzen Färbungen des Blauholzes an. Das erste »Blauschwarz«¹⁾ wurde wiederum zum Ausgangspunkt für wichtige Verbesserungen in den Disazoreihen des »Naphtholschwarz«, des »Brillantschwarz«, des »Diamantschwarz« und ihrer zahlreichen Verwandten. Dagegen hatten die seit 1882, seit der Umwandlung der β -Naphtol- in β -Naphthylaminsulfosäuren, allmählich zugänglicher gewordenen Diazoverbindungen aus den β -Naphthylaminsulfosäuren durch einfache Paarung zu neuen scharlachrothen Naphtholfarbstoffen geführt. Auch ein brauchbarer »Orseilleersatz«²⁾ von Roussin befand sich im Handel, hervorgegangen aus der Diazoverbindung des Paranitranilins in Combination mit der Naphthionsäure von Piria. In diesem Ensemble von Säurefarbstoffen, welche mit steigendem Erfolge den Kampf gegen die Naturproducte wagten, hatte sich, neben dem β -Naphtolorange, besonders auch das älteste »Diphenylaminorange« von Roussin und Poirrier bewährt. Dem Echthroth hatte sich frühzeitig schon das »Bordeaux-Roth« aus Diazonaphtalin und der Betanaphtholdisulfosäure angeschlossen. Aus diesen wenigen Beispielen ersieht man, mit welchem Eifer namentlich das Gebiet der verwerthbaren Diazoverbindungen durchforscht wurde. In diese Arbeiten leuchtete das Licht der zahlreichen Mittheilungen von Peter Griess³⁾ in den »Berichten«, obwohl manche seiner Anregungen erst in späterer Zeit ihren fruchtbaren Boden fand.

Das älteste Scharlachpatent hatte aber noch nach einer anderen Richtung hin die Entwicklung der Azofarbstoff-Industrie nachhaltig gefördert.

Aus der Wahl und dem Verhalten der beiden isomeren Betanaphtholdisulfosäuren »R« und »G« des Patentes hatte man zum ersten Male den weittragenden Einfluss der Stellung und Zahl der Sulfogruppen auf den Farbstoffcharakter kennen gelernt. In Combination mit denselben Diazoverbindungen gingen aus den beiden Isomeren zwei verschiedene, röthere und gelbere, Farbstoffreihen hervor. Auch die »Combinationsfähigkeit« beider Säuren war verschieden, so dass man bald darauf Trennungsmethoden gründen konnte. Noch sichtbarer wurde jetzt der Einfluss der Isomerie, wenn man die Sulfogruppen nicht in das Naphtol, sondern in die Diazocomponenten einfügte oder gar die spritlöslichen Farbstoffe sulfonirte.

¹⁾ Bad. Anil.-Sodaf. 1882 »Blauschwarz« (C. Glaser); Cassella & Co., D. R.-P. 1885 No. 39029 (M. Hoffmann und Weinberg); Elberfelder Farbenfabr. (Diamantschwarz auf Chrombeize), D. R.-P. 1889 No. 51504.

²⁾ Roussin und Poirrier, D. R.-P. 1878 No. 6715.

³⁾ Vergl. den Nekrolog von Griess, l. c.

Nur in der Industrie des Alizarins, bei den Anthrachinonsulfosäuren, war bis dahin die Darstellung und Trennung einheitlicher Sulfosäuren zum Durchbruch gekommen. Jetzt drang die Erkenntnis von dem hohen fabrikatorischen Werth solcher einheitlichen Materialien auch in das Gebiet der Azofarbstoffe ein.

Die nächste Folge war die Trennung der Monosulfosäuren des Betanaphtols. Von der seit 1869 bekannten »Schäffer'schen Säure« scheidet man 1881 ihre viel werthvollere Isomere, die Alphamonosäure des Betanaphtols¹⁾. Dann sucht man die Bedingungen für ihre reichliche Erzeugung und bequeme Trennung; es erscheinen ihre neuen Farbstoffderivate im Markte. Als erfolgreichste »Croceinfarben« erweisen sich die Combinationen mit den Diazoverbindungen des sulfonirten Amidoazobenzols und -toluols. Und diese prächtigen Croceinscharlach-Sorten finden, mit Hilfe von Beizen, auch Eingang in die Baumwollfärberei. Bald lenkt ein, für die Entwicklung des deutschen Erfinderrechtes denkwürdiger, Patentprocess²⁾ das Interesse der Wissenschaft und Praxis auf den neuen technischen Fortschritt und trägt in weite Kreise die Kenntniss der Sulfonirungstechnik.

Nun findet man 1883 auch, dass neben der werthlosen Schäffer'schen Sulfosäure des α -Naphtols sich eine äusserst werthvolle Isomere bildet, welche man leichter aus der Piria'schen Naphtionsäure auf dem zuvor von Nevile und Winther betretenen Wege erzeugen kann. Die Combinationen mit dieser Alphamonosulfosäure des α -Naphtols³⁾ zeigen, im Gegensatz zu den ihrer Schäffer'schen Isomeren, den Charakter säurebeständiger Azofarbstoffe, und sie sind roth bis violett, statt gelb bis braun. »Echtroth C«, »Azorubin«, »Brillantponceau«, »Doppelscharlach«, »Azoorseillin« und andere neue Sorten treten in den Handel. Später erkennt man⁴⁾, dass hier die Sulfogruppe der Azogruppe den Eintritt in die von ihr mit Vorliebe aufgesuchte Parastelle verwehrt hatte. Es waren Orthoazofarbstoffe entstanden, wie in der isomeren Reihe des β -Naphtols; und in dieserstellungsfrage findet man dann eine Erklärung für ihre den Paraazofarbstoffen des α -Naphtols und seiner Schäffer'schen Säure weit überlegene Schönheit und für ihre Indifferenz gegen Alkalien⁵⁾ und Säuren.

¹⁾ Elberfelder Farbenfabriken, D. R.-P. 1881 No. 18027 (E. Frank) 1883 No. 26231 (Trennung durch Diazoverbindungen, s. Pfaff).

²⁾ Entscheidung des Reichsgerichts vom 13. Juli 1885.

³⁾ Verein Chem. Fabr., Mannheim, D. R.-P. 1883 No. 26012 (O. Witt) Dahl & Co. (Guesse).

⁴⁾ Vergl. Witt, diese Berichte 19, 1722.

⁵⁾ Vergl. Liebermann, diese Berichte 16, 2858; Zincke und Binderwald, ebend. 17, 3026.

Von den beiden Disulfosäuren des Betanaphtols hatte man anfänglich nur der von Griess ¹⁾ näher erforschten β R \leftarrow -Säure das technische Interesse zugewandt. Mit der fortschreitenden Entwicklung der Naphtolfarben gelangte man auch hier, 1884, zu einer ergiebigeren Darstellungsweise der einheitlichen ²⁾ β G \leftarrow - oder β γ \leftarrow -Isomeren und damit zu einer Farbstoffreihe von grosser Reinheit des Tons und ausgeprägtem Krystallisationsvermögen. Der Repräsentant dieser Reihe war das aus der Combination mit der Diazoverbindung des α -Naphtylamins hervorgegangene β Krystallponceau.

Unaufhaltsam schritt die technische Forschung weiter auf der einmal mit solchem Erfolge betretenen Bahn der getrennten Isomeren. Beiden Richtungen wandte man sich gleichmässig zu: den Diazo-componenten und den Phenolen und Aminen, vor Allem der Erforschung des noch jungen Naphtalingebietes, dessen Bedeutung täglich sichtbarer wurde. Konnte doch diese β Griess'sche Methode³⁾ mit ihren quantitativen Ergebnissen, ihren geringen Ansprüchen an die Einrichtungen der Fabrikation und an die technische Erfahrung: — nur Diazotir- und Mischgefässe, Aufkochbüten, Filterpressen, Trockenkammern, Kugelmöhlen — selbst dem Anfänger die Einführung werthvoller und wohlfeiler Ersatzmittel der natürlichen Farbstoffe nahe legen! Mehr als zuvor organisirte man jetzt in der Industrie die wissenschaftliche Massenarbeit. An die bereits bekannten Derivate der Naphtole und Naphtylamine schlossen sich neue isomere oder höher sulfonirte Glieder an; weiter schritt man zu den Dioxy-naphtalinen und Amidonaphtolen, fand, dass die β Alizarinstellung der Hydroxyle in der Ortho- und Peristellung ⁴⁾ auch den Azoverbindungen den Charakter der beizenfärbenden, walkechten Farbstoffe verlieh, aber dass selbst die Carboxylgruppe ⁴⁾, theils im Verein mit dem benachbarten Hydroxyl, theils ohne ein solches, zum Träger der lackbildenden Eigenschaften wurde, beobachtete den wohlthätigen Einfluss der nachträglichen Beizung durch Metall- und namentlich Kupfersalze, sowie durch lösliche Chromate, auf die Licht-, Luft- und Waschechtheit der erzielten Färbungen oder auf die wunderbare Vertiefung ihres Farbentons vom leuchtendsten Roth bis zum tiefsten Schwarz ⁵⁾. Es entstanden Azofarbstoffe von annähernder Schönheit des Säure-Fuchsins und seiner Derivate, als man zu der β Schöll-

¹⁾ Griess, diese Berichte 13, 1956.

²⁾ Cassella & Co. (M. Hoffmann) D. R.-P. 1884 No. 36491 übertragen, auf Höchster Farbw.

³⁾ Witt, D. R.-P. 1889 No. 49979, 49872; Bad. Anil.-Sodaf. 1889, No. 51559.

⁴⁾ Nietzki, D. R.-P. 1887 No. 44170 (Alizaringelb); Elberfelder Farben. (Diamantfarben) D. R.-P. 1889 No. 51504 (Krekeler und Lauch), 55649.

⁵⁾ β Chromotropes. Höchster Farbwerke. Lehne, Färberzt. 1890/91, 145.

kopf'schen α -Naphtholdisulfosäure ¹⁾ griff und daraus durch die partielle Natronschmelze eine Peri-Dioxynaphtalin-monosulfosäure ²⁾ erhielt. Aus einer symmetrischen Peri-Dioxydisulfosäure gingen die »Chromotrope« hervor. Und während die Natronschmelze der Naphtionsäure zu der werthvollen α -Naphtholsulfosäure führte, lieferte die isomere Laurent'sche Säure, nach dem Vorgange der Erzeugung des Metaamidophenols aus der Metanilsäure, ein neues Amidonaphtol ³⁾, mit welchem die Diazonaphtionsäure sich zu einem blauen Farbstoff paarte. Aber als man dann durch die Alkalischmelze der aus der »G«-Säure mittelst Ammoniak gewonnenen β -Naphtylamindisulfosäure die entsprechende β -Amido- α -naphtholmonosulfosäure »G« ⁴⁾ erhielt, entdeckte man 1889 ihre merkwürdige Eigenschaft, je nach Wahl der Combinationsbedingungen, mit Diazoverbindungen zwei völlig verschiedene Farbstoffreihen entstehen zu lassen. In der einen bestimmte die Amin-, in der anderen die Phenolnatur des Amidonaphtols den Eintritt der Azogruppe. Es entstanden hydroxylierte β -Naphtylamin- oder amidirte α -Naphtholazofarbstoffe ⁵⁾ von grosser Intensität und Beständigkeit. Die amidirte Reihe gestattete nun eine Diazotirung ihrer freien Amidogruppe und damit wieder den Aufbau von neuen Farbstoffreihen; eine Eigenschaft, welche bald auf dem Gebiete der substantiven Azofarbstoffe zur Geltung gelangte ⁶⁾.

Dieses Gebiet war bereits seit der Entdeckung des »Congoroths« der Technik erschlossen. Der Schwerpunkt jener Entdeckung lag in der Erkenntniss eines bahnbrechend »neuen technischen Effects«. Der Farbstoff färbte ein intensives Roth auf Baumwolle ohne Mithilfe von Beizen. Eine solche Eigenschaft hatte man nie zuvor in den Gruppen der Theerfarbstoffe angetroffen. Nur in geringem Maasse tingirten Phenylenbraun, Safranin und Methylenblau die ungebeizte Pflanzenfaser, das rosafärbende Succinein der Rhodamingruppe war noch nicht entdeckt. Auch das Naturreich lieferte keine vollrothen »substantiven« Farben, nur zarte Rosatöne färbte man mit dem theuren Safflorcarmin, Gelb mit der Curcuma, Orange mit dem Orleans. Das Catechubraun entstand durch Oxydation, und namentlich durch Kupfersalze, und hatte damit einst den directen Anstoss zur Erzeugung von Mauvein, vom Anilinschwarz und später vom Methylviolet gegeben. Ein grosses technisches Bedürfniss war vorhanden, das »adjective« Roth des Alizarins und der Farbhölzer für

¹⁾ Schoellkopf, Anil. Co. D. R.-P. 1885 No. 40571.

²⁾ Elberfelder Farbenfabr. (Duisberg und Ulrich) D. R.-P. 1889 No. 54116, »Azofuchsin« etc.

³⁾ Act.-Ges. Anilfabr., Berlin, 1888 No. 46307; 1889 No. 49448.

⁴⁾ Höchstler Farb., D. R.-P. 1889 No. 53076.

⁵⁾ Cassella & Co., D. R.-P. 1889 No. 55024, 55648 (Diaminschwarz etc.).

⁶⁾ Elberfelder Farbenfabriken D. R.-P. 1890 No. 58799.

minderwerthige Gebrauchszwecke durch einfachere und billigere Färbungen zu ersetzen. Ein weiteres Bedürfniss bestand für das gleichzeitige Färben von gemischten Faserstoffen: von Halbwohle und Halbseide. Diesem Verlangen entsprach zuerst das Congoroth. Seine Entdeckung bewies wiederum den Satz, dass nur die erfolgreiche Lösung eines technischen Problems der Industrie ihre neuen Bahnen eröffnet. Denn schon lange zuvor hatte man die Richtung zu diesem Farbstoffe erfolglos eingeschlagen.

Das Congoroth-Patent¹⁾ erschloss, 1884, zuerst die Erkenntniss des substantiven Färbens von den Tetrazocombinationen der Paradiamine. Noch war das frühere englische Patent von Griess²⁾ nicht publicirt, welches die Mittheilung enthielt: »dass Farbstoffe, entstanden aus der Tetrazo-Diphenyldisulfosäure durch doppelte Paarung mit den Naphtylaminen, deren Sulfosäuren und Derivaten — insbesondere mit der Naphtionsäure von Piria — die werthvolle Eigenschaft besässen, auch ohne Anwendung von Beizen die Baumwolle zu färben.« Schon 1881 hatte Griess Versuche mit solchen Farbstoffen in einer englischen Türkischroth-Färberei angeregt, aber die Verwandtschaft seiner Producte zu der Faser erwies sich als zu gering. Auch hatte es zuvor wohl in keiner Fabrik an Azofarbstoffen aus Paradiaminen³⁾ gefehlt, doch probirte man sie im sauren Bade auf Wolle. Das Congoroth musste man alkalisch färben, denn schon die Kohlensäure der Luft bräunte den Farbenton, stärkere Säuren verwandelten das Roth in Blau. Mancher Theerfarbenfabrikant lehnte auch deshalb den Erwerb des Patentes ab, bis endlich der praktische Blick eines erfahrenen Färbers dem empfindlichen Indicator den folgenreichen Eingang in die Industrie verschaffte. In den Färbungen beliess man einen schützenden Alkaliüberschuss. Doch gab sich mit solchem Schutze die strebsame Farbstofftechnik nicht lange zufrieden.

Im Vergleich mit den schwachfärbenden Griess'schen Körpern war das Congoroth nur niedriger sulfonirt. Aber gerade in diesem scheinbar geringen Unterschiede beruhte der Werth der glücklichen Erfindung. Der intensiv färbende Farbstoff bestand aus der Combination des von Griess entdeckten Tetrazodiphenyls mit 2 Molekülen der auch von ihm zuerst erprobten Naphtionsäure. Das Patent umschloss ausserdem den Gebrauch aller damals bekannten

¹⁾ P. Böttiger, D. R.-P. 27. Febr. 1884 No. 23753, übertragen 1885 auf Act.-Ges. Anif. Berlin.

²⁾ Griess, Engl. Pat. 9. Jan. 1884 No. 1074. Die ersten Versuche wurden von seinem Studienfreunde W. Gerland in der Fabrik von Steiner & Co. in Accrington angestellt.

³⁾ Vergl. Griess, diese Berichte 17, 607; G. Schultz, ebend. 461; Witt, D. R.-P. No. 26012.

isomeren Mono- oder Disulfosäuren des α - oder β -Naphthylamins. Davon waren allerdings nur wenige bekannt, und von keiner war die Structur mit Sicherheit erforscht, indessen genügte der überraschende Erfolg des Congoroths, um nunmehr nach allen erkennbaren Richtungen hin den Ausbau des neuerschlossenen Gebietes in Angriff zu nehmen. Sofort sucht man nach Ersatzmitteln des Benzidins und der bekannten Sulfosäuren der Naphthylamine, verwerthet alle Erfahrungen in der bisherigen Fabrikation der Azofarben, greift zunächst zu den Homologen¹⁾, Isomeren und Analogem²⁾ der Diphenylbase, findet, dass nur den Paradiaminen³⁾ die neue, räthselhafte Fähigkeit zum Aufbau substantiver Azofarbstoffe innewohne, paart dann alle Tetrazoverbindungen mit allen zugänglichen Aminen, Phenolen und ihren Derivaten⁴⁾, fügt Methoxy-⁵⁾ und Aethoxy⁶⁾-Gruppen in die Diphenylreste ein oder verkettet sie auf's Neue nach dem Vorgange des Benzidinsulfons⁷⁾, schliesst einfache Azofarbstoffe mit freier Paramidogruppe durch Anwendung von Phosgen⁸⁾ oder anderen Bindemitteln zusammen, geht weiter zu Combinationen mit Dioxynaphtalinen, Amidonaphtolen und deren Sulfosäuren, durchwühlt den ganzen Vorrath der Zwischenproducte und erweitert zugleich, in vordem ungeahnter Weise, die wissenschaftliche Kenntniss auf dem Naphtalingebiet. Durch die schon 1885 gemachte Entdeckung⁹⁾, dass bei der Bildung des Congoroths die beiden Diazogruppen des Tetrazodiphenyls nach einander in die Reaction eintreten, und dass das zunächst gebildete »Zwischenproduct«, nach Art der einfachen Diazoverbindungen, sich dann mit anderen

1) Tolidin (Duisberg 1885, Elberf. Farbenf.) »Benzopurpurin«, »Delta-purpurin« D. R.-P. No. 35615, 1886 No. 42021; Frank 1884 »Chrysammin«.

2) Diamidostilbendisulfosäure (Bender 1886. Leonhardt & Co.) »Brillantgelb«, »Chrysophenin« »Hessisch Purpur« u. a. D. R.-P. No. 38735; 42466.

3) *p*-Phenylendiamin (Schraube 1887. Bad. Anil.-Sodaf.) »Violet-Schwarz D. R.-P. No. 42011, 42815.

4) Salicylsäure (Frank 1884 Elberf. Farbenf.) »Chrysammin«. D. R.-P. No. 31658. α -Naphtol- α -sulfos. (Duisberg 1885) »Azoblau« D. R.-P. 35341.

5) Dianisidin. (Duisberg 1885) »Benzoazurin« D. R.-P. No. 38802.

6) Aethoxybenzidin (Weinberg 1887. Cassella & Co. »Diamin-farbst.«) D. R.-P. No. 44209, 46134.

7) Griess und Duisberg, diese Berichte 22, 2459 »Sulfonazurin«; Diamidocarbazol (»Carbazolgelb« Bohn 1888, Bad. Anil.-Sodaf.) D. R.-P. 46438.

8) »Baumwollgelb« Bad. Anil.-Sodaf. 1888, D. R.-P. No. 46737 (C. Müller.)

9) Act. Ges. Anilf. Berlin D. R.-P. 1885 No. 39096; Martius, diese Berichte 19, 1755; Lange ebend. 1697.

Aminen oder Phenolen zu paaren vermag, gelangt man zu dem Aufbau von beliebig »gemischten« oder unsymmetrischen Azofarbstoffen, denen man, nach Erforderniss, die eine oder die andere als werthvoll erkannte Eigenschaft ihrer Componenten in zielbewusster Weise einverleiben kann! Dadurch wächst die bereits vorhandene Constructionsthätigkeit auf dem Azofarbstoffgebiete zu unübersehbaren Dimensionen an. Und noch ein weiterer Zuwachs tritt 1887 mit dem Erscheinen des »Primulins«¹⁾ von Arthur Green im Markte ein. Ein lichtgelber Farbstoff, entstanden durch Sulfonirung eines energisch geschwefelten Paratoluidins, fixirt sich auf der Baumwollenfaser ohne Beizen. Er zeigt die Eigenart, sich auf der Faser zu einer unlöslichen Diazoverbindung umwandeln zu lassen, die dann durch eine Passage in alkalischer β -Naphthollösung sofort in einen prächtig rothen und waschechten Azofarbstoff übergeht. Mit andern Phenolen oder Aminen werden entsprechend andere Farbeffekte auf der Faser erzielt. Doch nicht lange währt das Geheimniss des unpatentirten Primulins und der »in grain Colours«, die an jener Stätte entstanden sind, an der einst Nicholson mit so unvergänglichem Erfolge wirkte; Alles wendet sich der neuen Richtung zu, Patente folgen auf Patente. Die wissenschaftliche Enträthselung fördert zugleich ein minder complicirtes und bereits bekanntes Zwischenproduct zu Tag: das Dehydrothiitoluidin, ein amidirtes Homolog seiner Muttersubstanz: des Hofmann'schen Benzenyl-amidophenylmercaptans.

Das diazotirbare Dehydrothiitoluidin und dessen nächst höheren Homologen werden aber wiederum zum Ausgangspunkt für neue Farbstoffsynthesen. Durch Alkyllirung entstehen die schönen, gelben Thioflavine²⁾; die Diazoverbindung des Meta-Xylidinderivats paart sich mit einer Epsilon-Alphanaphtoldisulfosäure zu der substantiv färbenden, lichtechten »Erika«³⁾, der Repräsentantin einer Reihe von substantiven Mono-Azofarbstoffen, zu denen sich auch die Farbstoffabkömmlinge des Oxy-monamidodiphenyls⁴⁾, des Paraoxyderivats vom Hofmann'schen Xenylamin gesellen. So wurde zuerst durch das Primulin die Ansicht erschüttert, dass die Eigenschaft des substantiven Färbens auf die Disazofarbstoffe aus Paradiaminen beschränkt sei. Aber auch bei anderen schwefelhaltigen

¹⁾ Green, Journ. Soc. Chem. Ind. 1888, 179; Dahl & Co. D. R.-P. 1885 No. 35790; Jacobson, diese Berichte 22, 330; Gattermann ebend. 422; Pfitzinger und Gattermann ebend. 1063; Green ebend. 968.

²⁾ Cassella & Co., D. R.-P. 1888, No. 51738.

³⁾ Act.-Ges. Anilinfabr. Berlin (G. Schultz) 1888. Anschütz und Schultz, diese Berichte 22, 583.

⁴⁾ Bad. Anil.-Sodaf. 1888, D. R.-P. No. 52661 (G. Koerner).

Gebilden aus Körpern der Fettreihe hatte man diese Eigenschaft schon früher angetroffen: bei dem gelbfärbenden »Canarin« oder Pseudoschwefelcyan, dem graufärbenden »Cachou de Javal« und bei dem »Rhodaninroth« von Nencki. Vermuthlich handelt es sich hier um eine durch die Farbstoffstructur bedingte Absorptionerscheinung, die wohl der späteren Forschung sich enthüllen wird. Und noch eine weitere Lehre erschloss das Primulin. Seine Diazotirbarkeit auf der Faser führte dazu, aus andern substantiven Azofarbstoffen mit freien Amidogruppen eine Reihe von Färbungen zu erzielen, die dann, durch Diazotiren und ferneres zweckentsprechendes Combiniren auf der Faser, bis zu einer anilinschwarzähnlichen Echtheit und Intensität gesteigert werden konnten. Denn immer höher wurden die Ansprüche der Färber auf die Beständigkeit der sich täglich mehrenden Concurrenten ihrer natürlichen Farbstoffe. Den Anfang in dieser Richtung machte 1890 das aus alkalischer Combination von Tetraxodiphenyl mit der β -Amido- α -naphtolmonosulfosäure »G« hervorgegangene Diaminschwarz. Das diesbezügliche Patent wies bereits 48 zur Umwandlung des Diaminschwarz und seiner zahlreichen Analogen geeignete Componenten auf, fast alle aus der Naphtalinreihe und von wohlerkannter Structur! — ein sprechender Beweis für die enorme Entwicklung auf diesem synthetischen Gebiete. In graue Ferne gerückt erscheint uns jetzt die Empirie der ersten Farbstoffschmelzen.

Aber auf jene Zeit und noch weiter — bis auf das Amidoazonaphtalin von Perkin —, führt sich gerade der Ursprung der Erzeugung von Azofarbstoffen in der Faser¹⁾ zurück. Doch erst seit der Entdeckung der Naphtolfarben gewann diese Richtung eine praktische Bedeutung; man versuchte dann die alkaliunlöslichen und daher seifenechten Combinationen des β -Naphtols mit den unsulfonirten Diazoderivaten des Anilins, seiner Homologen und Analogen durch Imprägniren oder Bedrucken der Stoffe mit den Componenten in aufeinanderfolgenden Operationen hervorzurufen. Die ersten Erfolge erzielte Holliday in seiner Färberei bei Rouen, weitere Fortschritte machten Schweizer und Elsässer Coloristen. In der unter der Leitung von Horace Koechlin stehenden Fabrik in Lörrach wurden in neuester Zeit von Feer bemerkenswerthe Resultate im Druck und Reservedruck erhalten. Zum Imprägniren der Baumwolle diente eine alkalische Lösung von β -Naphtol, Wolle und Seide wurden mit freiem β -Naphtol präparirt; dann erfolgte der Aufdruck der Diazoverbindungen, vom Diazobenzol hinauf bis zum Tetraxodiphenyl und seinen Derivaten; besonders werthvolle Effecte zeigten die Combinationen der Naphtylamine. Noch ist diese Richtung in

¹⁾ Perkin, Chem. News 1861, 354. Holliday, Engl. Pat. 1880, No. 2757. Lehne, Färberztg. I, 46.

ihrer ferneren Entwicklung begriffen, aber ihr Einfluss beflügelt bereits die Bestrebungen zur Hervorbringung gleich licht- und waschechter substantiver Farbstoffe. Der Farbstofftechniker darf nicht dem Färber weichen!

Einen näheren Einblick in das unabsehbare Gebiet der Azofarbstoffe müssen wir uns jetzt versagen; nur den bewährtesten Repräsentanten dieser zukunftsreichen Gruppe werden wir noch in ihren Anwendungen begegnen, theils allein, theils im Verein mit den bei der Erforschung ihrer Zwischenproducte, den Naphtolsulfosäuren, zuerst für die Technik gewonnenen Orthonitroso-¹⁾ und Nitro²⁾-Farbstoffen und dem aus ihren Diazoverbindungen hervorgegangenen Hydrazonfarbstoff: dem Flavin-ersetzenden Tartrazin³⁾.«

»So haben wir« — schliesst jetzt der Laboratoriumschef — unsern Rundgang durch die wichtigsten Farbstoffgruppen vollendet, deren Aufbau uns dort, in jenem Ausstellungsschranke, so fesselnd entgegentrat. Aus ihren Muttersubstanzen sahen wir die farbenreichen Sprösslinge entstehen und erkannten die verwandtschaftlichen Beziehungen ihrer einzelnen Gruppen, Familien und Reihen. Dem verschlungenen Entwicklungsgange ihrer wissenschaftlichen Erkenntniss folgten wir durch die letzten drei Jahrzehnte. Und diese Erkenntniss — mit Stolz können wir es sagen — stellte sich unserm Blick als das Ergebniss einer nationalen Arbeitsleistung dar. Deshalb entwickelte sich bei uns eine nationale Industrie! Jeder Keim, den die Technik zutrug, fand — auch fern von der Heimath — in der deutschen Forschung seinen fruchtbaren Boden; bis auf die Schule von Justus Liebig führen wir diese Segnung zurück. Aus der Lehre des grossen Meisters gingen die beiden Forscher hervor, deren vereinte Namen uns bei dem Eingang in unsere Werkstätten, deren vereinte Bildnisse uns in der Nationalgallerie⁴⁾ begrüssen: Hofmann und Kekulé, Jeder forschend in seiner Eigenart, Jeder gründend seine eigene Schule, die durch Generationen von Schülern noch den Geistesstempel ihres ersten Gründers trägt. Auf dem von Hofmann erschlossenen Anilingebiete traten die ältesten Anilin- und Azofarben an das Licht, dem empirischen Funde der Farbstoffe folgte ihre wissenschaftliche Beschreibung; ihre Structurerkenntniss war die spätere Frucht der Benzoltheorie, aus dem

¹⁾ »Naphtolgrün«. Cassella & Co., D. R.-P. 1884 No. 28065 (O. Hoffmann). O. Hoffmann, diese Berichte 18, 46; v. Kostanecki, ebend. 20, 3146.

²⁾ »Naphtolgelb S«. Vergl. Lauterbach, diese Berichte 14, 2028.

³⁾ Bad. Anil.-Sodaf., D. R.-P. 1885 No. 34294 (Ziegler). Ziegler und Locher, diese Berichte 20, 834.

⁴⁾ Gewidmet von der Deutschen Theerfarbenindustrie 1890.

Einblick in die Structur entwickelten sich aber die Synthesen, welchen die heutige Industrie ihre constructive Arbeitsweise und ihre staunen-erregenden Massenleistungen¹⁾ verdankt. Jeder neue Fund lenkt jetzt den Blick auf weithin sich dehnende Farbstoffreihen, und alle Hände, alle Hilfsmittel sind bereit zum systematischen Ausbau des neuen Gebiets. Das sind Errungenschaften der Deutschen Forschung, die im Verein mit Deutscher Sinnesart, im Rahmen der fortschreitenden Entfaltung des Deutschen Handels und der Gewerbe, auch der heimischen Theerfarbenindustrie das nationale Gepräge erhalten müssen, — so lange in ihren Adern die bisherige Wechselwirkung von Theorie und Praxis pulsirt! Das Erlöschen unserer Monopole haben wir nicht zu befürchten; Neues und Besseres folgt dem alten Besitz, und noch in endloser Ferne erscheint unser Ziel: die völlige Verdrängung der Naturproducte²⁾.

Werfen wir jetzt noch einen Blick auf die Anwendungen unserer Farben.«

Wir durchheilen die Arbeitssäle der Probefärber, welche die Uebereinstimmung der Fabrikate mit den aufbewahrten »Typen« prüfen und die Fortschritte der Concurrenz durch die Untersuchung der täglich einlaufenden Handelsmuster verfolgen. Auch das neue Laboratoriumsproduct besteht hier die Vorprobe seines technischen Werthes.

Weiter führt uns der Weg zu den Musterfärbern³⁾. Der erste Blick in die ausgedehnten Werkstätten erweckt in uns den Eindruck einer vollendet eingerichteten Modell-Färberei und -Druckerei, alle Hilfsmittel der modernen Färbereitechnik sehen wir hier vereint. An den dampfenden Kesselreihen, in denen man alle Gespinnstfasern vom losen bis zum kunstvoll verwebten Zustande färbt, an Färbe-, Spül- und Waschmaschinen, Centrifugen und Trockenkammern eilen wir vorbei in den Druckraum mit seinen Hand- und Rouleauxdruckern, seinem continuirlichen »ageing«-Apparate und seinen Dämpfcylindern, blicken in die Werkstatt, in welcher man den Papierbrei in Gläsern oder selbst im »Holländer« färbt und bis zum fertigen

¹⁾ In England sind 1856—1866 141 Patente, 1866—1876 incl. 59 Patente auf Theerfarben ertheilt worden, also durchschnittlich 10 im Jahr. Dagegen wurden (in Kl. 22) in den Jahren 1889 und 1890 im Durchschnitt jährlich 182 deutsche Anmeldungen bekannt gemacht. Das Werk von Friedländer (l. c.) enthält 431 von 1877—1887, und 374 von 1887—1890 (1. October) veröffentlichte Deutsche Patente auf Theerproducts.

²⁾ Vergl. Einfuhrstatistik von Indigo, Farbhölzern u. s. w., Lehne's Farberztg. 1889/90, 372 und den Export von Indigo aus Indien, ebend. 345.

³⁾ Vergl. insbesondere: Möhlau, »Organische Farbstoffe«; Hummel-Knecht, »Färberei etc.«; Kertész, »Anilinfarbstoffe«; Gentele, »Farbenfabrikation«; v. Perger (Mittheil. Technol. Gewerbe-Museum, Wien).

Papiere gestaltet, sehen dann, wie man aus spritlöslichen Azofarbstoffen glänzende Spritlacke erzeugt, wie man Leder mit allen Farben vom zartesten Modeton bis zum vollen Lederbraun und Tiefschwarz überdeckt, wie man Horn, Elfenbein, Steinnuss, Stroh, Holz, Gräser, Felle und Federn färbt; treten in das Laboratorium der Pigmente bereitenden Chemiker ein, die für den Tapeten-, Placate-, Buch- und Kunstdruck, für den Lithographen und Maler und für hundertfältige andere Gebrauchszwecke künstliche Farblacke bilden und probiren, erhalten jetzt Aufschluss über die Natur unserer farbigen Tinten und Tuschen, über die chemischen Ursachen des Nachdunkelns ihrer Eisengallussorten¹⁾, beobachten den Photographen beim Entwickeln seiner Bilder mit Hydrochinon und »Eikonogen«, finden, dass selbst die Kosmetik des Haarfärbens²⁾ sich eines Zuwachses durch Paradiamine, Paramidophenole und Chinone erfreut, — kurz: nach allen Seiten hin entrollt sich ein fast sinnverwirrendes Bild von den farbegebenden Anwendungen der Theerderivate und von dem Farbenbedürfniss, welches sie, seit der Entdeckung der ersten Anilinfarbe, in einer alles Frühere umgestaltenden Weise befriedigt und zu einem vordem ungeahnten Grade gesteigert haben. Durch diese Steigerung, im Verein mit der unaufhaltsam fortschreitenden Kultur und den erhöhten Lebensbedürfnissen, mussten nothwendig auch die natürlichen Farbstoffe eine ausgedehntere Verwendung finden. »Und dieses erklärt« — bemerkt der uns Alles erläuternde Colorist — »warum der noch ungeschmälernte und sogar vermehrte Gesamtverbrauch von Indigo, Farbhölzern und Extracten, von Catechu und den gerbstoffhaltigen Producten, uns keinen richtigen Maassstab giebt für den ihm durch die Theerfarben-Industrie geschehenen Abbruch. Mit dem Kampfe der künstlichen und natürlichen Farben verhält es sich wie mit dem des elektrischen Lichts und der älteren Lichtquellen.«

Dass aber die Farbstofftechnik selbst, weit über die Anfertigung ihrer Musterkarten und Gebrauchsanweisungen hinaus, hier die Anwendungen ihrer neuen Producte erprobt und dass sie selbst durch Belichtungsversuche, Waschen, Seifen, Walken und in jeder anderen erdenkbaren Weise die Echtheit, das heisst die Widerstandsfähigkeit ihrer Farben gegen jede besondere Gebrauchseinwirkung prüft, dies erklärt sich — wie wir hören — aus einer berechtigten Forderung der Consumenten: die Farbstoffindustrie lege sich selbst erst Rechenschaft über die Eigenschaften ihrer Producte ab, ehe sie den Anwender zu fruchtlosen Versuchen zwingt! Durch die beständige Fühlung mit den Bedürfnissen des Marktes empfängt sie aber eine reiche Belehrung. Nur wenige neue Producte bestehen die

¹⁾ Schluttig u. Neumann, »Eisengallustinten« (Dresden. v. Zahn 1890).

²⁾ H. Erdmann, D. R.-P. 1888 No. 47349; 1889 No. 51073.

harte Probe, von diesen zeigt nur ein verschwindender Theil eine neue Eigenart, und schliesslich entscheidet der Herstellungspreis. Daher giebt auch die Thätigkeit auf dem Erfindungsgebiete keinen richtigen Massstab für die Grösse des technischen Erfolges. Aber mit der fortschreitenden constructiven Entwicklung gelingt es immer mehr, durch Einfügung der als Träger der fehlenden Eigenschaften erkannten Atomgruppen, den mangelhaften Farbstoff in der vom Anwender verlangten Richtung zu verbessern.

Dem Laboratoriumschef folgen wir dann in den Lesesaal der Fabrik. Keiner Erklärung bedarf es hier, um den Einfluss der wissenschaftlichen und technischen Litteratur auf die Entwicklung und unablässige Belebung der Farbstoffindustrie zu ermessen. Neben den Patentschriften erblicken wir in erster Reihe die Berichte der von Hofmann gegründeten Deutschen Chemischen Gesellschaft. Das sind die flüchtigen Boten, welche die Kunde eines jeden neuen Fortschrittes in die Werkstätten der Technik tragen. Wie zündend wirkte bereits eine der frühesten Botschaften der »Berichte«: Liebig's grosse Prophezeiung ist erfüllt! Aus Steinkohlentheer ist der herrliche Farbstoff der Krappflanze erstanden! »Wenn der Betriebschemiker nicht mehr die Berichte liest« — sagt der Laboratoriumschef — »dann gesellt er sich zu den alten Praktikern, und bald muss ihn der jüngere Nachwuchs überflügeln«.

Dann holt er aus einem der Schränke eine prächtige Sammlung von farbigen Lichtdrucken hervor und erklärt uns, dass diese überraschendsten, wenn auch technisch noch nicht verwertheten, neuen Erzeugnisse der Theerfarbenindustrie auf zwei, einander entgegengesetzten Wegen erhalten werden. Auf dem einen zerstöre, auf dem anderen erzeuge die Wirkung des Lichts den Farbstoff. Bei dem Diazotype-process von Green, Cross und Bevan ¹⁾ sei die Diazoverbindung des Primulins die lichtempfindliche Substanz. An den vom Lichte nicht getroffenen Stellen rufe dann eine Passage durch Lösungen von β -Naphtol, α -Naphtylamin oder andere Componenten die entsprechenden, waschechten »ingraincolours« hervor. Bei der zweiten Methode von Feer ²⁾ bestehe die lichtempfindliche Schicht aus einem Gemisch von β -Naphtolnatrium, oder analogen Phenol- oder Amincomponenten, mit den noch wirkungslosen Diazosulfonaten von Toluidin, Cumidin oder Tolidin. Unter dem Einfluss des directen Sonnenlichtes regenerire sich dann die reactionsfähige Diazoverbindung, und gleichzeitig trete ihre Paarung zu unlöslichen, orangefarbigem, rothen oder violetten Azofarbstoffen ein.

¹⁾ D. R.-P. 1890 No. 56606; Journ. Soc. Chem. Ind. 1890, 1001.

²⁾ D. R.-P. 1889 No. 53455; Bull. Soc. ind. Mulh. 11. September 1889.

Er überreicht uns nun einen farblosen Stoff, imprägnirt mit der Feer'schen Mischung. Wir treten an das Fenster. Und seltsam! — das Licht, der Zerstörer der Farbe, erzeugt schnell ein intensives, leuchtendes Roth.

Da, horch! — ein schrilles, langgedehntes Signal erschallt aus dem Kesselhaus vor uns.

Die Dampfpeife tönt. Sie ruft zum Schluss der Fabrik. Der Ruf pflanzt sich fort. Von der weitesten Ferne echoet es wieder, die Stimmen mischen sich zu einem brausenden Accord. Wir blicken hinab. Unten wird es lebendig; aus allen Werkstätten quillt es hervor, paarweis, dann mehr. Aus allen Strassen und Gassen wälzt sich die tausendköpfige, buntfarbige Menge langsam dem Ausgange zu.

Wir verabschieden uns. »Sie müssen wiederkommen, oft wiederkommen« — sagt der Laboratoriumschef — »jeder Theil unsrer Industrie regt zur Betrachtung an, jeder Forscher wird Sie durch sein Einzelgebiet geleiten, nur ein Vorwort haben Sie heute gehört.«

Dem Führer folgen wir zu dem Fabrikthor. Noch einen letzten Blick in die Gliederung des mächtigen Werkes, — sein wahres Fabrikgeheimniss wurde uns offenbart!

Vor unserm Geiste steht wieder der Baum der Deutschen Chemischen Industrie mit seinen ragenden Aesten und Zweigen. Wie naturgemäss — denken wir — hat sich doch sein kräftiges Wachstum vollzogen! Boden und Nahrung fand er in der Wissenschaft, und das Walten der ewigen Gesetze, die jeden Erfolg im Leben bedingen, hat auch seine Entwicklung zu der gegenwärtigen Blüthe gebracht. Der Wunsch ringt sich von der Seele los: Möge nie der Sturm diesen Baum entblättern, nie der Unfriede an seinem Marke nagen!

Wir sagen dies dem Führer. Er drückt uns die Hand. »Und so oft Sie sich dieses Baumes erinnern, so vergessen Sie nicht« — sagt er — »des treuen Gärtners, der unsres Zweiges gewartet hat, seit der Zweig noch ein Reis war, — fast ein halbes Jahrhundert. Denken Sie stets in Liebe und Verehrung an unsern August Wilhelm von Hofmann!

Leben Sie wohl!«