

## HEINRICH CARO.

---

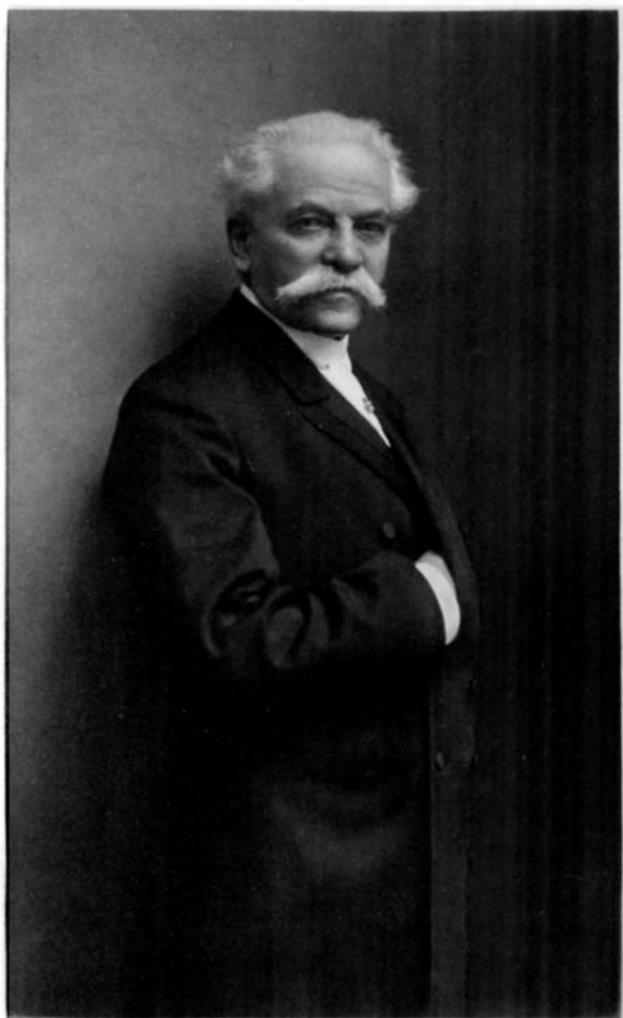
Ein Bild von der Wirksamkeit Heinrich Caros, von dem Einfluß dieses genialen Mannes auf die Entwicklung der Teerfarbenindustrie im allgemeinen und speziell in Deutschland zu entwerfen, eine solche Aufgabe ist fast gleichbedeutend mit derjenigen, diese Entwicklung selbst in ihren meisten wesentlichen Teilen zu schildern. Ihre Erfüllung wird allerdings von einem durch die sich drängenden Aufgaben der Industrie vollauf beanspruchten Fachgenossen nur in großen Zügen erwartet werden können. Der Verfasser hat aber geglaubt, sich dieser Aufgabe nicht entziehen zu sollen, da er, seit 1877 mit dem nun Verstorbenen in persönlicher Berührung, während seiner Heidelberger Lehrtätigkeit und dann als dessen Nachfolger im Amt vielfache Gelegenheit zu näheren Einblicken in sein Wirken gehabt hat.

Als Material standen ihm außer eigenen Erinnerungen und Notizen und denjenigen der Familie sowie den Erzählungen Caros u. a. eine Sammlung von Briefen hervorragender Fachgenossen an den Verstorbenen zur Verfügung, welche dieser dem Deutschen Museum zu München zu Eigentum überwiesen hat<sup>1)</sup>.

Heinrich Caro wurde geboren den 13. Februar 1834 zu Posen im Hause der Daehneschen Adler-Apotheke am Marktplatz. Schon sein — aus Portugal stammender — Großvater hatte in diesem Hause eine große Getreidefirma inne, in die der Vater dann eintrat. Seine Großeltern mütterlicherseits, Schnitzler, waren in Breslau auf dem Bleichplatz wohnhaft. Im Gegensatz zu dem eher wortkargen Vater war die Mutter — aus einer Gelehrtenfamilie stammend — eine bewegliche, muntere, geistvolle Frau; sie hing an ihrem Sohn mit zärtlichster Liebe, und diese Empfindung wurde mit der gleichen erwidert. Im Jahre 1842 siedelten die Eltern Caros nach Berlin über; 1848

---

<sup>1)</sup> Bei der Durchsicht der Briefe von Baeyer und von Griëß wurde ich besonders von den Hrn. Dr. Villiger und Dr. Schraube in liebenswürdigster Weise unterstützt.



*M. Cass.*

Hel u impr Meisenbach Riffarth & Co. Berlin

verlor der Vater, der an der Ostsee, bei Angermünde, mehrere Rittergüter angekauft hatte, durch die Ereignisse des Revolutionsjahres sein Vermögen. Von 1842—1852 besuchte der junge Heinrich Caro das Köllnische Realgymnasium und wohnte im sogenannten Fürstenhause.

Schon zu dieser Zeit zeigte sich bei ihm — wie er meinte, anregt durch die Geheimnisse des Kräuterbodens der im Hause befindlichen Apotheke — ein großes Interesse für Chemie, das sich in praktischen Arbeiten, gemeinschaftlich mit seinem intimen Freunde Richard Peters in dessen kleinem Laboratorium, betätigte. Dann besuchte er<sup>1)</sup>, während er zugleich Vorlesungen an der Berliner Friedrich-Wilhelms-Universität hörte, von 1852—1855 das Königl. Gewerbeinstitut, dessen Hauptzweck darin bestand, Schüler für die Industrie heranzubilden. Durch einen glücklichen Umstand zog Caro bei der Aufnahmeprüfung alsbald die Aufmerksamkeit des strengen Anstaltsleiters Professor Druckenmüller auf sich. Er dachte damals nicht anders, als, zusammen mit Peters, Hüttenmann zu werden. Magnus, Dove, Rammelsberg waren seine Lehrer, der Freundeskreis der »Hütte« bot ihm gesellige Anregung.

Die Studien waren schon bis auf ein Semester vollendet, als bei der preußischen Unterrichtsbehörde die Idee auftauchte, eine staatliche Schule zur Ausbildung von Technikern auf dem Gebiete der Druckerei und Färberei zu errichten. Aber erst mußte man Lehrer haben. Ob Caro sich nicht hierfür interessiere? Ein im oberen Stock des Instituts tätiger Fachmann führte Caro die Türkischrotfärberei vor; es wurde gebeizt, gekuhkotet, in der bekannten umständlichen Weise weiter gearbeitet, aviviert. Caro griff bei dieser Arbeit mit vollen Händen zu und erklärte sich bereit, sich in dem neuen Fach auszubilden. Erst aber mußte für diesen Zweck eine Stelle in der Praxis gefunden werden. Lange suchte man vergeblich, als Caros Vater den jungen Troost (Kattendruckerei von C. und F. Troost, Mülheim a. d. Ruhr) kennen lernte. Es ergab sich die Möglichkeit zu einer Anstellung, aber unter äußerst drückenden Bedingungen, welche dann durch die Erklärung von Magnus, Caro werde gewissermaßen nur im Urlaub abgegeben, gemildert wurden. Auf Rat Druckenmüllers, der ihm ein vorzügliches Zeugnis ausstellte, ging er auf sie ein.

So kam Caro im April 1855 nach Mülheim in die Troostsche Fabrik. Die Anstellung war eine sehr bescheidene; er schlief in einer kleinen, ungeheizten Dachkammer. Zutritt zur Druckerei erhielt er

<sup>1)</sup> unterstützt durch ein Stipendium aus der Seydlitzschen Stiftung.

nicht. In dieser schaltete als unumschränkter Herrscher ein elsässischer Colorist, Achille Steinbach, mit einem Stabe gleichfalls elsässischer Arbeiter, der mit großer Verachtung auf die Deutschen herabsah und sich im Bewußtsein seiner Unentbehrlichkeit wie ein Fürst fühlte. Seine Verfahren und Rezepte hielt er auf das peinlichste geheim, auch die Fabrikleiter erhielten davon keine Kenntnis. Caro wurde daher außerhalb der Druckerei mit allerlei, hauptsächlich analytischen Arbeiten beschäftigt, z. B. mit einer Untersuchung der verschiedenen Krapparten. Die Prüfung derselben war damals höchst empirisch, man versuchte mit den Zähnen, ob viel Sand darin, spuckte aus, um zu sehen, ob der Speichel wenig oder stärker gefärbt, und breitete die Proben in einer ganz bestimmten Weise mit einem Spatel auf steinerner Unterlage aus zwecks Bestimmung der Hygroskopizität. Caro führte eine rationellere Prüfung ein. Auch wurden die Fasern genauer nach ihrer Qualität gesondert, die Verwendungen des Chlors, der Schwefelsäure auf eine wissenschaftliche Grundlage gestellt usw. Da kam der Winter. Man hatte in der kalten Jahreszeit seither stets die Misere erlebt<sup>1)</sup>, daß ein Zeitpunkt eintrat, zu welchem man nicht mehr das richtige Krapprot, sondern minderwertige braune Färbungen erhielt; die Stoffe wurden dann zu billigem Preise an die vor der Fabrik wartenden Leute losgeschlagen. So war es auch wieder im Februar 1856. Caro vermutete alsbald, daß zufolge der Kälte beim Verhängen der Stoffe keine genügende Einwirkung feuchter Wärme stattgefunden habe. Er wußte sich vom arbeitenden Mädchen drei Abschnitte Zeug zu verschaffen, richtete insgeheim einen Raum her und behandelte den Stoff mit möglichst heißer feuchter Luft; dann wurde dieser gestempelt und kehrte, mit dem übrigen Teil heimlich wieder vernäht, in die Fabrikation zurück. Es begann die Fertigstellung in Gegenwart der Fabrikleiter, zu deren äußerster Überraschung wiederholt zwischen minderwertig gefärbten Partien ein sattes lebhaftes Rot erschien. Caro wurde als Urheber der Verbesserung erkannt und bekam damit den Schlüssel zur Entwicklung seiner Stellung in die Hand. Alsbald erging der Auftrag zur Errichtung einer Dampfkammer, einer Vorläuferin des späteren Mather-Platt, nach Caros Angaben<sup>2)</sup>. Der Erfolg war ausgezeichnet. Steinbach erklärte sich nunmehr bereit, Caro gegen eine Summe von 800 Talern, welche ratenweise von dessen — nur etwa halb so großem — Gehalt abgezogen werden sollten, in die Geheimnisse der Druckerei einzuführen und auch der Fabrikleitung eine Abschrift der Druckrezepte

<sup>1)</sup> Verf. folgt bei dieser Schilderung der Erzählung Caros.

<sup>2)</sup> In Mülhausen i. E. sind nach R. Bohns Mitteilung solche Erfahrungen schon früher gemacht worden.

zugänglich zu machen. Nun begann eine Zeit strengster Arbeit. Caro hatte keinen bequemen Vorgesetzten, da dieser sich jetzt gute Tage machte. Das Hauptgeheimnis aller Rezepte, deren Bereitung sich oft über den ganzen Tag erstreckte, war, zu keiner Zeit irgend etwas zu vergessen. Aber Caro erhielt nunmehr eine gründliche coloristische Durchbildung, was für sein späteres Leben von entscheidender Bedeutung war.

Im März 1857 wurde Caro auf eine Studienreise nach England geschickt und besuchte nach Instruktionen von Hrn. Max Troost eine große Anzahl von Druckereien und Färbereien, deren Tore sich ihm anstandslos öffneten. Insbesondere sah er hier John Dale und Roberts (s. u.), die er beide schon 1855 kennen gelernt hatte, als sie ihre jungen Söhne (in Begleitung von Koepf) zur Ausbildung nach Deutschland brachten. Nach Caros Rückkehr wurde der Bau einer größeren Fabrik und die Umwandlung in eine Aktiengesellschaft (Luisenthaler A.-G. für Druckerei, Weberei und Spinnerei, Mülheim a. Ruhr) beschlossen. Inzwischen leistete Caro 1857/58 seinen Militärdienst im Kgl. preuß. Garde-Reserve-Inf.-Regt. zu Berlin ab. Seine freien Stunden verbrachte er im gastlichen Hause und im Laboratorium von Jacques Meyer, dem Besitzer der Kattunfärberei und -druckerei von Breslauer & Meyer, dem Vater von Richard und dem damals 9 Jahre alten Viktor Meyer. Schon hier war seine Gesundheit nicht die beste, so daß er nach zehnmönatlicher Dienstzeit entlassen wurde.

Nach Mülheim zurückkehrend, fand er nicht ganz die erwarteten Verhältnisse vor. Steinbach, der ursprünglich nur mehr ein Jahr hatte bleiben wollen, um dann Caro das Feld zu überlassen, hatte seine Absicht geändert und sich verheiratet. So reifte in Caro der Plan, die dortige Stellung zu verlassen, zumal da das coloristische Fach ihn nicht besonders befriedigte. »In diesem«, so sagte er gelegentlich, »war es damals außerordentlich schwer, etwas hervorragend Neues zu ersinnen. Die Natur lieferte ausschließlich die schon von alters her bekannten Farbstoffe, und ihre Anwendung war durch von Vater auf den Sohn überlieferte Rezepte empirisch festgestellt.« Die frühere Absicht, als Lehrer sich an der geplanten Färbereischule zu betätigen, wurde aufgegeben; anscheinend ist überhaupt dieser Plan der Unterrichtsbehörde wieder fallen gelassen worden. Ein anderes Trachten bemächtigte sich des jungen Coloristen. Der erste synthetisch dargestellte Anilinfarbstoff war in Erscheinung getreten. William Henry Perkin hatte 1856 in Hofmanns Laboratorium das Mauvein aufgefunden, bald darauf in seiner Fabrik zu Greenford Green die fabrikatorische Darstellung begonnen und es Ende 1857 als Tyrian purple zu hohem Preise (etwa dem damaligen des Platins) in den Handel gebracht.

Es erregte wegen seiner Schönheit allgemeines Erstaunen. Auch nach Deutschland kam es 1859, nachdem Rud. Knosp in Stuttgart durch Vertrag mit Perkin vom 1. Januar 1859 sich das alleinige Verkaufsrecht für »Deutschland, Preußen, Österreich« und gewisse andere Länder auf sieben Jahre gesichert hatte. In dieses »neue Wunderland« einzutreten, an seinen Erfolgen teilzunehmen, dahin ging Caros Sinn.

Im November 1859 siedelte er nach England über, um dort sein Glück zu versuchen. Zunächst galt es, eine Stellung zu finden. Dies war nicht so einfach. Er hatte zwar im Lande reiche Verwandte, z. B. in Manchester, dem Zentrum der Baumwollindustrie, Hrn. Behrens, von der Firma Louis Behrens and Sons, einen angesehenen Kaufmann. Von diesen wollte er aber nicht abhängen, sich vielmehr selbst eine Stellung schaffen. Seine Bemühungen waren anfänglich vergeblich; seine Verhältnisse wurden zusehends ungünstiger. Da gelang es ihm, auf Grund eines Einführungsschreibens von Gustav Magnus an Dr. Edward Schunck<sup>1)</sup>, den er schon 1857 kennen gelernt hatte, durch dessen Vermittlung eine Anstellung bei John Dale, dem Mitinhaber der Cornbrook Chemical Works von Roberts und Dale in Manchester, zu erhalten. Es war dies eine 1852 gegründete<sup>2)</sup> angesehen Fabrik, welche damals u. a. Farbhölzextrakte<sup>3)</sup>, British Gum, Holzgeist, Mineralfarben, Oxalsäure und, nach einem 1853 gefundenen Verfahren, Natriumnitrit darstellte<sup>4)</sup>. Aber nicht in der Firma fand Caro Beschäftigung, er mußte sich damit begnügen, als analytischer Hilfsarbeiter von John Dale — eines self made man von hervorragender Befähigung als Fabrikant — privatim gegen ein sehr bescheidenes Wochenhonorar (anfänglich 1½ £) angestellt zu werden. Er sollte an einer wissenschaftlichen Arbeit Dales über Analysenmethoden mit-helfen. Caro ging eifrig an die Erfüllung seiner Pflichten. Zugleich aber hing sein Blick magisch gebannt an den aufblitzenden Strahlen der neu entdeckten Anilinfarben. »Eine neue Welt war erschlossen,

---

<sup>1)</sup> Edward Schunck, geboren am 16. August 1820 in Manchester, studierte in Gießen und lebte während der größten Zeit seines Lebens als Privatmann in Kersall bei Manchester. 1882—1885 war er Vizepräsident der Chemical Society. Er arbeitete außer auf dem Alizaringebiet über manche Pflanzenfarbstoffe und erkannte als erster 1879 den Indigocharakter des Purpurs der Alten.

<sup>2)</sup> Vergl. J. Soc. Ch. Ind. 1889, 528.

<sup>3)</sup> Vergl. Dale, E. P. 766/60.

<sup>4)</sup> Auch mit Versuchen zur Bereitung von Schießpulver unter Verwendung von Natrium- statt Kaliumnitrat finden wir die Firma im Jahre 1862 (E. P. 139 v. 18. I.) beschäftigt.

voll märchenhaften Reizes. Für den einen ein Goldland, für den anderen ein aussichtsreiches Forschungsgebiet. Alles eilte dahin, mit unwiderstehlicher Kraft getrieben, der Fabrikant, der Gelehrte, der Kaufmann, der Abenteurer<sup>1)</sup>. Die Schönheit, die Echtheit, der durchschlagende Erfolg der ersten Anilinfarben wirkte zündend.« Dem Mauvein war das Fuchsin gefolgt, dessen technische Darstellung Emanuel Verguin, dessen Fabrikation Renard Frères in Lyon gelungen war<sup>2)</sup>. Der Erfolg dieses Farbstoffes mit seinem »verführerischen Glanz« war noch viel größer als der des Mauveins. Allgemein wurde das Suchen nach anderen Darstellungsmethoden. »Das Goldfieber tritt ein, jeder ist Erfinder, jeder träumt von Ehren und Schätzen.« So auch Caro. Das Anilin bereitet er sich, wie damals noch geboten, aus Indigo, der anlässlich ihm übertragener analytischer Arbeiten in seine Hand gelangt. Aber er schlägt seinen eigenen Weg ein. Als Colorist war er gewohnt, Farbstoffe auf der Faser zu erzeugen. So versuchte er die Anwendung des Anilins auf der Faser, indem er es mit dem ihm von der Oxydation von Catechufarben geläufigen basischen Kupferchlorid behandelt. Das Resultat war ein Schwarz, das bald vergrünete, sich indes durch Nachbehandlung z. B. mit Chromat unvergrünbar machen ließ: das Anilinschwarz. Die Reaktion wurde aber nicht verfolgt, denn mittlerweile hatte er — Januar 1860 — auch im Reagensglase Anilin mit Kupferchlorid behandelt und die Bildung eines purpurnen Farbstoffs außer dem Schwarz festgestellt: eine neue Bildungsweise für das Mauvein Perkins war gefunden! Natürlich wurde alsbald auf die fabrikatorische Darstellung dieses Farbstoffs hingearbeitet, und so blieb es Lightfoot<sup>3)</sup> vorbehalten, das Anilinschwarz später (1863)<sup>4)</sup> technisch zu erschließen. Es gelang Caro zugleich, eine bessere Isolierungsmethode des Mauveins zu finden, als Perkin damals anwandte (der Rohfarbstoff wurde mit Holzöl enthaltendem denaturierten Spiritus statt mit Benzol im Druckkessel extrahiert). Das englische Patent<sup>5)</sup>, von Dale und Caro eingereicht, trug das Datum des 26. Mai 1860. Es enthielt ferner eine Beschreibung der Darstellung von Anilinrot aus salzsaurem Anilin mittels wasserfreier Metallnitrate (Bleinitrat) und

1) Caros Vortrag vor der D. Ch. Ges. zu Berlin, 1891, Sonderabdruck Seite 75.

2) Engl. Patent 921 vom 12. April 1859, gesiegelt Oktober 1859.

3) Nach Caros Erzählung hat Lightfoot ihm eine Abstandssumme geboten, die er aber nicht angenommen habe.

4) Engl. Patent 151 vom 17. Januar.

5) Nr. 1307/60.

wasserfreier Phosphorsäure, wodurch sich aber wenig wertvolle und zu teure Produkte ergaben.

Zufolge der Auffindung dieser technisch bedeutsamen Darstellung des Mauveins vollzog sich eine durchgreifende Wandlung in Caros äußeren Verhältnissen. Er sah sich mit einem Schlage als dritten Partner in die zur Darstellung von Anilinfarbstoffen abgezweigte Firma: Roberts, Dale & Co. aufgenommen. Seine coloristischen Kenntnisse ermöglichten ihm die richtige und vorteilhafte Verwendung der neuen Anilinfarben; alle Zweige der Färberei begannen sich völlig umzugestalten; in Caros Laboratorium suchte bald mancher englische Drucker und Färber Rat. Der Bau der Mauvein-Fabrik wurde begonnen. Aber wie für Perkin, so waren auch für Roberts, Dale & Co. die zu überwindenden Schwierigkeiten überaus große. Um die Brücke von den Laboratoriumsmethoden zur technischen Ausführung zu schlagen, mußte zunächst die Darstellung des Anilins aus Benzol technisch ausgearbeitet werden, und da der jungen Industrie so gut wie alle heutigen Hilfsmittel und Hilfskräfte fehlten, so mußte man sein eigener Ingenieur und Betriebsführer sein. »Alles, was der heutigen Generation als selbstverständlich gilt und nur noch ein schnell vorübergehendes Interesse gewährt, ich habe es entstehen sehen<sup>1)</sup>. Sehr treffend hat Perkin selbst in seiner Hofmann Memorial Lecture die Verhältnisse geschildert. Jedoch schon 1862 hatten auch Roberts, Dale & Co. den Farbstoff in den Handel gebracht<sup>2)</sup>, und er prangte auf der Londoner Weltausstellung neben dem Tyrian Purple Perkins, der wundervollen Magenta Crown von Simpson, Maule & Nicholson und den prächtigen neuen violetten, blauen, gelben und grünen Farbstoffen, welche diese Firma, ferner Renard Frères & Frank u. A. eben erschlossen hatten. Auch neuerfundene Verfahren zur Befestigung der Farben auf der Faser wurden dort vorgeführt, insbesondere die von Nath. Lloyd und John Gallimore Dale (Sohn von John Dale) Jahrs zuvor aufgefundene — zuerst bei S. Schwabe & Co., Manchester, 1862 technisch durchgeführte — Fixierung des Mauve auf der Baumwollfaser mittels Brechweinstein und Tannin<sup>3)</sup>, welche das — auf die Anwendung von Bleiacetat und Soda gegründete — Verfahren Perkins<sup>4)</sup> weit übertraf. Roberts & Dale waren die ersten Produzenten des erforderlichen Tannins und Brechweinsteins.

<sup>1)</sup> Rede bei seinem 70. Geburtstag.

<sup>2)</sup> 1863 wurde zuerst ein unlöslicher »Mauve-Lack« an Thos. de la Rue geliefert für den Druck der englischen Six-pence-Briefmarken.

<sup>3)</sup> Über die gleichzeitige Auffindung dieses Verfahrens durch Thomas Brooks vergl. *Bullet. de la Soc. Industr. de Mulhouse*, Jahrg. 1880 [2], 18, 75, 89, 106.

<sup>4)</sup> Engl. Patent 1257/59.

Sah sich so Caro plötzlich unter die Reihe der erfolgreichen Fabrikanten und in sehr günstige äußere Verhältnisse versetzt, so empfand er doch, mehr oder weniger Autodidakt auf dem neuen Gebiet, die dringende Notwendigkeit, chemische Studien nachzuholen; bis tief in die Nacht hinein lag er ihnen ob. Nun kam seine von Deutschland mitgebrachte, erst wissenschaftliche Schulung zur Geltung; sie erfüllte ihn zugleich mit tiefem Verlangen nach näherer theoretischer Erkenntnis des neuen Farbstoffgebiets. Sein beweglicher Geist entzündete sich in Bewunderung an der ersten Publikation von A. W. Hofmann über Rosanilin<sup>1)</sup>. Die im November des gleichen Jahres erfolgende persönliche Berührung mit dem genannten, am Royal College of Chemistry wirkenden Träger deutscher Wissenschaftlichkeit erhöhte seine Begeisterung. Unermüdlich wird nunmehr gearbeitet, werden mit heißem Interesse die weiteren Mitteilungen aus Hofmanns Laboratorium, die Arbeiten der näheren Fachgenossen verfolgt. Aus Rosanilin und Acrolein, aus Mauve und Anilin werden von Caro und Dale<sup>2)</sup> neue Produkte gewonnen.

In A. W. Hofmanns Laboratorium war um jene Zeit auch Peter Griess tätig, der, von Kolbe empfohlen, im Dezember 1858 als Assistent eingetreten war. Wir wissen aus Hofmanns warmherzigem Nachruf, daß Griess schon in Marburg auf Kolbes Veranlassung die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Amido-benzoesäure (Bildung der heutigen Diazoamidobenzoesäure) studiert hatte und anlässlich einer furchtbaren, bei einer Elementaranalyse erfolgten Explosion dazu übergegangen war, die Reaktion der salpetrigen Säure an einfacheren Amidoverbindungen (Amido-nitro- und Amido-dinitro-phenol) weiter zu verfolgen: sie erschien als Ersatz von drei Wasserstoffatomen durch ein Stickstoffatom<sup>3)</sup>. Die Arbeit war in London fortgesetzt, u. a. waren Anilin, Bromanilin und Nitranilin, dann Naphthylamin und Benzidin in die Untersuchung einbezogen worden<sup>4)</sup>. Das Studium der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Amidoverbindungen war für Griess »Erholung« und Lebensluft; bekanntlich hat es ihn später — er wurde Anfang 1862 von Hofmanns Freund Dr. Heinrich Böttinger<sup>5)</sup> als Chemiker in die große Brauerei der HHrn. Allsopp and Sons in Burton on Trent berufen — zu seinen glänzenden Arbeiten über Diazoverbindungen geführt.

<sup>1)</sup> 6. März 1862 in den Proc. Roy. Soc. 12, S. 2.

<sup>2)</sup> Engl. Patent 192/63.

<sup>3)</sup> A. 106, 123 [1858].

<sup>4)</sup> Proc. Ch. S. 10, 309, 591; 11, 263, 266; vergl. 9, 594, [1858]; weiter 12, 418.

<sup>5)</sup> Vater des Geheimen Regierungsrates Dr. von Böttinger in Elberfeld.

Caro hatte noch 1862 in Hofmanns Laboratorium — außer Dr. C. A. Martius (dem heutigen Nestor der Farbenchemie, damals gleichfalls Hofmanns Assistent) — Grieb kennen gelernt; auch er begann sich nun mit den Reaktionen der salpetrigen Säure näher zu beschäftigen. Bei Roberts, Dale & Co. war — wie schon 1861 (»in jener Zeit des wildesten empirischen Tastens«) von Mène — aus dieser Säure und Anilin ein intensiv gefärbtes Reaktionsprodukt, das heutige Amidoazobenzol, erhalten worden. Zur Verwendung als gelber Farbstoff erwies es sich ungeeignet, weil es von der Faser absublimierte. Hingegen erhielt Caro überraschenderweise daraus 1863 durch Erhitzen mit salzsaurem Anilin das Indulin<sup>1)</sup>), jenen wichtigen, beständigen, blauen, spritlöslichen Farbstoff, der in seinen teils blauen (Indulin), teils mehr schwärzlichen Varietäten (Nigrosin) für Spritlacke und Firnisse, von 1867 ab<sup>1)</sup> zur Darstellung von wasserlöslichen, zum Färben der Wolle in dunklen Nuancen dienenden Sulfosäuren (Echtblau, Nigrosin wasserlöslich), und wieder später, in Acetin gelöst<sup>4)</sup>, für Blaudruck, ferner zum Färben von Leder usw. ausge dehnte Verwendung gefunden hat.

Eine kurz zuvor erschienene Publikation von Perkin and Sons<sup>5)</sup> betr. Darstellung des heutigen Amidoazonaphthalins gab Fingerzeige zu einer rationellen Darstellung des Amidoazobenzols, welche im englischen Patent von Dale und Caro<sup>2)</sup> gleich mit beschrieben wird. Das aus Anilin und salpetriger Säure intermediär entstehende heutige Diazoamidobenzol wird auch schon als »gelber Körper« mit den richtigen Eigenschaften gekennzeichnet, und endlich enthält das Patent noch die Mitteilung, daß *m*-Phenylendiamin durch salpetrige Säure in einen braunen, wasserlöslichen Farbstoff übergeht. Diese Beobachtung stammte von Martius, der gegen August 1863 als Chemiker in die Fabrik von Roberts, Dale & Co. eingetreten war. Erfüllt von Hofmannschem Geist, mit den seitherigen Arbeiten von Grieb durch persönlich-freundschaftlichen Verkehr vertraut, ein Augenzeuge der Geburt des *m*-Phenylendiamins, wurde er mit der Aufgabe betraut, Anilin fabrikatorisch darzustellen, die Indulinbildung

<sup>1)</sup> In Publikationen aus dem Jahr 1879 (Chem. N. 39, 270; 40, 3) gibt Justus Wolff an, im Jahre 1863 Nigrosin aus Nitrobenzol, Anilin und Zinnchlorür dargestellt zu haben; nähere Anhaltspunkte hierfür hat Verf. nicht gefunden; ein engl. Patent Nr. 44 von Wolff datiert v. 4. Jan. 1876.

<sup>2)</sup> Dale & Caro, engl. Patent Nr. 3307 v. 31. Dezember 1863.

<sup>3)</sup> Coupier, 1867, F. P. 77854.

<sup>4)</sup> Acetinblau, C. Schraube (B. A. S. F.), D. R. P. 37064 vom 26. Februar 1886.

<sup>5)</sup> Engl. Patent (1863) Nr. 859 vom 4. April.

technisch zu gestalten (es erschien dann noch 1864 im Handel) und die von Hofmann neu entdeckten aromatischen Basen auf ihr Verhalten zu salpetriger Säure zu prüfen. Die Untersuchung des »gelben Körpers« ergibt die Identität mit dem Grießschen Diazoamidobenzol, diejenige des soeben durch Nicholson in den Handel gebrachten »Aniline Yellow« die Übereinstimmung mit dem erwähnten Produkte Mènes, dem heutigen »Amidoazobenzol«<sup>1)</sup>. Die wissenschaftlichen Ergebnisse dieser Untersuchung über das »Amidodiphenylimid« werden später gemeinsam mit Grieß<sup>2)</sup> veröffentlicht. Als bald wird auch das *m*-Phenylendiamin in den Kreis der Untersuchung gezogen und, dem schon von Hofmann gehegten Plane entsprechend, mit salpetriger Säure behandelt. Es resultiert, wie erwähnt, ein brauner, wasserlöslicher, zum Färben von Wolle geeigneter Farbstoff: das Manchester-(Bismarck-)Braun. Martius, dann Caro (1864/65) gehen an die Aufgabe der technischen Darstellung des Farbstoffes und hierfür zunächst derjenigen des *m*-Phenylendiamins. Zur Reduktion von Dinitrobenzol nimmt Caro Zinn und Salzsäure (Roussin, 1861). Selbstredend wird das in Lösung gegangene Zinn nicht mit Schwefelwasserstoff, sondern mit Zink ausgefällt und wiedergewonnen. 1865 wurde das Manchester-Braun als Baumwollfarbstoff dem Markt übergeben und fand lange Zeit in der Baumwollfärberei und Druckerei, auch in der Färberei von Leder und Jute eine überaus ausgedehnte Anwendung, die es z. T. auch heute noch hat. Die wissenschaftliche Charakterisierung seines Hauptbestandteils<sup>3)</sup>, des Triamidoazobenzols, erfolgte bald nachher durch Caro und Grieß<sup>4)</sup>.

In das Jahr 1864 fällt ferner die Auffindung einer technischen Darstellung des Dinitronaphthols, fast gleichzeitig durch Martius und Caro. Dies Produkt hatte die für die damalige Zeit wertvolle Eigenschaft, Seide und Wolle aus saurem Bade gelb zu färben, und kam als Manchester-Gelb<sup>5)</sup>, in Deutschland später auch unter dem Namen Martius-Gelb, in den Handel. Als Ausgangsmaterial diente  $\alpha$ -Naphthylamin an Stelle des vorher von einer schweizerischen Fabrik benutzten, aber ganz ungenügende Ausbeuten gebenden Naph-

<sup>1)</sup> Kekulé, Z. 1866, 689; Lehrbuch II, 697.

<sup>2)</sup> Martius u. Grieß, Z. [n. F.] 2, 132 [1866]; Berl. Akad. B. 1865, 633.

<sup>3)</sup> Die Anwesenheit des Chlorzinks in den Laugen gibt die Veranlassung zur überwiegenden Bildung von Triamidoazobenzol statt der unter anderen Bedingungen hauptsächlich entstehenden komplizierten Disazofarbstoffe.

<sup>4)</sup> Z. [n. F.] 3, 278 [1867].

<sup>5)</sup> Engl. Patent 2785 vom 9. November 1864, von Dale, Caro und Martius entnommen.

thalins.  $\alpha$ -Naphthylamin wurde von Martius diazotiert, die Diazoverbindung mit Salpetersäure erhitzt.

Mit diesen Arbeiten war ein wissenschaftliches Studium der Bestimmungsmethoden der verwendeten Amine verbunden; Caros titrimetrische Bestimmung der primären Arylamine mittels salpetriger Säure stammt aus diesen Tagen<sup>1)</sup>.

Während ferner bei Roberts, Dale & Co. durch Leonhardt auf Grund seiner Erfahrungen in der Jordanschen Fabrik (s. S. 2010) in Berlin und seiner Arbeiten in Baeyers Laboratorium die Fuchsin- und Anilinblau-Fabrikation<sup>2)</sup> unter Verwendung der nach ihm (L.) benannten Druckfilter und Druckauskochgefäße eingerichtet wird, wendet sich Caro zugleich dem wissenschaftlichen Studium des Rosanilins und der Rosolsäure zu, wie ein Vortrag auf der British Association in Bath (1864) zeigt. Er vereinigt sich mit Wanklyn, damals Professor der Chemie an der London Institution, zu näherem Studium der Einwirkung von salpetriger Säure auf Rosanilin. Anknüpfend an Hofmanns Beobachtung einer explosiven Verbindung aus Rosanilin, salpetriger Säure und Platinchlorid, an eine weitere Beobachtung von Paraf, daß die Rosanilinsalze mit salpetriger Säure anscheinend in Rosolsäure überführbar seien, wird die Diazoverbindung des Rosanilins gewonnen und zunächst mittels der erwähnten Titriermethode festgestellt, daß hierbei 3 Moleküle salpetriger Säure gebunden werden. Sodann wird durch Erhitzen dieser Verbindung mit Wasser, unter Entwicklung von 6 Äquivalenten Stickstoff, welche volumetrisch bestimmt werden, eine Verbindung erhalten, welche tatsächlich mit der Rosolsäure von Kolbe und Schmidt (aus Phenol + Oxalsäure + Schwefelsäure) in allen wesentlichen Eigenschaften übereinstimmt. Die Publikation erfolgte am 21. Juli 1866<sup>3)</sup>. Die Formel der Rosolsäure wird zu  $C_{20}H_{16}O_3$  festgestellt.

Nach Monatsfrist schon (August 1866) macht Caro, nunmehr unter seinem alleinigen Namen, weitere Mitteilungen<sup>4)</sup>. Nach der gleichen, streng wissenschaftlichen Methode, welche die klassischen Untersuchungen Hofmanns über die Bildung des Anilinrots<sup>5)</sup> charakterisierte, untersucht Caro die Bedingungen, an welche sich die

<sup>1)</sup> Vergl. Fehlings Handwörterbuch, Artikel Induline, S. 793.

<sup>2)</sup> Es handelte sich um fein verteiltes Anilinblau zum Zweck der Färberei. Das Anilinblau (Sulfosäure) selbst war ihnen durch die Patente von Simpson, Maule und Nicholson verschlossen.

<sup>3)</sup> P. Ch. S. 15, 210 und Chem. N. 14, 37 [1866].

<sup>4)</sup> Phil. Mag. [4] 32, 126.

<sup>5)</sup> Vergl. zumal dessen denkwürdige Arbeiten P. Ch. S. 13, 6, 9 [1863]; 13, 490 [1864]; vergl. a. Z. 2, 511, 563 [1866]; 3, 278 [1867].

Bildung der Rosolsäure aus Phenol knüpft. Weder reines Phenol noch reines Kresol (das er sich aus »Toluidin« (*p*) durch Diazotieren und Umkochen bereitet) geben mit Schwefelsäure Rosolsäure, wohl aber gibt sie ein Gemisch beider, und andererseits auch reines Phenol, wenn man bei der Darstellung Oxalsäure mit verwendet. Caro schließt hieraus, daß Rosolsäure wie Rosanilin »aromatischen und Fettkohlenstoff« enthalten, und daß deshalb bei der Bildung beider eine Phenylverbindung und ein Fettkörper (ein »Methyl« enthaltender Körper, oder Jodoform, Oxalsäure und dergleichen) anwesend sein müssen.

»Da die arsenige Säure und die anderen, mit dem Anilin und Phenol die Farben erzeugenden Körper auf Benzol, Ammoniak und Wasser nicht einwirken, so scheint es, als ob sie den Atomkomplex von Amidobenzol und Hydroxybenzol unverändert lassen, und daß ihre Wirkung einzig in der Wegnahme von Wasserstoff aus dem Methyl des Toluidins und Kresols besteht, wodurch die Atomigkeit des Restes zunimmt und eine Vereinigung von drei Phenylmolekülen bewirkt wird.«

»Die Überführbarkeit von Rosanilin in Rosolsäure, analog derjenigen von Anilin in Phenol, zeigt die Existenz eines »common hydrocarbon skeleton« in beiden Verbindungen an«.

Man sieht, wie nahe Caro hier schon der 12 Jahre später sich erschließenden Erkenntnis der Natur der Rosanilinfarbstoffe war!

Zugleich dokumentiert die vorliegende Publikation, zum ersten Male seitens eines Technikers<sup>1)</sup>, jene enge Wechselwirkung zwischen Wissenschaft und Technik, welche auch Caros spätere Lebensarbeit charakterisiert und die oft mit Recht — auch von ihm selbst — als Hauptursache des Gedeihens der chemischen Industrie und speziell der Teerfarbenchemie Deutschlands gepriesen worden ist.

Das Studium der Diazoverbindungen, das Caro mit Griebß seit 1865 auch in nähere persönliche Berührung brachte, führte ferner zur Auffindung der Diazochromate, z. B. des chromsauren Diazobenzols, deren Darstellung die Forscher am 28. Juli patentierten<sup>2)</sup>. Caro glaubte, entgegen seinem skeptischeren Freund, zunächst an eine technische Verwertbarkeit der Explosionskraft dieser Verbindungen. Da das Produkt nicht versendbar erschien, so trug es Caro auf der Bahnfahrt in der Tasche mit sich nach Woolwich, wo Sir Frederic Abel sich für dessen Untersuchung persönlich interessierte. Die

<sup>1)</sup> Von Nicholson, dem Schüler und Assistenten Hofmanns, darf hier abgesehen werden.

<sup>2)</sup> Engl. Patent 1956/65; vergl. Franz. Patent 73286; Ausz.: Bl. 1867, 270.

schnell abnehmende Wirkungskraft dieser Substanz, verbunden mit der Unberechenbarkeit der Auslösung ihrer explosiven Wirkung — von welcher Caro auf seiner Bahnfahrt, wie er später öfters betont hat, eine keineswegs ausreichende Vorstellung hatte — vereitelte indes eine praktische Verwendung.

Eine weitere Arbeit Caros aus dem Jahre 1866 über blaue und violette Farbstoffe aus diazotierten Rosanilinen und Zinnchlorür usw.<sup>1)</sup> sei hier nur erwähnt.

So sehen wir Caro im Jahre 1866 auf einem Höhepunkt seines Daseins. Sein Leben in Manchester hatte sich sehr angenehm gestaltet. Im engeren Freundeskreis der sonnabendlichen »Deutschen Kneipe« im gastlichen »thatched house«, zu dem Schorlemmer als Präsidium, Martius, Pauli, Mond, Pflughaupt, Reissig, Wuth, Kellner, Friedrich Engels gehörten, war er als heiterer Gesellschafter beliebt; ferner stand er in anregendstem Verkehr mit anderen hochstehenden Fachgenossen, namentlich Roscoe, Lunge, Schunck, Grace Calvert, Hugo Müller. Seine Vermögensverhältnisse entsprachen allen berechtigten Wünschen. Aus englischem Stamm hatte er sich seine Lebensgefährtin Edith Eaton, erkoren. Und doch sehen wir ihn im Oktober 1866 seine Partnership mit Roberts und Dale lösen, bald nach seiner Heirat (31. Oktober 1866) seine Zelte in England (im Dezember) abbrechen.

In erster Linie bewog ihn hierzu seine schwankende Gesundheit, die den Schädlichkeiten des Klimas in Manchester nicht standzuhalten vermochte. Aber es dürften zu seinem Entschlusse noch manche weiteren Gründe mitgewirkt haben.

Zunächst ist mit Sicherheit anzunehmen, daß Caros Berufsarbeiten ihm nicht die erforderliche Zeit für die wissenschaftliche Bewältigung des beispiellos anwachsenden Tatsachen-Materials ließen, welches die neue Industrie erschloß. Während er sich den seine ganze Kraft erfordernden Aufgaben der eigenen Fabrik (Mauvein, Fuchsin, Indulin, Manchesterbraun, Naphtholgelb) gewidmet hatte, waren draußen in der Welt aufgefunden bezw. industriell entwickelt worden das Spritblau<sup>2)</sup>, Chrysanilin (1862), die Rosolsäure, ihre violetten und blauen, durch Ammoniak und Amine entstehenden Umwandlungsprodukte Paeonin und Azulin (1862), Monophenylrosanilin (Reginaviolett, 1862), die prächtigen Methylosaniline Hofmanns (1863), das Anilingrün, Anilin-

<sup>1)</sup> Engl. Patent 2153/66 vom 22. 8. 66, nicht komplettiert; Franz. Patent 72732; Bl. 7, 269 [1867].

<sup>2)</sup> 1861 Girard & de Laire, Engl. Patent 97/61.

schwarz (1863), Magdalarot (1864), Diphenylaminblau (1866). Durch Sulfierung des Anilinblaus (Nicholson 1862) war ein überaus wichtiges lösliches Blau entstanden. Zusehends hatte sich gemehrt die Zahl neu aufgefundener wichtiger Ausgangsmaterialien — wie *m*-Toluylen-diamin (1861), Diphenylamin (Hofmann 1864), *o*-Toluidin (Rosenstiehl 1866) — und Arbeitsmethoden.

Vor allem aber begann die Kekulé'sche Benzoltheorie (1865) »wie ein hell anbrechender Tag den vordem dunklen Pfad der Industrie zu erleuchten und auf gesicherter Bahn, weithin erkennbaren Zielen entgegen, ihren Fortschritt mächtig zu beflügeln.« »Die Technik fühlte, daß sie Schritt halten mußte mit der Bewegung der Wissenschaft, der sie ihren Ursprung verdankte, deren Führer auch die ihrigen geworden waren<sup>1)</sup>.«

Sodann dürfte Caro ein feines Gefühl dafür gehabt haben, daß die Entwicklung der englischen Teerfarbenindustrie ihren Höhepunkt erreicht und vielleicht bereits überschritten hatte. Die englische Patentliteratur des Jahres 1866 enthält zwar zahlreiche Patente zur Darstellung von Soda und dergl., aber die Erfindertätigkeit auf dem Farbstoffgebiet war nur mehr sehr spärlich und ohne Belang. Die von wissenschaftlichem Sinn getragene Arbeitsweise der deutschen Forscher blieb dem englischen Durchschnittstechniker fremd. Die Vereinigung mit französischen Fabrikanten auf einzelnen Gebieten trug keine geistigen Früchte. Der um das englische Fuchsin-Monopol<sup>2)</sup> geführte Kampf hatte 1865 mit dessen Vernichtung geendet. Damit vermochte die jugendliche deutsche Farbstoffindustrie, die sich schon auf der Londoner Ausstellung 1862 bemerkbar gemacht hatte, in England an Boden zu gewinnen.

Ferner war auch seit Mai 1865 das seitherige wissenschaftliche Zentrum der englischen Teerfarbenindustrie verödet, A. W. Hofmann nach Deutschland zurückgekehrt. Martius war seinem einstigen Lehrer gefolgt<sup>3)</sup>.

So entschloß sich Caro also zur Rückkehr nach dem Vaterland. Die Fahrt sollte ursprünglich nach dem Süden, nach Palermo gehen; aber ein schöner Februartag bei der Durchreise durch Heidelberg ließ ihm das dortige Klima als genügend günstig erscheinen, und die gastlichen Mauern der Heimat der alten Ruperto Carola nahmen den Forscher und seine Familie auf. Er richtete sich ein kleines Privat-

<sup>1)</sup> Caro, Vortrag.

<sup>2)</sup> Medlock, Engl. Patent 126/60.

<sup>3)</sup> 1867 kehrte auch Leonhardt nach Deutschland zurück und richtete zunächst bei Meister, Lucius & Brüning in Höchst, dann bei Cassella als dessen Associé die Fuchsinfabrikation ein.

laboratorium ein, arbeitete zugleich im Bunsenschen Laboratorium und griff dabei auf seine Rosolsäure-Untersuchungen zurück. Hier fand er anregende Beziehungen, unter anderem erneuerte er (»um ihn auf ewig in sein Herz zu schließen«) die Bekanntschaft mit dem von jugendlicher Tatkraft und Lebensfreude erfüllten Viktor Meyer, der nach seiner Promotion (am 13. Mai 1867), noch ein Jahr Assistent Bunsens blieb.

Caro war aber zu sehr Erfinder und Fabrikant, als daß er sich dauernd mit rein wissenschaftlichen Arbeiten hätte zufrieden geben können. Dazu kam, daß sich in unmittelbarer Nähe Heidelbergs, in Mannheim und Ludwigshafen, rasch eine ansehnliche chemische Industrie entwickelt hatte. Friedrich Engelhorn, vorher Leiter der »Badischen Gesellschaft für Gasbeleuchtung«, und Dr. Carl Clemm (früher Betriebsleiter in der chemischen Fabrik seines Onkels Clemm-Lennig zu Mannheim) hatten, angelockt durch die Kunde von den märchenhaften Erfolgen der neuen Anilinfarben, unter Mitwirkung des Gasunternehmers F. Sonntag und des Kaufmanns Otto Dyckerhoff am 8. Juni 1861 die offene Handelsgesellschaft »Chemische Fabrik Dyckerhoff, Clemm & Co.« in Mannheim gegründet. Clemm-Lennig war mit John Dale nahe befreundet, und auf seine Einladung (1860) hatte Caro von Manchester aus schon 1862 die Mannheimer Fabrik besucht, um namentlich deren Methode der Kupfervitriol-Darstellung aus Schwefelkupfer zwecks Nutzbarmachung in der Mauveinfabrik kennen zu lernen. Bei dieser Gelegenheit war er von Clemm-Lennig in die neue Anilinfabrik seines Neffen Carl Clemm geführt und auch mit Engelhorn bekannt gemacht worden. Hieraus hatten sich schon von 1863 ab geschäftliche Beziehungen und ein gewisser gegenseitiger Austausch von Erfahrungen und Anregungen (speziell mit Carl Clemms Bruder Aug. Clemm, s. u.) entwickelt. Die junge Mannheimer Fabrik, seit 1863, nach Austritt von Dyckerhoff und Eintritt von August Clemm: »Sonntag, Engelhorn & Clemm«, war gewachsen und gediehen. Hatten die ersten deutschen Anilinfabriken anfänglich eine »freud- und gewinnlose Nachahmungsindustrie« dargestellt, so hatte der harte Konkurrenzkampf auf dem beschränkten deutschen Absatzgebiete sie doch gelehrt, »gründlich und gewissenhaft« zu arbeiten, »rationell und nach kaufmännischen Grundsätzen die Fabrikations- und Verkaufsbetriebe zu leiten und rastlos zu verbessern.« Die Wissenschaft war die treue Stütze bei dieser Arbeit; durch die jahrzehntelange, nicht auf Gewinn, sondern auf ideelle Ziele gerichtete Forschertätigkeit der deutschen Chemiker war ein reiches Material an Wissen angesammelt, das nun der jungen Industrie wirksamste Hilfe leisten konnte. Als daher die Schranken

ausländischer Monopole<sup>1)</sup> fielen, stand sie bereits in sich stärker gefestigt da als die durch jene Monopole allzu sorglos gewordenen fremden Werke, und die Wagschale des Erfolges neigte sich zugunsten Deutschlands. Die Leiter des jungen Mannheimer Unternehmens hatten die Notwendigkeit einer Vereinigung der Anilinfarben- mit der chemischen Großindustrie (Schwefelsäure, Soda, Salpetersäure, Arsensäure) erkannt. Am 10. Mai 1865 war die Konstituierung der »Badischen Anilin- und Soda-Fabrik« erfolgt, aber da sich auf Mannheimer Boden Gegen- und Unterströmungen geltend machten, so wurde sie auf der gegenüberliegenden (Ludwigshafener) Rheinseite erbaut. Die Gründung der Fabrik war in eine glückliche Zeit gefallen, kühner Unternehmungsggeist erfüllte ihre Leiter, das deutsche Kapital begann Mut zu kraftvollerer Beteiligung zu fassen. Man kann sich lebhaft vorstellen, wie erwünscht ihnen die sich bietende Gelegenheit erscheinen mußte, einen so erfahrenen und erfolgreichen englischen Industriellen wie Caro für sich zu gewinnen. War doch in der — von Dr. August Clemm geleiteten — Farbenabteilung bis gegen Ende 1868 noch kein wissenschaftlicher Chemiker tätig, noch kein Forschungslaboratorium vorhanden! Andererseits mußte es Caro locken, die Verbindung mit der bereits »in ihrer Art bedeutendsten chemischen Fabrik Deutschlands, selbst des Kontinents«<sup>2)</sup> enger zu knüpfen. Er gibt Auskunft und Ratschläge, liefert z. B. Angaben zur Einrichtung der Vesuvini-Fabrikation, und schließlich wird er von Engelhorn für das Unternehmen als mitleitender technischer Direktor gewonnen.

Der Eintritt erfolgte am 1. November 1868. Gleich Caros erstes Tätigkeitsjahr, in das auch der Eintritt von C. Glaser und H. Brunck (Herbst 1869) fällt, wurde für die Fabrik von epochaler Bedeutung. Graebe<sup>3)</sup> und Liebermann, die Ende 1868 die Synthese des Alizarins aus Anthracen über das Dibrom-anthrachinon aufgefunden hatten<sup>4)</sup>, setzten sich Ende April 1869 mit der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik behufs technischer Verwertung der bedeutsamen Reaktion in Verbindung. Die Aufgabe war keineswegs leicht. Das Ausgangsmaterial, das Anthracen, war noch überaus schwer zugänglich, die verwendeten Verfahren nichts weniger als technisch einfach

<sup>1)</sup> s. S. 2000.

<sup>2)</sup> Worte Liebermanns aus damaliger Zeit.

<sup>3)</sup> Caro hatte Graebe 1867 in Baeyers Berliner Laboratorium kennen gelernt, während jener noch mit seiner großen Chinon-Arbeit beschäftigt war.

<sup>4)</sup> Engl. Patent vom 18. November 1868, franz. Patent publiziert Anfang April 1869.

ausführbar, die Anwendung des Broms umständlich und kostspielig. Nun hatten im Jahre zuvor Kekulé, Wurtz und Dusart die Umwandlung der Benzolsulfosäure in Phenol durch die Kalischmelze kennen gelernt, und eine solche Schmelze war auch für die Umwandlung des Dibromanthrachinons in Alizarin erforderlich. So konnte man daran denken, die Einführung der erforderlichen Hydroxyle in das Anthrachinon durch Sulfieren desselben und Verschmelzen der Sulfosäure mit Kali zu versuchen. Diese Sulfierung war aber bereits von Anderson vergeblich versucht und gelang auch Graebe und Liebermann unter den sonst üblichen Sulfierungsbedingungen nicht. Eine weitere Prüfung wurde verabredet, und Caro gelangte als erster durch die — einer glücklichen Beobachtung<sup>1)</sup> zu verdankende — Steigerung der Temperatur zum Ziel. Die erhaltene Sulfosäure bildete dann in der Tat beim Schmelzen mit Kalihydrat wie die Bromverbindung Alizarin: der naturgemäße technische Weg zur Darstellung des Farbstoffs war gefunden! Aber die vorläufige Mitteilung von Graebe und Liebermann in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft (am 11. Januar 1869)<sup>2)</sup> über die bewirkte Synthese hatte auch andere Erfinder angelockt. Unabhängig von Caro hatte Perkin gleichzeitig die Sulfosäure dargestellt und verschmolzen, und es war nur einem glücklichen Umstande zu verdanken, daß den deutschen Erfindern die Früchte ihrer Arbeit erhalten blieben: das englische Patent von Caro, Graebe und Liebermann wurde trotz einigem Zeitverlust (zufolge Rückfrage des englischen Patentagenten) doch gerade noch einen Tag früher (am 25. Juni) als dasjenige von Perkin (26. Juni) eingereicht. Immerhin erschien es angebracht, sich für England zu einer Teilung des Marktes mit Perkin bereit zu finden.

<sup>1)</sup> Wie Caro erzählt hat, suchte er ein Analogon der Rosolsäure durch Erhitzen von Anthrachinon, Oxalsäure und Schwefelsäure in einer Porzellanschale zu erhalten. Der Versuch hatte sich schon als resultatlos erkennen lassen, als Caro abgerufen wurde. Als er wiederkehrte, war das Laboratorium mit einem mächtigen Qualm von Schwefelsäure erfüllt. Der trocken gewordene Schaleninhalt zeigte am oberen Rand eine schwach rosa Färbung, welche Caro die erste Veranlassung zur Vermutung gab, es sei Sulfierung eingetreten und weiter aus der Sulfosäure spurenweise durch Überhitzung unter dem Einfluß der Schalenwandung der Tonerdelack des Alizarins entstanden. In der Tat erwies die Untersuchung den Eintritt der vorher vergeblich versuchten Sulfierung.

<sup>2)</sup> B. 2, 14 [1869]; später 2, 332 [1869].

Die Ausarbeitung der Fabrikation des Farbstoffs wird begonnen in den Räumen der »Zinkhütte« zu Mannheim<sup>1)</sup>. Die Anthrachinon-sulfosäure war zunächst in großen gläsernen Kolben dargestellt, die Alkalischmelze im Silberkessel vorgenommen worden. Es wurde nunmehr die Anwendung gußeiserner Sulfierungskessel und druckfester Schmelzkessel geprüft. Die Quelle für den Bezug des erforderlichen Anthracens wurde gesichert. Nach Möglichkeit schützte man das Verfahren auch in anderen Ländern als England, so in Frankreich<sup>2)</sup> und Amerika, durch Patente. Auch in Preußen wurden Privilegien nachgesucht, obschon solche außerhalb dieses Landes, z. B. in Hessen usw., keine Gültigkeit hatten. Innerhalb des Deutschen Reiches bestanden nicht weniger als 29 sehr heterogene Patentgesetze<sup>3)</sup>. Aber nicht einmal in Preußen gelang es den Erfindern, wirksamen Patentschutz zu erhalten. »Die Behandlung des Patentwesens vor 23 Jahren«, so schreibt Kohler im Jahre 1892<sup>4)</sup> »mutet uns an, als ob wir es mit einer Zeit zu tun hätten, die über dem Gedenken zurückliegt und von welcher uns bereits viele, viele Marksteine trennen.« Zwar erhielten Graebe und Liebermann auf die Brom-Methode in Preußen ein Patent vom 23. März 1869; die Patentierung des Sulfosäure-Verfahrens aber (angemeldet den 27. August 1869) wurde von der »technischen Deputation für Handel und Gewerbe«<sup>5)</sup> verweigert, weil diese Methode gegenüber der früheren »keinen neuen Erfindungsgedanken enthalte«. Als es sich dann um die gesetzlich vorgeschriebene Ausführung des Verfahrens handelte, wurde nicht anerkannt, daß das Sulfierungsverfahren eine Ausführungsform der Erfindung des Bromverfahrens sei, daß seine Ausführung zugleich diejenige des ersten Patentbesitzers in sich schließe. Die Erfinder hätten daher das — zumal gegenüber dem zweiten — technisch unbrauchbare erste Patent zur fabrikatorischen Ausführung bringen müssen, um es aufrecht zu erhalten. Und schließlich erschien es zweifelhaft, ob das alte Patent, wenn es wirklich dennoch im Großen ausgeführt worden wäre, den Erfindern gegen Dritte, welche die Neuerung des Sulfosäure-Verfahrens benutzten,

1) Nach einem halben Jahre wurden die Arbeiten dann in Ludwigshafen weitergeführt.

2) In Frankreich erschwerte der ausgebrochene Krieg aufs äußerste die Ausführung der Patente innerhalb der gesetzlichen Frist, da sich kein französischer Fabrikant darauf einlassen wollte; es gelang schließlich noch, durch den englischen Patentanwalt in Boulogne sie rechtzeitig (vergl. Zeitung: »L. a. France du Nord« vom 27. November 1870) bewirken zu lassen.

3) Vergl. Rosenthal, Das Deutsche Patent-Gesetz, Erlangen 1881, S. 6.

4) S. 31 seiner Schrift »Aus dem Patent- und Industrierecht«, III.

5) Vergl. neuerdings die Erinnerungen an die »technische Deputation für Gewerbe« im Jahrbuch des Vereines Deutscher Ingenieure (1911, Bd. 3, S. 265).

Schutz gewährt hätte. So blieb nichts übrig, als auf die Ausübung des Patentes vom 23. März 1869 zu verzichten, worauf es von der Behörde als erloschen erklärt wurde.

Auf diese Weise blieb die so wichtige Erfindung der Anthrachinon-sulfosäure-Schmelze in Preußen schutzlos und das Verfahren wurde auch anderen Produzenten (Meister, Lucius & Brüning in Höchst, noch 1869, Gebr. Gessert in Elberfeld) zugänglich, welche anfänglich die Badische Anilin- und Soda-Fabrik sogar zeitweise überflügelten, denn in dieser hielt man ein langsames Vorgehen unter gründlicher Bearbeitung des Gebietes für geboten. Durch wissenschaftliches Studium der Reaktionen wurde festgestellt, unter welchen Umständen das blaustichige Alizarin; unter welchen die gelbstichigeren Produkte (das Flavo- und Anthrapurpurin) entstehen (bekanntlich geht bei der technischen Alkalischemelze der Anthrachinon-sulfosäure nicht die normale Phenolbildung nach Kekulé, Wurtz und Dusart vor sich, sondern es erfolgt der Eintritt eines weiteren Hydroxyls). Caro schreibt diesbezüglich an R. Meyer (1879) unter Bezugnahme auf einen etwas einseitigen Aufsatz von Perkin: »Das sichere, gründliche und vorsichtige Vorgehen der Deutschen während der ersten Jahre des synthetischen Alizarins vermag der englische Bahnbrecher nicht zu verstehen«, »und doch enthält das heutige Resultat die Moral, daß zu einem guten und dauerhaften Bau ein vorsichtig gelegtes Fundament gehört«. Im Januar 1871 war das technische Verfahren zur Darstellung reinen Alizarins festgestellt und die Fabrikation »in vollem Gang«.

Von welcher außerordentlichen Bedeutung die Industrie des synthetischen Alizarins seitdem geworden ist, ist allgemein bekannt und von berufener Seite geschildert worden, so von Graebe und Liebermann<sup>1)</sup> und von O. N. Witt<sup>2)</sup>. Bis in die neueste Zeit fährt diese große Errungenschaft fort, ihre Wirkungen zu äußern. Nicht nur, daß sich dem Alizarin und dem ihm nahe verwandten Anthra- und Flavopurpurin eine ganze Farbenskala anderer wichtiger Verbindungen zugesellt hat (darunter Alizarin-Orange und -Blau, s. u.), sondern ein systematisches Studium ihrer Konstitution hat auch die Gesetzmäßigkeiten klargelegt, welche das ganz eigenartige färberische Verhalten

<sup>1)</sup> Vergl. deren Bericht: »Das künstliche Alizarin«, Sonderabdruck aus dem amtlichen Bericht über die Wiener Weltausstellung im Jahre 1873, Bd. III, Abteilung I, 2, Braunschweig 1876, in Übersetzung abgedruckt im *Moniteur Scientifique* 1879, 394.

<sup>2)</sup> »Die Alizarinfarbstoffe in ihrer Bedeutung für die Wollfärberei«, Vortrag, abgedruckt in den »Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleißes«, Berlin 1892, S. 5; *Ch. Z.* 1892, S. 142, 251.

dieser Substanzen, ihre Fähigkeit, mit Tonerde, Eisen-, Chromoxyd sehr beständige Lacke zu bilden, beherrschen. Die Erkenntnis dieser Gesetzmäßigkeiten hat dann auch auf anderen Gebieten wieder durch Auffindung zahlreicher und wertvoller, analoge Lacke bildender Farbstoffe, die in Echtheit mit den vorgenannten rivalisieren, reichste Früchte getragen.

Die Schwierigkeiten, welche das Verfahren zur synthetischen Darstellung des Alizarins durch den anomalen Verlauf der Alkalischmelze bot, waren zugleich ein mächtiger treibender Faktor für die weitere wissenschaftliche Erforschung der Anthrachinonderivate. Perkin und Caro stehen diesbezüglich wie betreffs technischer Fragen in lebhaftem brieflichen Verkehr. Die Veröffentlichungen auf diesem Gebiete, einerseits von Graebe und Liebermann<sup>1)</sup>, andererseits von Perkin<sup>2)</sup> und Schunck<sup>3)</sup>, über die verschiedenen Oxyanthrachinone und Oxyanthrachinon-sulfosäuren geben trotz ihrer wissenschaftlichen Ergiebigkeit kein klares Bild von der sich innerhalb der Fabrikmauern entwickelnden Tätigkeit. Es sei in dieser Beziehung nur erwähnt, daß das *m*-Mono-oxyanthrachinon, das 1873 (siehe unten) aus Phthalsäure und Phenol synthetisch erstand, als Nebenprodukt der Alizarinschmelze schon 1870 von Glaser und Caro aufgefunden wurde (es wurde anfänglich für »Isalizarin« gehalten), daß sich in Caros Sammlung ein Präparat von Isantraflavinsäure aus dem Jahre 1875 findet, und daß 1876, als Schunck und Römer<sup>4)</sup> über Anthra- und Flavopurpurin genauere Mitteilungen machten<sup>5)</sup>, sie im Besitze von Mitteilungen Caros waren, wonach die beiden Isomeren, Anthraflavinsäure und Isantraflavinsäure, aus den beiden isomeren Anthrachinondisulfosäuren durch gemäßigte Einwirkung von Alkali entstehen, während sie bei stärkerer Einwirkung in Anthra- bzw. Flavopurpurin übergehen<sup>6)</sup>.

Als Nebenprodukt des Anthracens fand Caro im Rohanthracen das Acridin auf, dessen Untersuchung er alsbald mit Graebe aufnahm, um ihm die (später in  $C_{13}H_9N$ <sup>7)</sup> abgeänderte) Formel  $C_{12}H_9N$  zu geben<sup>8)</sup>. Das in dem gleichen Material vorhandene Carbazol isolierte Glaser<sup>9)</sup>.

<sup>1)</sup> Vergl. B. 3, 634, 637 [1870]; 4, 108, 230 [1871]; 5, 868, 870 [1872]; 7, 805 [1874]; 8, 246, 379, 381, 974 [1875]; 9, 1201 [1876]; A. 160, 141 [1871].

<sup>2)</sup> Soc. [2] 9, 1109; 11, 425 (Anthrapurpurin, vergl. *ibid.* 29, 851 [1876]).

<sup>3)</sup> Chem. N. 23, 157; Soc. [2] 9, 380 (Anthraflavinsäure).

<sup>4)</sup> B. 8, 1628 [1875].      <sup>5)</sup> B. 9, 678 [1876].      <sup>6)</sup> B. 9, 681 [1876].

<sup>7)</sup> C. Riedel, B. 16, 1611 [1883]; A. Bernthsen und F. Bender, B. 16, 1805 [1883].

<sup>8)</sup> Vergl. B. 3, 746 [1870]; später B. 13, 99 [1880]; Graebe, B. 16, 2828 [1883].

<sup>9)</sup> Vergl. Graebe und Glaser, B. 5, 13 [1872].

Caro war aber gleich in den ersten Jahren seiner neuen Tätigkeit auch schon von allerlei anderen Aufgaben in Anspruch genommen. Er bearbeitete z. B. seit Anfang 1870 die Darstellung der Induline aus Azobenzol und deren Überführung in Indulin-sulfosäuren (1869, B. A. S. F., s. oben S. 1995). In der Auffindung eines Verfahrens zur Gewinnung von Benzol und dessen Homologen aus Leuchtgas<sup>1)</sup> liegt der Keim der heutigen Gewinnung des Benzols aus den Kokereigasen<sup>2)</sup>. Zwischendurch bleibt die Aufmerksamkeit den Diazoverbindungen zugewendet und führt (1869) zur Auffindung des Palatinorange aus Benzidin und Salpetersäure<sup>3)</sup>, eines Farbstoffes, der eine Zeitlang zum Färben von Wolle und Seide verwendet worden ist. Schon 1871 hat ihn ferner die Umlagerung der Diazoamidverbindungen mit Aminen, Phenolen, Diaminen beschäftigt, zunächst zur Prüfung der Kekulé'schen Theorie der Amidoazobenzol-Bildung, weiter für die Zwecke der Safranin-Fabrikation. Das Diazoamido-*p*-toluol war als eine bequeme haltbare Verwendungsform einer Diazoverbindung stets sein Lieblingsreagens (die Lösung in Eisessig reagierte beim Erwärmen mit den verschiedensten Substanzen unter Farbstoffbildung).

Schließlich hatte Caro 1873 — im Jahre der Fusion der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik mit der Stuttgarter Fabrik von Rud. Knosp und Heinrich Siegle —, angeregt durch die Arbeit von Grimm und Baeyer<sup>4)</sup> über die Bildung von Chinizarin aus Hydrochinon und Phthalsäure, Versuche über eine ergiebigere Bildung des Chinizarins angestellt und eine solche durch Verwendung von

1) Engl. Patent 488/69 von Caro, August und Carl Clemm und Engelhorn.

2) Auch die Auffindung dieses Verfahrens beruhte nach Erzählung Caros auf einer zufälligen Beobachtung und deren richtiger Erkenntnis. Noch während seiner englischen Zeit hatte Caro anlässlich der Prüfung eines angebotenen Oxalsäure-Verfahrens durch Einwirkung von Salpetersäure auf Leuchtgas das Auftreten von Nitrobenzol in der Reaktionsmasse beobachtet (vergl. John Leigh, Caros Vortr. S. 18). Als nun 1869 sich ein Ring der Benzol-Fabrikanten bildete und die Beschaffung des Benzols teurer wurde, erinnerte sich Caro der damaligen Beobachtung und wiederholte sie. Wieder wurde er abgerufen und vergaß den Versuch; bei seiner Rückkehr enthielt das Becherglas nur wenig Nitrobenzol, aber eine dicke Schicht Benzol. Ersteres hatte als Lösungsmittel für letzteres gedient, dessen Extraktion aus dem Leuchtgas bewirkt. Als man nunmehr behufs Ausbeutung der Erfindung an die Gasfabriken herantrat, wurde der kommerzielle »Benzolring« gesprengt. Auch diesem Verfahren verweigerte die preußische Behörde Patentschutz.

3) P. Grieß, vergl. A. 207, 335; H. Caro, Vortrag, S. 84, Anm.

4) Grimm, B. 6, 506 [1873].

Chinasäure statt Hydrochinon verwirklicht. Am 18. Juni des gleichen Jahres war er durch Verwendung von Phenol statt Hydrochinon zu einer Synthese des (ihm schon bekannten) Monooxyanthrachinons gelangt und hatte es dann durch die Kalischmelze in Alizarin übergeführt. Diese Beobachtungen führten zu näherer Berührung mit Ad. v. Baeyer, der seit mehr als zwei Jahren in die überaus interessanten Untersuchungen über Phenolfarbstoffe (Gallein, Cörulein, Phenolphthalein)<sup>1)</sup> eingetreten war. Caro hatte Baeyer schon mehrfach früher (zum ersten Male 1862, dann wieder Ende 1866 und Anfang 1867 sowie im Frühjahr 1869) in dessen Laboratorium im Gewerbeinstitut zu Berlin aufgesucht. Er begegnete Baeyer, der seit Ostern 1872 als Ordinarius in Straßburg wirkte, erneut auf der Wiesbadener Naturforscherversammlung des Jahres 1873. Die Sitzungen ihrer chemischen Sektion waren zufolge der Anwesenheit des geistprühenden und humorvollen Kekulé wie einer großen Anzahl anderer hervorragender Chemiker, darunter auch Graebe und Liebermann, und zumal wegen der damaligen lebhaften Kämpfe über die »Stellungsfrage« der Bisubstitutionsprodukte des Benzols von Bedeutung. Bekanntlich lag damals die bedeutsame Publikation von Körner in der Gazzetta chimica<sup>2)</sup> über Stellungsisomerie noch nicht vor. Noch wurde Resorcin als *ortho*-, *m*-Phenylendiamin als *para*-Biderivat bezeichnet; im Dinitrotoluol vom Schmp. 71° (jetzt 1 : 2 : 4) nahm man noch eine andere Stellung der Nitrogruppen zu einander an als im Dinitrobenzol, das damals als *para*-Verbindung galt. Da hielt Petersen in Verfolg seiner vorausgegangenen Mitteilungen<sup>3)</sup> den denkwürdigen Vortrag über Biderivate, in welchem er seine später als grundlegend anerkannten Ansichten über die Zusammengehörigkeit der Glieder der drei Stellungsreihen entwickelte. Er fand damals noch so großen Widerspruch, daß sich die Bänke rasch leerten und schließlich nur wenige Fachgenossen, darunter Caro und Baeyer, übrig blieben. Caro aber stimmte Petersen bei, weil dessen Thesen zu seinen Farbstoffreaktionen paßten, die beiden genannten Dinitroverbindungen z. B. Diamine von gleichartigen Farbreaktionen lieferten.

Anläßlich dieser Begegnung berichtete Caro Baeyer über seine oben erwähnte Synthese von Oxyanthrachinon aus Phthalsäure und Phenol und stellte sie ihm behufs wissenschaftlicher Bearbeitung zur Verfügung; beide Forscher vereinbarten daraufhin eine gemeinsame Bearbeitung der Anthrachinon-Synthesen.

Dies war der Anfang des für die Wissenschaft und Technik so fruchtbar gewordenen langjährigen Verkehrs zwischen Baeyer und

<sup>1)</sup> Vergl. B. 4, 457, 555, 658 [1871].

<sup>2)</sup> 1874, 305.

<sup>3)</sup> B. 6, 378, 400 [1873].

Caro bezw. der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik. Ende Januar 1874 wurde anlässlich eines auf Einladung Baeyers stattfindenden Besuchs von Caro in Straßburg das Programm der Arbeiten festgestellt.

In erster Linie interessierte damals neben Chinizarin und Purpurin das Oxy-anthrachinon aus Phthalsäure und Phenol; es wurde als Gemenge des bekannten mit einem zweiten Monoxy-, dem Erythrooxy-anthrachinon, erkannt<sup>1)</sup>. Chinizarin sollte technisch analog aus Phthalsäure und Chlorphenol dargestellt werden. Aber obschon Baeyer und Caro es durch Oxydation nach de Lalande in Purpurin überführen konnten<sup>2)</sup>, sank doch sehr bald die Hoffnung auf seine technische Verwendbarkeit. Diese blieb bekanntlich wesentlich später den Farbenfabriken Elberfeld (Chinizarin grün) vorbehalten.

In zweiter Linie wurde eine gemeinschaftliche Untersuchung des von Baeyer aus Resorcin und Phthalsäure (1871) dargestellten Fluoresceins auf seine Verwendbarkeit als Farbstoff verabredet. Caro nahm bei seinem oben erwähnten Besuche in Straßburg eine Probe des Produktes mit sich. Gleich in den nächsten Tagen kann er melden, daß er es durch Einwirkung von Brom in ein wunderschönes »Rosa« (das Eosin) verwandelt hat, welches ausgezeichnete färberische Eigenschaften besitze. Kurz nachher wird der Farbstoff unabhängig von Caro auch von Emil Fischer in Baeyers Laboratorium aufgefunden. Nun gilt es, die nicht geringen Schwierigkeiten einer technischen Darstellung von Resorcin aus Benzoldisulfosäure zu besiegen, die Phthalsäure leichter zugänglich zu machen. Caro widmet sich diesen Aufgaben, welche schon an sich von ganz besonderer Bedeutung waren und vielen Scharfsinn erforderten, mit unermüdlichem Eifer<sup>3)</sup>. Schon im Sommer 1874 erscheint der Farbstoff auf dem Markte und erregt durch seine Schönheit, insbesondere auf der Seidenfaser, der er seine prächtige Fluorescenz verleiht, allgemeine Bewunderung. Aber nach den schlimmen, beim Alizarin gemachten Erfahrungen traut man sich nicht, Patente auf seine Darstellung nachzusehen. Eher noch glaubt man sich das Monopol durch strenges Geheimhalten der Darstellung sichern zu können. Aber die Konkurrenz hat ein zu lebhaftes Interesse an dem Produkt. Dr. C. A. Martius hatte mit Paul Mendelsohn-Bartholdy die »Gesellschaft für Anilin-Fabrikation Rummelsburg bei Berlin« begründet, aus welcher 1873 durch Vereinigung mit der schon seit lange bestehenden Farben-

<sup>1)</sup> Baeyer und Caro, B. 7, 968 [1874], den 4. Juli.

<sup>2)</sup> B. 8, 152 [1875].

<sup>3)</sup> B. 8, 147 [1875].

fabrik von Dr. Jordan am Wiesenufer die heutige Aktiengesellschaft für Anilin-Fabrikation hervorgegangen war. A. W. Hofmann läßt sich von Martius bestimmen, den ihm übergebenen Farbstoff zu untersuchen. Erleichtert wird die Enträtselung durch eine Angabe von Gnehm<sup>1)</sup>, das Eosin scheine mit den Baeyerschen Farbstoffen zusammenzuhängen. Schon am 21. Januar 1875 erhält Baeyer eine Nachricht Hofmanns über die Enträtselung des Produktes und die bevorstehende Publikation<sup>2)</sup>. Die mit Caro vereinbarte Entgegnung Baeyers<sup>3)</sup> läßt nur zwischen den Zeilen erkennen, wie unlieb die Beteiligten von diesem Vorgehen berührt waren. Immerhin: die schöne Erfindung wurde so Gemeingut, und andere säumten nicht, davon ihren Vorteil zu ziehen. Zwar blieb es Caro vorbehalten, das spritlösliche Eosin (Eosinester nach jetziger Auffassung) und das Erythrin (Dibrom-dinitro-fluorescein, 1875) selbst herzustellen, und E. Fischer gewann das Tetrajod-fluorescein Anfang 1875, aber die Darstellung von Tetrabrom- und Tetrajod-dichlor-fluorescein, dem Methylester des ersteren, wird alsbald schon 1875 und 1876 von anderer Seite (Noelting, Bindschedler und Busch) bewirkt<sup>4)</sup>. Alle diese Produkte hatten — bei einer Variation des Farbentons vom gelblichen bis zum bläulichen Rot — die wesentlichen Merkmale des Eosins und gewannen daher — als Phloxin, Rose bengale, Cyanosin, Erythrosin — große Bedeutung. Ausgedehnte Verwendung haben die Eosine wegen ihrer Schönheit außer auf Seide und Baumwolle, auch auf Wolle, insbesondere zur Darstellung von Lackfarben für Stein- und Buch- wie Tapetendruck und die Buntpapierfabrikation erlangt. Auch das Fluorescein selbst (bezw. dessen Natriumsalz, Uranin A) fand in der Seidenfärberei und dem Wolldruck sowie für Spezialzwecke Verwendung.

Das Jahr 1874 brachte schon im Juni die Veröffentlichung einer zweiten wichtigen Erfindung Caros, des Nitroso-dimethylanilins. Ihre Genesis liegt nahe genug. Denn nachdem man mit salpetriger Säure und primären aromatischen Aminen so wichtige Resultate erhalten hatte, mußte sich der Gedanke fast von selbst aufdrängen, jene Säure u. a. auch auf tertiäre Amine einwirken zu lassen. Daß so aus Dimethylanilin eine sehr schöne und beständige Verbindung von basischem Charakter entstehe, hatte Caro schon vor längerer Zeit beobachtet. Auch zur Untersuchung dieser Verbindung vereinigte sich Baeyer, der sich bei seinen Arbeiten in der Harnsäure- und Indigo-gruppe bereits eingehend mit Nitrosoverbindungen beschäftigt hatte,

<sup>1)</sup> B. 7, 1743 [1874].    <sup>2)</sup> B. 8, 62 [1875].    <sup>3)</sup> B. 8, 146 [1875].

<sup>4)</sup> 1882 folgten die Tetrabrom- und Tetrajod-tetrachlor-fluoresceine Gnehm's.

mit Caro; die Resultate werden diesmal tunlichst schnell<sup>1)</sup> veröffentlicht. Das Produkt ist *p*-Nitroso-dimethylanilin; durch Alkalien erleidet es eine sehr interessante Spaltung in Dimethylamin und *p*-Nitroso-phenol. Eine Anzahl von Schülern Baeyers (Schraube, Kopp, ter Meer, F. Fuchs, Jäger, Kimich, Robert Schiff und andere) beschäftigten sich 1875 mit der Ausarbeitung dieses und verwandter Gebiete. Insbesondere gelangte Baeyer bei diesem Anlaß auch zum Nitroso-benzol und Nitroso-naphthalin<sup>2)</sup>. Andere, von Caro angeregte Arbeiten (über Azophenine, Fluorindine) blieben unvollendet.

Durch Reduktion des Nitroso-dimethylanilins erhielten Baeyer und Caro ferner das *p*-Amido-dimethylanilin, jenes wohlcharakterisierte Diamin, welches bald nachher durch Weber<sup>3)</sup> in das bekannte prächtig rote, überaus reaktionsfähige Oxydationsprodukt übergeführt wurde. Nitroso- wie Amido-dimethylanilin haben bekanntlich für die Darstellung so mancher Farbstoffe (Toluylenblau<sup>4)</sup>, Meldolablau<sup>5)</sup>, Indophenol<sup>6)</sup>, Gallocyanin<sup>7)</sup>, Indamine<sup>8)</sup>) eine hohe Bedeutung gewonnen und haben sie hierfür noch heute.

Caro selbst wurde aber von der Verfolgung dieses Gebietes durch eine andere wichtige Arbeit abgelenkt. Im März des Jahres 1875, also kaum zwei Monate nach der durch die Hofmannsche Eosin-Publikation erlebten Enttäuschung, gelangte er zur technischen Darstellung<sup>9)</sup> des Alizarin-Orange. Dieser Farbstoff, dessen Bildung auf der Faser von Strobel, im Laboratorium auf einem technisch nicht brauchbaren Wege von Rosenstiehl kurz zuvor beobachtet worden war, gelangte 1876 in den Handel. Er bildete das erste der S. 2005 erwähnten wichtigen neuen Glieder in der Skala der Alizarinfarben, die sich dann bald, schon 1878, zufolge der Darstellung des Alizarin-Blaus und Alizarin-Blaus S durch Brunck<sup>10)</sup> und der technischen Gewinnung von Baeyers Gallein und Cörulein<sup>11)</sup> weiter vergrößerte.

Als Caro sich dann 1876 wieder zum Nitroso-dimethylanilin bzw. seinem Reduktionsprodukt, dem Amido-dimethylanilin, wandte, fiel ihm

1) B. 7, 809 und 963 [1874].                      2) B. 7, 1638 [1874].

3) B. 8, 715 [1875]; vergl. Wurster, B. 12, 516, 2071 (1879).

4) Witt, B. 12, 930 [1879].                      5) B. 12, 2065 [1879].

6) Köchlin und Witt, 1881, D. R.-P. Nr. 15915.

7) Köchlin, 1881, D. R.-P. Nr. 19580.

8) Nietzki, B. 16, 472 [1883].

9) Pli cacheté bei der Mülhauser Ind. Ges. den 22. März 1876.

10) Geschichte des Alizarinblaus: vergl. Graebe, B. 11, 522, 1646 [1878]; A. 201, 333.

11) B. 4, 457, 555, 658 [1871].

als reife Frucht die Erfindung des Methylenblaus in den Schoß. Er erhielt es aus Amido-dimethylanilin mittels Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid auf dem gleichen Wege, auf dem soeben (Ende Juni)<sup>1)</sup> Lauth vom *p*-Phenylendiamin aus zum »Lauthschen Violett« gelangt war. Während aber letzteres keine besondere Bedeutung beanspruchen konnte, erregte das Methylenblau gleich bei seinem Erscheinen großes Aufsehen in der Färberei und ist wegen seiner lebhaften grünstichig-blauen Nuance und seiner guten Echtheit und Beständigkeit in der Wäsche seitdem einer der wertvollsten blauen basischen Farbstoffe geworden, der sich insbesondere in der Baumwollfärberei und -druckerei, wie auch in seiner Anwendung auf Leinen, Jute und Halbseide dauernd bewährt hat. Diesen Farbstoff vermochte die Badische Anilin- und Soda-Fabrik als ersten unter Patentschutz zu stellen<sup>2)</sup>, da das lang ersehnte deutsche Patentgesetz am 25. Mai 1877 endlich zur Tat geworden war. Freilich wurde es nun auch bald erforderlich, die Wirksamkeit dieses Patentschutzes zu erkämpfen, wozu die gutachtliche Unterstützung namhafter Fachgenossen angerufen wurde. Solchem Anlaß entsprang u. a. die schöne Untersuchung Emil Fischers (1883) über die Empfindlichkeit der Methylenblau-Reaktion zum Nachweis des Schwefelwasserstoffs<sup>3)</sup>.

Wieder drängten andere Arbeiten dieser Epoche (Alizarin-Orange s. o., Azofarben s. u.) die neue Arbeitsrichtung sehr in den Hintergrund. Als dann Mitte April 1879 Caro an Baeyer mit der Anregung herantrat, die von ihm beobachtete Bildung von Indaminen und Indophenolen aus Nitroso-dimethylanilin + Phenolen (oder Amido-dimethylanilin + Phenolen + Oxydationsmittel) näher zu studieren, und Caro bereits seine Laboratoriumsjournale zur Kenntnis der ausgeführten Arbeiten Baeyer übersandt hatte, war es aber zu spät: bald nachher erschien aus London die schöne, dasselbe Thema behandelnde Publikation Witts<sup>4)</sup>.

Die weittragenden Erfolge des Studiums der Einwirkung der salpetrigen Säure auf tertiäre Amine bildeten für Caro ein wesentliches Hemmnis für seine Pläne eines weiteren Studiums der Einwirkungsprodukte der salpetrigen Säure auf primäre Amine. Zwar hatte er schon 1874 im Laboratorium bei der Einwirkung von Diazop-*p*-amidotoluol (der erwähnten handlichen Form einer Diazoverbindung) auf *m*-Phenylendiamin die Bildung eines eigenartigen goldgelben, ba-

<sup>1)</sup> Vergl. B. 9, 1035 [1876].

<sup>2)</sup> D. R.-P. Nr. 1886 vom 15. Dezember 1877.      <sup>3)</sup> B. 16, 2234 [1883].

<sup>4)</sup> B. 12, 931 [1879], den 9. Mai

sischen Farbstoffs wahrgenommen. Aber die Beobachtung wurde zufolge des nicht technischen Charakters des Verfahrens zurückgestellt. Als dann die jahrelang unterbrochenen Beziehungen zu Griebel wieder aufgenommen wurden, machte Caro im Januar 1876 diesem den Vorschlag zur näheren Untersuchung des Produkts. Im gleichen Monat wurde der Farbstoff aber auch schon von Witt, der auf Empfehlung Caros seit kurzem in der Firma Williams, Thomas & Dower (Brentford und Fulham bei London) tätig geworden war, anlässlich seiner Arbeiten zur Gewinnung von für die Indulindarstellung verwendbaren Diazoamido- und Amidoazoverbindungen aus Diazobenzol + *m*-Phenylendiamin dargestellt, seine technische Verwertung in Angriff genommen. Im April 1876 sieht Caro sowohl Witt wie Griebel in England. Ersterer erwähnt seine Erfindung noch nicht; letzterer aber macht Caro Mitteilung von einer Fülle von Resultaten, welche er inzwischen in stiller Laboratoriumsarbeit erhalten hat. Er zeigt ihm ganze Zigarrenkisten voll von Röhrchen mit schönen Farbstoffpräparaten, die er nach seiner Methode durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf Amine oder Phenole, deren Sulfosäuren usw. dargestellt und wie ein Sammler angehäuft hatte, ohne sich viel um ihre technische Verwertbarkeit zu kümmern. Unter ihnen befindet sich das von Griebel 1875 aufgefundene (später Helianthin genannte) Produkt aus diazotierter Sulfanilsäure und Dimethylanilin. Es werden sofort einige Versuche über die tinktorielle Verwendbarkeit der Produkte angestellt und Pläne für die weiteren Arbeiten entworfen. Im Anfang des Mai 1876 erfolgt Griebel's dritte Publikation »Neue Untersuchungen über Diazoverbindungen«<sup>1)</sup>, in welcher u. a. darauf hingewiesen wird, daß sich »Diazophenylschwefelsäure« (aus Sulfanilsäure) in fast allen Reaktionen genau wie das Diazobenzol verhält und sich »mit Phenol, Oxybenzoesäure, Salicylsäure usw. zu Doppelsäuren vereinigen« läßt. Die Verwendbarkeit von Sulfosäuren zur Darstellung von Azokörpern war hierdurch bekannt gegeben. Zu gleicher Zeit (am 8. Mai) sandte Witt ein Präparat seines schön krystallisierten »Chrysoïdins« an Caro; dieser untersuchte es alsbald und erkannte es als mit dem von ihm 1874 dargestellten Produkt identisch (bezw. homolog). Da die technische Darstellung auch in Ludwigshafen in Angriff genommen war, so wurde mit Witt vereinbart, vorerst die industrielle Entwicklung nicht durch eine Publikation oder Bekanntgabe an Fachgenossen zu stören.

Im gleichen Jahre stellte Witt weiter neben anderen ähnlichen Verbindungen, wie Chrysoin (Jaune acide, Tropaeolin O, Sulfanilsäure-

<sup>1)</sup> B. 9, 627 [1876].

azo-resorcin) und Tropaeolin 00 (Sulfanilsäure-azo-diphenylamin), auch den oben erwähnten Farbstoff aus Diazosulfanilsäure und Dimethylanilin (Tropaeolin D) dar. Im März 1877 wurde dann die Darstellung des letztgenannten Produkts von Griebel in der »fünften Mitteilung«<sup>1)</sup> der Öffentlichkeit bekannt gegeben.

Inzwischen hatte aber noch ein Forscher seine Tätigkeit diesem Gebiete zugewendet und seine Resultate in einer Reihe von Plis cachetés niedergelegt. Z. Roussin, damals Chefapotheker am Militärhospiz du Gros Caillou, beobachtete 1875, daß die Naphthionsäure durch Behandlung mit salpetriger Säure und nachheriges Erhitzen einen löslichen roten Farbstoff gibt<sup>2)</sup>. Bald nachher stellte er fest, daß das aus Naphthionsäure und salpetriger Säure entstehende »Azoderivat der Naphthionsäure« auf weitere Naphthionsäure einwirkt und ein Orangerot liefert, welches Wolle und Seide färbt<sup>3)</sup>. Daraufhin setzte er sich mit der chemischen Fabrik von Poirrier in St. Denis in Verbindung. Der hier dargestellte rote Farbstoff, nach Roussins Tochter »rouge Amélie« genannt, wird an Färber zur Prüfung gegeben. Er erweist sich zwar als farbstark, aber als schlecht egalierend und lichtunecht, »nur dazu gut, um in die Rhône geworfen zu werden«<sup>4)</sup>. Ein drittes Pli cacheté<sup>5)</sup> enthält eine Verbesserung des im zweiten niedergelegten Verfahrens. Roussin glaubt jetzt das dem Nitrosonaphthalin entsprechende Derivat der Naphthionsäure in Händen zu haben. Etwas später wird angegeben<sup>6)</sup>, daß das »Azoderivat« der Naphthionsäure sich mit Phenol, Naphthylamin, Anilin und den beiden Toluidinen vereinigen läßt. Das Produkt aus Naphthionsäure und Phenol wird versuchsweise technisch dargestellt und erscheint im folgenden Jahre (unerkannt) auf der Weltausstellung zu Philadelphia als Philadelphia-Gelb. In einem fünften Pli cacheté<sup>7)</sup> legt Roussin dann nieder, daß das »Azoderivat« eine spezielle und spezifische Wirkung auf alle Phenole in alkalischer Lösung hat, und daß dabei gelbe und mit Orcin rote Produkte entstehen. Naphthol und Salicylsäure werden als Phenole erwähnt. Weiter wird angegeben, daß die Sulfanilsäure mit salpetriger Säure ein dem der Naphthionsäure analoges Derivat gibt, und daß dieses mit Naphthylamin, Anilin, den beiden Toluidinen, den naphthionsauren oder sulfanilsauren Salzen

<sup>1)</sup> B. 10, 525 [1877].

<sup>2)</sup> Pli cacheté I bei der Académie des Sciences, Paris, vom 7. Juni 1875.

<sup>3)</sup> Pli cacheté II vom 28. Juni 1875.

<sup>4)</sup> Balland und Luizet, »Le Chimiste Z. Roussin«, S. 62 (s. Anm. 6 auf S. 2015).

<sup>5)</sup> Vom 26. Juli 1875.

<sup>6)</sup> Pli cacheté IV vom 15. November 1875.

<sup>7)</sup> Vom 27. März 1876.

rote bis gelbe Farbstoffe gibt, ebenso mit diversen Phenolen. Ein Pli cacheté, niedergelegt bei der Société industrielle de Rouen <sup>1)</sup>, beschreibt den Azofarbstoff aus Sulfanilsäure und Naphthol; ein anderer, bei der Société ind. de Mulhouse <sup>2)</sup>, den gleichen Farbstoff, sowohl mit  $\alpha$ - als  $\beta$ -Naphthol, ein drittes, ebendort <sup>3)</sup>, die Verbindung aus Sulfanilsäure und Resorcin (s. o. Witt), ein viertes <sup>4)</sup> nennt eine größere Anzahl von Azofarbstoffen aus Sulfanilsäure <sup>5)</sup>.

Alle diese Arbeiten Roussins bleiben im Geheimfach und daher für die Wissenschaft unfruchtbar; die Plis I—V der Académie des Sciences wurden überhaupt erst am 4. Februar 1907, die anderen 1887 und 1889 eröffnet <sup>6)</sup>. Bei Poirrier schreitet man zur praktischen

<sup>1)</sup> Pli Nr. 27, deponiert am 13. Juli 1877, mit einer Datumangabe des »18. Mai 1876«.

<sup>2)</sup> Vom 5. Juni 1876.

<sup>3)</sup> Vom gleichen Datum.

<sup>4)</sup> Soc. ind. de Rouen, Pli Nr. 13, deponiert am »14. Mai 1876«? mit der Datumangabe des »12. Juli 1877«.

<sup>5)</sup> In einem 1908 erschienenen Werkchen: Le chimiste Z. Roussin, von Balland, pharmacien-principal de l'armée, und Luizet, ancien chimiste à l'usine Poirrier, sind gegen Caro Vorwürfe wegen angeblich ungenauer Darlegung der Geschichte dieser Azofarbstoffe in seinem Berliner Vortrag erhoben worden. Aus obiger Zusammenstellung ergibt sich, daß diese Vorwürfe unbegründet sind. Erstens ist es nicht richtig, daß die ersten vier Plis eingereicht gewesen seien, bevor das Chrysoidin entdeckt wurde, denn letzteres war schon 1874 der Fall. Zweitens kann man nicht sagen, daß vor Roussin noch niemand die Darstellung sulfierter Farbstoffe geahnt habe, denn die diesbezüglichen Arbeiten von Grieb, über welche er im Frühjahr 1876 (B. 9, 627 [1876]) öffentlich Bericht erstattet, sind spätestens um die gleiche Zeit ausgeführt gewesen als diejenigen Roussins. Befand sich doch der Farbstoff Sulfanilsäure-azo-phenol unter den Caro im April 1876 gezeigten Präparaten. Man kann daher auch nicht sagen, daß Roussin eine »neue Methode« erschlossen habe, es war eben die Methode von Grieb (vergl. Phil. Transactions 111, 679 [1864], Darstellung von Benzol-azonaphthylamin), welche er, wie dann auch Kekulé und Hidegh (B. 3, 233 [1870]) und Ad. Baeyer und Jäger (B. 8, 151 [1875]) benutzten. Jedenfalls hat Grieb »Methode« und »Sulfosäure-Farbstoffe« völlig unabhängig von Roussin aufgefunden. Auf welcher Seite das Plus an wissenschaftlicher Durchdringung des Gebietes war, erweist der Einblick in die diversen »Plis«.

Wohl aber hat Roussin das Verdienst, zuerst Azofarbstoffe, welche zugleich eine Sulfogruppe und einen Naphthalinrest enthalten, »das neue Produkt«, dargestellt und ihre technische Bedeutung erkannt zu haben, und dies Verdienst hat auch Caro ihm willig zuerkannt.

Betr. Echtrot s. Anm. 1 auf S. 2018.

<sup>6)</sup> Bull. Soc. Ind. Rouen 1887, 45, 46; Bull. Soc. Ind. Mulhouse 1889, 106; 1890, 47; s. ibid. a. S. 141.

Darstellung der Orangés I, II und III (aus Sulfanilsäure und  $\alpha$ -Naphthol,  $\beta$ -Naphthol, Dimethylanilin). Die ersten Lieferungen der Farbstoffe in Frankreich erfolgten seit November 1876; im April 1877 war man »auf alle Anforderungen vorbereitet«, und im Mai kommen die Produkte nach Deutschland<sup>1)</sup>, als erfolgreiche Gegner der natürlichen Farbstoffe, da sie ähnlich Gelbholz und Flavin die ungebeizte animalische Faser in saurem Bade färben. Patentschutz war für sie nicht nachgesucht<sup>2)</sup>.

So kamen also im Jahre 1876 und 1877 von den genannten Seiten im Chrysoidin, Orangé I und II, dann III, Farbstoffe von sehr überraschender Art auf den Markt. Das Chrysoidin, das Orange III (Diazosulfanilsäure + Dimethylanilin, s. S. 2013) waren in Ludwigshafen bekannt, ihre Fabrikation schon im Gange. Die Zusammensetzung der beiden anderen Produkte wurde in Caros Laboratorium schnell festgestellt.

Von Martius aber wurde wiederum die Hilfe Hofmanns angerufen. Im zweiten Heft der Berichte des Jahres 1877<sup>3)</sup> kennzeichnet dieser das Chrysoidin als ein Diamidoazobenzol und lehrt seine Darstellung aus Diazobenzol + *m*-Phenylendiamin. Damit ist die geplante Publikation von Griebß und Caro überholt und zugleich öffentlich von gewichtigster Seite auf die Griebßsche Reaktion, auf die in dieser liegenden Verallgemeinerungsmöglichkeiten hingewiesen. Griebß macht nun durch einen von Hofmann bald nachher veröffentlichten<sup>4)</sup> Brief selbst auf die inhärenten Gesetzmäßigkeiten aufmerksam. Die bescheidene Reklamation von Witt<sup>5)</sup> gegenüber Hofmann<sup>6)</sup> fertigt dieser mit den bekannten stolzen Worten ab: »Die Zeit der Arkanisten ist vorüber. Wer in dem letzten Viertel des neunzehnten Jahrhunderts seinen Fachgenossen ein chemisches Rätsel aufgeben will, der muß sich schon darauf gefaßt machen, daß dieses Rätsel früher oder später gelöst wird.« So teilt das Chrysoidin das Schicksal des Eosins. Und wenige Monate darauf wird die Zusammensetzung eines der erwähnten Orangés, deren Herkunft damals noch unbekannt war, als

<sup>1)</sup> Die erste Probe von Orangé II kam etwa im März 1877 nach Lyon, am 28. Mai nach Ludwigshafen.

<sup>2)</sup> Wenn Poirrier die Produkte ohne Patentschutz in Deutschland in den Handel brachte und daraufhin auch anderen die Darstellung gelang, so traf ihn nur das gleiche Geschick wie die Badische Anilin- & Soda-Fabrik beim Eosin (und z. T. schon beim Alizarin), sowie Witt und die genannte Fabrik beim Chrysoidin. Im übrigen hätten Poirrier bzw. Roussin ihre nach dem 1. Juli 1877 in den Handel gebrachten Produkte, also speziell Rocceline — wie die B. A. S. F. das Methylenblau — unter deutschen Patentschutz stellen und hätten sogar der deutschen Anmeldung des Eosins, die erst am 12. März 1878 erfolgte, zuvorkommen können!

<sup>3)</sup> S. 213.

<sup>4)</sup> B. 10, 388 [1877].

<sup>5)</sup> *ibid.* 350.

<sup>6)</sup> *ibid.* 388.

Sulfosäure des Azokörpers Anilin-azo- $\beta$ -naphthol von Hofmann offenbart<sup>1)</sup>. Freilich war die Deutung als Anilin-azo- $\beta$ -naphtholsulfosäure (Schäffer) unrichtig, indem Grieb<sup>2)</sup> feststellte, daß Hofmann die — seines Wissens zuerst von ihm selbst (Grieb) aufgefundene — Verbindung Sulfanilsäure-azo- $\beta$ -naphthol in Händen gehabt haben müsse. Aber es war doch ein weiteres typisches Beispiel für die »Griebsche Reaktion« und zugleich die Synthese eines die Sulfogruppe und einen Naphthalinrest enthaltenden Farbstoffs aus einer Diazoverbindung und einem den Naphthalinkern enthaltenden Produkt der Öffentlichkeit übergeben. Witt, der Ende März mit Grieb das Programm zu weiteren Arbeiten verabredet hatte, hielt nun auch nicht mehr mit der Publikation seiner inzwischen ausgeführten Arbeiten zurück<sup>3)</sup>; diese erschienen im April und August 1877.

Nun war kein Halten mehr. Die erfolgten Mitteilungen waren der zündende Funke, der — um mit Caros Worten<sup>4)</sup> zu reden — »die potentielle Energie auf diesem Gebiete, die zu sturmschnellem Ausbau in den Griebschen Diazoverbindungen angehäuft war, mit des Gedankens Schnelle entfesselte«. Caro war inzwischen bereits mit der Sturmflagge vorausgeeilt; durch Verwendung von Komponenten, welche beide den Naphthalinrest enthalten (diazotierte  $\alpha$ -Naphthylaminsulfosäure +  $\beta$ -Naphthol), erhielt er noch im Juli 1877 den ersten roten und wertvollen sauren Azofarbstoff, das Echtrot<sup>5)</sup><sup>6)</sup>. Der Cochenille

<sup>1)</sup> B. 10, 1378 [1877].

<sup>2)</sup> B. 11, 2198 [1878].

<sup>3)</sup> B. 10, 654, 1509 [1877].

<sup>4)</sup> Vortrag. S. 134.

<sup>5)</sup> Vergl. B. A. S. F.: D. R.-P. 5411 vom 12. März 1878; P. Grieb, B. 11, 2199 [1878].

<sup>6)</sup> Der betr. Auftrag von Caro an seinen Laboratoriumschemiker Holdmann vom Juli 1877 lautet wie folgt:

»Die vortrefflichen Färbbeeigenschaften, welche das Poirriersche Orangé II auszeichnen, werden sich voraussichtlich auch bei analog zusammengesetzten Naphtholfarbstoffen zeigen.

Ich ersuche Sie demnach, die Diazoverbindung der Amidonaphthalinsulfosäure auf das  $\beta$ -Naphthol einwirken zu lassen. Der entsprechende Farbstoff aus der Benzolreihe ist gelb, der den gemischten Benzol- und Naphthalinreihen angehörige Azokörper ist orangerot, voraussichtlich müßte ein der Naphthalinreihe ausschließlich angehöriger Farbstoff rot sein.

Zur Darstellung der Amido-naphthalinsulfosäure sind verschiedene Wege bereits bekannt (diese werden besprochen) . . . .

Ich ersuche Sie nun zum Zwecke der Farbstoffdarstellung die Amido-naphthalinsulfosäuren sowohl vom Nitronaphthalin als vom Naphthylamin ausgehend darzustellen . . . und auf alkal.  $\beta$ -Naphthollösung einwirken zu lassen . . .

Das Echtrot wurde dann gleich im Juli 1877 auf dem angegebenen Wege gewonnen.

und der Lac-dye im Verein mit der Orseille war der erste ernsthafte Gegner entstanden, der alsbald in allen Zweigen der Woll- und Halbwollfärberei als ein ohne Beize in satten gedeckten Rotnuancen färbendes Produkt zufolge seiner Ausgiebigkeit und Billigkeit die größte Bedeutung erlangte. Durch Verwendung von  $\alpha$ - statt  $\beta$ -Naphthol resultierte das Echtbraun. Auch Poirrier begann noch im Jahre 1877 die Fabrikation des »Roccelines«, die ersten Muster kamen am 8. April 1878 nach England, am 25. April 1878 in Caros Hände<sup>1)</sup>.

Der Herbst des gleichen Jahres (1877) brachte wiederum eine Naturforscher-Versammlung unter hervorragender Beteiligung der chemischen Fachgenossen, diesmal in München. In einer Sektionsitzung, der Griebß präsiidierte, übergab Caro der Öffentlichkeit seine gemeinsam mit Schraube angestellten fundamentalen Beobachtungen über die Bildung von Disazofarbstoffen aus Amidoazoverbindungen<sup>2)</sup>, wonach diese sich in Diazoazoverbindungen überführen lassen, die sich dann wieder wie einfache Diazoverbindungen verhalten und infolgedessen fähig sind, sich mit Aminen, Phenolen usw. neu zu vereinigen. Diese Verbindungen, von denen bereits einige technische Bedeutung erlangt hatten, waren die ersten sekundären Disazokörper, während das schon 1866 von Griebß dargestellte Phenol-bi-diazobenzol eine isomere Reihe repräsentiert. Vor allem aber dürfte das persönliche Erscheinen von Caro und Griebß den mittleren Anlaß dazu gegen haben, daß die Universität München ihnen bald nachher die akademische Würde eines Doktors honoris causa zuerkannte. In den Diplomen heißt es:

»propter eximia de Chemia organica merita atque ad memoriam quinquagesimi naturae scrutatorum conventus conservandam<sup>3)</sup>».

So stand Caro im Jahre 1877 auf einem zweiten Höhepunkt seines Lebens<sup>4)</sup> (vergl. S. 1999). Für die Teerfarben-Industrie kann man diese Zeit in gewissem Sinne als einen Wendepunkt bezeichnen. In dem kurzen Zeitraum eines Jahrzehnts hatte sich von innen heraus

<sup>1)</sup> Aus den obigen Daten geht hervor, daß die — damals nicht veröffentlichte — erste Beobachtung eines roten Naphtholazofarbstoffs von Roussin herrührt; nur kam die Bildungsweise (Pli I) und das erste Produkt (Pli II) technisch nicht in Betracht, und das Interesse an solchem Rot war überdies offensichtlich durch die Auffindung der Orangés im Frühjahr 1876 so stark zurückgedrängt, daß man bei Poirrier an das von Roussin (vergl. Pli V) vor Caro aufgefundene Roccelline (Echtrot) erst im Jahre 1877 — und wohl erst zu Schluß dieses Jahres (s. o.) — herantrat.

<sup>2)</sup> B. 10, 2230 [1877].

<sup>3)</sup> B. 24 Ref., 1050 [1891].

<sup>4)</sup> Caro hat zu diesem Zeitpunkt vorübergehend daran gedacht, sich in London nunmehr als »consulting chemist« niederzulassen.

eine grundlegende Änderung vollzogen. Neue deutsche Fabriken waren entstanden, ältere hatten sich in ungeahntem Maße entwickelt. Überall herrschte das Bestreben nach wissenschaftlicher Vertiefung und Durchdringung. Eine große Anzahl jüngerer Chemiker war in den Laboratorien und Betrieben angestellt, die sich zufolge ihrer Tüchtigkeit stets mehr auf eigene Füße stellten. Als nun die geschilderte explosionsartige Entwicklung der Azofarben-Industrie erfolgte, als durch das Patent Baums<sup>1)</sup> der eigenartige Einfluß der Isomerie bei den Naphthol-disulfosäuren auf die Natur der daraus darstellbaren Farbstoffe in Erscheinung trat und viele andere Parallelen fand, begann eine Periode der »Massenarbeit«. »Ein endloses Kombinationsspiel ward hier der Technik eröffnet«<sup>2)</sup>. Bei der überaus großen Mannigfaltigkeit der denkbaren Kombinationen verteilte sich fortan die Arbeit auf viele Hände, und wie bei den Azofarben war dies zunehmend auch auf allen anderen großen Farbstoffgebieten der Fall. Überdies war, wie erwähnt, am 1. Juli 1877 das deutsche Patentgesetz in Kraft getreten, welches dem Erfinder nunmehr wirksamen Patentschutz zu verheißen schien. Von allen Seiten wurde dieser in Anspruch genommen. Daraus ergab sich aber wieder die Notwendigkeit, alle erschlossenen und sich erschließenden Gebiete rastlos zu durchforschen und gegen den Einbruch Dritter durch Anmeldung von Patenten zu schützen, damit nicht andere als die Erfinder die Siegespalme davontrügen. Die experimentelle Laboratoriumstätigkeit mußte daher notgedrungen teilweise an jüngere Kräfte abgegeben werden.

So sehen wir Caro, dessen Aufmerksamkeit überdies schon wieder auf allerlei andere und wichtige Gebiete gelenkt war, an der weiteren Entwicklung des Azofarbstoff-Gebietes weit weniger beteiligt, als man hätte erwarten sollen. Auch Grieb erzielt trotz seines Eintritts in die praktischen Untersuchungen<sup>3)</sup> nur geringe technische Erfolge. Das Biebricher Scharlach (das Echtponceau der B. A. S. F.), der erste wertvolle sekundäre Disazofarbstoff, ward von Nietzki, das Orseillerot 1880 von Schuncke<sup>4)</sup>, das Crocein-Scharlach<sup>5)</sup> 1881 von den Elberfelder Farbenfabriken dargestellt. Es folgten das Blauschwarz (1882) von Schuncke und von C. Glaser (B. A. S. F.) (der erste schwarze Disazofarbstoff mit  $\alpha$ -Naphthylamin in Mittelstellung), dessen Nicht-Patentierung sich später als ein schwerer

<sup>1)</sup> 3229 v. 24. 4. 1878.

<sup>2)</sup> Caros Vortrag S. 138.

<sup>3)</sup> Vergl. dessen engl. Patent 3698 v. 4. 10. 1877, D. R.-P. 3224 v. 12. 3. 1878; engl. Pat. 4726/78 Anisolrot, D. R.-P. 12451 der B. A. S. F.

<sup>4)</sup> B. A. S. F. Amer. Pat. 246221.

<sup>5)</sup> Pat. 18027.

Unterlassungsfehler erwies, das Echtrot C (1883) von Witt<sup>1)</sup>, das Diamantschwarz (1899) der Elberfelder Farbenfabriken<sup>2)</sup>. An der großartigen Entwicklung des Gebiets der substantiven Azofarbstoffe (Kongo, Benzopurpurin, Benzoazurin usw.) in den Händen der Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation zu Berlin, der Farbenfabriken Elberfeld, von L. Cassella & Co. u. a., nahm Caro vollends nicht mehr teil, obschon er bereits im August 1878 den Farbstoff Benzidin +  $\beta$ -Naphtholdisulfosäure dargestellt und hiervon an Grieb brieflich Mitteilung gemacht und umgekehrt Grieb ihm am 20. Mai 1882 über Kombinationen der Benzidin-disulfosäure und deren Eigenschaften als substantiver roter Baumwollfarbstoffe berichtet hatte.

Dafür waren der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik inzwischen fundamentale Fortschritte auf anderen Gebieten beschieden. Die Enttäuschung des Roussinschen Naphthol-Orange, die Erkenntnis der großen Bedeutung der Anwesenheit von Sulfogruppen im Molekül der Farbstoffe für deren praktische Verwendung auf der animalischen Faser gab Caro den Anlaß zu prüfen, ob auch in das basische, gegen Säuren empfindliche Fuchsin sich Sulfogruppen einführen lassen würden. Bezügliche Versuche waren von C. Schraube gerade ausgeführt worden. Und siehe da: man erhielt ein fuchsingleich färbendes, aber nunmehr vollkommen säurebeständiges Produkt von vollendetem Färbevermögen, von leuchtender Nuance und vollem Überschein auf Wolle, mit allen Farbstoffsäuren in demselben Bad wie Indigcarmin und die Farbhölzer verwendbar und somit zur Erzeugung von Mischfarben trefflich geeignet. Das »Säurefuchsin«-Patent der B. A. S. F.<sup>3)</sup>, das zweite deutsche Patent auf dem Farbstoffgebiete, schloß sich seinem Vorgänger, dem Methylenblau-Patent, würdig an die Seite. Gebrochen war das Vorurteil, eine Sulfierung könne nur bei wasserunlöslichen Farbstoffen (Anilinblau, Nicholson 1862) technische Bedeutung haben. Weitere Früchte dieser Erkenntnis waren bald nachher (gleichfalls noch 1877) das Rotviolett 4RS und 5RS (Caro<sup>4)</sup>, Sulfosäuren alkylierter Fuchsine, dann (auch 1877) das Säureviolett 2B (Sulfosäure von Methylviolett) (Caro), das Echtgelb (Sulfosäure des Amidoazobenzols [Köhler, B. A. S. F.]<sup>5)</sup>, ferner nach Entdeckung des Malachitgrüns (s. u.) das Helvetia-Grün von Bindschedler & Busch, Lichtgrün S. von Köhler (1879, B. A. S. F.), Säureviolett 6B (C. Schraube, B. A. S. F.) usw. Diese Arbeiten übten dann wieder ihre Rückwirkung auf die

<sup>1)</sup> Pat. 26012.

<sup>2)</sup> Pat. 51504.

<sup>3)</sup> Nr. 2096 v. 16. 12. 1877.

<sup>4)</sup> Caro, Amer. Pat. 204797/8. <sup>5)</sup> Vergl. Graessler, Pat. 4186 [1878].

Erkenntnis der Bedeutung der Sulfosäuren des Alizarins und Purpurins<sup>1)</sup> für die Echtfärberei der Wolle aus.

Das Jahr 1878 bringt als hochbedeutsame Fortschritte die Entschleierung der Konstitution der Rosanilin-Farbstoffe und die technische Erschließung des Malachitgrüns.

Die Beschäftigung mit der wissenschaftlichen Erforschung der Natur des Fuchsin und der verwandten Rosanilin-Farbstoffe war, wie wir wissen, seit 1864 ein Steckenpferd Caros gewesen. In Deutschland war er schon im November 1872 wieder mit seiner alten Liebe beschäftigt und vereinbarte mit Graebe weitere Untersuchungen.

Auf der vorerwähnten Naturforscherversammlung des Jahres 1873 in Wiesbaden trägt Graebe die ersten Resultate vor<sup>2)</sup>. Rosolsäure hat zweifellos, entgegen H. Fresenius, die Formel  $C_{20}H_{16}O_3$ . Die Leukoverbindung der Rosolsäure wird als eine Trioxyverbindung erkannt, diejenige des Rosanilins als Triamidverbindung des »common hydrocarbon skeleton« (S. 1998) betrachtet. Die Beziehungen der Rosolsäure zum äußerst ähnlichen Aurin,  $C_{20}H_{14}O_3$  nach Schorlemmer und Dale, bleiben noch unerkannt. Beim Erhitzen von Rosolsäure mit Wasser auf  $200^{\circ}$  wird ein farbloser, krystallisierter Körper erhalten, dessen Natur zunächst im Dunklen bleibt, dessen Identität mit dem von Liebermann<sup>3)</sup> durch Erhitzen von Rosanilin mit Wasser erhaltenen Produkt (dem jetzigen Dioxy-benzophenon) indes bereits vermutet wird. Es wird dargetan, daß nicht die Sauerstoffatome der Rosolsäure die Bindung der Kohlenstoffatome im Molekül vermitteln können, sondern daß die Säure sich von einem Kohlenwasserstoff  $C_{20}H_{18}$  ableiten müsse: somit werden es im Rosanilin auch nicht die Stickstoffatome sein, welche die Bindung bewirken, es wird ein Derivat des gleichen Kohlenwasserstoffs sein. Irrtümlich bleibt noch die Annahme, daß die drei Benzolreste in beiden Verbindungen durch zwei Kohlenstoffatome verbunden seien, welche Annahme die Autoren<sup>4)</sup> zur Formel

$$C_6H_2(H_2N) \begin{cases} \text{CH}_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \\ \text{CH}_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \end{cases} \text{ für Leukanilin und zu einer analogen}$$

Formel mit der Gruppe  $\begin{matrix} -NH \\ -NH \end{matrix}$  für das Rosanilin führte. Es

wird aber schon darauf hingedeutet, daß das Verhalten von Rosanilin und Leukanilin gegen Jodmethyl mit diesen Formeln nicht gut harmoniere. Die Versuche zur Darstellung des zugehörigen Kohlen-

<sup>1)</sup> Pat. 3565 [1878] usw., Graebe und Liebermann, B. 3, 637 [1870].

<sup>2)</sup> B. 6, 1390 [1873]; A. 179, 184 [1875].

<sup>3)</sup> B. 5, 144 [1872].

<sup>4)</sup> Vergl. Liebermann, B. 5, 146 [1872].

wasserstoffs » $C_{20}H_{18}$ « sind noch nicht gelungen, er wird weder aus Rosolsäure beim Erhitzen mit Zinkstaub noch aus der Diazoverbindung des Rosanilins durch Alkohol erhalten.

Inzwischen sind Emil und Otto Fischer (ohne genauere Kenntnis der Arbeiten von Caro und Wanklyn) in gleichgerichtete Untersuchungen eingetreten. Ausgehend vom Studium der Hydrazinverbindungen des Rosanilins untersuchen sie das diazotierte Rosanilin und stellen erneut am Gold- und Platindoppelsalz fest, daß darin drei Diazoreste  $N_2$  vorhanden sind. Auch sie bemühen sich vergeblich, die Diazoverbindung in den zugehörigen Kohlenwasserstoff überzuführen. Erfolgreich aber sind sie bei der Übertragung des Versuchs auf Leukanilin, dessen Diazoverbindung ihnen tatsächlich einen Kohlenwasserstoff liefert, welcher die Formel  $C_{20}H_{18}$  besitzt. Er wird als verschieden erkannt von den bisher bekannten Kohlenwasserstoffen dieser Formel, und es wird erwogen, ob es ein (drittes) Dibenzylbenzol sein könne. Am 3. Mai 1876 macht Emil Fischer Caro Mitteilung von diesem Funde und versichert sich seiner Zustimmung zur Publikation, die dann Ende Juni erfolgt<sup>1)</sup>. Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik stellt den beiden Gelehrten ihr durch gemeinsame Oxydation von Anilin und *p*-Toluidin (ohne Mitwirkung von *o*-Toluidin) erzeugtes Rosanilin (E. Fischers späteres Pararosanilin) zur Verfügung, und bald kann (am 15. Januar 1878) Emil Fischer Caro mitteilen<sup>2)</sup>, daß es ihm gelungen sei, aus der Leukoverbindung dieses besonderen Rosanilins statt des Kohlenwasserstoffs  $C_{20}H_{18}$  einen Kohlenwasserstoff  $C_{19}H_{16}$  darzustellen und als das Triphenylmethan von Kekulé und Franchimont<sup>3)</sup> zu erkennen. Umgekehrt wurde (19. Dezember 1877) aus letzterem durch Nitrieren und Reduzieren (Para-)Leukanilin und daraus (Para-)Rosanilin synthetisch gewonnen. In gleicher Weise wurde aus  $C_{20}H_{18}$  ein hiervon verschiedenes Rosanilin dargestellt. Das einfachste Leukanilin wurde von E. und O. Fischer richtig als Triamido-triphenylmethan, der zugehörige Farbstoff aber als Triamidoderivat des Diphenyl-phenylenmethans von Hemilian angesprochen. Für die Rosolsäure werden die entsprechenden Konsequenzen gezogen<sup>4)</sup>. Vergebens bittet E. Fischer bei diesem Anlaß erneut, Caros Namen »als desjenigen nennen zu dürfen, dem wir diese Entdeckung zum großen Teil verdanken«. Caro macht aber die beiden Gelehrten auf die von ihm beobachtete Identität des Pararosanilins mit dem Rosanilin aus Aurin aufmerksam und verhehlt nicht, daß er die Diphenylphenylen-Formeln für unwahrscheinlich

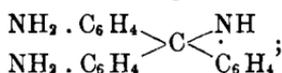
<sup>1)</sup> B. 9, 891 [1876].

<sup>2)</sup> B. 11, 195 [1878].

<sup>3)</sup> B. 9, 441 [1876].

<sup>4)</sup> B. 11, 195 [1878].

hält, daß ihm das Fuchsin vielmehr als Salz des Triamidotriphenylcarbinols erscheine. Als er Emil Fischer dann von der beabsichtigten Publikation seiner Ansichten Mitteilung macht, zu der das Manuskript schon fertig daliege, kann letzterer ihm am 6. Mai 1878 verkünden, daß es ihm gelungen sei, das Trinitro-triphenylcarbinol durch Reduktion direkt in Pararosanilin zu verwandeln und damit die Frage vollständig zugunsten der Ansichten Caros zu entscheiden. Die beiderseitigen Arbeiten werden nach Absprache gleichzeitig publiziert Ende Mai 1878<sup>1)</sup>. Das Pararosanilin erhält nunmehr statt der Diphenylphenylen-Formel die folgende



seine Überführbarkeit in eine Tridiazoverbindung wird durch die Annahme einer vorausgehenden Wasseraddition und Bildung des Triphenylcarbinol-Derivats erklärt. Es wird die Identität des Aurins mit der (Para-)Rosolsäure aus Pararosanilin und seine Verschiedenheit von der Rosolsäure aus gewöhnlichem Rosanilin festgestellt und darauf hingewiesen, daß Rosolsäure, Rosanilin und die zugehörigen Leukoverbindungen Derivate eines und desselben Kohlenwasserstoffs sein müssen.

Das Aurin erhält eine der des Pararosanilins korrespondierende Formel. Die gewöhnliche Rosolsäure und das gewöhnliche Rosanilin sind Abkömmlinge des Diphenyl-tolyl-methans. Bei der Bildung des Pararosanilins in der Fuchsin-schmelze ist es die Methylgruppe des *p*-Toluidins, bei derjenigen des Methylviolett's eine aus dem Dimethylanilin abgespaltene Methylgruppe, deren Kohlenstoff die Bindung der drei Benzolreste übernimmt.

Auch an der Ermittlung der Stellung der Amidogruppen in diesen Farbstoffen als Tri-*para*-stellung sehen wir Caro mit Erfolg beteiligt. Die bei der Spaltung des Aurins durch Wasser bei höherer Temperatur entstehende Verbindung wird als Di-*p*-dioxybenzophenon, das analog aus Rosanilin von Liebermann erhaltene Produkt als die gleiche Verbindung, wohl vermisch mit seinem Homologen, erkannt. Endlich wird der Wiederaufbau des Aurins aus seinen Spaltprodukten von Caro alsbald verwirklicht<sup>2)</sup>, indem das Dioxybenzophenon mit Chlorphosphor in das entsprechende Ketonchlorid übergeführt und dieses mit Phenol kondensiert wird.

<sup>1)</sup> Emil Fischer und Otto Fischer. B. 11, 1079 [1878], vergl. auch ibid. 473, 612; Caro und Graebe, ibid. 1116. Auf die etwas nachhinkenden Betrachtungen Zulkowskis, A. 194, 109 kann hier nur verwiesen werden.

<sup>2)</sup> Caro und Graebe, B. 11, 1348 [1878].

Aus der Klarstellung der Natur der Rosanilin- und Rosolsäure-Farbstoffe ergab sich eine Fülle von neuen Gesichtspunkten und Anregungen. Erstens konnte man nun daran denken, das Methan-Kohlenstoffatom des *p*-Toluidins (auch des Nitrotoluols) leichter reaktionsfähig zu machen, indem man den daran gebundenen Wasserstoff durch Chlor oder Sauerstoff ersetzte. Ferner war aber nun gezeigt, daß ein Kohlenstoffatom drei Benzolreste zu binden vermag, daß ein solcher Vorgang bei der Bildung von Diphenylaminblau mittels Oxalsäure (und Diphenylamin), von Fuchsin mittels Chlorkohlenstoff (und Anilin) stattfindet, und so konnte man hoffen, durch Kondensation eines geeigneten Methanderivats mit drei Molekülen eines aromatischen Amins direkt zu Pararosanilin-Derivaten zu gelangen. Nach beiden Richtungen hin hat die Forschung eine Menge neuer Resultate ergeben. Auch die Erkenntnis der Natur der Phthaleine als Triphenylmethan-Derivate, welche Baeyer 1880 in seiner klassischen Arbeit<sup>1)</sup> darlegt, ist mit auf die schon im Juni 1878 ihm von Caro geäußerten Zweifel an der Richtigkeit der symmetrischen Formeln zurückzuführen.

In nahem Zusammenhang mit den Rosanilin-Studien stand dasjenige des Farbstoffgebiets, dessen Hauptvertreter das Malachit-(Viktoria-, Bittermandelöl-)grün ist.

Schon im Juli 1877 hatte O. Fischer im Anschluß an seine — technisch nicht in Betracht gekommenen — Untersuchungen über das Phthalgrün, das Phthalein des Dimethylanilins<sup>2)</sup>, durch Kondensation von Benzaldehyd mit genanntem Amin eine farblose Base  $C_{23}H_{26}N_2$  gewonnen<sup>3)</sup>, deren Salze sich zu blaugrünen Farbstoffen oxydierten. Die Beobachtung war von O. Fischer alsbald Caro zur Verfügung gestellt worden mit dem Bemerkens, er gedenke nicht die Resultate technisch zu verwerten (in erster Linie schreckte jedenfalls der hohe Preis des Benzaldehyds ab). Als das Rosanilin dann im Dezember 1877 seiner chemischen Natur nach erschlossen war, wurde auch alsbald der Zusammenhang mit dem beobachteten Grün erkannt<sup>4)</sup>. Inzwischen war das »Malachitgrün« von O. Doebner aus Benzotrichlorid und Dimethylanilin dargestellt und von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation zu Patent angemeldet worden<sup>5)</sup>: ein insbesondere zum Färben tanningebeizter Baumwolle für sich wie in Mischungen vortrefflich geeignetes, auch heute konkurrenzlos gebliebenes Grün. Daraus erwächst für Caro wie andere die Aufgabe, den Farbstoff tunlichst nach O. Fischers patentfreiem Verfahren aus Benzaldehyd zu gewinnen und dies vorher kostbare Produkt synthetisch zugänglich

<sup>1)</sup> A. 202, 36.

<sup>2)</sup> B. 9, 1753 [1876]; 10, 952 [1877].

<sup>3)</sup> B. 10, 1624 [1877].

<sup>4)</sup> B. 11, 950, 1081 [1878].

<sup>5)</sup> D. R.-P. 4322 vom 26. Februar 1878; Doebner, B. 11, 1236 ff. [1878].

zu machen. Die Schwierigkeiten waren viel geringer als geglaubt<sup>1)</sup>, die Fabrikation des Farbstoffs konnte in der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik bereits im März 1878 begonnen werden<sup>2)</sup>. Seit jener Zeit hieß es fast sprichwörtlich: Wenn die deutsche Technik erst einmal Bedarf für ein Produkt hat, so weiß sie auch alle Hindernisse für seine technische Darstellung zu überwinden. Auf die weittragenden Konsequenzen dieser neuen Synthese für die theoretische und praktische Durcharbeitung des Triphenylmethan-Gebiets kann hier nur hingewiesen werden<sup>3)</sup>. Eifrig ist Caro daran beteiligt und entwickelt zutreffende Vorstellungen, wie seine umfangreiche Korrespondenz jener Zeit mit den Erfindern erweist. Es kommt aber nicht zu weiteren praktischen Leistungen seinerseits auf diesem Gebiet; zu viele ablenkende Momente sind wieder vorhanden. Auch eine in England auftretende schwere Erkrankung Caros (November 1878), welche Grieb an seiner Seite fand, trat hemmend dazwischen.

Das nächste Jahr (1879) bringt auf anderen Gebieten gleich zwei weitere wichtige Erfindungen Caros, die Darstellung des Phenyl- $\beta$ -naphthylamins und  $\beta$ -Naphthylamins sowie diejenige des Naphtholgelb S.

Das Phenyl- $\beta$ -naphthylamin wird von Caro und Holdmann<sup>4)</sup> durch Einwirkung von salzsaurem Anilin, das  $\beta$ -Naphthylamin selbst von Caro analog mittels Ammoniak aus  $\beta$ -Naphthol gewonnen<sup>5)</sup>.

Das Verfahren erschließt einerseits die technische Darstellung von Phenyl- und *p*-Tolyl- $\alpha$ -naphthylamin, wie *p*-Tolyl- $\beta$ -naphthylamin, andererseits wertvolle Sulfosäuren des  $\beta$ -Naphthylamins, z. B. die sogenannte  $\beta$ -Naphthylamin-sulfosäure Brönnner<sup>6)</sup>, sowie die durch Sulfieren des  $\beta$ -Naphthylamins dargestellte sogenannte Badische  $\beta$ -Naphthylamin-sulfosäure<sup>7)</sup>, Substanzen, welche meist binnen wenigen Jahren in der Technik — die Basen bei der Darstellung von Triphenylmethan-

<sup>1)</sup> Man vergl. demgegenüber die anfänglichen Zweifel aus technischen Kreisen: Ch. I. 1879, 83.

<sup>2)</sup> E. und O. Fischer, B. 12, 796 [1879].

<sup>3)</sup> Vergl. Caro, Vortrag S. 107.

<sup>4)</sup> Die erste Beobachtung der Bildung des ersteren (eines neuen stickstoffhaltigen Körpers) wurde von Holdmann anlässlich ihm von Caro aufgetragenem Versuche gemacht.

<sup>5)</sup> D. R.-P. 14612 vom 22. Februar 1880; vergl. Graebe, B. 13, 1850 [1880]; ferner *ibid.* 1851.

<sup>6)</sup> D. R.-P. 22 547.    <sup>7)</sup> D. R.-P. 20 760.

Farbstoffen (S. 2031 ff.), die Sulfosäuren speziell als Komponenten von Azofarbstoffen — mehr oder weniger bedeutende Verwendung fanden.

Das Naphtholgelb S<sup>1)</sup> stellte gleichfalls eine Erfindung von besonderer Bedeutung dar. Viele Male war das  $\alpha$ -Naphthol vorher (bis zur 1.2.4-Disulfosäure) sulfiert und dann nitriert worden zwecks Darstellung des Dinitronaphthols, bei welcher die Sulfogruppen wieder eliminiert wurden; aber Caro zeigte, daß, wenn man noch eine weitere Sulfogruppe dem  $\alpha$ -Naphthol einfügt, diese bei der nachherigen Nitrierung erhalten bleibt, so daß Dinitronaphthol-sulfosäure entsteht<sup>2)</sup>. Die Sulfogruppe verleiht diesem Produkt die Eigenschaften eines »sauren« Woll- und Seide-Farbstoffs und gibt ihm den außerordentlichen Vorzug, daß nunmehr die Sublimationsfähigkeit (Flüchtigkeit) des Dinitronaphthols aufgehoben ist. Auch dieser Farbstoff fand alsbald wegen seiner Schönheit, Ausgiebigkeit, Billigkeit und seines Vermögens, gut zu egalisieren und mit anderen sauren Farbstoffen sich leicht zusammen färben zu lassen, ausgedehnte Anwendung, namentlich in der Wollfärberei und zur Darstellung gelber Farblacke; er ist auch heute noch das wohl am meisten verwendete saure Gelb.

Die wissenschaftliche Bearbeitung erfolgte durch Lautermann<sup>3)</sup> und Graebe<sup>4)</sup>.

Daneben fand oder nahm sich Caro noch Zeit zu seinem bekannten, mit außerordentlichem Fleiß und auf Grund manchen eigenen Versuchs zusammengestellten Artikel über »Induline« in Fehlings Handwörterbuch, den er im April 1880 zur Ablieferung brachte. Es ist dies bis heute die einzige zusammenfassende, über die mehr mechanische Wiedergabe von Rezepten oder das wissenschaftliche Studium einzelner Gebiete hinausgehende Arbeit über Induline und Nigrosine. Eine (zweite) Publikation mit Graebe über Acridin<sup>5)</sup> erfolgte gleichfalls in dieser Zeit (im Januar 1880).

Die Verfolgung aller solcher Arbeiten aber mußte zurücktreten, als Anfang 1880 das Problem der synthetischen Darstellung des Indigos in eine neue Phase trat. Wie bedeutsam dieses Problem war, wie lockend seine Lösung erscheinen mußte, geht daraus hervor, wenn wir uns vergegenwärtigen, daß die Weltproduktion dieses

<sup>1)</sup> Ein vorhandenes Präparat hat das Datum des 10. November. D. R.-P. 10 785 vom 28. Dezember 1879.

<sup>2)</sup> Interessant ist, daß Grieb schon Ende 1877 an Caro von seinem Plan schreibt, »das Martiusgelb in eine Sulfosäure überzuführen und aus dieser Farbstoff darzustellen«.

<sup>3)</sup> B. 14, 2028 [1881]. <sup>4)</sup> B. 18, 1126 [1885]. <sup>5)</sup> B. 13, 99 [1880].

»Königs der Farbstoffe« damals auf etwa 4—5 Millionen Kilo (auf 100 % gerechnet) geschätzt wurde und sein Verkaufspreis damals durchschnittlich kaum unter 20 Mk. pro Kilo 100 % betrug.

Baeyer war schon 1866—1870 in Berlin mit Indigo und dessen Reduktionsprodukten beschäftigt gewesen und hatte auch schon eine allerdings nur partielle Synthese des Farbstoffs, nämlich aus Isatin (über das Isatinchlorid), bewirkt. Wiederholt hatte er sich seitdem mit Caro über das große technische Problem unterhalten. 1876 hatte er seine Indigo-Arbeiten wieder aufgenommen. Diese erfuhren einen neuen Anstoß durch die Entdeckung Caros, daß Äthylanilin und andere alkylierte aromatische Amine beim Durchleiten durch glühende Röhren Indol liefern<sup>1)</sup>. Bald zeigte sich aber, daß diese Indol-Synthesen für technische Zwecke keine Bedeutung hatten. Baeyer war daher wieder zu anderen Versuchen der Synthese von Indol übergegangen und hatte dann 1878 (etwa Juni) die vollständige Synthese des Isatins und damit des Indigos aus *o*-Aminophenyl-essigsäure bewirkt<sup>2)</sup>. Aber auch dieses Verfahren kam für die Technik nicht in Betracht. Die Sachlage änderte sich mit einem Schlage, als Baeyer am 22. Januar 1880 Caro schrieb, daß *o*-Nitrozimtsäure-dibromid bei geeigneter Behandlung mit Alkalien ohne weiteres Indigblau in kristallisierter Form liefere. Er fragt um Caros Ansicht, ob er die Reaktion publizieren oder aber »wegen der möglichen Folgen« trotz der »so entfernten Aussicht« lieber patentieren solle. Caro empfiehlt vorerst nur die Einreichung eines Pli cacheté, absolute Geheimhaltung, und Patentierung nur im Fall der Aufstellbarkeit eines scharf definierten Anspruchs, der alle Möglichkeiten umschließe. Am 11. März 1880 aber, nach einem Besuche von Baeyers Assistenten Friedländer, befürwortet er die alsbaldige Patentierung<sup>3)</sup>. Man gelangt mit dem Erfinder in Stuttgart zu einer geschäftlichen Vereinbarung, in die in der Folge auch die Farbwerke Höchst mit eintreten.

Es beginnt nunmehr eine weitere fast dreijährige Periode lebhaftesten Verkehrs zwischen Baeyer und Caro bzw. der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, in deren Verlauf Baeyer ihr der Reihe nach seine berühmten Indigosynthesen mitteilt, und sie unter Anspannung aller Kräfte und unter Aufwendung bedeutender Mittel bemüht ist, jene zu fruktifizieren. Die Korrespondenz wird anfangs ausschließlich privatim geführt, während das Interesse des Geschäfts, zumal bei der vielfachen anderweitigen Inanspruchnahme Caros, seiner zeitweiligen

<sup>1)</sup> Baeyer und Caro, B. 10, 692 und 1262 [1877].

<sup>2)</sup> B. 11, 1228 und 1296 [1878].

<sup>3)</sup> D. R.-P. 11 857, am 19. März 1880 eingereicht; vergl. auch D. R.-P. 11 858.

Abwesenheit usw., verlangt, daß sie im wesentlichen den Formen des geschäftlichen Bedürfnisses sich anpaßt. Caro, der überall selbst als der persönliche Träger der Fortschritte wirken wollte, empfindet dies allerdings zunächst als eine unliebsame Beeinträchtigung seiner Bewegungsfreiheit. Immerhin tritt die private Korrespondenz zwischen den beiden Freunden zugunsten der geschäftlichen Behandlung doch nicht ganz in den Hintergrund. Für die technische Nutzbarmachung der neuen Synthese setzt Caro im Verein mit seinen Mitarbeitern (Schraube, Holdmann, und Baeyers Assistenten Friedländer und Hehner, später Riedel), setzen die anderen Faktoren des Geschäfts ihre besten Kräfte ein. Caro ist unermüdlich im Laboratorium tätig, voll Begeisterung für die eintreffenden Neuigkeiten. Als z. B. die Nachricht von der Synthese des Indigos aus *o*-Nitro-benzaldehyd, Aceton und Natronlauge <sup>1)</sup> anlangt, kann er diese nicht oft genug jedem sich interessierenden Kollegen oder Besucher experimentell vorführen, um auch ihn zur Bewunderung mitzureißen.

Zwar gelingt Caro die Darstellung der Zimtsäure auf billigen Wege mittels Benzalchlorid (statt Benzaldehyd) und essigsäurem Natrium<sup>2)</sup>. Auch findet er es für die Gewinnung von möglichst viel *ortho*-Verbindung zweckmäßig, nicht Zimtsäure, sondern Zimtsäure-ester zu nitrieren. Aber er überblickt bald, daß bei der bleibenden Schwierigkeit, die *ortho*- ohne gleichzeitige Bildung der *p*-Nitrozimtsäure-Verbindungen herzustellen, die Darstellung des Indigos in Substanz (des »großen Indigos«) zu teuer bleiben wird. Als bald (schon im März 1880) faßt er als alter Colorist den genialen Gedanken, die Farbstoffbildung aus der *o*-Nitrophenyl-propionsäure, dem Umwandlungsprodukt des *o*-Nitrozimtsäure-dibromids durch Alkali, statt in der Fabrik und in Substanz auf der Faser vor sich gehen zu lassen. Nicht lange dauert es, bis er (in Verfolg von durch Weiß in Heidenheim angestellten Druckversuchen mit Traubenzucker, dann Schwefelalkali) in dem xanthogensäuren Alkali ein hierzu geeignetes Mittel entdeckt hat<sup>3)</sup>. Baeyer war »ganz starr vor Erstaunen«. Die in Heidenheim im November 1880 angestellten Versuche glücken glänzend, und so kann, wenn auch nicht der »große«, so doch der »kleine« Indigo als »Propionsäure« im Jahre 1881 (April) auf den Markt gebracht werden. Er findet für die Zwecke des Indigodruckes, insbesondere zur Erzeugung heller und leichter Muster, wegen der Schönheit und Feinheit der Drucke Anwendung. »Mit einem Worte, der künstliche Indigo lebt.« Aber in Substanz bleibt er trotz aller

<sup>1)</sup> D. R.-P. 19 768 vom 24. Februar 1882; B. 15, 2856 [1882].

<sup>2)</sup> D. R.-P. 17 467, 18 232.

<sup>3)</sup> D. R.-P. 15 516 vom 6. Februar 1881.

gemeinsamen Anstrengungen, trotzdem z. B. auch auf die Darstellung des *o*-Nitrobenzaldehyds außerordentliche Mühe verwendet wird und Ad. Baeyer immer neue synthetische Darstellungsmethoden (aus *o*-Nitrophenyl-acetylen<sup>1)</sup>, *o*-Nitro-acetophenon<sup>2)</sup>, *o*-Amino-acetophenon, *o*-Aminophenyl-acetylen<sup>3)</sup>) auffindet, für eine technische Darstellung zu teuer. Ähnliches gilt von den späteren Arbeiten der Farbwerke Höchst, den *o*-Nitrobenzaldehyd aus den entsprechenden *o*-Nitrobenzylanilinen durch Oxydation usw. technisch zu gewinnen<sup>4)</sup>. Dagegen kommt es im Herbst 1884 zur Darstellung von *m*-Dihalogenindigo aus Halogen-*o*-nitrobenzaldehyd nach Baeyers Methode<sup>5)</sup>.

Wir müssen es uns versagen, länger auf diesem interessanten Gebiete zu verweilen, und nehmen betreffs des weiteren auf die Publikationen Baeyers in den Berichten sowie auf eine von Baeyer (und Caro) inspirierte Veröffentlichung von Roscoe<sup>6)</sup>, der das Material hierzu von Baeyer erhalten hatte, Bezug. Eine zusammenfassende Annalen-Arbeit Baeyers ist leider unterblieben; dafür bieten die Briefe Baeyers an Caro eine Fundgrube interessanter Einzelheiten. Hingewiesen sei noch auf die Arbeiten Baeyers<sup>7)</sup> über das Indoxyl (Indogen), dessen Patentierung<sup>8)</sup> Caro anräth. Seine vorahnenden Worte: »denn früher oder später werden diese herrlichen Körper auch von praktischem Interesse sein«, sind allerdings erst nach Ablauf des Patents im Jahre 1897 in Erfüllung gegangen, als das Problem der Indigosynthese auf Grund der Arbeiten Heumanns seine praktische Lösung erfuhr.

Die fruchtbare Periode der engen Wechselwirkung zwischen Baeyer und Caro erreicht im wesentlichen mit dem Jahre 1883 ihr Ende. Zwar schreibt Baeyer noch am 28. August 1883: »Ich hätte Lust, Sie im Laufe des Oktober zu überfallen und mich wie eine Biene an der Blume wieder an Ihnen mit chemischen Ideen vollzusaugen«. Aber seine Arbeiten wandten sich anderen, rein wissenschaftlichen Gebieten (dem Studium der Ringsysteme) zu. Für eine gutachtliche Tätigkeit vor dem Reichsgericht als Sachverständiger in dem Mitscherlich'schen Sulfitzellulose-Prozeß (1884) erbittet er noch Caros Unterstützung.

1) D. R.-P. 19 266.      2) D. R.-P. 23 785 vom 13. Januar 1883.

3) D. R.-P. 21 592 vom 12. August 1882.

4) D. R.-P. 91 503 vom 13. Mai 1896 und Zusatz.

5) Vergl. auch R. Gnehm, B. 17, 753 [1884], Anmerkung.

6) Januarheft 1882 des Journ. Soc. of Chem. Ind.

7) B. 14, 1741 [1881].      8) D. R.-P. 17 656.

Mittlerweile hat sich für Caros Interessen schon wieder ein neuer Schwerpunkt erschlossen: das Gebiet der Phosgenfarben und der Auramine.

Wir haben oben (S. 2023) gesehen, wie die Spaltung des Aurins durch Wasser alsbald dazu geführt hatte, das Aurin nun auch wieder synthetisch aus Dioxybenzophenon-chlorid und Phenol aufzubauen. Im Keime haben wir hier bereits die so überaus fruchtbare Reaktion vor uns, welche späterhin zu den Phosgenfarben führte. Man hätte nur das Dioxybenzophenon und das Phenol durch entsprechende Amino-Verbindungen, die schon bekannt waren, zu ersetzen brauchen. Hatte Doebner ja auch schon 1879<sup>1)</sup> eine Verallgemeinerung dieser Synthese in der Darstellung des Dioxy-triphenylcarbinols (Benzaurin) aus Monoxybenzophenon, Phenol und Chlorphosphor aufgefunden. Fischers und Doebners Synthesen des Viktoriagrüns hätten weitere Anregungen geben können. Aber der Indigo hatte das überwiegende Interesse in Anspruch genommen. So bedurfte es erst eines neuen Anstoßes von anderer Seite.

Im Jahre 1881 hatte Sarauw im Laboratorium der Züricher Technischen Hochschule als Schüler von Michler bei der Einwirkung von Phosgen auf Methyl-diphenylamin einen blauen Farbstoff, »höchstwahrscheinlich Triphenyltrimethylrosanilin«, erhalten. Dies hatte Adolf Kern in der Basler Fabrik von Bindschedler & Busch veranlaßt, sich mit der Frage der technischen Verwendungsmöglichkeit des Chlorkohlenoxyds zu beschäftigen. Unter Überwindung aller Vorurteile hatte er dieses Produkt (aus Kohlenoxyd, das er aus Oxalsäure bereitete) und mittels desselben das schon 1876 in Viktor Meyers Laboratorium von Michler dargestellte Tetramethyldiamidobenzophenon (Michlersches Keton) dargestellt. Aus letzterem war das zugehörige Tetramethyldiamido-benzhydrol gewonnen und dies (analog der Triphenylmethan-Synthese von Hemilian aus Benzhydrol und Benzol) mit Dimethylanilin kondensiert worden. Die entstandene Leukobase, Hexamethyltriamido-triphenylmethan, ließ sich glatt zum zugehörigen Farbstoff oxydieren: »das Krystallviolett« war erschlossen, ein Farbstoff vom Charakter des alten Methylviolett, aber von größerer Ausgiebigkeit, und wie dieses auf Wolle, gebeizter Baumwolle, Seide, Jute, Leder usw. (nicht aber für gewisse Spezialzwecke, wie z. B. Tintenstifte) verwendbar. Auf der schweizerischen Landesausstellung in Zürich (1883) fand sich in der Vitrine der genannten Firma ein »großkrystallisiertes Violett« ausgestellt.

<sup>1)</sup> Vergl. z. B. B. 12, 1462 [1879].

In Würdigung der bei Nutzbarmachung von Caros Kenntnissen und Erfahrungen hier in Aussicht stehenden bedeutenden Entwicklungsmöglichkeiten trat die Firma Bindschedler & Busch mit der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Kern mit Caro im April 1883 in Verbindung und beide Teile vereinbarten ein gemeinsames weiteres Vorgehen. Die — heute zu hoher Bedeutung gelangte — »Hydroly-Kondensation« Kerns<sup>1)</sup> erscheint Caro als technisch kaum durchführbar. Es gelingt aber einerseits Kern (im August), nach einem Vorschlag Caros direkt von Chlorkohlenoxyd und tertiären Aminen ausgehend unter Vermittlung eines Kondensationsmittels (wie  $\text{AlCl}_3$ ) reichliche Farbstoffbildung zu erhalten<sup>2)</sup>. Und andererseits knüpft Caro Mitte August an das Vorbild der Aurinsynthese an und gelangt zu der direkten Verwendung des Tetramethyl- und -äthyldiamido-benzophenons. Er führt diese Ketone mittels Phosphorchlorür, Phosphoroxchlorid und auch Phosgen selbst in die entsprechenden reaktionsfähigen Ketonchloride mit der Gruppe  $>\text{CCl}_2$  über und läßt diese dann bei Gegenwart solcher Kondensationsmittel auf z. B. tertiäre Amine einwirken. Die Reaktion ist vom Keton aus in einer Operation durchführbar<sup>3)</sup>. Erst hierdurch ist den Phosgenfarben ihre gewerbliche Bedeutung gesichert. Ferner aber erweist sich auch das Kondensationsprodukt aus gleichen Molekülen Dimethylanilin und Phosgen, das Chlorid der *p*-Dimethylamido-benzoesäure, als zu Synthesen direkt verwendbar, zumal nach Einführung des Chlorzinks als Kondensationsmittel (C. L. Müller). Damit waren Methoden zum beliebigen Aufbau von symmetrischen und unsymmetrischen Farbstoffderivaten des Triphenylmethans, seiner Homologen und Analogen in »unbegrenzbarer Fülle« gegeben. Statt Dialkylanilin werden Alkylbenzylaniline, Dibenzylanilin, das 1879 erschlossene Phenyl- und Toly- $\alpha$ -naphthylamin, Methylphenyl- $\alpha$ -naphthylamin mit eingeführt, und man erhält in rascher Folge außer dem Krystallviolett (Kern)<sup>4)</sup> zahlreiche andere wertvolle Farbstoffe, das Äthylviolett 6B (derselbe)<sup>5)</sup>, das Benzylviolett B und BB (Kern)<sup>6)</sup>, das Viktoriablau B und BB (Kern)<sup>7)</sup>, Viktoriablau 4R (Caro und Kern)<sup>8)</sup>, Nachtblau (Caro und Kern 1883), Methylblau (Kern und C. L. Müller)<sup>9)</sup>. Die große Bedeutung solcher Produkte, speziell der Viktoriablau-Marken, gegenüber dem alten Alkaliblau be-

<sup>1)</sup> D. R.-P. 27032 vom 23. Oktober 1883.

<sup>2)</sup> D. R.-P. 26016 vom 21. August 1883, A. P. 290856; D. R.-P. 29943. (Zusatz).

<sup>3)</sup> D. R.-P. 27789 vom 18. Dezember 1883.

<sup>4)</sup> A. P. 290891/2.

<sup>5)</sup> A. P. 290893.

<sup>6)</sup> A. P. 297415/16.

<sup>7)</sup> A. P. 297413/4.

<sup>8)</sup> A. P. 308748.

<sup>9)</sup> A. P. 327953.

stand in ihrer einfachen Anwendbarkeit und hohen Ausgiebigkeit bei prachtvoll blauen Nuancen, insbesondere auf Wolle und Halbwole.

Nicht lange dauert es, so reihten sich vortrefflich dem alten Alkali- und Wasserblau und dem Benzylviolett Lauths analoge Sulfosäuren an, die zu den wichtigsten Wollfarbstoffen gehören: Metbylblau S (Kern)<sup>1)</sup>, Säureviolett 4BN (1883, Schmalzigaug), Säureviolett 7B (1884, C. L. Müller), Alkaliviolett (1886, C. L. Müller), später Säureviolett 6NB (1891, C. L. Müller) u. s. f.<sup>2)</sup>

Das Tetraalkyldiamido-benzophenon vermochte aber auch mit aromatischen Aminen und Ammoniak zu reagieren, und zwar in ganz andersartigem Sinne, unter Bildung der Auramine. Auch diese Körperklasse wurde von Caro (Phenylauramin) und Kern (Auramin) sehr bald (Herbst 1883) aufgefunden<sup>3)</sup> und das wichtigste Glied der Reihe technisch gewonnen, das Auramin: das erste basische reine Gelb, das seitdem in allergrößtem Maßstabe wegen seines vollen Tones und seiner verhältnismäßig guten Wasch- und Lichtechtheit in der Baumwollfärberei, im Kattundruck, auch zum Färben von Seide, Jute usw. Verwendung gefunden hat.

Die Auramine wurden von Caro und Graebe als Imide des Tetraalkyldiamido-benzophenons erkannt<sup>4)</sup>.

Wir haben im Vorstehenden gesehen, in wie hohem Maße Caro als einer der geschicktesten und glücklichsten Erfinder an der Entwicklung des großen Gebietes der Teerfarben Anteil genommen hat. Um sich einen Begriff über die kulturelle Bedeutung dieser Entwicklung zu bilden, muß man sich den Stand der Färberei und Druckerei vor Auffindung der Teerfarbstoffe und die gewaltige Umwälzung, welche sie seitdem erfahren haben, vergegenwärtigen.

Ein getreues Bild der Verhältnisse, wie sie vor Auffindung der Teerfarben bestanden haben, geben die in den Jahren 1834—1850 erschienenen drei Bände der »Farbenchemie« des Professors der Technologie an der Universität Breslau, F. F. Runge, sowie Schützenbergers einige Jahre später geschriebene, bekannte »Traité des Matières colorantes« — beide Werke mit eingeklebten Färbe- und Druckmustern ausgestattet. Mit Krapp, Indigo, Blauholz, Gelbholz, Kreuzbeere, Orleans, Cochenille, Saffor, Catechou und Orseille war damals für den

1) A. P. 333861.

2) Vergl. auch Schultz, Tabellen, 3. Aufl., Nr. 312, 316, 317 ff.

3) D. R.-P. 29060 vom 11. März 1884.

4) C. Graebe, Moniteur scient. 1887, 600; B. 20, 3260 [1887].

Färber das Repertoire der organischen Farbstoffe — fast sämtlich der Pflanze entstammend — bereits erschöpft; es wurde unvollkommen, hauptsächlich für Druckzwecke, ergänzt durch die anorganischen Farben Ultramarin, Berlinerblau, sowie die gefärbten Verbindungen des Chroms, Arsens und Eisens. Nur zwei künstlich hergestellte organische Farbstoffe waren in dieser Zeit anzutreffen: Pikrinsäure und Murexid!

Allen diesen Produkten haftete der Nachteil einer sehr mühseligen und umständlichen Anwendungsweise an; fast jedes erforderte besondere, genau einzuhaltende Rezepte unter Hinzuziehung der mannigfachsten Beizen zur Fixierung auf der Faser. In vielen Fällen, besonders beim Druck, bestand ihre Befestigung überhaupt nur im Aufkleben durch Albumin. Die individuelle Anwendungsweise, die fast jeder der Farbstoffe erforderte, erschwerte aber auch das Herstellen von Mischfarben, so daß fast für jede derselben wieder die Ausarbeitung eines besonderen Rezeptes nötig war! Und das Resultat? Eine relativ geringe Anzahl von — wenn man von Krapp und Indigo absieht — trüben gedeckten Tönen von teilweise recht mäßiger Echtheit bei für heutige Begriffe enormen Herstellungskosten!

Völlig änderte sich das Bild mit dem Erscheinen der Anilinfarben. Faszinierend durch leuchtende Nuancen, wie sie — das Bild des Regenbogens ausgenommen — teilweise in gleicher Pracht selbst in der Natur nicht anzutreffen sind, ermöglichten sie eine außerordentlich einfache und billige Anwendung. Die Zuhilfenahme von Beizen wurde teils ganz überflüssig, teils, wenn solche benutzt wurden, dienten sie nicht einem speziellen Produkt, sondern gleich einer ganzen Reihe von Farbstoffen (Tannin-, Tonerde- usw. -beizen), und damit war auch die Möglichkeit zur mühelosen Herstellung von Mischtönen mannigfachster Art gegeben. Überdies bekam der Färber eine überaus reichhaltig ausgestattete Palette von Farben an die Hand, welche ihn in den Stand setzte, allen nur immer auftauchenden Ansprüchen, sei es in Bezug auf Nuance, sei es — was neuerdings immer mehr in den Vordergrund tritt — auch in Bezug auf Echtheit gerecht zu werden.

So hat die Einführung der Teerfarbstoffe auf dem Gebiete der Veredelung der vegetabilischen und animalischen Faser eine geradezu enorme Umwälzung hervorgerufen. Ihr verdankt die Textilindustrie ihre mannigfache und künstlerische Entwicklung. Mit größter Einfachheit werden heute die schönsten und echtsten Färbungen und Drucke auf Baumwolle, Wolle und Seide erzeugt, aber über dieses Hauptgebiet hinaus finden die synthetischen Farbstoffe in den verschiedensten Industrien, Gewerben und Künsten immer ausgedehntere Verwendung.

Als Pfadfinder bei dieser großartigen Umgestaltung wirkte Heinrich Caro, dessen Name daher mit der Entwicklung der modernen Färberei unlösbar verknüpft ist.

Haben wir bisher ausschließlich die erfinderische Seite von Caros Tätigkeit betrachtet, so muß nunmehr auch sein Wirken auf dem Gebiete des Patentwesens gewürdigt werden, das mit den Jahren einen stets größeren Umfang angenommen hatte.

Das Erscheinen des ersten deutschen Patentgesetzes vom 25. Mai 1877 war nach den betrübenden Erfahrungen betreffs des Alizarins, Eosins und Chrysoïdins von Caro mit großer Freude begrüßt worden, und er nahm die Segnungen des Gesetzes alsbald in Anspruch. Das Methylenblau-Patent war das erste deutsche Farbstoffpatent. Aber je mehr auf dem Gebiete des deutschen Patentwesens Erfahrungen gesammelt wurden, um so mehr zeigte sich die Unzulänglichkeit verschiedener Bestimmungen des Gesetzes<sup>1)</sup>.

Es wurde daher gleich 1879 auf Antrag der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik bei der Hauptversammlung des Vereins zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands zu Baden-Baden die Bildung einer Fachabteilung für Patentwesen behufs Bearbeitung der auftretenden Fragen beschlossen. Bei dem im gleichen Jahr in Baden-Baden tagenden chemischen Patentkongreß hatte Caro das erste und Hauptreferat über »die Vorprüfung des chemischen Patents« und war zufolge seiner sich dabei offenbarenden hervorragenden Beherrschung des Stoffs von da ab der anerkannte Führer der Reformbewegung.

Eine besondere Unzulänglichkeit des Gesetzes bestand darin, daß, nachdem es nicht Produkte, sondern nur »ein bestimmtes Verfahren zur Herstellung« derselben unter Schutz stellte, das Produkt von manchen Seiten überhaupt als ungeschützt behandelt wurde und der Patentverletzer — zumal wenn es ein Ausländer (z. B. Schweizer) war — sich darauf verließ, man werde ihm nicht beweisen können, daß er nach dem durch Patent geschützten Verfahren arbeite.

Caro verlangte daher »die Umkehrung der Beweislast«, und der Verein bezeichnete es als dringend wünschenswert, daß unter »Gegenstand der Erfindung« nicht nur das patentierte Verfahren, sondern auch das nach demselben unmittelbar dargestellte Produkt zu ver-

<sup>1)</sup> Hierüber äußerte sich Caro gelegentlich sehr drastisch, z. B. 1882 (an Griebß): »Patent und Hazardspiel sind sich einander doch sehr verwandt«; und (an Liebermann): »Die Heimat der Piraten sind nicht nur die chinesischen Gewässer«.

stehen sei. Dieser Standpunkt wurde denn auch in der Folge und schon vor Erlass des neuen Patentgesetzes durch ein Rundschreiben des Reichskanzlers vom Jahre 1886<sup>1)</sup> und die Entscheidung des Reichsgerichts vom 14. März 1888 im Methylenblau-Prozeß gegen J. R. Geigy als berechtigt anerkannt.

In den folgenden Jahren wirkte Caro in der genannten ständigen Patentkommission weiter mit. Er übernahm (1884) die Zusammenstellung des Ergebnisses der Beratungen sowohl betreffs Besserung der Verhältnisse unter dem bestehenden Gesetz als auch der Vorschläge zu einer Abänderung behufs Übermittlung an den Präsidenten des Kaiserlichen Patentamtes.

Die daraufhin (1885) abgesandte Eingabe gipfelte, in Übereinstimmung mit derjenigen des Vereins Deutscher Ingenieure, in dem — von Erfolg gekrönten — Antrage, eine Enquête zur Beratung der gemachten Abänderungsvorschläge zu veranstalten.

Mit rastlosem Eifer stellte Caro seine Erfahrungen in den Dienst der gebildeten Enquête-Kommission<sup>2)</sup>. Als sich dann zeigte, daß deren Arbeiten im Bericht der Reichstagskommission in mehreren wichtigen Punkten unberücksichtigt blieben bzw. die vom Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands aufgestellten Forderungen nicht erfüllt werden sollten, führte dies, wieder unter Caros Leitung, zu einer erneuten Eingabe an den Reichskanzler (vom 17. Januar 1888), und so gelang es schließlich, einen großen Teil der seit Jahren geäußerten Wünsche und Abänderungsvorschläge der chemischen Industriellen im Gesetze vom 7. April 1891 zur Annahme zu bringen. Näher auf die behandelten Fragen einzugehen, ist hier kein Raum. Nur darauf sei noch hingewiesen, daß Caro schon im Jahre 1879 auf dem Badener Kongreß betonte, daß die Zeit der internationalen Ausgleiche auch für das Patentwesen gekommen sei; der Anschluß der deutschen Reichsregierung an die internationale Patentunion erfolgte allerdings erst 1903.

Sodann nahmen Patentprozesse seiner Firma die Mitwirkung Caros vielfach in Anspruch<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Ch. I. 9, 269.

<sup>2)</sup> Ch. I. 10, 47, 125; ausführl. Zeitschr. des Vereins D. Ingenieure 31, 81 [1887].

<sup>3)</sup> Gleich betreffs des synthetischen Alizarins gab in Amerika die Frage, ob das Produkt gegenüber dem Naturprodukt unter Stoffschutz stehen könne, Veranlassung zu einem langjährigen (von 1875—1884) Prozeß gegen Cochrane und Rumpf. Ferner wurde im gleichen Land das Patent der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik auf das Säurefuchsin von Read Holliday angefochten; auch dieser Streit dauerte lange Jahre (von 1878 bis

Aber auch das mit dem deutschen Patentgesetz verbundene Einspruchs- und Beschwerdeverfahren vor dem Patentamt hatte neue und stets wachsende Arbeiten im Gefolge um so mehr, als anfänglich (und bis etwa 1899) auch Abhängigkeitsfragen von dieser Behörde entschieden wurden. Es galt, die zahlreichen, bei solchen Kontroversen auftretenden Fragen, darunter auch manche vom Gegner völlig willkürlich in die Diskussion geworfene Behauptung, experimentell zu prüfen. Dies erforderte — wie in der Industrie im allgemeinen — auch für Caro und die bei solchen Arbeiten assistierenden Chemiker eine Unsumme von Arbeitskraft, welche für eine produktive Tätigkeit natürlich mehr oder weniger verloren war, wenn auch dabei gelegentlich ein wissenschaftlich interessantes Problem angeschnitten und hie und da auch neue Anregungen von technischer Bedeutung gefunden werden konnten. Als die Badische Anilin- und Soda-Fabrik im Jahre 1887 den Verfasser behufs Entlastung Caros zur Leitung des wissenschaftlichen Laboratoriums heranzog, richtete dieser ein eigenes Patent-Laboratorium ein, und der Verfasser erinnert sich lebhaft der zeitraubenden Untersuchungen, welche z. B. die damaligen Naphtholgelb-Kontroversen im Gefolge hatten. Caro hat die zahlreichen, dabei erhaltenen wissenschaftlichen Resultate in einem Manuskript zusammengestellt, zu dessen Veröffentlichung er sich jedoch trotz genauen Durcharbeitens mit seinen Mitarbeitern nicht entschlossen hat.

Nicht in letzter Linie nahm auch die patentrechtliche Bearbeitung der zahlreichen Erfindungen, welche stets zunehmend von jüngeren Chemikern der Fabrik gemacht wurden<sup>1)</sup>, Caros Zeit reichlich in Anspruch, und es fiel ihm öfters schwer, diesen Ansprüchen rasch genug gerecht zu werden.

etwa 1887). Weiter mußte ebendort das Naphtholgelb-S-Patent gegen Angriff bzw. Verletzung (Pickhardt versus Packhard, 1879—1880; Levinstein, 1887—1888) verteidigt werden. Wegen des englischen Echtrout-Patentes fanden von 1882—1888 mit Levinstein gleichfalls heftige Kämpfe statt; ebenso war in England 1889 ein Prozeß gegen Dawson (Holliday) wegen des Naphtholgelb S zu führen, und eine Opposition in großem Stil richtete sich (1889) gegen ein Naphtholgelb-Patent von Leonhardt (Lake). In Deutschland mußte das Methylenblau gegen Espenschied (1881—1883) und gegen Geigy (1886—1888) verteidigt werden, und wegen des Naphtholgelb S fanden auch in Deutschland mit A. Leonhardt & Cie. sowohl vor dem Zivilgericht wie vor der Nichtigkeitsabteilung des Patentamtes und dem Reichsgericht und dann vor dem Strafrichter (1886—1892) langwierige, nur allzu zeitraubende Kämpfe statt.

<sup>1)</sup> Darunter des Galloflavins, Alizarinschwarz S, Carbazolgelbs, Alizarin-grün- und -indigblaus (Bohn), Violett-schwarz (Schraube), Rhodamins (Cérésole), Nilblaus (Reissig), des neuen Methylenblau-Verfahrens (Bernthsen).

Zufolge all dieser heterogenen Betätigungen schloß die große Reihe der chemischen Erfindungen Caros während seiner Tätigkeit in der B. A. S. F. mit den Arbeiten auf dem Gebiet der Phosgenfarbstoffe und Auramine im wesentlichen ab. Er empfand dies öfters schmerzlich; schon 1884 schreibt er einmal an Baeyer: »nirgends rührt sich ein Windhauch des Neuen und Guten in unserer Industrie, nur die alten Blätter fallen ab«. Er möchte gerne durch Baeyers Gegenwart sein »stagnierendes, chemisches Gemüt frisch beleben«.

Caro hatte — wie die Versuche, Emil Fischer, Otto Fischer und Griess zum Eintritt in die Technik zu bewegen (1883), beweisen — zwar das Bedürfnis, sich zu entlasten, aber ihm war nicht die Gabe verliehen, andere Kräfte zwecks solcher Entlastung an seinen Arbeiten enger teilnehmen zu lassen. Selten paßte ihm ein Entwurf, den andere brachten. Fast alle Patentanmeldungen, auch die englischen und amerikanischen Patente aus all jenen Jahren, wurden von ihm mit eigener Hand entworfen und oft sogar in zeitraubender Schönschrift abgeschrieben. Die Entwürfe anderer mußte er immer noch selbst umarbeiten oder neu bearbeiten und verwendete darauf enorme Zeit. Allzu lange wähnte er, alles Wesentliche in seinen Händen vereinigen zu sollen und zu können; zugleich aber fiel ihm oft schwer, seine Aufmerksamkeit auf die gerade dringlichsten Arbeiten zu konzentrieren, weil ihm die Laboratoriumsluft, das Sichaussprechen und Spekulieren über frühere Arbeiten und neue Pläne Lebensbedürfnis war. Dringende, an bestimmte Fristen gebundene Erledigungen wurden zuweilen bis in die späte Abendstunde des allerletzten Tages aufgeschoben, so daß die laufenden Bedürfnisse des Geschäfts öfters fast Not litten. Aber wenn er sich dann an die Arbeit setzte, gaben die entstehenden Schriftstücke Kunde von seiner Fähigkeit, Vorzügliches, Formvollendetes zu liefern; sie waren nicht auf den Moment zugeschnitten, weitblickend suchte er stets zugleich größeren, allgemeineren Gesichtspunkten gerecht zu werden.

Mit dem 31. Dezember 1889 trat Caro von der Leitung der Geschäfte der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, der er seit 1. Januar 1884 als Vorstandsmitglied angehörte, zurück; bald darauf wurde er in den Aufsichtsrat gewählt. Noch eine große Arbeit hatte er vorher bewältigt: die Erstattung eines Gutachtens für das Reichsgericht im berühmten Kongostreit<sup>1)</sup>. Das 65 engbeschriebene

<sup>1)</sup> Entscheidung des Reichsgerichts vom 20. März 1889, Ewer und Pick gegen die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin und die Farbenfabriken Elberfeld betr. der D. R.-P. 28753 und 35615.

Seiten umfassende Schriftstück war für Caro überaus charakteristisch: an Umfang ging es weit über das unmittelbare Bedürfnis hinaus, an Inhalt war der Stoff mit so tiefer Gründlichkeit und Belesenheit behandelt, als gelte es, ein Vorbild für alle Zeiten aufzustellen. »Ein Meisterstück der Dialektik und der klaren präzisen Fassung und Darstellung« nennt es C. Duisberg in seinem »Gedenkblatt« auf Caro<sup>1)</sup>. Wohl zum ersten Mal tritt uns hier die Doktrin des »neuen technischen Effekts« in klarster Darlegung entgegen: nicht das Verfahren war das erfinderische Moment bei der Darstellung des Kongo-rots, sondern die Auffindung der neuen unerwarteten Wirkung, Baumwolle ohne Beize substantiv zu färben. Seitdem hat die Frage des »technischen Effekts« bei den Entscheidungen der patenterteilenden Behörde ständig eine fundamental wichtige Rolle gespielt<sup>2)</sup>.

Ein weiteres gerichtliches Gutachten, gleichfalls höchst ausführlich (167 Seiten), hat Caro am 27. März 1892 in dem Kresotingelb-Prozeß der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld gegen K. Oehler in Offenbach erstattet, in welchem auch A. W. v. Hofmann und Kekulé als Gutachter mitwirkten. Kekulé schreibt hierüber an Caro am 27. Januar 1893: Ihr Gutachten ist »ein geradezu bewundernswertes Machwerk an Gründlichkeit und Fachkenntnis.«

Von dem Zurücktritt in das Privatleben erhoffte sich Caro neue Sammlung zu produktivem Schaffen in seinem hierfür neu eingerichteten Privatlaboratorium in Mannheim. In der Tat sind daraus noch zwei wertvolle Arbeiten hervorgegangen. Der Einwirkung des Chloralhydrats auf Dimethyl-*m*-amidophenol gewann er eine völlig neue Seite ab, indem er zeigte, daß dabei zuerst ein blaues Kondensationsprodukt (der Triphenylmethanreihe) und dann ein schöner roter Farbstoff: das Rhodamin der Oxalsäurereihe (Pyronincarbonsäure) erhalten wird<sup>3)</sup>. Und bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Persulfate beobachtete er die Entstehung einer neuen Säure des Schwefels, der Sulfomonopersäure oder des »Caroschen Reagens«, wie sie alsbald ihm zu Ehren getauft worden ist<sup>4)</sup>. Sie wies die überraschende Fähigkeit auf, aromatische primäre Amine, wie Anilin, zu den entsprechenden Nitrosoverbindungen (Nitrosobenzol) zu oxydieren<sup>5) 6)</sup>, und hat der Wissenschaft, z. B. in der Hand Baeyers

1) Z. Ang. 24, 1057 [1911].

2) Vergl. R. Biedermann, Gew. Rechtsschutz und Urheberrecht 1889, 348; 1896, 131.

3) Badische Anilin- und Soda-Fabrik, D. R.-P. 81042 vom 12. Mai 1894.

4) D. R.-P. 105857 vom 2. Juni 1898; D. R.-P. 110249.

5) D. R.-P. 110575 vom 2. Juni 1898.

6) Das Studium der Oxydation des Anilins in Bezug auf intermediär entstehende Verbindungen hat Caro lange Jahre immer wieder beschäftigt.

und E. Bambergers, späterhin noch weitere überraschende Erfolge gebracht<sup>1)</sup>).

Vor allem fand Caro nun aber Zeit zu weiteren bedeutsamen literarischen Arbeiten. In erster Linie muß hier der im Obigen öfters zitierte Vortrag, gehalten auf Einladung der D. Chem. Gesellschaft zu Berlin am 22. Juni 1891, genannt werden, eine Arbeit von tiefgründiger Sorgfalt, durchweht von der Freude am eigenen und der Fachgenossen Schaffen, von Bewunderung für die Träger der Wissenschaft, speziell A. W. v. Hofmann und A. Kekulé, von patriotischer Genugtuung über den glänzenden Aufschwung der deutschen chemischen Industrie! Wurde auch durch die dreieinhalbstündige Dauer des Vortrags den hungrigen Zuhörern der volle Genuß erschwert, so bildet dafür doch Caros meisterhafte und von künstlerischem und poetischem Empfinden zeugende Publikation<sup>2)</sup> einen Markstein in der Literatur der Teerfarben-Chemie, in dem auch kommende Geschlechter noch Auskunft suchen, zu dem sie mit Bewunderung aufblicken werden.

Ferner hat Caro durch seinen Nekrolog auf Griëß<sup>3)</sup> im Verein mit A. W. Hofmann und Emil Fischer jenem Gelehrten ein leuchtendes Denkmal gesetzt. Die eingehende Schilderung der Arbeiten jenes seltenen Mannes läßt erkennen, wie andersartig die Entwicklung der Azofarben in wissenschaftlicher wie technischer Beziehung sich gestaltet haben würde, wenn ihr Zusammenwirken nicht durch die Verschiedenheit der beiderseitigen Interessen schließlich stets auf gewisse Schranken gestoßen wäre, zufolge deren Griëß immer wieder mit Vorliebe mit der Darstellung technisch unbrauchbarer, weil von Amido-, Nitro-, Dinitro-amido-phenolen und deren Carbonsäuren sich ableitender Farbstoff-Gruppen beschäftigt blieb!

Auch ein zusammenfassender Vortrag »Über die Entwicklung der chemischen Industrie von Mannheim-Ludwigshafen a. Rh.«, den Caro am 26. Mai 1904, als 70-jähriger, der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Mannheim widmete, verdient wegen der Fülle der darin niedergelegten interessanten historischen Erinnerungen hier noch besondere Erwähnung<sup>4)</sup>. — Endlich hat Caro in den Jahren 1896 und 1897 auch dem Liebig-Kopp'schem Jahresbericht der Chemie Referate zukommen lassen.

Caros Schaffen auf patentrechtlichem Gebiet hatte ihn auch mit dem Verein Deutscher Ingenieure, dem er seit seiner Gründung, 12. Mai 1856 zu Alexisbad, als Mitglied angehörte, zufolge dessen

<sup>1)</sup> Vergl. C. 1899, II, 190.

<sup>2)</sup> B. 25, 955 ff. [1892].

<sup>3)</sup> Erschienen im Schlußheft der Berliner Berichte des Jahres 1891.

<sup>4)</sup> Z. Ang. 1904 [I], 1343 ff.

gleichgerichteter Bemühungen um die Ausbildung des Patentwesens in Berührung gehalten. Im Mannheimer Bezirksverein, den nach seiner Begründung 1869 er als erster Vorsitzender geleitet hatte, war er häufig in den Sitzungen an der Diskussion beteiligt.

Als daher der Gesamtverein mit der Bitte an ihn herantrat, den Vorsitz für die Jahre 1892 und 1893 zu übernehmen, tat er keine Fehlbitte. In gleicher Weise war Caro von 1898 bis inkl. 1900 1. Vorsitzender des Vereins Deutscher Chemiker. Was er durch unermüdete Arbeit, durch geistvolle Anfeuerung, durch talentvolle Leitung und künstlerische Redegabe diesen Vereinen gewesen, das haben sie selbst anlässlich der Feier seines siebenzigsten Geburtstags am 13. Februar 1904 verkündet, wie auch durch Verleihung der Ehrenmitgliedschaft (1904 bzw. 1902) offenbart. Vergl. Z. Ang., 17 [1904], S. 1304, 1344; ferner 24 [1911], S. 1057 ff., woselbst C. Duisberg sein »Gedenkblatt« und F. Raschig seine Ansprache vom 31. Oktober 1910 niedergelegt haben.

Diese Feier des siebenzigsten Geburtstags gab aber nicht nur den engeren Freunden und Fachgenossen Caros die willkommene Gelegenheit zur verdienten Huldigung, sondern auch weiteren Kreisen Veranlassung zu entsprechender Ehrung. Sein Landesherr, der Großherzog von Baden, der ihm schon 1890 den Titel »Hofrat« verliehen hatte, erfreute ihn durch Verleihung des Ritterkreuzes zum Zähringer Löwen I. Klasse. Die Universität Heidelberg, die Technische Hochschule Darmstadt, fügten zum Münchener »Ehrendoktor« noch zwei weitere Verleihungen dieser Auszeichnung (1906 kam dann noch die vierte von seiten der Universität Leeds hinzu). Eindrucksvoll war Caros Dankrede, die einen Überblick über die »wunderbaren Fügungen« seines Lebens gab, den großen Einfluß der vaterländischen Entwicklung auf diejenige der chemischen Industrie, die »alles umgestaltende Geistesbewegung« während jener großen Zeit schilderte und die Hauptmomente seiner Lehr-, Wander- und Meisterjahre mit dem Feuer und der Begeisterung eines Jünglings aufrollte. »Das höchste und reinste Glück meines Lebens hat es gebildet«, so sagte er, »daß es mir vergönnt war, in äußerst zahlreiche Beziehungen zu Männern der Wissenschaft zu treten, ihren fördernden Einfluß auf meine Arbeiten dankbar zu empfinden und ihnen gelegentlich Beobachtungen aus der Praxis mitzuteilen, die mir ein wissenschaftliches Interesse darzubieten schienen.« Daß sich unter diesen Männern u. a. Grieb, Hofmann, Graebe, Liebermann, Ad. v. Baeyer, Emil und Otto Fischer befanden, wissen wir aus dem Vorhergehenden. Herzliche Freundschaft verband ihn u. a. auch mit Viktor Meyer (s. o.), Richard Meyer, Lunge, Frank, Volhard und Duisberg.

Von anderen Ehrungen Caros seien erwähnt, daß er 1907 zum Ehrenmitglied des von ihm 1877 mitbegründeten Vereins zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands ernannt wurde und weiter Ehrenmitglied des Physikal. Vereins Frankfurt a. M. (1897), der »Hütte« (1907), der Chemischen Gesellschaft zu Heidelberg (1904) und einiger Bezirksvereine des Vereins Deutscher Ingenieure war.

Es ist auch mehrfach versucht worden, Caro für die Übernahme einer akademischen Lehrtätigkeit (Zürich, durch V. Meyer 1875<sup>1)</sup>, Berlin, durch Liebermann 1889/90) oder zu einer solchen am Kaiserlichen Patentamt zu Berlin (1894) zu gewinnen.

Seiner Familie, für welche allerdings die Zeit häufig sehr knapp bemessen war, war Caro allezeit der sorgende treue Vater. Dem Bund mit seiner Gattin Edith sind drei Söhne und vier Töchter entsprungen, und eine wachsende Enkelschar umspielte die Knie des silberlockigen Greises, seinen Lebensabend verschönernd und beglückend. Vor allem aber stand ihm seine älteste Tochter Amalie als Stellvertreterin der Mutter in Erkrankungsfällen bei den vielen häuslichen Mühen wie bei der Erziehung der jüngeren Geschwister stets treu zur Seite, mit innigem Verständnis seine Bestrebungen verfolgend und an seinen Sorgen teilnehmend. Auf Naturforscherversammlungen und bei ähnlichen Gelegenheiten war sie oft des Vaters treue, sympathische Begleiterin.

Für die üblichen geselligen Zerstreungen hatte Caro wenig Sinn, sein außergeschäftlicher Schwerpunkt war das Heim, sein Harmonium ihm Erholung. Besonders war er stets über Besuche von Fachgenossen erfreut; derjenige auswärtiger Gelehrter war ihm immer ein Fest. Die Begeisterung, die ihn für die Wissenschaft erfüllte, die Freude über seine mit deren Hilfe errungenen Erfolge fand alsdann Anlaß sich zu betätigen, und er wußte nie genug von seinen interessanten Arbeiten wie Erlebnissen zu erzählen. Dem Gast erschlossen sich die Bilder vergangener Zeit, stets mit ihm noch unbekanntem Einzelzügen geschmückt. Aber er mußte es freilich verstehen, sich restlos in solche Erzählungen mit zu versenken und seine etwaigen eigenen Wünsche zurückzustellen. Am wenigsten leicht war dies für seine einheimischen Fachgenossen, die nach der Tages Last und Mühe ihn zwecks irgend einer Beratung oder Erkundigung aufsuchten; allzu lebhaft drang die Fülle seiner Erinnerungen, von einem vorzüglichen Gedächtnis treu bewahrt, auf sie ein, und es bedurfte gelegentlich geradezu diplomatischer Gefechtsgewandtheit, um den

<sup>1)</sup> Anscheinend nochmals 1883.

Erzähler auf das gewünschte Thema überzuführen und gar dabei festzuhalten. Nicht selten vergaß der Hausherr, selbst sehr bedürfnislos, völlig die Zeit des Abendbrots, bis die Gattin oder »Malchen« nach wiederholten fruchtlosen Anläufen doch schließlich (oft erst gegen 10 oder 11 Uhr Abends) die Herren in das Eßzimmer hinüberlisteten. Nie aber verließ der Besucher das Haus ohne neue Anregungen, und in den an Caro gerichteten Briefen kehrt ständig die Wendung wieder, man hoffe beim demnächstigen Besuch wieder aus dem reichen Schatz seiner Erfahrungen neue Beobachtungen zur Verfolgung einheimen zu können. Von Caro angeregte Arbeiten finden sich verschiedentlich in der Literatur. Erinnerung sei z. B. an die Gewinnung der Diphénylenglykolsäure aus Phenanthrenchinon<sup>1)</sup>.

Die Beschränktheit des Raums gestattet es nicht, auf weitere Charakterzüge Caros einzugehen: F. Raschig hat in seiner Ansprache bei der Trauerfeier des 31. Oktober 1910 von ihnen ein fesselndes und zutreffendes Bild entworfen, wenn er sagte: »Was ihn zum hervorragenden Manne machte, das war eine Vereinigung von Gedächtnis, Beobachtungsgabe, Scharfsinn und Gründlichkeit mit einer gewissen künstlerischen Betrachtungsweise, wie man sie selten in einer Person wieder bei einander finden wird.« Er wird in unserem Gedächtnis weiterleben als der bedeutendste unter den Begründern der Teerfarben-Chemie, als ein Mann von ganz ungewöhnlichen Geistesgaben und Kenntnissen, auch auf dem Gebiet des Patentwesens, von einem hervorragenden Beobachtungs- und Kombinationstalent, als ein von wissenschaftlichem Geiste erfüllter Forscher, der eine seltene Reihe bedeutender Erfindungen und Erfolge sein eigen nennen durfte.

Caro starb nach kurzer Erkrankung am 11. September 1910 in Dresden. Am 31. Oktober desselben Jahres veranstalteten der Verein Deutscher Chemiker und der Verein Deutscher Ingenieure zu seinem Gedenken im Gesellschaftshaus der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik eine erhebende Trauerfeier, welche oben schon erwähnt wurde.

A. Bernthsen.

<sup>1)</sup> Baeyer, B. 10, 125; *ibid.* 534 [1877].