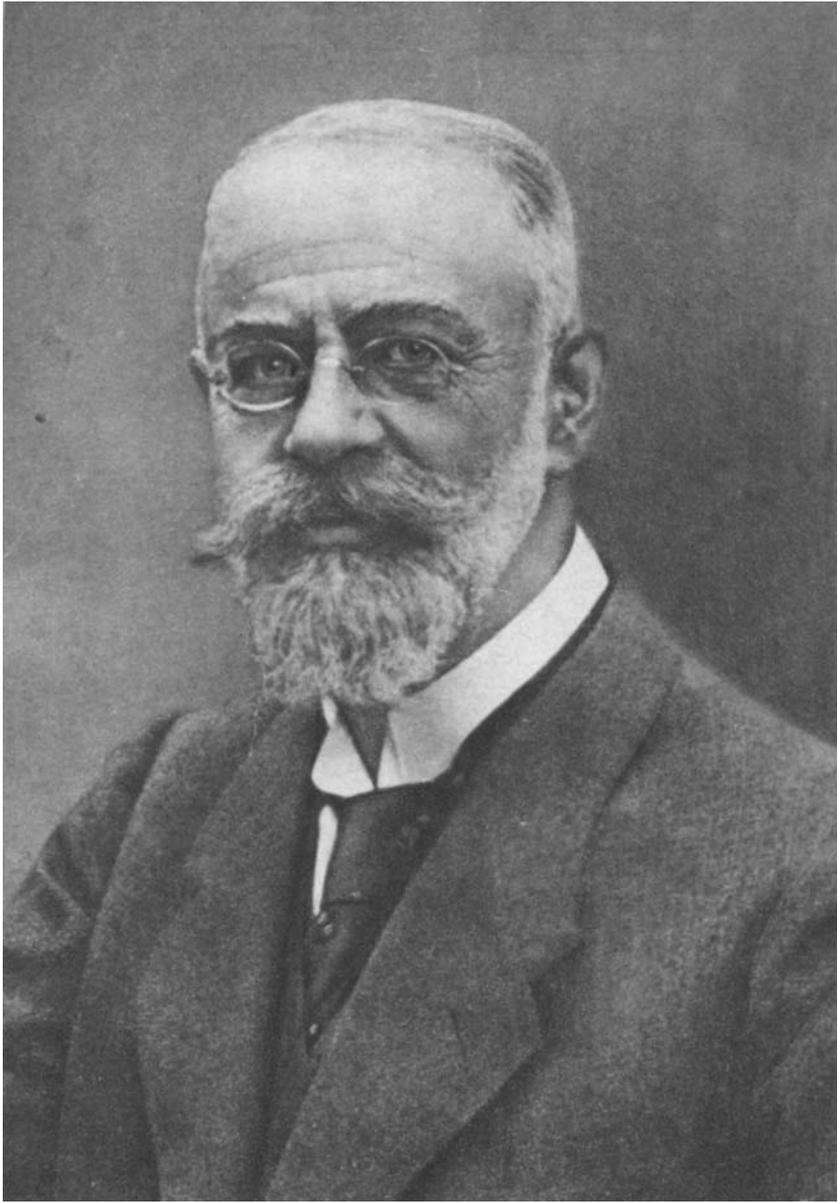


## PAUL FRIEDLÄNDER.

Ist auch Adolf Baeyers Name für alle Zeiten mit dem Ruhme geschmückt, den Bau des Indigo-Moleküls ermittelt und die ersten Wege zu seiner Synthese gewiesen zu haben, so gebührt doch seinem Schüler Paul Friedländer ein Ehrenplatz an seiner Seite, als dem Forscher, der das Indigo-Gebiet theoretisch und praktisch verbreitert und zu einem der interessantesten Kapitel der organischen Chemie gestaltet hat. Von Anfang an lenkte ihn das Geschick auf den Weg zu seinen späteren Entdeckungen, als ihm vergönnt war, als Privatassistent Baeyers die grundlegenden Untersuchungen über Isatin mit auszuführen. Nur vorübergehend hat er sich im Laufe der Zeit andern Fragen zugewendet, wie z. B. der Naphthalin-Chemie. Stets kehrte er nach kurzem zum Indigo-Gebiet zurück. Die Ermittlung der Konstitution und die Synthese des antiken Purpurs hat Friedländers Name in weiteren Kreisen bekannt gemacht, aber dieser schöne Erfolg bleibt an Bedeutung weit zurück hinter der wissenschaftlichen Durchforschung der großen Gruppe von Körpern mit der zentralen Atomgruppe  $-\text{CO}:\text{C}:\text{CO}-$ . Noch sind die neu erschlossenen Gebiete lange nicht erschöpft, und der Techniker blickt in weite, vielfarbige Fernen. Der Weg, den Friedländer 45 Jahre hindurch mit ruhiger Zuversicht verfolgt hat, soll im Folgenden skizziert werden, und ein kurzes biographisches Bild soll zum Schluß seine Persönlichkeit schildern.

Es war im Herbst 1876, als H. Caro seinem Freunde Baeyer schrieb, er habe beobachtet, daß sich Phenanthrenchinon glatt in verdünnter warmer Kalilauge löse; er wisse aber nicht, was dabei geschehe. Dies zu enträtseln, wurde der Studiosus Friedländer beauftragt. Er fand, daß sich Diphenylen-glykolsäure (I) bildet und der Sechsring zum Fünfring wird. Lag auch in der Bildung von Diphenyl-glykolsäure aus Benzil ein Analogiefall vor, so erschien doch Baeyer die Verkleinerung eines 6-Rings zunächst unwahrscheinlich (die Spannungstheorie ist erst 1885 entstanden). Doch gelang es Friedländer, die Richtigkeit seiner Formel zu beweisen<sup>1)</sup>. Dadurch hatte er Baeyers Zutrauen erworben, der ihn nun zum Assistenten ernannte und eine Reihe wichtiger Arbeiten mit seiner Unterstützung ausführte. 1879 erschien die erste Abhandlung über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Isatin und verwandte

<sup>1)</sup> B. 10, 534 [1877]; Dissertation, München 1878.



*P. Friedmann*

Substanzen<sup>2)</sup>. Das so erhaltene Isatinchlorid wurde mit Zinkstaub oder Jodwasserstoff und Eisessig zum ersten Male in Indigo übergeführt. Bei Anwendung von Zinkstaub entstand daneben Indigpurpurin. Analog wurde Chlor-oxindolchlorid und daraus Indol hergestellt. Noch im selben Jahre erschien eine Abhandlung<sup>3)</sup> über das Hydro-isatin, Indophenin, Brom-isatinchlorid, Nitro-isatinchlorid und die ersten Substitutionsprodukte des Indigos, den Dibrom-, Dinitro- und Diamino-indigo.

Die irrije Interpretation, die der Analyse des Indophenins gegeben war, führte 4 Jahre später zu einem Zwischenfall, der vorübergehend einen Schatten auf das Verhältnis zu Baeyer warf. Victor Meyer war durch einen mißlungenen Vorlesungsversuch zur Entdeckung des Thiophens geführt worden und hatte Baeyer geschrieben, es habe sich herausgestellt, daß Indophenin ein Derivat dieses Körpers sei. Baeyer veranlaßte sofort Friedländer, sein Präparat neu zu analysieren, wobei sich die Richtigkeit der Formel Victors Meyers ergab. In Baeyers Antwortschreiben war der Satz enthalten, daß Friedländer an dem Irrtum schuld sei und zum Schluß die Bitte ausgesprochen, den Brief zu veröffentlichen. Das geschah denn auch am Schluß der Publikation über die Begleiter des Benzols<sup>4)</sup>. Nur die ungewöhnliche Form der Richtigstellung war es, die Friedländer schmerzte, denn das Versehen war verzeihlich, und gerade er war für sein subtiles und sorgfältiges Arbeiten bekannt, war er doch z. B. der einzige im Laboratorium, der die Geduld hatte, alle Krystallformen selbst zu messen<sup>5)</sup>. Gleichsam als ob das Schicksal ihm hierfür eine Genugtung schuldete, war es ihm vorbehalten, später die wichtige Entdeckung des Thionaphthens zu machen. Übrigens dauerte es 40 Jahre, ehe es Schlenk gelang<sup>6)</sup>, die Konstitution des Indophenins unter Zuhilfenahme der Synthese des Mesoxyphenins aus Mesoxalsäure-ester sicherzustellen.

In den Jahren 1879—1881 vollendete Baeyer unter Assistenz Friedländers die Arbeiten, die in zwei grundlegenden Abhandlungen »Über die Beziehung der Zimtsäure zu der Indigogruppe«<sup>7)</sup> und »Über die Verbindungen der Indigogruppe«<sup>8)</sup> niedergelegt sind. In letzterer war das Indoxyl zum ersten Male beschrieben. Baeyer gab ihm die Formel II, während Friedländer mit Rücksicht auf die Vereinigung mit Isatin zu Indirubin die Formel III verteidigte. Aber auch bei Isatin war es unklar, ob es die Gruppe —NH.CO— oder —N:C(OH)— enthalte, ob es, wie Baeyer es ausdrückte, ein Lactam oder ein Lactim sei. Als nun Baeyer den Vorschlag machte, Friedländer möge sich in München als Privatdozent habilitieren, und eine selbständige Arbeit dazu erforderlich war, wählte sich Friedländer die Entscheidung jener Frage zum Gegenstand. Von zwei Seiten her suchte er sie zu lösen, indem er statt des Fünfrings einen entsprechenden Vierring und Sechsring untersuchte. Es gelang ihm den *o*-Amino-benzaldehyd und dessen Anhydrid, das Anthranil herzustellen<sup>9)</sup>, für das die Lactam-Form wahrscheinlich gemacht<sup>10)</sup> und bald

<sup>2)</sup> B. 12, 456 [1879].    <sup>3)</sup> B. 12, 1309 [1879].    <sup>4)</sup> B. 16, 1477 [1883].

<sup>5)</sup> Über kristallographische Untersuchungen organ. Verbindungen, Z. Kr. 3, 2 [1879], 6, 6 [1882].    <sup>6)</sup> Schlenk und Blum, A. 443, 95 [1923].

<sup>7)</sup> B. 13, 2254 [1880].    <sup>8)</sup> B. 14, 1741 [1881].

<sup>9)</sup> Friedländer und R. Henriques, B. 15, 2105 [1882].

<sup>10)</sup> Friedländer, B. 15, 2572 [1882].

darauf durch die Synthese der Anthranil-carbonsäure bewiesen wurde<sup>11)</sup>. Nur vorübergehend wurde von ihm später, als 1894 Bambergers Untersuchungen über aromatische Hydroxylaminverbindungen erschienen, die Frage aufgeworfen, ob nicht das Anthranil das Anhydrid des *o*-Hydroxylamino-benzaldehyds sei<sup>12)</sup>. Schwieriger gestaltete sich die Frage beim Sechsring. Die ersten Versuche<sup>13)</sup> mit dem Anhydrid der *o*-Amino-zimtsäure, dem Carbostyryl, gaben keinen Aufschluß, und Friedländer wurde auf seinen Wunsch anheimgestellt, sich für die Arbeit einen Doktoranden auszusuchen. Zu meiner Freude fiel die Wahl auf mich. Aus Lehrer und Schöler wurden Freunde fürs Leben.

Da Emil Fischer aus dem Anhydrid der *o*-Hydrazino-zimtsäure (IV) durch Abspaltung von  $\text{NH}_2$  Carbostyryl erhalten hatte, schien die Lactim-Form sicher, jedoch gelang es einerseits aus *o*-Amino-zimtsäure-ester durch Ringschließung, andererseits aus Carbostyryl, Jodmethyl und Silberoxyd den gleichen Körper zu gewinnen, dem zweifellos die Formel  $-\text{N}:\text{C}(\text{OCH}_3)-$  zuzuschreiben war. Merkwürdigerweise aber erhielten wir, als statt mit Silberoxyd die Alkylierung mit Natriummethylat und Jodmethyl ausgeführt wurde, eine isomere Verbindung mit der Gruppe  $-\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}-$ . Die damit bewiesene leichte Umlagerungsfähigkeit klärte die Frage<sup>14)</sup>, und Friedländer stützte sich in seiner Habilitationsschrift<sup>15)</sup> »Über die inneren Anhydride der *o*-Amino-zimtsäure und *o*-Amino-hydrozimtsäure« auf die Umlagerungstheorie<sup>16)</sup>, unter Hinzufügung der Worte: »wengleich uns bisher die Ursache einer derartigen, wie überhaupt jeder Atomverschiebung völlig dunkel ist, und erst durch eine »Mechanik der Atome« ihre Erklärung finden dürfte«. Baeyer schrieb treffend an den Rand: »Da könnten wir lange warten«.

Noch für eine andere Erscheinung, die bei der Carbostyryl-Arbeit festgestellt wurde, fehlte eine Erklärung. Es ergab sich nämlich bei der Untersuchung der drei isomeren, im Stickstoffkern des Chinolins substituierten Chlorderivate, daß das  $\alpha$ -Chloratom ungemein leicht austauschbar ist, während die beiden anderen außerordentlich fest gebunden sind. Man könnte die später ermittelte Tatsache in Parallele stellen, daß die  $\alpha$ -Halogenderivate des Äthylamins anscheinend nicht existenzfähig sind, die  $\beta$ -Halogenderivate aber erhalten werden konnten<sup>17)</sup>.

Friedländer war öfters nach Ludwigshafen entsandt worden, um den Fortschritt der Arbeiten über die *o*-Nitrophenyl-propionsäure bei der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik zu verfolgen. Dabei tauchte das Problem auf, den abfallenden *p*-Nitro-zimtsäure-ester zu verwerten. Friedländers Plan war, eine zweite Nitrogruppe in *o*-Stellung einzuführen und über Dinitro- und Diamino-indigo zu Dichlor-indigo zu gelangen. Die zweite Nitrogruppe trat auch leicht ein, doch zeigte es sich, daß sie nicht in den Kern, sondern in die Seitenkette an das

11) Friedländer und S. Wleügel, B. 16, 2227 [1883].

12) Friedländer und W. Schreiber, B. 28, 1382 [1895].

13) Friedländer und H. Ostermaier, B. 14, 1916 [1881].

14) Friedländer und A. Weinberg, B. 15, 1421, 2103, 2679 [1882], 18, 1528 [1885].

15) München 1883.

16) Damals war das Wort »Tautomerie« noch nicht erfunden, das erst 1885 durch v. Laar, B. 18, 652 [1885], vorgeschlagen wurde.

17) Gabriel, B. 21, 567 [1888].

$\alpha$ -C-Atom ging<sup>18)</sup>). Bei der Reduktion der Dinitroverbindung bildete sich *p*-Aminophenyl-alanin und ein zweiter Körper, der sich als *p*-Amino-benzylcyanid erwies, so daß die Konstitution keinem Zweifel unterliegen konnte<sup>19)</sup>. Ein anderer Weg wurde in Aussicht genommen, der aber erst 1892 verwirklicht wurde; denn plötzlich brach 1884 Friedländer seine Arbeiten ab, da er sich entschlossen hatte, in die Technik zu gehen.

Er trat bei K. Oehler in Offenbach als Leiter des wissenschaftlichen Laboratoriums ein. Leicht war es ihm nicht gefallen, seinen Arbeiten die Fesseln der Industrie anzulegen, aber er suchte erfolgreich umzulernen, und wenn in späteren Jahren sein Verständnis für technische Fragen bewundert wurde, pflegte er zu sagen: »Das habe ich auf der Offenbacher Hochschule gelernt«. Sein erstes Bestreben war, das bis dahin in der Farbenfabrikation Erreichte kennen zu lernen. Da bei Oehler keine vollständige Sammlung der erschienenen Patente vorhanden war und namentlich die ausländischen Patente fehlten, kam er eines Tages zu mir nach Mainkur herüber und erbat sich die Patentsammlung. Bleistiftnotizen und Zettel in diesen Akten brachten ihn auf den Gedanken eine vollständige Übersicht mit kritischen Bemerkungen anzulegen, die teils auf eignen Versuchen, teils auf Informationen beruhen sollten. Als Mitarbeiter wurde noch C. Häusermann in Griesheim zugezogen. Aus kleinen Anfängen ist ein bedeutendes Werk entstanden: »Die Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige«. Im Jahre 1888 erschien Band I, der die ersten 10 Jahre seit Bestehen des deutschen Patentgesetzes (1877—1887) umfaßte, und im Januar 1923 schrieb Friedländer das Vorwort zum vollendeten XIII. Band. Wenn auch die Fülle des Stoffs im Laufe der Zeit eine eingehende Behandlung jedes einzelnen Patents unmöglich machte, so blieben doch die Einleitungen zu den systematisch geordneten Teilen dauernd von großem Wert.

In den Bänden des »Friedländer« ist ein Ehrenbau zum Ruhme deutscher Geistestaten errichtet, dem — dies darf man wohl sagen — kein Volk etwas Ähnliches an die Seite stellen kann. Mag man auch heute in großen und kleinen Staaten des Auslands von einer »nationalen« Farbenindustrie reden, hier sind die Quellen klargelegt, aus denen sie schöpft.

Annähernd 4 Jahre blieb Friedländer in Offenbach. Dann folgte er 1889 einem Rufe als Extraordinarius nach Karlsruhe und bald begann er mit wenigen Schülern die wissenschaftliche Arbeit. Es galt, Fragen der Farbstoff-Chemie zu lösen, die ihm in der Praxis begegnet waren. Vor allem beschäftigte ihn die Naphthalin-Chemie, die damals eine große Rolle spielte. Systematisch wurden die Polysubstitutionsprodukte hergestellt und untersucht: Zuerst das 2.5- und 2.8-Nitro-naphthylamin und die entsprechenden Nitro-naphthole, Amino-naphthole, Naphthylendiamine und Dichlor-naphthaline<sup>20)</sup>, dann das interessante 2.3-Dioxy-naphthalin, 2.3-Amino-naphthol und 2.3-Naphthylendiamin, aus denen aber leider kein 2.3-Naphthochinon zu erhalten war<sup>21)</sup>. Aus den entsprechenden Diamino-naph-

<sup>18)</sup> Friedländer, A. 229, 203 [1885]. Friedländer und J. Mähly, B. 16, 818, 1023 [1883].

<sup>19)</sup> Friedländer, B. 17, 236 [1884].

<sup>20)</sup> Friedländer und St. Szymanski, B. 25, 2076 [1892].

<sup>21)</sup> Friedländer und S. v. Zakrzewski, B. 27, 761 [1894].

tholen gelang es, das 1.4-Naphthochinon-chlorimid, das  $\beta$ -Naphthochinon- $\alpha$ -chlorimid und  $\beta$ -Naphthochinon- $\beta$ -chlorimid herzustellen<sup>22)</sup>. Um zum 1.3-Naphthylendiamin und 1.3-Dioxy-naphthalin zu gelangen — Körper, die wegen ihrer Analogie mit *m*-Phenylendiamin und Resorcin besonderes Interesse hatten —, wurde folgender Weg eingeschlagen. H. Caro hatte bei Hydrierungsversuchen mit Na-Amalgam festgestellt, daß Sulfogruppen abgespalten werden. Friedländer ermittelte durch umfangreiche Vergleiche, daß beim Naphthalin durch Na-Amalgam nur  $\alpha$ -Sulfogruppen abgespalten werden,  $\beta$ -Sulfogruppen aber intakt bleiben<sup>23)</sup>. Mit Hilfe dieser Methode konnte aus 1.3.8-Naphthylamin-disulfonsäure die  $\alpha$ -Sulfogruppe eliminiert und die 1.3-Naphthylamin-sulfonsäure erhalten werden, aus der dann in der Kalischmelze 1.3-Amino-naphthol entstand. 1.3-Dioxy-naphthalin wurde auch unmittelbar durch Erhitzen von 1.3-Amino-naphthol-4-sulfonsäure mit verd. Säure unter Druck erhalten<sup>24)</sup>. Auf dem Umweg über Dioxy-naphthoe-sulfonsäuren gelang es, das 7.1-Dioxy-naphthalin und 7.1-Amino-naphthol darzustellen<sup>25)</sup>. Es schlossen sich Untersuchungen an über substituierte Naphthoesäuren<sup>26)</sup>, Naphthylendiamin-sulfonsäuren<sup>27)</sup> usw., die wesentlich technisches Interesse beanspruchen. Nur vereinzelt ist Friedländer später auf das Naphthalin-Gebiet zurückgekommen, z. B. als er in das 2.3.8-Trioxo-naphthalin eine Aminogruppe einführte und zu einem neuen Naphthazarin, dem 6.7-Dioxy- $\alpha$ -naphthochinon, kam, das dem Hystazarin entspricht<sup>28)</sup>, oder als er den Beweis führte, daß der von Bucherer gefundene Austausch von OH gegen NH<sub>2</sub> in Naphthalin-Derivaten mit Hilfe von Ammoniumbisulfid auf der Enol-Keto-Umlagerung der Naphthole beruht<sup>29)</sup>.

Aus der Karlsruher Zeit rühren noch einige andere Arbeiten auf dem Farbstoff-Gebiet her. Bemerkenswert ist der durch die Bildung von Phenolphthalein-oxim geführte Beweis, daß das Na-Salz des Phenyl-phthaleins das Salz einer Carbonsäure ist<sup>30)</sup>, und daß ebenso im Fluorescein eine Carboxylgruppe anzunehmen ist<sup>31)</sup>, was mit dem gleichzeitigen Befund von Bernthsen übereinstimmte, der nachwies, daß das alkylierte Rhodamin ein Carbonsäure-ester ist. Ferner ist die Auffindung des Nitrochinons zu erwähnen, das durch Oxydation von 1.3.4-Amino-nitro-phenol gewonnen wurde<sup>32)</sup>.

Stehen die Arbeiten der Karlsruher Zeit auch an Bedeutung zurück, so ist doch zu bedenken, daß Friedländer den dortigen Aufenthalt als einen vorübergehenden betrachtete, und daß er durch literarische Arbeiten stark in Anspruch genommen war. Er hatte nach K. Heumanns Tode die Weiterführung des Werks »Die Anilinfarben und ihre Fabrikation« übernommen und stellte in Karlsruhe Band II und III fertig.

Die erhoffte Berufung an eine deutsche Universität verzögerte sich, und nicht ohne anfängliches Widerstreben nahm Friedländer 1895 den

<sup>22)</sup> Friedländer und O. Reinhardt, B. 27, 238 [1894].

<sup>23)</sup> Friedländer und Ph. Lucht, B. 26, 3028 [1893].

<sup>24)</sup> Friedländer und H. Rüdts, B. 29, 1609 [1896].

<sup>25)</sup> Friedländer, B. 29, 37 [1896]. <sup>26)</sup> Friedländer, B. 28, 1838 [1895].

<sup>27)</sup> Friedländer und W. Kielbasinski, B. 29, 1978 [1896].

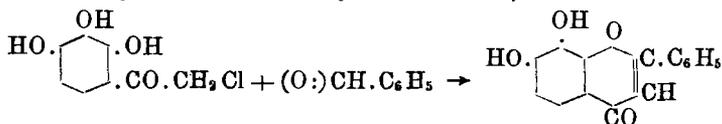
<sup>28)</sup> Friedländer, Sitzungsber. d. Wiener Akad. 111 [1902].

<sup>29)</sup> Friedländer, B. 54, 620 [1921]. <sup>30)</sup> Friedländer, B. 26, 172 [1893].

<sup>31)</sup> Friedländer und A. Stange, B. 26, 2258 [1893].

<sup>32)</sup> Friedländer, B. 28, 1386 [1895].

Ruf an das Technologische Gewerbemuseum nach Wien an. Hier begann er zunächst mit der Ausführung des Planes, die damals noch viel gebrauchten, aus Quercitron-Rinde und Fiset-Holz gewonnenen Gelbbholz-Farbstoffe künstlich herzustellen. v. Kostanecki hatte sie als Oxyderivate des Flavons erkannt. Aus Gallochloracetophenon und Benzaldehyd wurde ein intensiv gelb gefärbter Körper erhalten, den Friedländer für ein dem Chrysin isomeres Dioxy-flavon hielt<sup>33</sup>), das nach der Gleichung:



entstehen sollte. Eine Reihe analoger Körper wurde aus anderen Oxyacetophenon-chloriden und aus substituierten Benzaldehyden erhalten. Friedländer zog aber zugleich die Möglichkeit in Betracht, daß es sich um Oxyindogene handeln, also z. B. bei der obigen Gleichung das Endprodukt dann auch V sein könnte. Diese Frage hatte v. Kostanecki erörtert und sich für die Bildung eines Fünfrings ausgesprochen<sup>34</sup>), eine Ansicht, der sich Friedländer später anschloß. Hierfür sprach das Verhalten des Anhydro-glyko-pyrogallols (VI), das er mit Isatin zu einem Farbstoff kondensieren konnte, der das Verhalten eines Dioxy-indirubins (VII) zeigte. Es entstand dabei die Frage, wie wohl ein Indigo beschaffen sei, in dem beide NH-Gruppen durch O ersetzt sind. Es gelang zunächst, *o*-Acetyloxy-acetophenonbromid durch Kochen mit Wasser und Kreide glatt in einen Körper zu verwandeln, der das gesuchte  $\beta$ -Keto-cumaran (VIII) war<sup>35</sup>). Nach einem Vorschlag von Störmer ist später dafür der Name  $\beta$ -Cumaranon eingeführt worden. Ein hinsichtlich des Ausgangsmaterials zugänglicherer Weg der Gewinnung wurde später in der Einwirkung von N-Alkoholat auf Phenoxy-essigsäure-*o*-carbonsäure-ester gefunden<sup>36</sup>). Durch Oxydation in alkalischer Lösung bildete sich der orangegelbe Bis-cumaron-2,2'-indigo (Oxindigo) (IX), der dann von anderer Seite<sup>37</sup>) eingehender studiert und in guter Ausbeute aus dem  $\beta$ -Cumaranon über die Nitrosodimethylanilin-Verbindung hergestellt wurde. So war denn Friedländer wieder in seine Indigo-Heimat zurückgekehrt, die er nicht mehr verlassen sollte.

Nicht gerne sah man in Wien, daß der Professor des Technologischen Gewerbemuseums sich mit solch theoretischen Fragen beschäftigte. Aber Friedländer wußte sich durchzusetzen. Als K. K. Kommissar zur Weltausstellung nach Paris entsandt, schloß er seinen Bericht über die »Chemische Industrie« mit den Worten: »Hoffen wir, daß bei der Regierung in Österreich die Lehre von dem Werte geistiger Arbeit, den uns die Ausstellung auf diesem Gebiete in so überzeugender Weise gegeben, nicht auf unfruchtbaren Boden falle«.

An dem Punkte, an dem seinerzeit in München die Indigo-Arbeiten unterbrochen wurden, begannen sie jetzt wieder. Um die *o,p*-Dinitro-

<sup>33</sup>) Friedländer und H. Rüdert, B. 29, 878, 1751 [1896]; Friedländer und H. Brühl, B. 30, 297 [1897]; Friedländer und C. Schnell, B. 30, 2150 [1897].

<sup>34</sup>) B. 29, 1886 [1896].

<sup>35</sup>) Friedländer und Akerdörfer, B. 30, 1077 [1897].

<sup>36</sup>) Friedländer, B. 32, 1867 [1899].

<sup>37</sup>) Fries, Hasselbach und Schröder, B. 44, 124 [1911]; A. 405, 346 [1914].

zimsäure zu gewinnen, wurde *o,p*-Dinitro-benzaldehyd aus Dinitro-benzylchlorid dargestellt und der Perkinschen Reaktion unterworfen<sup>38</sup>). Durch Einwirkung von Aceton und Alkali auf die Dinitro-zimsäure entstand das Dinitrophenyl-milchsäureketon, das schon beim Erwärmen mit verd. Sodalösung in den 6.6'-Dinitro-indigo (X) übergeht, der, auf der Faser aus dem Keton entwickelt, eine lebhaft grüne Nuance gibt. Zugleich wurde der Weg zu einem Diamino-indigo beschrieben, der über den Acetamino-benzaldehyd und das Milchsäureketon führte. Der daraus gebildete 5.5'-Diamino-indigo löst sich als Chlorhydrat in verd. Salzsäure mit dunkelblauer Farbe und liefert mit Nitrit eine violette Tetrazoverbindung.

Zu dieser Zeit erregten die sogenannten Schwefel- oder Immedialfarbstoffe Aufsehen, deren ersten Repräsentanten R. Vidal bei einem mißglückten Versuche, Hydrochinon herzustellen, entdeckt hatte. Die systematische Durcharbeitung des Gebiets im Laboratorium der Cassellaschen Fabrik hatte u. a. zu blauen Farbstoffen von verhältnismäßig einfacher Konstitution geführt, die Friedländer aufzuklären versuchte<sup>39</sup>). Wenn dies auch nicht befriedigend gelang, so führte doch die Arbeit zu neuen Ideen, und vor allem zu dem Versuch, einen schwefelhaltigen Indigo darzustellen. In einem Vortrag, den Friedländer im März 1906 im Frankfurter Bezirksverein des Vereins Deutscher Chemiker hielt<sup>40</sup>), hat er diesen Gedankengang dargelegt, der damals zum »Thio-indigo« geführt hatte. Er bemerkte zum Schluß »er hoffe auf diesem Wege bald den antiken Purpur zu finden«.

Die erfolgreichen Versuche zur Synthese eines Thio-indigos führte Friedländer unter der wertvollen Assistenz von A. Chwala<sup>41</sup>) durch. Zunächst war geplant, die Diazogruppe der *o*-Diazo-benzoesäure über das Thioacetat  $C_6H_4(COOH).N_2.S.CO.CH_3$  in das Acetylderivat der Thio-salicylsäure zu verwandeln. Aber die Reaktion verlief anders als erwartet. Die Stickstoffatome blieben im Molekül, der Schwefel wurde abgespalten, und es resultierte ein acetyliertes Phenylhydrazin-Derivat. Zum Ziele aber führte der Versuch, das für die Ringbildung erforderliche zweite Kohlenstoffatom an den Schwefel der Thio-salicylsäure mit Hilfe von Chlor-essigsäure einzuführen, und mit größter Leichtigkeit ging das so erlangte »Thio-glycin«  $C_6H_4(COOH).S.CH_2.COOH$  in das gewünschte Thio-indoxyl (XI) über. In Lauge gelöst, färbt es sich an der Luft rasch rot, und als die Oxydation durch Zusatz von Ferricyankalium beschleunigt wurde, fielen rote Kryställchen aus, es war der gesuchte Thio-indigo<sup>42</sup>). Er färbte ein bläuliches Rot und erwies sich im Gegensatz zum »Oxindigo« als ungemein beständig und sogar widerstandsfähiger gegen fast alle Reagenzien als der Indigo selbst.

Die außerordentliche Ähnlichkeit des farblosen Thio-indoxyls mit  $\alpha$ -Naphthol und der erhebliche Unterschied gegenüber dem gelben In-

<sup>38</sup>) Friedländer, P. Cohn und R. Fritsch, Sitzungsber. d. Wiener Akad. 111 [1902]; B. 35, 1265 [1902].

<sup>39</sup>) Friedländer und Mauthner, Z. f. Farben u. Textilchemie 3, 333 [1904].  
<sup>40</sup>) Z. Ang. 19, Heft 14.

<sup>41</sup>) Dissertat., Zürich 1905, u. Sitzungsber. d. Wiener Akad. 116 [1907].

<sup>42</sup>) Friedländer, B. 39, 1060 [1906], vorgetrag. vom Verf. in der Sitzung der Dtsch. Chem. Ges. vom 26. Febr. 1906, u. A. 351, 390 (Lieben-Festschrift, 1906).

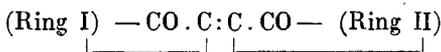
doxyl waren Friedländer aufgefallen; z. B. reagierte der Körper quantitativ mit Diazoverbindungen, und die Azofarbstoffe sahen den entsprechenden aus  $\alpha$ -Naphthol sehr ähnlich. Der Grund wurde darin erkannt, daß in Lösungen des Indoxyls die Keto-Form überwiegt, die Lösungen des Thioindoxyls aber nahezu ausschließlich die Enol-Form enthalten. Es wurde daher für dieses die Bezeichnung Oxy-thionaphthen gewählt. Von Interesse schien es, das entsprechende Amino-thionaphthen darzustellen. Auf dem etwas umständlichen Weg über die *o*-Cyanphenyl-thioglykolsäure gelang schließlich die Synthese des leicht zersetzlichen  $\beta$ -Amino-thionaphthen, das tatsächlich, wie erwartet, mit  $\alpha$ -Naphthylamin viel Ähnlichkeit hatte<sup>43</sup>). Ein Vergleich mit  $\beta$ -Amino-indol war leider nicht möglich. Es ist erst viel später von Madelung durch Reduktion des 3-Isonitroso-indolenins erhalten worden<sup>44</sup>).

Die Überführung des Oxy-thionaphthen in das zugrunde liegende Thionaphthen (XII) ließ sich durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig erreichen. Der Gedanke lag nahe, daß der dem Thiophen entsprechende, dem Naphthalin verwandte Körper im Roh-Naphthalin enthalten sei. Aber es ließ sich darin nicht nachweisen.

Das Oxy-thionaphthen lieferte beim Bromieren ein sehr reaktives Dibromid (XIII) und durch Behandlung mit salpetriger Säure die dem 2-Nitroso- $\alpha$ -naphthol entsprechende Nitrosoverbindung, die durch Reduktion in das 2-Amino-3-oxy-thionaphthen (XIV) überging. Sowohl aus dem Dibromid (über das Anilid) wie aus dem Aminoderivat durch Oxydation mit Eisenchlorid entstand das Thionaphthenchinon (XV)<sup>45</sup>). Es verhält sich ganz wie Isatin und zeigt die »Indophenin-Reaktion«.

Daß das Oxy-thionaphthen in neutralen oder schwach sauren Lösungen zum Teil in der Keto-Form vorhanden ist, ergab sich aus der Tatsache, daß bei der Einwirkung von Aldehyden in solchen Lösungen sich die gelben Thio-indigogenide bilden<sup>46</sup>), z. B. aus Benzaldehyd die Verbindung XVI.

Die verschiedenen so ermittelten Analogien führten Friedländer zu einem äußerst fruchtbaren Gedanken. Er sagt darüber<sup>47</sup>): »Verfolgt man die Analogie zwischen Indoxyl und Oxy-thionaphthen, so ließ sich erwarten, daß sich Analoge des Indirubins, in denen NH ganz oder zur Hälfte durch S ersetzt ist, darstellen lassen würden«. Die weitere Verallgemeinerung der Idee führte dazu, alle Farbstoffe vom Aufbau:



unter der Bezeichnung »indigoide Farbstoffe« zusammenzufassen<sup>48</sup>).

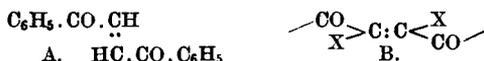
<sup>43</sup>) Friedländer und A. Laske, A. 351, 412.

<sup>44</sup>) A. 405, 89 [1914].

<sup>45</sup>) Friedländer, A. Bedzik und P. Königer, B. 41, 227 [1908].

<sup>46</sup>) M. 30, 347 [1909]. <sup>47</sup>) M. 29, 359 [1908].

<sup>48</sup>) Anm. d. Verf.: Es ist wahrscheinlich, daß sich Indigo von dem gelben fumaroiden Dibenzoyl-äthylen (A) ableitet, das Paal und Schulze, B. 33, 3795 [1900], aus Dibenzoyl-äpfelsäure-ester erhalten haben, und nicht von dem farblosen, in kleiner Menge daneben gebildeten, maleinoiden Isomeren, so daß man den Kern der Indigoiden entsprechend diagonal (B) schreiben sollte.



Die nächsten Arbeiten<sup>49)</sup> galten der Synthese des 2-Indol-2'-thionaphthen-indigos aus Dibrom-oxy-thionaphthen und Indoxyl, der die zu erwartende blauviolette Nuance zeigte, und der 5 theoretisch möglichen unsymmetrischen S-haltigen Analoga des Indigblaus und des Indirubins. Aber auch schwefel-freie unsymmetrische Farbstoffe ließen sich aufbauen, wie z.B. der 2-Naphthalin-2'-indol-indigo, der aus Isatinanilid und  $\alpha$ -Naphthol beim Erwärmen in Essigsäure-anhydrid gebildet wird, wobei das  $\alpha$ -Naphthol in der Keto-Form zur Wirkung kommt. In diesem Farbstoff (XVII) ist ein NH des Indigos durch  $-\text{CH}:\text{CH}-$  ersetzt. Das  $\beta$ -Naphthol lieferte ebenfalls den entsprechenden 1-Naphthalin-2'-indol-indigo, der merkwürdigerweise viel zersetzlicher als die 2,2'-Verbindung ist. Durch Einführung von Halogenatomen, insbesondere in den Kern des Isatins, gelang es, die Beständigkeit auch der Leukoverbindungen bedeutend zu erhöhen. Auch aus Phenolen, wie Resorcin, Brenzcatechin usw. ließen sich die Oxybenzol-indol-indigos erhalten. Besonders interessant gestaltete sich aber die Kondensation mit Hydroxyderivaten der Anthracen-Reihe<sup>50)</sup>. Aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Anthrol entstehen in normaler Weise die blau färbenden 2- und 1-Anthracen-2'-indol-indigos. Anders aber verhält sich das Anthranol, hier bildet sich ein schwach rotfärbender Körper von einem neuen Typus XVIII, der 9-Anthracen-2'-indol-indolignon benannt wurde<sup>51)</sup>. Analog konstituierte Farbstoffe entstehen aus  $\alpha$ -Naphthol als Nebenprodukt, und stets wenn die 2-Stellung des  $\alpha$ -Naphthols besetzt ist, so daß anzunehmen war, daß auch hier das Isatin in 4-Stellung zum CO eingreift. Da in diesen Indolignonen nur eine CO-Gruppe unmittelbar mit dem Rest  $-\text{C}:\text{C}:\text{CO}-$  verbunden ist, so ist es verständlich, daß der Indigo-Charakter nur noch unvollkommen bewahrt ist.

An Stelle des Isatins oder Thio-isatins ließen sich nun auch andere o-Diketone verwenden. Aus Acenaphthenchinon ließ sich Acenaphthen-indol-indigo und Acenaphthen-thiophen-indigo darstellen, es sind rotfärbende Küpenfarbstoffe von besonders reinen Tönen. Weniger wertvolle, trüb violett färbende Farbstoffe wurden später aus Phenanthrenchinon gewonnen<sup>52)</sup>.

Eine grundlegende Erweiterung erfuhr die Gruppe der Indigoiden durch die Verwendung der Ketohydrindene, das Cumaranon und des 1,4-Dioxy-isochinolins. Aus letzterem hatten schon früher Gabriel und Colman<sup>53)</sup> den roten Carbindigo (XIX) erhalten. An den unsymmetrischen Farbstoffen wie 2-Indan-2'-indol-indigo (XX), 2-Indanon-2'-indol-indigo (XXI), 1-Oxy-3-isochinolin-2'-indol-indigo (XXII) ließ sich die Wirkung des Ersatzes einer NH-Gruppe im Indigo durch  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CO}-$  und  $-\text{CO}:\text{NH}-$  genau verfolgen<sup>54)</sup>.

Ein weites Gebiet wurde durch die Synthese der Thioindigo-Derivate der Naphthalin-Reihe erschlossen<sup>55)</sup>. Einer der Wege, die zum Ziel

<sup>49)</sup> Friedländer, B. 41, 772 [1908].

<sup>50)</sup> Friedländer und Bedzik, M. 30, 871 [1909].

<sup>51)</sup> Friedländer, B. 42, 1058 [1909].

<sup>52)</sup> Friedländer, W. Herzog und G. v. Voß, B. 55, 1591 [1922].

<sup>53)</sup> B. 33, 996 [1900], 35, 2421 [1902].

<sup>54)</sup> Friedländer und A. Felix, Sitzungsber. d. Wiener Akad. 118 [1909].

<sup>55)</sup> Friedländer und N. Woroschow, A. 388, 1 [1911].

führten, ging über die Cyan-naphthalin-sulfonsäure, in der sukzessive die Sulfo-Gruppe zu SH reduziert und die CN-Gruppe in COOH verwandelt wurde. Kondensation mit Chlor-essigsäure lieferte die Thioglykol-carbonsäure, deren Überführung in Naphtho-o-oxythiophen und die Bis-2.1- und Bis-1.2-naphtho-thiophen-indigos keine Schwierigkeiten machte. Von besonderem Interesse war aber das eigenartige 1.8-Naphtho-oxy-penthiophen (XXIII) und der entsprechende Bis-indigo. Spätere Versuche, auch einen Penthiophen-indigo aus Thiocumarin (XXIV), dem Anhydrid der o-Mercapto-zimtsäure, herzustellen, scheiterten daran, daß sich bei der Oxydation CO<sub>2</sub> abgespalten und der Thiophen-Ring gebildet wird<sup>56</sup>).

Die Bedeutung dieses großen Farbstoff-Gebiets wurde noch dadurch erhöht, daß Substituenten je nach ihrer Stellung Nuance und Echtheit in außerordentlicher Weise beeinflussen. Es ist z. B. XXV: orange, XXVI: rot, XXVII: violett, XXVIII: blau. Ofters hat daher auch Friedländer (wie wohl jeder Farbenchemiker) davor gewarnt, aus der Verschiedenheit der Farbtöne auf abweichende Konstitutionsformeln (chinoide, benzoide usw.) zu schließen, wie dies noch immer geschieht.

Die Technik bemächtigte sich mit Eifer der erschlossenen Gebiete. Man findet darüber die beste Auskunft in den Ausführungen Friedländers in seinem Patentwerke<sup>57</sup>). Es sind seit 1905 nicht weniger als 235 deutsche Patente und Anmeldungen erschienen, davon 31 für Zwischenprodukte (Thioglykolsäuren usw.), 91 für Thioindigo-Farbstoffe, 97 für indigoide Farbstoffe, 16 für Anwendungsverfahren. In Fabrikation genommen wurden bisher 12 verschiedene Thioindigo-Farbstoffe vom Indigo-Typus, 6 vom Indirubin-Typus und 14 indigoide Farbstoffe. Unter den im Handel befindlichen Farbstoffen sind fast sämtliche Nuancen vertreten. Außer den in der wissenschaftlichen Veröffentlichung beschriebenen roten, violetten und braunen Farbstoffen aller Schattierungen ließen sich durch Einführung färberisch wirksamer Gruppen und geeignete Kombination verschiedener Oxy-thionaphthene bzw. Isatine, auch die noch fehlenden Nuancen (bis auf gelb) herstellen. So wirkt beispielsweise die Einführung zweier Aminogruppen in das Molekül des Thio-indigos in der Weise, daß sie in 5-Stellung einen schwarzen, in 6- einen braunen, in 7- einen graublauen Farbstoff liefern. Das Gebiet ist noch lange nicht erschöpft, und namentlich die schöne und bequeme Synthese von R. Herz<sup>58</sup>), die auf der Reaktion von Chlorschwefel mit den Salzen aromatischer Basen beruht, eröffnet neue Ausblicke.

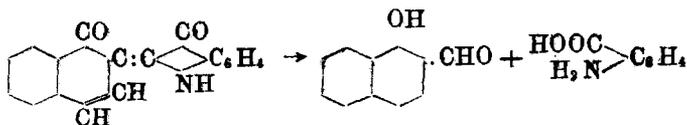
Während Indigo nur durch ziemlich energische Einwirkung von Alkalien zersetzt wird, hatte sich bei vielen verwandten Farbstoffen eine auffallende Alkali-Unbeständigkeit gezeigt. Dies gab Anlaß zu einer genaueren Untersuchung des Verlaufs dieser Reaktion. Es ergab sich, daß eine Spaltung stets in gleichem Sinne derart erfolgt, daß unter Anlagerung von H<sub>2</sub>O einerseits ein Oxy-aldehyd, andererseits eine Carbonsäure entsteht<sup>59</sup>); z. B. zerfällt der 2-Naphthalin-2'-indol-indigo in 1-Oxy-2-naphthaldehyd und Anthranilsäure:

<sup>56</sup>) Chmelewsky und Friedländer, B. 46, 1903 [1913].

<sup>57</sup>) 8, 469, 9, 498, 10, 452, 11, 273, 12, 244, 13, 443.

<sup>58</sup>) D. R. P. 360 690, 364 822, 367 493.

<sup>59</sup>) Friedländer, B. 41, 1035 [1908].



Auf diesem Wege wurden u. a. die Aldehyde des Oxindols, Indoxyls und Oxy-thionaphthens erhalten<sup>60</sup>). Es eröffnete sich damit die Möglichkeit, eine Reihe interessanter Synthesen mit diesen neuen Aldehyden auszuführen. Als erstes Resultat ergab sich, daß die von Fritsch schon 1841 beschriebene Chrysanilsäure, die bei Einwirkung von Kalilauge auf Indigo entsteht, mit dem Produkt (XXIX) aus Indoxyl-2-aldehyd und Anthranilsäure identisch ist<sup>61</sup>).

Doch wurden diese Arbeiten einstweilen zurückgestellt, denn der alte Wunsch, dem antiken Purpur auf die Spur zu kommen, war erneut rege geworden, da jetzt die Wahrscheinlichkeit groß war, daß er mit einem der vielen roten und violetten Thioindigo-Farbstoffe übereinstimmte. Unterstützt von der Wiener Akademie, hatte sich Friedländer mit verschiedenen zoologischen Stationen am Mittelländischen Meere in Verbindung gesetzt, und den Bemühungen von Cori in Triest, Hermes in Rovigno und Dubois in Toulon glückte es, 12000 Exemplare der Muschel *Murex brandaris* zusammenzubringen. Wie Friedländer es mit unendlicher Mühe fertig brachte, daraus 1.4 g reinen Purpur herzustellen, hat er in der Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft vom 11. Januar 1909 berichtet<sup>62</sup>). Er war überrascht, zu finden, daß der Farbstoff frei von Schwefel war. Doch enthielt er Brom und erwies sich als identisch mit dem aus 4-Brom-2-amino-benzoesäure dargestellten 6.6'-Dibrom-indigo (XXX). Im Gegensatz zu den blaufärbenden 4.4'-, 5.5'- und 7.7'-Dibrom-indigos färbt das 6.6'-Derivat rotviolette Töne. Auch aus dem Sekret anderer Arten der Purpurschnecke (*Purpura aperta* und *Purpura lapillus*) entstand, wie sich später ergab<sup>63</sup>), der gleiche Farbstoff. War es auch von physiologischem Interesse, daß unter den Gastropoden gerade die kleine Familie der Muricidae ein bestimmtes brom-haltiges Sekret erzeugt, so beruht doch die große Bedeutung der Entdeckung auf dem historischen Nimbus des königlichen Purpurs.

Bei allen diesen Indigo-Arbeiten stand Friedländer in dauernder Fühlung mit mehreren deutschen Werken, und er empfand es als eine große Hemmung, so weit entfernt zu sein. 1911 gab er seine Stellung in Wien auf und bezog vorläufig ein bescheidenes Laboratorium an der Technischen Hochschule in Darmstadt, von wo er bequem die befreundeten Herren in den Werken von Kalle, Höchst und Cassella besuchen konnte.

Im Anschluß an die Purpur-Untersuchung wurden zunächst die Brom- und Methoxyderivate<sup>64</sup>), sowie die Hydroxylderivate<sup>65</sup>) des Indigos systematisch bearbeitet; u. a. wurden 6-Brom-isatin und 6-Brom-indoxyl, sowie das kirschrote 6.6'-Dibrom-indirubin hergestellt. Da im

<sup>60</sup>) Friedländer, B. 44, 3091 [1911].

<sup>61</sup>) Friedländer und E. Schwenk, B. 43, 1971 [1910].

<sup>62</sup>) B. 42, 765 [1909]. <sup>63</sup>) Friedländer, B. 55, 1655 [1922].

<sup>64</sup>) Friedländer, P. Bruckner und G. Deutsch, A. 388, 23 [1912].

<sup>65</sup>) Friedländer und O. Schenk, B. 47, 3040 [1914].

Pflanzen-Indican auch das Material zur Bildung des Indirubins vorhanden ist, wäre es möglich gewesen, daß auch aus dem Sekret der Purpurschnecke Brom-indirubin entsteht. Aber diese Vermutung bestätigte sich nicht. Auch die *N*-substituierten Indigos wurden einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Den *N,N'*-Diäthyl-indigo hatte schon Baeyer aus dem  $\alpha$ -Äthyloxim des Äthyl-pseudoisatins erhalten<sup>66)</sup>; auf anderem Wege über *N*-Methyl-acetyl-indoxyl und *N*-Methyl-isatin-anilid kam Friedländer zum *N,N'*-Dimethyl-indigo und in entsprechender Weise zu dessen Homologen, ferner zu Chlor- und Bromderivaten. Diese schön blaugrünen bis reingrünen Farbstoffe sind leider nicht genügend alkali-beständig, ebenso wie der blaugrüne *N,N'*-Diphenyl-indigo, der sich leicht aus *N*-Diphenyl-glycin-*o*-carbonsäure und *N*-Phenyl-indoxyl bildet<sup>67)</sup>.

Aufmerksam gemacht durch die Verluste, die beim Versuch der Reindarstellung des »Purpurs« durch Sublimation entstanden, verfolgte Friedländer diesen Vorgang genauer beim Indigo. Schon Perkin hatte beobachtet, daß beim Sublimieren von Indigo an der Luft ein gelbgefärbter Körper entsteht. Es ergab sich, daß dieser das gelbe Anhydrid des Isatin-anthranilids ist<sup>68)</sup>.

Wichtiger waren die Bestrebungen Friedländers, das Indigo-Gebiet noch zu erweitern. Schon früher<sup>69)</sup> hatte er Farbstoffe, die einen rein aliphatischen Ring enthielten, synthetisiert, wie 3-Methyl-4-pyrazol-2'-indol-indigo (XXXI) oder 5-Thiazolthiol-2'-indigo (XXXII), ziemlich zersetzliche Körper, die kaum noch als zweiseitige Indigo-körper zu bezeichnen waren. Mehr Erfolg versprach der Versuch, die Gruppe XXXIII durch XXXIV zu ersetzen. Thiobenzoyl-essigsäure, mit Schwefelsäure aufgespalten und mit Chlor-essigsäure kondensiert, gab beim Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid 5-Phenyl-3-acetoxy-thiophen (XXXV), aus dem leicht der Bis-phenyl-thiophen-indigo entsteht, ein sehr beständiger, rotbrauner Küpenfarbstoff<sup>70)</sup>. Durch Einführung des Oxy-thiophens eröffneten sich neue Möglichkeiten der Synthese unsymmetrischer Farbstoffe.

Noch kühner war aber der Versuch, die allen bis dahin dargestellten Farbstoffen gemeinsame Gruppe —CO.C:C.CO— dadurch zu verändern, daß noch eine zweite oder auch dritte —C:C-Gruppe eingeschaltet wurde<sup>71)</sup>. Glyoxal gab mit Indoxyl das aliphatische Indogenid XXXVI und mit Oxy-thionaphthen den entsprechenden Farbstoff. Merkwürdigerweise unterscheiden sich diese recht beständigen Körper in der Nuance nicht erheblich vom Indigo bzw. Thio-indigo. Eine weitere Verlängerung wurde durch Verwendung von Maleinaldehyd erreicht, z. B. mit Oxy-thionaphthen der Farbstoff XXXVII, der gelbstichiger als Thio-indigorot und ziemlich leicht zersetzlich ist. Durch Verwendung anderer Dialdehyde, wie Phthalaldehyd oder Terephthalaldehyd, ließen sich in die verlängerte Zwischenkette Phenylgruppen einführen.

Diese Untersuchungen erfuhren durch den Ausbruch des Krieges eine plötzliche Unterbrechung. Friedländer folgte bald dem Rufe Habers

66) B. 16, 2188 [1883]. 67) Friedländer und K. Kunz, B. 55, 1597 [1922].

68) Friedländer und N. Roschdestwensky, B. 48, 1841 [1915].

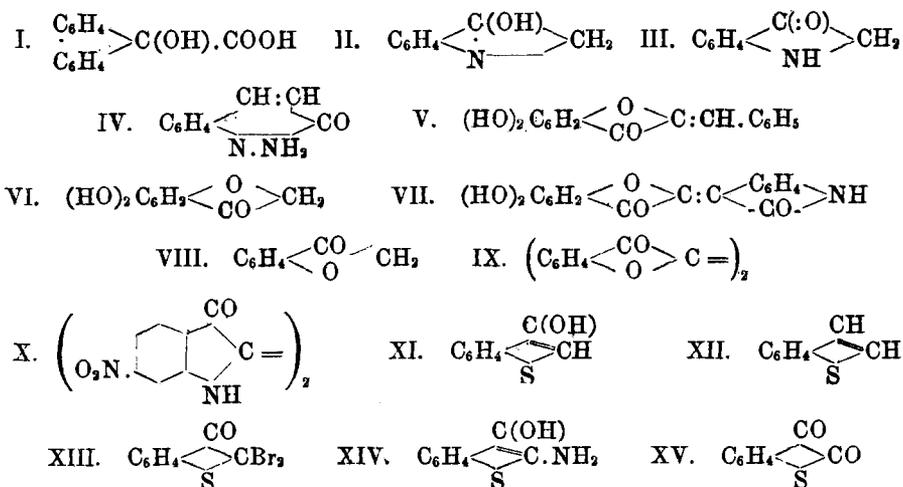
69) Friedländer und A. Felix, Sitzungsber. d. Wiener Akad. 118 [1909].

70) Friedländer und St. Kielbasinski, B. 45, 3389 [1912].

71) Friedländer und F. Risse, B. 47, 1919 [1914].

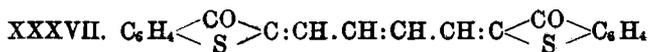
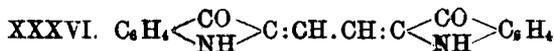
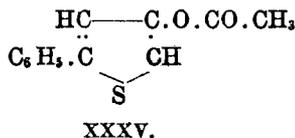
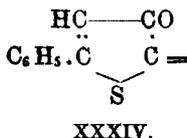
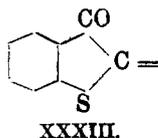
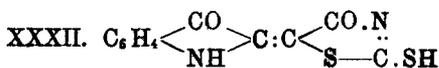
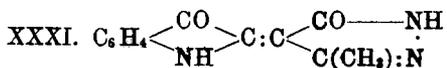
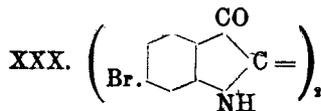
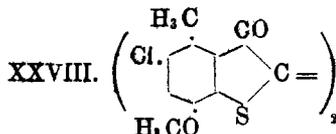
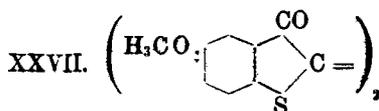
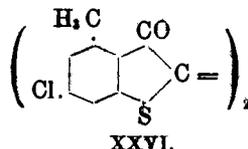
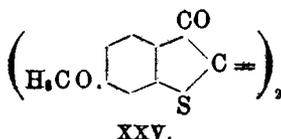
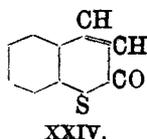
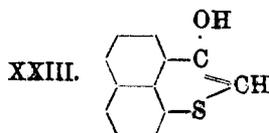
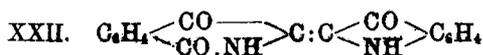
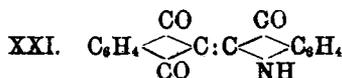
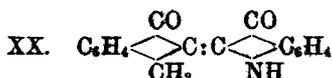
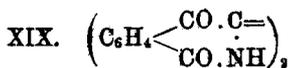
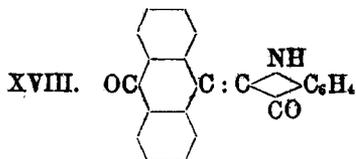
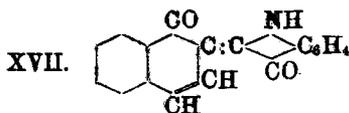
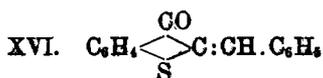
und wirkte in dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie an der Lösung der vielen, durch die Kriegsverhältnisse aufgeworfenen chemischen Fragen mit. Zurückgekehrt, wurden die begonnenen Arbeiten fortgeführt und neue Probleme auf dem Gebiete der Küpenfarbstoffe in Angriff genommen. Zeugnis legen hierfür zahlreiche Diplom- und Doktorarbeiten ab, deren Publikation unter den jetzigen Verhältnissen sich bisher nicht immer ermöglichen ließ. Als Thema für seine Arbeiten erscheint neben dem Thio-indigo, von welchem ein der Anthracen-Reihe angehörendes Penthiophen-Derivat aus dem Reaktionsprodukt von Chlorschwefel auf Anthracen<sup>72)</sup> erhalten wurde, das Perylen, für das er dann in der letzten Zeit ein besonderes Interesse zeigte. Im Band XII der »Fortschritte«, S. 392, hatte er schon gelegentlich der Besprechung der Violanthron-Farbstoffe darauf hingewiesen, daß das sog. Aceanthrengrün von Liebermann und Kardos<sup>73)</sup> und der von Kardos<sup>74)</sup> aus Naphthalimid erhaltliche Küpenfarbstoff Perylen-Derivate sein dürften, und hatte in überzeugender Weise die ganzen Zusammenhänge beleuchtet. Die Tatsachen haben ihm recht gegeben und seine originelle Auffassung rasch bestätigt. Aus dem Perylen als Grundstoff eine neue Farbstoff-Chemie erstehen zu sehen, war in letzter Zeit einer seiner Lieblingsgedanken.

Schon nach wenigen Jahren des Aufenthalts in Darmstadt endete der Tod das Werk des der Wissenschaft geweihten Lebens. Es ist geplant, die für eine Veröffentlichung vorbereiteten Arbeiten demnächst erscheinen zu lassen. Friedländer fühlte, daß er schwerkrank war, sprach aber nie davon. Nur einmal, als er mir 1922 die Veröffentlichung über Diphenylindigo gab, bemerkte er, er habe doch wieder einmal »am Schlusse seines Lebens« ein Wort über die Atom-Mechanik sagen wollen. Dies Fazit umfangreichster Beobachtung ist, gleichsam als ob es nicht dazu gehöre, in kleinen Lettern abgedruckt worden, und doch liegt in diesen Worten über die intramolekularen Schwingungen in chromophoren Gruppen und im Benzolkern der Anfang einer theoretischen Farbstoff-Chemie.



<sup>72)</sup> Friedländer und Simon, B. 55, 3969 [1922].

<sup>73)</sup> Kardos, B. 46, 2086 [1913].    <sup>74)</sup> D. R. P. 276 357.



Paul Friedländer ist in Königsberg 1857 am 29. August geboren und verbrachte dort seine Jugendzeit unter der Führung seines Vaters, der Professor für alte Sprachen und römisch-griechische Geschichte war. Ludwig Friedländers »Darstellungen aus der Sittengeschichte Roms«<sup>75)</sup> sind heute noch ein vielgelesenes Buch. Mehr als die klassischen Schriftsteller, zu denen er in späteren Lebensjahren gerne zurückkehrte — noch am Tage vor seinem Tode las er seiner Frau den Philoktet vor — zogen ihn die realen Wissenschaften und besonders die Art der Naturbetrachtung des jungen Professors Graebe an, der häufig Gast im Hause war. Nach Absolvierung des Gymnasiums war sein Entschluß gefaßt, Chemiker werden zu wollen. In Graebes Laboratorium begann die Schulung des jungen Studenten. Um aus dem engen Kreis der Vaterstadt hinaus in die Welt zu kommen, ging er bald nach München, Straßburg und von da nach München zurück zu Baeyer. Dieser erkannte bald, daß er einen ungewöhnlich tüchtigen Praktikanten gewonnen hatte. Er nahm ihn in sein Privatlaboratorium, und es bildete sich ein nahes, freundschaftliches Verhältnis aus, obwohl Baeyer und Friedländer grundverschiedene Naturen waren. Der Lehrer war der große offene Geist, ein chemischer Olympier, der Schüler bescheiden und zurückhaltend, oft bis zur Ängstlichkeit. Bei allen Kollegen war Friedländer beliebt, besonders schätzte ihn Emil Fischer, der in seinen Erinnerungen<sup>76)</sup> der schönen Reisen nach Italien gedenkt, die er mit Friedländer unternommen, der ein guter Kamerad und durch seine klassische Ausbildung und seine Sprachkenntnisse zugleich der beste Reiseführer war. Niemand konnte es verstehen, warum der 1893 habilitierte Privatdozent schon 1884 München verließ und die Leitung des Laboratoriums in der verhältnismäßig kleinen Fabrik von K. Oehler in Offenbach übernahm. Gewiß, er hatte oft davon geschwärmt, welche Zukunft die Farbstofftechnik habe, und erzählt, daß, als er Baeyer (1881) auf einer Reise nach Ludwigshafen begleitete, sich im Abteil ein Mitreisender einfand, der mitteilte, er sei nur zu dem Zweck aus Indien gekommen, um zu hören, ob das Schicksal seiner Indigo-Plantagen endgültig besiegelt sei<sup>77)</sup>. Aber erst viele Jahre später, als ihm eine Stellung in der Technik angeboten wurde, gestand er, daß es damals finanzielle Rücksichten gewesen sind, die ihn bewogen, die Stellung des schlecht besoldeten Privatdozenten aufzugeben, und daß er dies Baeyer nur aus Furcht verschwiegen habe, er könne ihm einen Zuschuß aus der eignen Tasche anbieten. In der schweren Offenbacher Zeit blieb ihm als Trost nur die angestrengte Arbeit, eine Reise nach Amerika wegen eines Patentprozesses und — wie er sagte, zur Aufrechterhaltung des geistigen Gleichgewichts — das Klavierspiel. Musikalisch veranlagt, hatte er schon in München den begründeten Ruf eines guten Klavierspielers, und allmählich brachte er es zu einer hohen Stufe der Kunst. Er bevorzugte Bach, Beethoven und Brahms, von deren Werken er die meisten auswendig spielte. Als er vor einigen Jahren (in Habers Hause) Einstein eine Bachsche Orgelfuge vorspielte, sagte er, die Wahl des Stückes erklärend, daß Bachs Fugen ihm als Chemiker so sympathisch seien, weil — so kompliziert sie auch scheinen — sich doch stets die »Konstitution« erkennen lasse.

<sup>75)</sup> In 10. Aufl. 1923 erschienen, S. Hirzel, Leipzig.

<sup>76)</sup> Aus meinem Leben, S. 64. <sup>77)</sup> Naturwissenschaften, Baeyer-Heft 1915, 575.

Wenige Jahre nur dauerte die technische Beschäftigung. 1888 bot sich ihm die Gelegenheit, Dozent in Karlsruhe zu werden, und er freute sich, wieder mit Schülern wissenschaftlich arbeiten zu können. Die Praktikanten betrachtete er als seine persönlichen Freunde, und es entwickelte sich bei ihm ein feines Gefühl für die individuelle Art seiner Schüler, die für ihn schwärmten. Es war ein Irrtum, wenn Kollegen zuweilen meinten, Friedländer fehle es am Lehrtalent. In Karlsruhe wurden neue Beziehungen angeknüpft, vor allem zu F. Haber, der dieser Freundschaft in den »Berichten«<sup>78)</sup> ein Denkmal gesetzt hat. Man kann Friedländers Wesen nicht schöner und richtiger schildern, als es dort geschehen ist.

Mit frohem Erstaunen erfuhren Friedländers Freunde im Herbst 1893, daß er sich verlobt habe. Bei einem Besuch bei den Eltern in Königsberg hatte er Frl. Martha Koblick aus befreundetem Hause kennen gelernt und sie zur Lebensgefährtin erwählt. Die zartfühlende, geistig hochstehende Frau verstand es, ihm eine ideale Häuslichkeit zu bereiten, die für ihn das Lebenselement war; denn im Kreise der Seinen und einiger guter Freunde fühlte er sich am wohlsten, die Öffentlichkeit scheute er. Drei Töchter, um deren Unterricht er sich bemühte, verschönerten und belebten den Kreis. Durch sie blieb der jugendliche Grundton seines Gemüts erhalten.

Friedländers Charakter war geleitet von reinem Idealismus. Oft schwer zugänglich für Unbekannte, ist er von manchen mißverstanden worden. Reisen mit Freunden und später mit seiner Familie bildeten seine liebste Erholung. Er war in Amerika, Kanada, Havanna, auf den Kanarischen Inseln und in Tunis, öfters in Italien, Frankreich, England und der Schweiz. Victor Meyer, mit dem Friedländer eng befreundet war, erwähnt in seinen Briefen<sup>79)</sup> öfters der schönen Stunden, die sie auf den Reisen nach Italien, Sizilien, Teneriffa und La Palma zugebracht. Einmal bemerkt Victor Meyer auch, Friedländers Wissen im Botanischen habe ihm viele Genüsse erschlossen, die er sich selbst nicht hätte schaffen können. Tatsächlich war die Beschäftigung mit Botanik ein beliebtes Nebensstudium Friedländers.

In der Wiener Zeit (1895—1911) wurden viele Beziehungen zu den Kreisen angeknüpft, die sich für Kunst und Wissenschaften interessierten. Der gemütliche, gesellige Ton und die herrliche Umgebung verschönerten den Aufenthalt, und es war nur der Wunsch, wieder mit den wissenschaftlichen Kollegen und den technischen Kreisen im Reiche in dauernde Berührung zu kommen, der ihn veranlaßte, 1911 seine Pensionierung nachzusehen. Ein Ausruhen war jedoch nicht beabsichtigt, als er nach Darmstadt übersiedelte, nur ein freier Mann wollte er fortan bleiben. Wenige Jahre später stand Deutschland im Kriege. Assistenten und Schüler eilten zur Front und, beseelt von Vaterlandsliebe, folgte Friedländer dem Hilferufe, den das von allen Seiten bedrohte, von der Außenwelt abgeschnittene Deutschland auch an die Chemie richtete.

Niedergedrückt durch das traurige Schicksal, das die Feinde dem unterlegenen Vaterland bereitet, und durch mangelnde Ernährung körperlich angegriffen, konnte Friedländer die Folgen eines zunehmenden Herz-

<sup>78)</sup> B. 56, A., 82 [1923].

<sup>79)</sup> »Victor Meyers Leben« von Richard Meyer. Leipzig 1917. Hier findet sich auch ein vorzügliches Jugendbildnis Friedländers (S. 266).

leidens nicht völlig überwinden. Als er im Sommer 1923 die kurze Reise von Darmstadt nach Biebrich unternahm, um die Kallesche Fabrik zu besuchen, wurden die Reisenden durch die französische Sperre aufgehalten, und 14 Stunden lang hielt man sie in engem Raume fest. In Biebrich angelangt, mußte Friedländer das Krankenhaus für einige Tage aufsuchen; als er dann die Heimreise hinter sich hatte, hoffte er, bald wieder die Strapaze überwunden zu haben. Vergebens; am 4. September stand das Herz still. Als der Sarg auf dem alten Darmstädter Friedhof versenkt wurde, mußte ich wieder an die schöne Jugendzeit in München denken, und ich fühlte, daß eine der Besten aus einer großen Epoche chemischer Forschung dahingegangen war.

Frankfurt a. M., Februar 1924.

A. v. Weinberg.

## Sitzung vom 17. März 1924.

Vorsitzender: Hr. W. Schlenk, Vizepräsident.

Nach Genehmigung des Protokolls der Sitzung vom 11. Februar 1924 begrüßt der Vorsitzende das auswärtige Mitglied Hrn. R. Pummerer (Greifswald) sowie unser von mehrmonatiger Auslandsreise zurückgekehrtes Vorstandsmitglied Hrn. H. Thoms.

Es werden 61 neue Mitglieder aufgenommen, 48 vorgeschlagen.

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

1337. Herzig, Josef, Zum siebzigsten Geburtstage. Herausgegeben von seinen Schülern. Leipzig/Berlin 1923.
1234. Crotogino, Fritz, Chemie der Kalisalze. Vacha 1922.
1333. Menschutkin, B. N., Kursus der allgemeinen (anorgan.) Chemie. (Russ.) Moskau 1924.
1331. Raiziss, George W. and Gavron, Joseph L., Organic Arsenical Compounds. New York 1923.
1742. Sabalitschka, Th., Heil-, Genuß-, Gewürz- und Farbstoffe aus den Tropen und ihre Veredelung. Berlin/Leipzig 1923. (Sammlung Götschen.)
1411. Sabalitschka, Th., Anleitung zum chemischen Nachweis der Gifte. Berlin-Wien 1923.
1351. Baermann, G., Die Behandlung der Surra mit »Bayer 205«. (2 Expt.) Leipzig 1922.
1353. Dannemann, Friedrich, Die Anfänge der experimentellen Forschung und ihre Ausbreitung. München/Berlin 1922.
1353. Fuchs, Franz, Elektrische Strahlen und ihre Anwendung. München/Berlin 1922.
1356. Günther, Hanns, Mikroskopie für jedermann. Stuttgart 1923.
1358. Kissling, Richard, Leim und Gelatine. Stuttgart 1923.
1374. Küster, W., Der Mensch und die Hefe. Stuttgart 1923.
1375. Lehmann, Hans, Die Obstmade. 1. Heft: Ihre Bekämpfung auf wissenschaftlicher Grundlage. Neustadt/Haardt 1922.
1705. Plotnikow, J., Grundriß der Photochemie. Berlin/Leipzig 1923.
932. Nernst, W. und Schoenflies, A., Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften. München/Berlin 1923. 10. verm. und verb. Aufl.
1353. Roth, W., Die Entwicklung der Chemie zur Wissenschaft. München/Berlin 1922.
2281. Seifert, Otto, Die Nebenwirkungen der moderenen Arzneimittel. 2. Aufl. Leipzig 1923.