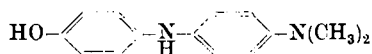




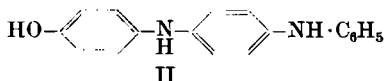
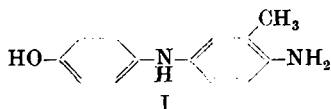
F. Herz

Anläßlich eines Patentstreites von Levinstein Ltd. mit der Firma Leopold Cassella & Co. in Mainkur, der durch eine wichtige Herzsche Anmeldung auf dem Gebiete der Cassellaschen Diaminogenfarben verursacht wurde, lernte Herz den erfolgreichen leitenden Chemiker dieser Firma, A. v. Weinberg, kennen. Diese Begegnung war für die Zukunft von Herz von besonderer Bedeutung. Denn als er aus gesundheitlichen Gründen im Jahre 1898 das rauchige und nebelige Manchester verlassen mußte, machte er gerne von einem Anerbieten A. v. Weinbergs Gebrauch und trat nach Ablauf der ihm von Levinstein Ltd. auferlegten Karenzzeit, die ihn auch in das Moissan'sche Laboratorium führte, und die er vor allem zur Vertiefung seiner Kenntnisse benutzte, am 20. November 1899 in das Werk Mainkur der Firma Leopold Cassella & Co. ein. Hier begann in einer großzügigen, von Erfolg gekrönten Umgebung sein Aufstieg, der ihn zu bedeutungsvollen wissenschaftlichen wie technisch-wirtschaftlichen Erfolgen führte.

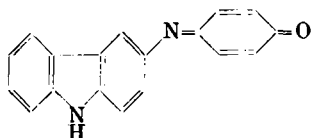
Zur damaligen Zeit stand eine neue Farbstoffgruppe, nämlich die der Schwefelfarben, welche durch Behandlung verschiedenartigster aromatischer Nitro-, Amino-, Oxy- und Aminooxyderivate mit Polysulfiden gewonnen wurden, im Vordergrund des Interesses der Farbstoffindustrie der Welt. Vor allem hatten die Entdeckungen des französischen Chemikers R. Vidal im Jahre 1893 den Anstoß zur intensiven Bearbeitung dieser Farbstoffe gegeben. Aber zunächst hatte man nur schwarze Farbstoffe oder solche von gedeckten, trüben Farbtönen zu erzeugen vermocht. Es ist das Verdienst von A. v. Weinberg, in Verbindung mit R. Herz das Gebiet wissenschaftlich durchgearbeitet zu haben. Unter anderem gelang es im August 1900, einen rein blauen Farbstoff von dem Methylenblau ähnlicher Nuance, das „Immedialreinblau“, darzustellen, indem *p*-Dimethylamino-*p'*-oxy-diphenylamin



mit Natriumpolysulfid längere Zeit auf 110–112° erhitzt wurde. Die Ausfärbungen dieses Farbstoffes auf ungebeizter Baumwolle im schwefelalkalischen Bade waren walkecht, lichtecht, säureecht und mäßig chlorecht. Der Schlüssel zu diesem Erfolge lag in den von Herz aufgefundenen schönen Methoden zur Herstellung solcher Aminooxydiphenylamine in technisch reiner Form. Aber auch ein neues Schwefelungsverfahren, das in Abweichung von dem damals üblichen sogen. „Backverfahren“ Vidals, wie es z. B. zur Herstellung schwarzer Schwefelfarben aus Dinitrophenolen angewandt wurde, war für die Herstellung blauer Schwefelfarbstoffe von klarer Nuance von großer Bedeutung. Nach der neuen Methode erhielt Herz z. B. aus 4-Amino-3-methyl-4'-oxy-diphenylamin (I) ein ungebeizte Baumwolle indigoblau anfärbendes Produkt („Immedialindon“). Ferner entstanden aus 4-Arylamino-4'-oxy-diphenylaminen (II), zweckmäßig in alkoholischer Polysulfidlösung, lebhaft grünstichig blau färbende Produkte.



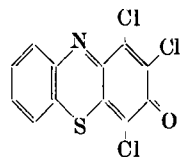
Der schönste Erfolg auf dem Gebiete der Schwefelfarben aber sollte Herz beschieden sein, als es ihm durch Einhaltung besonderer Schwefelungsbedingungen (Verwendung von Na_2S_7 in alkoholischer Lösung und sehr langer Kochdauer) gelang, das erstmals von Louis Haas erhaltene Indophenol aus Carbazol und Nitrosophenol in einen Farbstoff überzuführen, der sich von dem Haasschen aus jenem Indophenol dargestellten Schwefelfarbstoff durch seine



fast völlige Unlöslichkeit in Schwefelnatrium und durch seine wesentlich wertvolleren Eigenschaften unterschied. Diesen Farbstoff, der bei dem von Haas angewandten Schwefelungsverfahren als lästiges Nebenprodukt entstanden war, hatte Herz als sehr wertvollen Küpen-Farbstoff erkannt, der Baumwolle aus der Hydrosulfitküpe in sehr echten indigoblauen Tönen anfärbte. Er machte als „Hydronblau R“ seinen Siegeszug über die ganze Welt. Durch Verwendung von *N*-Alkyl- oder *N*-Alkyl-carbazolen an Stelle von Carbazol erhielt Herz grünstichiger, klarer färbende und chlorechtere schwefelhaltige Küpenfarbstoffe („Hydronblau G“). Durch Einführung von Chlor in die erwähnten Indophenole wird die Bildung der neuen schwefelhaltigen Küpenfarbstoffe, wie Herz ebenfalls fand, erheblich beschleunigt.

Aus der Zeit des Weltkrieges und aus den folgenden Jahren liegt eine Reihe von interessanten Arbeiten vor, die von Herz z. Tl. in Verbindung mit seinen Mitarbeitern N. Steiger, W. Hechtenberg und anderen ausgeführt wurden und die zu einer Anzahl von auch wissenschaftlich wertvollen Patenten führten. Durch sie erhielt man erstmals einen tieferen Einblick in den Aufbau gewisser Schwefelfarbstoffe.

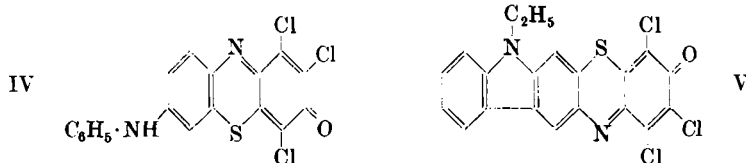
Durch Einwirkung von Chinonen, zweckmäßig von deren Halogensubstitutionsprodukten wie Chloranil, auf die weiter unten beschriebenen, nach einem von Herz im Frühjahr 1914 aufgefundenen originellen Verfahren leicht erhältlichen *o*-Aminoarylmercaptane entstehen Farbstoffe, die der Thiazinreihe angehören und die Wolle aus der Hydrosulfitküpe in echt gelb bis rotbraunen, bordoroten, grauen bis schwarzen Tönen anfärben. Diese Thiazine, deren aus Chloranil erhaltenen einfachstem Vertreter die Formel III zukommt, lassen sich nun, wie Herz fand, durch die üblichen Schwefelungsmethoden – leicht insbesondere bei Verwendung der halogenierten Thiazine – in neue Farbstoffe überführen, die, offenbar infolge der Einführung von SH-Gruppen, bereits in Schwefelnatrium löslich sind und aus diesen Lösungen Baumwolle in mannigfachen, meist gedeckten Tönen anfärben. Die Färbungen zeichnen sich durch gute Echtheitseigenschaften, insbesondere durch eine bemerkenswerte Chlorechtheit aus.



III

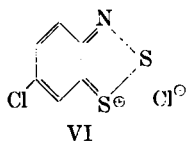
Der Farbton der genannten Thiazine ändert sich wesentlich, wenn man an Stelle der *o*-Aminoarylmercaptane ihre in *p*-Stellung zur Aminogruppe durch eine Arylaminogruppe substituierten Derivate (s. unten!) zu ihrem Aufbau verwendet. Nun entstehen wertvolle, meist violette bis blaue bis grünblaue Farbstoffe, die aus der Hydrosulfitküpe vornehmlich die tierische Faser in Tönen von ungewöhnlicher Klarheit anfärben. Auch zu ihrer Synthese verwendet man zweckmäßig halogenierte Chinone. Ein leicht zugänglicher Vertreter dieser Farbstoffreihe (aus Chloranil und 1-Mercapto-2-amino-5-phenylamino-benzol) hat die Formel IV.

Er färbt aus der schwach gelb gefärbten Hydrosulfitküpe Wolle lebhaft blau und überraschend echt an. Auch hier führen die üblichen Schwefelungsmethoden, und zwar außerordentlich leicht, zu wahren Schwefelfarbstoffen, die aus schwefelalkalischem Bade Baumwolle in sehr echten und reinen, rotstichig bis grünstichig blauen Tönen anfärben. In ihren Echtheitseigenschaften waren sie allen bisher bekannten, aus Indophenolen dargestellten Schwefelfarbstoffen überlegen, denen sie im übrigen im ganzen Verhalten ähnlich sind. So steht der aus dem Thiazin der Formel V (leicht erhältlich aus 3-Amino-2-mercapto-*N*-äthyl-carbazol und Chloranil) durch milde und relativ kurze



Behandlung mit Polysulfid gewonnene Farbstoff in allen Eigenschaften dem Hydronblau G so nahe, daß man eine Gleichheit der Konstitution annehmen möchte. In diesem Zusammenhang sei auf den sehr interessanten Vortrag verwiesen, den A. v. Weinberg über „Neuere Forschungen auf dem Gebiete der schwefelhaltigen organischen Farbstoffe“ vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 3. Mai 1930 hielt*). In diesem Vortrage wurden die Verdienste von R. Herz klar herausgestellt.

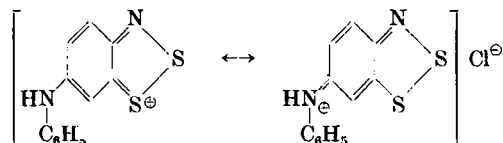
Es wurde oben kurz erwähnt, daß es Herz im Frühjahr 1914 gelang, einen neuen Weg zur Herstellung von *o*-Aminoarylmercaptanen aufzufinden. Die Auffindung dieses Weges ist von sehr großer technischer Bedeutung geworden: Behandelt man die Hydrochloride der verschiedenartigsten primären aromatischen Basen mit mindestens einer unbesetzten



o-Stellung zur Aminogruppe oder auch die Basen selbst – diese jedoch in Gegenwart indifferenten Verdünnungsmittel – mit überschüssigem Chlorschwefel (S_2Cl_2), so entstehen neue eigenartige Verbindungen, welche von R. Herz und P. Friedländer, der sich nach dem Weltkriege an ihrer wissenschaftlichen Untersuchung beteiligte, als Arylenthiathioniumchloride bezeichnet wurden. Im einfachsten Falle entsteht aus Anilin unter gleichzeitiger Chlorierung das Thiazthioniumchlorid der Formel VI.

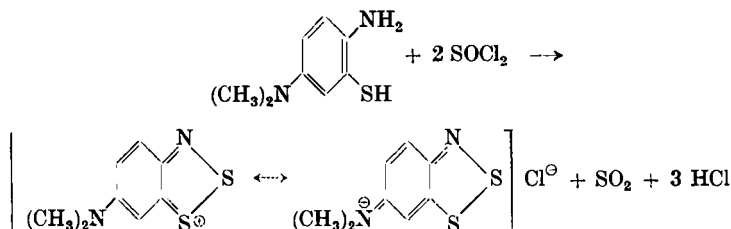
*) Ber. dtsch. chem. Ges. 63 A, 117 [1930].

Diese Verbindungen sind ungemein reaktionsfähig. Durch Hydrolyse, zweckmäßig in Gegenwart alkalischer Reduktionsmittel, gehen sie glatt unter Aufspaltung des Ringes in *o*-Aminoarylmercaptane über. Soweit sie in *p*-Stellung zum N-Atom austauschbare Substituenten enthalten, geben sie mit primären aromatischen Aminen oder deren sekundären, *N*-alkylierten Derivaten charakteristische Farbreaktionen unter Bildung von Salzen starker Basen, die gut kristallisieren und die sich in Wasser meist mit roter bis violetter bis blauer Farbe lösen. Dieses Verhalten dürfte nach Herz und Friedländer ein Beweis für die orthochinoide Struktur der Arylenthiazthioniumchloride sein. Der aus dem *p*-Chlorphenylenthiazthioniumchlorid und Anilin erhältlichen, in Wasser mit kräftig rotvioletter Farbe sich lösenden Verbindung kommt folgende Konstitution zu:



Diese Stoffe sind im Gegensatz zu ihren Ausgangsprodukten in wäßriger Lösung beständig. Durch schwache Alkalien gehen sie in die meist gelb bis braun gefärbten Basen über, aus denen sich die Salze leicht zurückbilden lassen. Starke Alkalien, auch hier zweckmäßig in Gegenwart alkalischer Reduktionsmittel, spalten glatt zu den bereits erwähnten *p*-Arylamino- bzw. Alkylarylaminoderivaten der *o*-Aminoarylmercaptane.

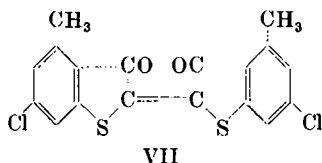
Herz war, als er vor dem Kriege erstmals jene Umsetzungen der Arylenthiazthioniumchloride mit aromatischen Basen beobachtete, die große Ähnlichkeit der entstandenen Arylide mit dem Bernthsenschen Methylene rot aufgefallen. Einige Jahre später konnte er mit W. Zerweck zeigen, daß dieser Farbstoff mit großer Wahrscheinlichkeit das gleiche schwefelhaltige Ring-system wie die Arylenthiazthioniumchloride enthält. Läßt man nämlich auf das 1-Amino-2-mercapto-4-dimethylamino-benzol Thionylchlorid einwirken, so entsteht in nahezu theoretischer Ausbeute Methylene rot. Herz und Zerweck formulieren die Reaktion wie folgt:



Die Arylenthiazthioniumchloride und die hieraus leicht erhältlichen *o*-Aminoarylmercaptane lassen sich aber nicht nur, wie wir sahen, zum Aufbau von Schwefel- bzw. Küpenfarbstoffen der Thiazinreihe benutzen, sondern Herz wußte sie zielstrebig auch zum Aufbau zahlreicher Abkömmlinge der

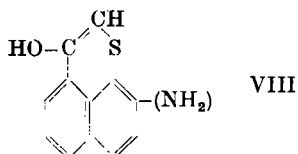
technisch und wirtschaftlich so wichtigen, von P. Friedländer entdeckten Gruppe der Thioindigofarbstoffe zu verwenden. Zwar war es Friedländer und anderen bereits gelungen, aus *o*-Aminoarylmercaptanen über die *o*-Cyanarylthioglykolsäuren Farbstoffe jener Gruppe herzustellen. Aber erst durch die Herzsche Chlorschwefelreaktion wurde eine Fülle von Aminoarylmercaptanen erstmals leicht zugänglich, und so wurde es ihm möglich, zu einer großen Anzahl von Thioindigofarbstoffen zu gelangen, die teils bekannt, teils neu waren, die aber auf dem Herzschen Wege vielfach weit billiger und auch reiner erhalten werden konnten. Trotz der vielen Reaktionsstufen gelang es Herz und seinen Mitarbeitern in zäher und mühevoller Arbeit das Verfahren so auszuarbeiten, daß es sich technisch leicht und glatt durchführen ließ.

Diesem großen Erfolge ist wohl in erster Linie die gewaltige Entwicklung des Thioindigogebietes zuzuschreiben. Im größten Maßstabe wurde der aus dem *o*-Toluidin über das Thiazthioniumchlorid erhältliche Farbstoff, der 4.4'-Dimethyl-6.6'-dichlor-thioindigo der Formel VII hergestellt.



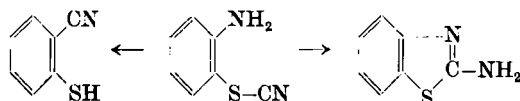
Er ist als „Indanthrenbrillantrosa R“ im Handel. Auch der aus *p*-Phenetidin in ähnlicher Weise gewonnene 6.6'-Diäthoxy-thioindigo spielt als „Algolorange RF“ auch heute noch eine bedeutsame Rolle in der Färberei und im Zeugdruck. Ein sehr echter, violetter, besonders zum Druck geeigneter Farbstoff sei hier noch erwähnt, da er auch große Bedeutung erlangte. R. Herz und W. Brunner erhielten ihn aus dem nach dem Chlorschwefelverfahren leicht zugänglichen 5.6.7-Trichlor-oxythionaphthen (aus 3.4.5-Trichlor-anilin) durch Kondensation mit 5.7-Dichlor-isatinchlorid.

Von Interesse sind noch wertvolle blau bis rein grün färbende Farbstoffe, die R. Herz und Jens Müller durch Einwirkung von Oxythionaphthenen bzw. von Aminoxyphenanthrenen der Formel VIII auf α -Isatinderivate (Isatinchloride oder Anilide) der Benzol- und Naphthalinreihe oder auf die entsprechenden Derivate der Thionaphthenreihe erhielten.

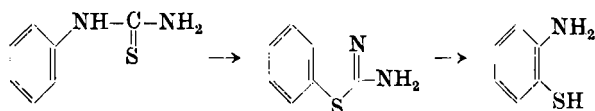


In den letzten Jahren seiner beruflichen Tätigkeit fand Herz in Verbindung mit seinem Mitarbeiter M. Schubert neue Wege zur Herstellung der oben erwähnten *o*-Cyanarylthioglykolsäuren auf. Er ging aus von *o*-Aminoarylrhodan-Verbindungen, die nach erstmals durch eine Arbeit von H. P. Kaufmann und W. Oehring bekannt gewordenen Verfahren aus Arylaminen

mit besetzter *p*-Stellung leicht zugänglich geworden waren. Diese Verbindungen, die sich beim Erhitzen oder bei längerem Stehenlassen zu 2-Amino-benzthiazolen umlagern, lassen sich auf verschiedenen Wegen in die *o*-Cyan- bzw. *o*-Carbonamid-arylmercaptane und diese alsdann durch Umsetzung mit Chlor-essigsäure in die entsprechenden Thioglykolsäuren überführen, die ihrerseits nach bekannten Verfahren thioindigoide Farbstoffe liefern. Es würde zu weit führen, die mannigfachen Umsetzungen im einzelnen zu kennzeichnen.

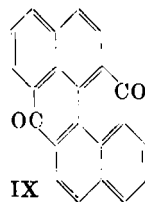


In diesem Zusammenhang verdient erwähnt zu werden, daß es R. Herz und M. Schubert gelang, das Hugershoffsche Verfahren zur Herstellung von 2-Amino- bzw. 2-Arylamino-benzthiazolen aus Mono- und Diarylthioharnstoffen wesentlich zu verbessern, indem sie an Stelle von Brom Chlor oder chlorabspaltende Mittel, wie SO_2Cl_2 , als ringschließende Mittel verwendeten. Diese 2-Amino-benzthiazole lassen sich nun, wie schon A. W. Hofmann gefunden hatte, in *o*-Amino-thiophenole überführen. Dieses Verfahren wußten Herz und Schubert wesentlich zu verbessern. Während A. W. Hofmann die Aufspaltung des Thiazolringes nur in der Ätzkalischmelze gelang, wobei unerwünschte Nebenprodukte entstehen, konnten Herz und Schubert zeigen, daß bei längerem Kochen der Benzthiazole mit wäßrigen Ätzalkalien glatt die *o*-Amino-thiophenole entstehen, die wieder nach den bekannten Verfahren

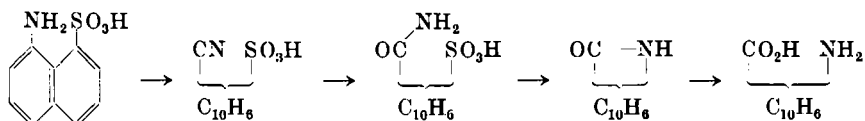


in Thioindigo farbstoffe umgewandelt werden können. So wurden verschiedene Wege, die zu den wertvollen Küpenfarben dieser Reihe führen konnten, vor allem aus patentrechtlichen Gründen beschränkt.

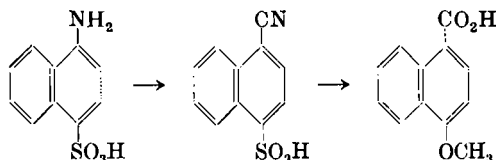
Im Jahre 1913 hatte L. Kalb das Anthanthron entdeckt, jenen interessanten Küpenfarbstoff, der sowohl aus der 1.1'-Dinaphthyl-dicarbonsäure-(2.2') als auch aus der 1.1'-Dinaphthyl-dicarbonsäure-(8.8') durch Wasseraustritt entstand und dem daher die Konstitution IX zukommt. Durch die damals noch recht kostspielige Herstellung jener Säuren wurde dem neuen Küpenfarbstoff nicht die Beachtung zuteil, die er verdient hätte. Da machten Herz und sein Mitarbeiter F. Schulte im Jahre 1924 die auffallende Beobachtung, daß durch Einwirkung von Ätzalkalien auf die leicht zugängliche 1-Cyan-naphthalin-sulfonsäure-(8) bei höheren Temperaturen 1-Amino-naphthalin-carbonsäure-(8) entstand, die durch Erwärmen mit Säuren in Naphthostyryl überging. Einen Einblick in den Reaktionsmechanismus gab die weitere Beobachtung, daß in gewissen Fällen und bei Einhaltung milder Bedingungen, z. B. durch Erhitzen mit methyl-



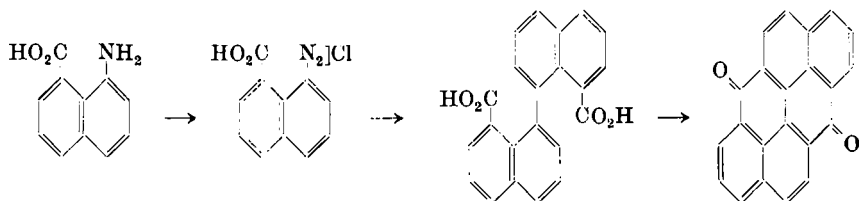
alkoholischer Kalilauge auf 80–100°, als Zwischenprodukt Naphthoesäure-(1)-amid-sulfonsäure-(8) entstand, die dann im ätzalkalischen Medium bei höherer Temperatur, wahrscheinlich über zunächst gebildetes Naphthostyryl, in die 1-Amino-naphthoesäure-(8) übergang.



Nach diesem Verfahren, das durch die ungewöhnliche Beweglichkeit der Sulfogruppe in der *peri*-Stellung zur Cyan- bzw. Carbonamidgruppe charakterisiert ist, konnten 1-Amino-naphthoesäure-(8) bzw. Naphthostyryl und eine große Zahl von Derivaten, die vorher nur schwer zugänglich waren, auf elegante und billige Weise gewonnen werden. Diese große Reaktionsfähigkeit der Sulfogruppe ist nun, wie Herz und seine Mitarbeiter F. Schulte und W. Zerweck weiter fanden, nicht beschränkt auf die 1-Cyan-naphthalin-sulfonsäure-(8), sondern sie findet sich auch bei anderen Cyan-naphthalin-sulfonsäuren wieder, die eine Sulfogruppe in *o*- oder *p*-Stellung zur Cyangruppe enthalten. Doch entstehen hier im ätzalkalischen Medium nicht die Amino-, sondern die Oxycarbonsäuren als Endprodukte der Umsetzung bzw. bei Gegenwart von Alkoholen der Fettreihe die Alkoxy-carbonsäuren.



Die bequeme und billige Herstellung der 1-Amino-naphthoesäure-(8) veranlaßte Herz und Zerweck, das Gebiet des Anthanthrons von neuem zu bearbeiten. Diese Säure geht durch Diazotieren und Behandeln der Diazoverbindung mit reduzierend wirkenden Mitteln, wie z. B. ammoniakalischer Kupferoxydullösung, glatt in die 1.1'-Dinaphthyl-dicarbonsäure-(8.8') über. Hiermit war ein billiger Weg zur Herstellung von Anthanthron und seiner Abkömmlinge gefunden, und bald erschienen die ersten Anthanthronfarbstoffe im Handel.



Während das Anthanthron selbst als Küpenfarbstoff, besonders wegen seiner ungenügenden Affinität zur pflanzlichen Faser, unbrauchbar ist, sind viele seiner Derivate, insbesondere seine Halogensubstitutionsprodukte, hervorragend echte, vor allem lichtechte Küpenfarbstoffe. Diese halogenierten

Anthanthrone gewannen Herz und Zerweck nach den verschiedenartigsten Verfahren. Sie färben die pflanzliche Faser in lebhaften gelb bis rotorangen Tönen an. Bemerkenswert ist das Verfahren, bei dem die Darstellung des Anthanthrons aus der 1.1'-Dinaphthyl-dicarbonsäure-(8.8') mit einer Chlorierung kombiniert wird. Es führt zu einem besonders wertvollen Dichloranthanthron. Von den halogenierten Abkömmlingen sind „Indanthrenbrillantorange GK“ und „RK“ weit verbreitete und sehr beliebte Farbstoffe geworden.

Die großen technischen, wirtschaftlichen und wissenschaftlichen Erfolge, die Herz auf seinem beruflichen Wege erreichte, und die sich ohne Zweifel noch lange auswirken werden, brachten es mit sich, daß er schon frühzeitig Abteilungsleiter im wissenschaftlichen Laboratorium der Firma Leopold Cassella & Co. wurde. Kurze Zeit nach Beendigung des Weltkrieges wurde er Prokurist und am 1. Dezember 1925 stellvertretender Direktor. In dieser Stellung verblieb er bis zu seiner Versetzung in den Ruhestand, um die er infolge seiner von Jahr zu Jahr zunehmenden Schwerhörigkeit nachsuchte. Nach seiner Pensionierung (Ende 1931) suchte Herz, der für alles Schöne ein tiefes Verständnis hatte, vor allem in weiten Reisen Erholung und Abwechslung.

Wie vielen Menschen, so blieben auch ihm harte Schicksalsschläge nicht erspart. Im Jahre 1922 wurde ihm seine Gattin, eine Tochter des bekannten Gießener Mathematikers Geheimrat Pasch, nach zwanzigjähriger glücklicher Ehe entrissen. Wenige Jahre später starb der jüngere seiner beiden Söhne nach langem Sicchtum. Aber diese schmerzlichen Ereignisse konnten seine starke Persönlichkeit nicht niederdrücken. Denn Herz war eine kämpferische Natur, optimistisch, wie fast alle Erfinder, entschlossen und von offenem geradem Wesen. Als Chemiker war er ein ausgezeichnete Beobachter, der sich weniger von Theorien als von intuitivem Schauen leiten ließ. Wollte er ein Ziel erreichen, so war er unermüdlich im Wechsel der Reaktionsbedingungen, eine Eigenschaft, die besonders bei der technischen Bearbeitung der von ihm gefundenen Verfahren hervortrat. So war er die geeignete Persönlichkeit zur Heranbildung tüchtiger und erfolgreicher Chemiker.

Die deutsche Teerfarbenindustrie wird nie vergessen können, daß sie seiner Erfindungsgabe und seinen technischen Fähigkeiten eine große Zahl sehr wertvoller Farbstoffe verdankt. Alle die Herz nähertraten, lernten in ihm bald den wertvollen, prächtigen Menschen kennen. So kam es, daß er viele treue Freunde gewann, Menschen, die sein gerades Wesen und seine unbestechliche, klare, durch große Erfahrung geläuterte Urteilsfähigkeit zu schätzen wußten. Sie alle werden ihn nie vergessen.

Arthur Lüttringhaus)*

Heidelberg 1937

*) Der Verfasser, † 1945, war viele Jahre Leiter der Alizarinabteilung des Werkes Ludwigshafen der I. G. Farbenindustrie.

Veröffentlichungen von R. Herz

R. Herz, Über Triphenylaminderivate, Ber. dtsh. chem. Ges. **23**, 2536 [1890].

A. Michaelis u. R. Herz, Über die Thionylamine, eine neue Reihe schwefelhaltiger Verbindungen, Ber. dtsh. chem. Ges. **23**, 3480 [1890].

A. Michaelis u. R. Herz, Über aromatische Thionylamine, Ber. dtsh. chem. Ges. **24**, 745 [1891].

R. Herz u. W. H. Bentley, Die Oxydation von *p*-Nitrotoluolsulfonsäure zu Dinitrostilbendisulfonsäure und zu *p*-Nitrobenzaldehyd-*o*-sulfonsäure, Proc. chem. Soc. [London] **1897/98**, Nr. 194, 125.

Verzeichnis der Patentschriften*)

A. Dinitrostilbendisulfonsäure: 106961 (C. **1900** I, 1085).

B. Diaminogene: 74177 (C. **1894** II, 264); 116922 (C. **1901** I, 148).

C. Schwefelfarbstoffe: 134947 (C. **1902** II, 1023); 137784 (C. **1903** I, 114); 139204 (C. **1903** I, 608); 199963 (C. **1908** II, 366); 399909 (C. **1924** II, 2560); 477697 (C. **1929** II, 1354); 538481 (C. **1932** I, 3890; **1931** I, 533).

D. Hydronblau: 211837 (C. **1909** II, 397); 221215 (C. **1910** I, 1662); 222640 (C. **1910** II, 258); 224590 (C. **1910** II, 704); 224591 (C. **1910** II, 704); 224951 (C. **1910** II, 699); 227323 (C. **1910** II, 1422); 235364 (C. **1911** II, 244); 238857 (C. **1911** II, 1289); 247443 (C. **1912** II, 75); 267335 (C. **1913** II, 2066); 558472 (C. **1932** II, 2738); 564895 (C. **1933** I, 4505).

E. Chlorschwefelreaktion (Herzsche Reaktion): 360690 (C. **1923** II, 190); 364822 (C. **1923** II, 918); 367344 (C. **1923** II, 572); 367345 (C. **1923** II, 572); 367346 (C. **1923** II, 919); 367493 (C. **1923** II, 1117); 370854 (C. **1923** IV, 538); 371258 (C. **1923** IV, 365); 374503 (C. **1924** I, 1110); 410310 (C. **1925** I, 2728); 414084 (C. **1925** II, 860); 487849 (C. **1930** I, 2632).

F. Methylenrot: 526389 (C. **1931** II, 634).

G. Thiazinfarbstoffe: 362457 (C. **1923** II, 1117); 366734 (C. **1923** IV, 292); 395692 (C. **1924** II, 2505); 396953 (C. **1925** I, 2469); 398877 (C. **1925** I, 1657); 398878 (C. **1925** I, 1019); 400565 (C. **1925** II, 2559); 403273 (C. **1925** I, 1021); 445270 (C. **1927** II, 873); 502927 (C. **1930** II, 2064); 524432 (C. **1931** II, 1766); 525647 (C. **1931** II, 1496); 590376 (C. **1934** I, 4376; **1933** II, 1600).

H. Thioindigos: 445218 (C. **1927** II, 873); 451411 (C. **1928** I, 262); 451549 (C. **1928** I, 262); 452575 (C. **1928** I, 758); 456863 (C. **1928** I, 2212); 489087 (C. **1930** I, 2173); 525668 (C. **1931** II, 3049); 542176 (C. **1932** I, 3890; **1931** I, 693); 545114 (C. **1932** II, 300); 601721 (C. **1934** II, 3850).

I. Rhodanverbindungen und Thiazole: 492886 (C. **1930** II, 803); 495102 (C. **1930** II, 803); 495879 (C. **1930** II, 1135); 499322 (C. **1930** II, 986); 504239 (C. **1930** II, 2187); 511211 (C. **1931** I, 157); 513208 (C. **1931** I, 1171); 537105 (C. **1932** I, 451); 538452 (C. **1932** I, 872); 545429 (C. **1932** I, 3890; **1930** II, 1289); 549680 (C. **1932** I, 3890; **1929** II, 940).

K. Naphthostyryl: 441225 (C. **1928** II, 1621); 444325 (C. **1927** II, 742); 459404 (C. **1928** II, 1620); 504342 (C. **1930** II, 2055); 505322 (C. **1930** II, 2185); 506444 (C. **1931** I, 1172); 511022 (C. **1931** I, 1831); 511212 (C. **1931** I, 1172); 531889 (C. **1931** II, 2215).

L. Anthanthron: 445390 (C. **1927** II, 742); 458598 (C. **1928** I, 3001); 470947 (C. **1929** I, 1867); 478738 (C. **1929** II, 2513); 492344 (C. **1930** I, 3249); 495368 (C. **1930** I, 3615); 500323 (C. **1930** II, 1143); 501493 (C. **1930** II, 2310); 507338 (C. **1930** II, 3652); 507558 (C. **1930** II, 3652).

M. Sonstiges: 491224 (C. **1930** I, 3358); 517429 (C. **1931** I, 2935); 517996 (C. **1931** II, 124); 541172 (C. **1932** II, 1514); 555140 (C. **1932** II, 1694); 558472 (C. **1932** II, 2738); 562503 (C. **1933** I, 4504; **1929** II, 352).

*) Die vor den Klammern stehenden Zahlen sind die Nummern der Deutschen Reichspatente.