

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT

92. Jahrg. Nr. 4

S. XXIX—XXXVI

FRITZ GÜNTHER

1877 — 1957

Am 4. Januar 1957 starb in Heidelberg Dr. FRITZ GÜNTHER, der durch seine Arbeiten über die alkylierten Naphthalinsulfonsäuren den Grundstein zu der modernen Textilhilfsmittel-Chemie gelegt hat und dem wir eine große Reihe origineller und wertvoller Erfindungen auf dem Farbstoffgebiet verdanken.

FRITZ GÜNTHER wurde am 27. September 1877 in Winkel im Rheingau geboren als Sohn des Weinbergbesitzers RICHARD GÜNTHER und seiner Ehefrau ANNA, geb. BRUSTMANN. Er war das älteste von fünf Kindern. 1897 begann er an der Universität München Chemie zu studieren und promovierte dort mit einer unter Leitung von J. THIELE über die Derivate des Di-cyanhydrochinons ausgeführten Arbeit im Jahre 1901 zum Doktor phil. Im gleichen Jahre trat er als Chemiker in die Badische Anilin- & Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. ein.

Im Jahre 1928 wurde er zum Prokuristen, später zum stellvertretenden Leiter des Hauptlaboratoriums dieser Firma ernannt. Viele junge Chemiker sind nach ihrem Eintritt in die Firma durch seine Schule gegangen und haben von ihm gelernt, wie man chemische Probleme anpacken muß, um zu Erfolgen zu kommen. Er verlangte viel von ihnen, aber sie wußten, daß er ihr Bestes wollte und stets um ihr berufliches Fortkommen besorgt war.

Ein Augenleiden zwang ihn, 1938 in Pension zu gehen. Leider verschlimmerte sich dieses Leiden immer mehr, so daß er in den letzten Jahren seines Lebens fast erblindete. Er war deshalb ganz auf die Hilfe seiner Gattin EDITH, geb. KLINGELHÖFFER, angewiesen, mit der er seit 1907 in glücklicher Ehe lebte. Sehr schwer litt er darunter, daß seine beiden hoffnungsvollen Söhne in Rußland im zweiten Weltkriege vermißt wurden und nicht mehr zurückkehrten. Aber bis in die letzten Jahre blieb sein Interesse für seine geliebte Chemie wach, und er nahm regelmäßig, geleitet von seiner Gattin, an den Sitzungen der Chemischen Gesellschaft in Heidelberg teil.

In den 37 Jahren seiner Tätigkeit, die sich hauptsächlich im Rahmen des Hauptlaboratoriums der BASF abspielte, hat Günther große erfinderische Leistungen vollbracht, von denen in den folgenden Abschnitten nur die wichtigsten gewürdigt werden können. Die Zahl der deutschen Patente, die von ihm stammen oder an denen er beteiligt ist, beträgt 61.

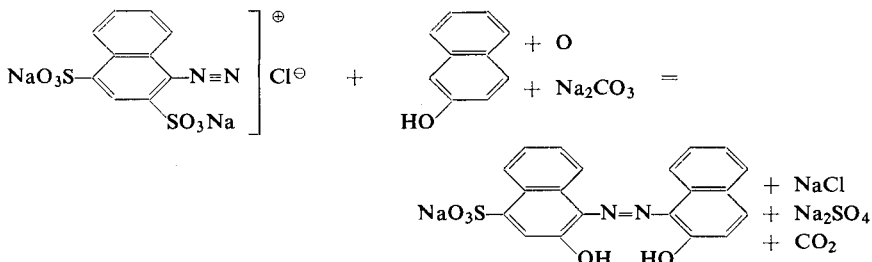
ARBEITEN AUF DEM FARBSTOFF-GEBIET

Schon in den ersten Jahren seiner Tätigkeit in der BASF hat Günther als Mitarbeiter von P. JULIUS eine Reihe wertvoller Arbeiten auf dem Gebiet der Azofarb-



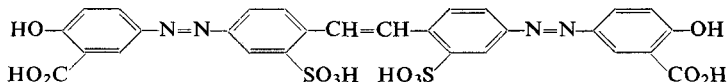
J. Zincker

stoffe durchgeführt. So fand er eine technisch befriedigende Herstellungsweise für das damals sehr wichtige ^{®1)}Palatin-Chromschwarz 6BN, indem er die Diazoverbindung der 1-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(2,4) in Gegenwart von Oxydationsmitteln mit β -Naphthol kuppelte:



Aber es vergingen doch fast zwei Jahrzehnte fleißiger Arbeit, bis sich die großen Erfolge einstellten. Im Jahre 1923 gelang es ihm dann zusammen mit F. LANGE, in den Zinkchlorid-Doppelsalzen der Diazoniumverbindungen aromatischer Amine einen neuen Typ von stabilisierten Diazoniumverbindungen aufzufinden und technisch herzustellen. Diese Salze, die — wie sich nachträglich herausstellte — schon in einer alten Literaturstelle erwähnt waren ²⁾, sind von einer Beständigkeit, die damals große Überraschungen hervorrief. So können sie, ohne daß eine Zersetzung zu befürchten ist, getrocknet werden und spielen als Echtfärbesalze in der [®]Naphtol-AS-Färberei auch heute noch eine große Rolle. Sie haben mit dazu beigetragen, daß diese schöne Färbeweise eine weltweite Anwendung gefunden hat.

Schon im folgenden Jahr glückte Günther und Lange eine weitere wichtige Erfindung. Durch Behandeln von substantiven Azofarbstoffen, die den Rest der Salicylsäure im Molekül enthielten, mit Chromsalzen stellten sie wasserlösliche Chromverbindungen her, die aus neutraler Lösung auf Baumwolle aufzogen. Durch Behandeln des so angefärbten Gewebes mit Alkali gehen dann diese labilen Chromkomplexe auf der Faser in stabile Chromverbindungen über, wodurch eine bedeutende Echtheitsverbesserung erzielt wird. Als geeignete Disazofarbstoffe verwandten sie z. B. solche aus 1 Mol. 4,4'-Diamino-stilben-disulfonsäure oder 4,4'-Diamino-azoxybenzol-disulfonsäure und 2 Moll. Salicylsäure.

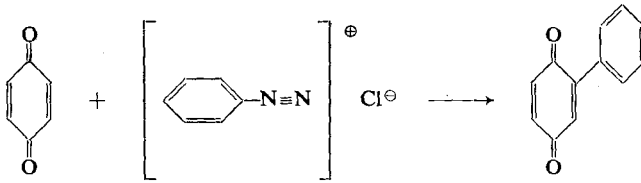


Mit Hilfe dieser neuen Farbstoffklasse ist es gelungen, die damals in Ostindien bei der Batikfärberei verwandten Natursoga-Farbstoffe durch synthetische Farbstoffe zu ersetzen, die auch heute noch als Ergansoga-Farbstoffe im Handel sind.

1924 entdeckte Günther eine äußerst originelle Reaktion. Er beobachtete, daß bei der Einwirkung von aromatischen Diazoverbindungen auf Benzochinon in wäßrig-alkoholischer Lösung spontan eine lebhafte Stickstoffentwicklung eintrat. Das Reaktionsprodukt erwies sich als das schon bekannte 2-Phenyl-benzochinon:

1) [®] = eingetragenes Warenzeichen.

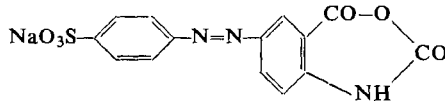
2) FEER, Bull. Soc. ind. Mulhouse 61, 220 [1891].



Versuche, dieses jetzt bequem zugängliche Chinon in der Farbstoffchemie einzusetzen, schlugen leider fehl, so daß dieser interessanten Arbeit ein technischer Erfolg versagt blieb.

Dies gilt auch für eine Erfindung des gleichen Jahres, deren Bedeutung wir erst heute ermessen können.

Günther fand nämlich den ersten Farbstoff, der mit der Faser reagierte. Durch Einwirkung von Phosgen auf [Benzolsulfonsäure-(1)]-(4 azo 5)-anthranilsäure stellte er [Benzolsulfonsäure-(1)]-(4 azo 5)-isatosäureanhydrid her:



Er erkannte, daß dieser gelbe Farbstoff sich bei Gegenwart von Alkali mit den Hydroxylgruppen der Cellulose unter Bildung des entsprechenden Celluloseesters verbindet. Leider hatte der Farbstoff coloristische Mängel.

20 Jahre sollten vergehen, bis es in anderen Farbwerken gelang, coloristisch wertvolle Farbstoffe zu entwickeln, die mit der Cellulosefaser reagieren ([®]Procion-, [®]Cibacron-, [®]Remazol-Farbstoffe). Diese Produkte besitzen zwar eine andere Konstitution als der Isatosäure-Farbstoff von Günther, aber es verdient festgehalten zu werden, daß Günther der erste war, der einen Reaktionsfarbstoff auffand.

Leider wurde diese Arbeitsrichtung von ihm nicht weiter verfolgt, da sich sein Interesse damals der Textilhilfsmittelchemie zuwandte.

ARBEITEN AUF DEM TEXTILHILFSMITTEL-GEBIET

Es ist immer sehr reizvoll zu verfolgen, wie grundlegende chemische Erfindungen zustande kommen. Häufig führen Beobachtungen bei Versuchen mit ursprünglich ganz anderer Zielsetzung zu Erkenntnissen, aus denen sich dann eine Erfindung herauskristallisiert. So war es auch bei Günthers Arbeiten über alkylierte Naphthalinsulfonsäuren, die später als [®]Nekal bekannt wurden.

Günther war in den Jahren des ersten Weltkrieges damit beschäftigt, eine Synthese für das damals sehr begehrte Glycerin zu finden, wobei als Ausgangsmaterial der Diisopropyläther dienen sollte. Er versuchte, diesen Äther aus Isopropylalkohol herzustellen mit Hilfe organischer Sulfonsäuren als Kondensationsmittel, die bei ähnlichen Reaktionen günstiger wirken sollten als die meist benutzte konzentrierte Schwefelsäure. Bei der Einwirkung von Naphthalinsulfonsäure auf Isopropylalkohol konnte der entsprechende Äther aber nicht erhalten werden. Manche andere Chemiker hätten sich wohl mit dieser Feststellung begnügt, nicht aber Günther. Er stellte bei näherer Untersuchung des Reaktionsverlaufs fest, daß der Isopropylalkohol auf die Naph-

thalinsulfonsäure alkylierend gewirkt hatte. Das Überraschendste war nun aber, daß die entstandenen propylierten Naphthalinsulfonsäuren in wäßriger Lösung stark schäumten, eine Eigenschaft, die man damals nur bei Seifen und Türkischrotöl kannte. Mit dieser Entdeckung war das erste synthetische Textilhilfsmittel, welches nicht auf Fettbasis aufgebaut war, gefunden.

Günther erkannte sofort die Bedeutung seiner Erfindung und meldete sie am 23. 10. 1917 zum Patent an, das dann als Dtsch. Reichs-Pat. Nr. 336558 die Verwendung von Sulfonsäuren im Kern propylierter aromatischer Kohlenwasserstoffe als Ersatz für Seifen oder seifenähnliche Stoffe unter Schutz stellte.

Aber vorläufig war nur der Erfinder selbst von der Bedeutung der neuen Produkte überzeugt. Die Praxis wollte nichts von ihnen wissen. Wenn sich Günther in den nächsten Jahren nicht mit großer Zähigkeit immer wieder dafür eingesetzt hätte, daß die alkylierten Naphthalinsulfonsäuren den verschiedensten Stellen zur Erprobung geschickt wurden, wäre seine Erfindung sicherlich bald vergessen gewesen. In seinen Bemühungen wurde er sehr erfolgreich von der Färberei-Abteilung der BASF (J. NÜSSLEIN) unterstützt.

Immerhin dauerte es mehrere Jahre, bis die alkylierten Sulfonsäuren sich vor allem als Netzmittel in der Textilindustrie durchsetzten. Im Jahre 1925 stellten dann GÜNTHER und J. HETZER den technisch bedeutendsten Vertreter dieser Körperklasse, das ®Nekal BX, eine dibutylierte Naphthalinsulfonsäure, her.

Im gleichen Jahre fanden GÜNTHER und F. TELLER eine technisch sehr wichtige Anwendungsweise für ®Nekal: als Emulgiermittel. Mit Hilfe dieser Verbindungen konnte man bei Gegenwart von Leim haltbare Paraffinemulsionen herstellen, die zum Wasserdichtmachen von Textilien hervorragend geeignet waren und unter der Bezeichnung ®Ramasit bekannt sind.

Als Waschmittel haben sich die ®Nekal-Marken nicht eingeführt. Aber auch in dieses besonders wichtige Gebiet gelang Günther der erste Vorstoß. Mit der α -Sulfo-palmitinsäure, die eine Zeitlang als Amphoseife DN im Handel war, gelang es ihm 1926, das erste sulfogruppenhaltige und damit säurebeständige Waschmittel aufzufinden. Dieses wurde allerdings später durch andere synthetische Waschmittel verdrängt, die teilweise von anderen Firmen herausgebracht wurden. Man hatte nämlich die Bedeutung der synthetischen Textilhilfsmittel erkannt, und eine stürmische Entwicklung auf diesem Gebiet setzte in den verschiedensten Laboratorien des In- und Auslandes ein. Von Günther und seinen Schülern sind in den 30er Jahren noch manche schöne Beiträge hierzu geliefert worden. Es sei hier nur erwähnt, daß der erste Vertreter der als Waschmittel besonders wichtigen Tauride der höheren Fettsäuren von GÜNTHER und H. HAUSSMANN hergestellt wurde. Sie reichten auch die erste Patentanmeldung für diese Verbindungsklasse ein, durch die u. a. auch das besonders wichtige Igepon T, das Ölsäure-methyltaurid, unter Schutz gestellt wurde.

Heute hat sich aus der Chemie der Textilhilfsmittel und synthetischen Waschmittel, an deren Beginn die grundlegenden Arbeiten von FRITZ GÜNTHER stehen, ein Industriezweig entwickelt, der sich in seiner Bedeutung durchaus mit der Farbstoffindustrie vergleichen läßt.

PATENTE VON FRITZ GÜNTHER

Jahr	Dtsch. Reichs-Pat.	Erfinder	Titel
1901	134345	JULIUS GÜNTHER	V. z. D. eines roten für die Farblackfabrikation besonders geeigneten Monoazofarbstoffes
1901	140690	JULIUS GÜNTHER	V. z. D. des Disazofarbstoffes aus der Tetrazoverbindung des <i>m</i> -Diamido- <i>p</i> -dimethoxydiphenylmethans und β -Naphthols
1903	156440	JULIUS REINDEL GÜNTHER	V. z. D. nachchromierbarer <i>o</i> -Oxyazofarbstoffe
1904	165502	GÜNTHER	V. z. D. von Monoazofarbstoffen für Wolle
1913	269065	GÜNTHER	V. z. H. von Färbungen auf der Faser
1914	289111	GÜNTHER	V. z. D. gelber Wollfarbstoffe
1915	318948	GÜNTHER SCHMIDT	V. z. D. wasserlöslicher Kondensationsprodukte
1917	336558	GÜNTHER	Verwendung von Sulfosäuren propylierter aromatischer Kohlenwasserstoffe als Seifenersatz
1920	350809	GÜNTHER	V. z. H. von Thymol
1921	407240	GÜNTHER KRAUCH	Schädlingsbekämpfungsmittel
1922	392526	GÜNTHER	Färbeverfahren für Celluloseester
1923	454894	GÜNTHER LANGE	V. z. D. von festen, haltbaren Diazverbindungen
1924	433147	GÜNTHER	V. z. D. von Derivaten der Cellulose
1924	508395	GÜNTHER	V. z. H. von kernsubstituierten Chinonen
1924	433148	GÜNTHER LANGE	V. z. Erzeugung von Färbungen auf der Baumwollfaser
1924	435091	GÜNTHER SCHNEIDER	V. z. Erzeugung von Färbungen auf der Baumwollfaser
1924	435987	GÜNTHER LANGE	V. z. Erzeugung von Färbungen auf der Baumwollfaser
1924	446495	GÜNTHER JORDAN	V. z. H. von Azofarbstoffen
1925	437158	GÜNTHER LANGE	V. z. Färben von Natur- oder Kunstseide
1925	446496	GÜNTHER HETZER	V. z. H. von Azofarbstoffen
1925	468200	GÜNTHER JORDAN	V. z. H. von Azofarbstoffen
1925	493875	GÜNTHER HETZER	V. z. H. von alkylierten aromatischen Sulfonsäuren oder deren Salzen
1925	497627	GÜNTHER CANTZLER	V. z. D. von höhermolekularen Sulfonsäuren
1925	501303	GÜNTHER SCHUSTER HETZER	Seifenersatz, Netz- und Emulgiermittel
1925	525158	GÜNTHER	V. z. D. substituierter aromatischer Sulfonsäuren
1925	551402	GÜNTHER TELLER	Dispergiermittel

Jahr	Dtsch. Reichs-Pat.	Erfinder	Titel
1925	568 850	GÜNTHER	Dispergier- und Lösungsmittel für in Wasser schwer oder nicht lösliche organische Verbindungen
1926	519 483	GÜNTHER HOPFF SCHUSTER	V. z. Konservieren und Verarbeiten von Kautschukmilch
1926	608 829	GÜNTHER NÜSSLEIN	V. z. Behandlung von pflanzlichen, tierischen oder künstlichen Fasern oder Geweben
1926	661 429	GÜNTHER	Netz-, Reinigungs- und Dispergiermittel
1927	495 717	GÜNTHER	V. z. H. von C-Alkylderivaten im Kern halogensubstituierter Kresole
1927	526 279	GÜNTHER HETZER	V. z. H. von Netz-, Reinigungs-, Emulgierungsmitteln etc.
1927	677 463	GÜNTHER HETZER	V. z. H. von Sulfonsäuregruppen enthaltenden organischen Verbindungen
1927	635 241	MÜNZ KELLER GÜNTHER	Netzmittel
1929	552 005	SCHÜTTE SCHÖLLER GÜNTHER NÜSSLEIN HAUSSMANN	V. z. Reservieren von Wolle und Seide in Mischgeweben mit anderen Fasern
1929	642 885	GÜNTHER MÜNZ HAUSSMANN	V. z. H. von Schwefelsäureestern von Carbonsäureamiden
1929	671 085	GÜNTHER HAUSSMANN MÜNZ	Reinigungs- und Netzmittel sowie Hilfsmittel für die Veredlung von Fasermaterialien
1929	673 730	GÜNTHER HAUSSMANN SCHNELL	V. z. H. von Sulfonsäuren von Amiden aus aromatischen Aminen und höhermolekularen aliphatischen gesättigten Carbonsäuren
1929	673 731	GÜNTHER HAUSSMANN SCHNELL	V. z. H. von Sulfonsäuren der Arylide höhermolekularer aliphatischer Carbonsäuren
1929	685 961	GÜNTHER HAUSSMANN SCHNELL	V. z. H. von substituierten aromatischen Sulfonsäuren
1929	704 948	GÜNTHER HAUSSMANN SCHNELL	V. z. H. substituiertes aromatischer Sulfonsäuren
1929	711 068	GÜNTHER HAUSSMANN	V. z. H. von sauren Schwefelsäureestern höhermolekularer, Oxygruppen enthaltender Verbindungen
1929	721 809	GÜNTHER HAUSSMANN NÜSSLEIN SCHÜTTE SCHÖLLER	Netz-, Reinigungs- und Dispergiermittel
1930	572 283	GÜNTHER HOLSTEN	Netz-, Reinigungs-, Emulgier- und Lösemittel und dgl.
1930	608 831	GÜNTHER CONRAD Saftien	V. z. H. von Estern höhermolekularer Sulfo-carbonsäuren

Jahr	Dtsch. Reichs-Pat.	Erfinder	Titel
1930	655999	GÜNTHER MÜNZ HAUSSMANN	V. z. H. von Amidien oder Estern höhermolekularer Carbonsäuren
1930	663845	GÜNTHER MÜNZ HAUSSMANN	V. z. H. von höhermolekularen Carbonsäureamiden oder -estern
1930	694945	GÜNTHER	V. z. H. von Sulfonierungserzeugnissen
1930	705179	GÜNTHER HAUSSMANN	V. z. H. von Sulfonierungserzeugnissen
1930	729963	GÜNTHER SAFTIEN	V. z. H. von Sulfonsäuren aus höhermolekularen Estern
1930	763486	GÜNTHER HAUSSMANN SCHNELL	V. z. H. von Sulfonsäuren von Carbonsäurearylidén
1931	627926	GÜNTHER SAFTIEN	V. z. H. von Netz-, Reinigungs-, Dispergiermitteln und dgl.
1931	702399	GÜNTHER ULRICH KÖRDING SAFTIEN SCHÖLLER	V. z. H. von halogenhaltigen sauren Schwefelsäureestern gesättigter höhermolekularer Alkohole
1932	714441	GÜNTHER HOPFF MARK SCHMIDT SCHWEN	V. z. H. von wasserlöslichen ätherartigen Kondensationsprodukten
1932	763487	GÜNTHER HAUSSMANN FRANK	V. z. H. wasserlöslicher Sulfonierungsprodukte
1934	664425	GÜNTHER SAFTIEN	V. z. H. von Oxydationsprodukten hochmolekularer Amine
1935	711292	GÜNTHER HAUSSMANN ALT	V. zum Hydrophobieren von Cellulose- oder Cellulosehydrattextilgut
1936	655633	GÜNTHER ALT	V. z. H. von Azofarbstoffen auf Seide
1936	708018	GÜNTHER ALT	V. z. H. von Azofarbstoffen auf der Faser
1937	719004	GÜNTHER HAUSSMANN REIBNITZ	V. z. H. von Sulfonierungserzeugnissen
1938	731392	GÜNTHER BÄUMLER HAUSSMANN	H. von Sulfonsäuren