

# CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

104. Jahrg. Nr. 3

S. I—XV

## Meinhard Hoffmann

1853—1936

Das einhundertjährige Bestehen der *Cassella-Farbwerte Mainkur AG* am 22. Mai 1970 gibt Veranlassung, eines Chemikers zu gedenken, der als einer der Pioniere der deutschen Farbenindustrie bezeichnet werden darf und in glücklicher Weise als Erfinder, Techniker, Organisator und langjähriger technischer Direktor der Farbfabrik *Leopold Cassella & Co. GmbH* in Frankfurt am Main zum Aufstieg und zur Weltgeltung dieser Firma Wesentliches und Entscheidendes beigetragen hat.

*Meinhardt Emil Hoffmann* wurde am 18. November 1853 in Wiesbaden geboren als Sohn von *Philipp Hoffmann* aus Geisenheim (1806—1889) und dessen Ehefrau *Clementine*, geb. *Stock* aus München (1832—1893). Am 23. 11., dem Geburtstag des Vaters, wurde er auf den Namen „*Meinhard*“ getauft. Der Großvater war nassauischer Ober-Appellationsgerichtsarchivar, der Vater *Philipp H.* zuletzt Kgl. Preußischer Geh. Oberhofbaurat. Letzterer hatte nach dem Besuch des Gymnasiums in Aschaffenburg und der Absolvierung seines Studiums auf der Münchner Akademie der Künste, sowie weiteren Studien an Baudenkmalern in Italien, Wien und Berlin eine sehr fruchtbare Tätigkeit als Baumeister und künstlerischer Gestalter in Wiesbaden und im nassauischen Raum entfaltet \*). Im katholischen Elternhaus wurde die Grundlage zu *M. Hoffmanns* Lebenshaltung gelegt. Der Vater gab ihm das beste Beispiel, daß man zuerst etwas Ordentliches lernen und leisten müsse, um dann im Beruf große verantwortungsvolle Aufgaben mit Erfolg erfüllen zu können. Der Sohn *Meinhard* wuchs also in einem Elternhaus auf, das ihm zur praktischen Gestaltung künstlerischer, wissenschaftlicher und technischer Aufgaben Vorbild und reiche Anregung bot und schöpferische Kräfte in ihm wach werden ließ.

Nach vier Vorschuljahren besuchte *Meinhard Hoffmann* zunächst vier Jahre lang das humanistische Gymnasium seiner Vaterstadt. Als Zwölfjähriger mußte er, wie er selbst schreibt, „auf ärztliches Anraten den Schulbesuch für mehrere Wochen unterbrechen und eine Erholungsreise mit seinen Eltern machen“. „Turnen, Schwimmen, Fechten und Reiten hatten in der Folge seinen Körper aber wieder so gekräftigt, daß er später vom regelmäßigen Besuch des Unterrichts nie wieder abgehalten wurde“. „Geleitet von dem Wunsch, später ein technisches Fach zu ergreifen, wechselte er

\*) Katholische Hauptkirche St. Bonifatius, griechisch-russische Kapelle, Synagoge in Wiesbaden.



*H. M. Hoffmann*

zum Kgl. Realgymnasium in Wiesbaden über“, wo er die letzten vier Jahre bis zur Reifeprüfung verbrachte und die Ferien zu „Reisen nach Bremen, Würzburg, München, Salzburg und Oberbayern“ nutzte.

Am 29. Februar 1872 bestand *H.* unter Befreiung vom Mündlichen die Reifeprüfung. *Hoffmann* wird als „guter Vorturner“ bezeichnet, seine Kenntnisse, sein wissenschaftliches Interesse und sein häuslicher Fleiß werden besonders hervorgehoben.

Nachdem *Hoffmann* seiner Militärdienstpflicht als Einjährig-Freiwilliger bei der Artillerie genügt und das Offizierexamen absolviert hatte, arbeitete er als Praktikant zwei Semester von 1873 bis Frühjahr 1874 im Chemischen Laboratorium von Dr. *Carl Remigius Fresenius* in Wiesbaden. Dann studierte er in Bonn von 1874 bis 1875 drei Semester Chemie und Physik. Dort hörte er anorganische und organische Chemie sowie ausgewählte Kapitel der theoretischen Chemie bei *Kekulé* und *Zincke*, Physik, Wärmetheorie und Optik bei *Clausius*, moderne chemische Theorie bei *Wallach* und arbeitete praktisch im Laboratorium unter *Kekulé*. Besonders wurde *Hoffmann* von dem damals noch jugendlichen und nur um fünf Jahre älteren Privatdozenten Dr. *Otto Wallach* angeregt. Die Zusammenarbeit mit *Wallach* führte zu zwei Veröffentlichungen, die schon im Dezember 1875 in den „Berichten“ erschienen, über welche dann *Wallach* später in größerem Rahmen noch ausführlicher publizierte<sup>1)</sup>.

Diese Arbeiten über Imidchloride bilden auch den Gegenstand von *Hoffmanns* Dissertation: „Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf substituierte Amide einbasischer Säuren“<sup>2)</sup>, die er schon in Bonn unter *Kekulé's* Aufsicht angefertigt hatte. Das Wintersemester 1875/76 verbrachte *Hoffmann* in Göttingen, wo er unter *K. Hübner* arbeitete, sich auf die Doktorprüfung vorbereitete und der Fakultät seine Dissertation am 1. März 1876 vorlegte. *Hübner* bescheinigte *Hoffmann*, daß sie „mit sehr großem Fleiß und sehr gutem Erfolg durchgeführt sei und daß sie vollständig den Anforderungen an eine gute Dissertation entspreche“. Schon am 11. März bestand *Hoffmann* das Doktorexamen in Chemie und Physik mit Auszeichnung.

Der junge Dr. phil. *Meinhard Hoffmann* arbeitete dann drei Jahre lang als Chemiker bei der Firma *Kahlbaum* in Berlin; über die Art seiner dortigen Tätigkeit war nichts zu erfahren, auch wissen wir nicht die Gründe, die *Hoffmann* veranlaßten, aus dieser Stellung in die Farbenindustrie überzuwechseln.

Am 1. Mai 1879 trat *Hoffmann* in die Farbenfabrik *Gans & Co.*,<sup>3)</sup> später *Leopold Cassella & Co.*, in Mainkur bei Frankfurt am Main ein. Diese damals noch recht bescheidene Farbenfabrik war 1870 gegründet worden, und Dr. *Leo Gans* \*), Firmeninhaber und alleiniger Chemiker, brauchte einen Mitarbeiter; so war *Hoffmann* der erste angestellte Chemiker der Firma und übernahm die Leitung der Betriebe für Fuchsin und Safranin, wozu noch bald die von *O. N. Witt* entwickelten Oxazinfarbstoffe Neutralrot, Neutralviolett und Neutralblau kamen<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> S. Liste der Veröffentlichungen von *H.* Nr. 1a, 1b, 2.

<sup>2)</sup> Wiesbaden, Schellenbergsche Hofdruckerei, 1876.

		U. S. Pat.	Frndl.	Erfinder
DRP	15272 (1880)	248024	1, 274	<i>O. N. Witt</i>
DRP	19224 (1881)	249136	1, 277	<i>O. N. Witt</i>
DRP	15915 (1881)	275774	1, 283	<i>Köchlin, Witt</i>
Zusatz	18903 (1881)	261518	1, 285	<i>Köchlin, Witt</i>
Zusatz	19231 (1881)		1, 285	
Zusatz	20850 (1882)		1, 286	

(letzteres übertragen auf *Durand & Huguenin, Basel*)

*Hoffmann* befaßte sich als erster bei *Cassella* mit den Zwischenprodukten der Naphthalinreihe. Er stellte durch Sulfierung von  $\alpha$ -Naphthylamin die 1-Naphthylamin-4-sulfonsäure und daraus die 1-Naphthol-4-sulfonsäure, die sogenannte  $\alpha,\alpha$ -Säure, andererseits durch Sulfierung von  $\beta$ -Naphthol die 2-Naphthol-6-sulfonsäure (Schäffer-Salz) her. Beide Naphtholsulfonsäuren waren Ausgangsprodukte für die von *Otto Hoffmann* gefundenen Naphtholgrün A und B, die Eisenlacke der Nitrosoverbindungen dieser Naphtholsulfonsäuren<sup>4)</sup>.

Nach Verbesserung der Ausbeute beim Schäffer-Salz konnte *H.* bei der Weiter-sulfierung die 2-Naphthol-6.8-disulfonsäure (G-Salz) als Hauptprodukt gewinnen und diese von der daneben entstehenden 2-Naphthol-3.6-disulfonsäure (R-Salz) trennen, indem er das G-Salz entweder als Kaliumsalz in reiner Form abschied oder mit Hilfe von schwachen Diazoverbindungen das leichter kuppelnde R-Salz durch fraktionierte

\*) *Leo Ludwig Gans* wurde am 4. 8. 1843 in Frankfurt/Main geboren als Sohn des Kaufmanns *Ludwig Aaron Gans* aus Celle (1794—1871) und seiner Ehefrau *Rosette*, geb. *Gold-schmidt* (1805—1868), die eine Nichte des Farbengroßhändlers *Leopold Cassella* (geb. am 8. 12. 1766 in Friedberg/Hessen, gest. am 25. 3. 1847 in Frankfurt) war.

Er hatte zwei Brüder *Fritz* (1833—1920) und *Adolf* und eine Schwester *Pauline*, aus deren Ehe mit dem Kaufmann *Bernhard Weinberg* (1815—1877) aus Escheberg, Krs. Wolfhagen, dem Teilhaber von *L. Cassella*, die beiden Söhne *Arthur* (1860—1943) und *Carl* (1861 bis 1943) von *Weinberg* hervorgingen, die später zusammen mit *Fritz*, *Leo* und *Adolf Gans* Teilhaber der Anilinfarbenfabrik *Leopold Cassella & Co.* waren.

*Leo Gans* studierte vom S. S. 1860 bis zum W. S. 1861/62 am Polytechnikum Karlsruhe und vom S. S. 1862 bis zum W. S. 1863/64 in Heidelberg Chemie und Physik, wo er *Emil Erlenmeyer*, dessen Assistent er war, *Bunsen*, *Kirchhoff*, *Kopp* und *Helmholtz* zu Lehrern hatte. Auf Anraten *Erlenmeyers*, mit dem er noch einen jahrelangen freundschaftlichen Briefwechsel führte, ging er im S. S. 1864 als Assistent zu *H. Kolbe* nach Marburg, wo er über die Einwirkung von Zinkäthyl auf Trichlormethylsulfochlorid arbeitete.

Er kam aber nach einem Semester wieder nach Heidelberg zurück und wurde im Frühjahr 1865 unter *Bunsen* zum Dr. phil. promoviert. Nach kurzer Tätigkeit in der kleinen schweizerischen chem.-pharmazeutischen Fabrik *Henner & Co.* in Wyl (St. Gallen) und einer Reise über Stolberg und Lille (Besuch bei *Kuhlmann*) fand er am 6. 11. 1865 eine Anstellung in Paris bei der *Manufacture de Javelle* von *Fourcade*. Nach Frankfurt zurückgekehrt eröffnete er 1868 unter *A. W. Hofmanns* Einfluß zusammen mit *A. Leonhardt* ein chem.-technisches Laboratorium, aus dem 1870 die an der Mainkur in Fechenheim bei Frankfurt gegründete Anilinfarbenfabrik von *Gans & Leonhardt* hervorging, die nach dem Ausscheiden von *A. Leonhardt*, der das Farbwerk Mühlheim gründete, als *Gans & Co.* firmierte und ab 1. 1. 1904 unter Fusion mit der Frankfurter Farbengroßhandlung als *Leopold Cassella & Co.* weitergeführt wurde.

*Gans* genoß in der Frankfurter Wirtschaft hohes Ansehen. Er war Mitglied der Aufsichtsräte Frankfurter Banken, der *Hoechster Farbwerke* und später der *IG Farbenindustrie AG*, wurde Geheimer Kommerzienrat, war Ewiges- und Ehrenmitglied der *Senckenbergischen Naturforschenden Gesellschaft* sowie des *Physikalischen Vereins* in Frankfurt, Gründer und Ehrenmitglied des *Vereins zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands*. Seine besondere Förderung galt den naturwissenschaftlichen Instituten des *Physikalischen Vereins*, die den Grundstock der Frankfurter Universität bildeten, deren Gründung er maßgeblich beeinflusste.

Diese verlieh ihm den Dr. med. h. c. und den Dr. phil. nat. h. c. sowie die Würde eines Ehrensensors. Die Stadt Frankfurt ernannte ihn zum Ehrenbürger und gab einer Straße seinen Namen. Seine besondere Liebe galt dem Städtischen Kunstinstitut, der Sternwarte des Physikalischen Vereins und dem Taunusobservatorium auf dem kleinen Feldberg. Am 14. 9. 1935 starb in Frankfurt am Main im Alter von 92 Jahren diese hochverdiente Persönlichkeit.

U. S. Pat. Frdl. Erfinder

4) DRP 28065 (1884) 316036 1, 835 *O. Hoffmann*  
DRP 28901 (1884) 1, 837

Kupplung aus dem Gemisch als Azofarbstoff entfernte<sup>5)</sup>. Dies war ein großer Fortschritt gegenüber dem älteren Verfahren von *Baum* (*Hochster Farbwerke*), nach welchem die Trennung nur unvollkommen mit Alkohol möglich war. Die so erstmals rein erhaltene 2-Naphthol-6,8-disulfonsäure konnte *Hoffmann* durch Vergleich mit der Naphtholdisulfonsäure, die er aus 2-Naphthylamin bzw. deren Monosulfonsäure durch Weitersulfieren zur 2-Naphthylamin-6,8-disulfonsäure und Ersatz der Aminogruppe durch die Hydroxylgruppe erhalten hatte, identifizieren<sup>6)</sup>. Aus dem reinen G-Salz stellte er die gelbstichigen, lichtechten, lebhaften und wegen ihrer guten Kristallisationsfähigkeit besonders reinen Azofarbstoffe Kristallorange, Kristallponceau 6R, Brillantcrocein MOO und Brillantponceau 4R extra her<sup>7)</sup>. *Hoffmann* hatte damit bei *Cassella* die ersten Azofarbstoffe hergestellt.

Das reine G-Salz war nun die Grundlage für die technisch sehr wichtige 2-Amino-8-naphthol-6-sulfonsäure (Gamma-Säure), die daraus über die 2-Naphthylamin-6,8-disulfonsäure durch Alkalischemelze gewonnen wurde, und aus der *Gans* eine große Zahl wichtiger substantiver Azofarbstoffe herstellte. Dabei konnte man die Azogruppe in die *o*-Stellung zur Aminogruppe oder in die *o*-Stellung zur Hydroxylgruppe lenken, je nachdem, ob die Kupplung in saurem oder alkalischem Medium durchgeführt wurde, wodurch man einerseits rote bis violette, besonders lichtechte, oder andererseits braune bis schwarze Farbtöne erhielt. Es entstanden so Diaminechtrot F, Diaminechtviolett N, Diaminrot 5B, Diaminbordo B, Diaminbraun M und V, Diaminschwarz RO, B, BH, Diaminblauschwarz E<sup>8, 9)</sup>.

Die Gamma-Säure ging später noch in viele weitere Woll- und substantive Azofarbstoffe ein.

Die Herstellung der Gamma-Säure durch Verschmelzen der 2-Naphthylamin-6,8-disulfonsäure bzw. ihres Gemisches mit der 2-Naphthylamin-3,6-disulfonsäure mit Ätzalkalien war von den Farbwerken Hoechst 5 Wochen vor *Cassella* zum Patent

<sup>5)</sup> S. Patentschriften-Verzeichnis, lfd. Nr. 5.

<sup>6)</sup> S. Patentschriften-Verzeichnis, lfd. Nr. 4.

<sup>7)</sup> S. Patentschriften-Verzeichnis, lfd. Nr. 3.

<sup>8)</sup> S. Patentschriften-Verzeichnis, lfd. Nr. 6.

<sup>9)</sup> Der Name „Diamin“ als Handelsbezeichnung für die substantiven Azofarbstoffe von *Cassella* geht auf einen Vorschlag von Dr. *Otto Goll* zurück.

*O. Goll*, geboren am 28. 2. 1864 zu Biberach in Württemberg, war nach dem Besuch der Lateinschule und der Kgl. Realschule in Augsburg zwei Jahre in der Baumwollbleicherei, Färberei- und Appreturanstalt von *Georg Kaeß* bei Augsburg und dann vier Semester im chemischen Laboratorium von Dr. *Carl Remigius Fresenius* in Wiesbaden als Praktikant tätig, arbeitete ein Semester bei Prof. *H. Lunge* in Zürich und studierte dann drei Semester bei dem Farbenchemiker Prof. Dr. *Rudolf Nietzki* an der Universität Basel, wo er im Februar 1886 mit einer Arbeit über „ $\alpha$ -Azonaphthalin und einige seiner Derivate“ promoviert wurde. Arbeiten siehe in *R. Nietzki* und *O. Goll*, Ber. dtsh. chem. Ges. **18**, 297–299, 3252–3260 (1885); **19**, 1281–1283 (1886).

*G.* war noch ein Semester Assistent bei *Nietzki* und trat am 15. 11. 1886 als Chemiker bei der Firma *Gans & Co.* in Mainkur ein, wo er zunächst Mitarbeiter von Dr. *A. Weinberg* und dann Assistent von *Hoffmann* war. Er leitete von 1898 bis 1905 das Zweigwerk von *Cassella* in Riga, war Prokurist, nach seiner wieder in Mainkur aufgenommenen Tätigkeit Abteilungsleiter der Betriebe für Schwefel- und Küpenfarbstoffe, wurde stellvertretender Direktor und trat nach 44 Dienstjahren am 1. 5. 1930 in den Ruhestand. Er starb im Alter von fast 90 Jahren am 12. 12. 1933 in Frankfurt-Fechenheim, wo er auch beigesetzt ist.

angemeldet und es waren darauf Patente erteilt worden<sup>10)</sup>. Mit den Patentanmeldungen auf die Herstellung der Azofarbstoffe aus der Gamma-Säure hatte aber Cassella die Priorität und erhielt darauf gegen Einspruch und Beschwerde von Seiten der Hoechster Farbwerke die Patente.

Die Gamma-Säure konnte *Hoffmann* bei Cassella auch unabhängig von dem Kuželschen Verfahren aus dem reinen G-Salz über die 2.8-Dihydroxy-naphthalin-6-sulfonsäure als Zwischenstufe herstellen.

In das erste Jahrzehnt der Tätigkeit *Hoffmanns* bei Cassella fällt auch die fruchtbare Zusammenarbeit mit Dr. *Arthur Weinberg*, dem Neffen von Dr. *Leo Gans*, dessen Leben und Wirken *H. Ritter* und *W. Zerweck* in einem Nachruf beschrieben und gewürdigt haben<sup>11)</sup>.

Von *Hoffmann* und *Weinberg*, der nach seinem Eintritt in die Firma im Oktober 1883 über Azofarbstoffe und basische Farbstoffe sehr erfolgreich arbeitete, stammen die Naphtholschwarzmarken B, 3B, 6B, 4R, P (1885), die ersten schwarzen Wollazofarbstoffe, die das Blauholz weitgehend verdrängten, sekundäre Disazofarbstoffe mit Naphthylamindisulfonsäuren als Anfangskomponenten,  $\alpha$ -Naphthylamin als Mittelkomponente und Naphtholsulfonsäuren als Endkomponenten<sup>12)</sup>, deren Reihe *Weinberg* später durch das wichtige Naphthylaminschwarz D (1888)<sup>13)</sup> und das Naphthylblauschwarz N (1891)<sup>14)</sup> erweiterte. *Hoffmann* und *Weinberg* sind auch die Erfinder der Oxazinfarbstoffe Neublau B<sup>15)</sup> und Neumethylenblau GG<sup>16)</sup> (1889/90), sowie grauer basischer Farbstoffe aus Nitrosodimethylanilin und 1.5-Dihydroxy-naphthalin. Das letztere Patent lautet auf die Hoechster Farbwerke<sup>17)</sup>.

In den Naphtholschwarz-Vertretern hatte *Hoffmann* die sogenannten *Dahlschen* 1-Naphthylamin-4.6- und -4.7-disulfonsäuren sowie die *Freundsche* 1-Naphthylamin-3.6-disulfonsäure als Diazokomponenten eingesetzt. Sie wurden nun in größerer Menge hergestellt, und *Hoffmann* erweiterte in der Folgezeit, unterstützt durch *A. Schüller* und Dr. *Otto Goll*, immer mehr die Fabrikation von Zwischenprodukten der Naphthalinreihe, unter denen sich eine große Anzahl neuer Naphthalinabkömmlinge befindet, die für die Chemie der Azofarbstoffe sich als besonders wertvoll erwiesen. So entstand durch *Mononitrierung* der Naphthalin-2.6-disulfonsäure, genannt  $\beta$ -Salz, und anschließende Reduktion die 1-Naphthylamin-3.7-disulfonsäure, die sogenannte  $\beta$ -3B-Säure. Aus der Naphthalin-2.7-disulfonsäure, genannt  $\alpha$ -Salz, entstand bei entsprechender Behandlung die *Freundsche* Säure, bei Cassella  $\alpha$ -3B-Säure genannt, die als Diazokomponente für Naphtholschwarz 3B und Naphthylaminschwarz D diente, und aus der durch Ersatz der Amino- durch die Hydroxylgruppe die sogenannte Azorot-Säure erhalten wurde.

Durch *Dinitrierung* des Gemisches aus Naphthalin-2.6-disulfonsäure ( $\beta$ -Salz) und -2.7-disulfonsäure ( $\alpha$ -Salz) und Reduktion der Dinitroverbindungen erhielt *Hoffmann*

<sup>10)</sup> DRP 53076 (8. 9. 1889), U. S. Pat. 458285; Frdl. 2, 284, *Hans Kužel*, *Farbw. Hoechst*.

<sup>11)</sup> Chem. Ber. **89**, XIX—XLI (1956).

<sup>12)</sup> S. Patentschriften-Verzeichnis, lfd. Nr. 7.

<sup>13)</sup> S. Patentschriften-Verzeichnis, lfd. Nr. 8.

<sup>14)</sup> S. Patentschriften-Verzeichnis, lfd. Nr. 9.

<sup>15)</sup> S. Patentschriften-Verzeichnis, lfd. Nr. 10.

<sup>16)</sup> S. Patentschriften-Verzeichnis, lfd. Nr. 11.

<sup>17)</sup> S. Patentschriften-Verzeichnis, lfd. Nr. 12.

die 1.5-Diamino-naphthalin-3.7-disulfonsäure (Diamino- $\beta$ -Säure oder *Violett-Säure* genannt)<sup>18)</sup> und die 1.8-Diamino-naphthalin-3.6-disulfonsäure (Diamino- $\alpha$ -Säure oder *Alén-Säure*), wobei durch Fällen mit Salzsäure die Violett-Säure als schwer lösliches Produkt abgetrennt werden konnte. Beide Verbindungen wurden als Komponenten für Azofarbstoffe verwendet (1890).

Die Diamino- $\alpha$ -Säure konnte *Hoffmann* durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in die 1-Amino-8-naphthol-3.6-disulfonsäure überführen, der er in seiner Patentschrift den Namen H-Säure gab (1890)<sup>19)</sup> und die sich als das wichtigste Zwischenprodukt der Azofarbenindustrie erwies.

Die Entwicklungsgeschichte der H-Säure hatte einen fast dramatischen Verlauf, da etwa um die gleiche Zeit unabhängig voneinander in vier deutschen Farbenfabriken darüber gearbeitet wurde. Bereits 11 Tage vor *Hoffmann* hatte *Oehler* in Offenbach ein Verfahren zum Patent angemeldet, nach dem die Überführung der Alén-Säure in die H-Säure mit *konzentrierter* Salz- oder Schwefelsäure bei 150–170° durchgeführt werden sollte, was dann wohl als nicht realisierbar zurückgezogen wurde<sup>20)</sup>. Die *Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer* hatten schon am 3. 8. 1890 ein anderes Verfahren zur Herstellung der H-Säure durch Alkalischemelze der 1-Naphthylamin-3.6.8-trisulfonsäure (der *Kochschen Säure*<sup>21)</sup>) zum Patent angemeldet und am 31. 5. 1893 ein Patent darauf erhalten<sup>22)</sup>.

Das gleiche Verfahren meldete am 31. 1. 1891 auch *Hoffmann* als zweites Verfahren an, und es wurde *Cassella* darauf ein englisches Patent erteilt<sup>23)</sup>. Die *Agfa*, die aber erst nach der Auslegung der Patentanmeldung von *Bayer* anmeldete, konnte ein amerikanisches Patent erhalten<sup>24)</sup>.

Wohl hatten die *Farbenfabriken Bayer* zuerst die H-Säure mit den verschiedensten einfachen Diazoverbindungen zu Mono- und *sekundären* Disazofarbstoffen vereinigt, die aber technisch ohne Bedeutung waren<sup>25)</sup>.

*Hoffmann* kommt dagegen das Verdienst zu, als erster Azofarbstoffe von großem technischem Wert aus H-Säure zum Patent angemeldet zu haben, nachdem er erkannt hatte, daß man sie nacheinander mit zwei gleichen oder verschiedenen Diazoverbindungen, zunächst in saurem und dann in alkalischem Medium, vereinigen konnte, wobei primäre Disazofarbstoffe entstanden, weiterhin, daß die H-Säure eine wertvolle Komponente zur Herstellung von blauen und blauschwarzen substantiven Disazofarbstoffen darstellte; ferner, daß sie gestattet, mit ihr wertvolle grüne, braune, graue und schwarze Tris- und Polyazofarbstoffe aufzubauen; daß sie schließlich selbst und daraus hergestellte Azofarbstoffe diazotierbar waren, wobei die letzteren in Substanz oder auf der Faser mit Kupplungskomponenten vereinigt werden konnten<sup>26)</sup>.

<sup>18)</sup> S. Patentschriften-Verzeichnis, lfd. Nr. 13.

<sup>19)</sup> S. Patentschriften-Verzeichnis, lfd. Nr. 19.

<sup>20)</sup> DPa O 1432 (5. 12. 1890), Frdl. 3, 468, *Oehler*, Offenbach.

<sup>21)</sup> DRP 56058 (1. 2. 1890), Frdl. 2, 260, *H. Koch*.

<sup>22)</sup> S. Patentschriften-Verzeichnis, lfd. Nr. 21a; *Dressel* und *Kothe*, Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 2150 (1894).

<sup>23)</sup> S. Patentschriften-Verzeichnis, lfd. Nr. 21b.

<sup>24)</sup> S. Patentschriften-Verzeichnis, lfd. Nr. 21c.

<sup>25)</sup> DRP 62368 (13. 11. 1890), Frdl. 3, 606, *Farbenfabr. Bayer*.

<sup>26)</sup> S. Patentschriften-Verzeichnis, lfd. Nr. 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29.

Das erste *Hoffmannsche* Herstellungsverfahren der H-Säure aus Alén-Säure, nach dem bei Cassella jahrelang gearbeitet wurde, trägt als Anmeldedatum den 16. 12. 1890. Die ersten Azofarbstoff-Patentanmeldungen von *Hoffmann* wurden trotz der Weihnachtszeit schon am 24. 12. und 26. 12. 1890 eingereicht. So konsequent arbeitete *Hoffmann*, und dadurch war Cassella — wie bei den Azofarbstoffen aus Gamma-Säure — der Konkurrenz um eine Nasenlänge vorausgeeilt.

Es entstanden so die Wollfarbstoffe Naphtholblauschwarz B, S, Naphtholblau R, G, Naphthylaminschwarz 4B, 6B und die substantiven Farbstoffe Diaminblau BB, 3B, BX, Diaminreinblau, Diaminschwarz BH und HW, Diamingrün G und B, Diaminbraun G, Diamingrau, Diamincatechin B und BN, deren Patente *Hoffmanns* Namen tragen, zum Teil zusammen mit seinen Mitarbeitern *C. F. Daimler* und *C. Krohn*<sup>26)</sup>.

Für die Herstellung der H-Säure nach dem *Hoffmannschen* Verfahren konnte anstelle der Alén-Säure auch das Azimid dieser Säure als Ausgangsmaterial dienen<sup>27)</sup>, das selbst als Kupplungskomponente zu Brillantorseille umgesetzt wurde<sup>28)</sup>.

Die an der Aminogruppe alkylierte oder benzylierte H-Säure führte zwar zu sehr blaustichigen Farbstoffen, die aber wegen ungenügender Lichtechtheit keine praktische Bedeutung erlangten<sup>29)</sup>. Die Diazoverbindung der H-Säure führte bei saurer Kupplung mit Naphthylaminabkömmlingen zu den Wollfarbstoffen Lanacylviolett BF und Lanacylblau BB (1896/97)<sup>30)</sup>.

Sauer gebildete Azofarbstoffe aus H-Säure ließen sich durch Diazotieren und Verköchen mit Säuren oder Alkalien in Chromotropsäure-Farbstoffe überführen (Chromotrop C — 1891)<sup>31)</sup>. Analog konnten Azofarbstoffe aus 1.8-Diamino-naphthalinsulfonsäuren in die entsprechenden Aminonaphtholsulfonsäure-azofarbstoffe umgewandelt werden<sup>32)</sup>.

Aus der Violett-Säure entwickelte *Hoffmann* Diamincatechu, Diamingoldgelb, Diaminnitrazolbraun B (1890)<sup>33)</sup>; auch Azofarbstoffe aus Alén-Säure wurden hergestellt<sup>34)</sup>.

Das *Hoffmannsche* H-Säure-Verfahren gab Veranlassung zur Herstellung einer Reihe von weiteren 1.8- bzw. 1.5-Diamino-naphthalin-mono- oder -disulfonsäuren<sup>35)</sup>, die durch Hydrolyse in die entsprechenden Aminonaphtholsulfonsäuren<sup>36)</sup>, z. B. die 1-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure (M-Säure)<sup>37)</sup> oder die entsprechenden 1.8-Dihydroxy-naphthalinsulfonsäuren, wie die 1.8-Dihydroxy-naphthalin-4-sulfonsäure<sup>38)</sup> oder die 1.8-Dihydroxy-naphthalin-3.6-disulfonsäure (Chromotropsäure)<sup>39)</sup>, übergeführt wurden.

27) S. Patentschriften-Verzeichnis, lfd. Nr. 22.

28) S. Patentschriften-Verzeichnis, lfd. Nr. 33.

29) S. Patentschriften-Verzeichnis, lfd. Nr. 20, 24a.

30) S. Patentschriften-Verzeichnis, lfd. Nr. 30.

31) S. Patentschriften-Verzeichnis, lfd. Nr. 31.

32) S. Patentschriften-Verzeichnis, lfd. Nr. 32.

33) S. Patentschriften-Verzeichnis, lfd. Nr. 13, 14, 15, 16.

34) S. Patentschriften-Verzeichnis, lfd. Nr. 17, 18.

35) S. Patentschriften-Verzeichnis, lfd. Nr. 34.

36) S. Patentschriften-Verzeichnis, lfd. Nr. 35.

37) S. Patentschriften-Verzeichnis, lfd. Nr. 36.

38) S. Patentschriften-Verzeichnis, lfd. Nr. 39.

39) S. Patentschriften-Verzeichnis, lfd. Nr. 38.



Neben den drei zuletzt genannten hatte noch die 1-Amino-5-naphthol-3.7-disulfonsäure<sup>40)</sup> technische Bedeutung. Erwähnt seien weiter die 1-Amino-8-naphthol-3-, -4- bzw. -5-sulfonsäuren, die -3.5-disulfonsäure und die -4-X-disulfonsäure L (vgl. l. c.<sup>36)</sup>). Da Nitrierungen und Reduktionen zu *Hoffmanns* Arbeitsgebiet gehörten, kann vermutet werden, daß auch die nach *Cassella* benannte *C-Säure*, die 2-Naphthylamin-4.8-disulfonsäure<sup>41)</sup>, die durch Mononitrierung der Naphthalin-1.5-disulfonsäure (Armstrong-Säure) und Reduktion erhalten wurde und eine wichtige Diazokomponente darstellt, auf *Hoffmann* zurückgeht (1890). Aber leider existiert hierüber kein amerikanisches Patent, das sicher allein Auskunft über den Erfinder geben könnte, denn in deutschen Patentschriften bis zum ersten Weltkrieg wurden die Erfinder nicht genannt.

Eingehend befaßte sich *Hoffmann* mit der Nitrierung der 1-Naphthylamin-6- bzw. -7-sulfonsäure<sup>42)</sup>, der sogenannten Clève-Säuren und vor allem der acetylierten Clève-Säuren, welche letztere nach der Nitrierung und Reduktion die 4-Amino-1-acetamino-naphthalin-6- bzw. -7-sulfonsäuren<sup>43)</sup> lieferten (1893), aus denen *Hoffmann* Diaminogen B extra<sup>44)</sup> und Diaminogenblau BB nebst vielen Nebenmarken, Diaminogendunkelblau, Diamineralblau R, BF sowie Diamingrau G herstellte (1893)<sup>44, 45)</sup>. Später (1898) hatte *R. Herz* bei *Levinstein* gefunden, daß man die 1.4-Diamino-naphthalin-6-sulfonsäure durch Kochen mit 65–70proz. Essigsäure + Acetat monoacetylieren kann<sup>46)</sup>, was *A. v. Weinberg* veranlaßte, diesen bedeutenden Erfinder für *Cassella* zu engagieren<sup>47)</sup>. *Otto Goll* setzte statt der reinen  $\beta$ -Clève-Säure das Gemisch von  $\beta$  +  $\delta$ -Clève-Säure, die Summen-Clève-Säure ein, was zu einer Verbilligung der Diaminogene führte. Durch Alkalischemelze wurde aus der  $\delta$ -Clève-Säure das 1-Amino-7-naphthol (1891)<sup>48)</sup> und daraus durch Sulfonierung mit Monohydrat bei Raumtemperatur eine Monosulfonsäure hergestellt, die damals für die 1-Amino-7-naphthol-4-sulfonsäure gehalten wurde (1892)<sup>49)</sup>, an der aber später durch *R. Fleischhauer* und *A. Müller* nachgewiesen wurde, daß die Sulfonsäuregruppe nicht in die 4-Stellung, sondern in die 3-Stellung eingetreten war, weil die Hydroxylgruppe sie dorthin dirigiert, daß man aber die 4-Sulfonsäure erhält, wenn man die Sulfonierung des 1-Amino-7-naphthols in einem organischen Lösungsmittel mit Chlorsulfonsäure bei höherer Temperatur durchführt<sup>50)</sup>.

Auf Veranlassung von *Hoffmann* hatte *O. Goll* die 5-Amino-2-hydroxy-benzoesäure, die Aminosalicylsäure, durch Reduktion des Azofarbstoffes Benzolazosalicylsäure hergestellt. Sie diente als Diazokomponente für den blautichig schwarzen Chromierungsfarbstoff Anthracensäureschwarz ST Aminosalicylsäure/Clève-Säure

40) S. Patentschriften-Verzeichnis, lfd. Nr. 37.

41) S. Patentschriften-Verzeichnis, lfd. Nr. 40.

42) S. Patentschriften-Verzeichnis, lfd. Nr. 41.

43) S. Patentschriften-Verzeichnis, lfd. Nr. 42.

44) S. Patentschriften-Verzeichnis, lfd. Nr. 43, 44.

45) S. Patentschriften-Verzeichnis, lfd. Nr. 45.

46) S. Patentschriften-Verzeichnis, lfd. Nr. 46.

47) *A. Lüttringhaus* †, Nachruf auf *R. Herz*, Chem. Ber. **89**, II (1956).

48) S. Patentschriften-Verzeichnis, lfd. Nr. 47.

49) S. Patentschriften-Verzeichnis, lfd. Nr. 48.

50) FIAT, Final Report 1016, 28 (1947). DRP 676856, DRP 706836, I. G. Farbenind. (Erf. *R. Fleischhauer* und *A. Müller*).

(6/7)/R-Salz und das röttere Anthracensäureschwarz 3R, mit  $\beta$ -Naphthol als Endkomponente; die Mischung aus beiden Farbstoffen kam als Anthracenchromschwarz LW in den Handel<sup>51</sup>). Bei dieser Gelegenheit fand *Hoffmann* noch das billige Patentschwarz R Anilin/Clève-Säure (6/7)/R-Salz<sup>51</sup>) und *Goll* Anthracengelb GG Aminosalicylsäure/Phenol und Anthracengelb BN 2-Naphthylamin-6-sulfonsäure/Salicylsäure.

Es darf angenommen werden, daß auch die 3-Nitro-5-amino-2-hydroxy-benzoesäure<sup>52</sup>), erhalten durch Nitrieren von Aminosalicylsäure, und die durch Reduktion daraus erhaltene Diaminosalicylsäure auf *Hoffmann* zurückgehen. Die erstere wurde als Diazokomponente für Anthracensäurebraun R und B<sup>53</sup>) verwendet.

Im Jahre 1903 erhielt *Hoffmann* durch Sulfierung von 4-Acetamino-phenol, Nitrierung und Reduktion die 2-Amino-4-acetamino-phenol-6-sulfonsäure<sup>54</sup>), die nach der Diazotierung und Kupplung mit  $\beta$ -Naphthol das Anthracenchromblau R<sup>54</sup>) lieferte. Dieser sehr gut egalisierende schwarzblaue Chromierungsfarbstoff war auch als Anthracenchromatblau XR für das Einbadchromierungsverfahren im Handel.

Das gab Veranlassung zur Herstellung einer ganzen Reihe von weiteren Acylamino-*o*-aminophenolen, die statt der Sulfonsäuregruppe eine Carboxylgruppe<sup>57</sup>) enthalten, oder bei denen die Acylaminogruppe in 6-Stellung und die Sulfonsäuregruppe in 4-Stellung<sup>55,56</sup>) steht, durch eine Nitrogruppe ersetzt ist<sup>58,59</sup>) oder überhaupt ganz fehlt. Das 2-Amino-4-acetamino-phenol lieferte mit Chromotropsäure bzw. 1-Amino-8-naphthol-4-sulfonsäure die Anthracenchromblau F und G<sup>60</sup>) (1903).

Schließlich wurden noch Chromierungsfarbstoffe aus 2-Amino-4,6-bis-acetamino-phenol hergestellt (1906)<sup>61</sup>).

Im Jahre 1897 veranlaßte *Hoffmann* seinen Mitarbeiter *O. Goll*, eine Partie des Vidalschen Schwefelschwarz aus *p*-Aminophenol zu fabrizieren. Durch das Immedialschwarz V extra von *Kalischer*<sup>62</sup>) vom gleichen Jahr wurden diese Versuche nicht weitergeführt. *Hoffmann* erfand aber noch zusammen mit *Kalischer* das Immedialdunkelbraun A, indem sie 2,4-Dinitro-4'-hydroxy-biphenylamin zuerst mit Ätzalkalien verschmolzen und dann schwefelten (1899)<sup>63</sup>).

Am 1. Januar 1894 war *Hoffmann* zum technischen Direktor der Farbwerke *Leopold Cassella & Co. GmbH* ernannt worden, er hatte damit die Gesamtleitung aller chemischen und technischen Betriebe übernommen. Im ersten Jahrzehnt seiner Arbeit bei *Cassella* von 1880 bis 1890 hatte sich die Belegschaft des Werkes etwa vervierfacht, die Arbeitsfläche der Betriebe mehr als verdreifacht. Im folgenden Jahrzehnt bis zur Jahrhundertwende wuchs die Belegschaft weiter auf das Dreieinhalbfache, während sich die Arbeitsfläche mehr als verdoppelte.

51) S. Patentschriften-Verzeichnis, lfd. Nr. 49.

52) S. Patentschriften-Verzeichnis, lfd. Nr. 50.

53) S. Patentschriften-Verzeichnis, lfd. Nr. 51.

54) S. Patentschriften-Verzeichnis, lfd. Nr. 52.

55) S. Patentschriften-Verzeichnis, lfd. Nr. 53.

56) S. Patentschriften-Verzeichnis, lfd. Nr. 54.

57) S. Patentschriften-Verzeichnis, lfd. Nr. 55.

58) S. Patentschriften-Verzeichnis, lfd. Nr. 57.

59) S. Patentschriften-Verzeichnis, lfd. Nr. 58.

60) S. Patentschriften-Verzeichnis, lfd. Nr. 56.

61) S. Patentschriften-Verzeichnis, lfd. Nr. 59.

62) *O. Bayer*, Nachruf auf *G. Kalischer*, Chem. Ber. **89**, XLIII--LVIII (1956)

63) S. Patentschriften-Verzeichnis, lfd. Nr. 60.

Nach seinem 50. Lebensjahr tritt *Hoffmann* als Erfinder nicht mehr hervor, sondern beschränkte sich ganz auf seine betrieblichen Aufgaben.

*Hoffmann* war ein unermüdlicher Arbeiter, wie schon in der Schule und beim Studium hatte er einen klaren Blick für das Wesentliche und erreichte die Ziele, die er sich gesteckt hatte, in kürzester Zeit mit einfachsten Mitteln.

Er hatte guten Kontakt mit seinen Mitarbeitern, im besonderen mit seinen Betriebsarbeitern, die ihn trotz seiner Strenge wegen seiner Gerechtigkeit schätzten und für die er an jedem Tag zu bestimmter Stunde persönlich zu sprechen war. Täglich machte er mit seinen Betriebsführern und Technikern die „Ronde“ durch die Betriebe, so daß er über das Geschehen im Werk bestens informiert war.

Als *Hoffmann* am 1. Mai 1904 sein fünfundzwanzigjähriges Arbeitsjubiläum bei *Cassella* in seiner imposanten, am Wald auf der Mainkur neu gebauten Villa beging, die den Einfluß des Vaters auch nach außen sichtbar werden ließ — sie wurde im letzten Krieg durch feindliche Fliegerbomben zerstört —, war er 51 Jahre alt und wurde nicht nur von den Firmeninhabern Dr. *Leo* und *Adolf Gans*, Dr. *Arthur* und *Carl Weinberg* gefeiert, sondern konnte auch den Dank der Vertreter der Betriebsführer und Ingenieure, der technischen und kaufmännischen Angestellten, Aufseher, Meister und Arbeiter entgegennehmen, die ihm wertvolle Geschenke überreichten. Besonders der Arbeiterschaft fühlte er sich verbunden, und mit seinem Namen ist die Errichtung von Angestellten- und Arbeiterwohnungen, einer Werksverpflegung, einer Werksbibliothek, einer Stiftung für Erholungsreisen für Arbeiter und die *Hoffmannsche* Rekonvaleszentenstiftung verbunden, wozu die Firmeninhaber die Mittel in großzügiger Weise zur Verfügung stellten. *Hoffmann* gab den Fechenheimer Handwerkern Aufträge für *Cassella* und verhalf so nicht nur ihnen, sondern der ganzen Gemeinde Fechenheim zu Wohlstand. Er war Gemeindeverordneter, Kreisauschmittglied und Kreisdeputierter und stellte der Gemeinde und dem Landkreis Hanau, zu dem Fechenheim gehörte, seinen Rat und seine Hilfe zur Verfügung, so daß er wegen seiner Verdienste um Fechenheim schon 1895 zum Ehrenbürger ernannt wurde. Im Jahre 1905 wurde eine neue Fechenheimer Straße nach ihm benannt.

Neben ihm wirkte *Hoffmanns* Frau *Auguste*, geb. *Greiss* (1854—1948), und seine Tochter *Elisabeth* (1881—1965) in großem Umfang segensreich auf dem Gebiete der Wohltätigkeit in stiller Weise, die „sich nicht vor der breiten Öffentlichkeit abspielte“, aber dennoch bekannt war und gewürdigt wurde.

Noch weitere fünfzehn Jahre wirkte *Hoffmann* als Direktor von *Cassella* und erlebte nach dem Siegeszug der Azofarbstoffe auch den der Schwefelfarbstoffe, des Hydronblaus sowie der anderen Küpenfarbstoffe seiner Firma gestaltend mit. Im ersten Weltkrieg, an dem er selbst infolge seines vorgeschrittenen Alters nicht teilnahm, hatte er kriegswichtige Betriebsaufgaben zu erfüllen.

Nach seiner Pensionierung lebte *Hoffmann* seit 1920 im Ruhestand auf seinem Landgut Deixlfurt bei Tutzing am Starnberger See, wo er in geistiger Frische mit seiner Gattin und seiner Tochter noch den achtzigsten Geburtstag feiern konnte.

Er starb am 18. Januar 1936 in Deixlfurt.

Außer im Werk von *Cassella* und in der Gemeinde Fechenheim trat *Hoffmann* nicht in das Licht einer breiteren Öffentlichkeit. So kam es wohl, daß erst am 30. Januar

1929 durch einstimmigen Beschluß des Senats der Technischen Hochschule München ihm als „dem unermüdlichen Forscher und Erfinder, dem hervorragenden Techniker und Organisator, der in fruchtbringender Weise Theorie und Praxis, Wissenschaft und Technik zu verknüpfen verstand, dem leuchtenden Vorbild strengster Pflächterfüllung“ die Würde eines Doktors der Technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs) ehrenhalber verliehen wurde. Mit dem Tenor dieser Ernennungsurkunde ist die Persönlichkeit *Meinhard Hoffmanns* am treffendsten charakterisiert.

#### **Benutzte Quellen**

Mitteilungen des kath. Pfarramtes St. Bonifatius, des Stadtarchivs und der Gutenberg-schule sowie des Chemischen Laboratoriums Dr. *Fresenius* in Wiesbaden, Lebensläufe, Reifezeugnis, Studien- und Promotionsakten der Universitäten Bonn und Göttingen, Ehrenpromotionsurkunde der Technischen Hochschule München, Personal- und Patentunterlagen der *Cassella* Farbwerke Mainkur AG, Privatmitteilungen und Bericht von Dr. *O. Goll* zum 70. Geburtstag von Geh. Rat Dr. *A. v. Weinberg*, *A. Hermann*, „Gräber auf den Wiesbadener Friedhöfen“ (1928) (über *Philipp Hoffmann*), *Fechenheimer Anzeiger* vom 21. 5. 1904 und 18. 11. 1933.

Frankfurt/Main, Herbst 1970

*Richard Fleischhauer*

## Veröffentlichungen von M. Hoffmann

Lfd. Nr.

- 1a *O. Wallach* und *M. Hoffmann*, Ber. dtsh. chem. Ges. **8**, 313 (1875).  
 1b *O. Wallach* und *M. Hoffmann*, Ber. dtsh. chem. Ges. **8**, 1567 (1875).  
 2 *O. Wallach* und *M. Hoffmann*, Liebigs Ann. Chem. **184**, 79 (1879).

## Verzeichnis der Patentschriften

Das Verzeichnis der Patentschriften umfaßt die Erfindungen *Hoffmanns*, bei denen auf Grund vorhandener USA-Patente er einwandfrei als Erfinder zu gelten hat und solche, die durch seine Arbeiten zum mindesten angeregt wurden; soweit nur deutsche Patente vorliegen, bei denen die Erfinder damals nicht genannt wurden, findet sich verschiedentlich die Angabe „vermutlich *Hoffmann*“, wenn der Verfasser dies auf Grund der Zusammenhänge glaubte vertreten zu sollen, in einwandfrei anders gelagerten Fällen sind andere Erfinder mit Namen angegeben, in zweifelhaften Fällen sind keine Erfindernamen aufgeführt.

Die Patente sind nach Untergruppen zusammengefaßt.

DPa = Deutsche Patentanmeldung, DRP = Deutsches Reichspatent, US-Patent = Amerikanisches, GB = Englisches, FR = Französisches Patent.

Unter Frdl. ist — soweit möglich — angegeben, wo in der Sammlung der deutschen Patente der Teerfarbenindustrie von *Friedländer* die deutschen Patente zu suchen sind.

Lfd. Nr.	DPa/Datum DRP Jahr	US-Patent	Frdl.	Erfinder	GB	FR	
<i>G-Salz und Farbstoffe daraus</i>							
3	DPa F 1877 (28. 2. 1884)	314 938 314 939 332 528	1, 382	<i>M. Hoffmann</i>  <i>M. Hoffmann</i>			
4	DRP 35019 (15. 1. 1884)		1, 382	<i>M. Hoffmann</i>	816/1884 <i>Gans</i> und <i>Hoffmann</i>		
5	DRP 36491 (1. 3. 1884) Zusatz zu DRP 3229 Farbw. Hoechst	331 059 314 939	1, 381 1, 378/9 1, 377	<i>M. Hoffmann</i>	816/1884  1715/1878 (Hoe.)	159 998  124 811 (Hoe.)	
<i>Gamma-Säure und Azofarbstoffe daraus</i>							
6	DPa C 3063 (1889) DRP 55024 (13. 10. 1889) DRP 55648 (12. 10. 1889) Zusätze DRP 57857 (1889) DRP 58352 (1890) DRP 64398 (1890) DRP 67104 (1890) DRP 68462 (1891) DRP 81836 (1892) DRP 82072 (1892) DRP 95989 (1895) DRP 104366 (1895)	454 645  442369 (28. 12. 1889) 454645 (28. 12. 1889)      501 500	3, 478  2, 313 2, 397       3, 674	3, 478  2, 313 2, 397       3, 674	<i>L. Gans</i>  <i>L. Gans</i>  <i>L. Gans</i>       <i>L. Gans</i> und <i>M. Hoffmann</i>	16699/89       19330/90    1742/91 14993/92	201467  201770            Zusatz    Zusatz

Lfd. Nr.	DPa/Datum DRP Jahr	US-Patent	Frdl.	Erfinder	GB	FR
<i>Naphthol- bzw. Naphthylaminschwarz</i>						
7	DRP 39029 (1885) Zusätze DRP 40977 (1886)	345901	1, 450  1, 451	<i>M. Hoffmann</i> und <i>A. Weinberg</i>	9214/85	170342
8	DRP 50907 (1888) DRP 58699 (1889)	412440	2, 216  3, 550	<i>A. Weinberg</i>	18425/88	170342
9	DRP 71329 (1891) DPa C 3995 (1892)	412440	3, 551	<i>A. Weinberg</i>		
<i>Basische Farbstoffe</i>						
10	DRP 54658 (1890)	442680	2, 165	<i>M. Hoffmann</i> und <i>A. Weinberg</i>		
11	DRP 56722 (1889) DRP 61662 (1890)		2, 164  3, 375	dieselben  <i>O. N. Witt</i>		
12	DPa F 4712 (1890) Farbw. Hoechst	444268	2, 165	<i>M. Hoffmann</i> und <i>A. Weinberg</i>		
<i>Violett-Säure und Alén-Säure und Farbstoffe daraus</i>						
13	DRP 61174 (1890)	498882	3, 483 3, 728	<i>M. Hoffmann</i>	15346/90	208526
14	DRP 62075 (1890)	464566	3, 726	<i>M. Hoffmann</i>	15346/90	208526
15	DPa C3641 (1891)	472121	3, 483	<i>M. Hoffmann</i>		208562
16	DRP 68171 (1890) Zusätze DRP 70561 (1890) DRP 78967 (1891)	473928	3, 785   3, 1009	<i>M. Hoffmann</i>   <i>M. Hoffmann</i>  <i>M. Hoffmann</i>	15347/90	208570
17	DRP 63507 (1891)		3, 603	vermutlich <i>M. Hoffmann</i>		
18	DRP 64602 (1891)		3, 682	vermutlich <i>M. Hoffmann</i>		
<i>H-Säure</i>						
19	DRP 67062 (16. 12. 1890) ausgelegt 16. 5. 1891: erteilt 11. 1. 1893		3, 466	<i>M. Hoffmann</i>	1742/91	210950
20	DRP 73128 (1892)		3, 467		5407/93	228422
21a	DRP 69722 (3. 8. 1890) ausgelegt 8. 12. 1892: erteilt 31. 5. 1893		3, 468	Farbenfabr. Bayer	1343/90	210033
b	DPa C 3591 (31. 1. 1891)			<i>M. Hoffmann</i> (Cassella)	6972/91	
c	DPa A 3346 (14. 1. 1893)	511708	3, 470	<i>H. Moeller</i> (Agfa)	2984/93	228397
22	DRP 69963 (1891) ausgelegt 9. 3. 1893		3, 467	vermutlich <i>M. Hoffmann</i>		
<i>Azofarbstoffe aus H-Säure als Kupplungskomponente</i>						
23	DRP 74593 (24. 12. 1890)	464135	3, 684	<i>M. Hoffmann</i>	1742/91	201770 3. Zusatz
24		501500	3, 674	<i>Gans</i> und <i>M. Hoffmann</i>	6972/91	233033
24a	DRP 86716 (1893)		4, 870		5407/93	228422
25	DRP 75015 (24. 12. 1890)		3, 605	<i>M. Hoffmann</i>		201770

Lfd. Nr.	DPa/Datum DRP Jahr	US-Patent	Frdl.	Erfinder	GB	FR
26	DRP 65651 (26. 12. 1890)	480326	3, 675	<i>M. Hoffmann</i>	6972/91	4. Zusatz
27	Zusätze DRP 66351 (1891)	514599	3, 677	<i>M. Hoffmann und C. F. Dainler</i>	15725/91	201770 Zusatz
28	DRP 70393 (1891)		3, 603	<i>M. Hoffmann</i>	15725/91	6. Zusatz
	DRP 71301 (1891)		3, 678	<i>M. Hoffmann</i>		
	DRP 81843		4, 837	vermutlich <i>M. Hoffmann</i> ebenso		
	DPa C 4747 (1893)					
29	DRP 71487 (1891)	516209	3, 682	<i>M. Hoffmann und C. Krohn</i>		
	Zusatz DRP 75762 (1891)	514931	4, 873	<i>M. Hoffmann und C. Krohn</i>	6972/91	201770 4. Zusatz
<i>Azofarbstoffe aus diazotierter H-Säure</i>						
30	DRP 94288 (1896)		4, 715		12556/96	257136
	DRP 95190 Zusatz DRP 97284 (1897)		4, 716		29134/96	260848
<i>Umwandlung von Azofarbstoffen</i>						
31	DRP 70345 (1891)		3, 602	vermutlich <i>M. Hoffmann</i>		
32	DRP 70031 (1891)		3, 605	vermutlich <i>M. Hoffmann</i>		
33	DRP 77425 (1893)		4, 766	vermutlich <i>M. Hoffmann</i>		
<i>Anderer 1.5- bzw. 1.8-Diamino-, Amino-hydroxy- bzw. Dihydroxynaphthalinsulfonsäuren</i>						
34	DRP 67017 (1891)		3, 456	vermutlich <i>M. Hoffmann</i>	6972/91	210950 Zusatz
	DRP 70019 (1892)		3, 454	ebenso	4613/93	210950 2. Zusatz
	DRP 72584 (1892)		3, 472	ebenso		210950 3. Zusatz
	DRP 70890 (1892)		3, 482			
35	DRP 70780 (1891)		3, 457	vermutlich <i>M. Hoffmann</i>	6972/91	210950 Zusatz
	DRP 73607 (1892)		3, 455	ebenso	4613/93	210950 2. Zusatz
	DRP 73381 (1893)		3, 446			
	DRP 73048 (1890)		3, 473	ebenso		210950 3. Zusatz
36	DRP 85058 (1894)		4, 580	ebenso		
37	DRP 75432 (1891)		3, 484	ebenso		210950 5. Zusatz
38	DRP 75153 (1892)		3, 466	ebenso		
39	DRP 75962 (1893)		4, 548	ebenso		
<i>C-Säure</i>						
40	DRP 65997 (1890)		3, 444	vermutlich <i>M. Hoffmann</i>		
<i>Zwischenprodukte auf Basis der Clève-Säuren und Azofarbstoffe daraus (Diaminogene)</i>						
41	DRP 73502 (1892)		3, 511	vermutlich <i>M. Hoffmann</i>		
42	DRP 74177 (1893)	560796	3, 499	<i>M. Hoffmann</i>	1544/93	232299
43	DRP 78831 (1893)	533463	4, 732	<i>M. Hoffmann</i>	1544/93	232299

Lfd. Nr.	DPa/Datum DRP Jahr	US-Patent	Frdl.	Erfinder	GB	FR
44	DRP 79910 (1893)	560796	4, 733	<i>M. Hoffmann</i>	1544/93	232299
45	DRP 127362 (1898)		6, 997			
46	DRP 116922 (1898)			<i>Richard Herz</i>		
47	DRP 69458 (1891)		3, 476			
48	DRP 75066 (1891)		3, 476			
<i>Zwischenprodukte für Chromierungsfarbstoffe und Azofarbstoffe daraus</i>						
49	DRP 83572 (1891) übertragen auf Kalle & Co.	546070	4, 735	<i>M. Hoffmann, F. Kreckler und Z. Rosenberg</i>	2718/92	219924
50	DRP 85989 (1895)		4, 158	vermutlich <i>M. Hoffmann</i>		
51	DRP 92655 (1896)		4, 791			
52	DRP 163185 (18. 1. 1903)		8, 136	<i>M. Hoffmann</i>		
	DRP 149106 (1903)	749195	7, 385	<i>M. Hoffmann</i>	3182/1903	337011
Zusatz	DRP 156564 (1903)		8, 587	vermutlich <i>M. Hoffmann</i>		337011
53	DRP 167257 (1903)		8, 588			337011
54	DRP 177622 (1903)		8, 590			
	DRP 167258 (1903)		8, 591			338980
55	DRP 163186 (1903)		8, 137			338844
	DRP 170819 (1903)		8, 592			338844
56	DRP 162069 (1903)		8, 589			339090
57	DRP 172978 (1903)		8, 134			
	DRP 167640 (1903)		8, 585		3096/04	339142
Zusatz	DRP 179224 (1903)		8, 586		3096/04	339142
58	DRP 161341 (1903)		8, 135			
59	DRP 191549 (1906)		9, 147		27322/06	381943
	DRP 191862 (1906)		9, 339			381943
<i>Schwefeljarbstoffe</i>						
60	DRP 112484 (1899)	660058	6, 695	<i>M. Hoffmann und G. Kalischer</i>	25754/99	292593