

# Rede von Hofrat Professor Dr. Bernthsen zum 70. Geburtstage von Heinrich Caro

gehalten zu Mannheim am 13. Februar 1904.

Hochgeehrte Festversammlung!

Von den Vorständen der beiden Bezirksvereine des Vereins deutscher Ingenieure und des Vereins deutscher Chemiker bin ich ersucht worden, Ihnen an diesem festlichen Tage ein Bild von der Wirksamkeit Heinrich Caros zu entrollen. Ich habe mich zwar mit Freuden dieser ehrenvollen Aufgabe unterzogen, jedoch wird es, ganz abgesehen von der Unzulänglichkeit der hier zur Verfügung stehenden Zeit, mir weder zukommen, noch möglich sein, ein irgendwie erschöpfendes Gesamtbild zu geben. Einerseits habe ich, als einer der Jüngeren, Caros Wirken erst seit wenigen Jahrzehnten näher verfolgen können, und andererseits ist Caros Lebensarbeit nicht gleich der eines Universitätsgelahrten in allen ihren Teilen in wissenschaftlichen Abhandlungen veröffentlicht, sondern teilweise nur in kürzeren Notizen oder in der Patentliteratur niedergelegt. Ich muß daher für den heutigen Zweck mich darauf beschränken, eine kleine Reihe von Einzelbildern zu geben.

Ich bitte Sie, mir in Gedanken um ein halbes Jahrhundert rückwärts zu folgen.

In den 50 er Jahren war der Zustand der deutschen chemischen Industrie noch ein sehr bescheidener. In der Wissenschaft tobte gerade der Kampf der alten und der neuen Richtung. In der chemischen Industrie existierte eine Reihe kleiner Einzelunternehmungen, größtenteils auf empirischer Basis aufgebaut. In der Färbereitechnik, in der Kattundruckerei war man auf die Anwendung natürlicher Farbstoffe beschränkt, und diese Anwendung stand unter dem Zeichen der Empirie und oft der engherzigsten Fabrikgeheimnisse. In diese Zeit fällt Heinrich Caros erste Entwicklung. In Berlin erzogen, besuchte er nach Absolvierung des Gymnasiums die Berliner Universität und zugleich das dortige Gewerbeinstitut und gedachte sich dem Hüttenfach zu widmen, wandte sich aber dann der Baumwollfärberei und -druckerei zu. Es gelang ihm, 1855 in Mühlheim a. d. Ruhr eine Anfangsstellung zu finden, bei der es freilich zunächst schien, als werde es nicht möglich sein, neben dem dort zufolge seiner Geheimrezepte unumschränkt herrschenden elsässischen Koloristen zur Geltung zu kommen. Aber schon hier offenbarte sich die Eigenschaft Caros, mit praktischem Blick in das Wesentliche der Dinge einzudringen. Bald hatte er durch einen wichtigen verbesserten Eingriff die bis dahin für unvermeidlich gehaltenen Schäden der winterlichen Arbeit zu beseitigen, den Betrieb von der Jahreszeit unabhängig zu gestalten gelehrt. Dadurch ist die Aufmerksamkeit der Fabrikleiter auf ihn gerichtet und ihm wird der Zugang zu den so ängstlich gehüteten Geheimnissen des Koloristen erschlossen. Mit Feuereifer widmete sich der junge Techniker den neuen, eine völlige persönliche Hingabe erfordernden Arbeiten.

Aber bald lockten ihn höhere Ziele. Er hatte 1857 Gelegenheit gehabt, sich von dem hohen Stande der Textilindustrie und des Kattundrucks im englischen Inselreich durch eine Studienreise im Interesse seiner Firma zu überzeugen. Die chemische Wissenschaft zählte dort hervorragende Vertreter, u. a. A ug. Will h. H o f m a n n , der im Royal College of chemistry in London wirkte und deutsche Forschungsmethode einzubürgern suchte. In seinem Laboratorium war soeben (1856) eine helle Fackel entzündet: William Henry Perkin hatte durch Oxydation von Anilin den ersten Anilinfarbstoff, das Mauvein aufgefunden, dessen Darstellung bald darauf in seiner Fabrik in Greenford Green begonnen wurde.

Mit Macht zog es daher den jungen Caro gegen Ende 1859 nach England. Nicht ohne viele Mühe gelang es ihm, gegen bescheidenen Gehalt eine Anstellung bei R o b e r t s , D a l e & C o ., Cornbrook Chemical Works, Manchester, zu finden. Es war die Zeit, da die ersten bunten Strahlen neu entdeckter Anilinfarben aufzublitzen begannen. Eine erste Fuchsinsindustrie war durch V e r g u i n 1859 in Frankreich begründet, und alle Welt bemühte sich, irgendeine Methode zur Überführung von Anilin in Farbstoffe aufzufinden. Caro, in dessen Hände anlässlich analytischer Arbeiten Indigo gelangt, stellt aus diesem durch Destillation mit Alkali Anilin dar und versucht dessen Verwendbarkeit im Baumwolldruck. Zu Hilfe zieht er als farberzeugendes Agens das Kupferchlorid, ihm von der Katechufärberei her geläufig; dasselbe liefert auf der Zeugfaser schwarze Farbtöne. Schließlich wird auch im Reagensglas der Prozeß studiert, und — siehe da — in Abwesenheit der Faser wird beim Aufkochen der wässrigen Lösung außer einem unlöslichen Schwarz die Lösung eines Purpurs erhalten, identisch mit Perkin's Mauvein. Das neue Verfahren wird in seiner Bedeutung erkannt, von Dale und Caro 1860 patentiert, und es beginnen die Arbeiten zu seiner technischen Verwendung. Glänzend hat sich den Fabrikleitern die Tüchtigkeit ihres jungen Hilfsarbeiters offenbart, der sich mit einem Schlage in einen Partner des Geschäfts verwandelt und in überaus günstige Verhältnisse versetzt sieht. Seine Erfahrungen als Kolorist ermöglichen die richtige und vorteilhafte Verwendung der neuen Anilinfarben, und in seinem Laboratorium suchte mancher englische Drucker und Färber Rat und Unterstützung. Von solchen Anilinfarben waren mittlerweile gegen Ende 1860 und 1861 in Frankreich, 1862 in England (durch N i c h o l s o n ) violette, blaue, gelbe und grüne Produkte aufgetaucht und erregten auf der Londoner Ausstellung im Jahre 1862 ungeheures Aufsehen. Kurz vorher war von Hofmann die hochbedeutsame erste wissenschaftliche Untersuchung des Fuchsins veröffentlicht worden. Die Wechselwirkung zwischen Hofmanns Laboratorium und der englischen Industrie zog weitere Kreise. Sie führte u. a. zur persönlichen Berührung Caros mit

Hofmann sowie mit dessen Assistenten Dr. Martius, und in der Folge zu des letzteren Eintritt in die neugegründete Farbenfabrik.

Hier hatte Caro inzwischen bei der Einwirkung von salpetrigsaurem Alkali auf salzaures Anilin die blauen spritlöslichen Induline 1863 aufgefunden und 1864 technisch dargestellt. Das von ihm im Verein mit Dale und Martius 1864 patentierte Manchestergelb, aus *α*-Naphthylamin durch Einwirkung von salpetriger und Salpetersäure erhalten, und das von Martius beobachtete Einwirkungsprodukt von salpetriger Säure auf m-Phenyldiamin, das Manchesterbraun, wurden 1864, bzw. 1865 in die Fabrikation eingeführt.

Manchester bildete damals für eine größere Anzahl deutscher Chemiker den Mittelpunkt der Tätigkeit. Auch gesellig fanden sich diese Elemente, darunter Schorlemmer, Martius, Pauli, Mond, Pflughaup, Reibig, Kellner, an jedem Sonnabend im „thatched house“ zusammen. Die Teilnehmer an den damaligen anregenden Kneipabenden erinnern sich mit Freuden der geselligen Talente, die Caro in diesem Kreise entfaltete, in dem die fröhliche Stimmung ihren Höhepunkt erreichte, wenn er z. B. auf allgemeines Drängen das „maurische Ständchen“ zum besten gab. Daneben stand Caro in lebhaftem Verkehr mit anderen hervorragenden Chemikern, namentlich Roscoe, Lange, Schunk, Grace Calvert, Hugo Müller u. a. Seine Freunde rühmen schon damals den außerordentlichen Fleiß und die peinliche Sorgfalt, die er nicht nur in Fabrik und Laboratorium, sondern auch, bis spät in die Nacht hinein, in seiner Studierstube entwickelte, um sich mit der chemischen Journalliteratur und der neueren Entwicklung der organischen Chemie vertraut zu machen. Von besonderer Bedeutung wurde für Caro seine im Jahre 1865 angeknüpfte nähere Bekanntschaft mit Peter Griess, diesem einzig dastehenden Manne, der als Chemiker der großen Brauerei Allsop in Burton on Trent neben seiner Berufsaarbeit Zeit fand — in Verfolg früherer Untersuchungen — zu seinen berühmten Arbeiten über die (durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Aminoverbindungen entstehenden) Diazoverbindungen und später über Azofarbstoffe.

In Gemeinschaft mit diesem Chemiker versuchte Caro 1866 die Diazochromate in der Sprengstoffindustrie zu verwenden. Caros näherte Freunde werden sich der humorvollen Schilderung erinnern, welche er selbst von seiner Eisenbahnfahrt zu Sir Frederick Abel nach Woolwich entworfen hat, einer Fahrt mit einer Flasche voll des äußerst explosiven chromsauren Diazobenzols in der Tasche, dessen furchterliche Wirksamkeit sich nur zu leicht unterwegs hätte entfalten können. Eine technische Verwendung war diesen Verbindungen wegen ihrer mangelnden Haltbarkeit nicht beschieden. Eine weitere Frucht der Beziehungen zu Griess war die Erkenntnis des Hauptbestandteils des damaligen Manchesterbrauns als Triamidoazobenzol.

Im Oktober 1866 löste Caro wegen seiner erschütterten Gesundheit seine partnership mit Roberts, Dale & Co. auf. Es scheint aber, daß er das Bedürfnis fühlte, die damaligen rapiden Fortschritte der chemischen Wissenschaft und Technik mehr in Ruhe sich zu eignen zu machen. Waren doch in wenigen Jahren beispielsweise das m-Toluylendiamin, das p-Toluidin, das Diphenylamin, das Dimethyl-anilin und o-Toluidin als neue wertvolle technische Materialien zur Farbstoffdarstellung, das Pariser Violett, das Diphenylaminblau, das Lautsche Methylviolett, das Jodgrün, die wasserlöslichen Induline, die Sulfosäuren von Rosanilinblaufarbstoffen (Nicholsonblau usw.) bekannt geworden. Hatten doch Hofmanns Arbeiten den Beweis geführt, wie ungeheuer die Bedeutung der Theorie für die Praxis war! Vor allem aber hatte Kekulé 1865 das glänzende Gebäude seiner Benzoltheorie errichtet. Ein überaus fruchtbare neuer Gedanke durchdrang die chemische Wissenschaft, beflogelte sie — um mit Hofmanns Worten zu reden — in kurzer Frist über Jahrzehnte hinaus, selbst für kommende Geschlechter der Ariadnefaden in dem Labyrinth der Naturerscheinungen. Niemand empfand klarer als Caro, der dies auch selbst in begeisterten Worten geschildert hat, daß diese Theorie für die Erkenntnis des Zusammenhangs der mannigfachen Einzelbeobachtungen gerade auf dem Gebiete der Farbstoffchemie von der allergrößten Bedeutung war. Fortan sehen wir Caro durchdrungen von dem eifrigen Streben, alle seine technischen Arbeiten wissenschaftlich zu durchgeistigen. Entgegen der ursprünglichen Absicht, auf längere Zeit in den Süden zu reisen, lädt ihn die geistige Atmosphäre des Bunsen'schen Laboratoriums, der genius loci Heidelberg, zum Verweilen ein.

Auch in Deutschland hatte inzwischen, seit 1859, die Teerfarbenindustrie ihre Schwingen zu regen begonnen. Zu Hilfe kam ihr die Fähigkeit des Deutschen zu gründlicher und gewissenhafter Arbeit unter Beanspruchung nur mäßigen Gewinns, zur Berücksichtigung der Resultate der Wissenschaft auch dann, wenn sie keinen unmittelbaren Verdienst in Aussicht stellten. Insbesondere hatte sich die Badische Anilin- & Soda-Fabrik, damals in Mannheim, aus kleinen Anfängen eine Achtung gebietende Stellung errungen. Die bereits in England zu dieser Firma angeknüpften Beziehungen fanden in Heidelberg ihre ursprüngliche Fortsetzung, und nach anderthalbjährigem Studienaufenthalt in der Musestadt stellte Caro am 1./11. 1868 seine Kraft als mitleitender technischer Direktor der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik wieder unmittelbar in den Dienst der Technik.

Die neue Tätigkeit eröffnete sich unter den glücklichsten Auspizien. Die epochemachende Synthese des Alizarins durch Graebe und Liebermann 1868 hatte soeben der deutschen Technik eine überaus wichtige und lohnende Aufgabe gestellt. Hier griff Caro alsbald ein, indem er den bekannten technischen Weg zur Darstellung des genannten Farbstoffs durch Sulfieren des Anthrachinons zu Anthrachinonsulfosäure und Verschmelzen derselben mit Alkali, nach dem Vorbilde der erst zwei Jahre vorher von Kekulé, Wurtz und Dusart erschlossenen Phenolschmelze, auffand. Die Priorität eines einzigen Tages sicherte dem von Graebe und Liebermann im Verein mit Caro eingereichten englischen Patent den Vorrang vor demjenigen des englischen Erfinders Perkin. Es ist Ihnen allen

bekannt, daß hiermit der Grund gelegt war zur großartigen Entwicklung eines neuen blühenden Industriezweiges. Die Jahresproduktion des Auslandes an natürlichem Alizarin, als 100%ig gerechnet, belief sich damals auf etwa 750 000 kg, im Wert von ca. 45, wenn nicht 60—70 Mill. M. Dieses ungeheure Gebiet hat die chemische Technik, und zwar überwiegend die vaterländische, für sich nicht nur erobert, sondern zufolge der verbilligten Produktion noch erheblich weiter ausgedehnt, so daß die jährliche Erzeugung 1902 fast 2 Mill. kg betragen hat. Die eminente Bedeutung der neuen Industrie für unseren Nationalwohlstand liegt auf der Hand. Ein gleich bedeutsamer Wandel in der Färberei- und Druckereitechnik ging vor sich.

Mit dieser neu aufblühenden Industrie tauchten eine Fülle neuer chemischer Aufgaben auf. Es handelte sich um das Studium der technischen Gewinnung des Anthracens, um die nähere Erkenntnis der Gefährten desselben im Steinkohlenteer, von denen Caro alsbald 1870 das Akradin auffand, um die zielgemäße Erschließung der Begleiter des synthetischen Alizarins, des Anthrapurpurins und Flavopurpurins, aber außerdem um die wissenschaftliche Erforschung des neuen Farbstoffgebiets.

Freudig wenden sich auch Vertreter der reinen Wissenschaft solchen Problemen zu, insbesondere treten Carl Grabe und Adolf Baeyer zu Caro und der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik in freundschaftliche Beziehungen, deren Früchte sich bald in bedeutsamen Publikationen offenbaren. Ich erinnere an die Arbeiten von Grabe und Caro über Akradin, von Baeyer und Caro über Synthesen von Oxyanthrachinonen mittels Phthalsäureanhydrid (1874). Es ist aber hier nicht der Ort, die weitere Entwicklung des Alizarinfarbstoffgebiets, die Wichtigkeit der Einführung dieser Farben in die Echtwollfärberei usw. zu schildern. Nur kurz soll noch die technische Darstellung des Alizarinorange berührt werden, welche Caro 1876 auf Grund von Beobachtungen Strobel's durchführte; der erzielte Farbstoff stellte nicht nur an sich eine wichtige Bereicherung der bis dahin vorhandenen Skala roter Alizarinfarben dar, sondern vermittelte eine weitere höchst bedeutsame Ausdehnung derselben nach Blau hin zu folge seiner schon im nächsten Jahr von Heinrich Brunk bewirkten technischen Umwandlung in Alizarinblau.

Wir kehren zurück zum Jahre 1874. Durch Eintritt von Brom ward aus dem von Baeyer 1871 entdeckten Kondensationsprodukt aus Phthalsäureanhydrid und Resorcin, dem gelben Fluorescein, das leuchtende Rot der rosenfingrigen Göttin Eos. Das Auftreten des so dargestellten farbenprächtigen fluoreszierenden Eosins erregte in der Färberei das allergrößte Aufsehen. Ein neuer lohnender Industriezweig bot sich dar. Das Resorcin, vordem ein kostbares Laboratoriumspräparat, wurde mit Hilfe von Kekulé's Kalischmelzmethode technisch zugänglich. Patentschutz nachzusuchen, erschien nach den 1869 bei der preußischen technischen Deputation (Patentamt) gemachten Erfahrungen nicht räthlich; hatte dieses doch die so epochmachende technische Darstellung des Alizarins als nicht patentfähig erklärt. So zog man vor, dem Schutz des Fabrikgeheimnisses zu vertrauen. Aber A. W. Hofmann löste bald das Rätsel des Eosins und teilte seine Untersuchung in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft mit. Damit war die weitere Entwicklung des Gebiets, die Darstellung anderer farbenprächtiger, blauerer Halogen- und Nitrofluoresceine auch der Allgemeinheit erschlossen.

Das gleiche Jahr 1874 wies der Technik noch ein weiteres überaus fruchtbare Arbeitsgebiet. Es erschien die Arbeit von Baeyer und Caro über Nitrosodimethylanilin und Nitrosophenol. Ersteres, durch Caro technisch aus Dimethylanilin, Salzsäure und Natriumnitrit gewonnen, wurde für die Farbstoffsynthese zu einem neuen wertvollen Baumaterial. Die bezüglichen Untersuchungen Caros zeitigten schon 1877 in der Darstellung des für die Baumwollfärberei heute noch unvermindert wertvollen Methylenblaus (in Anlehnung an eine Beobachtung Lauths) eine glänzende Blüte. Das gleiche Jahr führte des weiteren zur Sulfosäure des Fuchsins und damit zu der Erkenntnis, in wie wertvoller Weise man die Eigenschaften gewisser löslicher basischer, säureempfindlicher Farbstoffe durch die Überführung in Sulfosäuren verändern, sie in saure Wollfarbstoffe umwandeln kann. Damit waren in rascher Folge auch das Rot-violett 4 RS und 5 RS erschlossen.

Auch die schöne Monographie über Induline in Fehlings Handwörterbuch entstammt dieser Zeit.

Für eine ruhige Verfolgung der Laboratoriumsarbeiten auf all diesen Gebieten bestand indessen keine Möglichkeit. Denn es hatte sich inzwischen mit explosionsartiger Geschwindigkeit der Technik ein neues ungeheures Feld eröffnet, dasjenige der Azofarbstoffe. Zahlreich waren die Keime zum Wachstum desselben, insbesondere durch Gräß, seit einem Jahrzehnt gelegt worden, ohne daß er an eine technische Bedeutung seiner Beobachtungen gedacht hätte. Da erschien 1876 ein neues Produkt, das Chrysoidin Witts, im Handel, das von Caro alsbald als identisch mit einem auch schon von ihm auf einem Umwege dargestellten Azofarbstoff erkannt wurde. Wieder erschließt A. W. Hofmann, allerdings zur sehr geringen Freude des Erfinders, die Zusammensetzung und Darstellung dieses Produkts der chemischen Welt, und seine wie Witts' Publikationen richten den Blick der gesamten Industrie auf die Mannigfaltigkeit der durch die Gräßsche Reaktion, durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf Amine oder Phenole, resultierenden Azoverbindungen. Es tauchen weitere wertvolle orangefarbene Produkte, gleichfalls nicht geschützt durch Patente, von Frankreich her im Handel auf, welche überraschenderweise Wolle in saurem Bad zu färben vermögen. Die deutsche Industrie entrüstelt alsbald ihre Natur und nimmt ihre Darstellung auf. Peter Gräß bietet ihr sein schätzbares Material zur Verwertung an. Aller Orten ist man bemüht, sich einen Anteil an dem neuen Gebiete zu sichern.

Aber die Zeiten sind inzwischen andere geworden. So wie dem heimischen Unternehmungsgeiste durch die Schaffung des Deutschen Reiches neue Kräfte verliehen sind, so bietet auch die Einführung eines deutschen Patentgesetzes am 1./7. 1877 die Möglichkeit, sich die Früchte seines Fleißes durch die Entnahme deutscher Patente zu sichern. Caro ist sich dieses Vorteils alsbald klar bewußt, und das Me-

thylenblaupatent wird das erste deutsche Farbstoffpatent. Auch auf dem Azofarbstoffgebiet erscheint die tunlichste Sicherung der neuen Resultate dringend erforderlich. Peter Griess reicht 1878 das erste deutsche Azofarbenpatent ein. Zugleich meldet die Badische Anilin- & Soda-Fabrik ein sehr wichtiges Patent, das Echtrot-Patent, an. Es beruht auf der Erfindung Caros, daß die zweitmalige Einführung eines Naphtalinrestes in einen Azofarbstoff die Skala der seither erhaltenen gelben, braunen und orangefarbenen Töne u. a. um ein wirkliches Rot zu bereichern gestattet. Andererseits hat auch Baum in Höchst das  $\beta$ -Naphtol stärker sulfiert und so in Disulfosäuren verwandelt und hat diese dann mit der Diazoverbindung des  $\alpha$ -Naphtylamins kombiniert, wodurch gleichfalls Echtrot- und Bordeauxfarbstoffe entstehen, während mit Anilin und seinen Homologen, insbesondere Xylin, eine Reihe von schönen Scharlachfarben erschlossen wird.

Inzwischen hatte 1877 die Münchener Naturforscherversammlung stattgefunden.

Glänzend ist die Zusammensetzung der damaligen chemischen Sektion. Caro und Griess, anlässlich dieser Versammlung von der Universität München zu Ehrendoktoren ernannt, stehen im Mittelpunkt des Interesses. Caros Vortrag über seine mit Schraube ausgeführten Untersuchungen über Azoverbindungen wird als eine weittragende wissenschaftliche Tat empfunden. Er zeigt, daß die Diazoverbindungen der Aminoazobenzole durch erneute Kombination mit Phenolen Disazofarbstoffe zu liefern vermögen, in ihrer Art verschieden von dem durch Griess erschlossenen Phenolbidiazobenzol.

Binnen kurzem bereichert sich die Skala der Farbtöne einerseits z. B. um weitere leuchtende rote Nuancen, so das Biebricher Scharlach Nietsch, Echtponceau der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, andererseits gelingt es C. Glaeser, durch Aufbau eines Disazofarbstoffs aus den Naphtalinkern enthaltenden Komponenten das Blauschwarz zu erzielen, und Nietzki weist auf die Darstellbarkeit blauer Azofarbstoffe hin.

Eine Schilderung des Vielen und Wertvoller, was die folgenden Jahre auf diesem Gebiete gebracht haben, insbesondere auch der phänomenalen Erweiterung desselben durch die Auffindung der substantiven Baumwollfarbstoffe durch Griess und Böttiger, ist hier nicht angängig. Nicht aber darf unerwähnt bleiben, daß bei diesen Arbeiten die Bedeutung der Isomerieverhältnisse für die Nuance und den Charakter der zu erzielenden Farbstoffe in schärfste Beleuchtung trat. Die Folge war u. a. die Erschließung zahlloser isomerer Naphtylamin-, Naphtol-, Amidonaphtol-, Dioxynaphthalinderivate, insbesondere Sulfo-säuren, und ihrer Azofarbstoffe.

Die vielseitigen Anforderungen der Praxis hatten nicht vermocht, Caros Interesse an den sich dabei aufwerfenden wissenschaftlichen Fragen zu verringern; immer wieder nimmt er sich Zeit, ihnen nachzugehen. Insbesondere lockt es ihn, die chemische Natur der Rosanilinfarbstoffe aufzuklären. Seine Arbeiten mit Wancklyn (1866), später mit Graebe (1873 veröffentlicht) hatten ihn den engen Zusammenhang zwischen Rosanilin und Rosolsäure erkennen lassen. Schon 1866 sprach Caro aus, daß der Zusammenhang der Benzolreste in diesen Farbstoffen nicht durch Stickstoff, sondern durch Kohlenstoff aus dem Methyl des Tolidins (Kresols) bewirkt werde. Die klassischen Arbeiten von Emil und Otto Fischer bringen die volle Bestätigung dieser Ansicht und zugleich die Erkenntnis, daß das Triphenylmethan die Muttersubstanz der Rosanilinfarben ist. Aber noch bleiben Rätsel bestehen, deren Lösung wir Caro und Graebe 1878 gleichzeitig mit weiteren Veröffentlichungen von Emil und Otto Fischer geben sehen. Zugleich gelangen sie zu einer Synthese des Aurins unter Verwendung des Dioxybenzophenons, durch welche spätere Farbstoffsynthesen auf diesem Gebiete bereits vor-schattiert werden.

Daneben fördert die Laboratoriumsarbeit stets neue Resultate. O. Fischer's schöne Synthese des Bittermandelölgrüns (1877) stellte die Aufgabe, das vorher so kostbare Bittermandelöl technisch zugänglich zu machen. Kaum gestellt, ist diese Aufgabe auch schon gelöst, eine für die Ersterzeuger dieses Farbstoffs, die sich durch das Benzotrichlorid-Verfahren-Patent geschützt wähnen, höchst überraschende Leistung. Zugleich ermöglicht die neue Synthese die Darstellung analoger vortrefflicher grüner Farbstoffe, zu denen sich 1879 auch wieder sulfierte, dem Säurefuchsins analoge Produkte, Säuregrün (Lichtgrün) hinzugesellen, als Koehler die zur glatten Sulfierung erforderlichen Voraussetzungen durch Einführung der Benzylgruppe in das Farbstoffmolekül geschaffen hat. Bald (1883) folgt ein analoges Säureviolett.

Das Jahr 1879 bringt auf Grund von Beobachtungen Caros mit Holdmann die wichtige Darstellung des  $\beta$ -Naphtol, weiter aber die Auffindung des Naphtolgelb S. Hunderte von Malen war vorher das  $\alpha$ -Naphtol sulfiert worden behufs nachträglicher Nitrierung und Darstellung des nunmehr bereits 15 Jahre bekannten Dinitronaphtols, das durch die Wiedereliminierung der vorher eingeführten Sulfogruppen, durch deren Ersatz durch Nitrogruppen, entstand. Aber Caro zeigte nunmehr, daß bei einer verstärkten Sulfierung eine weitere Sulfogruppe in das Naphtolmolekül einzutreten vermöge, welche bei der nachfolgenden Nitrierung dem Molekül erhalten bleibt und so Veranlassung zu dem Entstehen der Dinitronaphtolsulfosäure gibt. Statt des nur ganz beschränkter Anwendung fähigen, flüchtigen Manchestergelbs ist einer der wichtigsten sauren gelben Wollfarbstoffe, von außerordentlicher Verwendbarkeit dargestellt, dessen Bedeutung von Jahr zu Jahr noch bis heute gestiegen ist.

Im Jahre 1880 nun tritt plötzlich eine neue, überaus wichtige Aufgabe auf, diejenige, wenn möglich, die großartigen wissenschaftlichen Resultate in die Technik überzuführen, welche Adolf Bayer auf dem Indigogebiet gewann. Bereits 1877 hatten Bayer und Caro die pyrogene Entstehung von Indol aus Äthylanilin gelehrt. Durch Bayer's Synthese des Indigos aus der o-Nitrophenylpropionsäure wurde die Möglichkeit der technischen Darstellung dieses wichtigen natürlichen Farbstoffs in den Vordergrund gerückt. Mit vollen Segeln steuerte die Badische Anilin- & Soda-Fabrik im Verein mit dem

Münchener Gelehrten in das sich eröffnende Gebiet. In richtiger Erkenntnis der enormen Bedeutung einer eventuellen technischen Indigodarstellung trat Caro mit Feuerreifer und Einsetzung seiner ganzen Arbeitskraft an diese große Aufgabe heran, unterstützt durch alle Hilfsmittel des großen Etablissements und einen Stab trefflicher Kollegen. In kürzester Frist war das neue Gebiet mit einem mächtigen Schutzwand von Patentanmeldungen versehen. Die erste technische Aufgabe, die fabrikatorische Gewinnung der Zimmtsäure, war von Caro alsbald gelöst (1880). Statt aus Bittermandelöl nach der Perkin'schen Reaktion, wurde sie aus Benzalchlorid und essigsarem Natron direkt erhalten. Aber die Nitrierung der Zimmtsäure lieferte neben der erwünschten Ortho- überwiegend Paranitroverbindung. Es begannen zahllose, auch das Unwahrscheinliche mit umfassende Nitrierungsversuche zur Abänderung dieses Verhältnisses, die auch einen erheblichen Erfolg aufwiesen, als statt der Zimmtsäure ihre Ester verwendet wurden. Trotz dieser und anderer Fortschritte gestaltete sich indes die Darstellung des synthetischen Indigos damals nicht billig genug.

Ein anderer hätte damit dies Gebiet wohl ohne weiteres verlassen. Nicht so Caro, der auf Grund seiner reichen Erfahrung in der Druckerei (1881) erkannte, daß die „Propiolsäure“ eine wichtige Anwendung zur Erzeugung von Indigodrucken auf der Faser zulasse und zu diesem Zweck auch bei höherem Gestehungspreis verwendbar sei.

Es folgten die Bearbeitungen anderer Indigosynthesen, die zahllosen Versuche zur genügend wohlfelien Erzeugung von o-Nitrobenzaldehyd, der in so überaus einfacher Weise in Indigo überführbar erschien. Aber bekanntlich erfuhr das Indigoproblem erst im Jahre 1897 seine technische Lösung.

Hatten die Jahre 1880—1883 vorwiegend unter dem Zeichen des Indigos gestanden, so wies das letztgenannte Jahr auf ein neues interessantes und lohnendes Gebiet.

Kern in Basel hatte 1883 durch Behandlung von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Dimethyl-anilin eine Art Methylviolet synthetisch erzeugt, welches entgegen dem seitherigen Methylviolet prachtvoll kristallisierte: das Kristallviolett. Auf die technische Durchbildung der Darstellung des genannten Hydrols (mittels Phosgen) war viele, zum Teil erfolgreiche Arbeit verwendet. Caro aber erkannte alsbald, daß die einzige Möglichkeit, den Farbstoff technisch lohnend zu gewinnen, dem Vorbild seiner Aurinsynthese entsprechen, daß man das dem Dioxy-analoge Tetramethyldiamidobenzophenon direkt mit Dimethylanilin zu kondensieren suchen müsse. Der Erfolg übertraf die Erwartung, zumal nunmehr eine generelle Methode gegeben war, derartige Farbstoffsynthesen in zwei Phasen zu zerlegen. Denn auf diese Art konnten Caro und Kern nunmehr auch untereinander verschiedene Komponenten in das Farbstoffmolekül einführen unter Erschließung des prächtigen Viktoriablau B und 4 R, des Nachtblau und verwandter Verbindungen, die sich noch heute ausgedehntester Verwendung erfreuen.

Ferner gelangten Kern und Caro 1883 durch Einwirkung von Ammoniak, bzw. Aminen auf das genannte Keton oder dessen Chlorid zur Auffindung des prächtigen gelben Farbstoffs Auramin und seiner Derivate.

Bei allen derartigen Anlässen bewährte Caro ein hervorragendes Geschick, die Tragweite eines angestellten Experiments, einer aufgefundenen Tatsache mit genialem Blick sofort klar zu erfassen, wissenschaftlich zu durchgeistigen und die entsprechenden Schlußfolgerungen zu ziehen. Bis spät in die Nacht hinein, wie früher in England, oft zum Leidwesen der Seinen, sehen wir ihn im Laboratorium beschäftigt oder im Schreibzimmer. Denn auf die reine Laboratoriumsarbeit konnte sich Caro immer weniger beschränken. Sein Interesse für die Behandlung patentrechtlicher Fragen führte ihn zu einer stets wachsenden Anteilnahme an der Entwicklung des deutschen Patentrechts. Die Bearbeitung der vielfachen mit der Verteidigung der Patente seiner Firma oder mit dem Angriff gegen unberechtigte Patente von dritter Seite verbundenen Streitfragen lenkten seinen Blick auf die Unvollkommenheiten des deutschen Patentgesetzes. So sehen wir ihn denn bereits im Jahre 1879 auf der Hauptversammlung des Vereins zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands zu Baden-Baden und dem dort tagenden chemischen Patentkongreß als Hauptreferent die Vorprüfung des chemischen Patentes behandeln und dem Wunsche Ausdruck geben, daß dieselbe möglichst gründlich und streng gestaltet werden möge, und daß unter „Gegenstand der Erfindung“ nicht nur ein patentiertes Verfahren zu verstehen sei, sondern auch dasjenige Produkt, welches nach einem patentierten Verfahren hergestellt ist. In den Sitzungen der Patentkommission in Berlin 1884 erstattet er wiederum das Referat; die sämtlichen vorgeschlagenen Resolutionen zur Besserung der Verhältnisse finden Annahme, und man stimmt seiner Ansicht betreffs der Zweckmäßigkeit auch von Abänderungen des Patentgesetzes zu. Die von ihm ausgearbeitete Eingabe des Vereins zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands wird 1885 fertiggestellt und kommt zur Absendung, in Übereinstimmung mit denjenigen des Vereins deutscher Ingenieure. Sie gipfelt in dem Antrag, eine Enquête zur Beratung der gemachten Abänderungsvorschläge zu veranstalten, welchem Antrag der Bundesrat Folge gibt. Mit rastlosem Eifer wirkt Caro bei dieser Enquête und bei den darauf bezüglichen Patentkommissionsarbeiten mit. Das Resultat war dann auch, daß es gelang, einen großen Teil der seit Jahren geäußerten Wünsche und der vorgebrachten Abänderungsvorschläge der chemischen Industriellen in der Vorbereitung der Patentnovelle und dann im Gesetze selbst, 1891, zur Aufnahme zu bringen. Wenn auch noch ein Teil der vorhandenen Beschwerden unberücksichtigt und späterer Arbeit vorbehalten blieb, so ist doch nicht zu verkennen, daß das Gros des Erreichten der Mitarbeit und dem Jahre hindurch betätigten rastlosen Eifers des Mannes zu verdanken ist, der in dem amtlichen Bericht der Enquêtekommission mit vollem Recht als der Hauptvertreter der chemischen Industrie bei den Verhandlungen bezeichnet wurde. Und wenn wir heute uns der vollendeten Tatsache erfreuen dürfen, daß Deutschland der Patentunion beigetreten ist, so verdient Erwähnung, daß Caro schon vor

25 Jahren auf dem Badener Kongreß und dann 1884 auf der Dresdener Generalversammlung sich zugunsten internationaler Ausgleiche im Patentwesen ausgesprochen hat.

Caro's Arbeitskraft war durch seine Doppeltätigkeit auf dem Gebiete der Chemie und des Patentrechts und durch die Pflichten als Direktor der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik allmählich bis aufs äußerste belastet. So gab er denn Ende 1889 seine unmittelbare Mitwirkung an den Arbeiten dieser Fabrik auf, mit der er jedoch zufolge seiner Berufung in den Aufsichtsrat in reger Fühlung blieb.

Vielfach waren die äußeren und inneren Erfolge der bisherigen Tätigkeit Caro's. Auch die allerhöchste Anerkennung gab sich in der Ernennung zum Großherzoglichen Badischen Hofrat kund.

Daß aber die folgenden Jahre keine Zeit der Muße für ihn gewesen sind, davon können gerade die beiden den heutigen Tag feiernden Vereine Zeugnis ablegen. So beschränke ich mich darauf hinzuweisen, daß die Wissenschaft auch Caro's neueren Arbeiten wertvolle Anregung verdankt. Vor allem muß hier an den glänzenden Vortrag erinnert werden, den er am 22./6. 1891 auf Einladung der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin über die Entwicklung der Teerfarbenindustrie gehalten hat. In fesselnder und begeisterter Sprache hat Caro diese Entwicklung geschildert, und unschwer läßt sich sein eigener fundamentaler Anteil daran aus diesem bedeutsamen Quellenwerk entnehmen. Ein Ähnliches gilt von dem pietätvollen Nekrolog auf Peter Grieß (1892). Im Laboratorium hat ihm einerseits das Studium der Einwirkung von Chloralhydrat auf Dialkyl-m-amidophenol neue interessante Farbstoffe, die Rhodamine der Oxalsäurerreihe, geliefert. Und andererseits hat z. B. bei der Untersuchung der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Persulfat sein Scharfblick eine Tatsache erfaßt, die zahlreichen früheren Experimentatoren entgangen war, nämlich die Umwandlung der Überschwefelsäure in die Sulfonylmonopersäure (1899). Damit ist ein Reagens geschaffen, welches in der Hand des Gelehrten, insbesondere von A. von Baeeyer und Bamberg, bis in die allerneueste Zeit überraschende wissenschaftliche Erfolge ermöglicht hat. Längst ist diese Verbindung unter die Sternbilder des wissenschaftlichen Himmels versetzt und trägt den Namen: Caro'sches Reagens.

Meine Herren! Die Streiflichter, die ich versucht habe auf Caro's wissenschaftliche und technische Wirksamkeit zu werfen, können deren Umfang bei weitem nicht erschöpfen. Sie haben aber genügt, um uns erneut lebhaft vor Augen zu führen, auf einer wie hohen Warte unser Herr Jubilar unter seinen Fachgenossen steht. Unsere beiden Vereine sind in hohem Maße stolz darauf, einen solchen Mann ihr Ehrenmitglied nennen zu dürfen, und wir sind von der lebhaften Hoffnung erfüllt, daß ihm als dem Unsrigen noch lange Jahre ungetrübten Wohlseins und weiterer Erfolge beschieden sein mögen!

## Schlußrede von H. Caro

bei der Feier seines 70. Geburtstages zu Mannheim.

Meine hochverehrten Herren, liebe Freunde und Kollegen!

Ich hoffte, meinen diesjährigen Geburtstag in aller Stille zu verleben. Stiller und ernster als sonst. Erinnert er doch an den Spruch: Des Menschen Leben währet 70 Jahre!

Es kam anders. Hiesige Freunde und Fachgenossen wollten mir den ernsten Gedenktag durch ihre freudige Anteilnahme verschönern. Vereine, die mich zu ihren Gründern oder Ehrenmitgliedern zählen, oder deren Vorsitzender ich einst gewesen war, wünschten, nach alter Vereinssitte, den 70jährigen Genossen zu ehren. Ein Familienfest der Deutschen Wissenschaft und Technik, der Chemiker und Ingenieure, sollte gefeiert werden. Alle sollten daran teilnehmen, die mir wohl wollten, die meinem Herzen nahe ständen. Blumen sollten sie alle streuen auf meine Vergangenheit, mit Rosen und frischem Hoffnungsgrün umkränzer die dunkle Pforte der Zukunft.

So entstand die heutige Feier. Vergeblich war meine Abwehr. Freundschaftsbeweise in Wort und Schrift, Ehrenbezeugungen, wie ich sie niemals erstrebte, niemals erträumt hatte, sind mir in überraschender, in überwältigender Fülle heute zuteil geworden.

Empfangen Sie denn, meine hochverehrten Herren und Freunde, aus tiefbewegtem Herzen meinen innigsten Dank für Ihre mich beglückende Anteilnahme an meinem heutigen Ehrentage, für jeden Glückwunsch, für jeden Händedruck, den Sie mir dargebracht, für jede Ehrung, die Sie mir erwiesen! Von nah und fern sind Sie herbeigekommen. Alt und Jung, manche aus weiter Ferne, nicht scheuend die Beschwerden der Reise und das Opfer an kostbarer Zeit. Ich bin tief gerührt und fühle mich beschämmt durch soviel unverdiente Güte! Aber blicke ich um mich und schaue in so manches treue Freundesauge, denke ich daran, unter welchen Umständen, durch welche oft wunderbare Schicksalsfügung das Leben uns zusammengeführt hat, was wir gemeinsam erlebt, gedacht, geplant und gearbeitet haben, sehe ich vor mir den Freund meiner Jugend — dich Theodor Peters, den ich schon gekannt und geliebt habe, als du noch ein Knabe warst, der du die Freundschaft deines verwiegten Bruders Richard mir treu bewahrt hast — sehe ich vor mir so viele hochverehrte Fachgenossen, die ihren Namen in die Geschichtstafeln der Wissenschaft und Technik mit leuchtenden Zügen eingegraben haben, blicke ich auf Sie, meine werten Vereinsgenossen, auf Sie, meine lieben alten Kollegen und Mitarbeiter, mit denen ich seit langen Jahren in guter Kameradschaft auf die hohen Ziele unseres Berufes und unserer Berufsstellung losgesteuert bin, und endlich auf Sie, die Jüngeren unter den hier versammelten Fachgenossen, Sie, die Hoffnung unserer Zukunft — sehe ich alles dies, so fühle ich, daß erst hierdurch mein 70jähriger Geburtstag seine wahre Festesweihe erhalten hat, und