

## RENÉ BOHN.

(7. März 1862 — 6. März 1922.)

Am 6. März 1922, einem Tag vor Vollendung seines 60. Lebensjahres, verschied nach schon lange währender Störung seines Gesundheitszustandes Prof. Dr. René Bohn, Vorstandsmitglied der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen am Rhein<sup>1)</sup>.

In Dornach, einer kleinen Vorstadtgemeinde von Mülhausen i. Els., als zweitältester Sohn von Charles Bohn, dem Leiter der Elsässischen Maschinenbau-Aktiengesellschaft, geboren, begann er nach Absolvierung der letzten Klasse der Kantonschule in Zürich das Studium der Chemie an der örtigen Eidgenössischen Technischen Hochschule. Treadwell, Viktor Meyer, Lunge und Heumann waren seine Lehrer. Nach bestandnem Diplom-Examen wurde er Vorlesungsassistent von Prof. Lunge, und Ende 1883 promovierte er an der Universität Zürich auf Grund seiner Dissertation „Beiträge zur Kenntnis einiger Oxy-azoderivate des Benzols“, die er unter Leitung von Prof. Heumann ausgeführt hatte.

Nach Beendigung seiner Studien sehen wir Bohn noch mehrere Monate in der Mülhausener Kattundruckerei »Rotes Meer« praktisch beschäftigt und dann am 14. April 1884, erst zweiundzwanzigjährig, als Chemiker in die Badische Anilin- und Soda-Fabrik eintreten. Hier erwies er sich sehr bald als einen der glücklichsten und genialsten Erfinder, und sein schöpferisches Wirken auf dem Gebiet der Farbstoff-Synthese sucht seinesgleichen nicht nur in bezug auf die Zahl und den wirtschaftlichen Wert der gemachten Erfindungen, sondern auch hinsichtlich der angewandten Arbeitsmethoden. Denn Bohn hat nicht zu jenen Erfindern gehört, die im sorgfältigen Ausschreiten wissenschaftlich bereits vorgezeichneter Wege ihren Erfolg erreichen, die in mühsamer und endloser systematischer Kleinarbeit der Natur ihre Geheimnisse abringen oder die etwa mit mehr oder minder glücklichem Erfolg bereits Bekanntes imitieren. Seine Erfindungen waren in Übereinstimmung mit dem äußeren Erfolg fast ausnahmslos eigenartig, verblüffend neu und deshalb vielfach grundlegend für die Entwicklung von Wissenschaft und Industrie.

Die von seiner praktischen Tätigkeit in Mülhausen und dem jahrelangen freundschaftlichen Verkehr mit den bedeutendsten Koloristen dieses In-

<sup>1)</sup> vergl. Nachruf B. 55, A. 99 [1922], sowie Chem.-Ztg. 46, 297 [1922].



*H. V. Boling*

dustrieplatzes herrührenden, gründlichen färbereitechnischen Kenntniss waren durchweg bestimmend für die Wahl seiner Arbeitsgebiete und kame zur vollsten Auswirkung in den für altbekannte Produkte wie für neue Farbstoffe ersonnenen Anwendungsmethoden, die immer den Stempel besonderer Originalität trugen.

Um die Bedeutung des Verstorbenen richtig zu würdigen, sei kurz daran erinnert, daß anfangs der 80er Jahre, als Bohn seine Chemiker-Tätigkeit begann, das Gebiet der Alizarin-Farbstoffe als ein vollständig abgeschlossenes galt, nachdem sich dem Alizarinrot und Alizarinorange im Prud'hommeschen Farbstoff ein den weitestgehenden Ansprüchen gerecht werdendes Blau beigeßelt hatte.

Bohn zeigte, wieviel noch auf diesem Gebiet in bezug auf Beizenfarbstoffe zu holen war. Dem originellen Abstecher in das Gebiet der damals noch nicht bekannten Schwefelfarbstoffe folgte die Glanzleistung seiner Erfinderlaufbahn, die Entdeckung des Indanthrens und Flavanthrens.

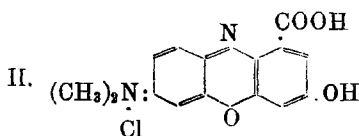
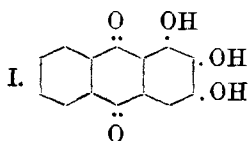
Im Jahre 1906 trat Bohn in den Vorstand der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik ein, und am 1. Januar 1914 wurde ihm der Titel eines Kgl. Bayr. Professors verliehen.

Wenn sein Name in der chemischen Welt außerhalb des Kreises der Farbenchemiker nicht so bekannt geworden ist, wie er es nach seinen Leistungen verdiente, so ist dies auf den Umstand zurückzuführen, daß er die wissenschaftliche Auswertung seiner Erfindungen meist anderen, besonders akademischen Fachgenossen (Graebe, Scholl) überlassen hat und die Resultate seiner Arbeiten lediglich in der Patentliteratur niedergelegt sind. Es erscheint daher sicherlich nicht überflüssig, wenn im Nachstehenden der chemische Werdegang des Verstorbenen geschildert und seine Leistungen zusammenfassend dargestellt werden.

Das Bild wäre aber ungenau, das neben der Würdigung der Fähigkeiten und Leistungen des Erfinders nicht auch der hervorragenden Charakter-Eigenschaften des Menschen gedächte. Liebenswürdig in seinem Wesen, gut in seinem Fühlen und gerecht in seinem Handeln durfte René Bohn zu den seltenen Glücklichen gezählt werden, welche keine Feinde haben.

Tief und ehrlich ist die Trauer der Freunde, Mitarbeiter und Untergebenen über den Hingang eines Mannes, dessen blendende Fähigkeiten und Geistesgaben von den menschlichen Tugenden noch beinahe überstrahlt wurden.

Schon 1885, ein Jahr nach seinem Eintritt in die Technik, gelang es Bohn, durch Nitrieren von Alizarin in Schwefelsäure und Reduktion des erhaltenen Gemisches von Nitro-alizarinen und Nitro-purpurin einen Farbstoff darzustellen, der — im wesentlichen ein Gemenge der entsprechenden Aminoverbindungen — unter dem Namen Alizarinmarron als Chrombeizen-Farbstoff Bedeutung erlangt hat. Im darauffolgenden Jahre stellte er dann fest, daß das Anthragallol (I), das schon 1877 von Seuberlich<sup>1)</sup>

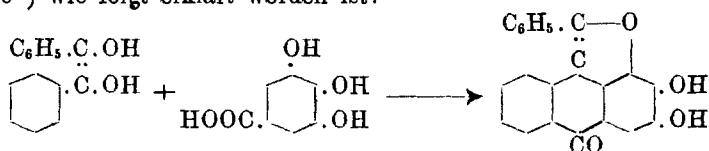


1) B. 10, 38 [1877].

durch Kondensation von Gallussäure mit Benzoesäure dargestellt und später von Bourcart<sup>1)</sup> in seinen allgemein beizenfärbenden Eigenschaften erkannt worden war, speziell auf Chrombeize Brauntöne von hervorragender Echtheit liefert. Die Wichtigkeit dieser Erkenntnis erhellt aus der Bedeutung, die dieses in der Folge in großem Maßstabe fabrizierte Produkt unter dem Namen Anthracenbraun im Kattundruck und in der Wollfärberei erlangt hat.

Dieser Arbeit verdankte Bohn die glückliche Anregung zu einer eingehenden Untersuchung der Reaktionsfähigkeit der Gallussäure, die zu interessanten und teilweise praktisch bedeutungsvollen Ergebnissen führte. Zu erwähnen ist in erster Linie die Darstellung des Galloflavins<sup>2)</sup>, das aus Gallussäure in einem originellen und u. W. erstmals von Bohn angewandten Oxydationsverfahren unter Tiefkühlung in alkalischer Lösung mit Luft erhalten wurde. Das Galloflavin, dessen Zusammensetzung nach der gemeinsam mit Graebe<sup>3)</sup> durchgeführten wissenschaftlichen Untersuchung wahrscheinlich der Formel  $C_{13}H_8O_9$  entspricht, ist ein guter, aber nicht sehr lichtechter, gelber Beizenfarbstoff, der erst in neuester Zeit durch andere bessere Produkte vom Markt verdrängt worden ist.

Bei der Kondensation von Benzoin mit Gallussäure<sup>4)</sup> in Gegenwart von Schwefelsäure wurde ein anderer gelber Beizenfarbstoff, das Benzoingelb isoliert, dessen Entstehung und Konstitution später von Graebe<sup>5)</sup> wie folgt erklärt worden ist:



Hierher gehört auch noch die Beobachtung, daß bei der Einwirkung von salzsaurem Nitroso-dimethyl-anilin auf *symm. m*-Dioxy-benzoesäure<sup>6)</sup> in wäßriger Lösung ein löslicher blauer Wollfarbstoff, das Azurin (II) entsteht, dessen technische Verwertung trotz guter färberischer Eigenschaften lediglich an den hohen Darstellungskosten scheiterte.

Der Erkenntnis, daß auch schon einfache Ketone, sofern sie löslich sind und mindestens zwei benachbarte Hydroxylgruppen enthalten, speziell im Tonerde-Druck auf Baumwolle geschätzte beizenfärberische Eigenschaften besitzen, verdanken wir eine Reihe von Arbeiten<sup>7)</sup>, welche im wesentlichen die Verwertung und Darstellung von Aceto- und Benzophenon-Derivaten aus Pyrogallol und aliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren und Oxy-carbonsäuren zum Zwecke haben. Das Galloacetophenon, das Nencki und Sieber<sup>8)</sup> schon 1881 aus Pyrogallol, Eisessig und Chlorzink dargestellt hatten, dessen Verwendungsmöglichkeit als Farbstoff aber erst 1889 von Bohn<sup>9)</sup> erkannt worden war, kam als Alizarin gelb C, das aus Pyrogallol und Benzotrichlorid<sup>10)</sup> erhaltliche Trioxy-benzophenon<sup>11)</sup> als

<sup>1)</sup> J. Soc. Chem. Ind. 1884, 10.

<sup>2)</sup> D. R. P. 37 934 [1886]; A. P. 348 613.

<sup>3)</sup> Bohn und Graebe, B. 20, 2327 [1887].

<sup>4)</sup> D. R. P. 95 739 [1897]; A. P. 623 069.

<sup>5)</sup> B. 31, 2975 [1898].

<sup>6)</sup> D. R. P. 57 938 [1890]; A. P. 440 536.

<sup>7)</sup> D. R. P. 49 149 [1889]; A. P. 415 088. D. R. P. 50 450 [1889], 50 451 [1889].

<sup>8)</sup> J. pr. [2] 23, 538.

<sup>9)</sup> D. R. P. 50 238 [1889]; A. P. 452 210.

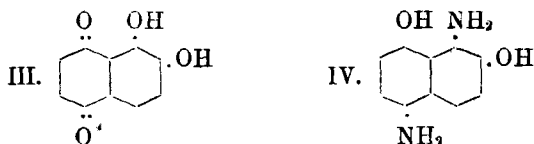
<sup>10)</sup> D. R. P. 54 661 [1890].

<sup>11)</sup> vergl. Graebe und Eichengrün, A. 269, 295.

Alizarin gelb A in den Handel. Trotzdem diese beiden Produkte sich durch leuchtende, deckkräftige Nuancen auszeichnen, sind sie von den auf Chrombeize anwendbaren und deshalb beliebteren Beizengelbmarken und neuerdings besonders von den leichter zu behandelnden Küpenfarbstoffen vom Markte verdrängt worden.

Die Kondensation von Michlerschem Keton endlich mit Dioxy-naphthalinen oder Pyrogallol in Gegenwart von Phosphoroxychlorid<sup>1)</sup> förderte eine Reihe von neuen Beizenfarbstoffen (u. a. das sogenannte Naphtholblau) zutage, deren Zusammensetzung nicht genauer ergründet worden ist.

Als eine der bedeutungsvollsten Leistungen Bohns hat die Einführung des Naphthazarins in die Wollechtsfärberei zu gelten. Dasselbe ist schon von Roussin 1861<sup>2)</sup> durch Erhitzen von Dinitro-naphthalin mit Zink in Schwefelsäure dargestellt und im Hinblick auf die Analogie mit dem Krappfarbstoff als »künstliches Alizarin« bezeichnet worden; seine Konstitution als wirkliches Alizarin der Naphthalin-Reihe (III) hatte Liebermann<sup>3)</sup>



erkannt; es bot jedoch für die Farbenchemiker wenig Interesse mehr, weil die damit nach Art der Verwendung des Alizarins auf Tonerdebeize hergestellten violetten Färbungen bekanntlich praktisch bedeutungslos waren. Bohn blieb es nun 1887 vorbehalten, zu zeigen, daß das Naphthazarin in Verbindung mit Chrombeizen auf Wolle Schwarzfärbungen<sup>4)</sup> von bisher unerreichter Echtheit zu liefern imstande ist. Nachdem es ihm auch noch gelungen war, den Farbstoff unter Modifizierung des Roussinschen Verfahrens aus 1,5-Dinitro-naphthalin mittels Schwefelsesquioxids in rationeller Weise im Großen herzustellen, wurde dieses Produkt als Alizarinschwarz WX extra und Brillant-Alizarinschwarz als Wollfarbstoff auf den Markt gebracht, den es infolge seiner vorzüglichen Echtheitseigenschaften bis zum Erscheinen der leichter zu behandelnden chromierbaren schwarzen Azofarbstoffe unbestritten beherrscht hat.

Den besonderen Erfordernissen der Kattundruckerei wurde durch Darstellung einer wasserlöslichen Bisulfitverbindung<sup>4)</sup>  $C_{10}H_4O_2(OH)_2, NaHSO_3$  Rechnung getragen, welche als Alizarinschwarz S besonders zur Erzeugung von schwarzen Drucken ausgedehnte Verwendung gefunden hat und auch heute sich noch im Handel befindet.

Auch auf dem Gebiete der Azofarbstoffe finden wir die Spuren von Bohns erfolgreicher Tätigkeit. Aus dem bei der Reinigung von Anthracen anfallenden Carbazol — damals ein vollständig wertloses Nebenprodukt — wurde durch Nitrieren und Reduzieren ein Diamino-carbazol dargestellt. Dieses liefert, diazotiert und mit Salicylsäure gekuppelt<sup>5)</sup>, einen gelben Tetr azofarbstoff (Carbazolgelb), dessen Färbungen speziell auf Wolle bemerkenswerte Echtheitseigenschaften besitzen.

In diese produktive zweite Hälfte der 80er Jahre fällt auch noch eine der bedeutendsten Leistungen Bohns: Nachdem bekannt war, daß beim

<sup>1)</sup> D. R. P. 59 868 [1891]; A. P. 484 697.      <sup>2)</sup> J. pr. [1] 84, 181.

<sup>3)</sup> A. 162, 328.      <sup>4)</sup> D. R. P. 41 518 [1887]; A. P. 368 054, 379 150.

<sup>5)</sup> D. R. P. 46 438 [1888]; A. P. 401 634.

lieren von Alizarin eine lösliche und infolgedessen in der Wollfärberei nicht anwendbare Sulfonsäure entsteht, trachtete er danach, auch den Verwendungsbereich des Alizarinblaus, des nächst dem Rot wohl wichtigsten Alizarinfarbstoffes der damaligen Zeit, durch Darstellung einer wasserlöslichen, für Zwecke der Wollfärberei besonders geeigneten Sulfonsäure, zu erweitern. Während nun aber Alizarin ohne weiteres sulfiert werden kann, verursachte die Darstellung einer Sulfonsäure des Alizarinblaus nicht unüberwindliche Schwierigkeiten, weil, wie sich bald zeigte, die Wirkung der 2-prozentigen bzw. anhydrid-haltigen Schwefelsäure hier mit Vorliebe nicht in anderem Sinne verläuft.

Bei Verwendung schwachprozentiger rauchender Schwefelsäure<sup>1)</sup> entsteht aus dem Alizarinblau bei niedriger Temperatur zunächst ein leicht löslicher in Alizarinblau zerfallender und von Bohn »Alizarinblau-Schwefelsäure« genannter Schwefelsäure-ester, der durch Ausfällen in Wasser keine Schwierigkeiten isoliert und für Färbereizwecke verwendet werden kann. Erst wenn man die Reaktionstemperatur auf 120—130° steigert, bildet sich eine Sulfonsäure des Alizarinblaus, die, infolge ihrer schwerlöslichkeit in kaltem Wasser, leicht in reiner Form abscheidbar, färbereitechnisch ohne Bedeutung geblieben ist.

Bohn fand nun weiter, daß bei der Behandlung von Alizarinblau mit 2-prozentigem Oleum<sup>1)</sup> zunächst ein anderes Zwischenprodukt, ein Sulfonsäure-ester, gebildet wird, welcher im Gegensatz zu der in verdünntem Oleum entstehenden »Alizarinblau-Schwefelsäure« nicht mehr in Alizarinblau übergeführt werden kann, sondern nach dem Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Schwefelsäure von 66° Bé. und schwachem Erwärmen in einen neuen grünstichigeren Chrombeizen-Farbstoff, das Alizarinblaugrün, übergeht. Dieses kann durch Erhitzen mit Monohydrat bei 120—130° in Alizaringrün umgewandelt werden, welches, in Oleum zu einer Alizaringrün-sulfonsäure<sup>2)</sup> sulfierbar, mit Schwefelsäure von 66° Bé. bei 100° einen dritten Chrombeizen-Farbstoff, das Alizarinindigblau<sup>3)</sup>, liefert.

Diese drei Farbstoffe bedeuteten eine wertvolle Ergänzung und Bereicherung des damals noch nicht sehr reichhaltigen Sortiments der Chrombeizen-Farbstoffe. Noch wichtiger aber war, daß diese Beobachtungen als Ausgangspunkt einer großen Zahl erfolgreicher und fruchtbarer Arbeiten Bohns und anderer Forscher in der Folge die Grundlage für die ganze Chemie der Anthrachinon- bzw. Alizarin-Beizenfarbstoffe abgaben. Der Mitarbeit von Graebe<sup>3)</sup> sowie vor allem auch den späteren Untersuchungen von R. E. Schmidt und Gattermann<sup>4)</sup> verdanken wir im wesentlichen die Erkenntnis, daß durch das Schwefelsäure-anhydrid Hydroxylgruppen in den Kern eingeführt werden, sowie Aufklärung darüber, in welcher Weise dies geschieht. Das Alizarinblaugrün ist nämlich eine Oxy-alizarinblau-sulfonsäure, die in Monohydrat unter Abspaltung und Wiedereintritt der Sulfongruppe an anderer Stelle in das isomere Alizaringrün übergeht. Die beiden Farbstoffe sind also im wesentlichen Trioxy-anthrachinonchinolin-sulfonsäuren. Das Alizarin-indigblau endlich besteht in der Hauptsache aus Trioxy-alizarinblau, entstanden aus dem Alizaringrün unter Abspaltung der Sulfogruppe und Eintritt weiterer Hydroxylgruppen.

Schematisch dargestellt ergibt sich folgendes Bild der Reaktionsvorgänge:

<sup>1)</sup> D. R. P. 46 654 [1888]; A. P. 399 479, 399 480, 399 481, 401 633.

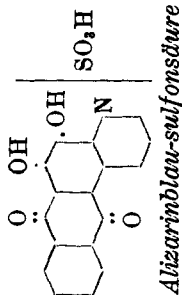
<sup>2)</sup> D. R. P. 47 252 [1888]; A. P. 399 482, 401 635.

<sup>3)</sup> B. 23, 3739 [1890]; A. 276, 21. <sup>4)</sup> J. pr. [2] 44, 103.

*„Alizarinblau-Schwefelsäure“*  
(Schwefelsäure-ester, der leicht  
wieder in Alizarinblau zerfällt)

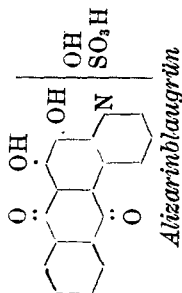
bei niedriger Temperatur

bei höherer Temperatur

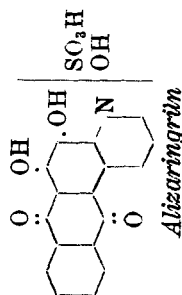


*„Zwischenprodukt“*  
(Sulfonsäure-ester, der kein  
Alizarinblau mehr gibt)

$\xrightarrow[\text{schwach erwärmt}]{\text{H}_2\text{SO}_4, 66^\circ \text{Bé.}}$

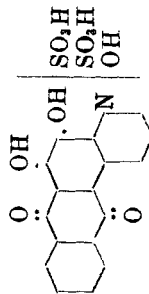
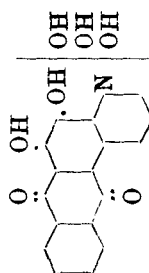


$\xrightarrow[120-130^\circ]{\text{Monohydrat}}$



$\xrightarrow[200^\circ]{\text{H}_2\text{SO}_4, 66^\circ \text{Bé.}}$

$\xrightarrow{\text{Oleum}}$



Ganz unabhängig von Bohn, der bei der Übertragung dieser Reaktion auf Alizarin auch schon Chinalizarin<sup>1)</sup> erhielt, zeigte dann aber beinahe gleichzeitig sein bedeutender Landsmann R. E. Schmidt von den Elberfelder Farbenfabriken anlässlich des Studiums der Sulfierung des Alizarins, daß ganz generell Oxy-anthrachinone, welche eine Hydroxylgruppe in 1-Stellung besitzen, und auch Anthrachinon selber mittels anhydrid-haltiger Schwefelsäure oder auch durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure in hydroxylreichere Verbindungen übergeführt werden können. Er stellte auf diese Weise aus Alizarin das wichtige Alizarinbordeaux (1.2.5.8-Tetraoxy-anthrachinon) sowie die Alizarincyanine (1.2.4.5.8-Pentaoxy- und 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon) dar, welche noch wertvollere Eigenschaften besaßen, als die Alizarinblau-Abkömmlinge.

Bohn, der die Tragweite dieser Reaktion sowie die hohe färberische Bedeutung der danach darstellbaren Produkte sofort erkannte, versuchte den Vorsprung des Konkurrenten wieder einzuholen. Es ist erstaunlich, welche Fülle von Beobachtungen, Erkenntnissen und wirtschaftlichen Erfolgen chemische Wissenschaft und Technik dem daraufhin anhebenden heißen Wettstreit der beiden Erfinder Bohn und Schmidt zu verdanken haben, welche ihre Kraft zwei verschiedenen, damals noch in scharfem Konkurrenzkampf stehenden Firmen geliehen hatten. Bohns Bemühungen waren von Erfolg gekrönt; denn bald konnte er zeigen, daß man die wertvollen blaufärbenden Polyoxy-anthrachinone, die von seiner Firma unter dem Namen Anthracenblau als wertvolle Chrombeizen-Farbstoffe in den Handel gebracht wurden, in noch einfacherer und vor allem wirtschaftlich befriedigenderer Weise aus den Nitrierungsprodukten des Anthrachinons, im wesentlichen dem 1.5-Dinitro-anthrachinon, auch wieder durch Behandlung mit anhydrid-haltiger Schwefelsäure, darstellen kann. Interessant ist, daß auch in diesem Falle, wie wir es nun schon zu wiederholten Malen feststellen konnten, eigentlich weder das von Bohn angewandte Verfahren als solches, noch die danach erhaltenen Produkte neu waren; denn vor Jahren schon hatte u. a. Lifschütz<sup>2)</sup> beim Erhitzen von Dinitro-anthrachinon mit konz. Schwefelsäure die Bildung wasser-unlöslicher, dunkelgefärbter Farbstoffe beobachtet, ebenso wie längst ein Patent<sup>3)</sup> der Österreichischen Alizarinfabriksgesellschaft Przibram & Co. zur Darstellung wasser-löslicher Farbstoffe aus Dinitro-anthrachinon durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure bekannt war, die so wenig praktische Bedeutung erlangt hatten, daß das Patent schon nach 1 Jahr fallen gelassen wurde. Erst Bohn zeigte<sup>4)</sup>, daß die nach dem Przibramschen Verfahren erhältlichen Farbstoff-sulfonsäuren unter der sulfogruppen-absplattendenden Wirkung von konz. Schwefelsäure bei hoher Temperatur in ein unlösliches Produkt, 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon, übergehen, welches als Anthracenblau WR weitestgehende Verwendung gefunden hat.

Die Bildung des Hexaoxy-anthrachinons bzw. dessen Sulfonsäure aus Dinitro-anthrachinon und Schwefelsäure-anhydrid verlief zunächst infolge der störenden Wirkung des von den Nitrogruppen herrührenden großen Überschusses an Sauerstoff technisch wenig befriedigend. Bohn steuerte diesem Übelstande mit Erfolg, indem er<sup>5)</sup> entweder nicht das Dinitro-

<sup>1)</sup> vergl. Graebe, B. 23, 3739 [1890].

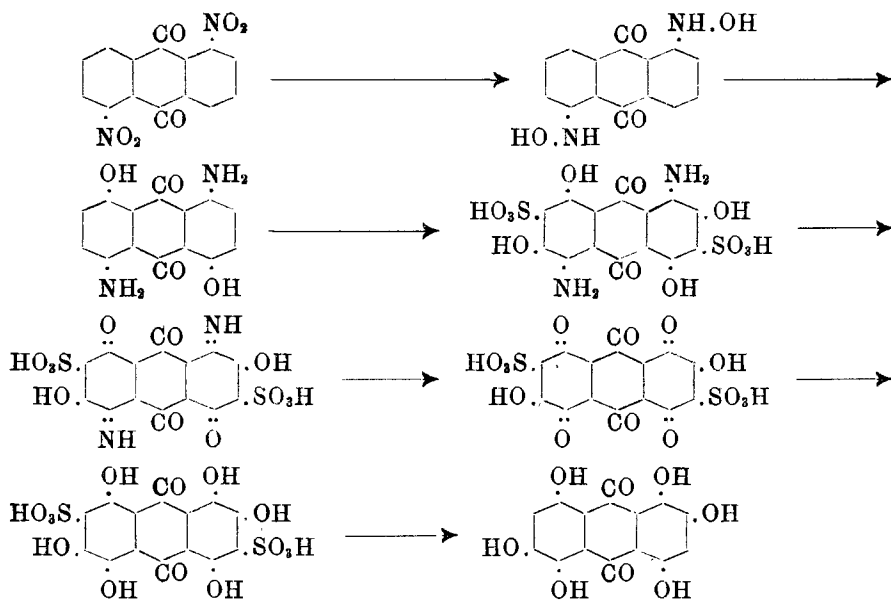
<sup>2)</sup> B. 17, 891 [1884]; Dissertat., Berlin 1885; A. P. 500 917. <sup>3)</sup> D. R. P. 6526 [1878].

<sup>4)</sup> D. R. P. 67 102 [1891]; A. P. 502 603. <sup>5)</sup> D. R. P. 76 262 [1892]; A. P. 502 603.



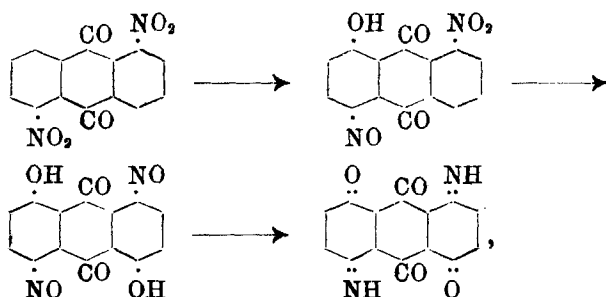
anthrachinon selber, sondern dessen partielle Reduktionsprodukte der Einwirkung von anhydrid-haltiger Schwefelsäure aussetzte, oder aber in besonders einfacher Weise durch Zusatz von reduzierendem Schwefel zur Schmelze des Dinitro-anthrachinons in der rauchenden Schwefelsäure in Anlehnung an die analog verlaufende Bildung des Naphthazarins aus 1.5-Dinitro-naphthalin. Die Reaktion führt glatt zur Bildung einer 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon-disulfonsäure, welche auf Grund ihrer besonderen Reinheit äußerst wertvolle färberische Eigenschaften besitzt. Sie zählt als Anthracenblau SWX auch heute noch zu den begehrtesten Vertretern dieser Farbstoffklasse. Durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure lassen sich daraus mit Leichtigkeit die Sulfogruppen abspalten.

Die günstige Wirkung des Schwefels in dieser Reaktion hat, wie aus D. R. P. 96197 (1892) hervorgeht, auch R. E. Schmidt, ebenfalls wieder unabhängig von Bohn, beobachtet, als er Dinitro-anthrachinon direkt der Einwirkung von Schwefelsesquioxid (aus Oleum und Schwefel) unterwarf und auf diese Weise zum Hexaoxy-anthrachinon gelangte. Er stellte fest, daß aus 1.5-Dinitro-anthrachinon mit Schwefelsesquioxid das gleiche 1.5-Diamino-4.8-dioxy-anthrachinon erhalten werden kann, welches auch aus 1.5-Dihydroxylamino-anthrachinon durch Umlagerung gebildet wird. Da dieses Diamino-dioxy-anthrachinon durch rauchende Schwefelsäure (unter gleichzeitiger Sulfurierung) zum Chinon-imid der Diamino-anthrachryson-disulfonsäure oxydiert wird, das beim Verdünnen mit Wasser die Imidgruppen leicht unter Zwischenbildung eines unbeständigen Dichinons gegen Hydroxylgruppen austauscht, so ergab sich für die ganze Reaktion logischer Weise der nachfolgende Mechanismus:

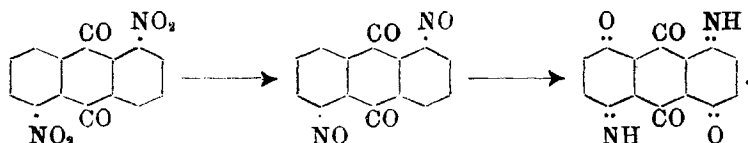


Ob dieses Schema den tatsächlichen Verhältnissen ganz gerecht wird, oder ob nicht eventuell nebenher — analog dem weiter unten noch zu behandelnden Reaktionsverlauf bei der Bildung des Naphthazarins aus 1.5-bzw. 1.8-Dinitro-naphthalin — aus dem 1.5-Dinitro-anthrachinon unter der

Einwirkung von Schwefelsäure zunächst eine Umlagerung in Nitro-nitroso-oxy-anthrachinon oder auch Dinitroso-dioxy-anthrachinon stattfindet, die durch Reduktion in die entsprechenden Chinon-imide bzw. Amino-oxy-anthrachinone übergehen müßten,



ist noch nicht mit positiver Sicherheit entschieden, zumal es auch nach Beobachtungen von Kopetschni und Sieber<sup>1)</sup> aus neuester Zeit nicht ausgeschlossen ist, daß zuerst einfache Nitrosoverbindungen gebildet werden, die sich ebenfalls glatt in Chinon-imide umlagern:



R. E. Schmidt zeigte endlich noch, daß man aus Dinitro-anthrachinon auch mit konz. anstatt rauchender Schwefelsäure in überraschend glattem Reaktionsverlauf Hexaoxy-anthrachinon darstellen kann, sofern man dem Reaktionsgemisch Borsäure zusetzt. Es entstehen hierbei wasserlösliche Borsäure-ester der Oxy-anthrachinone, welche bei den in diesem Falle erforderlichen hohen Temperaturen gegen konz. Schwefelsäure viel beständiger sind als die Oxy-anthrachinone selber. Diese wertvolle Beobachtung gestattete nun die ganz generelle Anwendung der Bohn-Schmidtschen Methode zur Einführung von Hydroxylgruppen in das Anthrachinon-Molekül, wie sie nicht nur in der technischen Darstellung der wichtigen Anthracenblau- und Cyanin-Farbstoffe, sondern auch in der großen Zahl lediglich theoretisches Interesse beanspruchender Oxyverbindungen des Anthrachinons und seiner Derivate ihren Ausdruck findet<sup>2)</sup>.

Einen weiten Raum im Arbeitsgebiete von Bohn beanspruchte in der Folge die Bearbeitung des Dinitro-naphthalins. Wie wir schon gesehen

<sup>1)</sup> Sieber, Dissertat. 1922.

<sup>2)</sup> Durch die gleichzeitige Verwendung von Borsäure und Schwefel gelang es Max H. Isler (D. R. P. 109 613 [1897], 121 315 [1898]), dank der die Reaktion »mildernden« Wirkung der Borsäure, außer dem Hexaoxy-anthrachinon bzw. dessen Disulfonsäure einzelne Zwischenglieder der Reaktion, wie die 1.5-Diamino-4.8-dioxy- und 2.4.6.8-Tetraoxy-anthrachinon-disulfonsäure, welche als Anthracenblau WGG große Bedeutung erlangt haben, in technisch befriedigender Weise festzuhalten. Wertvolle Produkte, welche sich durch besonders gute Walkechtheit auszeichnen, stellte auch O. Bally (D. R. P. 119 959 [1899]) durch Aminierung der Anthracenblau-Farbstoffe mittels Ammoniaks in Gegenwart von Alkali dar (Anthracenblau WG neu).

haben, hatte das Naphthazarin, das aus 1.5-Dinitro-naphthalin mittels Schwefelsesquioxids dargestellt wurde, größte Bedeutung erlangt. Ein empfindlicher Übelstand bei der Erzeugung des begehrten Farbstoffes lag aber darin, daß es nicht möglich war, das als Ausgangsmaterial praktisch bisher allein in Betracht kommende 1.5-Dinitro-naphthalin in wirtschaftlich befriedigender Weise herzustellen. Bei der an sich glatt verlaufenden Nitrierung des Naphthalins entstehen nämlich neben nur 40%, 1.5-Dinitro-naphthalin 60% des 1.8-Isomeren, das, vorerst wertlos, lediglich eine enorme kalkulatorische Belastung des Naphthazarins bedeutete. Es ergab sich somit für den technischen Chemiker die ungemein wichtige Aufgabe, nach Verwendungsmöglichkeiten für dieses Hauptprodukt der Nitrierung des Naphthalins zu suchen. Diese Aufgabe wurde von Bohn nach zwei verschiedenen Richtungen glänzend gelöst. Zunächst machte er die Beobachtung, daß aus 1.8-Dinitro-naphthalin unter der Einwirkung von wäßrigem Schwefelalkali<sup>1)</sup> ein Körper entsteht, der wesentlich verschieden ist von dem auf Wolle violett ziehenden Farbstoff, den Troost<sup>2)</sup> unter bestimmten Bedingungen aus den beiden gleichen Komponenten erhalten hatte. Das neue Produkt, das unter dem Namen Echtschwarz B und BS bekannt geworden ist, hatte die Eigenschaft, die vegetabilische Faser direkt aus soda- oder schwefelalkalischem Bade<sup>3)</sup> echt schwarz anzufärben, eine Eigenschaft, die später bei den Schwefelfarbstoffen, denen es zuzuzählen ist, allgemein geläufig wurde.

An dieser Beobachtung und ihrer Nutzanwendung erkennen wir wieder den Scharfblick Bohns und sein Geschick, die im Bereiche der praktischen Farbstoffanwendung liegenden Hilfsmittel und Verwendungsmöglichkeiten folgerichtig auszunützen, und wenn wir ihn auch nicht direkt als den Erfinder der Schwefelfarbstoffe bezeichnen können — ein Ruhm, der Croissant de Bretonnière und speziell Vidal nicht genommen werden soll —, so ist doch nicht zu bestreiten, daß Bohn schon vor Vidal durch Behandlung des 1.8-Dinitro-naphthalins mit Schwefelnatrium einen schwefelhaltigen Farbstoff erzeugt und für dieses Produkt<sup>4)</sup> erstmals die für die Schwefelfarbstoffe allein in Betracht kommende Methode des Färbens in schwefelalkalischem Bade angegeben hat.

Auch durch Einwirkung von Traubenzucker in alkalischer Lösung auf 1.8-Dinitro-naphthalin<sup>5)</sup> wurde ein echter schwarzer Farbstoff erhalten, dessen glatte Bildungsweise die direkte Erzeugung auf der Faser aus den Komponenten durch Färbung oder Druck ermöglichte. Wird die Einwirkung des alkalischen Reduktionsmittels in Anwesenheit von Sulfiten vorgenommen<sup>6)</sup>, so entsteht ein blauer Farbstoff, Druckblau für Wolle, während aus einem Gemisch von 1.5- und 1.8-Dinitro-naphthalin<sup>7)</sup> unter diesen Bedingungen das Druckschwarz für Wolle gebildet wird. Aus diesen beiden Druckfarbstoffen endlich sind durch Erhitzen mit Schwefelalkali<sup>8)</sup> noch weitere Schwefelfarbstoffe erzeugt worden, die als Kryogenblau G und R allerdings nur vorübergehende Bedeutung erlangt haben.

1) D. P. R. 84 989 [1893] und 88 847 [1894]; A. P. 545 336, 545 337, 546 576.

2) C. 1861, Nr. 62, 989; L'Institut I. Sect. 29, 237. 3) D. R. P. 85 328 [1893].

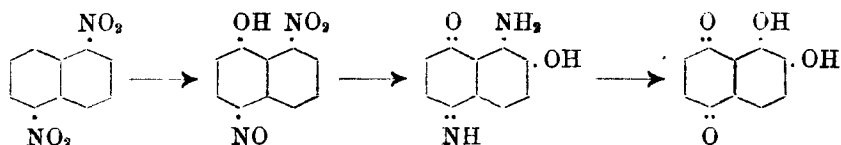
4) Die Färbungen erwiesen sich leider als veränderlich — sie waren nicht »lagerecht« —, so daß der Farbstoff nach kurzer Zeit wieder vom Markte verschwand.

5) D. R. P. 79 208 [1893]. 6) D. R. P. 88 236 [1895], 92 471 [1896]; A. P. 609 327.

7) D. R. P. 92 472 [1896]; A. P. 609 327. 8) D. R. P. 103 987 [1898]; A. P. 632 170.

Damit war aber die Verwendungsfähigkeit des 1,8-Dinitro-naphthalins noch keineswegs erschöpft. Wirtschaftlich wie chemisch viel bedeutungsvoller wurde die Beobachtung, daß es ebenfalls leicht in Naphthazarin übergeführt werden kann. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure von geringerer Konzentration, als sie bei der 1,5-Verbindung angewendet wird, entsteht nämlich bei Zusatz gewisser organischer oder anorganischer, reduzierend wirkender Substanzen, z. B. aromatischer Amine oder Metalle, wie Zinn und Eisen<sup>1)</sup> ein Zwischenprodukt, welches durch Kochen mit verd. Säure leicht in Naphthazarin übergeht. Führt man die Reaktion mit Schwefelwasserstoff<sup>2)</sup> als Reduktionsmittel bei Gegenwart von Borsäure aus, so läßt sich nach Beobachtungen von M. Kunz unter bestimmten Konzentrationsbedingungen ein Zwischenprodukt gewinnen, das die Isolierung des Farbstoffes in einem, in direktem Verfahren bisher nicht erreichbaren Reineitsgrade gestattet. Diese Reaktion bedeutete einen großen technischen Fortschritt; denn infolge der hierdurch ermöglichten Verwertung der beiden isomeren Dinitro-naphthaline konnte das Alizarinschwarz um weniger als die Hälfte des bisherigen Preises hergestellt werden.

Durch den großen wirtschaftlichen Erfolg des Alizarinschwarz wurde schon naturgemäß zu einer intensiven wissenschaftlichen Bearbeitung des Naphthazarins und seiner Bildungsvorgänge angeregt. Unterstützt von Graebe, welcher die bei der Behandlung von 1,5- und 1,8-Dinitro-naphthalin mit rauchender Schwefelsäure<sup>3)</sup> zunächst entstehenden gelben 8,4- und 1,4-Nitro-nitroso-naphthole<sup>4)</sup> hatte isolieren können, wurde festgestellt, daß diese unter der Einwirkung der bei der Naphthazarin-Darstellung angewandten Reduktionsmittel zu Amino-oxy-naphthochinon-imiden (»Zwischenprodukte«) reduziert werden, welche beim Kochen mit verd. Säuren unter Ammoniak-Abspaltung in Naphthazarin übergehen:



Das blaue 1-Amino-2-oxy-naphthochinon-imid-5 (aus 1,5-Dinitro-naphthalin) liefert durch weitere Reduktion<sup>5)</sup> 1,5-Diamino-2,8-dioxy-naphthalin (IV). Aus diesem kann es durch Oxydation mit Luft in alkalischer Lösung<sup>6)</sup> in besonders reiner Form wiedergewonnen werden. Durch Oxydation in saurer Lösung<sup>7)</sup> geht es in einen grünstichiger als Naphthazarin ähnelnden schwarzen Farbstoff über, aus dem beim Erhitzen mit Mineral-säuren Naphthazarin, beim Kochen mit organischen Säuren das Amino-oxy-naphthochinon-imid zurückgebildet wird<sup>8)</sup>.

Es häufen sich nun die auf diesem Gebiete gemachten Beobachtungen mit aromatischen Aminen liefert nämlich das reine 1-Amino-2-oxy-naphthochinon-imid-5 Arylidverbindungen, die in Form ihrer leicht darstellbaren Sulfonsäuren<sup>9)</sup> grüne Wollfarbstoffe sind; rauchende Schwefelsäure

<sup>1)</sup> D. R. P. 76 922 [1893].      <sup>2)</sup> D. I. P. 114 264 [1899]; A. P. 661 438.

<sup>3)</sup> D. R. P. 90 414 [1895], 91 391 [1896].      <sup>4)</sup> Graebe, A. 335, 139.

<sup>5)</sup> D. R. P. 101 371 [1898]; A. P. 631 614.      <sup>6)</sup> D. R. P. 108 551 [1899].

<sup>7)</sup> D. R. P. 101 372 [1898]; A. P. 633 959.      <sup>8)</sup> D. R. P. 108 552 [1899].

<sup>9)</sup> D. R. P. 118 078 [1899]; A. P. 647 373.

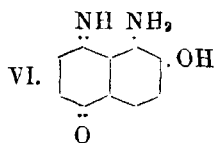
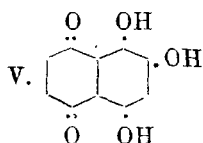
führte das oben erwähnte 1.5-Diamino-2.8-dioxy-naphthalin in eine ungebeizte Wolle lebhaft blau färbende Sulfonsäure<sup>1)</sup> über, welche ihrerseits durch Behandlung mit Mineralsäuren<sup>2)</sup> in eine mit Chrombeizen schwarz färbende Naphthazarin-sulfonsäure, durch Erhitzen mit Anilin und Anilinsalzen und darauffolgendes Sulfieren in einen grünen<sup>3)</sup>, durch Kochen mit Anilin-Salzen in wäßriger Lösung<sup>4)</sup> in einen blauen Farbstoff umgewandelt werden kann.

Naphthazarin gab überraschender Weise sogar in Anwesenheit von Wasser mit aromatischen Aminen, speziell bei Zusatz von Borsäure, schon unterhalb 50° Oxy-naphthochinon-arylide<sup>5)</sup>, deren Sulfonsäuren, auf Woll nachchromiert, bläulichere Schwarznuancen ergeben als das Naphthazarin selbst. Noch überraschender war die Beobachtung, daß solche Sulfonsäuren direkt schon gebildet werden, wenn man die Natriumsalze von Arylamin-sulfonsäuren in wäßriger Lösung in Anwesenheit von Borsäure bei gewöhnlicher Temperatur auf Naphthazarin einwirken läßt<sup>6)</sup>.

Wie das Naphthazarin, so geben auch seine Kondensationsprodukte mit aromatischen Aminen wasserlösliche Bisulfitverbindungen<sup>7)</sup>, von denen das Anilinderivat als Alizarinschwarz SRA praktische Bedeutung erlangt hat.

Durch Einwirkung von Reduktionsmitteln auf Naphthazarin konnte das 1.2.5.8-Tetraoxy-naphthalin dargestellt werden<sup>8)</sup>, das, trotzdem es selbst kein Farbstoff ist, große Affinität zur ungebeizten Wollfaser besitzt und nachchromiert<sup>9)</sup>, auf dieser ausgiebige Schwarzfärbungen von vorzüglicher Echtheit erzeugt<sup>10)</sup>.

Durch Oxydation des Naphthazarins in heißer alkalischer Lösung mit Luft<sup>11)</sup> wurde in eleganter Weise 1.2.4-Trioxo-naphthochinon (Naph-



thiopurpurin) (V) erhalten, das in Form seiner Bisulfitverbindung als Druckschwarz unter dem Namen Naphthomelan beschränkte praktische Verwendung fand.

Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff in konz. Schwefelsäure unter Bedingungen, die beim 1.8-Dinitro-naphthalin zu Naphthazarin führen, wurde aus 1.5-Dinitro-naphthalin noch ein auf ungebeizte Wolle blau ziehender Farbstoff gewonnen<sup>12)</sup>. Aus dem in Wasser rot löslichen 1-Amino-2-oxy-naphthochinon-imid-8 (VI), das bei der Erzeugung von Naphthazarin aus 1.8-Dinitro-naphthalin als Zwischenprodukt erhalten wird, stellte Bohr endlich noch durch Behandlung mit Natriumthiosulfat<sup>13)</sup> einen weiteren

<sup>1)</sup> D. R. P. 106 029 [1898]; A. P. 627 896.

<sup>2)</sup> D. R. P. 108 414 [1898]; A. P. 646 796.

<sup>3)</sup> D. R. P. 101 525 [1896]; A. P. 631 613.

<sup>4)</sup> D. R. P. 101 152 [1897]; A. P. 631 613.

<sup>5)</sup> D. R. P. 138 092 [1900]; A. P. 681 613.

<sup>6)</sup> D. P. R. 106 033 [1898]; A. P. 646 795.

<sup>7)</sup> D. R. P. 108 415 [1898]; A. P. 669 894.

<sup>8)</sup> D. R. P. 157 684 [1904]; A. P. 787 824.

<sup>9)</sup> D. R. P. 129 074 [1900].

<sup>10)</sup> Dieses Produkt verursacht auf der Haut so schwere Ätzwirkungen, daß schon aus diesem Grunde eine Verwendung in der Färberei nicht in Betracht kam.

<sup>11)</sup> D. R. P. 167 641 [1905]; A. P. 806 053.

<sup>12)</sup> D. R. P. 134 705 [1900]; A. P. 667 486.

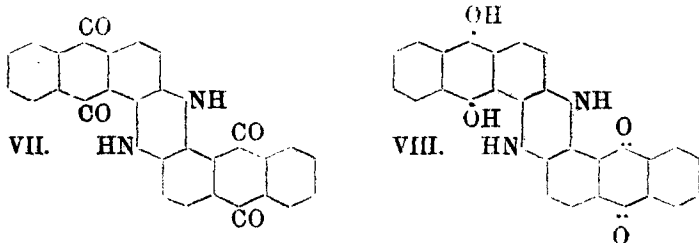
<sup>13)</sup> D. R. P. 147 945 [1902]; A. P. 756 571.

schwarzen Chrombeizen-Farbstoff dar, der sich als speziell für Vigoureux-druck<sup>1)</sup> geeignet erwies.

Wir sehen nun René Bohn ein ganz anderes Gebiet betreten! Auf der Suche nach einem »Anthracen-indigo«, dessen Synthese er unter anderem aus 2-Amino-anthrachinon und Chlor-essigsäure zu verwirklichen trachtete, erhielt er im Jahre 1901 durch Verschmelzen von 2-Amino-anthrachinon mit kaustischem Kali das Indanthren<sup>2)</sup>.

Damit war die Chemie der neuen Klasse der vom Anthracen sich ableitenden Küpenfarbstoffe begonnen und der Sonderstellung des Indigos als des einzigen bekannten Küpenfarbstoffes ein Ende bereitet<sup>3)</sup>.

Wenn heute zahllose Küpenfarbstoffe in allen Nuancen und einer Widerstandsfähigkeit bekannt sind, die meist sogar die Lebensdauer der damit gefärbten Textilprodukte überdauert, so ist dies einzig der Auffindung des Indanthrens zu danken. Während Liebermann etwa 20 Jahre früher beim Verschmelzen von  $\beta$ -Amino-anthrachinon mit Kalihydrat nur die Bildung von Alizarin beobachtet hatte<sup>4)</sup>, konnte Bohn feststellen, daß daneben in erster Linie unter Zusammentritt zweier Amino-anthrachinon-Moleküle das alkali-lösliche blaue Reduktionsprodukt des neuen Farbstoffes entsteht, der von ihm als 1.2.2'.1'-Anthrachinon-*N,N'*-dihydroazin (VII) erkannt und im Hinblick auf seine Farbe und Anwendungsweise Indanthren genannt



wurde. Der neue Körper, der infolge seiner Unlöslichkeit in Alkalien und Säuren keine Affinität zur Faser zu haben schien, besitzt die Eigenschaft, mit alkalischen Reduktionsmitteln, wie Hydrosulfit, eine blaue Lösung, Küpe, zu bilden, aus welcher Baumwolle in hervorragend echten, blauen Tönen angefärbt wird<sup>5)</sup>. Die blaue Küpe ist die Lösung des Alkalisalzes des *N,N'*-Dihydro-1.2.2'.1'-anthrachinon-anthrahydrochinon-azins (VIII), das, wie wir gesehen haben, in der Kalischmelze des 2-Amino-anthrachinons zunächst entsteht. Durch wirksamere Reduktion des Indanthrens bei höherer

<sup>1)</sup> Druck auf »Kammzug« (gekämmte lose Wolle).

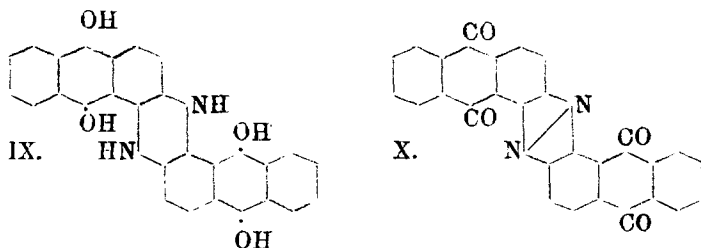
<sup>2)</sup> D. R. P. 129 845 [1901]; A. P. 682 523.

<sup>3)</sup> Bohn war nicht der erste, denn das Ziel vor Augen schwebte, dem Indigo, dessen kurz zuvor geglückte technische Synthese damals noch Ereignis des Tages war, Ähnliches an die Seite zu stellen. 1878 schon hatte Horace Köchlin (Bull. Soc. Ind. Mülhausen 48, 667) auf die Eigenschaft des Alizarinblaus, sich »nach der Art des Indigos« auf der Faser fixieren zu lassen, aufmerksam gemacht, und wenige Jahre später wurde vom gleichen Autor (l. c. 1911, 10, 52, 532) auf die küpenfärbenden Eigenschaften der von ihm und O. N. Witt (D. R. P. 15 915) entdeckten Indophenole hingewiesen; ein Erfolg ist jedoch allen diesen Bestrebungen versagt geblieben; vergl. hierzu auch D. R. P. 83 068 [1894] (Höchst), in dem empfohlen wurde, zwecks Erzeugung von Schwarznuancen das alkali- und säure-unlösliche Einwirkungsprodukt von Ammoniak auf Anthrachryson aus der alkalischen Küpe auszufärben.

<sup>4)</sup> A. 212, 63 [1882].

<sup>5)</sup> D. R. P. 139 834 [1901]; A. P. 746 784.

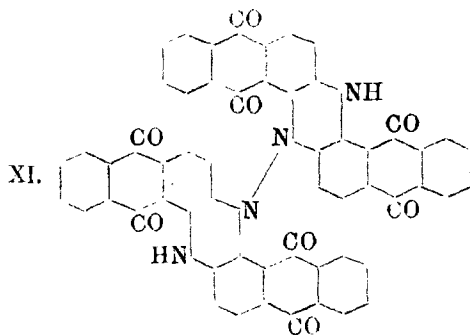
Temperatur oder unter Zusatz von Zinkstaub entsteht das braun küpende *N,N'*-Dihydro-anthrahydrochinon-azin (IX). Beide Reduktionsprodukte gehen



an der Luft wieder in den Farbstoff, das *N,N'*-Dihydro-anthrachinon-azin, über. Durch Oxydation läßt sich dieses leicht in das um zwei Wasserstoffatome ärmere 1,2,2',1'-Anthrachinon-azin (X) überführen, welches das auffallende Bestreben zeigt, sich wieder in den Farbstoff, die beständige Dihydrostufe, zurückzuverwandeln.

Bald zeigte sich, daß die Reduktion des Indanthrens mittels Hydro-sulfits in alkalischer Lösung infolge der leichten Krystallisationsfähigkeit des unter bestimmten Konzentrationsverhältnissen ziemlich schwer löslichen, blauen Küpensalzes eine vorzügliche Methode anhand gibt, das Dihydro-anthrachinon-azin in reiner Form — Indanthrenblau RS des Handels — von einem in der Schmelze mitentstehenden, weniger wertvollen, braun küpenden, blauen Farbstoff B<sub>a</sub> zu trennen<sup>1)</sup>, dessen Konstitution bis heute noch nicht mit Sicherheit aufgeklärt ist. Durch Mitverwendung von Oxydations- und Reduktionsmitteln<sup>2)</sup> bei der Farbstoffschmelze kann die Reaktion so geleitet werden, daß je nach Wunsch vorzugsweise das Indanthren selbst oder dieser Farbstoff B entsteht.

Das Indanthren zeichnet sich, wie erwähnt, neben seiner leuchtend blauen Nuance durch Echtheitseigenschaften aus, die bis dahin in solcher Vollkommenheit noch bei keinem Farbstoff angetroffen worden sind. Lediglich die Widerstandsfähigkeit seiner Färbungen gegen Chlor, unter dessen Einwirkung eine Oxydation zu dem allerdings leicht wieder zu Blau reduzierbaren grünen Azhydrin (XI) stattfindet, ließ etwas zu wünschen übrig.



<sup>1)</sup> D. R. P. 129 848 [1901], 135 407 [1901]; A. P. 682 523, 724 789.

<sup>2)</sup> D. R. P. 135 408 [1901].

Durch Behandlung mit Halogen<sup>1)</sup> oder anderen chlorierend wirkenden Mitteln, wie Sulfurylchlorid<sup>2)</sup> oder Antimonpentachlorid<sup>3)</sup>, gelang es dann aber, Derivate herzustellen, deren Färbungen, vermutlich dank der durch den Eintritt von Halogen verursachten Erhöhung der Haftfestigkeit der Imid-Wasserstoffe, gegen Chlor viel weniger empfindlich sind als die Muttersubstanz. So entstanden die Farbstoffe Indanthrenblau GC (Dibrom-indanthren), Indanthrenblau GCD (Monochlor-indanthren), Indanthrenblau BC (Trichlor-indanthren). Es verdient in diesem Zusammenhang bezüglich der Widerstandsfähigkeit des Indanthrens gegen chemische Agenzien als Kuriosum besonders erwähnt zu werden, daß das Indanthrenblau GCD genannte, Chlor-indanthren durch Einwirkung von Königswasser auf Indanthren bei 50° dargestellt werden kann, ohne daß das Indanthren-Molekül weiter angegriffen wird.

Durch vorsichtiges Verschmelzen von 2-Amino-anthrachinon-3-sulfonsäure mit Kali<sup>4)</sup>, sowie durch Sulfieren von Indanthren bei Gegenwart von Borsäure<sup>5)</sup> erhält man Sulfonsäuren, von denen die Monosulfonsäure unter dem Namen Indanthrenblau WB als blauer Wollfarbstoff in den Handel kommt. Überraschend ist, daß im Gegensatz zum Indigocarmin (Indigo-sulfonsäure) die Echtheitseigenschaften dieser Sulfonsäure denen der unsulfierten Base nicht nachstehen<sup>6)</sup>.

Gleichzeitig mit der Entdeckung des Indanthrens machte Bohn die weitere wichtige Beobachtung, daß  $\beta$ -Amino-anthrachinon in der Kalischmelze oberhalb 270°<sup>7)</sup> einen gelben, ebenfalls in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslichen Körper, das Flavanthren, liefert, das in alkalischem Hydrosulfit mit tiefblauer Farbe in Lösung geht. Aus dieser wird Baumwolle in blauen Tönen angefärbt<sup>8)</sup>, die beim Waschen und Verhängen in ein leuchtendes, echtes Gelb übergehen, das sich als Indanthrengelb G in Verbraucherkreisen großer Beliebtheit erfreut.

Der Beobachtung von Kunz<sup>9)</sup>, daß beide Farbstoffe, Indanthren und Flavanthren, auch bei der Einwirkung von sauren Oxydationsmitteln auf  $\beta$ -Amino-anthrachinon entstehen, folgte bald die weitere Entdeckung Bohns, daß man den gelben Farbstoff ebenfalls mittels Aluminiumchlorids<sup>10)</sup> oder durch Kochen von  $\beta$ -Amino-anthrachinon mit Antimonpentachlorid in Nitro-benzol<sup>11)</sup> in technisch befriedigender Weise erzeugen kann.

Die Konstitution (XII) des Flavanthrens, das im Gegensatz zum Indanthren nur zwei Ketogruppen enthält, ist durch die aufklärende Synthese

<sup>1)</sup> D. R. P. 138 167 [1902]; A. P. 739 579 (gemeinsam mit H. Wolff) und 155 415 [1903]; A. P. 753 659.

<sup>2)</sup> D. R. P. 157 449 [1904] (Kunz). <sup>3)</sup> D. R. P. 168 042 [1905]; A. P. 844 914.

<sup>4)</sup> D. R. P. 129 846 [1901]; A. P. 692 762.

<sup>5)</sup> D. R. P. 129 847 [1901], 216 891 [1908]; A. P. 692 762, 948 204.

<sup>6)</sup> Ein grünstichiger färbendes Produkt Indanthrenblau 3G (vermutlich Dioxo-indanthren) bildet sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure und Borsäure auf Indanthren bzw. durch Abspaltung der Sulfogruppe aus Indanthren-monosulfonsäure mittels verd. Schwefelsäure (D. R. P. 227 790 [1909]; A. P. 970 878). Durch Kochen mit einer alkalischen Lösung von Traubenzucker (D. R. P. 210 223 [1908]; A. P. 1 055 701) wurde das Indanthren endlich auch noch in die Form so feiner Verteilung gebracht, daß es (Indanthrenblau 2GS) als Pigmentfarbstoff in der Lackfarben-Industrie, der Papierfärberei und für graphische Zwecke ausgedehnte Verwendung finden konnte.

<sup>7)</sup> D. R. P. 133 686 [1901]; A. P. 739 145.

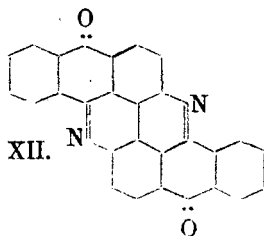
<sup>8)</sup> D. R. P. 139 634, 139 835 [1901].

<sup>9)</sup> D. R. P. 139 633, 141 355, 142 963 [1901].

<sup>10)</sup> D. R. P. 136 015 [1901]; A. P. 739 145.

<sup>11)</sup> D. R. P. 138 119 [1902].





von Scholl<sup>1)</sup> ermittelt worden, der sich seiner Aufgabe, im Einvernehmen mit Bohn das Gebiet dieser beiden neuen Farbstoffe wissenschaftlich zu bearbeiten, in sehr geschickter Weise entledigt hat<sup>2)</sup>.

Wissenschaftlich interessant ist noch Bohns Beobachtung, daß bei der Oxydation von 2-Amino-anthrachinon-3-sulfonsäure mit sauren Oxydationsmitteln<sup>3)</sup> ein wahrscheinlich als Flavanthren-sulfonsäure anzusprechendes Produkt entsteht, welches die Faser aus violettblauer Küpe in roten Tönen anfärbt; technischen Wert endlich besitzen die in enger Analogie zu den ursprünglichen Reaktionen entstandenen Verfahren zur Darstellung des Indanthrengrau B<sup>4)</sup> und Indanthrenmarron R<sup>5)</sup> aus 1.5- und 1.8-Diamino-anthrachinon bzw. deren Formaldehyd-Verbindungen durch Verschmelzen mit kaustischem Kali.

Die Kúp- und Färbvorschriften, welche beim Indigo benützt werden, konnten nicht ohne weiteres auf die Farbstoffe der Indanthrenklasse übertragen werden, sondern bedurften bezüglich Temperatur und Konzentration der Flotte, sowie der Art des Umziehens des Färbgutes eingehender Bearbeitung. Erst durch die Arbeiten Bohns wurden für diese ersten Vertreter einer bisher unbekannten Körperklasse Anwendungsmethoden für Färbung und Druck geschaffen<sup>6)</sup>, welche im wesentlichen auch für die unübersehbare Zahl von Kúpenfarbstoffen der Anthracen-Reihe Geltung behalten haben, die seither auf dem Farbstoffmarkte erschienen sind.

Speziell sei erwähnt, daß es Bohn auch noch gelang, einen den Kúpenfarbstoffen ziemlich allgemein anhaftenden Übelstand, beim Bäuhen infolge der reduzierenden Wirkung der Schlichte<sup>7)</sup> im alkalischen Bade leicht in das Gewebe auszulaufen, dadurch zu beheben, daß er der Bäuçflotte besonders leicht reduzierbare organische Substanzen, wie Anthrachinon-sul-

<sup>1)</sup> B. 40, 1691 [1907].

<sup>2)</sup> B. 36, 3410—3445 [1903]; B. 40, 320, 326, 390, 395, 924, 933, 1691 [1907]; B. 41, 2304, 2534 [1908]; B. 43, 340 [1910]; B. 44, 1727 [1911]; M. 32, 1035, 1043.

<sup>3)</sup> D. R. P. 211 383 [1908].

<sup>4)</sup> D. R. P. 157 685 [1904]; A. P. 767 259.

<sup>5)</sup> D. R. P. 160 814 [1904]; A. P. 791 869.

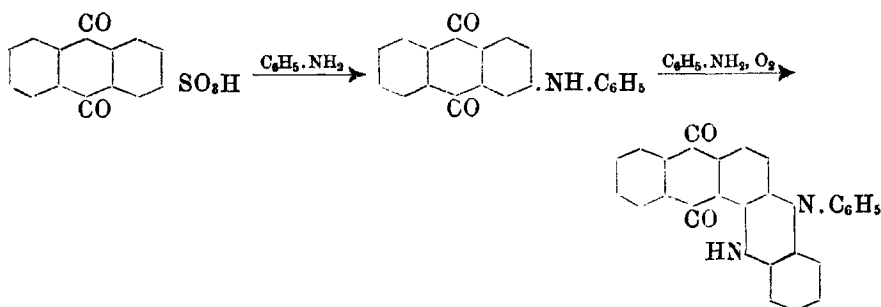
<sup>6)</sup> D. R. P. 139 834 [1901]; A. P. 746 784; D. R. P. 139 835, 140 573, 132 402 [1901]; A. P. 772 237 (gemeinsam mit dem Mülhauser Koloristen Paul Jeanmaire).

<sup>7)</sup> Bekanntlich muß man Buntgewebe, welche aus gefärbtem und ungebleichtem Rohbaumwollgarn hergestellt werden, zur Erzeugung von rein weißen Effekten einem gründlichen Bleichprozeß unterziehen. Dies geschieht durch Bäuhen, d. h. Kochen in alkalischem Bade und nachfolgende Chlor-Behandlung, der die echten Farbstoffe sowieso widerstehen sollen. Dem Bäuçprozeß halten die wenigsten Kúpenfarbstoffe stand, weil die in der Baumwollfaser enthaltenen Pektinstoffe sowohl wie die dem Rohgarn zwecks Erhöhung der Geschmeidigkeit vor dem Verweben zugesetzte Schlichte (Stärke, Dextrin usw.) sie in der alkalischen Kochbrühe zu den löslichen Hydroverbindungen reduzieren (verkúpen), welche dann in die benachbarten Gewebeteile »ausbluten«.

fonsäuren, Nitro-benzol-sulfonsäuren usw.<sup>1)</sup>, zusetzte, von denen die letztgenannte unter der Markenbezeichnung »Ludigol« im Handel ist.

Das Interesse und praktische Verständnis, das Bohn speziell dem Zeugdruck entgegenbrachte, zeigte sich noch in einer Reihe weiterer Arbeiten. Im Jahre 1906 hatte er festgestellt<sup>2)</sup>, daß aus Hexaoxy-anthrachinon in alkalischer Lösung mit Formaldehyd ein für Färbe- und Druckzwecke nicht in Betracht kommendes unlösliches Produkt entsteht, während bei Zusatz von Sulfiten zur Reaktion eine wertvolle lösliche Verbindung anfällt, die sich auszeichnet für den Baumwolldruck mit Chrombeizen eignet. Praktisch bedeutsamer wurde aber eine andere Beobachtung, deren Bearbeitung gemeinsam mit Paul Nawiaszky und C. Immerheiser durchgeführt worden ist. Nachdem nämlich festgestellt worden war, daß die Chinizarin-sulfonsäuren zusammen mit Chromacetat<sup>3)</sup> sich zur Erzeugung brauchbarer Drucke verwenden lassen, wurden durch direkte Einwirkung von Chromsalzen auf Oxy-anthrachinon-sulfonsäuren<sup>4)</sup> sowie auf ebenfalls Hydroxyl- und Sulfogruppen enthaltende chromierbare Azofarbstoffe<sup>5)</sup> Komplexsalze erhalten, welche — verschieden von den bei der Verwendung von Chromoxyd entstehenden Verbindungen — neben ihrer hervorragenden Eignung für die Farblack-Bereitung<sup>6)</sup>, die wertvolle Eigenschaft besitzen, sich im Zeugdruck in einfachster Weise schon durch kurzes Dämpfen<sup>7)</sup> oder Alkalipassage<sup>8)</sup> fixieren zu lassen. Diese Verbindungen, welche — eine ganze Farbenreihe umfassend — unter dem Namen Erganon- und Ergonfarben auf den Markt gekommen sind, erfreuen sich dank ihrer leichten Anwendbarkeit und guten Eigenschaften einer von Jahr zu Jahr wachsenden Beliebtheit.

An die Darstellung von Indanthren endlich erinnert noch die originelle Gewinnung des interessanten, ebenfalls blauen *N*-Phenyl-anthrachinon-benzo-*N,N'*-dihydro-azins<sup>9)</sup> aus Anthrachinon-2-sulfonsäure durch Erhitzen mit Anilin und Kali in Gegenwart von Luft:



Als Küpenfarbstoff kommt diese Farbbase nicht in Betracht; hingegen läßt sie sich leicht sulfieren<sup>10)</sup> und bildet in Form ihrer Sulfonsäure einen

<sup>1)</sup> D. R. P. 205 813 [1908]; A. P. 1 095 793, 1 156 048.

<sup>2)</sup> D. R. P. 192 484 [1906]; A. P. 868 399. <sup>3)</sup> D. R. P. 258 293 [1912]; A. P. 1 066 987.

<sup>4)</sup> D. R. P. 280 505, 282 647 [1912]; A. P. 1 090 123.

<sup>5)</sup> D. R. P. 282 987 [1912]; A. P. 1 264 604. <sup>6)</sup> D. R. P. 283 717 [1912].

<sup>7)</sup> D. R. P. 281 859 [1912]. <sup>8)</sup> D. R. P. 284 855, 284 856 [1912].

<sup>9)</sup> D. R. P. 329 246 [1914]; A. P. 1 280 648.

<sup>10)</sup> D. R. P. 332 648 [1914]; A. P. 1 280 648.

ausgezeichneten Wollfarbstoff, dessen leuchtende blaue Färbungen sich ebenfalls wieder durch ganz hervorragende Echtheitseigenschaften auszeichnen. Damit fand Bohns erfinderische Tätigkeit leider ihren Abschluß.

Ludwigshafen a. Rh., Anfang Januar 1923.

*Paul Julius, Max A. Kunz.*

---

#### Bohns Publikationen.

- 1882. R. Bohn und K. Heumann: Über *p*-Azophenol, B. 15, 3037 [1882].
  - 1883. Dissertation Zürich: Beiträge zur Kenntnis einiger Oxyderivate des Benzols.
  - 1884. R. Bohn und K. Heumann: Zur Charakteristik der Azophenole, B. 17, 272 [1884].
  - 1887. R. Bohn und C. Graebe: Über Galloflavin, B. 20, 2327 [1887].
  - 1903. R. Bohn: Über Indanthren, B. 36, 1258 [1903].
  - 1908. R. Bohn: Über Indanthren-Farbstoffe (Vortrag vom 3. August 1908 vor der Chemischen Gesellschaft in Heidelberg), Ch. Z. 1908, 809.
  - 1910. R. Bohn: Über die Fortschritte auf dem Gebiete der Küpenfarbstoffe (Vortrag vom 5. März 1910 vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Berlin), B. 43, 987 [1910].
-