

Een keur aan verleidelijke kleuren: hoogtepunten van de vroeg synthetische organische kleurstofgeschiedenis

Matthijs de Keijzer
Rijksdienst voor het Cultureel Erfgoed
Sector Kennis Roerend Erfgoed
Hobbemastraat 22
1071 ZC Amsterdam, Nederland

Gepubliceerd in M. Vasques Diaz, Eds., *Kleur bekennen, Handelingen 9e Nederlandse Symposium Hout- en Meubelrestauratie*, Amsterdam, 2013, pp. 30-45.

Inleiding

Het gebruik van natuurlijke organische kleurstoffen gaat terug tot de Klassieke Oudheid. Rond 1850 waren bijna alle organische verf- en kleurstoffen nog van dierlijke of plantaardige oorsprong – insecten, korstmossen, bladeren, bloemen, bessen en hout. Indigo, het belangrijkste blauwe plantaardige pigment, komt wereldwijd in verschillende (sub)tropische indigostruiken (*Indigofera* soorten) voor en kwam in de Oudheid en in de Middeleeuwen in kleine hoeveelheden over land uit India naar Europa. In Europa gebruikten de ververs in deze tijdperken wede (*Isatis tinctoria*), een andere indigoplant. Ondanks hun slechte lichtechtheid werden al voor de Middeleeuwen plantaardige materialen gebruikt om gele kleurstoffen te bereiden, zoals woude (*Reseda luteola*), geelhout (*Chlorophora tinctoria*), quercitron (*Quercus velutina*), curcuma (*Curcuma longa*) en Perzische bessen (*Rhamnus cathartica*). Tijdens de Middeleeuwen zijn de plantaardige kleurstoffen meekrap (*Rubia tinctorum*) en brazielhout (*Caesalpinia sappan*) en de insectenkleurstof kermes (*Kermes vermilio*) de belangrijkste rode natuurlijke verfmateriaal in Europa. Met de verovering van Mexico door de Spanjaarden aan het begin van de 16^{de} eeuw (1519-1521) leerden de ververs een andere insectenkleurstof kennen, namelijk de cochenille (*Dactylopius coccus*).¹

De kleurstoffen werden hoofdzakelijk voor het kleuren van textilia ingezet, maar ze vonden ook in de teken- en (boek)schilderkunst ingang en ze werden gebruikt voor het beitsen van hout in de meubelkunst. Met het doorbreken van de organische chemie in de tweede helft van de 19^{de} eeuw kwam hierin verandering, doordat chemici in een halve eeuw vele synthetische organische kleurstoffen ontwikkelden.

De voorlopers van de synthetische kleurstoffen

In de 18^{de} eeuw domineerde het gebruik van de natuurlijke kleurstoffen, doch chemici ontdekten vanaf 1743 tot aan de ontdekking van de eerste synthetische kleurstof mauve in 1856 enkele half-synthetische kleurstoffen, zoals het indigokarmijn, pikrinezuur, pittacal en murexide. Deze worden als de voorlopers van de synthetische kleurstoffen beschouwd.

Indigokarmijn

In 1743 ontdekte de Duitse advocaat Johann Christian Barth (ca. 1700-1759) uit Grossenhain met de hulp van een verver een blauwe kleurstof door reactie van natuurlijke indigo met geconcentreerd zwavelzuur. Barth noemde de kleurstof Saksisch blauw naar zijn geboortestreek Saksen. Vijf jaar later (in 1748) kochten de wolververs in het Engelse Norwich het productieproces en patenteerde een drietal

Engelsen het productie- en verfproces.² In 1754 werd het Saksisch blauw onder de huidige naam indigokarmijn verkocht. Vanaf het laatste kwart van de 18^{de} eeuw komen de eerste bereidings- en verfrecepten in manuscripten en kleurstofboeken voor, het merendeel in de periode 1790-1840. Het gebruik van de blauwe zure kleurstof nam in de tweede helft van de 19^{de} eeuw af, omdat na 1860 de blauwe synthetische kleurstoffen van de tri-arylmethaanklasse, zoals het anilineblauw (in 1860), alkaliblaauw, methylblauw en waterblauw (alle in 1862); op de markt verschijnen, later gevolgd door het methyleenblauw (in 1876) en de patentblauwen (in 1888). Na de ontdekking van een geschikt productieproces voor synthetische indigo in het laatste decennium van de 19^{de} eeuw wordt 'artificial' indigokarmijn tussen 1890-1903 in een tiental patenten vermeld.³ Aan het begin van de 20^{ste} eeuw had indigokarmijn voor het kleuren van textilia geen praktisch belang meer, omdat betere blauwe synthetische kleurstoffen, vooral qua licht- en wasechtheid, ter beschikking stonden.

Pikrinezuur

In 1771 bereidde de Ierse mineraloog en chemicus (alchemist) Peter Woulfe (1727-1803) pikrinezuur uit natuurlijke indigo en geconcentreerd salpeterzuur en publiceerde zijn bevindingen in de Philosophical Transactions van de Royal Society.⁴ Aan het einde van de 18^{de} eeuw (in 1799) verkreeg J.J. Welter (ca. 1763-1852) deze gele kleurstof uit zijde en geconcentreerd salpeterzuur. Hij noemde het product Welter's Bitter, vanwege zijn smaak, de ouderwetse naam voor pikrinezuur.⁵ De naam pikrinezuur werd door J. Dumas in het jaar 1834 gegeven. In 1841 ontwikkelde de Franse chemicus Auguste Laurent (1807-1853) een methode om fenol uit steenkoolteer te winnen. De fenol loste hij in zwavelzuur op en hij voegde salpeterzuur aan het verkregen mengsel toe. Na afkoelen en toevoeging van water kristalliseerde het pikrinezuur uit.⁶ Vanaf 1845 vervaardigde Guinon senior van de zijdeververij Guinon, Marnas & Bonnet uit Lyon pikrinezuur door reactie van geconcentreerd salpeterzuur met ruwe fenol, gewonnen uit steenkoolteer.⁷ In 1867 werden in Engeland en Frankrijk aanzienlijke hoeveelheden pikrinezuur voor de kleurstofindustrie geproduceerd; het gebruik als explosief was nog niet begonnen. Chemici veronderstelden dat alleen de zouten van pikrinezuur explosief waren, het zuur zelf niet. De Duitse chemicus Hermann Johann Philip Sprengel (1834-1906) bewees echter het tegendeel in 1873. In 1885 patenteerde de Franse chemicus François Eugène Turpin (1848-1927) het gebruik van pikrinezuur in springladingen en artilleriegranaten. Als explosief vond het op grote schaal toepassing in de Tweede Boerenoorlog (1899-1902) en de Eerste Wereldoorlog (1914-1918). De geschiedenis van het pikrinezuur kent twee tragische industriële ontploffingen. De eerste was op 22 juni 1887 bij het bedrijf Roberts, Dale & Company's Chemical Works in Cornbrook te Manchester in Engeland, waarbij de gehele fabriek met de grond gelijk werd gemaakt en één dode te betreuren viel. Op 25 april 1901 betrof het de Chemische Fabrik Griesheim bij Frankfurt am Main in Duitsland waarbij in een omtrek van vijf kilometer alle ruiten sneuvelden en 26 mensen de dood vonden.⁸

Pittacal

De ontdekking van de blauwe kleurstof pittacal is een amusante. Baron Carl Ludwig Freiherr von Reichenbach (1788-1869), de ontdekker van kerosine, fenol, eupion, paraffine en creosoot, had naast staalfabrieken te Blansko, Moravië in Tsjechië een probleem met honden. Ze gebruikten het hek om zijn huis als urinoir. Als afschrikmiddel bestreek hij in 1832 met zijn pas ontdekte stof creosoot het hek, in de

hoop dat de doordringende en onaangename geur de honden zouden ontmoedigen. Dit lukte niet, maar de creosoot reageerde met de urine en op zekere dag bemerkte de baron dat zich een blauwe verfstof op het hek had gevormd. Hij noemde de nieuwe stof pittacal naar de Griekse woorden voor 'teer' (pek) en 'mooi'. Von Reichenbach was in staat pittacal te produceren door de beukenhoutteer met bariumoxide te behandelen, die voor aluin gebeitste stoffen kon worden ingezet.⁹ Zo een twintig jaar schijnt pittacal als kleurstof verkocht te zijn, maar het werd echter nooit populair. De Duitse chemicus August Wilhelm Hofmann (1818-1892) ontrafelde de chemische samenstelling van pittacal pas decennia later in 1878.¹⁰

Murexide

In 1776 verkreeg de Duits-Zweedse apotheker en chemicus Carl Wilhelm Scheele (1742-1786) een intens roodviolet kleur als hij urinezuur, gewonnen uit menselijke nierstenen, eerst met salpeterzuur behandelde en na indamping de vaste stof met ammoniak liet reageren. Verder onderzoek door de Engelse chemicus William Prout (1785-1850) in 1818, met behulp van uitwerpselen van een boa-constrictor als urinezuurbron, leidde tot de suggestie het roodviolet product als kleurstof te gebruiken.¹¹ Een industriële ontwikkeling moest echter op een geconcentreerdere urinezuurbron wachten. Deze werd in guano gevonden. De Duitse chemici Justus Liebig (1803-1873) en Friedrich Wöhler (1800-1882) waren de eersten die met guano experimenteerden, die zij van een apotheker uit Bremen betrokken. Liebig en Wöhler bedachten de term murexide, een verwijzing naar de kleurstof purper, die sinds de Oudheid uit de hypobranchiale klieren van verschillende zeelakken (familie der Muricidae) werd gewonnen.¹² Guano, de gedroogde uitwerpselen van zeevogels, kwam in die tijd uitsluitend van de Chincha-eilanden voor de kust van Peru. De eerste lading Peruaanse guano werd in 1835 aan een koopman uit Liverpool toevertrouwd. Tot aan 1841 was guano nog weinig bekend, slechts een import van 1700 ton, zes jaar later (in 1847) bedroeg de invoer 220.000 ton. Het urinezuur uit guano leidde in Frankrijk vanaf 1853 tot de industriële productie van het murexide en verspreidde zich een paar jaar later over Engeland en Europa. De kleurstof was niet eenvoudig in gebruik. De eerste toepassing was voor wol met een tinzout als beits. In 1855 patenteerde Depouilly Frères (Frans patent 24089 van juli 1855) het verven van zijde met een kwikchloridebeits en één jaar later (in augustus 1856) breidde de Franse chemicus Charles Lauth (1836-1913), werkzaam bij dezelfde firma, de toepassing uit met het verven van katoen met een loodacetaatbeits. De populariteit ervan daalde snel na de introductie van het Perkin's mauve. In tegenstelling tot murexide ontkleurden textilia geverfd met mauve niet door het in al te warm water te wassen en ook niet door het zure karakter van de zwavelhoudende atmosfeer in het midden van de 19^{de} eeuw. Het murexide was een kort leven beschoren, tussen 1853 en 1865. Vaak wordt beweerd dat de introductie van de anilinekleurstoffen de oorzaak voor het verdwijnen van het dure murexide was. Echter een daling van het urinezuurgehalte van de guano, dat in deze tijd lijkt te hebben plaatsgevonden, was hiervoor verantwoordelijk en verhinderde daardoor een lagere murexideprijs.¹³

Steenkoolteer

Tijdens de Engelse industriële revolutie – aan het einde van de 18^{de} en het begin van de 19^{de} eeuw – werd gas uit steenkool gewonnen. De Schotse ingenieur William Murdoch (1754-1839) was de ontdekker van de gasverlichting en in 1792 verlichtte hij zijn huis te Redruth in Cornwall met gaslicht. De eerste gaslantaarns als

straatverlichting werden in 1807 langs de Pall Mall in de City van Westminster te Londen in gebruik genomen. Na de Napoleontische oorlogen werd de straatverlichting met gas in vele Europese steden geïntroduceerd en bij de bereiding ervan kwamen grote hoeveelheden afval in de vorm van steenkoolteer vrij, waarvoor geen geschikte toepassing was. In het begin werd steenkoolteer verbrand, in kuilen gestort en later werden er bielzen voor het zich snel uitbreidende spoorwegnetwerk mee geïmpregneerd. Enige tijd later begonnen chemici met stoffen, waaronder steenkoolteer en natuurlijke indigo, te experimenteren en isoleerden verschillende koolwaterstoffen. Sommigen wonnen een stinkende giftige stof, zowel uit steenkoolteer als uit natuurlijke indigo, zonder een samenhang te bespeuren. In 1826 verkreeg de Duitse chemicus en koopman Otto Unverdorben (1806-1873) door destillatie van natuurlijke indigo een stof, die hij 'crystallin' noemde. Zes jaar later (in 1832) begon de Duitse chemicus Friedlieb Ferdinand Runge (1795-1867) met zijn steenkoolteer experimenten en won in 1834 een substantie die hij de naam 'kyanol' gaf. De Rus Nikolaus Nikolajewitsch Zinin (1812-1880) bereidde in 1841 door reductie van nitrobenzeen 'benzidam' en in hetzelfde jaar destilleerde de Duitse chemicus Carl Julius Fritzsche (1808-1871) natuurlijke indigo met kaliumhydroxide en noemde zijn product 'anilin' naar de Portugese naam voor indigo, namelijk anil. In dezelfde periode hield ook August Wilhelm Hofmann zich met de destillatie van steenkoolteer bezig. Hij herkende in 1843 dat aniline identiek is met de verbindingen 'crystallin', 'kyanol' en 'benzidam'.¹⁴

Bij de cokesbereiding wordt uit steenkool naast cokes ook gas, ammoniak en steenkoolteer gewonnen. De steenkoolteer vormt de *grondstof* voor de synthetische kleurstoffen. Uit deze zwarte drek worden door destillatie de belangrijke koolwaterstoffen benzeen, fenol, toluen, naftaleen en antraceen verkregen. Van minder betekenis zijn de xylenen, isopropylbenzeen, de cresolen, benzonitril, methylfenol en de pyridinebasen. Deze stoffen leveren de *bouwstenen* voor de synthetische kleurstoffen. Door verschillende chemische processen, zoals nitreren, sulfoneren, halogeneren, reduceren, samensmelten, amidieren, herkristalliseren, oxideren, acyleren, aryleren, condenseren, uitzouten en hergroeperen, worden uit deze bouwstenen *tussenproducten* voor de anilinekleurstoffen gewonnen, waarvan aniline, toluidine, xylidine, de naftylaminen en antrachinon de belangrijkste zijn.¹⁵

Belangrijke ontdekkingen

Tussen 1856-1858 waren vier ontdekkingen voor de ontwikkeling van de synthetische kleurstoffen van groot belang:

- de ontdekking van mauve;
- de ontdekking van fuchsine;
- de koolstoftheorieën en
- de ontdekking van de diazoteringsreactie.

De ontdekking van mauve

Met de ontdekking van de violette kleurstof mauve betreedt de 18-jarige Engelsman William Henry Perkin (1838-1907) de synthetische kleurstofchemie. In 1856 werkte hij als assistent van August Wilhelm Hofmann aan het Royal College of Chemistry in Londen. Perkin kreeg de opdracht experimenten aan de kininesynthese uit te voeren.

Kinine werd in die tijd uit de bast van de Zuid-Amerikaanse kinaboom (*Cinchona ledgeriana*) gewonnen en was het enige werkzame geneesmiddel tegen malaria. De behoefte aan kinine was zeer groot, omdat in de Britse koloniën vele mensen het slachtoffer van deze ziekte werden. Bij eerdere experimenten was uit kinine, door behandeling met reductiemiddelen, aniline gewonnen. Nu wilde Perkin de omgekeerde weg bewandelen en gebruikte onzuivere aniline met oxidatiemiddelen. Natuurlijk gelukte het hem op deze wijze niet het koortswerend product te synthetiseren, maar hij deed wel een andere interessante waarneming. Na reactie van onzuivere aniline met kaliumdichromaat verkreeg hij echter een zwart product. Hij gooide het niet weg, zoals toen de gewoonte was, maar behandelde het met alcohol en hierbij kwam een violette kleurstof vrij. Perkin probeerde er een stuk zijde mee te verven, wat een bevredigend resultaat opleverde. Hij gaf de violette kleurstof de naam 'aniline purple' mee. De Fransman Poirrier uit Saint-Denis bedacht de naam 'mauve', de kleur van de bloemen van het kaasjeskruid (genus *Malva* van de familie der Malvaceae). Mauve sprak het publiek in beide landen meer aan dan 'aniline purple'.¹⁶ Perkin liet zijn uitvinding patenteren en ijlings richtte hij in 1856 met zijn vader George Fowler Perkin (1802-1865) en broer Thomas Perkin (1831-1891) de fabriek Perkin & Sons te Greenford Green, bij Londen, op en aan het einde van dat jaar verkocht de firma mauve aan de zijdeververs te Lyon.¹⁷ Door een vormfout werd zijn patentaanvraag in Frankrijk geweigerd. Juist dit ongeluk maakte Perkin tot een rijk man, want door het nagemaakte product in Frankrijk steeg ook de vraag naar het originele product. Mauve kende aan het begin vele moeilijkheden; de kleurstof had een beperkte toepassing voor zijde en hechtte slecht op katoen. In het begin accepteerde de Britse textielindustrie mauve niet, maar het werd bij de Parijse mode in 1857 de grote hit. In dat jaar vertoonde keizerin Eugenie van Frankrijk (1826-1920), de vrouw van de Franse keizer Napoleon III, zich in het openbaar met mauvegeverfde zijden jurken.

De ontdekking van fuchsine

In hetzelfde jaar ontdekte de Poolse chemicus Jakub Natanson (1832-1884) een andere en naar later zou blijken veel betere synthetische kleurstof, de eerste triarylmethaankleurstof, namelijk fuchsine, door aniline met ethyleenchloride te verhitten.¹⁸ In 1859 ontwikkelde de Franse chemicus François-Emmanuel Verguin (1814-1864), professor aan het Collège te Lyon, een andere vervaardigingsmethode door toluïdinehoudende aniline met tintetrachloride te oxideren. De eigenaars van de zijdeververij Renard Frères & Franc uit Lyon kochten het productieproces van Verguin en brachten fuchsine in 1859 industrieel in omloop.¹⁹ In hetzelfde jaar patenteerden de gebroeders Francisque en Joseph Renard het proces eerst in Frankrijk en vier dagen later in Engeland.²⁰ In de daarop volgende tijd werd het een nog groter succes dan mauve, omdat fuchsine wol, zijde en katoen direct verft. De fuchsineproductie leidde tot onderzoek naar de reactie van andere oxidatiemiddelen met aniline. Nadat de Renards hun proces hadden gepatenteerd, verdedigden ze hun monopoliepositie met hand en tand en klaagden overtreders, die concurrerende producten produceerden en verkochten, bij de rechtbank aan.

Begin 1860 patenteerde eerst de Engelsman Henry Medlock uit Coventry en onafhankelijk, acht dagen later zijn landgenoot de chemicus Edward Chambers Nicholson (1827-1890) een beter proces, waarbij zij het giftige arseenzuur inzetten.²¹ Aangezien Medlock de eerste was liet Nicholson zijn aanvraag vallen. De Londense

firma Simpson, Maule & Nicholson verwierf in de loop van het jaar Medlock's patent en produceerde de kleurstof onder haar handelsnaam roseine. De kleurstof werd in Engeland algemeen bekend onder de naam magenta, genoemd naar de Italiaanse plaats Magenta waar een bloedige veldslag plaats vond in 1859. Onafhankelijk van de Engelsen patenteerden enkele maanden later ook de Franse chemici Charles Girard (1837-1918) en Georges de Laire (1836-1908) het arseenzuurproces.²²

Eind 1863 sloot de zijdeververij Renard Frères & Franc een alliantie met de net opgerichte bank Credit Lyonnais voor het opzetten van het monopolistische bedrijf Société La Fuchsine. In de jaren 1862 en 1864 werden meerdere personen die in de buurt van de fuchsinefabriek te Pierre-Bénite woonden en werkten door arseenhoudende producten vergiftigd en dit leverde problemen op voor de fuchsineproductie. Medio 1866 was er voor meer dan een jaar geen regelmatige productie en in het daarop volgende jaar leidde dit zelfs tot een volledige stop. In februari 1868 werden stappen ondernomen het werk te hervatten, maar de bewoners protesteerden. Société La Fuchsine, die blijkbaar de prikkel miste om innovatief te zijn, ging in 1868 failliet, hoewel haar wettelijk bestaan tot 1875 voortduurde.²³

De Fransman Jean-Théodore Coupier (1820-1908), een aniline producent in Poissy bij Parijs, omzeilde in 1866 het monopolie door zuivere toluidine, zonder gebruik te maken van aniline, met nitrobenzeen te verhitten.²⁴ De toepassing werd door gerechtelijke stappen van de firma Société La Fuchsine belemmerd. In 1867 ontving Coupier op de Parijse wereldtentoonstelling een gouden medaille voor zijn uitvinding. In 1869 bezochten de eigenaren van de firma Meister, Lucius & Brüning hem en wilden zijn proces kopen. De onderhandelingen hadden geen resultaat. In januari 1873 schrijft Brüning dat in oktober 1872 Farbwerke Meister, Lucius & Brüning succesvol was in het produceren van fuchsine door de nitrobenzeenmethode. Aan het einde van de jaren 1870 bereidde de meerderheid van de bedrijven het fuchsine nog steeds volgens de arseenzuurmethode. Alleen grote firma's, zoals de Badische Anilin- und Sodafabrik (BASF), Farbwerke Hoechst en Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (Agfa), die zelf hun nitrobenzeen produceerden, waren in de gelegenheid fuchsine volgens deze methode te bereiden.²⁵

De tri-arylmethanen behoren, na de azo-kleurstoffen, tot de belangrijkste groep van synthetische organische kleurstoffen en tonen een kleurenspectrum, dat van rood via blauw en violet naar groen reikt. De kleurstoffen kunnen in vier hoofdgroepen worden verdeeld, waarvan de diamino-tri-arylmethanen en de triamino-tri-arylmethanen van wezenlijk belang zijn. De diamino-tri-arylmethanen vertegenwoordigen de zogenaamde malachietserie met de kleurstoffen malachietgroen en briljantgroen. De andere groep, de rosanilineserie, wordt door de triamino-tri-arylmethanen gevormd, waartoe de beroemde kleurstoffen fuchsine en methylviolet behoren.

Derivaten van fuchsine

De nieuwe kleurstof trok snel de belangstelling en dit leidde tot de ontdekking en invoering van andere tri-arylmethanen. Fuchsine was niet alleen een kleurstof, maar ook een belangrijk tussenproduct voor de bereiding van andere kleurstoffen van deze kleurstofgroep. In het begin van de jaren 1860 nam het aantal kleurstoffen toe, vooral in de kleuren blauw, violet en groen. De afgeleide kleurstoffen van fuchsine zijn anilineblauw (rosaniline blauw), Reginaviolet (Regina purple, Violet impérial rouge),²⁶ de Hofmann's Violets (Britanniaviolet, joodviolet),²⁷ aldehydegroen en joodgroen. De

eerste kleurstoffen bereidde August Wilhelm Hofmann als hij de aminogroepen in fuchsine methyleerde en een mengsel van violette kleurstoffen, de zogenaamde Hofmann's Violets, verkreeg. De violette kleur kon door het aanpassen van de mate van alkylering (methylering) worden gevarieerd.

Gesulfoneerde kleurstoffen van de roseanilineserie

Niet-gesubstitueerde aminogroepen kunnen door arylamino groepen worden vervangen en vervolgens gealkyleerd. In 1860 ontwikkelden Charles Girard en Georges de Laire deze reactie waarbij ze door verhitting van fuchsine met een overmaat aniline het anilineblauw, de eerste blauwe synthetische kleurstof, verkregen.²⁸ Zij patenteerden het proces zowel in Frankrijk als in Engeland en het werd door de Renards overgenomen.²⁸ Helaas resulteert de introductie van hydrofobe fenylgroepen in een slechte wateroplosbaarheid. Twee jaar later (in 1862) toonde Edward Chambers Nicholson aan dat door de blauwe water-onoplosbare basische kleurstof anilineblauw met geconcentreerd zwavelzuur te behandelen de oplosbaarheid in water aanzienlijk vergroot werd. Op deze wijze was hij in staat een serie blauwe water-oplosbare mono-, di- en tri-sulfonzure kleurstoffen, zoals het alkaliblaauw, methylblauw en waterblauw, te synthetiseren.²⁹ Geconcentreerd zwavelzuur werd vaak gebruikt, niet alleen voor water-onoplosbare basische kleurstoffen, maar ook voor water-oplosbare basische kleurstoffen, zoals fuchsine. De research-directeur Heinrich Caro (1834-1910) van de BASF patenteerde dit proces in 1877, resulterend in de zure kleurstoffen Fuchsine S en de Roodvioletten 4RS en 5RS.³⁰

Methylviolet

Nieuwe chemische stoffen werden vervaardigd en voor de bereiding van tri-arylmethanen ingezet. Een van de belangrijkste is dimethylaniline en door het met koperdichloride te oxideren verkreeg Charles Lauth in 1861 een violette kleurstof.³¹ De fabrikanten accepteerden de kleurstof niet, zodat hij zijn experimenten staakte. In 1862 publiceerde August Wilhelm Hofmann een artikel waarin hij zijn Hofmann's Violets beschreef.³² Het artikel en de introductie van deze violetten kan de reden geweest zijn dat Lauth zijn experimenten hervatte.³³ Uiteindelijk (in 1865) ontwikkelde de Franse chemicus Charles Bary, werkzaam bij de firma Poirrier & Chappat in Saint-Denis, een succesvol technisch dimethylaniline-proces. Al in 1866 waren grote hoeveelheden beschikbaar die voor de productie van methylviolet werden ingezet en dit verving de Hofmann's Violets in korte tijd.³⁴ Het bedrijf produceerde methylviolet vanaf 1866 onder de handelsnaam Violet de Paris. Tijdens de wereldtentoonstelling te Parijs van 1867 konden de bezoekers een 150 kilogram zwaar blok van Violet de Paris bewonderen, dat was tentoongesteld door de firma Poirrier & Chappat.

Groene derivaten van fuchsine en methylviolet

Door de kleurstoffen fuchsine en methylviolet als tussenproduct in te zetten vervaardigden chemici de groene kleurstoffen aldehydegroen, joodgroen en methylgroen. In 1861 bereidde Charles Lauth aldehydeblauw, door verhitting van fuchsine met zwavelzuur en acetaldehyde, en een jaar later (in 1862) produceerde de voorman Cherpin van de ververij Usèbe in Parijs het Vert d'Usèbe, de eerste groene kleurstof, aldehydegroen in oplossing, door behandeling van aldehydeblauw met natriumthiosulfaat.³⁵ De Duitse chemicus Eugen Lucius (1834-1903) van de firma Meister, Lucius & Co. verfde in 1863 een stuk leer met een oplossing van

aldehydegroen en zag, dat zich een donkergroen neerslag van aldehydegroen vormde veroorzaakt door de looistof sumach in het leer. De Belg August de Ridder (1837-1911), de commercieel manager van het bedrijf, reisde in december 1863 per trein met tien blikken aldehydegroen naar Lyon, waar hij direct een bezoek aflegde aan de belangrijkste zijdefabriek Renard & Villet. Een dag later sloot Renard met De Ridder een exclusief contract, kocht de jaarlijkse productie en verhinderde op deze wijze de levering van aldehydegroen aan andere Franse firma's. Zijde werd met aldehydegroen geleverd en als japon door de stad Lyon aan keizerin Eugenie geschonken. Toen zij deze prachtige groene avondjurk in de Opera van Parijs droeg veroorzaakte dit een sensatie. Groene feestelijke kleding werd al snel mode, omdat aldehydegroen zijn groene kleur in het gaslicht behield.³⁶ Het aldehydegroen werd vrij snel door joodgroen, in 1866 ontdekt door J. Keisser, vervangen.³⁷ Joodgroen, bereid uit methyljodide of methylchloride met fuchsine, was echter ook geen lang leven beschoren en werd door methylgroen vervangen. Methylgroen werd in 1871 door alkylering uit methylnitraat en methylviolet door de chemici Lauth en Baubigny verkregen; twee jaar later (in 1873) produceerden Monnet en Reverdin het methylgroen uit methylchloride en methylviolet. Methylgroen was tot de ontdekking van malachietgroen in 1877 de enige groene anilinekleurstof, die in grote hoeveelheden geproduceerd werd.³⁸

De malachietserie

De diamino-tri-arylmethanen, de zogenaamde malachietserie, werden aan het einde van de jaren 1870 ontdekt; hiertoe behoren malachietgroen, briljantgroen en Victoriagroen 3B. In 1877 bestudeerde de Duitse chemicus Otto Philipp Fischer (1852-1932) de reactie van dimethylaniline met benzaldehyde en hij verkreeg na oxidatie een blauwgroene kleur, die de naam Bittermandelölgrün meekreeg. Min of meer gelijktijdig, maar onafhankelijk van elkaar, verkende de Duitse chemicus Oscar Döbner (1850-1907) de chemie van benzotrichloride. Met behulp van dimethylaniline en benzotrichloride bereidde hij dezelfde kleurstof die Fischer eerder ontwikkelde. In samenwerking met Döbner diende Agfa in Berlijn een patent in om het proces te beschermen.³⁹ Het bedrijf verkocht de kleurstof onder de handelsnaam Malachitgrün.

Gesulfoneerde kleurstoffen van de malachietserie

Ook de kleurstoffen van de malachietserie kunnen met geconcentreerd zwavelzuur behandeld worden, resulterend in de oplosbare groene zure kleurstoffen Helvetiagroen, Lichtgroen SF en Guineagroen B. Helvetiagroen, het natriumzout van het sulfonzuur bereid door directe sulfonering van malachietgroen, werd door Agfa in 1878 en een jaar later door de Zwitserse anilinefabriek Bindschedler & Busch te Bazel gepatenteerd.⁴⁰ Rond 1883 is Helvetiagroen door de geliefde kleurstof Lichtgroen SF vervangen.⁴¹ De chemicus Köhler van de BASF ontwikkelde in 1879 Lichtgroen SF door condensatie van benzaldehyde en benzylethylaniline, gevolgd door invoering van drie sulfongroepen. De voordelen van Lichtgroen SF zijn een betere oplosbaarheid en een meer egale aanverving van textilia.⁴¹ Guineagroen B werd door de chemici Schultz en Streng in 1883 ontdekt, maar het werd pas aan het einde van de jaren 1880 gepatenteerd.⁴² Een belangrijke stap voorwaarts is de bereiding van de patentblauwen. In 1888 vervaardigde de Duitse chemicus Albert Herrmann (1859-1921), werkzaam bij het bedrijf Farbwerke Hoechst, door condensatie van meta-oxybenzaldehyde met een gesubstitueerde aniline, gevolgd door sulfoneren en latere oxidatie, de waardevolle groenblauwe patentblauwen.⁴³

Nieuwe episode van de tri-arylmethaankleurstoffen

In 1883 vond de eerste Zwitserse nationale tentoonstelling in Zürich plaats. De aniliefabriek Bindschedler & Busch uit Basel stelde in een glazen kast monsters van een mysterieuze gekristalliseerde kleurstof genaamd kristalviolet tentoon. Begin 1883 gebruikte de bedrijfsleider van de fabriek de Zwitser Alfred Kern (1850-1893) het zeer giftige gas fosgeen voor de synthese van anilinekleurstoffen. Het proces was ingewikkeld en men had het nog niet volledig onder de knie. Om de technische en wetenschappelijke problemen te overwinnen bundelde het bedrijf de krachten met de BASF en voor een korte tijd werkten beide firma's samen.⁴⁴ Dit stelde Heinrich Caro in de gelegenheid de synthese van Kern te verbeteren.⁴⁵ Bij dit nieuwe proces reageert één molecuul fosgeen met twee moleculen dimethylaniline. Het resulterende intermediair, het Michler's keton, reageert dan met fosforoxychloride en één molecuul dimethylaniline tot kristalviolet. De samenwerking tussen hen was zo succesvol dat een reeks van violette en blauwe tri-arylmethanen, waaronder ethylviolet, Victoriablauw B, Victoriablauw 4R en nachtblauw in 1883 werd uitgevonden.⁴⁶ Dit werd gevolgd door verschillende gesulfoneerde roodviolette en alkaliviolette kleurstoffen, ontwikkeld tussen 1884 en 1891. Beide bedrijven maakten in 1883 ook de weg vrij voor een geheel nieuwe kleurstofklasse, de di-arylmethanen, waarvan de gele auraminen de spectaculairste producten waren.⁴⁷

De koolstoftheorieën van Friedrich August Kekulé

De chemie aan het begin van de synthetische kleurstoffen was grotendeels empirisch. Dit veranderde toen de Duitse chemicus Friedrich August Kekulé (1829-1896) zijn ingenieuze koolstoftheorieën in de periode 1857-1865 ontwikkelde. Voor die tijd bestonden er slechts vage ideeën over hoe de atomen zich in een molecuul met elkaar verbinden. Kekulé herkende in 1857 dat koolstofatomen vierwaardig zijn en één jaar later (in 1858) dat ze zich tot ketens vormen en dat reactiemechanismen te voorspellen zijn. Pas in 1865 stelde hij zijn beroemde benzeenringtheorie op, waarmee hij de tot dan toe raadselachtige structuur van benzeen oploste door aan te nemen dat deze uit een symmetrische ring van zes koolstofatomen bestaat. Kekulé's ontdekkingen droegen in belangrijke mate bij tot de ontwikkeling van de organische chemie en in het bijzonder voor de kleurstofchemie. Tijdens een lezing in Berlijn op 11 maart 1890 vertelde hij hoe hij tot de opstelling van zijn benzeenformule is gekomen:⁴⁸

'Da sasz ich und schrieb an meinem Lehrbuch; aber es ging nicht recht; mein Geist war bei anderen Dingen. Ich drehte den Stuhl nach dem Kamin und versank in Halbschlaf. Wieder gaukelten die Atome vor meinen Augen. Kleine Gruppen hielten sich diesmal bescheiden im Hintergrund. Mein geistiges Auge, durch wiederholte Gesichte ähnlicher Art geschärft, unterschied jetzt grözere Gebilde von mannigfacher Gestaltung. Lange Reihen, vielfach dichter zusammengefügt; alles in Bewegung, schlangeartig sich windend und drehend. Und siehe, was war das? Eine der Schlangen erfaszte den eigenen Schwanz und höhnisch wirbelte das Gebilde vor meinem Augen. Wie durch einen Blitzstrahl erwachte ich, auch diesmal verbrachte ich den Rest der Nacht, um die Konsequenzen der Hypothese auszuarbeiten'.

De ontdekking van de diazoteringsreactie

Twee jaar na de ontdekking van de eerste synthetische kleurstoffen mauve en fuchsine was de invoering van de azo-kleurstoffen het gevolg van het onderzoek van Johann Peter Griess (1829-1888). Onder leiding van Hermann Kolbe (1818-1884), hoofd van de chemie-afdeling van de Duitse universiteit in Marburg, begon Griess met het bestuderen van azo-verbindingen en ontdekte de diazo-koppelingsreactie in 1858. Deze ontdekking overtuigde August Wilhelm Hofmann en op aanbeveling van Kolbe werd Griess een positie bij het Royal College of Chemistry in Londen aangeboden. Griess ontdekte dat wanneer hij een aromatische amine met salpeterigzuur behandelde het instabiele diazoniumzout ontstond. Dit diazoniumzout reageert en koppelt met een fenol of een aromatische amine en geeft gekleurde azo-producten. De azo-kleurstoffen kenmerken zich door de aanwezigheid van de N=N binding verbonden met koolstofatomen. Vanaf 1862 tot aan zijn pensionering werkte Griess bij de brouwerij Samuel Allsopp & Sons te Burton-on-Trent in Engeland. Tijdens zijn loopbaan schreef hij meer dan 140 artikelen, waarvan slechts één over bier!⁴⁹

De verdere ontwikkelingen van de azo-kleurstoffen

Het variëren van de azo- en de koppelingscomponenten gaf een breed kleurenspectrum aan azo-kleurstoffen. De azo-kleurstoffen werden snel de grootste groep. In 1902 bestonden er 681 synthetische organische kleurstoffen en 305 daarvan waren azo-verbindingen; in 1922 was dit aantal tot 461 opgelopen van in totaal 1001 bereide vroeg synthetische organische kleurstoffen. De belangrijkste vroege ontwikkelingen zullen de revue passeren.

De ABC kleurstoffen

In 1859 bereidde Johann Peter Griess zijn eerste azokleurstof, anilinegeel, en deze verbinding werd in 1863 door de Londense firma Simpson, Maule & Nicholson onder de naam Anilin Yellow in de handel gebracht. Het was uit aniline door 'koppeling' van het diazoniumzout met onveranderd aniline gevormd. In de literatuur wordt vaak vermeld dat C. Mène in 1861 als eerste anilinegeel vervaardigde.⁵⁰ De eerste succesvolle azo-kleurstof was het basische fenyleen- of fenylbruin, later in Duitsland en Engeland bekend als Bismarckbruin en Manchesterbruin, ontdekt door de Duitse chemicus Carl Alexander Martius (1838-1920) tijdens zijn werkzaamheden bij de firma Roberts, Dale & Company in Manchester in 1863. Het productieproces werd echter door Dale en Caro aan het einde van 1863 gepatenteerd en twee jaar later (in 1865) kwam de bruine kleurstof commercieel in gebruik.⁵¹ Het wordt bereid uit m-fenyleenamine en bij het diazoteren levert dit twee producten op. Aan beide diazolichamen koppelt zich onveranderd diamine en daarmee ontstaat het Bismarckbruin. Pas twaalf jaar later (in 1875) ontdekten onafhankelijk van elkaar Heinrich Caro in Mannheim en de Russische chemicus Otto Nikolaus Witt (1853-1915) in Engeland in 1876 de volgende azo-kleurstof, het oranje chrysoïdine door koppeling van aniline met m-fenyleendiamine.⁵² De firma Williams, Thomas & Dower te Brentford bij Londen produceerde chrysoïdine in hetzelfde jaar.

De Orangés

De kleurstofchemici vreesden dat het bereik van de azo-kleurstoffen zich zou beperken tot de kleuren geel, bruin en oranje. De doorbraak kwam in 1875 en leidde tot de systematische start van de azo-kleurstofproductie. Johann Peter Griess ontdekte dat hij sulfanilzuur met aminen en fenolen kon koppelen, maar hij

publiceerde zijn bevindingen tot 1878 niet.⁵³ Tegen die tijd werden 'zijn' producten al in Parijs geproduceerd. De Franse kleurstoffirma Poirrier & Chappat introduceerde in de periode 1876-1877 de Orangés, die de Franse apotheker François Zacharie Roussin (1827-1894), onafhankelijk van Griess, had ontdekt. De Roussin Orangés zijn uit sulfanilzuur en verschillende naftolen, zoals het α - en β -naftol, bereid. Het Orange I uit sulfanilzuur en α -naftol; het Orange II uit sulfanilzuur en β -naftol en het Orange IV uit sulfanilzuur en difenylamine. Het is opmerkelijk dat de uitvinding van de verschillende Orangés alleen in een door Roussin aangevraagd Amerikaans patent is beschreven.⁵⁴

Echtrood AV

De technologische doorbraak was echter de inzetbaarheid van oplosbare sulfonzuurderivaten van de azo-kleurstoffen. Vooral het gebruik van naftolen en naftylamines, substitutieproducten van naftaleen, bleek vruchtbaar. Heinrich Caro verving in 1877 sulfanilzuur door naftionzuur (4-amino-1-naftaleensulfonzuur) en dit leidde tot de eerste technische rode azo-kleurstof, het echtrood AV.⁵⁵ Echtrood AV wordt verkregen door naftionzuur te diazoteren en te koppelen met β -naftol. In korte tijd verscheen een serie van rode en bruine analoge verbindingen op naftaleenbasis, zoals het echtrood B, C, D en E en het echtbruin, die zeer geschikt zijn voor het verven van wol. Het echtrood AV werd de eerste reële bedreiging voor de natuurlijke insectenkleurstof cochenille en de natuurlijke korstmokkleurstof orseille.

De Ponceaus

In 1878 vond de belangrijkste ontwikkeling plaats, de scheiding van verschillende isomeren van gesulfoneerde naftolverbindingen. Geïnspireerd door het werk van de chemici Griess, Roussin en Hofmann startte de Duitse chemicus Heinrich Baum (1849-1923), werkzaam bij Farbwerke Hoechst, het onderzoek aan de azo-kleurstoffen. In 1878 ontdekte hij de β -naftol-disulfonzuren R en G. Op 24 april 1878 ontving de firma haar eerste Duitse patent voor de ontdekking van de Ponceau-kleurstoffen.⁵⁶ Het patent beschrijft de productie, de scheiding van beide zuren en de kleurstoffen uit beide zuren. Voor de bereiding van de Ponceaus zijn verschillende azo-derivaten van belang, zoals aniline, 2,4-xylidine, 1-naftylamine en naftionzuur. De Ponceaus, genoemd naar de kleur van de klapproos, tonen zuivere felrode en blauwrode kleuren, waarvan de belangrijkste zijn: Ponceau 2G, Ponceau 2R, Amaranth en Cochenillerood A. Later (in 1882 en 1883) volgden andere typen, zoals het Ponceau 6R en Kristalponceau 6R.

Kongorood

Het belang van de vroege azo-kleurstoffen lag in hun uitstekende affiniteit voor wol. Ze hadden echter vrijwel geen hechting voor katoen. In 1883 werd een grote stap voorwaarts gezet toen de Duitse chemicus Paul Böttiger tijdens zijn werkzaamheden bij de firma Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld de eerste rode diazokleurstof uit benzidine en naftionzuur ontdekte. Böttiger hield de gegevens achter en na de firma verlaten te hebben vroeg hij in februari 1884 onder zijn naam een patent aan.⁵⁷ Het Kongorood was de eerste kleurstof van een nieuwe kleurstofklasse, namelijk directe, ook wel substantieve kleurstoffen genoemd. Het was zeer geliefd, omdat het katoen zonder speciale voorbereiding of beitsen van de vezel, zoals vroeger noodzakelijk was, direct verfdde. Veel bedrijven, waaronder Hoechst en BASF, misten de gelegenheid van het begin af aan de nieuwe serie van directe kleurstoffen te exploiteren, vanwege de slechte zuurechtheid van het

Kongorood. De firma's Bayer en Agfa benutten echter Böttiger's ontdekking. Agfa verkocht de kleurstof onder de handelsnaam Kongorot. De ontdekking van het Kongorood luidde het begin in van de moderne azo-kleurstofchemie.⁵⁸

Synthetische alizarine

In 1868 waren Carl Graebe (1841-1927) en Carl Theodore Liebermann (1842-1914) assistenten bij Adolf Baeyer te Berlijn. Laatstgenoemde had aangetoond dat complexe koolstofmoleculen in kleine fragmenten afgebroken konden worden door ze met zinkpoeder te verhitten. Graebe moest dit met alizarine proberen, omdat Baeyer door middel van de afbraakproducten wilde weten wat de molecuulstructuur van alizarine was. Wanneer deze bekend was, konden zij de synthese plannen. Graebe en Liebermann ontdekten dat het molecuulskelet uit antraceen bestond. Dit resultaat was verrassend, omdat voor die tijd werd aangenomen dat alizarine een van naftaleen afgeleide verbinding was. Verder onderzoek toonde aan dat antrachinon het directe voorstadium van alizarine is en beide chemici vermoedden dat alizarine dit antrachinon met twee OH-groepen zou zijn. De twee OH-groepen werden in het molecuul ingevoerd door eerst te bromeren en daarna de broomatomen met geconcentreerde loog door OH-groepen te vervangen. Deze bereidingsmethode was helaas commercieel niet aantrekkelijk. Het bromeren was veel te duur. Graebe en Liebermann raadpleegden de kleurstofspecialist Heinrich Caro, die juist uit Engeland was gekomen om de wetenschappelijke leiding van de BASF in Ludwigshafen am Rhein op zich te nemen. Caro verving de bromeringsstap door een veel goedkopere sulfonering met geconcentreerd zwavelzuur. De natuurlijke kleurstof alizarine was als eerste synthetisch vervaardigd! Dankzij Caro's inzet verkreeg de BASF de patenten voor de bereiding van het synthetische alizarine. Op 25 juni 1869 meldden de drie Duitse chemici als eersten een patent te Londen aan waarin de alizarinesynthese beschermd werd. Slechts één dag later volgde het patent van William Henry Perkin voor hetzelfde productieproces.⁵⁹ De vier chemici werden het over een verdeling van de wereldmarkt eens en maakten tevens afspraken voor verdere samenwerking, zoals wederzijdse uitwisseling van productielicenties. Perkin verzorgde de Britse markt en de BASF Europa en Noord-Amerika. Door de Frans-Pruisische oorlog van 1870-1871 kwam de alizarineproductie bij de BASF tot stilstand en had Perkin voor bijna een jaar de wereldmarkt voor zich. Het syntheseproces werd verbeterd en de prijs van het alizarine daalde en verdrong steeds meer het natuurproduct. Het gevolg was dat binnen enkele jaren de Europese meekrapboeren de productie stopten, omdat deze niet meer lonend was.

De hydroxy-phtaleïnen

Een andere beroemde kleurstofklasse zijn de hydroxy-phtaleïnen. In 1871 ontdekte Adolf Baeyer fluoresceïne als eerste kleurstof van deze groep door ftaalzuuranhydride, resorcine (resorcinol) en zinkchloride te verhitten. Hij koos voor deze naam, omdat de gele kleurstof in een verdunde alkalische oplossing groen fluoresceerde.⁶⁰

Eosine en de Phloxinen

Baeyer ontmoette Heinrich Caro op een congres in Wiesbaden in september 1873 en overhandigde hem een monster van zijn fluoresceïne-product met de opdracht dit

verder te onderzoeken.⁶¹ Binnen een paar dagen had Caro het fluoresceïne gebromeerd en verkreeg hij op deze wijze een rode kleurstof.⁶² Een productieproces werd pas mogelijk nadat Caro de volgende problemen had opgelost: de fabrieksmatige grondstoffenbereiding, de vervaardiging van het kaliumzout van tetrabroomfluoresceïne en tegelijkertijd een passende vorm voor het gebruik ervan. Op deze wijze werd de BASF in de gelegenheid gesteld deze nieuwe kleurstof in de zomer van 1874 in de handel te brengen. Caro noemde de kleurstof eosine, naar de bijnaam Eos voor het meisje Anna Peters die hij in zijn jeugd bewonderde; Eos is de Griekse godin van de dageraad en eosine heeft de kleur van de eerste violette stralen van het morgenlicht.⁶³ Baeyer en Caro besloten het productieproces geheim te houden en het niet te patenteren, maar dit bleek geen doeltreffende bescherming te zijn. Helaas voor beide chemici stelde August Wilhelm Hofmann de chemische samenstelling van het eosine vast en publiceerde deze in 1875.⁶⁴ Als gevolg hiervan konden ook andere bedrijven de kleurstof produceren. De prijs van eosine was in de beginjaren exorbitant, 800 Duitse Reichsmarken voor een kilogram.⁶⁵ Twee kleurstoffen die verwant zijn met eosine zijn de rode phloxinen. Deze worden door bromering van di-chloor-fluoresceïne (Phloxine P ontdekt door chemicus Emilio Nölting (1851-1922) in 1875), respectievelijk tetra-chloor-fluoresceïne (Phloxine ontdekt door de Zwitserse chemicus Robert Gnehm (1852-1926) in 1882) verkregen.⁶⁶

Erythrosine en de Rose Bengals

Twee jaar na de ontdekking van eosine (in 1875) verkrijgt Emilio Nölting erythrosine G. Deze rode kleurstof bereidde hij door jodering van fluoresceïne in een waterige of alkalische oplossing, wat resulteert in di-jood-fluoresceïne. In 1876 ontdekte Kussmaul erythrosine B door volledige jodering van fluoresceïne tot tetra-jood-fluoresceïne. Twee kleurstoffen die verband houden met de erythrosinen zijn de Rose Bengals. Deze worden verkregen door jodering van di-chloor-fluoresceïne (Rose Bengal ontdekt door Nölting in 1875), respectievelijk tetra-chloor-fluoresceïne (Rose Bengal B ontdekt door Robert Gnehm in 1882).

De Rhodaminen

De laatste ontdekte vertegenwoordigers van deze klasse zijn de basische rhodaminen. Rhodamine B werd door de Zwitserse chemicus Maurice Ceresole (1860-1936) in 1887 ontdekt en zijn uitvinding werd in een patent aan de BASF toegewezen, gevolgd door patenten in Engeland, Frankrijk en de Verenigde Staten van Amerika.⁶⁷ De blauwrode kleurstof wordt bereid door ftaalzuuranhydride met 3-diethylaminofenol in de aanwezigheid van zinkchloride te condenseren. De tweede basische kleurstof is het scharlakenrode rhodamine 6G. Het werd in 1892 door de Duitse chemicus Heinrich August Bernthsen (1855-1931) ontdekt en wordt gevormd door 2-monoethylaminofenol met ftaalzuuranhydride te condenseren en gevolgd door de vorming van de ethylester met ethylalcohol en zoutzuur.⁶⁸ Deze kleurstof werd door de BASF in Duitse, Engelse, Franse en Amerikaanse patenten beschermd.⁶⁹

Synthetische indigo

De laatste grote kleurstofuitdaging in de 19^{de} eeuw was de synthetische vervaardiging van indigo. Alizarine en indigo waren de belangrijkste organische kleurstoffen in de tweede helft van de 19^{de} eeuw. Parallel aan de alizarinegeschiedenis speelden drie Duitse chemici een sleutelrol bij het veroveren

van de wereldindigomarkt, namelijk de beide universiteitswetenschappers Adolf Baeyer en Karl Heumann (1850- 1894) en de industriechemicus Heinrich Caro. De opgave was allesbehalve gemakkelijk. In 1865 startte Baeyer met het onderzoek en pas achttien jaar later (in 1883) had hij de molecuulstructuur van indigo bepaald. In 1880 gelukte het Baeyer synthetische indigo te bereiden en liet dit patenteren.⁷⁰ Tussen 1880 en 1882 gelukte het hem nog drie andere indigosyntheses tot stand te brengen, maar helaas slaagde hij er niet in een goedkoop industrieel productieproces te ontwikkelen, zodat naar alternatieve stoffen moest worden gezocht. Heumann vond in 1890 in het N-fenylglycine en het N-fenylglycine-o-carbonzuur de geschikte grondstoffen. De eerste Heumannsynthese uitgaande van N-fenylglycine had door de vereiste hoge temperatuur een negatief effect op de opbrengst.⁷¹ De tweede Heumannsynthese, op basis van N-fenylglycine-o-carbonzuur, was de economisch aantrekkelijke route.⁷² Dit proces werd door de BASF in 1897 in gewijzigde vorm te Ludwigshafen am Rhein in bedrijf genomen en snel daarna startte de commerciële productie. Vanaf het eerste Duitse indigopatent tot aan de marktintroductie van de synthetische indigo investeerde de BASF 18 miljoen Duitse Reichsmarken, meer dan het gehele grondkapitaal van de firma. Nauwelijks was de indigoproductie gestart of de BASF kreeg uit een andere hoek concurrentie. In 1901 ontdekte de Duitse industriechemicus Johannes Pflieger (1867-1957), werkzaam bij de Deutsche Gold- und Silber-Anstalt (later Degussa) in Frankfurt am Main, een beter bereidingsproces.⁷³ Farbwerke Hoechst nam dit proces over en in de daarop volgende jaren begon een heftige concurrentiestrijd. Uiteindelijk werd de markt in 1904, nadat de prijs tot 7 mark per kilogram was gedaald, opgedeeld. In het midden van de jaren zestig van de 20^{ste} eeuw werd synthetische indigo bijna niet meer gebruikt en overwoog de BASF AG. de productie te staken, toen plotseling de vraag weer steeg: de Blue Jeans-mode begon.

Literatuur

1. de Keijzer, M., Keune, P., Pigmenten en Bindmiddelen, Restauratie Schildertechnieken deel 3, Stichting Nationaal Restauratie Centrum, Amsterdam, 2^{de} uitgebreide druk, 2005, blz. 14, 22, 31-34, 70-71.
2. Farrar, W.V., 'Synthetic dyes before 1860', *Endeavour*, Volume 33, September 1974, blz. 149.
George Spence, Charles Dolby en John Christopher Weguelin, Engels patent 635 van 8 augustus 1748, 'Dyeing Green and Blue Saxon Colours'.
3. de Keijzer, M., van Bommel, M.R., Hofmann-de Keijzer, R., Knaller, R., Oberhumer, E., 'Indigo Carmine: understanding a problematic blue dye, I.I.C Decorative, Vienna, Austria, 2012 (geaccepteerd voor publicatie).
4. Woulfe, P., 'A method of dyeing wool and silk, of a yellow colour, with indigo; and also with several other blue and red colouring substances', *Philosophical Transactions of the Royal Society*, 61, 1771, blz. 127-130.
5. Welter, J.J., 'Notice sur quelques matières particulières trouvées dans les substances animales, traitées par l'acide nitrique', *Annales de chimie* 29, 1799, blz. 301-305.

6. Cooksey, C., Dronsfield, A., 'Pre-Perkin Synthetic Routes to Purple', *Dyes in History and Archaeology* 19, Archetype Publications Ltd., London, 2003, blz. 119-120.
7. Farrar, W.V., 'Synthetic dyes before 1860', *Endeavour*, Volume 33, September 1974, blz. 151.
8. Moos, G., Rundgang durch das alte Frankfurt-Höchst, Wartberg Verlag GmbH & Co. KG., Gudensberg-Gleichen, 1. Auflage, 2001, blz. 54-55.
9. *Jahres-Bericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften*; von Jacob Berzelius, 'Pittakal', Heinrich Laupp, Tübingen, Vierzehnter Jahrgang, 1835, blz. 358-370.
10. Hofmann, A.W., 'Ueber dreisäurige Phenole im Buchenholz-theeröl und über den Ursprung des Cedirets', *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, Ferd. Dümmler's Verlagsbuchhandlung, Berlin, Band 11, 1878, blz. 329-338.
11. Prout, W., 'Description of an acid principle prepared from the lithic or uric acid', *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 108, blz. 420-428.
Prout, W., 'Some observations on the action of nitric acid on lithic or uric acid', *Annals of Philosophy; or, Magazine of Chemistry, Mineralogy, Mechanics, Natural History, Agriculture, and the Arts*, 14, 1819, blz. 363-365.
12. Wöhler, F., Liebig, J., 'Untersuchen über die Natur der Harnsäure', *Annalen der Pharmacie*, Universitäts-Buchhandlung von C.F. Winter, Heidelberg, Band 25, 1838, blz. 319-327.
13. Farrar, W.V., 'Synthetic dyes before 1860', *Endeavour*, Volume 33, September 1974, blz. 152-153.
14. Perkin, W.H., 'Hofmann Memorial Lecture - The Origin of the Coal-Tar Colour Industry, and the Contributions of Hofmann and his Pupils', *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 69, Part I, 1896, Gurney & Jackson, London, blz. 597.
Caro, H., Referate, 'Ueber die Entwicklung der Theerfarben-Industrie', *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, Commissionsverlag von R. Friedländer & Sohn, Berlin, Band 25, 1892, blz. 983-984.
15. Bucherer, H.Th., Die Teerfarbstoffe mit besonderer Berücksichtigung der synthetischen Methoden, Zweite Auflage, Vereinigung wissenschaftlicher Verleger Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig, 1920, blz. 8-27.
16. Farrar, W.V., 'Synthetic dyes before 1860', *Endeavour*, Volume 33, September 1974, blz. 153.
17. Henry William Perkin, Engels patent 1984 van 26 augustus 1856, 'Dyeing Fabrics'; Dale & Caro, Engels patent 1307 van 1860.

18. Natanson, J., 'Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Dorpat, 2) 'Ueber das Acetylamin', *Justus Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie*, C.F. Winter'sche Verlagshandlung, Leipzig und Heidelberg, Band 98, 1856, blz. 297. De naam fuchsine is genoemd naar de kleur van de bloemen van de fuchsia (genus *Fuchsia* van de familie der Onagraceae) ter ere van de Duitse arts en botanicus Leonhart Fuchs (1501-1566). De fuchsiaplant werd in Santo Domingo, in het Caribisch gebied, door de Franse wetenschapper Charles Dom Plumier (1646-1704) in 1696-1697 ontdekt.
19. Caro, H., Referate, 'Ueber die Entwicklung der Theerfarben-Industrie', *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, Commissionsverlag von R. Friedländer & Sohn, Berlin, Band 25, 1892, blz. 1030.
20. Renard Frères et Franc., Frans patent 46035 van 8 april 1859 en vijf aanvullende patenten.
21. Henry Medlock, Engels patent 126 van 18 januari 1860; Edward Chambers Nicholson, Engels patent 184 van 26 januari 1860.
22. Charles Girard en Georges de Laire, Frans patent 44958 van 26 mei 1860; Engels patent 1300 van 26 mei 1860.
23. van den Belt, H., 'Why monopoly failed: the rise and fall of Société La Fuchsine', *The British Journal for the History of Science*, The British Society for the History of Science, London, 25, 1992, blz. 45-63.
24. Frans patent van 5 april 1866.
25. Brüning, A., 'Darstellung des Fuchsins', *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, Ferd. Dümmler's Verlagsbuchhandlung, Berlin, Band 6, 1873, blz. 25-26.
Coupier., 'Ueber die neue Methode zur Darstellung des Fuchsins, nach Brüning', *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, Ferd. Dümmler's Verlagsbuchhandlung, Berlin, Band 6, 1873, blz. 423.
Brüning, A., 'Antwort auf Coupier's Bemerkungen über die Darstellung des Fuchsins ohne Arsensäure', *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, Ferd. Dümmler's Verlagsbuchhandlung, Berlin, Band 6, 1873, blz. 1072.
Wagner, Johannes Rudolf., 'VI Gruppe, Technologie der Gespinnstfasern, Theerfarbstoffe', *Jahres-Bericht über die Leistungen der Chemischen Technologie für 1869*, Verlag von Otto Wigand, Leipzig, Jahrgang 15, 1870, blz. 568-570.
26. Charles Girard en Georges de Laire, Frans patent van 6 juli 1860; Frans patent 45826 van 2 januari 1861; Engels patent 97 van 12 januari 1861.
27. A.W. Hofmann en Geyger, Engels patent 1291 van 1863; Frans patent 59309.
28. Charles Girard en Georges de Laire, Frans patent van 6 juli 1860; Frans patent 45826 van 2 januari 1861; Engels patent van 12 februari 1861.
29. Edward Chambers Nicholson, Engels patent 1857 van 1 juni 1862.

30. Badische Anilin- und Sodafabrik, Duits patent 2096 van 16 december 1877, 'Verfahren zur Darstellung der Sulfosäuren des Rosanilins, der Methylviolette und verwandter Farbstoffe und Überführung dieser Farbstoffe in Substitutionsderivate'; Heinrich Caro, Amerikaans patent 204797 van 28 maart 1878, 'Improvement in Methyl-Aniline Violet Colors'; Heinrich Caro, Amerikaans patent 204798 van 28 maart 1878, 'Improvement in Ethyl-Rosaniline Dye-Staffs'; Heinrich Caro, assignor to Badische Anilin and Soda Fabrik, Amerikaans patent 250201 van 29 november 1881, 'Sulphonated Compound of Rosaniline'; Engels patent 3731 van 8 oktober 1877; Frans patent 122721 van 19 februari 1878.

31. Perkin, W.H., 'Hofmann Memorial Lecture, The Origin of the Coal-Tar Colour Industry, and the Contributions of Hofmann and his Pupils', *Journal of the Chemical Society. Transactions*, Gurney & Jackson, London, Vol. LXIX, Part 1, 1896, blz. 623-624.

Hofmann, A.W., 'Ueber die violetten Farbabbkömmlinge der Methylaniline', *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, Ferd. Dümmler's Verlagsbuchhandlung, Berlin, Band 6, 1873, blz. 353-354.

Caro, H., Referate, 'Ueber die Entwicklung der Theerfarben-Industrie', *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, Commissionsverlag von R. Friedländer & Sohn, Berlin, Band 25, 1892, blz. 999.

32. Hofmann, A.W., *Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teil anderer Wissenschaften*, Giessen, 1862, blz. 347.

33. Mühlhäuser, O., 'Die Fabrikation des Methylviolett', *Dingler's Polytechnisches Journal*, Verlag der J.G. COTTA'schen Buchhandlung, Stuttgart, Band 264, 1887, blz. 37.

34. Poirrier & Chappat, Frans patent 71970 van 16 juni 1866; Charles Lauth, Engels patent 3195 van 1866.

35. 'Bereitung des grünen Anilins', *Journal für praktische Chemie*, Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Band 92, 1864, blz. 22-23.

Lucius, E., *Jahres-Bericht über die Fortschritte und Leistungen der chemischen Technologie und technischen Chemie*, Verlag von Otto Wigand, Leipzig, Zehnter Jahrgang, 1864, blz. 537-538.

Hofmann, A.W., 'Beobachtungen vermischten Inhalts, 1. Zur Kenntnis des Aldehydgrüns', *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, Ferd. Dümmler's Verlagsbuchhandlung, Berlin, Dritter Jahrgang, 1870, blz. 761-762.

Gattermann, L., Wichmann, G., 'Ueber Aldehydblau', *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, Commissionsverlag von Friedländer & Sohn, Berlin, 22. Jahrgang, 1889, blz. 227-236.

Cherpin, Usèbe in Parijs, Frans patent van 26 juni 1861; Cherpin, Engels patent 254 van 1863; Eugen Lucius, Engels patent 200 van 23 januari 1864.

36. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning 1863-1913, hergestellt in der Hausdruckerei der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst am Main, blz. 11-12.

37. J. Keisser, Frans patent van 18 april 1866.

38. Martius, C.A., 'Zur Geschichte der grünen Anilinfarbstoffe', *Die Chemische Industrie*, Verlag von Julius Springer, Berlin, Zweiter Jahrgang, 1879, blz. 81-82.

39. Actien-Gesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin, Duits patent 4322 van 26 februari 1878, 'Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Benzotrìchlorid auf aromatische tertiäre Amine und Phenole'; Oscar G. Doebner, Amerikaans patent 222257 van 2 december 1879, 'Improvement in Green Coloring-Matters'; Engels patent 828 van 1878.

40. Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Duits patent 6714 van 27 oktober 1878, 'Verfahren zur Darstellung der Sulfosäuren aus den grünen Farbstoffen, welche durch Einwirkung von Benzotrìchlorid oder gechlorten Benzotrìchloriden auf aromatische tertiäre Amine bei Gegenwart von Metallchloriden gebildet werden'; Engels patent 4406 uit 1878; Frans patent 127298.

Bindschedler & Busch, Duits patent 10410 van 10 juni 1879, 'Umwandlung des Tetramethyldiamidotriphenylmethans in eine Sulfosäure und Ueberführung dieser Sulfosäure durch Oxydationsmittel in einen grünen Farbstoff'; Bindschedler & Busch, Duits patent 14944 van 3 april 1880, 'Neuerungen in der Umwandlung des Tetramethyldiamidotriphenylmethan's in eine Sulfosäure und Ueberführung dieser Sulfosäure durch Oxydationsmittel in grünen Farbstoff'; Engels patent 2509 uit 1879; Frans patent 131325.

41. Friedländer, P., 'Kleinere Mittheilungen', *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 22, 1889, blz. 588.

42. Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, Duits patent 50782 van 9 april 1889, 'Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Condensation von Methylbenzylanilinsulfosäure oder Aethylbenzylanilinsulfosäure mit aromatischen Aldehyden und Oxydation der so erhaltenen Leukosulfosäuren'; Engels patent 7550 van 1889; Frans patent 198415 van 22 mei 1889.

43. Ostersetzer, O., 'Ueber Patentblau', *Mittheilungen des K.K. Technologischen Gewerbe-Museums in Wien*, Verlag von Carl Graeser, Wien, Neue Folge, IV Jahrgang, 1890, blz. 109-113.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Duits patent 46384 van 18 augustus 1888, 'Verfahren zur Darstellung grüner und blaugrüner Farbstoffe aus der Malachitgrün-Reihe'; Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Duits patent 48523 van 13 oktober 1888, 'Verfahren zur Darstellung grüner und blaugrüner Farbstoffe aus der Malachitgrünreihe'; Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Duits patent 50286 van 28 maart 1889, 'Verfahren zur Darstellung grüner und blaugrüner Farbstoffe aus der Malachitgrünreihe'; Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Duits patent 50293 van 21 april 1889, 'Verfahren zur Darstellung grüner und blaugrüner Farbstoffe aus der Malachitgrünreihe'; Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Duits patent 50440 van 30 mei 1889, 'Verfahren zur Darstellung grüner und blaugrüner Farbstoffe aus der Malachitgrünreihe'; Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Duits patent 55621 van 13 juni 1890, 'Verfahren zur Darstellung blaugrüner Farbstoffe aus der Malachitgrün-Reihe'; Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Duits patent 63026 van 19 september 1891, 'Verfahren zur Darstellung grüner

basischer Farbstoffe der Triphenylmethanreihe'; Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Duits patent 66791 van 29 april 1892, 'Verfahren zur Darstellung grüner und blaugrüner Farbstoffe aus der Malachitgrünreihe'; Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Duits patent 71156 van 10 januari 1892, 'Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe aus der Malachitgrünreihe'; Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Duits patent 74014 van 6 juni 1893, 'Verfahren zur Darstellung grüner und blaugrüner Farbstoffe aus der Malachitgrünreihe'; Albert Herrmann, assignor to the Farbwerke, vormals Meister, Lucius & Brüning, Amerikaans patent 412613 van 8 oktober 1889, 'Coloring-Matter'; Albert Herrmann, assignor to the Farbwerke, vormals Meister, Lucius & Brüning, Amerikaans patent 412614 van 8 oktober 1889, 'Preparing Coloring-Matter'; Albert Herrmann, assignor to the Farbwerke, vormals Meister, Lucius & Brüning, Amerikaans patent 412615 van 8 oktober 1889, 'Coloring-Matter'; Frans patent 192743; Frans patent 192807; Frans 193554; Engels patent 2796 uit 1888; Engels patent 14822 uit 1888.

44. Reinhardt, C., Travis, A.S., Heinrich Caro and the Creation of Modern Chemical Industry, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht / Boston / London, 2000, blz. 208-211.

45. Badische Anilin- und Sodafabrik, Duits patent 26016 van 21 augustus 1883, 'Verfahren zur Darstellung von violetten Farbstoffen durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd (Phosgen) auf tertiäre aromatische Monamine in Gegenwart von Aluminiumchlorid oder ähnlich wirkenden Condensationsmitteln'; Badische Anilin- und Sodafabrik, Duits patent 27032 van 23 oktober 1883, 'Verfahren zur Darstellung von tetraalkylieren Diamidobenzhydrolen und zur Umwandlung derselben in Leukobasen der Rosanilingruppe durch Condensation mit aromatischen Aminen'; Badische Anilin- und Sodafabrik, Duits patent 27789 van 18 december 1883, 'Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Rosanilinreihe durch Condensation von tertiären alkylirten Amidoderivaten des Benzophenons mit secundären aromatischen Aminen'; Heinrich Caro and Alfred Kern, assignors to the Badische Anilin and Soda Fabrik, Amerikaans patent 290856 van 25 december 1883, 'Manufacture of Dye-Stuff'; Alfred Kern, assignor to the Badische Anilin and Soda Fabrik, Amerikaans patent 290891 van 25 december 1883, 'Manufacture of Dye-Stuff or Coloring-Matter'; Alfred Kern, assignor to the Badische Anilin and Soda Fabrik, Amerikaans patent 290892 van 25 december 1883, 'Manufacture of Purple Dye-Stuff'; Engels patent 4428 uit 1883; Engels patent 5450 uit 1883; Frans patent 157430 uit 1883; Frans patent 158438 uit 1883.

46. Badische Anilin- und Sodafabrik, Duits patent 27789 van 18 december 1883, 'Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Rosanilinreihe durch Condensation von tertiären alkylirten Amidoderivaten des Benzophenons mit secundären aromatischen Aminen'; Badische Anilin- und Sodafabrik, Duits patent 29962 van 18 december 1883, 'Verwendung von chlorirten Chlorameisensäureäthern statt des Chlorkohlenoxyds bei dem in Patent No. 27789 geschützten Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen'; Alfred Kern, assignor to the Badische Anilin and Soda Fabrik, Amerikaans patent 297413 van 22 april 1884, 'Manufacture of Ethyl-Blue Coloring-Matter'; Alfred Kern, assignor to the Badische Anilin and Soda Fabrik, Amerikaans patent 297414 van 22 april 1884, 'Methyl-Blue Coloring-Matter'.

47. Badische Anilin- und Sodafabrik, Duits patent 29060 van 11 maart 1884, 'Verfahren zur Darstellung gelber, orangerother und brauner Farbstoffe, genannt Auramine, durch Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf die tetraalkylieren Diamidobenzophenone'; Heinrich Caro and Alfred Kern, assignors to the Badische Anilin and Soda Fabrik, Amerikaans patent 301802 van 8 juli 1884, 'Manufacture of Yellow Coloring-Matter'; Frans patent 160990 van 1884; Engels patent 5512 van 1884.

48. Roberts, R.M., *Serendipity, Accidental Discoveries in Science*, John Wiley and Sons, New York, NY, 1989, blz. 75-81.

'During my stay in Ghent, I lived in elegant bachelor quarters in the main thoroughfare. My study, however, faced a narrow side-alley and no daylight penetrated it... I was sitting writing on my textbook, but the work did not progress; my thoughts were elsewhere. I turned my chair to the fire and dozed. Again the atoms were gamboling before my eyes. This time the smaller groups kept modestly in the background. My mental eye, rendered more acute by the repeated visions of the kind, could now distinguish larger structures of manifold conformation, long rows sometimes more closely fitted together all twining and twisting in snake-like motion. But look! What was that? One of the snakes had seized hold of its own tail, and the form whirled mockingly before my eyes. As if by a flash of lightning I awoke; and this time also spent the rest of the night in working out the consequences of the hypothesis'.

49. Mondelinge mededeling van Chris Cooksey.

50. Mène, C., *Jahres-Bericht über die Fortschritte und Leistungen der chemischen Technologie und technischen Chemie*, Verlag von Otto Wigand, Leipzig, Siebenter Jahrgang, 1861, blz. 535.

51. Griess, P., Martius, C.A., 'LVII. Ueber das Aethylenplatinchlorür', *Journal für praktische Chemie*, Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Band 86, 1862, Zweiter Band, blz. 427-429.

Dale en Caro: Engels patent 3307 van 31 december 1863.

52. Hofmann, A.W., 'Zur Kenntnis des Chrysoïdins', *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, Ferd. Dümmler's Verlagsbuchhandlung, Berlin, Band 10, 1877, blz. 213-218.

Witt, O.N., 'Zur Geschichte des Chrysoïdins', *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, Ferd. Dümmler's Verlagsbuchhandlung, Berlin, Band 10, 1877, blz. 350-351.

Hofmann, A.W., 'Noch ein Wort über das Chrysoïdin', *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, Ferd. Dümmler's Verlagsbuchhandlung, Berlin, Band 10, 1877, blz. 388-391.

Witt, O.N., 'Das Chrysoïdin und seine Umsetzungen', *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, Ferd. Dümmler's Verlagsbuchhandlung, Berlin, Band 10, 1877, blz. 654-662.

53. Johann Peter Griess, Duits patent 3224 van 12 maart 1878, 'Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch paarweise Verbindung von Diazophenolen mit Phenolen'.

54. François Z. Roussin, of Paris, France, assignor to Alcide François Poirrier, of same place, Amerikaans patent 210054 van 19 november 1878, 'Improvement in coloring-matters derived from aniline and its homologues'.

55. Reinhardt, C., Travis, A.S., Heinrich Caro and the Creation of Modern Chemical Industry, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht / Boston / London, 2000, blz. 263-264.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Duits patent 5411 van 12 maart 1878, 'Verfahren zur Darstellung rother und brauner Naphthalinfarbstoffe'; Heinrich Caro, Amerikaans patent 204799 van 11 juni 1878, 'Improvement in Dye-Stuffs Produced From Naphthylamine'; Frans patent 123148 van 1878; Engels patent 786 van 1878.

56. Meister, Lucius und Brüning, Duits patent 3229 van 24 april 1878, 'Verfahren zur Darstellung rother, brauner und gelber Farbstoffe durch Einwirkung der Disulfosäuren des Betanaphtols auf Diazverbindungen'; Heinrich Baum, assignor to Farbwerke, vormals Meister, Lucius & Brüning, Amerikaans patent 251162 van 20 december 1881, 'Dye-Stuff or Coloring-Matter'; Heinrich Baum, assignor to Farbwerke, vormals Meister, Lucius & Brüning, Amerikaans patent 251163 van 20 december 1881, 'Dye-Stuff or Coloring-Matter'; Heinrich Baum, assignor to Farbwerke, vormals Meister, Lucius & Brüning, Amerikaans patent 251164 van 20 december 1881, 'Dye-Stuff or Coloring-Matter'; Frans patent 124811; Engels patent 1715 van 1878; Heinrich Caro, Amerikaans patent 204799 van 11 juni 1878, 'Improvement in Dye-Stuffs Produced from Naphthylamine'; Frans patent 123148; Badische Anilin- und Sodafabrik, Engels patent 786 van 1878; Badische Anilin- und Soda Fabrik, Duits patent 5411 van 12 maart 1878, 'Verfahren zur Darstellung rother und brauner Naphtalinfarbstoffe (Sulfosäuren der Oxyazonaphtaline)'.

57. Paul Böttiger, Duits patent 28753 van 27 februari 1884, 'Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Combination von Tetrazodiphenylsalzen mit α - und β -Naphthylamin oder deren Mono- und Disulfosäuren'; Paul Böttiger, assignor to the Actiengesellschaft für Anilin Fabrikation, Amerikaans patent 365667 van 28 juli 1887, 'Combination of the salts of tetrazo-diphenyl and the naphthylamines'; Engels patent 4415 uit 1884; Frans patent 160722.

58. Reinhardt, C., Travis, A.S., Heinrich Caro and the Creation of Modern Chemical Industry, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht / Boston / London, 2000, blz. 172, 275-276.

59. Engels patent 1936 uit 1869; Engels patent 1948 uit 1869; Heinrich Caro, Charles Graebe and Charles Liebermann, Amerikaans patent 153536 van 26 januari 1870, 'Improvement in the Preparation of Coloring Matters from Anthracene'.

60. Baeyer, A., 'Ueber eine neue Klasse von Farbstoffen', *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, Ferd. Dümmler's Verlagbuchhandlung, Berlin, Band 4, 1871, blz. 558.

Baeyer, A., 'Ueber die Phenolfarbstoffe', *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, Ferd. Dümmler's Verlagbuchhandlung, Berlin, Band 4, 1871, blz. 662.

Baeyer, A., 'Zur Geschichte des Eosins', *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, Ferd. Dümmler's Verlagbuchhandlung, Berlin, Band 8, 1875, blz. 146.

Baeyer, A., 'Ueber die Verbindungen der Phtalsäure mit den Phenolen', *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, C.F. Winter'sche Verlagshandlung, Leipzig und Heidelberg, Band 183, 1876, blz. 2.

61. Reinhardt, C., Travis, A. S., Heinrich Caro and the Creation of Modern Chemical Industry, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht / Boston / London, 2000, blz. 180-181.

62. Baeyer, A., 'Zur Geschichte des Eosins', *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, Ferd. Dümmler's Verlagbuchhandlung, Berlin, Band 8, 1875, blz. 146-148.

Baeyer, A., 'Ueber die Verbindungen der Phtalsäure mit den Phenolen', *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, C.F. Winter'sche Verlagshandlung, Leipzig und Heidelberg, Band 183, 1876, blz. 38-43.

63. Reinhardt, C., Travis, A.S., Heinrich Caro and the Creation of Modern Chemical Industry, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht / Boston / London, 2000, blz. 8, 181.

64. Baeyer, A., 'Zur Geschichte des Eosins', *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, Ferd. Dümmler's Verlagbuchhandlung, Berlin, Band 8, 1875, blz. 147.

Hofmann, A.W., 'Ueber das Eosin', *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, Ferd. Dümmler's Verlagbuchhandlung, Berlin, Band 8, 1875, blz. 62-66.

65. Caro, H., 'Ueber die Entwicklung der Theerfarben-Industrie', *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, Commissionsverlag von R. Friedländer & Sohn, Berlin, Band 25, 1892, blz. 1049.

66. Le Royer, A., 'Ueber β -Dichlorphtalsäure', *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, Ferd. Dümmler's Verlagbuchhandlung, Berlin, Band 237, 1887, blz. 359.

Gesellschaft für Chemische Industrie, Duits patent 32564 van 1 februari 1885, 'Verfahren zur Darstellung gechlorter Phthalsäuren, namentlich von Tetrachlorphtalsäure bezw. deren Anhydrid'; Robert Gnehm, assignor to the Society of Chemical Industry, Amerikaans patent 322368 van 14 juli 1885, 'Production of Chlorophthalic Acid'; Dr. N. Juvalta, Duits patent 50177 van 10 januari 1889, 'Verfahren zur Darstellung von chlorirten, bromirten und jodirten Phtalsäuren'; J. Casthelaz, Engels patent 447 uit 1879.

67. Weingärtner, E., 'Rhodamin', *Chemiker Zeitung, Central-Organ für Chemiker, Techniker, Fabrikanten, Apotheker, Ingenieure*, Verlag der Chemiker Zeitung, Cöthen, Jahrgang 11, 1887, blz. 1620.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Duits patent no. 44002 van 13 november 1887, 'Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus der Gruppe des Meta-amidophenol-Phtaleins'; Maurice Ceresole, assignor to the Badische Anilin and Soda Fabrik, Amerikaans patent 377349 van 31 januari 1888, 'Production of New Red Coloring-

Matter'; Maurice Ceresole, assignor to the Badische Anilin and Soda Fabrik, Amerikaans patent 377350 van 31 januari 1888, 'Production of New Red Coloring-Matter'; Frans patent 186697 van 1887; Frans patent 198173; Engels patent 15374 van 1887; Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Duits patent 48367 van 3 juli 1888, 'Verfahren zur Darstellung von Rhodamin'; Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Duits patent van 3 april 1890, 'Verfahren zur Darstellung von Rhodamin'; Engels patent 9600 uit 1888; Frans patent 192589.

68. Bernthsen, A., 'Chemische Gesellschaft zu Heidelberg', *Chemiker Zeitung, Central-Organ für Chemiker, Techniker, Fabrikanten, Apotheker, Ingenieure*, Verlag der Chemiker Zeitung, Cöthen, Jahrgang 16, 1892, blz. 1956-1957.

69. Badische Anilin- und Sodafabrik, Duits patent 73573 van 24 mei 1892, 'Verfahren zur Ueberführung von dialkylierten Rhodaminen in höher alkylirte Farbstoffe'; Badische Anilin- und Sodafabrik, Duits patent 73880 van 24 mei 1892, 'Verfahren zur Ueberführung von dialkylierten Rhodamine in höher alkylirte Farbstoffe'; Heinrich August Bernthsen, assignor to the Badische Anilin and Soda Fabrik, Amerikaans patent 516584 van 13 maart 1894, 'Red Dye'; Engels patent 9633 uit 1892; Frans patent 225341 uit 1894.

70. Adolf Baeyer, Duits patent 11857 van 19 maart 1880, 'Darstellung von Derivaten der Orthonitrozimmtsäure, den Homologen und Substitutionsprodukten dieser Derivate und Umwandlung derselben in Indigblau und verwandte Farbstoffe'; Adolf Baeyer, Duits patent 11858 van 21 maart 1880, 'Neuerungen im Verfahren zur Darstellung der Materialien für die Fabrikation des künstlichen Indigos und Verfahren zur Erzeugung dieses Farbstoffes direkt auf der Faser'; Adolf Baeyer, Duits patent 12601 van 18 juni 1880, 'Darstellung von künstlichem Indigblau und verwandter Farbstoffe aus Orthonitrozimmtsäure, deren Homologen und Substitutionsprodukten'; Badische Anilin- und Sodafabrik, Duits patent 14997 van 6 februari 1881, 'Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung des künstlichen Indigos und zur Erzeugung dieses Farbstoffs direkt auf der Faser'; Badische Anilin- und Sodafabrik, Duits patent 15516 van 6 februari 1881, 'Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung des künstlichen Indigos und zur Erzeugung dieses Farbstoffs direkt auf der Faser'; Badische Anilin- und Sodafabrik, Duits patent 17656 van 8 juli 1881, 'Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung des künstlichen Indigos'; Badische Anilin- und Sodafabrik, Duits patent 19266 van 23 december 1881, 'Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung des künstlichen Indigos'.

71. Badische Anilin- und Sodafabrik, Duits patent 54626 van 6 mei 1890, 'Verfahren zur Darstellung künstlichen Indigos'.

72. Badische Anilin- und Sodafabrik, Duits patent 56273 van 11 juli 1890, 'Verfahren zur Darstellung von künstlichem Indigo'.

73. Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt vorm. Roessler, Duits patent 137955 van 18 januari 1901, 'Verfahren zur Darstellung von Indoxylderivaten aus aromatischen Glycinen'; Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Duits patent 141749 van 18 januari 1901, 'Verfahren zur Darstellung von Indoxylderivaten'; Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Rössler, Duits patent 142700 van 26 januari 1902, 'Verfahren zur Darstellung von Indoxyl bzw.

dessen Derivaten und Homologen'; Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt vorm. Roessler, Duits patent 180394 van 14 augustus 1904, 'Verfahren zur Darstellung von Indoxylderivaten aus aromatischen Glycinen und ähnlich sich verhaltenden Verbindungen'; Johannes Pfleger, assignor to Deutsche Gold & Silber Scheide Anstalt vorm. Roessler, Amerikaans patent 680395 van 13 augustus 1901, 'Process of Making Indoxyl Derivatives'.