

Chimia 48 (1994) 23–25
© Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft
ISSN 0009–4293

Vergangenheit und Zukunft der Chemie der Farbstoffe

Gedanken zur Geschichte des Institutes für Farbenchemie der Universität Basel

Heinrich Zollinger*

Die Bitte, einen Kommentar über die Geschichte des am 30. September 1993 aufgehobenen Institutes für Farbenchemie der Universität Basel zu schreiben, ist nicht einfach zu erfüllen – besonders nicht für jemanden, der vor 40 Jahren die ersten Sporen seiner akademischen Laufbahn als Privatdozent an diesem Institut abverdiente!

Gründung (1947) und Schliessung des Farbeninstitutes können nur auf dem Hintergrund der Geschichte der Farbenchemie verstanden werden. Sie begann 1856 in entwicklungshistorisch bemerkenswerter Weise in London. Die britische Regierung – beeindruckt durch die Fortschritte der Chemie in Kontinentaleuropa – berief 1845 den deutschen Chemiker August W. Hoffmann als Leiter des neu errichteten Royal College of Chemistry nach London. Unter den Schülern Hoffmann's war William H. Perkin, der sich mit der Herstellung von Chinin beschäftigte. Der Naturstoff Chinin war schon damals in den Kolonien, vor allem in Indien, wegen seiner Wirkung bei Malaria wichtig. Chemisch kannte man vom Chinin aber einzig das Atomverhältnis (C:H:N:O = 10:12:1:1).

Perkin versuchte auf dieser Grundlage, durch Oxidation eines rohen Allyltoluidingemisches mit dem (C:H:N)-Verhältnis 10:13:1 zu Chinin zu gelangen. Dass er sein Ziel keinesfalls erreichen würde, konnte er nicht wissen. 1856 erhielt er jedoch aus dem Oxidationsgemisch von rohem Toluidin eine violette Verbindung, mit der sich Seide in brillanten Tönen färben liess. Diese Entdeckung erweckte das Interesse der Textilindustrie. Im Alter von nur 19 Jahren begann er, unterstützt von seinem Vater, in einem Vorort von London mit der Fabrikation des Mauvein genannten Farbstoffes. Der Erfolg war gross, nicht nur in England, sondern auch auf dem Kontinent.

Über die Seidenindustrie in Lyon (wo Fuchsin, der zweite synthetische Farbstoff, 1858 entdeckt wurde) gelangte das Interesse an der Farbstoffherstellung zu den Basler Seidenbandwebereien und nach Deutschland. Die Farbstoffe entwickelten sich in der Folge als erster Zweig der organisch-chemischen Spezialitätenindustrie vor allem in Deutschland, aber auch in Basel, weniger stark jedoch in Grossbritannien und Frankreich.

Durch Kekulé's Entdeckungen der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs (1858) und der Ringstruktur des Benzols (1865) erhielt nicht nur die industrielle Farbstoffchemie, sondern auch die organische Chemie an den Hochschulen starke Impulse. In den nächsten Jahrzehnten konzentrierte sich dort die organisch-chemische Forschung vorwiegend auf die Chemie der Aromaten und auf Reaktionen, die zu Farbstoffen führten. Die dabei erschlossenen Methoden der organischen Synthese, der organischen Analyse und der Strukturaufklärung durch Abbau zu bereits bekannten

Verbindungen führten auch zu immer besseren Kenntnissen der Chemie organischer Naturstoffe. Ausserdem wurden gegen Ende des 19. Jh. industriell die ersten Pharmaka entwickelt, bei denen der Zusammenhang mit der Chemie der Farbstoffe noch deutlich erkennbar war (z.B. Antipyrin, 1884; Aspirin 1899).

Die Entwicklung der heutigen drei grossen Basler Chemiefirmen ist aus dieser Sicht sehr gut verständlich [1]. Der eine Teil der Ciba-Geigy AG geht auf die Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel (Ciba) und diese auf die 1859 gegründete Farbenfabrik von Alexander Clavel zurück. Die 1758 gegründete Extraktfabrik von Johann Rudolf Geigy begann 1862 mit der Farbstoffherstellung. Sandoz wurde 1886 gegründet. Alle diese Firmen stellten bis 1914, z.T. noch länger, ausschliesslich Farbstoffe her. Die Produktion von Pharmaka wurde bei Ciba und Sandoz in den zwanziger Jahren, bei Geigy rund 10 Jahre später aufgenommen. Kurz nach dem zweiten Weltkrieg überflügelte der Pharmaumsatz bei Ciba, bei Sandoz und Geigy in den 50er Jahren die Farbstoffproduktion wertmässig, obschon die Farbstoffherstellung bei allen diesen drei Firmen in dieser Zeit ebenfalls stark zunahm. Dazu kamen bekanntlich weitere Gebiete wie Kunststoffe, Agrochemikalien, Diätetika u.a. F. Hoffmann-La Roche AG ist jünger (1894) und ist nicht aus einer Farbenfabrik hervorgegangen.

Die genannten neueren Gebiete hat die Basler Industrie nicht zuletzt Pionieren der reinen Forschung an schweizerischen Hochschulen zu verdanken: Die Entwicklung der heutigen Kunststoffchemie lässt sich auf Hermann Staudinger zurückführen, der 1920 als Professor für organische Chemie an der ETH das Konzept der Makromoleküle prägte. Die Pharmaindustrie hat sehr viel den Naturstoffarbeiten von Paul Karrer (Universität Zürich), Leopold Ruzicka (ETH) und Tadeus Reichstein (ETH, später Universität Basel) zu verdanken. Alle vier Chemiker erhielten den Nobel-Preis.

Trotzdem können sich auch heute noch Basler Firmen als Farbstoffproduzenten sehen lassen! Erstaunlich wenig bekannt ist, dass zu den sechs grössten Farbenfabriken der Erde Ciba-Geigy und Sandoz gehören und dass bezüglich Wert Ciba-Geigy der weltgrösste Hersteller ist.

Nach 1945 war es jedoch offensichtlich, dass bei den Schweizer Chemiestudenten das Interesse an der Farbstoffchemie abnahm. An der Universität Basel beschäftigte sich seit den zwanziger Jahren Paul Ruggli zuerst als Lehrbeauftragter, dann als Professor für organische Che-

*Korrespondenz: Prof. Dr. H. Zollinger
HUT D 14
ETH-Zentrum
CH-8092 Zürich

mie mit Farbstoffen und ihren Zwischenprodukten. Als er 1945 starb, wurde die Professur geteilt. *Tadeus Reichstein* wechselte 1946 von der Pharmazie der Universität in die organische Chemie als gesetzlicher Lehrstuhlinhaber. Auf ein neues, persönliches Ordinariat für Farbstoffchemie und verwandte Gebiete wurde auf 1. Januar 1947 *Robert Wizinger* (vorher a.o. Prof. an den Universitäten von Bonn (1934–1938) und Zürich (1943–1947)) berufen. *Wizinger* beharrte darauf, ein von der organischen Chemie getrenntes Institut zu erhalten. Die beiden Basler Firmen *Ciba* und *Sandoz* nahmen sich diesem Wunsch als Hauptinteressenten an der Farbenchemie an: Die zwei Firmen erwarben das aus dem 17. Jh. stammende Haus zum Sood an der St. Johannis-Vorstadt 10–12, bauten es mit rund 20 modernen Laborplätzen und Zubehör aus und schenkten es, voll eingerichtet, dem Kanton Basel-Stadt für die Universität. *Wizinger* wurde als Institutsleiter und gesetzlicher Lehrstuhlinhaber 1966 von *Heinz Balli* abgelöst (s. später).

Am Institut wirkten in Lehre und Forschung auch zwei Privatdozenten, die sich an der Universität Basel habilitiert hatten: *Heinrich Zollinger* (1952–1960, damals Forschungschemiker bei *Ciba*, später Professor an der ETH) und seit 1982 *Rudolf Naef*, der aus dem Farbeninstitut hervorgegangen war. Ich komme auf *Balli* und *Naef* später zurück.

Seitens des Kantons und der Universität, wie auch der Farbenindustrie, wurde seit den 80er Jahren diskutiert, ob das Farbeninstitut nach dem altersbedingten Rücktritt von *Heinz Balli* weitergeführt werden sollte. Angesichts der finanziellen Engpässe der Universität und dem schwindenden Interesse der Industrie hat man sich für eine Schliessung entschieden: Der vorzeitige Rücktritt von *Balli* hat sogar dazu geführt, dass das Institut etwas früher als geplant aufgehoben wurde. Verbleibende Aufgaben wurden durch die anderen chemischen Institute der Universität übernommen; insbesondere konnte die Zukunft der wenigen fest angestellten Mitarbeiter gesichert werden.

Wie soll ich als Chemiker, der 48 Jahre mit Freude und Interesse in der Farbenchemie tätig war und sich für sie eingesetzt hat, zu den 46 Jahren Geschichte des Farbeninstitutes Stellung nehmen?

Ich kann diese 46 Jahre verstehen, wenn ich auf das Bild der Farbenchemie zurückgreife, das sich bei mir in den ersten Jahren des intensiven Kontakts mit diesem Gebiet allmählich bildete – als Chemiker in der Farbforschung der *Ciba* ab 1945: Die enorme Menge synthetischer Farb-

stoffe, die seit 1856 hergestellt worden waren, die Variation ihrer Farbtöne durch kleine Strukturveränderungen, die für diese Synthesen entwickelten neuartigen Reaktionen (z.B. Azo-Kupplungen und Herstellung polycyclischer aromatischer Chinone durch Alkalischmelze), das Phänomen der Affinität wasserlöslicher Farbstoffe zu Textilfasern usw. waren für mich sehr eindrücklich – aber auch, wie wenig man wusste über das *Warum* all dieser Struktureigenschaften, Reaktionen und Phänomene! Rein empirisch, d.h. durch jahrelange Erfahrung, gelangte der einzelne Farbstoffchemiker zu kommerziell interessanten Produkten. Selbstverständlich müssen wirtschaftlich erfolgreiche neue Verbindungen auf allen Gebieten der industriellen organischen Spezialitätenchemie, nicht nur bei Farbstoffen, das wichtigste Ziel jeder Chemiefirma sein. Diese Entwicklung hat jedoch auch zur Folge, dass Hochschullehrer, die selbst Grundlagenforschung betreiben, das Interesse an einer solchen 'empirischen Spezialitätenchemie' verlieren. Das gilt für die Farbstoffe, neuerdings aber auch etwa für die Pharmachemie. Schwindendes Interesse der Hochschulforscher an irgendeinem Gebiet führt dazu, dass dieses im Unterricht weniger berücksichtigt wird und damit auch das Interesse der Chemiestudenten weniger geweckt wird.

Dozenten, die an Hochschulen die Farbstoffchemie vertreten, müssen sie meines Erachtens deshalb nicht als Spezialität behandeln, sondern zeigen, dass sie zur allgemeinen organischen Chemie gehört. Das beste Beispiel für diese Art von Hochschul-Farbstoffchemie gab in der Schweiz in relativ früher Zeit der Anorganiker *Gerold Schwarzenbach*. In den 30er und 40er Jahren gelang es ihm an der Universität Zürich sogar, eine Brücke zwischen analytisch-anorganischer Chemie und Farbstoffen zu schlagen (Metallionenanalyse mit Komplexonen und komplexbildenden Farbstoffindikatoren, Säure-Basen-Gleichgewichte farbiger Indikatoren, Keto-Enol-Gleichgewichte u.a.).

Schwarzenbach's Pionierleistungen wurden in der Schweiz erst ab ungefähr 1950 klar gewürdigt, nicht zuletzt unter dem Eindruck der nach dem Ende des Weltkrieges erst bekannt gewordenen Methodik der physikalisch-organischen Chemie, wie sie in Grossbritannien von *Ingold* und *Bell*, in USA von *Hammitt*, *Bartlett* u.a. entwickelt wurde.

Wizinger hingegen basierte auf der grossen Vorkriegstradition deutscher Universitäten, die ihn prägten. Er war glücklich, als er nach dem ersten Jahr im Gebäude der organischen und anorganischen

Chemie der Universität Basel das schöne am Rhein gelegene Farbeninstitut als alleiniger Hausherr übernehmen konnte. Obschon nur 700 m von den anderen naturwissenschaftlichen Instituten entfernt, zeigte sich bald, dass diese äusserliche Distanz auch zu einer fachlichen und menschlichen Distanzierung führte, die sich z.B. in Dissertationen kund tat, die auffallend wenig Originalliteraturzitate enthielten (die Chemiebibliothek befand sich bei den anderen Instituten). Ausländische Besucher, die für internationale Kontakte gerade in den unmittelbaren Nachkriegsjahren wichtig waren, fanden selten den Weg zum Farbeninstitut.

Meine eigene Erfahrung zeigte mir aber bald, dass sich diese 700 m Distanz bis zu einem gewissen Grad überwinden liessen: Es freut mich heute noch, dass nicht nur *Robert Wizinger*, sondern insbesondere auch *Tadeus Reichstein* als Korreferent sich für die Annahme meiner Habilitationsarbeit wirkungsvoll einsetzten, und dass ich von da an mit *Reichstein* und seinen jüngeren Kollegen (*Cyril Grob*, *Max Brenner*, *Hans Dahn* und *Christoph Tamm*) ein sehr gutes Verhältnis hatte. Gemeinsame Interessen an physikalisch-organischen Problemen führten sogar dazu, dass ich meine nicht farbstoffspezifischen Vorlesungen im Hörsaal der organischen Chemie halten durfte. Im Farbeninstitut las ich vorwiegend über Anwendungen der Farbstoffe und über Textilchemie, d.h. über Gebiete, an denen *Wizinger* weniger Interesse hatte, und beteiligte mich an seinen Kolloquien.

Ein Jahr nach Gründung des Farbeninstitutes erfolgte an der Universität eine für das tiefere Verständnis der Farbe organischer Verbindung epochale Entdeckung: *Hans Kuhn*, damals Privatdozent für physikalische Chemie, entwickelte von 1948 an das sogenannte Elektronengasmodell der Lichtabsorption von Farbstoffen. Es war die erste Farbe/Strukturbeziehung überhaupt, die nicht empirisch, sondern auf modernen physikalischen Theorien basierte. In wenigen Jahren wurde er weltweit bekannt und anerkannt. Das führte zu seiner Berufung an die Universität Marburg (1953). Am Farbeninstitut hinterliess *Kuhn's* Werk jedoch keine Spuren, wohl aber, wenn auch indirekt und zufällig, in der Farbforschung der damaligen *Ciba*. *Kuhn* benötigte für seine Arbeiten genaue Spektren des ultravioletten und sichtbaren Bereichs von klassischen Farbstoffen, die zum Teil gar nicht mehr hergestellt wurden. In der *Ciba* wurden einige davon für ihn hergestellt, u.a. *Michler's* Hydrol (4,4'-Dimethylaminodiphenylmethanol). Zur gleichen Zeit arbeitete man in

der *Ciba* an der Suche nach Farbstoffen oder Färbemethoden, mit denen die 1951 in den Handel gekommene Chemiefaser aus Polyacrylnitril (Orlon) gefärbt werden konnte. Es zeigte sich, dass das für *Hans Kuhn* hergestellte *Michler's Hydrol* diese Faser sehr leicht, rasch und billig leuchtend blau färbte. Im Gegensatz zu den alten Erfahrungen mit kationischen Farbstoffen auf Seide war die Färbung sogar hervorragend lichtecht. Innert kürzester Zeit konnte dieser Farbstoff als Deorlinbrillantblau R in den Handel gebracht werden. Die Ursache der guten Färbbarkeit ist die Tatsache, dass zur Polymerisation des für Orlon gebrauchten Monomeren Kaliumpersulfat verwendet wurde, und die Faser deshalb anionische Gruppen enthielt. Also sollte diese Faser nicht nur mit dem Kation aus *Michler's Hydrol*, sondern mit allen, früher für Seide (u.a.) gebrauchten kationischen Farbstoffen färbbar sein. Woher konnte man solche Farbstoffe noch erhalten? Aus der Sammlung historischer Farbstoffe des Farbeninstitutes! So wurde es möglich, dass die *Ciba* als erste Firma innert weniger Monate eine ganze Reihe Farbstoffe für Orlon in den Handel bringen konnte!

Deshalb ist es erfreulich, dass sich 1993 die *Ciba-Geigy AG* kurz vor der Schliessung des Farbeninstitutes bereit erklärte, diese Farbensammlung vor der 'Entsorgung' zu retten und zu übernehmen. Von heutigen Mitarbeitern der *Ciba-Geigy AG* wusste aber niemand mehr etwas von der zufälligen Entdeckung der Deorlinfarbstoffe (nach der Fusion von 1970 sind sie unter der *Geigy*-Bezeichnung Maxilonfarbstoffe weitergeführt worden) und der nützlichen Rolle der Sammlung des Farbeninstitutes im Jahre 1951. *Tempora mutantur, nos et mutamur in illis!*

Wie bereits erwähnt, trat *Robert Wizinger* 1966 altersbedingt in den Ruhestand. Die Regierung wählte zu seinem Nachfolger *Heinz Balli*, seit 1960 Privatdozent an der Universität Marburg und Schüler von *Siegfried Hünig*, einem bekannten physikalisch-organisch orientierten Chemiker der ersten Nachkriegsgeneration Deutschlands. Mit der Wahl von *Balli* hat sich deshalb Basel gewissermassen 'revanchiert' für die 13 Jahre früher erfolgte Berufung von *Kuhn* nach Marburg! *Balli* hat *Kuhn* und sein Elektronengasmodell deshalb gut gekannt, bevor er nach Basel kam. Er hat in Basel das physikalisch-organisch orientierte Studium der Farbstoffe während der ganzen Zeit bis zu seinem Rücktritt verfolgt [2]. Dadurch war glücklicherweise die oben erwähnte 'Distanzierung' eliminiert, aber leider war dies für die von 1947 stammenden 700 m

realer Distanz zu den anderen chemischen Instituten nicht möglich. Dass sich *Rudolf Naef*, Schüler von *Balli*, 1982 habilitieren konnte, war ebenfalls ein erfreuliches Zeichen der Zusammenarbeit. Er hält Vorlesungen über die Verwendung von 'molecular-orbital'-Methode in der organischen Chemie und speziell für Farbstoffe und führt diese Lehrtätigkeit glücklicherweise auch heute noch weiter, obschon er – wegen der unsicheren Zukunft des Farbeninstitutes – nicht mehr vollamtlich an der Universität, sondern jetzt bei *Ciba-Geigy AG* tätig ist.

In Stellungnahmen, die zur Schliessung des Farbeninstitutes veröffentlicht wurden, steht, dass sich das Schwerkraft aus der Sicht der Industrie zu verfahrens- und anwendungstechnischen Problemen der Farbstoffe verlagert hat. Dies ist richtig für die klassischen Anwendungen (Färben von Textilfasern, Papier, Leder, Kunststoffen usw.). Heute spielen aber Farbstoffe in vielen anderen Gebieten als sogenannte funktionelle Farbstoffe eine Rolle. Für diese Anwendungen werden Farbstoffe gewichtsmässig in viel kleineren Mengen benötigt, erfordern aber wesentlich mehr interdisziplinäre Zusammenarbeit. Sind das nicht Aktivitäten, für die gerade die Schweiz besonders geeignet ist? Ich glaube ja – bis vor einem halben Jahr waren aber die Anzeichen negativ: Die von deutschen und schweizerischen Farbenchemikern der Industrie seit 1960 organisierten Farbensymposien sahen die zwei von Japanern aufgezogenen internationalen Symposien über funktionelle Farbstoffe als unangenehme Konkurrenz; heute ist es aber soweit, dass 1997 in der Schweiz ein 'kombiniertes', echt internationales Farbensymposium stattfindet!

Die Zukunftsaspekte müssen auch vom Gesichtspunkt des Nachwuchses von industriellen Farbenchemikern gesehen werden. Die Farbstoffindustrie braucht vor allem gute Synthetiker. Zwei langfristig sehreinträgliche Entwicklungen seien kurz gestreift: Die in den sechziger und siebziger Jahren durchgeführte synthetische Forschung über neue Dispersionsfarbstoffe ist heute noch eine Stütze des Farbengeschäftes der *Sandoz*. Fluorotriazin-Gruppen für Reaktivfarbstoffe wurden schon um 1965 im Ausland geprüft, aber wieder aufgegeben; erst in den späteren siebziger Jahren führte die unter Leitung eines ausgezeichneten Synthetikers stehende Neuuntersuchung bei *Ciba-Geigy AG* zu einem Grosse Erfolg.

Studenten mit Talent und Interesse für synthetische organische Chemie brauchen nicht unbedingt schon im Studium auf dem Gebiet der Farbstoffsynthese tätig zu

sein – sie müssen aber bei Anstellungsgesprächen den sicheren Eindruck bekommen, dass die Farbstoffe für ihre zukünftige Arbeit interessant sein können. Dies war in den ersten Nachkriegsjahren nicht mehr der Fall und deshalb haben sich leitende Persönlichkeiten von *Ciba* und *Sandoz* damals entschlossen, der Universität Basel ein Farbeninstitut zu schenken.

Da in Zukunft in der Schweiz keine Professuren und Hochschulinstitute mehr bestehen, die sich *ex officio* mit Farbenchemie befassen, ist es für die langfristige Entwicklung unserer Farbstoffindustrie äusserst wichtig, nicht nur verkaufsnaher Forschung und Entwicklung zu betreiben, die sich in 1–2 Jahren in entsprechenden Umsätzen zeigt, sondern auch weiter ausgreifende, originelle und anspruchsvolle, wenn auch risikoreiche, Projekte in Neuland aufzunehmen. Damit haben die Forschungsleiter auch grössere Chancen, erstklassige junge, gut ausgebildete Chemiker für ihre Divisionen gewinnen zu können. Hoffen wir, dass die Entwicklung in dieser Richtung geht!

Eingegangen am 13. Januar 1994

- [1] Eine Reihe von kleineren Farbenfabriken in Basel, die im 19. und 20. Jh. von grösseren Firmen übernommen worden sind, werden hier aus Platzgründen nicht erwähnt.
- [2] Aus Platzgründen werden in diesem Rückblick auf das Farbeninstitut die wissenschaftlichen Arbeiten der beiden Institutsleiter *Wizinger* und *Balli* nicht behandelt. Sie sind in dem von *M. V. Kisakirek* und *E. Heilbronner* herausgegebenen Buch 'Highlights of Chemistry as Mirrored in *Helvetica Chimica Acta* 1971–1992', Verlag Helvetica Chimica Acta, Basel, 1994, zusammengefasst; vgl. auch *Helv. Chim. Acta* 1992, 75, 1742 und 1747.