

**Klasse:**

22. 103 511. **Polyanofarbstoffe**, Darstellung von — aus 7'-Amidonaphtolsulfosäure; 3. Zus. z. Pat. 86 110. Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M. 21. 1. 96.
89. 103 592. **Stärkesucker**, Darstellung von — aus Stärke mittels Flusssäure. Dr. F. Malinsky, Ronov b. Pribyslau. 16. 12. 97.
12. 103 658. **Terpenreihe**, Darstellung eines cyclischen Aldehyds der —. W. Krauth, Frankfurt a. M. 8. 10. 97.
8. 103 675. **Thiazinfarbstoffe**, Erzeugung der im Patent No. 83 046 und dessen Zusätzen beschriebenen — auf der Faser. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 10. 7. 96.
22. 103 686. **Trioxyanthrachinonsulfosäuren**, Darstellung. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 27. 6. 98.
12. 103 510. **Trocken-**, Wasch- und Condensationsturm. Dr. J. Walter, Basel. 13. 8. 98.
10. 103 508. **Verkohlungsöfen**. L. Wechselmann, Kattowitz, O.-S. 13. 8. 98.
26. 103 454. **Wassergas**, continuirliche Erzeugung. Dr. E. F. H. Clauss, Meerane i. S. 19. 1. 98.
26. 103 772. **Wassergas**, Apparat zur continuirlichen Erzeugung; Zus. z. Pat. 103 454. Dr. E. F. H. Clauss, Meerane i. S. 15. 7. 98.
78. 103 517. **Zündmasse**, phosphorfreie — für Streichhölzchen. L. Braly, Lyon. 7. 4. 97.

**Eingetragene Waarenzeichen.**

2. 36 454. **Amiral** für Entfettungsseifen und chemische Präparate zum Gebrauch in der Medicin und Pharmacie. The Figure Improving Soap Co. Ltd., London. A. 13. 2. 99. E. 7. 3. 99.

**Klasse:**

2. 36 453. **Antitherion** für ein Pyridinbasen enthaltendes chemisches Präparat. Krewel & Co., Köln. A. 13. 1. 99. E. 7. 3. 99.
2. 36 433. **Aspirin** für ein pharmaceutisches Product. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. A. 1. 2. 99. E. 6. 3. 99.
- 26 b. 36 539. **Eulacetyl** für Milchpräparate in flüssiger, condensirter und fester Form. Rhein. Nahrungsmittelwerke Act.-Gesellsch. in Köln a. Rh. u. Berlin. A. 10. 12. 98. E. 10. 3. 99.
- 26 e. 36 581. **Gehelmurath Prof. Dr. Classen** für Eiweisskörper aus Fleisch oder eiweisshaltigen Stoffen allein oder in Verbindung mit Fleischextract. Eiweiss- und Fleisch-Extract Cie., Hamburg-Altona. A. 7. 1. 99. E. 18. 3. 99.
34. 36 521. **Irolène** für Riechstoffe. Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin. A. 24. 1. 99. E. 9. 8. 99.
2. 36 526. **Jodolen** für chemisch-pharmaceutische Präparate. Kalle & Co., Biebrich a. Rh. A. 2. 2. 99. E. 10. 8. 99.
18. 36 460. **Koalin** für Firnisse, Lacke, Farben. S. Meyer, Frankfurt a. M. A. 19. 12. 98. E. 7. 3. 99.
27. 36 496. **Largin** für photographisches Papier, Eiweisskörper und deren Metallverbindungen. Dr. Lillienfeld & Co., Wien. A. 5. 1. 99. E. 8. 3. 99.
18. 36 595. **Reducin** für Ersatzmittel für Weinstein, Milchsäure, Zuckersäure beim Beizen von Wolle. Reinhold Moebius & Dr. Max Häbler, Forst i. L. A. 27. 10. 98. E. 14. 3. 99.
18. 36 438. **Syndetikon** für flüssigen Leim. Otto Ring & Co., Friedenau. A. 23. 12. 96. E. 6. 3. 99.
2. 36 525. **Tricoplast** für pharmaceutische Präparate. P. Beiersdorf & Co., Hamburg-Eimsbüttel. A. 17. 2. 99. E. 10. 3. 99.

## Verein deutscher Chemiker.

### Sitzungsberichte der Bezirksvereine.

#### Bezirksverein Frankfurt a. M.

Monatsversammlung den 14. März 1899, Abends 8¼ Uhr. Vorsitzender Dr. Cunze, Schriftführer O. Wentzky.

Die Sitzung, für welche an mehrere hiesige wissenschaftliche und technische Vereine Einladungen ergangen waren, fand ausnahmsweise im Hörsaal des Physikalischen Vereins statt.

Der Vorsitzende begrüßte die Anwesenden, dankte für das zahlreiche Erscheinen und gab sodann Herrn Prof. Elbs das Wort zu einem Vortrage „Über die elektrochemische Reduction aromatischer Nitrokörper zu Azokörpern“ mit Vorführung von Versuchen.

#### Über die elektrochemische Reduction aromatischer Nitrokörper zu Azokörpern.

Wenn man sich vor die Aufgabe gestellt sieht, einen experimentellen Vortrag aus dem Gebiete der Elektrochemie organischer Substanzen zu halten, so stößt man auf grosse Schwierigkeiten bei der Auswahl des Themas. An interessanten Reactionen ist freilich durchaus kein Mangel; allein die überwiegende Mehrzahl derselben verläuft so langsam, dass ihre praktische Vorführung in der kurzen Spanne Zeit, die einem Vortrage gewährt ist, nicht gelingt. Am wenigsten macht sich dieser Übelstand geltend bei der elektro-

chemischen Reduction aromatischer Nitrokörper zu Azokörpern und aus diesem Grunde hauptsächlich habe ich dieses Thema für heute Abend gewählt.

In den 4 aufgestellten Apparaten werde ich gleichzeitig unter gleichartigen Versuchsbedingungen folgende elektrolytische Reductionen ausführen:

1. o-Nitrotoluol zu o-Hydrazotoluol,
2. m-Nitranilin zu m-Diamidoazobenzol,
3. m-Nitrochlorbenzol zu m-Dichlorazoxybenzol,
4. p-Nitrodiphenylamin zu p-Amidodiphenylamin.

Die Reduction aromatischer Nitrokörper verläuft je nach der Art des Reduktionsmittels verschieden, und so hat man durch Reduction auf dem gewöhnlichen chemischen Wege aus dem Nitrobenzol folgende hauptsächlichsten Reductionsproducte gewonnen:

- $$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ 1. 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + 6\text{H} = \text{C}_6\text{H}_5\text{N} - \text{NC}_6\text{H}_5 + 3\text{H}_2\text{O}. \\ 2. 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + 8\text{H} = \text{C}_6\text{H}_5\text{N} = \text{NC}_6\text{H}_5 + 4\text{H}_2\text{O}. \\ 3. 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + 10\text{H} = \\ \quad \text{C}_6\text{H}_5\text{NH} - \text{NHC}_6\text{H}_5 + 4\text{H}_2\text{O}. \\ 4. \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + 6\text{H} = \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}. \end{array}$$

Alle diese Producte sind auch auf elektrochemischem Wege, zum Theil in sehr guter

Ausbeute erhalten worden. Nitrobenzol ist gar kein Elektrolyt, betheiligt sich also gar nicht an der Elektrolyse und wird rein secundär durch die entladenen Kationen reducirt, wenn es in dem die Kathode umspülenden Elektrolyten gelöst zugegen ist.

Die elektrochemische Überführung von Nitrokörpern in Azokörper ist schon lange bekannt. Aus dem Jahre 1893 stammen Veröffentlichungen von Haeussermann und von Elbs. Durch Reduction an einer Hg-Kathode aus Nitrobenzol dargestelltes Azobenzol hat Elbs auf der Weltausstellung in Chicago unter anderen elektrochemischen Präparaten ausgestellt; das Präparat, allerdings auf der Reise geschmolzen, liegt hier vor.

Zunächst hatte die Reaction fast ausschliesslich theoretisches Interesse; höchstens konnte sie gelegentlich im Laboratorium einen kleinen Vortheil bieten bei solchen Azokörpern, die nur mittels Natriumamalgams gewonnen werden können. Denn bekanntlich ist weder die Herstellung noch die Verarbeitung von Natriumamalgam eine angenehme Arbeit, während die Reduction mit einer Hg-Kathode keine nennenswerthen Unbequemlichkeiten mit sich bringt. Während durch Untersuchungen von Löb und von Haber unsere theoretischen Kenntnisse über diese Reduktionsvorgänge erweitert wurden, gelang es Elbs und seinen Mitarbeitern, durch eine Reihe von Beobachtungen die Methode schrittweise so zu verbessern, dass sie jetzt ein gutes Darstellungsverfahren genannt werden kann, welches für die Gewinnung vieler Azoxy-, Azo- und Hydrazokörper entschiedene Vorzüge vor dem rein chemischen Verfahren besitzt.

Zunächst zeigte sich, dass die Bildung von Azo- und Hydrazokörpern ein elektrochemisch quantitativ verlaufender Process ist, d. h. bei geeigneten Stromdichten tritt kein freier H an der Kathode auf; die Abmessung der A. St. ersetzt bei der elektrolytischen Reduction vollkommen das Abwiegen des Reduktionsmittels bei einer quantitativ verlaufenden rein chemischen Reduction.

Ferner liess sich die Quecksilber- oder Platinkathode durch eine solche aus Nickel, Eisen oder Kupfer ersetzen, am besten durch ein Nickeldrahtnetz. Da mit der Concentration an Nitrokörpern und mit der Temperatur die zulässige Stromdichte steigt, arbeitet man mit siedender Kathodenflüssigkeit, wobei die meisten Nitrokörper auch in wässrigem Alkohol reichlich löslich sind; durch die heftige Siedebewegung wird zugleich eine mechanische Rührereinrichtung ersetzt.

Weiterhin erwies es sich zweckmässig, die Kathodenflüssigkeit nicht von vornherein

alkalisch zu machen, sondern ihre Leitfähigkeit durch Zusatz eines in Alkohol löslichen Salzes einer organischen Säure, beispielsweise Natriumacetat, zu bewirken; man erreicht dadurch gleichzeitig drei Vortheile: erstens wird die Löslichkeit vieler Nitrokörper weniger beeinträchtigt als durch Ätzalkalien; zweitens unterliegen empfindliche Nitrokörper und ihre Reduktionsproducte weniger leicht einer Verharzung; drittens werden die Diaphragmen sehr geschont.

Endlich ergab sich, dass viel höhere Stromdichten zulässig seien, als man bisher angenommen hatte, so dass die Reductionen in unerwartet kurzer Zeit durchzuführen sind; hierbei ist es sehr wichtig, dass für die Reduction von Nitro- zu Azokörpern die Stromdichte um das Mehrfache höher sein darf als für die weitere Reduction der Azo- zu Hydrazoverbindungen; sie beträgt im ersten Falle 8 bis 16 A, im zweiten 1 bis 4 A auf 1 qdm. Stellt man in einer Operation aus einem Nitrokörper einen Hydrazokörper dar und arbeitet mit constantem Strom von hoher Dichte, so kann man auf Bruchtheile einer Minute genau voraussagen, wann die Wasserstoffentwicklung eintritt, welche anzeigt, dass die Reduction zum Azokörper vollendet ist und die weitere zum Hydrazokörper beginnt. Auf diesem Umstand beruht es, dass man so leicht die Azokörper als Zwischenproducte in vorzüglicher Ausbeute rein erhalten kann. Dem gegenüber charakterisirt sich die Zwischenstufe der Azoxykörper kaum durch irgend welche äussere Anzeichen, und meist enthält die Kathodenflüssigkeit zu dem Zeitpunkte, wo die zur Erzeugung eines Azoxykörpers nöthige Strommenge zugeführt ist, neben noch unverändertem Nitrokörper bereits Azokörper. Es sind also unter den beschriebenen Versuchsbedingungen Azoxykörper meist nur dann leicht zu gewinnen, wenn sie durch Schwerlöslichkeit sich auszeichnen und in dem Maasse, wie sie sich bilden, auskrystallisiren. Im Allgemeinen eignet sich also das Verfahren zur Gewinnung von Azo- und Hydrazokörpern in weitem Umfange, von Azoxyverbindungen dagegen nur in besonderen Fällen.

Die Frage, welche Klassen von Mononitrokörpern sich mit Erfolg auf die erläuterte Weise zu Azo- und Hydrazoverbindungen reduciren lassen, kann einstweilen nicht erschöpfend beantwortet werden; die Untersuchung ist eben nicht abgeschlossen, sondern in vollem Gange und die hier herrschenden Gesetzmässigkeiten müssen erst als systematischen Versuchsreihen erschlossen werden.

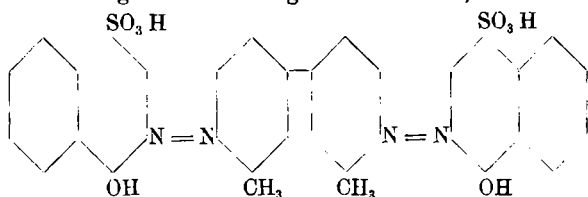
So viel lässt sich jedoch bereits sagen:

1. Nitrobenzol und seine Homologen liefern Azoverbindungen, Nitronaphtalin dagegen nicht.
2. Nitrophenole geben keine Azoverbindungen.
3. Nitrophenoläther, wie Nitroanisele, Nitrophenatole liefern Azokörper.
4. Ebenso die Nitrobenzoëssäuren, Nitrobenzolsulfosäuren u. s. w.
5. Von Nitroaminen liefern nur das m-Nitranilin, seine Abkömmlinge und seine Homologen Azokörper, o- und p-Nitranilin dagegen Diamine; beispielsweise entsteht aus p-Nitrodiphenylamin p-Amidodiphenylamin.

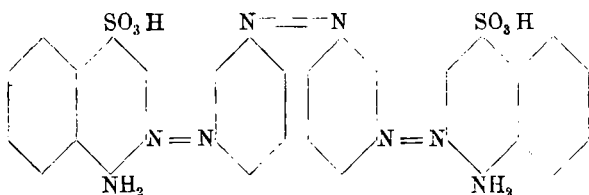
Gehen wir auf die in Betrieb gesetzten Versuche ein, welche den Verlauf des Reductionsprocesses, seine verschiedenen Stufen sowie die eben dargelegten Gesetzmässigkeiten vorführen sollen.

Der erste Apparat zeigt die Reduction von o-Nitrotoluol zu o-Hydrazotoluol; Ni-Drahtnetz-Kathode, Pb-Anode in Sodalösung. Die Stromdichte darf 1400 bis 1600 A auf 1 qm betragen bis zum Abschluss der Umwandlung des Nitrotoluols in o-Azotoluol; von da ab muss, um einer Stromverschwendung in Form von Wasserstoffentwicklung vorzubeugen, die Stromdichte auf 2 bis 3 A herabgesetzt werden; diese zweite Phase, die Reduction zum Hydrazokörper, beansprucht folglich, obgleich auf sie nur  $\frac{1}{5}$  der Stromzufuhr entfällt, ebenso viel Zeit als die erste Phase, Reduction zum Azokörper, auf welche  $\frac{4}{5}$  der Stromzufuhr kommen.

Mit einem Theil des vorher reducirten und in o-Tolidin umgelagerten o-Hydrazotoluols möge als qualitativer Nachweis ein Congofarbstoff dargestellt werden, Azoblau:

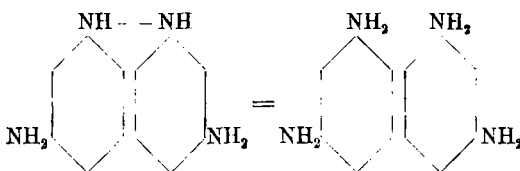


Im zweiten Apparate bildet sich aus m-Nitranilin m-Diamidoazobenzol, eine lange Zeit als Hydrazoanilin beschriebene Substanz. Der Azokörper lässt sich glatt diazotiren und führt durch Kuppelung mit Naphtionsäure leicht zu einem Trisazofarbstoff

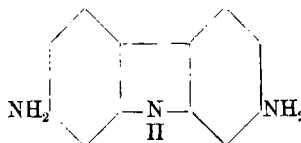


der den als Congofarbstoffe bezeichneten Disazofarbstoffen sehr ähnelt, Baumwolle direct färbt, mit Säure umschlägt u. s. w.

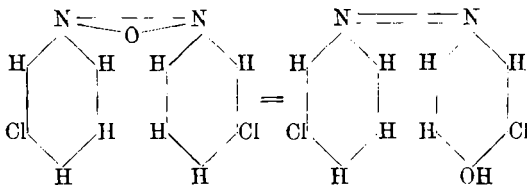
Das m-Diamidoazobenzol bildet ein wissenschaftlich interessantes Ausgangsmaterial für rein chemische Zwecke. Denn bekanntlich sind eine Anzahl von Fragen bezüglich der Stellungsisomerie von Substitutionsproducten des Azobenzols noch offen und zu deren Lösung werden die Substanzen einen willkommenen Beitrag bilden, welche über das diazotirte m-Diamidobenzol leicht zu gewinnen sind, wie m-Dioxyazobenzol, m-Dihalogenazobenzole, m-Dicyanazobenzol u. s. w. Ähnliches gilt für das aus dem m-Diamidohydrazobenzol ohne Schwierigkeit zu erhaltende m-Diamidobenzidin:



und dessen Condensationsproduct m-Diamidocarbazol:



Der dritte Apparat liefert aus m-Nitrochlorbenzol m-Dichlorazoxybenzol als Beleg dafür, dass sich unter geeigneten Verhältnissen das Verfahren auch zur Darstellung von Azoxykörpern eignet. Einer allgemeinen Reaction zufolge lagert sich dieser Azoxykörper durch Lösung in concentrirter Schwefelsäure in einen Oxyazokörper um:



m-Dichlor-p-oxyazobenzol. Durch den Eintritt der salzbildenden Hydroxylgruppe ist der gefärbte, aber nicht färbende Azoxykörper in einen gelben Azofarbstoff verwandelt worden.

Im vierten Apparate ist mittlerweile p-Nitrodiphenylamin zu p-Amidodiphenylamin reducirt worden. Die Base ist in Form ihres charakteristischen, schwerlöslichen Sulfates leicht zu gewinnen. Schon die Färbung zeigt an, dass hier die Reduction zu keinem Azokörper geführt hat, entsprechend der Regel, dass p-Nitramine p-Amidoamine geben.

Das Wenige, was in der kurzen Spanne Zeit vorzuführen war, hat wohl immerhin

den Beleg geliefert, dass die Elektrochemie auf dem Gebiete der organischen Chemie nicht ausschliesslich theoretisches Interesse besitzt. Namentlich die secundären Wirkungen der Elektrolyse, die Reduction an der Kathode, die Oxydationen an der Anode sind berufen, eine wichtige Rolle zu spielen. Sie stellen uns ein neues Reduktionsmittel und ein neues Oxydationsmittel zur Verfügung, dessen Wirkungen wir viel genauer regeln, in viel weiterem Umfange abstimmen können und dessen Leistung wir weit besser in der Hand haben als bei irgend einem chemischen Reagens. Unsere Kenntnisse in dieser Richtung sind noch wenig umfassend, unsere bisherigen Leistungen noch geringfügig, aber

die Aussichten sind vielversprechend und der Fortschritt wird in den nächsten Jahren rasch sein, weil die Anzahl der Arbeiter auf diesem Gebiete in steigendem Verhältnisse wächst.

Nach Beendigung des äusserst interessanten Vortrages, welcher von der Versammlung mit lebhaftem Beifall aufgenommen wurde, sprach der Vorsitzende dem Redner den Dank der Anwesenden aus; derselbe dankte weiterhin dem Vorstände des Physikalischen Vereins, welcher den Vortrag dadurch ermöglicht hatte, dass er dem Bezirksvereine in liebenswürdigster Weise den Hörsaal zur Verfügung gestellt hatte, und schloss hierauf die Sitzung. An diese schloss sich ein gemüthliches Zusammensein der Collegen in der Restauration des Bürgervereins an.

Wentzky.

### Zum Mitglie derv erzeichniss.

I. Als Mitglieder des Vereins deutscher Chemiker werden vorgeschlagen:

**Dr. F. Hart**, Insel Gristow bei Cammin i. P. (durch Prof. Dr. Fischer).

**Komorek**, Chefchemiker der Borsigwerke Borsigwerk, O.-S. (durch R. Hoosmann). O.-S.

**Dr. F. Roderburg**, Louvain, rue des bouteilles 7 (durch Konr. Francke).

**Heinr. Roscher**, Ingenieur und Elektrochemiker der Usine de Désargentation, Hoboken bei Antwerpen (durch Konr. Francke).

**Dr. Georg Rupprecht**, Chemiker, Reichenstein, Schlesien (durch Fritz Lütj).

**Dr. Wilh. Schwarz**, Adr. Erdmann & Sielcken, Soerabaia, Java (durch Prof. Dr. Fischer).

**Dr. Georg Ernst Stecher**, Realschullehrer, Chemnitz (durch Prof. Dr. R. Goldberg). S.-Th.

**Zintgraff**, Ingenieur, Director der Usine de Désargentation, Hoboken bei Antwerpen (durch Konr. Francke).

II. Wohnungsänderungen:

**Abel**, Professor G., Vorstand des chemischen Laboratoriums der Königl. Württembergischen Centralstelle für Gewerbe und Handel, Stuttgart, Landesgewerbemuseum.

**Bauer**, Walter, Fabrikant, Köln, Kaiser Wilhelmstr. 26.

**Brönleewe**, Bernh., Löwen-Apotheke, Brebach-Saar. Chemische Fabrik Gernsheim, Gernsheim (Rhein).

**Cohen**, Dr. Ernst, Waldhausen b. Hannover, Centralstrasse 14.

**Dubke**, Dr. Hans, Assistent der Königl. Gewerbe-Inspection, Kattowitz, O.-S., vom 1/5. 99 ab.

**Fahrion**, Dr., Betriebschemiker der Württembergischen Portlandcementfabrik, Lauffen a. Neckar.

**Glock**, Dr. G., Köpenick bei Berlin, Rosenstr. 103.

**Haagen**, Dr. A., Köln-Riehl.

**Heffter**, Dr. W., Assistent der Königl. Gewerbe-Inspection III, Berlin NW., Calvinstr. 24.

**Helwig**, Dr., Potsdam, Alexandrinenstr. 6.

**Huber**, P., Magdeburg, Moltkestr. 14a.

**Kitzing**, Ingenieur-Chemiker, Halle, Magdeburgerstrasse 34 I.

**Krocker**, Dr. Conrad, Assistent der Königl. Gewerbe-Inspection, Mühlhausen i. Thüringen.

**Lampe**, Dr. W., Chemische Fabrik, Zeuthen (Mark).

**Lippert**, Dr. G., Heidelberg, Rotenbacherstr. 61 I.

**Loeffler**, R. J., Chemiker, Berlin O., Wallnertheaterstr. 8 pt.

**Metzke**, Dr. H., Oberlößnitz-Radebeul bei Dresden, Leipzigerstr. 35.

**Nassauer**, Dr. Max, Berlin NW., Schleswiger Ufer 1 I.

**Popp**, Dr. G., Frankfurt a. Main, Neue Mainzerstrasse 52.

**Regelsberger**, Dr. Fritz, Hönningen a. Rhein.

**Röder**, Dr. Louis, Wien IX, Lichtensteinerstr. 91.

**Saemann**, Dr. Carl, Berlin NW., Birkenstr. 78 pt.

**Schmidt**, Dr. C., Barr im Elsass.

**Schramm**, Wilhelm, Hannover, Grottefendstr. 4.

**Simon**, J., Westerkappeln bei Osnabrück.

**Walzberg**, Dr., Berlin NW., Bandelstr. 20 II.

**Weitzel**, A., Berlin NW., Havelbergerstr. 11.

**Wohmann**, Dr., Oberröblingen a. See.

Gesamt-Mitgliederzahl: 1938.

### Der Vorstand.

Verantwortl. f. d. wissensch.-techn. Theil: Prof. Dr. Ferd. Fischer - Göttingen, f. d. wirthsch. Theil: Dr. L. Wenghöffer - Berlin; für die Sitzungsberichte der Bezirksvereine und die Vereins-Angelegenheiten: Director Fritz Lütj-Trotha bei Halle a. S. Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Druck von Gustav Schade (Otto Francke) in Berlin N.