

*Ich stehe für die Richtigkeit meiner Beobachtungen ein und halte die Ergebnisse meiner Experimentalkritik Wort für Wort aufrecht.*

*Fernerhin gegen mich gerichtete Bemerkungen des Hrn. Hantzsch — welcher Art sie auch sein mögen — werde ich unbeantwortet lassen.*

*Ich schliesse hiermit meinerseits die Controverse, indem ich wiederhole (vergl. diese Berichte 29, 446), dass man über die Formelbeziehungen der »isomeren« Diazometallsalze (deren gleichartige Zusammensetzung im Sinn der Zeichen  $\text{Alph. N}_2\cdot\text{OMe}$  bisher nicht einmal zweifellos feststeht) garnichts Bestimmtes weiß und dass mir von allen möglichen Erklärungsversuchen der stereochemische am aussichtslosesten erscheint<sup>1)</sup>.*

---

#### 249. Walter Löb: Neue Arbeitsmethoden der organischen Chemie.

[Vorläufige Mittheilung aus dem elektrochem. Institut der techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 13. Mai.)

Die in der letzten Zeit angestellten Bemühungen, den elektrischen Strom auch für Elektrolyse und Elektrosynthese organischer Verbindungen nutzbar zu machen, haben mauchen schönen Erfolg bereits zu verzeichnen und eröffnen die Aussicht auf ausgedehntere Anwendung des Stromes zu diesen Zwecken. Besondere Beachtung verdienen diejenigen Versuche, welche ohne Hölfe der Elektricität in einem Processe nicht ausführbar sind, wie die Reduction der aromatischen Nitrokörper zu den Amidophenolen u. a. Der allgemeinen Einführung dieser elektrolytischen Methoden für organische Chemie in den wissenschaftlichen und technischen Laboratorien stehen drei Umstände hindernd im Wege, erstens die Nothwendigkeit einer elektrischen Anlage, zweitens die lange Dauer der Versuche und drittens die schlechte Stromausbeute. Mit Versuchen auf dem genannten Arbeitsgebiete beschäftigt, führte mich ein einfacher Gedanke auf eine Methode, welche die drei erwähnten Uebelstände vermeidet und deren leichte, bequeme

<sup>1)</sup> Bezuglich der »Privatmittheilung« von Hrn. Hantzsch an mich (S. 1065) bitte ich, meine Fussnote (S. 576 No. 1) nachzulesen!

Hrn. Hantzsch's Schüler Gerlowski (diese Berichte 29, 1075) verweise ich auf meine Worte (S. 446): Man kennt bisher keine Isomeren von der Formel  $\text{R}\cdot\text{N}_2\cdot\text{OMe}$ . Das gilt auch jetzt noch. Dass sein Ortho»syn»-sulfonat  $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  enthält, halte ich übrigens auf Grund der Kalium- und Stickstoff-Bestimmung in einem derartig gereinigten Präparat nicht für sicher festgestellt.

und oft sehr ergiebige Anwendung wohl allgemeineres Interesse in Anspruch nehmen dürfte.

Der Gedanke ist der folgende. Es muss möglich sein, für jede mittels Einleiten eines elektrischen Stromes erzielte Reaction eine Anordnung in der Weise zu treffen, dass diese Reaction als Erzeugerin des elektrischen Stromes wirkt, oder mit anderen Worten, man benutzt die Stoffe, welche durch den Strom verändert werden sollen, als Bestandtheile eines galvanischen Elementes, dessen Strom durch einen Kurzschluss entladen wird. Dieses gewiss naheliegende und einfache Prinzip mag wohl schon häufiger aufgetaucht sein, mir freilich ist keine Publication darüber bekannt<sup>1)</sup>. Bedeutung gewinnt dasselbe erst dann, wenn es gelingt, bequeme und für das Laboratorium brauchbare Methoden zu finden. Dazu ist nun nach den bis jetzt angestellten Versuchen begründete Aussicht vorhanden.

Taucht man in jede von zwei durch Thonwandungen getrennte Flüssigkeiten je ein Stück Metall, so werden für den Fall, dass die Flüssigkeiten verschieden und die Metallstücke gleich oder umgekehrt oder auch schliesslich für den Fall, dass sowohl die beiden Metallstücke, wie die beiden Flüssigkeiten verschieden sind, die eingetauchten Metalle verschiedene Potentiale erhalten, d. h. bei metallischer Verbindung derselben cursirt ein elektrischer Strom. Der Vortheil des Kurzschlusses ist der, dass bei dem äusserst geringen Widerstand des Elementes trotz kleiner Spannungen grosse Intensitäten und damit schneller Verlauf der Reaction erzielbar ist. Die Erwärmung ist bei dem kleinen Widerstand minimal. Natürlich muss die Anordnung so getroffen sein, dass die entstehende Polarisation die Elektricität nicht zum Stillstand bringt. Man vermeidet die letztere leicht durch die Wahl der Metalle, von denen eines gewöhnlich als Lösungselektrode dienen muss.

Ohne auf Einzelheiten näher einzugehen, mögen die Angaben genügen, dass Nitrobenzol in concentrirter Schwefelsäure gelöst und zur Zusammenstellung des Elementes verwandt:

Platin, Nitrobenzol in Schwefelsäure, verdünnte Schwefelsäure, Zink,

im Thoncylinder

nach Kurzschluss von Zink und Platin rasch und vollständig zu Amidophenol reducirt wird.

<sup>1)</sup> Wie mir privat mitgetheilt wurde, haben die Herren Dr. Kauffmann und Dr. Hof im hiesigen Laboratorium vor ungefähr  $\frac{1}{2}$  Jahre die Umkehrung der Gattermann'schen Reaction in der Weise versucht, dass sie aus Elementen, bei welchen Nitrobenzol in concentrirter Schwefelsäure als Kathodenflüssigkeit benutzt wurde, unter gleichzeitiger Nutzbarmachung des erzeugten Stromes die Reductionsproducte des Nitrobenzols isolirten. Jedoch wurden die Versuche wegen der zu geringen Stromausbeute aufgegeben.

Als Beispiel einer alkalischen Reduction diene die folgende Angabe:

Platin, *o*-Nitrobenzoësäure in Alkali, verdünnte Schwefelsäure, Zink.

im Thoncylinder.

Es resultirte genau wie bei dem Einleiten des Stromes<sup>1)</sup> Azoxy- und Hydrazobenzoësäure.

Die Zahl der Beispiele liesse sich sehr vermehren; auch Substitutionen, wie Einführung von Halogenen in aromatische Verbindungen sind leicht durchführbar; bezüglich der Einzelheiten verweise ich auf die bald folgende ausführliche Publication.

Nachdem bei den Vorversuchen das Princip sich als durchführbar erwiesen, lag die Construction handlicher Apparate nahe, dieselben werden in der Weise construirt, dass sie mit Kühler versehen, erhitzt werden können und ausser den Potentialdifferenzen zwischen beiden Metallen andere physikalische Kräfte benutzbar sind. Die Temperaturerhöhung trägt häufig wesentlich zur schnellen Beendigung der Reaction bei, weil die elektrolytische Dissociation mit der Temperatur bekanntlich wächst. Da die Stromerzeugung hauptsächlich von der Wahl der Lösungsmittel und der Metalle abhängt, kann man mit einigen Systemen eine grosse Anzahl Reactionen vollziehen. Mit der Durcharbeitung dieses Gebietes beschäftigt, betrachte ich es als Hauptaufgabe, die verschiedenen Elemente einfach und einheitlich für vielfache Anwendung zu gestalten, und bemerke, dass für manche Reaction eine Flüssigkeit genügt, ohne dass positiver und negativer Pol durch Thonwandlung getrennt sind.

Aachen, den 12. Mai 1896.

#### 250. E. Winterstein: Ueber das Oxim des salzauren Glucosamins.

(Eingegangen am 16. Mai.)

Durch Abbau des Glucosoxims ist Wohl<sup>2)</sup> vom Traubenzucker zur linksdrehenden *d*-Arabinose gelangt. Da nun trotz der neueren Untersuchungen E. Fischer's und F. Tiemann's<sup>3)</sup> die Aufklärung der Structur und Configuration des Glucosamins nicht erreicht worden ist, schien es angezeigt, das Oxim des Glucosamins zu benutzen, um eventuell einen Beitrag zur Lösung jener Frage zu liefern.

<sup>1)</sup> Zeitschrift f. Elektrochemie, Heft 24, 1895/96.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 730. <sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 139.