DIE ELEKTROLYTISCHE DARSTELLUNG VON AZOFARBSTOFFEN.

Von *Walther Löb*.

(Vorläufige Mitteilung aus dem Bonner chemischen Universitätsinstitut.)

or einer Reihe von Jahren¹⁾ habe ich gezeigt, wie man durch die gemeinsame elektrolytische Reduktion verschiedener Nitrokörper in alkalischen Elektrolyten zu gemischten Azokörpern und bei der Wahl geeigneter Komponenten auch zu Azofarbstoffen gelangen kann. Der allgemeinen Durchführung der dieser Methode zu Grunde liegenden Idee steht aber das ungleichartige Verhalten der einzelnen Nitrokörper bei der Reduktion störend im Wege. Höchst wahrscheinlich beruht die Vereinigung je zweier Komponenten zu dem gemischten Azokörper auf der Reaktion zwischen den Hydroxylamin-körpern, die intermediär im Elektrolyten auftreten:

Inwieweit dieser Vorgang der vorherrschende ist, hängt von dem Verhältnis seiner Reaktionsgeschwindigkeit zu der der konkurrierenden Prozesse ab. Diese Prozesse, wie die weitere Reduktion zum Amin, wie die Kondensation mit der Nitrosophase zum Azoxykörper, verlaufen mit von Fall zu Fall verschiedenen Geschwindigkeiten, so dass die gewünschte Reaktionsform oft ganz in den Hintergrund tritt. Bei der Leichtigkeit, mit welcher *o*- und *p*-Nitrophenole in die entsprechenden Aminophenole übergehen, gelingt es überhaupt nicht, diese Substanzen als Komponenten zur Darstellung von Oxyazokörpern zu verwerten.

Vor etwa 1½ Jahren beobachtete ich nun die elektrische Bildung von Azofarbstoffen unter ganz anderen Bedingungen. Es gelang, eine Methode aufzufinden, die gerade die Darstellung der nach dem ersten Verfahren nicht erhältlichen Oxyazofarbstoffe ermöglichte.

Dieses neue Verfahren — ein anodischer Prozess — beruht auf der Diazotierung von Aminen mit folgender Kuppelung der Diazokörper mit Phenolen; es ist also im Prinzip der altbekannten Griess'schen Vorschrift nachgebildet. Jedoch sind die Verhältnisse, unter denen die elektrische Herstellung der Farbstoffe gelingt, so eigentümliche, dass es trotz der genau bekannten vorbildlichen chemischen Reaktion bisher nicht gelang, den Reaktionsmechanismus mit Sicherheit aufzuklären.

Nichtsdestoweniger möchte ich die Mitteilung des Verfahrens nicht länger zurückhalten, da einerseits bis zur endgültigen Erledigung der schwebenden Fragen noch unbestimmte Zeit verstreichen kann, anderseits einige Ergebnisse auf anderem Wege¹⁾ in nächster Zeit publiziert werden.

Bekanntlich werden die Azofarbstoffe im allgemeinen so dargestellt, dass das Amin in saurer Lösung oder Suspension bei niedriger Temperatur diazotiert und sodann die diazotierte Lösung mit der meist alkalischen Lösung des Kuppelungskomponentenzusammengebracht wird.

Der gleiche Effekt lässt sich elektrochemisch erreichen, wenn man Amin, Nitrit und Kuppelungskomponenten gleichzeitig in einem neutralen oder bisweilen alkalischen Elektrolyten der anodischen Stromwirkung an einer unangreifbaren Elektrode aussetzt.

Zweifellos besteht die erste Stufe des Vorganges in der Einwirkung der entladenen NO_2^- -Ionen auf das Amin etwa in dem Sinne:

So erscheint wenigstens die Bildung des Diazokörpers verständlich, wenn auch die Gleichung nicht den tatsächlichen Verlauf der Reaktion wiedergibt. Die Aufklärung gerade dieses Teiles der Reduktion bedarf noch eingehender Untersuchung.

Die Schwierigkeit derselben besteht vorläufig in folgendem: Bei der grossen Zersetzlichkeit der Diazokörper ist eine Anreicherung im Elektrolyten, zumal an der Anode, nicht zu erwarten. Es gelingt daher auch nicht, die Diazotierung für sich allein durchzuführen. Unterwirft man ein Amin in Gegenwart von Nitrit der anodischen Stromwirkung, so entstehen komplizierte Produkte; ausser der Einwirkung der NO_2^- -Ionen auf die Amidogruppe und der typischen Zersetzung der Diazokörper durch den Elektrolyten scheinen Substitutions- und Oxydationsvorgänge aufzutreten, welche einen Einblick in den zur Diazoverbindung führenden Reaktionsmechanismus verhindern.

Es ist deshalb notwendig, dem Elektrolyten schon vor Beginn der Elektrolyse Komponenten zuzusetzen, welche so schnell mit dem inter-

1) Zeitschr. f. Elektrochemie 5, 456 (1899).

1) Durch Patentbeschreibungen der Firma C. F. Boehringer & Söhne in Mannheim.

mediär auftretenden Diazokörper reagieren, dass der letztere den anderen zerstörenden Einflüssen entzogen wird. Ferner muss das so resultierende Produkt natürlich unter den Versuchsbedingungen beständig sein.

Es handelt sich also um die Anwendung des häufig mit Erfolg benutzten Kunstgriffes, eine unbeständige Zwischenphase durch Reaktion mit einem dieser Phase angepassten Zusatzkörper in einen beständigen Komplex überzuführen.

Zur Fixierung der Diazokörper sind nun Phenole als Zusatzstoffe äusserst geeignet. Der Versuch zeigt, dass die Kuppelung des Diazokörpers mit dem sauren Komponenten erheblich schneller, als seine Zersetzung durch die bereits erwähnten Einflüsse vor sich geht. Man kann daher in Gegenwart von Phenolen die Bildung der Azofarbstoffe zur vorherrschenden Reaktion machen.

Es ist ohne weiteres verständlich, dass Amine in diesem Prozess als Kuppelungskomponenten nicht verwendbar sind, da sie selbst der Einwirkung der Nitritionen und anderen komplizierten Reaktionen anheimfallen.

Die Ausführung der Versuche geschieht allgemein in der Art, dass in dem Anodenraum, welcher zweckmässig durch ein Diaphragma von dem Kathodenraum getrennt wird, eine wässrige Lösung oder Suspension von Amin, Kuppelungskomponent — am besten in Form eines löslichen Salzes — und Nitrit in molekularen Verhältnissen gebracht wird. Als Anodenmaterial bewährt sich Platin am besten; als Kathode kann jedes geeignete Metall dienen. Die Stromverhältnisse können sehr wechselnd gewählt werden: 50 bis 600 Amp. pro Quadratmeter Anodenfläche; für gute Rührung der Anodenflüssigkeit ist während des ganzen Versuches Sorge zu tragen.

Diese allgemeinen Angaben sind für die einzelnen Fälle zu ergänzen; bei einigen tritt

die Farbstoffbildung glatter in neutralem, bei anderen in alkalischem Elektrolyten ein; Erhöhung der Temperatur wirkt zuweilen günstig, meistens ungünstig auf Ausbeute und Reinheit der Farbstoffe. Jedoch ist niemals eine künstliche Erniedrigung der Temperatur, wie sie für den chemischen Diazotierungsprozess Bedingung ist, erforderlich. Die Farbstoffe werden nach den bekannten Methoden gewonnen und gereinigt.

In der folgenden Tabelle ist eine Reihe von Beispielen zusammengestellt.

Teile	Anodenlösung	Resultat
195 144 69 700	Sulfanilsaures Natrium β-Naphtol Natriumnitrit Wasser	Orange II
184 636 138 700 40	Benzidin Naphtionat + 4 H ₂ O Natriumnitrit Wasser Natriumhydrat	Kongo
244 288 138 700	Dianisidin β-Naphtol Natriumnitrit Wasser	Dianisidinblau
184 320 138 700	Benzidin Salicylsaures Natrium Natriumnitrit Wasser	Chrysamin G.
245 144 69 700	1-4-Naphtylamin- sulfosaures Natrium β-Naphtol Natriumnitrit Wasser	Roccelin

Diese Angaben mögen genügen; alle Einzelheiten bleiben späteren Veröffentlichungen vorbehalten.

Bonn, den 9. März 1904.

(Eingegangen: 11. März.)

DAS INSTITUT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE UND ELEKTROCHEMIE DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE KARLSRUHE.

Von M. Le Blanc, Direktor des Instituts.

Im Jahre 1900 wurde auf Vorschlag der Technischen Hochschule von der Grossherzoglich Badischen Staatsregierung und den Ständen eine ordentliche Professur für physikalische Chemie und Elektrochemie geschaffen und gleichzeitig die Herstellung eines selbständigen Institutes für dieses Wissenschaftsgebiet genehmigt. Nachdem mir diese neue Professur und die Leitung des zu bauenden Institutes angetragen war, und ich sie am

1. April 1901 angetreten hatte, wurde alsbald mit der Ausarbeitung der Pläne begonnen. Im Dezember 1903 waren Bau und innere Einrichtung so weit fertig, dass die neuen Räume bezogen werden konnten.

Das neue, in sich abgeschlossene Institut befindet sich mit dem chemischen Laboratorium in demselben grossen, mit zwei Lichthöfen versehenen Gebäude, und zwar im Südflügel, und es ist dem weiten Entgegenkommen des Laboratoriumsleiters, meines verehrten Kollegen