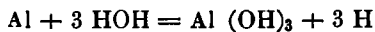


**266. Hans Wislicenus und Ludwig Kaufmann: Amalgamirtes Aluminium mit Wasser als neutrales Reductionsmittel.**  
(Eingegangen am 22. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Bistrzycki.)

Das Bedürfniss eines practicablen völlig neutralen Reductionsmittels und -Verfahrens von möglichst allgemeiner Anwendbarkeit ist bisher gewiss noch nicht vollkommen befriedigt, wenn auch gerade in jüngster Zeit für specielle Zwecke einige sehr leistungsfähige Vorschriften für Reduction in neutraler Lösung angegeben worden sind <sup>1)</sup>.

Ausgehend von dem Gedanken, dass das in der modernen Industrie immer weitere Bedeutung und vielseitigere Anwendung findende Aluminium die günstigsten stöchiometrischen und chemischen Eigenschaften für diesen Zweck besitzt, sowie von der Beobachtung, dass es in inniger Berührung mit Quecksilber die Fähigkeit gewinnt, sich energisch mit Wasser nach dem Schema



umzusetzen, haben wir noch vor dem Bekanntwerden der erwähnten Arbeiten mit unseren Versuchen begonnen, ein bequemes neutrales Reductionsverfahren hierauf zu begründen.

Die merkwürdige Veränderung der chemischen Eigenschaften des Aluminiums durch die Berührung mit Quecksilber ist vor langer Zeit beobachtet, trotzdem aber bis in die neueste Zeit hinein öfters wieder entdeckt worden, wie aus der unten in zeitlicher Reihenfolge zusammengestellten Literatur <sup>2)</sup> ersichtlich ist.

Dort finden sich vielerlei Vorschriften zur Amalgamirung des Aluminiums. Eine äusserst einfache Methode hat Neesen (l. c.) für die galvanische Ueberziehung von Aluminiumgegenständen mit anderen Metallen ausgearbeitet. Da diese nicht überall bequem zugänglich sein wird, werden wir sie unten kurz angeben.

<sup>1)</sup> Bamberger (diese Berichte 27, 1347, 1548; 28, 245) und Wohl (diese Berichte 27, 1432, 1815) haben bekanntlich der alten, vieldurchforschten »Reduction von Nitroverbindungen« durch die Auffindung des  $\beta$ -Phenylhydroxylamins und seiner Derivate mit Hülfe völlig neutraler Reductionsmittel eine neue, höchst werthvolle Seite abgewonnen.

<sup>2)</sup> Joule, Journ. Chem. Soc. 1, 373; Cailletet, Compt. Rend. 1857; Tissier, Compt. Rend. 49, 54 (1859); Cossa, Zeitschr. f. Chem. 1870, 380, 443; Casamayor, Jahresb. d. r. Chem. 1876; Henze, diese Berichte 11, 677; Krouchkoll, diese Berichte 17, Ref. 162; Baille und Féry, diese Berichte 22, Ref. 539; Schumann, Wied. Ann. 43, 102; Erdmann, Wied. Ann. 48, 780 u. diese Berichte 26, Ref. 139; Neesen, Sitzungsbericht d. Physikal. Gesellsch. 1893, Sitzg. v. 1. Dec.; sowie kleinere Notizen: Jehn, Arch. f. Pharm. 1875; Mylius u. Rose, Z. f. Instr. 1893; Prometheus, 6, 158.

Das so mit Quecksilber präparirte Aluminium zersetzt Wasser unter stürmischer Wasserstoffentwicklung. Selbst durch Wasserdampf der Luft wird es unter starker Selbsterhitzung in weisse Flocken von  $\text{Al}(\text{OH})_3$  übergeführt.

Schon geringe Spuren von festhaftendem Quecksilber befähigen grosse Mengen von Aluminium zu vollständiger Reaction. Das Quecksilber tritt also hierbei nur als katalytische Substanz auf. Davon haben wir uns überzeugt, indem wir kleine Stückchen von reinem Aluminiumblech präparirten und im Eudiometer mit Wasser zur Umsetzung brachten. Die gewichtsanalytisch ermittelten Mengen von Al und Hg standen ungefähr in einem atomistischen Verhältniss 45 Al : 1 Hg, also sehr wenig Quecksilber. Dem aus dem erhaltenen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf 1 Al als 3 H berechneten Wasserstoff entsprach das gefundene reducirte Gasvolum vollständig:

Berechnet	Gefunden				
I. 38.7 ccm	37.3 ccm	Wasserstoffgas	bei 0°	und 760 mm	
II. 28.1 »	28.2 »	»	»	»	»

Das Aluminium hatte sich also quantitativ mit Wasser umgesetzt. Die Benöthigung so geringer Mengen Quecksilber resp. Quecksilberchlorid macht das Reductionsmittel selbst für technische Zwecke geeignet, denn der Preis des metallischen Aluminiums, der ja nur noch sinken kann, kommt umso weniger in Betracht, als die beste Verwendungsform des Metalles <sup>1)</sup> die Abfälle der Aluminiumbearbeitungsindustrie, Aluminiumspähne <sup>2)</sup> sind, und als die stöchiometrischen Verhältnisse — hohe Valenz des Aluminiumatoms bei niedrigem Atomgewicht — eine grosse Wirkung mit kleinen Massen zu erzielen gestatten.

Die Reduktionskraft ist entsprechend der grösseren Wärmeentwicklung bei der Wasserzersetzung bedeutend stärker als die des gebräuchlichen Natriumamalgams; doch ist die Wirkung leicht durch Kühlen etc. zu beherrschen.

Mit Alkohol reagirt das in seinem Verhalten gegen Wasser den Alkalimetallen ähnliche »activirte« Aluminium absolut nicht, wohl aber schon mit geringsten Spuren in Alkohol enthaltenen Wassers. Der sogenannte absolute Alkohol giebt noch reichliche Wasserstoffentwicklung.

Infolgedessen ist amalgamirt Aluminium ein elegantes Mittel zur vollständigen Entwässerung des Alkohols, wie Natrium für Aether.

<sup>1)</sup> Wir haben für unsere Versuche Aluminium in allen Formen angewandt. Aluminiumstaub kostet pro kg ca. 8—10 Mark.

<sup>2)</sup> Entölte Aluminiumspähne liefert die Al.-J. A. G. in Neuhausen bei Schaffhausen (Schweiz). zu 3.50 Mark pro kg (2.70 Mark roh).

Aber auch wasserhaltiger Aether giebt das Wasser an das Amalgam ab.

Da nun die Wasserzersetzung auch in fast absolutem Alkohol und Aether erhalten bleibt, ist somit eine äusserst elegante neutrale Reductionsmethode in alkoholischer und ätherischer Lösung gegeben. Wo irgend möglich, löst man die zu reducirende Substanz in Aether, sonst in Alkohol (eventuell auch wässrigem Alkohol oder schliesslich Wasser), giebt überschüssiges Amalgam hinein und lässt bei passender Temperatur unter Umrühren Wasser nach Bedarf zutropfen. Meist ist in kurzer Frist die Reduction beendet. Die absolut-ätherische oder alkoholische Lösung des Reductionsproductes lässt sich leicht von dem ausgeschiedenen Aluminiumhydroxyd, welches nur selten einen kleinen Theil der organischen Substanz zurückhält, abfiltriren oder absaugen. Selbstverständlich lässt sich das ganze Verfahren auch auf andere indifferente organische Lösungsmittel oder Gemische von solchen übertragen. Diejenigen wenigstens, die Wasser auch nur in geringstem Grade lösen, lassen den Wasserstoff nicht einfach in molecularem Zustand durchstreichen. Dieser wird vielmehr seinen status nascens in der Reductionskraft äussern.

Die Bereitung des Amalgams nimmt nur wenige Minuten in Anspruch. Entölte Aluminiumspäne werden mit Natronlauge bis zu starker Wasserstoffentwicklung angeätzt und einmal mit Wasser oberflächlich abgespült. Auf das angeätzte, noch schwach mit Natronlauge benetzte Metall lässt man nun eine ca.  $\frac{1}{2}$  procentige Sublimatlösung ca. 1 — 2 Minuten lang einwirken. Diese gesammten Operationen wiederholt man in Kürze, um dadurch zunächst den nun auftretenden schwarzen Schlamm zu entfernen, spült dann gut und schnell nach einander mit Wasser, Alkohol und Aether ab und bewahrt, wenn nöthig die präparirte Masse unter leichtsiedendem Petroläther auf. Die letzten Spuren von Wasser haften sehr fest daran und diese können nach kurzer Zeit eine so heftige Reaction bewirken, dass der Petroläther in's Sieden geräth.

Um die Brauchbarkeit und Art der Anwendung für verschiedene Fälle zu zeigen, wollen wir hier in Kürze einige Belegbeispiele anführen, welche die einfache Handhabung und die Vortheile des Verfahrens erweisen.

Die Reduction von Oxalessigester zu inactivem Aepfelsäureäthylester wurde von W. Wislicenus <sup>1)</sup> mittels Natriumamalgam mit Erfolg (Ausbeute ca. 50 pCt.) ausgeführt. Bei gerade gegen alkalische oder saure Agentien so empfindlichen Substanzen gelingt diese Operation nur bei ganz sorgfältigem Arbeiten. Sehr einfach erreicht man eine weit bessere Ausbeute, wenn man Oxalessigester in 5 bis

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2448.

10 Theilen gewöhnlichen Aethers gelöst, nach dem beschriebenen Verfahren behandelt, bis nach Zusatz von etwas Alkohol und Wasser in einer Probe keine Reaction mit Eisenchlorid mehr zu beobachten ist. Der Aether hinterlässt dann, je nach der Reinheit des verwendeten Kahlbaum'schen Oxalessigesters, fast reinen, bei 253 — 255<sup>0</sup> siedenden Aepfelsäureester unserer Erfahrung nach in einer Ausbeute von 70—80 pCt.

Analyse: Ber. Procente: C 50.53, H 7.37.  
 Gef. » » 50.15, » 7.42.

Die Reduction geht selbst bei hitzigem Verlauf nicht weiter.

Für die Reduction der Nitroverbindungen ist Aluminiumamalgam ebenfalls sehr gut geeignet. Lässt man die Reduction von Nitrobenzol in wässrig-alkoholischer Lösung ohne Rücksicht auf Temperaturerhöhung schnell und stürmisch verlaufen, so gewinnt man in kürzester Zeit eine alkoholische Lösung von Anilin.

Die Intensität der Reaction kann jedoch zwecks Gewinnung von Zwischenproducten durch Aenderung der Versuchsbedingungen wie Temperatur und Verhältniss der Alkoholmenge zu der des Wassers geregelt werden.

So gewinnt man  $\beta$ -Phenylhydroxylamin, wenn man 1 Theil Nitrobenzol in ca. 10 Theilen gewöhnlichen Alkohols gelöst, bei 40—50<sup>0</sup> mittels  $\frac{1}{2}$  Theil amalgamirten Aluminiums vorsichtig reducirt. Nach dem Absaugen vom Aluminiumhydroxyd und Verdampfen des Alkohols verbleibt als bald erstarrendes Oel nahezu reines Phenylhydroxylamin in guter Ausbeute (bisher ca. 38 pCt.). Noch günstiger scheint die Reaction in ätherischer Lösung, in welcher man überdies die Beendigung der Reduction durch Verdunsten kleiner Proben auf dem Uhrglas durch den Geruch erkennen kann, schon bei einer 0<sup>0</sup> nicht weit übersteigenden Temperatur zu verlaufen.

Auf die gleiche bequeme Weise, wie Nitrobenzol, lassen sich die Nitrophenole zu Amidophenolen schon in alkoholischer Lösung reduciren.

1 Theil *o*-Nitrophenol, gelöst in ca. 10 Theilen gewöhnlichen Alkohols wird mit 2—3 Theilen Wasser und  $\frac{1}{2}$  Theil amalgamirten Aluminiums versetzt und die Masse während der Reaction durch Schütteln oder Rühren in Bewegung gehalten. Nach ca.  $\frac{3}{4}$  Stunden ist die Reduction beendet. Das *o*-Amidophenol kann nun aus seiner alkoholischen Lösung, die man durch Thierkohle entfärbt, direct in sehr reinem Zustand isolirt werden. Die Einfachheit des Verfahrens und die gute Ausbeute (bisher ca. 48 pCt.) machen hierfür die Aluminiummethode besonders empfehlenswerth.

Es sei zum Schlusse noch bemerkt, dass wir die Methode auch auf andere Metalle wie Fe, Zn, Mg zu übertragen versucht haben. Bei

unseren Vorversuchen ergab sich jedoch, dass das Aluminium unserer Erwartung gemäss weitaus am geeignetsten ist. Die Versuche sind indess nicht abgeschlossen<sup>1)</sup>.

Orientirende Reductionsversuche haben wir ferner in verschiedener Richtung angestellt. Die Vortheile des Verfahrens sind besonders bei der Hydrirung ungesättigter (speciell aromatischer) Kohlenstoffkerne, wie bei Resorcin, Phloroglucin, ferner bei der Reduction von Ketonen, Lactonen, Säuren der Zuckergruppe, Diazverbindungen etc. wesentlich. Natriumnitrit wird in kalter concentrirter wässriger Lösung hauptsächlich zu Hydroxylamin, theils bis zu Ammoniak reducirt. Das Hyponitrit konnten wir so bisher nicht erhalten.

Wir sind inzwischen mit der Verwendung des amalgamirten Aluminiums auch in neuen Richtungen beschäftigt und hoffen in einiger Zeit hierüber berichten zu können.

An die Herren Fachgenossen richten wir das Ersuchen, uns in neuen Richtungen einstweilen ungestört vorgehen zu lassen.

Würzburg, Chemisches Universitätslaboratorium.

Nachschrift. Den vorstehenden Bericht hatten wir seit Anfang Februar 1895 publicationsfertig und nur deshalb zurückgehalten, weil das Verfahren seiner technischen Verwerthbarkeit wegen zum Patent angemeldet wurde.

Wir sehen uns nunmehr durch das Erscheinen einer Abhandlung von Lieben im neuesten Heft der Wiener Monatshefte 16, 228, in welcher ein Reductionsversuch mittels Aluminiumamalgams beschrieben wird, zur Publication veranlasst.

<sup>1)</sup> Durch gefällige briefliche Mittheilung erfahren wir von Hrn. Prof. Bamberger und theilen auf seinen Wunsch mit, dass »er mit Frl. Knecht eine recht brauchbare Methode zur Ueberführung von  $C_6H_5NO_2$  in  $C_6H_5NHOH$  mittels Zinkamalgam gefunden habe und im Allgemeinen mit der Aufgabe beschäftigt sei, möglichst neutrale Reductionsmittel auf Nitrokörper einwirken zu lassen, worüber er später Näheres mittheilen würde«.