

Einige Versuche mit Silicium als Reduktionsmittel in der organischen Chemie

Von

A. ROLLETT und H. GANTZ

Aus dem Chemischen Institute der Universität Graz

(Eingegangen am 6. 5. 1938. Vorgelegt in der Sitzung am 12. 5. 1938)

Auf der Suche nach einem Reduktionsmittel mit bestimmten Eigenschaften haben wir die Verwendbarkeit des elementaren Siliciums für die alkalische Reduktion organischer Körper in einigen an sich verschiedenen Fällen geprüft. Die Einwirkung erfolgte in der Weise, daß gepulvertes technisches Silicium in kleinen Portionen in die erwärmte alkalische Lösung beziehungsweise Aufschwemmung der Substanzen eingetragen wurde. Bei längerer Dauer des Versuches ist in den meisten Fällen ein Nachsatz von Lauge, die durch die Reaktion ziemlich rasch verbraucht wird, erforderlich.

Die Korngröße des Reduktionsmittels richtet sich nach der Temperatur und Stärke der Lauge, da bei zu feiner Verteilung und zu stark alkalischer Reaktion fast explosionsartige Wasserstoffentwicklung eintritt. Alle der nachbeschriebenen Versuche wurden bei Wasserbadtemperatur durchgeführt.

In den ersten Versuchsreihen wurden die drei isomeren *Nitrophenole* in Lösung von Natronlauge der Einwirkung des Reduktionsmittels ausgesetzt. Trotz verschiedener Abänderungen der Reaktionsbedingungen konnte auch bei mehrtägiger Einwirkung in allen drei Fällen das Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden. Die gleichen Beobachtungen ließen sich bei den drei *Nitrobenzoesäuren* feststellen, die auch ohne nachweisbare Veränderungen aus den Versuchen zurückerhalten wurden.

Wesentlich anders verhalten sich hingegen *Azofarbstoffe*, die bei genügend langer Umsetzungszeit zu den entsprechenden Aminen gespalten werden. Aus den Reaktionsmassen von β Naphtholorange und Helianthin konnten Sulfanilsäure und 1 Amido 2 Naphthol beziehungsweise *p* Amidodimethylanilin nachgewiesen werden.

Als *Disazofarbstoff* wurde Benzorange *B* (Salicylsäure \leftarrow Benzidin \rightarrow Naphthionsäure) untersucht. Auch hier ließen sich

schließlich Benzidin, Amidosalicylsäure und 1,2-Diamidonaphthalin 4-sulfonsäure auffinden.

Während in den früher angegebenen Fällen die Nitrogruppe nicht verändert wurde, konnte bei der Reduktion des Farbstoffes mit *p*-Nitranilin als Diazo- und Naphthionsäure als Kupplungskomponente neben 1,2-Diamidonaphthalin 4-sulfonsäure nicht *p*-Nitranilin, sondern *p*-Phenylendiamin gefunden werden.

Weiters untersuchten wir die Einwirkung von Silicium und Lauge auf *Anthrachinon* und 1,5-Dinitroanthrachinon. Um gute Benetzung zu erzielen, wurden beide Körper zuerst mit einer geringen Menge Alkohol verrieben, dann erst mit der Lauge zusammengebracht und schließlich das Reduktionsmittel in kleinen Teilen eingetragen. Während der Umsetzung auf dem Wasserbade konnte Farbveränderung beobachtet werden, die im Verlaufe mehrerer Stunden über Grün — Braun — nach Rot ging. Diese Farbe blieb schließlich auch bei weiterer Fortsetzung der Reaktion (durch 2 Tage) bestehen. Aus der klar abgegossenen roten Lösung wurden durch Fällern mit Luft (durchblasen) und Umkristallisieren aus Chloroform und Xylol weiße Tafeln gewonnen, die um 250° unter Zersetzung schmolzen und sich als Dianthrol erwiesen, was auch weiter durch das Acetat (Schmp. 277—278°) bestätigt wurde.

Anders verläuft die Reduktion von 1,5-Dinitroanthrachinon. Hier konnte aus der Reaktionsmasse 1,5-Nitraminoanthrachinon in allerdings ziemlich schlechter Ausbeute festgestellt werden.

Als letzter der untersuchten Körper wurde Indigo der Reduktion mit Silicium unterzogen, wobei teilweise Verküpfung beobachtet wurde.

Als Ergebnis dieser Versuche ist zu sagen, daß sich Silicium in Lauge als schwaches und langsam wirkendes Reduktionsmittel erweist, welches Nitrogruppen in normalen Fällen nicht angreift, hingegen Azofarbstoffe und leicht reagierende Küpenfarbstoffe reduziert.