

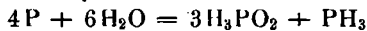
In die bei Extraction des Salmiaks erhaltene alkoholische Lösung ging salzsaures Anilin über, das in der oben angeführten Weise identificirt wurde.

Die Reaction dürfte folgendermaassen verlaufen:

In der ersten Phase entsteht aus Phosphor und Wasser Phosphorwasserstoff, der die Nitrogruppe reducirt. Der Phosphorwasserstoff geht hierbei in phosphorige Säure und Phosphor über:



In der zweiten Phase bildet der ausgeschiedene Phosphor mit Wasser von neuem Phosphorwasserstoff, der weitere Mengen von Nitrobenzol zu reduciren vermag. Nach obiger Formel würden der Theorie nach rund 35 g Phosphor zur Reduction von 100 g Nitrobenzol ausreichen, von denen die Hälfte, also 17.5 g, als Phosphor zurückgewonnen werden. Dass die in der Tabelle mitgetheilten Versuche 187, 189 und 188 A der Theorie nicht vollkommen entsprechen, erklärt sich wohl durch den grossen Ueberschuss an Wasser, welches den unverbrauchten Phosphor nach der Formel



in unterphosphorige Säure und Phosphorwasserstoff verwandelt. Ausserdem treten gleichzeitig auch secundäre Reactionen auf.

Die beschriebene Reaction ist, wie ich später zeigen werde, vielfacher Anwendung fähig, sodass aus ihr auch die Technik Nutzen ziehen dürfte.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule Charlottenburg.

689. Giacomo Ciamician und P. Silber: Zur Reduction des Nitrobenzols durch aliphatische Alkohole im Licht.

(Eingegangen am 10. December 1906.)

Vor ungefähr einem Jahre haben wir gezeigt ¹⁾, dass die Reduction des Nitrobenzols durch einige Alkohole der Fettreihe (Aethyl-, Propyl- und Isoamyl-Alkohol, da Methylalkohol fast ohne Wirkung ist) vorzugsweise nach dem folgenden Schema verläuft:



wobei anstatt des Phenylhydroxylamins, dessen isomeres Umwandlungsproduct, das *p* Amidophenol, erhalten wird ²⁾. Ueber das Schicksal der Alkohole konnten wir nichts Bestimmtes aussagen, da es uns

¹⁾ Diese Berichte 38, 3813 [1905].

²⁾ Dabei ist einer Verbindung der Formel $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ nicht gedacht, die sich gleichzeitig in sehr geringer Menge bildet.

nicht gelang, die entsprechenden Aldehyde, die sich aller Wahrscheinlichkeit nach dabei bilden, zu erhalten. Wir haben deshalb angenommen, dass sie sich mit dem entstandenen Anilin zu den entsprechenden Doebner'schen Chinolinbasen vereinigen, die wir bei der Verarbeitung des Reactionsproductes in der That erhielten. Damit war aber selbstverständlich noch nicht bewiesen, dass die besagten Chinolinbasen aus dem Anilin durch Lichtwirkung entstanden wären.

Wir haben daher entsprechende Versuche angestellt, um der Sache näher zu treten; aus ihnen scheint nun hervorzugehen, dass eine derartige Condensation durch Lichtwirkung nicht erfolgt. Wir haben während eines ganzen Jahres ein Gemisch aus 70 g Anilin und 70 g Paraldehyd dem Lichte ausgesetzt. Die dunkelbraun gefärbte Lösung wurde bei vermindertem Druck fractionirt und der Rückstand, nach entsprechender Reinigung durch Destillation mit Wasserdampf, an Pikrinsäure gebunden. Die erhaltene Verbindung bestand fast ausschliesslich aus dem bei 193° schmelzenden Anilinpikrat. Andere, in sehr kleiner Menge vorhandene Substanzen konnten nicht gefasst werden.

Nach diesen Erfahrungen stand zu erwarten, dass, wenn man bei der Verarbeitung des Reactionsproductes aus Nitrobenzol und Alkohol die Anwesenheit von Säuren vermied, die Bildung von Chinolinbasen nicht stattfinden würde. So scheint es in der That zu sein, wenigstens konnten wir in dem belichteten Gemische von Nitrobenzol und Aethylalkohol die Bildung des Chinaldins bis auf geringe Spuren verhindern.

Bologna, 6. December 1906.

690. C. Paal und Erich Weidenkaff:

Ueber die Anwendung der Grignard'schen Reaction auf Asparaginsäureester.

[Mittheilung aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 11. December 1906.)

In früheren Mittheilungen haben wir über die Einwirkung des Grignard'schen Reagens auf Glykocoll ester und Diäthylaminoessig ester und die hierbei entstehenden Reactionsproducte berichtet¹⁾. In Fortsetzung dieser Versuche wurde auch eine Aminodicarbonsäure, bezw. deren Ester auf ihr Verhalten bei der Grignard'schen Reac-

¹⁾ Diese Berichte 38, 1686 [1905]; 39, 810, 2062 [1906].