

gekocht, mit Wasser verdünnt, in Aether aufgenommen und der Aether wie oben gewaschen, getrocknet und abdestillirt. Das restirende Oel wurde mit Natronlauge aufgenommen, wobei ein geringer Theil ungelöst blieb, der durch Aether entfernt wurde; nach dem Ansäuern wurde dann das Phenol mit Wasserdampf übergetrieben und isolirt. Sdp. 197—198° bei 720 mm Druck (Alexander 202—203°).

Da auch die Analyse auf nicht vollständige Reinheit des Körpers hinwies:

0.1181 g Sbst.: 0.3358 g CO<sub>2</sub>, 0.0925 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O. Ber. C 78.69, H 8.19.

Gef. • 77.56, » 8.70,

und die Substanzmenge zu weiterer Reinigung durch Fractionirung zu gering war, so wurde das Phenylurethan durch Behandeln mit der berechneten Menge Phenylcyanat dargestellt. Schmp. 140—141° nach dem Umkristallisiren aus Benzol.

0.1805 g Sbst.: 0.4626 g CO<sub>2</sub>, 0.0999 g H<sub>2</sub>O. — 0.1559 g Sbst.: 0.4244 g CO<sub>2</sub>, 0.0908 g H<sub>2</sub>O. — 0.1786 g Sbst.: 9.3 ccm N (10.5°, 720.5 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 74.69, H 6.23, N 5.81.

Gef. » 75.31, 74.24, » 6.51, 6.47, » 5.94.

Zur Controlle wurde auch aus dem direct nach Alexander durch Reduction des Cumarons erhaltenen *o*-Aethylphenol das Phenylurethan dargestellt; dasselbe stimmte in Eigenschaften und Schmelzpunkt mit dem obigen vollständig überein.

Zu bemerken ist noch, das die Aufspaltung des Cumaronringes mit Bromwasserstoff weniger glatt verläuft.

## 8. O. Doeblner: Synthese der Fumarsäure aus Glyoxylsäure und Malonsäure.

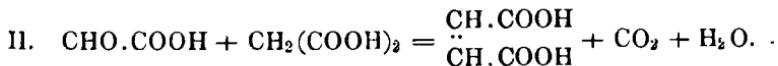
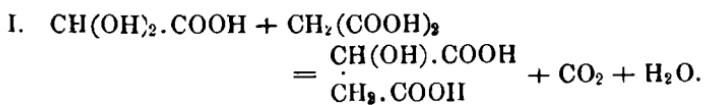
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Halle.]

(Eingegangen am 19. December.)

Durch die Untersuchungen von Brunner und Chuard<sup>1)</sup> ist der Nachweis geliefert worden, dass die Glyoxylsäure in den grünen, im ersten Entwickelungsstadium stehenden Theilen vieler Pflanzen sich vorfindet, besonders in den unreifen Früchten, den Johannisbeeren, Stachelbeeren, Aepfeln, Weintrauben etc., während sie mit zunehmender Reife verschwindet und dann an ihre Stelle, neben den Kohlenhydraten, die mehrbasischen Fruchtsäuren: die Aepfelsäure, Weinsäure und Citronensäure treten. Die genannten Forscher haben, ebenso wie auch später Koenigs<sup>1)</sup>, die durch diese

<sup>1)</sup> Brunner und Chuard, diese Berichte 19, 595 [1886]; Koenigs, diese Berichte 25, 800 [1892].

Beobachtungen nahe gerückte Anschauung eingehend entwickelt, dass die Glyoxylsäure in dem Assimilationsprozess der Pflanzen sehr wahrscheinlich, ebenso wie auch der Formaldehyd, eine bedeutungsvolle Rolle als Zwischenprodukt bei dem Aufbau der mehrbasischen Pflanzensäuren aus der Kohlensäure spielt. Diese Annahme hat ohne Zweifel viel für sich, indess liegen direkte experimentelle Stützen für dieselbe durch synthetische Versuche bisher nicht vor. Nachdem das vor Kurzem von mir mitgetheilte<sup>1)</sup> Verfahren der Darstellung der Glyoxylsäure aus Dichloressigsäure und Kaliumacetat die Verwendung derselben zu synthetischen Zwecken wesentlich erleichtert hat, habe ich die Einwirkung derselben auf eine Reihe anderer Säuren, wie Malonsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Äpfelsäure, in Gegenwart von basischen Condensationsmitteln untersucht behufs einer eventuellen Synthese mehrbasischer Pflanzensäuren. Je nachdem die Glyoxylsäure als Dioxyessigsäure,  $\text{CH}(\text{OH})_2\cdot\text{COOH}$ , oder als Formylcarbonsäure,  $\text{CHO}\cdot\text{COOH}$ , fungirt, konnten mehrbasische Oxysäuren oder mehrbasische ungesättigte Säuren erwartet werden, so aus Glyoxylsäure und Malonsäure entweder (I) Äpfelsäure oder (II) Fumarsäure, resp. Maleinsäure:



Als Condensationsmittel wurde Pyridin zur Anwendung gebracht, welches mir bereits bei der kürzlich mitgetheilten Synthese der Sorbinsäure<sup>2)</sup> aus Crotonaldehyd und Malonsäure gute Dienste geleistet hatte.

Der Versuch zeigte, dass die Glyoxylsäure, wie bei ihren meisten anderen Condensationen, ähnlich den Aldehyden, als Formylcarbonsäure auf Malonsäure wirkt, indem Fumarsäure entsteht. Äpfelsäure konnte nicht, auch nicht als intermediäres Product, nachgewiesen werden.

Die Ausführung dieser Synthese der Fumarsäure geschieht in folgender Weise:

24 g wasserfreie Glyoxylsäure (1 Mol.) und 27 g Malonsäure (1 Mol.) werden mit 90 g Pyridin gemischt und die Mischung drei Stunden am Rückflusskühler im Wasserbad erhitzt, wobei alsbald reichliche Entwicklung von Kohlensäure eintritt. Das Product wird mit Alkalilauge übersättigt, das Pyridin mit Wasserdampf abdestilliert,

<sup>1)</sup> Doeblner, Ann. d. Chem. 311, 130.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 2140 [1900].

der Rückstand neutralisiert, durch Bleiacetat das Bleisalz der Fumarsäure ausgefällt und letzteres durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die durch heißes Wasser vom Bleisulfid getrennte Säure erwies sich nach mehrfachem Umkristallisiren als reine Fumarsäure mit allen Eigenschaften dieser Säure. Aus 24 g Glyoxylsäure wurden 3.5 g Fumarsäure erhalten.

0.1609 g Sbst. (bei 115° getrocknet): 0.2415 g CO<sub>2</sub>, 0.0561 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 41.38, H 3.44.

Gef. » 40.93, » 3.87.

Die maassanalytische Bestimmung des Silbersalzes der Säure ergab:

0.0865 g des Silbersalzes verbrauchten 5.48 ccm Rhodanammoniumlösung vom Factor 0.0959 = 0.525532 Normal-ccm = 0.0567574 g Ag = 65.61 pCt. Ag.

C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Ag<sub>2</sub>. Ber. Ag 65.45.

Die Einwirkung der Glyoxylsäure auf Glykolsäure, Bernsteinäure und Äpfelsäure in Gegenwart von Pyridin ergab negative Resultate.

Hrn. Dr. S. Gärtner bin ich zu bestem Dank für die bei vorstehenden Versuchen mir gewährte Unterstützung verpflichtet.

**9. R. Nietzki und Richard Dietschy:  
Ueber Tetraniitrobenzol, Dinitrosodinitrobenzol und Trinitrophenylhydroxylamin.**

(Eingeg. am 8. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marekwald.)

Im Jahre 1887 liessen Michael und Brown<sup>1)</sup> Pikrylchlorid auf Hydroxylamin einwirken und beschreiben als Einwirkungsproduct eine Substanz, die sie als Dipikrylhydroxylamin bezeichnen.

Die vorliegende Untersuchung hat nun gelehrt, dass diese Reaction, je nach den Bedingungen, in sehr verschiedener Weise verläuft. Sie macht es ferner zweifelhaft, dass die oben genannten Forscher eine einheitliche Substanz in Händen hatten, um so mehr als die von uns erhaltenen Körper in ihrer prozentischen Zusammensetzung dem Dipikrylhydroxylamin sehr nahe stehen.

**Dinitrodinitrobenzol<sup>2)</sup>.**

Zur Darstellung dieses Körpers werden 100 g Pikrylchlorid in 250 ccm Alkohol warm gelöst und eine gleichfalls alkoholische

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. (2) 35, 358.

<sup>2)</sup> Dieser Körper wurde im Jahre 1896 von meinem verstorbenen Assistenten P. Schröter dargestellt. 1897 habe ich auf der schweizerischen Naturforscherversammlung darüber referirt, und das Referat ist in die Verhandlungen der schweiz. naturforschenden Gesellschaft übergegangen.

R. Nietzki.