

in beiden Fällen der Einfluss des Lichtes studirt werden; die betreffenden Pflanzenproben sind daher während der Nacht und zu verschiedenen Tageszeiten zu entnehmen.

Die Keimungsversuche sind zu wiederholen und die etiolirten Pflanzen qualitativ und quantitativ mit den im Licht gewachsenen zu vergleichen.

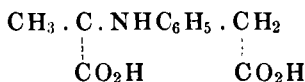
Der Frühling steht vor der Thüre und hoffen wir, zu Ende des Sommers, diese Mittheilung, welche lediglich als Grundlage unserer ferneren Arbeit zu betrachten ist, ergänzen zu können.

Lausanne, im März 1886.

130. Arnold Reissert und Ferd. Tiemann: Ueber Condensationsproducte von β -Anilidosäuren.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCXXIII; vorgetragen in der Sitzung vom 8. März von Hrn. Reissert.]

Vor einiger Zeit hat M. Schiller-Wechsler¹⁾ im hiesigen Laboratorium eine nach der Formel



zusammengesetzte Anilidobrenzweinsäure dargestellt und beobachtet, dass diese bei der trocknen Destillation in eine um 2 Moleküle Wasser ärmere, indifferente, bei 98° schmelzende Verbindung von der Formel $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_2$ übergeht, welche, mit Alkalilauge erwärmt, eine von der Anilidobrenzweinsäure völlig verschiedene Säure vom Schmelzpunkt 163° liefert. Wir haben das Studium dieser beiden Substanzen, deren chemische Constitution sich nicht sogleich aus ihrer Bildungsweise ergibt, wieder aufgenommen. Die Resultate der neuerdings angestellten Versuche sind kurz die folgenden:

Pyranilpyroinsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_3 = \text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{NO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

Die Anilidobrenzweinsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_4$, verliert, wenn man sie einige Zeit wenig über ihren Schmelzpunkt erhitzt, zunächst ein Molekül Wasser und geht in eine einbasische Säure über, welche wir bis

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1048.

auf Weiteres als Pyranilpyroinsäure bezeichnen und welche identisch ist mit der von Schiller-Wechsler aus dem bei 98° schmelzenden Condensationsproduct der Anilidobrenzweinsäure erhaltenen Säure, aber etwas höher als von Schiller-Wechsler angegeben, nämlich bei 165° schmilzt. Dieselbe wird aus wässerigen Lösungen ihrer Alkalisalze durch Mineralsäuren als weisses, krystallinisches Pulver gefällt, welches sich schwer in Wasser, etwas leichter in Alkohol und Aether löst. Die Monobasicität der Pyranilpyroinsäure ergibt sich aus den bei der Analyse mehrerer Salze derselben erhaltenen Zahlen, welche in einer späteren Publication mitgetheilt werden sollen. Die Elementaranalyse der freien Säure hat zu folgenden Werthen geführt:

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
C ₁₁	132	64.39	64.63	63.96	—	—
H ₁₁	11	5.37	5.75	6.25	—	—
N	14	6.83	—	—	7.31	7.51
O ₃	48	23.41	—	—	—	—
	205	100.00.				

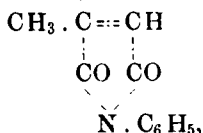
Pyranilpyroinsäureesoanhydrid, C₁₁H₉NO₂.

Die Pyranilpyroinsäure spaltet bei stärkerem Erhitzen wiederum 1 Molekül Wasser ab, indem ein unzersetzt destillirbares, inneres Anhydrid derselben, d. i. der schon von Schiller-Wechsler beobachtete, indifferente, bei 98° schmelzende Körper entsteht, aus welchem die Pyranilpyroinsäure bei dem Erwärmen mit Alkalilauge leicht zurückgebildet wird.

Das aus verdünntem Alkohol in gelblich-weissen Nadeln krystallisierende Pyranilpyroinsäureesoanhydrid löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Bei der Elementaranalyse desselben sind neuerdings die folgenden Zahlen gefunden worden, welche wir mit den von Schiller-Wechsler ermittelten Werthen zusammenstellen.

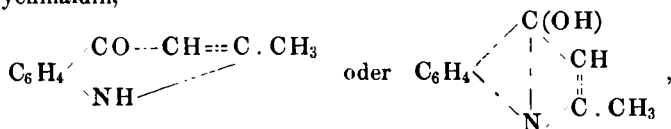
	Theorie		Versuch					
			Schiller-Wechsler			neuerdings erhaltene Resultate		
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C ₁₁	132	70.59	70.14	70.08	—	70.49	70.36	—
H ₉	9	4.81	5.81	5.35	—	5.70	5.21	—
N	14	7.49	—	—	8.23	—	—	7.67
O ₂	32	17.11	—	—	—	—	—	—
	187	100.00.						

Die elementare Zusammensetzung der Pyranilpyroinsäure stimmt mit der einer Methylfumaransäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_2\text{H} \begin{matrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CONHC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$, und die des Pyranilpyroinsäureesoanhydrids mit der des Methylfumarans, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \equiv \text{CH}$

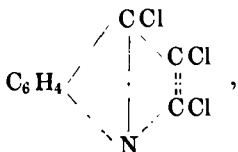


überein. Mit einer solchen Auffassung der beiden soeben beschriebenen Verbindungen würden die Monobasicität der Pyranilpyroinsäure, sowie das indifferente Verhalten ihres inneren Anhydrids im Einklang stehen, gegen diese Auffassung spricht aber der Umstand, dass die Bedingungen, unter denen die Pyranilpyroinsäure aus der Anilidobrenzweinsäure entsteht, eigentlich so weitgehende Atomumlagerungen ausschliessen, sowie, dass die Pyranilpyroinsäure leicht unter Abspaltung von Kohlensäure in eine stickstoffhaltige Verbindung von phenolartigen Eigenschaften übergeht.

In der Anilidobrenzweinsäure steht der Anilinrest in der β -Beziehung zu einer Carboxylgruppe; mit dem Stickstoffatom desselben ist einerseits ein Phenylrest, andererseits eine offene Kette von drei Kohlenstoffatomen verbunden, deren ω -Kohlenstoffatom als Carboxylgruppe vorhanden ist. Im Laufe der letzten Jahre ist wiederholt beobachtet worden, dass organische Verbindungen, welche derartig angeordnete Atomgruppen enthalten, sich condensiren, indem das erwähnte Carboxyl in Wechselwirkung mit der Phenylgruppe tritt und ein stickstoffhaltiger, geschlossener Seitenring sich dem Benzolkern anlagert. So hat z. B. L. Knorr¹⁾ durch Condensation von Anilacetessigsäure beziehungsweise β -Anilidocrotonsäure, $\text{CH}_3\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5) \equiv \text{CH} - \text{CO}_2\text{H}$, γ -Oxychinaldin,



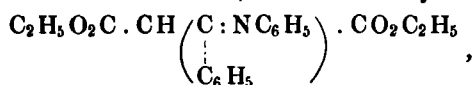
dargestellt, L. Rügheimer²⁾ hat die Malonanilsäure, $\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdots \text{CO}_2\text{H}$, durch Phosphorpentachlorid zu Trichlorchinolin,



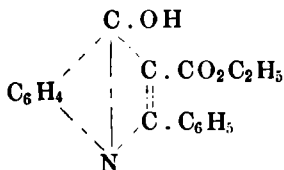
¹⁾ Diese Berichte XVI, 2593.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 2975.

condensirt, und endlich hat F. Just¹⁾ den Anilbenzenylmalonsäureäther,

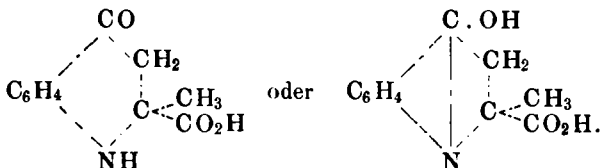


durch blosses Schmelzen unter Abspaltung von Alkohol in eine Verbindung übergeführt, welcher wahrscheinlich die Formel



zukommt.

Wenn die Condensation der Anilidobrenzweinsäure im gleichen Sinne erfolgt, so ist die chemische Constitution der Pyranilpyroinsäure durch eine der beiden folgenden Formeln wiederzugeben:



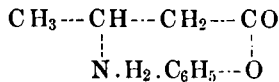
Die durch diese Formeln gekennzeichnete Auffassung der Pyranilpyroinsäure gestattet die bislang studirten Umsetzungen derselben ungezwungen zu deuten; für das Zutreffen dieser Auffassung kann auch der unter Abspaltung von Kohlensäure leicht erfolgende Uebergang der Pyranilpyroinsäure in eine stickstoffhaltige Verbindung von phenolartigen Eigenschaften geltend gemacht werden; andererseits aber ist es uns noch nicht gelungen, den endgültigen, experimentellen Nachweis zu erbringen, dass die obige Interpretation der Pyranilpyroinsäure die einzig zulässige ist.

Wir sind dadurch veranlasst worden, das Studium von Condensationen anderer β -Anilidosäuren in Angriff zu nehmen. Die dieser Klasse angehörigen organischen Verbindungen sind bis jetzt selten Gegenstand der Untersuchung gewesen. Abgesehen von der β -Anilidocrotonsäure Knorr's finden wir in der Literatur nur eine Notiz über die β -Anilidobuttersäure. L. Balbiano²⁾ hat dieselbe durch Kochen von β -Butyranilbetaïn, welches sich nach dem genannten Forscher bei dem Erhitzen von β -Chlorbuttersäure mit Anilin bildet, mit Barytwasser erhalten.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2632.

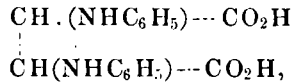
²⁾ Diese Berichte XIII, 312.

Dem β -Butyranilbetaïn, einer Substanz von schwach basischem Charakter, schreibt L. Balbiano die durch die nachstehende Formel veranschaulichte Constitution zu:



Nach unserer Ansicht bedarf diese Auffassung der Controle durch weitere Versuche.

Eine Anilidosäure, von welcher besonders interessante Condensationsproducte erwartet werden dürfen, ist die Dianilidobernsteinsäure,



in welcher jede der beiden Anilinreste zu einer Carboxylgruppe in der β -Beziehung steht, und die sich bei der Einwirkung von Anilin auf Dibrombernsteinsäure bilden sollte. Wir haben versucht, diese Säure darzustellen.

Einwirkung von Anilin auf Dibrombernsteinsäure.

Wenn man Anilin mit einer wässrigen Lösung von Dibrombernsteinsäure kocht, so bilden sich je nach der Dauer des Erhitzens in wechselnden Mengen nebeneinander zwei krystallinische Verbindungen, welche sich durch verschiedene Löslichkeit in Wasser unterscheiden und durch Umkrystallisiren von einander getrennt werden können. Wir bezeichnen dieselben zunächst als Substanz A und Substanz B.

Die in Wasser leichter lösliche Substanz A, welche deutlich ausgeprägte saure Eigenschaften besitzt, ist nach der Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ zusammengesetzt und unterscheidet sich von der erwarteten Dianilidobernsteinsäure $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ durch einen Mindergehalt von 1 Molekül Wasser. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 175° .

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	
C_{16}	192	68.09	68.03	—	pCt.
H_{14}	14	4.96	5.38	—	»
N_2	28	9.93	—	10.59	»
O_3	48	17.02	—	—	»
	282	100.00.			

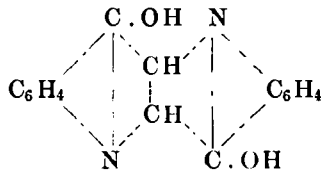
Der in Wasser schwerer löslichen Substanz B, welche bei 231° schmilzt und nur noch schwach saure Eigenschaften zeigt, kommt die

Formel $C_{16}H_{12}N_2O_2$ zu; sie enthält mithin 2 Moleküle Wasser weniger als die hypothetische Dianilidobbernsteinsäure.

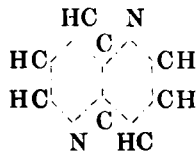
Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	
C_{16}	192	72.73	72.81	—	pCt.
H_{12}	12	4.55	5.00	—	»
N_2	28	10.61	—	10.54	»
O_2	32	12.11	—	—	»
	264	100.00.			

Wir glauben mit der Annahme nicht fehl zu gehen, dass unter den angegebenen Bedingungen bei der Einwirkung von Anilin auf Dibrombernsteinsäure zunächst Dianilidobbernsteinsäure entsteht. Wir halten es für bemerkenswerth, dass diese in Gegenwart von Wasser und bereits bei verhältnissmässig niedriger Temperatur Wasser abspaltet und Producte anscheinend einer inneren Condensation liefert. Es würde vorzeitig sein, schon jetzt eingehend zu erörtern, in welcher Weise die beobachteten Condensationen voraussichtlich erfolgen. Nur auf eine Möglichkeit glauben wir schon heute kurz hinweisen zu sollen. Wenn bei der Bildung der Substanz B zweimal Wasser aus einer Carboxylgruppe und dem Phenylrest eines in der β -Beziehung zu ersterer stehenden Anilinrestes austräte, so würde die Constitution der Substanz B durch die Formel:



wiedergegeben sein. Die Möglichkeit zu einer Verbindung von der Formel



zu gelangen, welche zu dem Pyridin in derselben Beziehung wie das Naphtalin zu dem Benzol steht, wäre in einem solchen Falle ebenfalls näher gerückt.

Die mitgetheilten Beobachtungen sind auf einem in der Neuzeit vielfach bearbeiteten Gebiete gemacht worden; wir haben uns daher entschlossen, dieselben trotz ihrer Unvollständigkeit am Schlusse des

Wintersemesters zu registriren. Der eine von uns (Arnold Reissert) wird die im Vorstehenden skizzirten Versuche weiter verfolgen und auch die Einwirkung von Anilin auf die gebromten Fumarsäuren und Maleinsäuren in den Kreis seiner Untersuchungen ziehen. Das Studium der β -Anilidopropionsäure, der β -Anilidobuttersäure u. s. f. wird von anderer Seite im hiesigen Laboratorium in Angriff genommen werden.

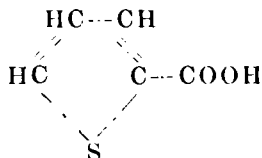
131. Victor Meyer: Weitere Studien zur Kenntniss der Thiophengruppe.

(Eingegangen am 13. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. Ferd. Tiemann.)

Die zur allseitigen Bebauung des Thiophengebietes in Angriff genommenen Arbeiten haben im abgelaufenen Semester durch die Mitwirkung zahlreicher jüngerer Fachgenossen eine mannigfache Förderung erfahren. Der Schilderung der erlangten Resultate, welche sich in den folgenden Abhandlungen findet, mögen einige Mittheilungen vorausgeschickt werden.

Unter den zahlreichen Derivaten des Thiophens, welche die letzten Jahre kennen gelehrt haben, hat keines mein Interesse in so hohem Maasse in Anspruch genommen als die α -Thiophensäure, deren Isomerieverhältniss zur β -Thiophensäure jetzt eingehend studirt worden ist und Erscheinungen kennen gelernt hat, wie sie nach der bisherigen Gestaltung der Theorie in keiner Weise zu erwarten gewesen sind, ja deren völlige Aufklärung wohl noch lange ein ungelöstes Problem bleiben wird. Es sei gestattet, das Ergebniss der Arbeiten, welche ich gemeinschaftlich mit Hrn. Pendleton ausgeführt habe, kurz mitzuthellen:

Schon früher wurde gezeigt, dass die α - und β -Thiophensäuren, welche beide durch das Schema



ausgedrückt werden, zwar in ihren Eigenschaften durchaus verschieden sind, dass aber alle Derivate der beiden Säuren sich als völlig identisch erwiesen haben. Dies ist jetzt durch das genaue