

heissem Wasser fast unlöslich, in überschüssigem Reagens aber ziemlich leicht löslich ist, Chlorbaryum nach kurzer Zeit einen aus kleinen Nadeln bestehenden Niederschlag, schwefelsaure Magnesia auch bei Gegenwart von Ammoniak und Salmiak keine Fällung. Durch schwefelsaures Kupfer entsteht ein hellblauer, krystallinischer Niederschlag. Eigenthümlich ist die Fällung durch Zinksalze, insofern bei nicht zu concentrirten Lösungen erst nach langer Zeit ein aus kleinen Prismen bestehender Niederschlag sich bildet, der aber, einmal ausgeschieden, fast unlöslich ist. Die durch salpetersaures Silber entstehende Fällung ist amorph, auch in verdünnter Essigsäure unlöslich, die durch essigsäures Blei hervorgerufene krystallinisch und leicht löslich in Essigsäure.

Die Untersuchungen von Heine und mir zeigen, dass sowohl in gelinder Wärme, wie bei 200° aus Isophtalsäure durch Schwefelsäureanhydrid, resp. durch rauchende Schwefelsäure, wesentlich nur die  $\gamma$ -Sulfoisophtalsäure entsteht. Ich muss indess in dieser Beziehung erwähnen, dass, wenn nicht das reine primäre Kaliumsalz der letzteren, sondern die rohe Sulfosäure mit Kaliumhydroxyd geschmolzen wurde, eine Oxysäure entstand, welche sich mit Eisenchlorid sehr merklich kirschroth färbte. Diese Eigenschaft concentrirte sich beim Umkrystallisiren der rohen Oxysäure in der Mutterlauge. Da auf die Reinigung der angewandten Isophtalsäure die äusserste Sorgfalt verwendet war, glaube ich annehmen zu müssen, dass eine der beiden andern Oxyisophtalsäuren, und zwar, nach der grösseren Löslichkeit zu schliessen, die  $\beta$ -Oxyisophtalsäure in geringer Menge neben der  $\gamma$ -Säure entstanden war. Möglicherweise bildet sich also unter den von mir eingehaltenen Bedingungen neben der  $\gamma$ -Sulfoisophtalsäure eine Spur der entsprechenden  $\beta$ -Säure.

Die Färbung, welche jene rohe Oxysäure mit Eisenchlorid liefert, war die Ursache, dass nach einem Vorversuch die Bildung der  $\alpha$ -Sulfoisophtalsäure (1, 3, 4) auf diesem Wege für wahrscheinlich gehalten wurde.

Ich bin nunmehr beschäftigt, diese letztere Säure durch Oxydation der  $\alpha$ -Metaxyloisulfonsäure darzustellen.

## 185. Emil Fischer u. H. Troschke: Ueber Amarin und Lophin.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 28. März 1880.)

Die zahlreichen, experimentellen Untersuchungen, welche das Amarin und Lophin seit ihrer Entdeckung durch Laurent zum Gegenstande hatten, haben nur wenige Anhaltspunkte für die Beurtheilung ihrer Constitution geliefert. Aus dem reichlichen, literarischen Material

ist in dieser Beziehung ausser den Bildungsweisen beider Basen nur Folgendes hervorzuheben:

Das Amarin hat die Formel  $C_{21}H_{18}N_2$  und ist eine einsäurige Base (Laurent, Fownes). Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure liefert es reichliche Mengen von Benzoësäure (Fownes<sup>1</sup>). Es enthält eine Imidogruppe, weil es durch salpetrige Säure in ein Nitrosamin verwandelt wird (Borodin<sup>2</sup>). Ausserdem scheint noch eine zweite Imidogruppe vorhanden zu sein, da sich nach Borodin mindestens 2 Atome Wasserstoff durch Aethyl ersetzen lassen. Das von ihm beschriebene Diäthylamarin<sup>3</sup>) ist indessen keineswegs so sicher als einfache tertiäre Base charakterisirt, dass man diese Schlussfolgerung ohne Weiteres anerkennen dürfte.

Das Lophin besitzt nach den besten Analysen die Zusammensetzung  $C_{21}H_{16}N_2$  (Fownes), welche durch die später mitgetheilten Resultate bestätigt wird. Ueber die Constitution seiner Stickstoffgruppen kann man sich trotz der Aethylirungsversuche von Kühn<sup>4</sup>) keine bestimmte Ansicht bilden.

In alkoholischer, alkalischer Lösung erleidet dasselbe bereits durch den atmosphärischen Sauerstoff eine langsame Oxydation zu Benzoësäure.<sup>5</sup>)

Aus allen diesen Angaben erfährt man über die Struktur beider Basen nicht viel mehr, als sich aus der Synthese und Analyse allein folgern lässt; selbst die Beziehungen derselben zu einander sind völlig unklar, da alle Reaktionen, welche vom Amarin zum Lophin führen, erst bei höherer Temperatur stattfinden und keineswegs glatt verlaufen. Wir haben deshalb die experimentelle Untersuchung dieser in mancher Beziehung interessanten Verbindungen wieder aufgenommen und theilen in Folgendem die ersten Resultate der Arbeit schon jetzt mit, weil der Eine von uns verhindert ist, weiter daran Theil zu nehmen.

#### Ueberführung von Amarin in Lophin.

Nach den analytischen Resultaten älterer Untersuchungen unterscheidet sich das Amarin  $C_{21}H_{18}N_2$  von dem Lophin  $C_{21}H_{16}N_2$  nur durch den Mehrgehalt von zwei Wasserstoff. Man durfte darnach erwarten, dass sich die erste Base durch gemässigte Oxydation in die zweite umwandeln lasse. Dies gelingt in der That bei vorsichtiger Behandlung mit Chromsäure.

Das zu diesen Versuchen verwandte Amarin war nach der Methode von Bertagnini aus Hydrobenzamid gewonnen und von dem stets

1) Ann. Chem. Pharm. 54, 368.

2) Diese Berichte VIII, 933.

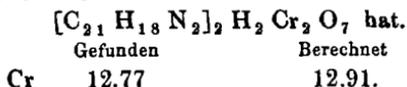
3) Ann. Chem. Pharm. 110, 84.

4) Ann. Chem. Pharm. 122, 325.

5) Radziszewski, diese Berichte X, 70.

in kleiner Menge beigemengten Lophin durch mehrmaliges Lösen in sehr verdünnter Essigsäure und Ausfällen mit Ammoniak vollständig getrennt.

Versetzt man eine kalte, schwach essigsäure Lösung der Base mit Chromsäure, so bildet sich ein dichter, gelber Niederschlag eines Chromats, welches in Wasser fast unlöslich ist und nach einer Chrombestimmung die Formel des dichromsauren Amarins



Durch Erwärmen mit alkoholischem Kali wird dasselbe langsam aber vollständig in Chromsäure und Amarin gespalten. Wird dieses Salz in Eisessig gelöst und einige Zeit gekocht, so bilden sich neben Chromoxyd beträchtliche Mengen von Lophin. Letzteres scheidet sich auf Zusatz von Wasser neben unverändertem, chromsauren Amarin ab, von welchem es durch mehrmalige Behandlung des Niederschlags mit Alkalien und durch Auskochen des Rückstandes mit verdünnter Essigsäure leicht getrennt werden kann.

#### Oxydation von Lophin.

Durch energische Oxydationsmittel wird das Lophin leicht und vollständig gespalten; je nach den Bedingungen entstehen verschiedene Zersetzungsprodukte.

Nach den Beobachtungen von Radziszewski wird die Base in alkoholischer, alkalischer Lösung bereits durch den atmosphärischen Sauerstoff langsam zu Benzoësäure und Ammoniak oxydirt. Viel einfacher gestaltet sich der Vorgang bei der Behandlung von Lophin mit Chromsäure in essigsaurer Lösung. Es zerfällt alsdann glatt in Benzamid und Dibenzamid nach der Gleichung:

$$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 + (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO})_2\text{NH}.$$

1 Th. Base wird in 8 Th. Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 4 Th. Chromsäure versetzt. Nach kurzem Erwärmen auf 100° ist die Oxydation beendet. Aus der mit dem doppelten Volumen heißen Wassers verdünnten Lösung scheiden sich beim Erkalten farblose Nadeln ab, welche, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bei 148° schmelzen und die Zusammensetzung  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$  haben. (Gefunden N 6.25, Berechnet N 6.22.) Die Substanz ist identisch mit dem von Landolt und Baumert<sup>1)</sup> entdeckten und später von Barth und Senhofer<sup>2)</sup> nochmals als neu beschriebeneu Dibenzamid.

Eine Verschiedenheit zeigte sich nur im Schmelzpunkte, welchen wir bei 148° fanden, während Landolt und Baumert 138° und

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 111, 6.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 975.

Barth und Senhofer 144° angeben. Das Dibenzamid zerfällt beim Erwärmen mit Alkalien zunächst glatt in Benzoëssäure und Benzamid, welches später in der bekannten Weise weiter zerlegt wird, so dass schliesslich nur die von Barth und Senhofer beobachteten Zersetzungsprodukte Ammoniak und Benzoëssäure restiren. Die von dem Dibenzamid, abfiltrirte, essigsäure Mutterlauge enthält noch beträchtliche Quantitäten dieser Substanz und ausserdem die Gesamtmenge des gleichzeitig gebildeten Benzamids. Beide Verbindungen lassen sich nach dem Abstumpfen der Säure mit Ammoniak durch Aether extrahiren und durch kalte Natronlauge leicht trennen. Die Zersetzung des Lophins in diese beiden Amide ist ein nahezu quantitativer Process.

Dieselben Zersetzungsprodukte erhält man bei dem gleichen Verfahren aus Amarin, welches dabei wahrscheinlich zunächst in Lophin übergeht.

#### Lophindisulfosäure.

Lophin wird von concentrirter Schwefelsäure zuerst als Sulfat gelöst und bei höherer Temperatur in eine Disulfosäure verwandelt. Zur Darstellung derselben erhitzt man 1 Th. Base mit 5 Th. englischer Schwefelsäure kurze Zeit auf 160—170°, bis eine Probe sich in überschüssigem Alkali klar löst. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich die Sulfosäure als weisse, flockige Masse ab, welche filtrirt und zur Reinigung in das schwerlösliche, saure Natronsalz verwandelt wird. Letzteres scheidet sich in feinen, weissen Nadeln ab, wenn man die Lösung der Säure in überschüssiger Natronlauge in der Hitze mit Essigsäure schwach ansäuert und langsam erkalten lässt.

Bei 100° getrocknet, hat es die Formel  $C_{21}H_{14}N_2(SO_3)_2NaH + 2H_2O$ .

	Gefunden		Berechnet
Na	4.51	4.4	4.48
SO <sub>3</sub>	31.41		31.12.

Bei längerem Erhitzen auf 200° verliert es 7.3 pCt. H<sub>2</sub>O (berechnet 7 pCt. H<sub>2</sub>O) und das getrocknete Salz enthielt 33.4 pCt. SO<sub>3</sub> (berechnet 33.47).

Das Salz ist in Wasser und Alkohol sehr schwer, in Alkalien und Ammoniak leicht löslich. Durch Zersetzung mit Mineralsäuren liefert es die in Wasser und Alkohol ebenfalls sehr schwer lösliche, freie Sulfosäure. Letztere zeigt im Allgemeinen die Eigenschaften der aromatischen Sulfosäuren, unterscheidet sich von denselben jedoch in bemerkenswerther Weise durch ihre Beständigkeit gegen Salzsäure und ihre Unbeständigkeit gegen Reduktionsmittel. Von concentrirter Salzsäure wird sie, selbst beim längeren Erhitzen auf 200°, nicht angegriffen; um so leichter wird sie in alkalischer Lösung durch Na-

triumamalgam unter Rückbildung von Lophin zersetzt. Eine ähnliche Reduktion ist bisher bei keiner aromatischen Sulfosäure beobachtet worden, und wir haben uns selbst durch besondere Versuche überzeugt, dass auch die complicirteren Sulfosäuren der Amidobasen, die Sulfanilsäure, Rosanilinsulfosäure u. s. w. keine derartige Zersetzung durch Natriumamalgam erleiden. Es gewinnt dadurch den Anschein, dass die vorliegende Lophinverbindung die Sulfogruppen nicht im aromatischen Kerne, sondern in der stickstoffhaltigen Seitengruppe enthält.

#### Lophin und Brom.

Die Base wird, wie schon Laurent beobachtet hat, von Brom leicht gelöst. Auf Zusatz von Ligroin scheidet sich ein langsam erstarrendes, rothes Oel aus, welches indessen kein einbeitlicher Körper zu sein scheint.

Ein schöneres Produkt erhält man beim Auflösen von Lophinbromhydrat in reinem Brom, wobei nur eine geringe Entwicklung von Bromwasserstoff erfolgt. Lässt man das überschüssige Brom rasch verdunsten und versetzt den Rückstand mit Ligroin, so scheidet sich ein dickes Oel ab, welches nach kurzer Zeit zu einer dunkelroth gefärbten, krystallinischen Masse erstarrt. Dasselbe wurde zur Entfernung des überschüssigen Broms mehrmals mit leicht flüchtigem Ligroin gewaschen und nach raschem Trocknen im Vacuum analysirt. Das Produkt enthielt 65.2 pCt. Brom, wonach dasselbe eine Verbindung von Lophinbromhydrat mit 6 Atomen Brom  $C_{21}H_{16}N_2Br_6$ , H Br, welche 65.3 pCt. Brom verlangen würde, zu sein scheint. Wir legen auf diese Formel jedoch keinen besonderen Werth, weil die Substanz ausserordentlich unbeständig ist; dieselbe verliert bereits bei gewöhnlicher Temperatur den grössten Theil ihres Broms. In warmem Alkohol löst sie sich sehr leicht unter Zersetzung mit dunkelrother Farbe, versetzt man diese Lösung mit Kalilauge und Wasser, so fällt ein weisser, bromhaltiger Körper aus, der aus heissem Alkohol in feinen, weissen Nadeln krystallisirt.

#### Dampfdichte des Lophins.

Das Lophin besitzt die einfache Molekularformel  $C_{21}H_{16}N_2$ , wie die Bestimmung seiner Dampfdichte gezeigt hat. Dieselbe wurde nach der neuen, schönen Methode von V. Meyer im Stickgas und im Bleibade ausgeführt. Die dazu verwandte Base war durch Destillation im Kohlensäurestrom gereinigt.

	Gefunden	Berechnet
Dichte	9.8	10.28.

Gegen Reduktionsmittel ist das Lophin ausserordentlich beständig. Selbst beim Erhitzen mit starker Jodwasserstoffsäure und rothem

