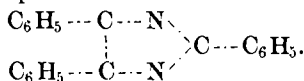


251. **Francis R. Japp und H. H. Robinson: Constitution des Lophins und des Amarins.**

(Eingegangen am 22. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Emil Fischer und H. Troschke<sup>1)</sup> stellen auf Grund von ihnen aufgefundenen Reaktionen folgende, theilweise noch unentwickelte Strukturformel des Lophins auf:

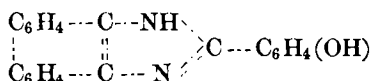


In dieser Verbindung nehmen sie die Existenz einer »aus 3 Kohlenstoff-, 2 Stickstoff- und 1 Wasserstoffatomen bestehende Seitengruppe« an. Sie fügen hinzu:

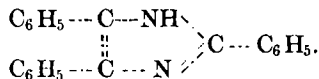
»Ueber die Stellung des letzten Wasserstoffatoms und über die weiteren Bindungsverhältnisse in diesem Ringe gestatten die bis jetzt erhaltenen experimentellen Resultate kein sicheres Urtheil. Jedenfalls bleiben in demselben vier freie Affinitäten resp. zwei doppelte Bindungen, welche die leichte Addition von Brom ungezwungen erklären würden.«

»In dem Amarin scheint ein ähnlicher Kern mit zwei Wasserstoffatomen mehr enthalten zu sein.«

In der letzten Zeit haben Streatfeild und der Eine von uns<sup>2)</sup> Verbindungen von der Formel



beschrieben, welche durch Einwirkung aromatischer Oxyaldehyde (ortho und para) auf Phenanthrenchinon bei Gegenwart von Ammoniak erhalten wurden. Diese Formel hat mit der obigen Lophinformel eine unverkennbare Aehnlichkeit. Denkt man sich Letztere nach demselben Schema des mittleren Ringes entwickelt, so erhält man für Lophin die Formel



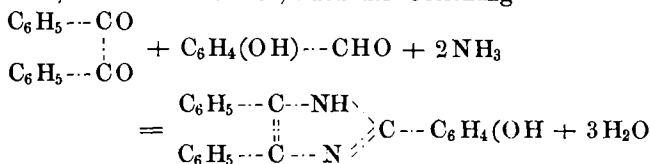
Abgesehen von der Anwesenheit einer Hydroxylgruppe in der Phenanthrenverbindung unterscheiden sich die beiden Verbindungen nur dadurch, dass die eine ein Phenanthrenderivat, die andere dagegen ein Stilbenderivat ist.

Um die Richtigkeit dieser Anschauung durch den Versuch zu prüfen, schien ein einfacher Weg geboten. Indem man in der Reaktion

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 711.

<sup>2)</sup> Chem. societ. 1882, Transactions 149.

mit Oxyaldehyden und Ammoniak statt Phenanthrenchinon Benzyl anwandte, könnte man hoffen, nach der Gleichung



ein Oxylophin zu erhalten. Daraus würde man dann durch Ersetzen der Hydroxylgruppe durch Wasserstoff Lophin selbst gewinnen.

Obige Reaktion ist der entsprechenden Reaktion mit Phenanthrenchinon vollständig nachgebildet.

Die oben ausgesprochenen Vermuthungen haben sich bis ins Kleinste bestätigt.

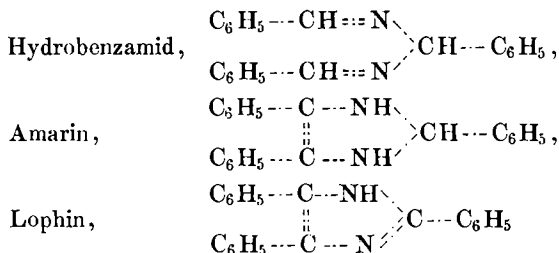
Wir wählten als Oxyaldehyd Paraoxybenzaldehyd, da sich das Paraoxyderivat aus Phenanthrenchinon leichter mit Zinkstaub reduciren lässt, als die Orthoverbindung.

Gleiche Moleküle Benzyl und Paraoxybenzaldehyd mit einem Ueberschuss von concentrirtem, wässrigen Ammoniak unter Druck erhitzt lieferten scheinbar quantitativ eine Verbindung von der erwünschten Zusammensetzung  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ . Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in büschelförmig gruppirten, bei  $254\text{--}255^\circ$ , nach dem Wiedererstarren aber bei  $258\text{--}259^\circ$  schmelzenden Nadeln, welche nach dem Trocknen undurchsichtig werden. Die Verbindung löst sich leicht in heisser verdünnter Natronlösung und aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten das Natronsalz in feinen, verfilzten Nadeln aus. Das Acetylderivat,  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{N}_2\text{O}$ , wurde auch dargestellt. Es ähnelt in der äusseren Form der ursprünglichen Verbindung, die Krystallnadeln haben aber einen schwachen Atlasglanz und schmelzen bei  $229^\circ$ .

Destillirt man die Verbindung  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ , welche wir Paraoxylophin nennen wollen, mit Zinkstaub, so erhält man Lophin. In den von uns ausgeführten Operationen war dasselbe nur mit einer geringen Spur einer öligen Substanz verunreinigt. Das Destillationsprodukt wurde mit Aether gewaschen, wobei das Lophin rein weiss zurückblieb und dann aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Es wurde so in den bei  $267\text{--}270^\circ$  schmelzenden Nadeln des Lophins, welche den charakteristischen, caffèähnlichen Glanz besaßen, erhalten.

Die Zusammensetzung sämmtlicher hier aufgezählten Produkte ist durch die Analyse controlirt worden.

Nimmt man als Ausgangspunkt für die theoretische Betrachtung die gewöhnlich als feststehend geltende Constitutionsformel des Hydrobenzamins, so wird das Verhältniss dieser Verbindung zu Amarin und Lophin durch die drei Formeln:



veranschaulicht. Diese Amarinformel erklärt die Entstehung eines Diäthylamarin (Borodine<sup>1</sup>) und die Bildung von Lophin aus Amarin durch Entfernung zweier Wasserstoffatome (E. Fischer und Troschke<sup>2</sup>).

Nach obiger Auffassung gehört Lophin zu den Anhydrobasen Hübner's, unterscheidet sich aber von diesen dadurch, dass die beiden Stickstoffatome nicht an einem Benzolkern hängen. Nach der Hübner'schen Benennungsweise wäre Lophin also Anhydrobenzoyldiamidostilben.

Lophin ist, wie die Anhydrobasen, einsäurig. Auch dem Diäthyllophiniumjodid Kühn's<sup>3</sup>) entspricht das Diäthylanhydrobenzoyldiamidobenzoljodid Hübner's<sup>4</sup>).

Wir möchten uns die durch obige Reaktionen ermöglichte Darstellung lophinartiger Verbindungen vorbehalten.

Ausführlichere Details dieser Untersuchung sind der hiesigen Chemical Society vorgelegt.

London, Mai 1882.

## 252. Robert Schiff: Beziehungen der Molekularvolumina zur Atomverkettung.

(Eingegangen am 28. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Monaten beschrieb ich eine Methode zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkte und sprach hierbei die Absicht aus, mittelst dieser Methode eine eingehende Untersuchung der Molekularvolumina zu unternehmen. Mittlerweile habe ich ein reichhaltiges Beobachtungsmaterial gesammelt, welches jedoch viel zu ausgedehnt ist, um in dem engen, von den »Berichten« geduldeten Raume, entwickelt und beleuchtet werden zu

<sup>1</sup>) Ann. Chem. Pharm. 90, 78.

<sup>2</sup>) Diese Berichte XIII, 707.

<sup>3</sup>) Ann. Chem. Pharm. 122, 327.

<sup>4</sup>) Ann. Chem. Pharm. 210, 360.