

Zur Kenntniss des Lophins und der Glyoxaline

von

Dr. Victor Kulisch.

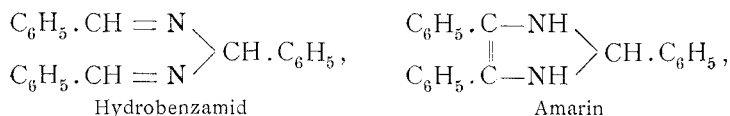
(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Mai 1896.)

Wenn ich hier über eine synthetische Darstellung des Lophins Mittheilung mache, so geschieht dies, weil mir dieselbe insoferne ein theoretisches Interesse zu beanspruchen scheint, als man hieraus berechtigt ist, gewisse Schlüsse auf dessen Constitution und somit auch auf die Constitution der Glyoxaline im Allgemeinen zu ziehen.

Das Lophin wurde zwar schon öfters zum Gegenstande eines eingehenden Studiums gewählt, aber die Ansichten über seine Constitution waren wenigstens noch bis vor Kurzem getheilt und erst die schönen Arbeiten von O. Wallach¹ und R. Japp² über die Glyoxaline haben Wesentliches zur Klärung dieser Frage beigetragen, wenn sie dieselbe auch noch nicht endgiltig gelöst haben.

Was speciell das Lophin anbelangt, so machten den Anfang in der Reihe der Forscher Laurent und Fownes,³ die dasselbe unter den Destillationsproducten des Hydrobenzamid und Amarins nachwiesen.

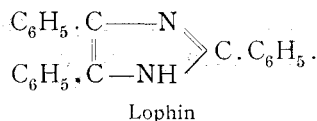
Ihre nahe Beziehung lässt sich durch die Formeln ausdrücken:



¹ Ber. 16, 534.

² Ann. 15, 2418, 16, 284.

³ Ann. 54, 368.

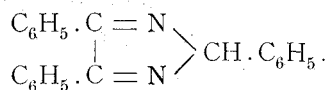


Später wurde es von Gössmann¹ durch Erhitzen von Bittermandelölbisulfit mit Kalkhydrat dargestellt.

F. Fischer und Troschke² erhielten es beim Kochen einer Lösung von Amarin in Eisessig mit CrO₃. F. R. Japp und H. H. Robinson³ haben in ihrer Arbeit über die Einwirkung von Ammoniak auf ein Gemenge von Phenantrenchinon und Oxyaldehyd auch versucht, an Stelle des Phenantrenchinons Benzil anzuwenden und kamen hiedurch zu einem Oxyderivat des Lophins, das bei der Eliminierung der Hydroxylgruppe Lophin gab.

Bis dahin wurde dem Lophin als Triphenylglyoxalin theils die von Wyss,⁴ theils die von Lubavin für das Glyoxalin aufgestellte Formel zugesprochen.

Im selben Jahre wiederholte Radziczewski⁵ diesen Versuch der Glyoxalinsynthese, indem er Benzil und Benzaldehyd mit 2 NH₃ condensirte und nimmt in Anbetracht dessen eine andere Formel an, eine Interpretation, die bei Betrachtung der von ihm angeführten Reactionen gewiss viel Wahrscheinlichkeit für sich hatte. Das Schema derselben ist folgendes:



Andererseits zeigen die von Japp und Wallach angeführten Thatsachen, dass, wenn schon die von Wyss und später von Lubavin angegebenen Formeln sich nicht gut mit den Eigenschaften der fraglichen Basen in Einklang bringen lassen, dies nach der von Radziczewski vorgeschlagenen Glyoxalin-

¹ Ann. 93, 329.

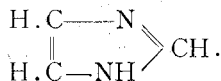
² Ber. 13, 708.

³ Ber. 15, 1268.

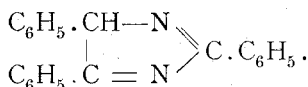
⁴ Ber. 9, 1542.

⁵ Ber. 16, 1493.

formel noch weniger möglich sei. Japp nimmt daher im Glyoxalinmolekül eine Imidogruppe an und formuliert dieselbe folgendermassen:



Von diesen Punkten ausgehend, versuchte ich nun durch Einwirkung von Benzamidin auf Benzoin zu einem Körper zu gelangen, der bei Annahme der Radziczewski'schen Formel ein Isomeres des Lophins hätte sein müssen, und zwar nach dem Schema:



Eine dem Lophin isomere Substanz hat bereits G. Kühn¹ bei Wiederholung der Ekmann'schen Versuche² durch Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff auf Hydrobenzamid bei erhöhter Temperatur neben Lophin erhalten und beschrieben.

Synthese.

Zur Darstellung der obenerwähnten Substanz erwärmte ich ein Gemisch molecularer Mengen von salzsaurem Benzamidin, Benzoin und Natronlauge in circa 50% alkoholischer Lösung am Rückflusskühler mehrere Stunden im Wasserbade, worauf sich beim Erkalten lange, gelbgefärbte Nadeln abschieden, die durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt wurden. Aus der Mutterlauge schieden sich nach dem Einengen auf dem Wasserbade noch eine kleine Partie derselben aus. Dieselben wurden, dreimal aus Alkohol umkrystallisiert, in reinem Zustande erhalten, was durch die Elementaranalyse vollkommen bestätigt wurde.

0·185 g im Toluolbade getrockneter Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat 0·763 g CO₂ und 0·0881 g H₂O.

¹ Ann. 122, 308.

² Ann. 112, 155.

Das (nach Kjeldahl) aus 0·2274 g Substanz erhaltene Ammoniak neutralisirte $15\cdot2\text{ cm}^3\text{ }^1/_{10}$ -Norm. Salzsäure.

Entsprechend:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2$
C	84·91	85·13%
H	5·29	5·40
N	9·35	9·46

Die oben ausgesprochene Erwartung, zu einem Isomeren des Lophin, einem sogenannten β -Triphenylglyoxalin (wenn man bei Annahme der Radziczewski'schen Formel das zwischen den beiden Stickstoffatomen befindliche Kohlenstoffatom mit α bezeichnet) zu gelangen, trat jedoch nicht ein.

Das auf diese Art erhaltene Product zeigte sich als vollkommen identisch mit dem Lophin, das Radziczewski und andere Forscher erhielten.

Sein Schmelzpunkt lag bei 275° und ebenso der der salzsauren Base, welche durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung desselben bereitet wurde, bei 155° .

Beim Schütteln mit concentrirter alkoholischer Kalilauge zerfiel es unter Lichterscheinung in Benzoesäure und Ammoniak, die ich nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch Äther entzog und nach dem Umkrystallisiren am Schmelzpunkte 120° und der charakteristischen Färbung des Ferrisalzes erkannte.

Da nun diese Art der Synthese sich keineswegs mit der von Radziczewski proponirten Formel in Einklang bringen lässt und eher für die Japp'sche Formel spricht, so habe ich, um dieser interessanten Frage näher zu treten und den endgiltigen Beweis für die Richtigkeit dieser letzteren Annahme zu liefern, noch folgende, mit voriger Synthese allerdings nicht in directem Zusammenhange stehende Versuche angestellt.

I. Versuch.

Ein durch die Glyoxalinsynthese nach Radziczewski's Vorschrift dargestelltes Lophin (circa 5 g) wurde mit überschüssigem Jodäthyl mehrere Stunden bei Wasserbadtemperatur

erhitzt und das nach Abscheidung von unverändertem Lophin auf Zusatz von Kali aus dem restirenden Theile des Röhreninhaltes erhaltene Product durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Dasselbe bildete weisse Blättchen, die im Capillarröhrchen erhitzt zuerst etwas zusammensinterten und dann den von Kühn angegebenen Schmelzpunkt von 234° zeigten. Dieser Schmelzpunkt kommt jedoch, wie ich später gesehen habe, nicht dieser Substanz, sondern dem Äthyllophin zu, da die ursprüngliche Substanz schon gegen 150° Jodäthyl abspaltet, was durch Einleiten in alkoholische Silbernitratlösung constatirt wurde.

Kühn bezeichnet diese Verbindung als Biäthyllophiumjodür und berechnet sie irrthümlich für die Formel $C_{21}H_{16}N_2(C_2H_5)_2J$, während dieser Substanz die Formel $C_{21}H_{15}N_2(C_2H_5)_2J$ zukommt. Dass die Elementaranalyse bei einem so geringen procentischen Unterschied, der bereits in die Fehlergrenze der Analysen fällt, nicht genügend Aufschluss geben kann, liegt auf der Hand und ist dieser Fehler daher auch von Kühn übersehen worden. Meine und Kühn's Analysen stimmen auch ziemlich gut überein.

0·1832 g über Schwefelsäure getrockneter Substanz lieferten
0·4192 g CO_2 und 0·0839 g H_2O .

Das (nach Kjeldahl) aus 0·2811 g Substanz erhaltene Ammoniak neutralisirte $11\cdot5\text{ cm}^3\text{ }1/10\text{-Norm. Salzsäure}$.

0·3619 g über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben
0·177 g Jodsilber.

Entsprechend:

	Gefunden	Gefunden von Kühn	Im Mittel	Berechnet für $C_{25}H_{25}N_2J$	Berechnet für $C_{25}H_{26}N_2J$
C	62·41	62·2, 62·4	62·33	62·56	62·43
H	5·09	5·6, 5·03	5·24	5·21	5·41
N	5·72	.	5·72	5·83	5·82
J	26·42	26·8	26·61	26·38	26·33

Ich habe nun zunächst circa 3 g dieser Verbindung etwas über ihren Schmelzpunkt erhitzt und hierauf mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Die Elementaranalyse dieser in weissen, mikroskopisch kleinen prismatischen Krystallen erhaltenen und im Toluolbade getrockneten Substanz (Schmelzpunkt 234°) gab folgendes Resultat:

0·1720 g Substanz lieferten 0·5353 g CO_2 und 0·0962 g H_2O .

Das (nach Kjeldahl) aus 0·4001 g Substanz erhaltene Ammoniak neutralisirte $23\cdot7 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ -Norm. Salzsäure.

Entsprechend:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$
C	84·87	85·18%
H	6·21	6·17
N	8·29	8·46

Das Platindoppelsalz dieser Base ergab bei der Analyse:

0·3382 g über Schwefelsäure getrockneter Substanz hinterliessen beim Glühen 0·0626 g Platin.

Entsprechend:

	Gefunden	Berechnet für $(\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_2\cdot\text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$
Pt	18·51	18·32%

Erwärmt man etwas Äthyllophin in einer Eprovette mit alkoholischem Kali unter öfterem Umschütteln, so tritt ein Zerfall in Benzoesäure, Ammoniak und Äthylamin ein; fügt man nun etwas Chloroform hinzu und erwärmt nochmals, so tritt deutlich der Geruch nach Carbylamin auf, ein Beweis für die Existenz des Alkyls am Stickstoff, eine Eigenschaft, der wohl die Japp'sche Formel, keineswegs aber die von Radziczewski proponirte, Rechnung zu tragen im Stande ist.

Zur Bestätigung habe ich daher an dieser Substanz die Bestimmung des Alkyls am Stickstoff nach J. Herzig und H. Meyer¹ ausgeführt, und zwar, wie ich zeigen werde, mit positivem Erfolge.

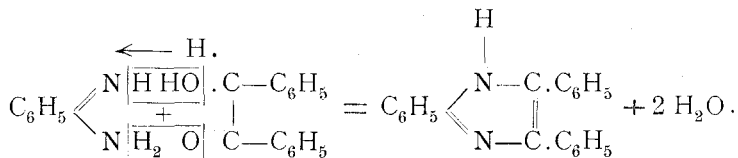
0·3309 g bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·2254 g Jodsilber.

Entsprechend:

	Gefunden	Berechnet
	C_2H_5 8·46	$C_{21}H_{15}N_2 \cdot (C_2H_5)$ 8·95%

Es wurde somit durch meine Versuche dargethan, dass das Lophin eine Imidogruppe enthält, die alkylierbar ist und ihm daher die von Japp aufgestellte Formel zuzusprechen ist, während jene von Radziczewski proponirte wahrscheinlich der von Kühn gefundenen isomeren Substanz zukommen dürfte.

Nach diesen Ergebnissen interpretire ich den Vorgang der Reaction bei meiner Synthese unter der Annahme einer Umlagerung im Sinne der Gleichung



Es erklärt dies auch, dass Pinner² bei seinem Versuche durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Benzamidin zum Benziliden-Benzamidin zu gelangen, in den ersten Krystallisationsfractionen stets Lophin vorfand; er äussert sich hierüber folgendermassen: »Die Entstehung von Lophin bei diesem Versuche kann in zweierlei Weise gedeutet werden. Entweder findet bei der langdauernden Einwirkung von Benzaldehyd auf

¹ Monatshefte für Chemie, 15, 613.

² Pinner, die Imidoäther und ihre Derivate, Berlin, 1892.

Benzamidin eine theilweise Zersetzung des letzteren unter Bildung von Ammoniak statt, welches mit Benzaldehyd allmählig Lophin liefert, oder, was wahrscheinlicher ist, das zunächst entstandene Benziliden-Benzamidin $C_{14}H_{12}N_2$ verbindet sich zum Theile mit Benzaldehyd zu $C_{21}H_{18}N_2O$, welches unter Abspaltung von Wasser Lophin liefert.

Letztere Vermuthung findet somit durch diese Synthese ihre Bestätigung, da ja das Benzoin als ein Bimoleculares des Benzaldehyds aufzufassen ist.

III. Versuch.

Wiewohl die Frage, ob das Lophin in gleicher Weise constituirt ist wie die Glyoxaline, sowohl durch die früheren Arbeiten als durch meine Versuche sichergestellt schien, habe ich es noch unternommen, die Bestimmung des Alkyls am Stickstoff gelegentlich auch an einem anderen Glyoxalinderivat, dem Äthylglyoxalin, auszuführen, und zwar mit demselben Erfolge.

Zu diesem Zwecke habe ich nach Wallach's Vorschrift moleculare Mengen von Glyoxalin, das in sehr wenig Alkohol gelöst war, und Bromäthyl kurze Zeit auf 120° erhitzt; die hiebei gebildete Doppelverbindung wurde in Wasser gelöst, mit wässerigem Kali bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt und die nun in Freiheit gesetzte Base mit Chloroform ausgeschüttelt. Dieselbe wurde nach dem Verjagen des Chloroform der fractionirten Destillation unterworfen, wobei das Hauptproduct bei 210° überging und für meine Versuche in Anwendung kam.

Das hieraus dargestellte Platindoppelsalz wurde analysirt.

0·3016 g bei 100° getrockneter Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0·0980 g Platin.

Entsprechend:

	Gefunden	Berechnet für $(C_3H_8N_2 \cdot HCl)_2 Pt Cl_4$
Pt	32·49	32·63%

Die Bestimmung des Alkyls am Stickstoff nach Herzig und Meyer mit Anwendung von Jodammonium ergab:

0·3121 g Substanz gaben 0·7721 g Jodsilber.

Entsprechend:

	Gefunden	Berechnet für (C ₃ H ₃ N)·N·C ₂ H ₃
C ₂ H ₃	30·63	30·2 ⁰ / ₀

Hieraus ergibt sich nun die Berechtigung, das Lophin als gleich den Glyoxalinen constituirt aufzufassen.