III. Über die Reduktion von Diphenylglyoxalin und Triphenylglyoxalin;

von *Heinrich Biltz* und *Paul Krebs*.

Nachdem — in der vorhergehenden Arbeit — beim *2-Mercapto-4,5-diphenylglyoxalin* die Reduktion eines Diphenylglyoxalinderivates studiert war, hatte die Reduktion des *Diphenylglyoxalins* (I) selbst ein besonderes Interesse. Zum Vergleich wurde *2,4,5-Triphenylglyoxalin* (Lophin) (II) herangezogen.

L. Kohler¹⁾ hat aus Lophin durch Reduktion mit Alkohol und Natrium ein Dihydroprodukt erhalten, das bei 257° schmolz und von 2,4,5-Triphenyl-4,5-dihydroglyoxalin (Amarin) (III) vom Schmelzp. 100° verschieden war. Es lag der Gedanke nahe, daß der Wasserstoff sich an die Außenstellen der konjugierten Doppelbindungen, nämlich an die Kohlenstoffatome 2 und 5, angelagert habe; dem Kohlerschen Dihydrolophin würde also die Formel IV zukommen.

Eine Nachprüfung ergab aber, daß Lophin durch Äthylalkohol und Natrium überhaupt nicht verändert wird. Kohlers Stoff vom Schmelzp. 257° ist weiter nichts als Lophin, das geringe, aber sehr fest haftende Verunreinigungen enthält und deshalb um annähernd 28° niedriger schmilzt. Auch bei wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol blieb der Schmelzpunkt, so daß Kohlers Irrtum sehr verständlich ist. Wurde das Reduktionsprodukt aber aus *wasserfreiem* Alkohol

1) Lorenz Kohler, Dissertation Erlangen 1887, S. 27.

oder aus Pyridin oder aus viel Äther umkrystallisiert, so stieg der Schmelzpunkt und erreichte, eventuell nach wiederholter Krystallisation, den des Lophins 275° ; ebenso lag der Schmelzpunkt eines Gemisches mit reinem Lophin.

4,5-Diphenylglyoxalin (Schmelzp. 227°) verhielt sich völlig gleich. Bei seiner Reduktion mit Amylalkohol und Natrium wurde ein Präparat erhalten, das nach oftmaliger Krystallisation aus reinem Alkohol konstant bei etwa 216° schmolz; auch Krystallisation aus Pyridin veränderte diesen Schmelzpunkt nicht. Es wurde deshalb von uns längere Zeit für ein Dihydroprodukt gehalten; zumal sein Pikrat bei 233° (K. Th.) schmolz, während das Pikrat des Diphenylglyoxalins bei 135° schmelzen soll. Schließlich wurde erkannt, daß die Angabe¹⁾ vom Schmelzpunkt des Diphenylglyoxalinpikrats durch einen Druckfehler entstellt ist, demzufolge ein um 100° zu niedriger Wert angegeben ist. *Diphenylglyoxalinpikrat* schmilzt in der Tat bei 233° ; es war mit dem Pikrate unseres Reduktionsproduktes völlig identisch. Erst nach längeren Bemühungen gelang es uns, unser Reduktionsprodukt selbst völlig von seiner Beimengung zu befreien, und zwar durch Überführen in das salzsaure Salz, Umkrystallisieren dieses Salzes aus Wasser, Ausfällen der Base und Umkrystallisieren aus Alkohol. Erst jetzt zeigte das Präparat den richtigen Schmelzpunkt des Diphenylglyoxalins. Auch durch Oxydation konnte die Verunreinigung entfernt werden.

Inzwischen wurde noch in einem weiteren Falle²⁾ die Beobachtung gemacht, daß Präparate, die durch Reduktion mit Natrium und Alkoholen gewonnen sind, Spuren Amylalkohol, Valeriansäure oder sonstige Verunreinigungen äußerst fest halten. Dies Verhalten ist

¹⁾ H. Edlefsen, Dissertation Kiel 1907, S. 37. H. Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2635 (1907).

²⁾ Vgl. die folgende Arbeit.

sehr zu beachten; es ist recht störend und kann, wie in den beschriebenen Fällen, leicht zu Irrtümern führen.

Glyoxalin selbst ist früher von Rung¹⁾ mit Amylalkohol und Natrium behandelt worden. Es verändert sich dabei nicht. Somit ist zusammenfassend festzustellen, daß Glyoxaline, die in Stellung 2 gar nicht oder durch Phenyl substituiert sind, der Reduktion mit Natrium und Alkoholen nicht zugänglich sind. Andere Substituenten in dieser Stelle, wie SH und OH, verhindern die Wasserstoffaufnahme aber nicht.

Reduktion von 4,5-Diphenylglyoxalin.

Zwei Portionen zu je 3 g 4,5-Diphenylglyoxalin wurden in je 120 g entwässertem kochendem Amylalkohol unter andauerndem heftigem Schütteln und bei stetem Kochen mit je 10 g Natrium reduziert. Die Auflösung der letzten Reste Natrium konnte durch Zugabe von etwas Äthylalkohol beschleunigt werden. Beim Abtreiben des Amylalkohols mit Wasserdampf schied sich das Reaktionsprodukt fest aus; es wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol unter Zugabe von etwas Tierkohle umkrystallisiert. Der nunmehr farblose Stoff wurde aus 200 g Benzol krystallisiert, wobei unter Aufarbeitung der Mutterlauge 5 g Nadeln erhalten wurden, die bei 216° schmolzen. Der Schmelzpunkt stieg nur unwesentlich, als das Präparat fünfmal aus Alkohol umkrystallisiert wurde, war aber nicht ganz scharf. Auch veränderte ihn Krystallisation aus Pyridin nicht. Erst über das salzsaure Salz konnte das Präparat völlig gereinigt werden.

Salzsaures Salz. Es wurde durch Abdampfen einer Lösung der Base in verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade und Krystallisation des Rückstandes aus Wasser unter Zugabe von etwas konz. Salzsäure erhalten; durch Kühlung mit Eis konnte die Krystallabscheidung etwas vermehrt werden.

¹⁾ F. Rung, Dissertation Göttingen 1891, S. 28.

0,1860 g gaben 0,1018 AgCl.

	Ber. für $C_{15}H_{12}N_2$, HCl	Gef.
Cl	13,9	13,5

Aus einer wäßrigen Lösung dieses Salzes wurde die Base mit Ammoniak gefällt und dann aus Alkohol kristallisiert. Sie schmolz nunmehr scharf bei 227° (K. Th.); ebenso lag der Schmelzpunkt eines Gemisches von ihr mit reinem Diphenylglyoxalin.

Pikrat. Das pikrinsaure Salz wurde in dichten Büscheln gelber Nadeln erhalten, als Lösungen von 0,3 g Base in 10 ccm Alkohol und von 0,3 g Pikrinsäure in 6 ccm Alkohol gemischt wurden. Das Produkt wurde aus Alkohol umkristallisiert. Es schmolz bei 233° (K. Th.).

0,1848 g gaben 25,7 ccm Stickgas bei $26,5^{\circ}$ u. 768 mm Druck.

	Ber. für $C_{21}H_{15}O_7N_5$	Gef.
N	15,6	15,6

Ein von der Edlefsenschen Untersuchung aufbewahrtes Präparat zeigte den gleichen Schmelzpunkt.

Reinigung des Rohproduktes durch Oxydation. Eine Lösung von 0,4 g des bei etwa 216° schmelzenden Rohreduktionsproduktes in 30 ccm Aceton wurde bei Zimmertemperatur mit 0,4 g fein zerriebenem Kaliumpermanganat und 3 ccm Wasser versetzt. Nach 6 Stunden war das Kaliumpermanganat verbraucht. Aus dem Filtrate schied sich auf vorsichtigen Wasserzusatz 0,3 g reines Diphenylglyoxalin in farblosen Nadelchen ab. Schmelzp. 227° ; ebenso lag der Schmelzpunkt eines Gemisches mit Diphenylglyoxalin.

Reduktion von 2,4,5-Triphenylglyoxalin (Lophin).

Lophin wurde nach einer Vorschrift von Pinner¹⁾ hergestellt und aus Pyridin umkristallisiert. So wurde bequem ein reines Produkt vom Schmelzp. 275° erhalten.

Genau nach den Angaben von Kohler²⁾ wurden 10 g Lophin in 200 g kochendem absolutem Alkohol gelöst

¹⁾ A. Pinner, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 4140 (1902).

²⁾ L. Kohler, Dissertation Erlangen 1887, S. 27.

und ohne weiteres Erhitzen durch Zugabe von 5 g Natrium reduziert. Das mit Wasser gefällte Produkt wurde getrocknet und noch einmal der gleichen Behandlung unterworfen. Aus verdünntem Alkohol kamen, der Kohlerschen Angabe entsprechend, in der Tat kleine Prismen, die bei etwa 260° schmolzen, durch wiederholtes Krystallisieren aus *wasserfreiem* Alkohol aber in 4—5 g Ausbeute ein Präparat vom Schmelzp. 275° gaben, das in jeder Beziehung, auch im Mischschmelzpunkte mit Lophin identisch war. Der Schmelzpunkt des Lophins wird bekanntlich durch geringe Beimengungen stark herabgedrückt, die sich, wie wir bestätigen konnten, durch Umkrystallisieren aus *verdünntem* Alkohol nicht entfernen lassen. Ein solches Präparat hat Kohler offenbar in Händen gehabt. Die Rohprodukte konnten auch durch Krystallisieren aus viel Äther oder aus wenig Pyridin leicht gereinigt werden.

Ebensowenig fand Reduktion statt, als 10 g Lophin in 150 g absolutem Alkohol bei dauerndem Kochen mit 18 g Natrium reduziert wurden. Das mit Wasser gefällte Produkt wurde zum zweiten Male in gleicher Weise behandelt. Es wurden 2—3 g Lophin zurückerhalten. Nebenher tritt Spaltung ein, die bei diesem Versuche reichlicher erfolgte als bei der milderer Kohlerschen Arbeitsweise, und so das Herabgehen der Ausbeute an Lophin erklärt.