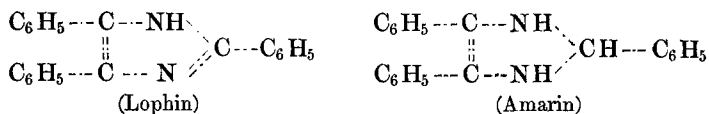


295. Br. Radziszewski: Ueber die Constitution des Lophins und verwandter Verbindungen.

(Eingegangen am 19. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im 9. Hefte der diesjährigen Berichte (Seite 1268 u. s. w.) finde ich eine Arbeit der HHrn. Fr. R. Japp und H. H. Robinson, betreffend die »Constitution des Lophins und Amarins«, in welcher die Autoren zu der Annahme gelangen, dass das Lophin resp. Amarin nachstehend constituirt sind:



Diese Annahme zwingt mich zur Veröffentlichung eines Auszugs aus einer grösseren Arbeit, die ich für die Annalen vorbereite.

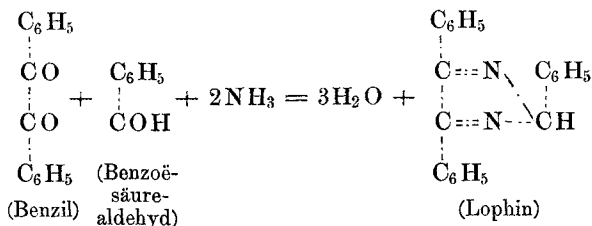
Vor Allem sei bemerkt, dass das Lophin bis jetzt entweder mit Hülfe einer sehr hohen Temperatur, welche nicht erlaubt die Gruppierung der einzelnen es zusammensetzenden Atome zu verfolgen, oder aus dem Amarin (Fischer und Troschke), dessen Constitution ebenfalls unbekannt ist, dargestellt wurde. Ich machte es mir nun zur Aufgabe eine Methode zu finden, mittelst welcher bei möglichst niedriger Temperatur und aus Verbindungen von bekannter chemischer Constitution Lophin erhalten werden könnte. Diesem Ziele nachstrebend, überzeugte ich mich, dass

1. Kyanphenin (bereitet nach Cloez's Methode) unter Einwirkung von Wasserstoff *in statu nascendi* Ammoniak und Lophin liefert und dass es vollkommen gleich bleibt, ob man dabei das Kyanphenin mit Zinkstaub, resp. mit Kaliumhydroxyd und Eisenspähne destillirt, oder ob man dasselbe in Essigsäure auflöst und eine solche Lösung mit Zinkstaub im Wasserbade erwärmt. Auf diese letztere Weise erhält man das Lophin quantitativ und es ist nichts mehr nöthig, als die erhaltene, vom überschüssigen Zink befreite Lösung mit Wasser niederzuschlagen und den Niederschlag umzukrystallisiren, um das Lophin chemisch rein zu erhalten.

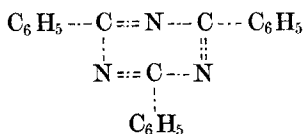
Da jedoch die Constitution des Kyanphenins ebenfalls unbekannt ist, so ist diese, einen genetischen Zusammenhang mit Lophin beweisende Reaktion, nur insofern wichtig, als man aus der Constitution des Lophins auf die Gruppierung einzelner Atome im Kyanphenin schliessen kann.

2. Benzil (allein) mit Ammoniak behandelt liefert kleine Quantitäten Lophin; löst man aber Benzil und Benzoësäurealdehyd in Alkohol auf und sättigt eine solche Lösung bei 40—50° C. vollständig mit Ammoniak, so scheiden sich aus derselben nach dem Erkalten (also nach Verlauf von

1 bis 2 Stunden) prachtvolle, seidenglänzende Nadeln von ganz reinem Lophin und dazu fast in theoretischer Menge. Diese Reaktion verläuft somit höchst wahrscheinlich dermaassen:

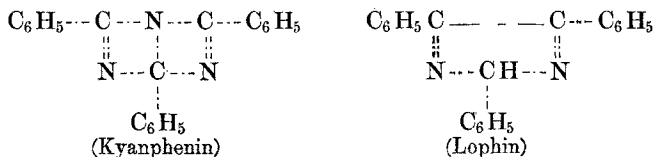


Aus einer solchen Constitution des Lophins erhellt nun zur Genüge, dass die Constitution des Kyanphenins sich mit der allgemein angenommenen Formel:



nicht ausdrücken lässt.

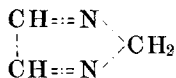
Es wäre ja doch unbegreiflich, warum nur das eine der drei Stickstoffatome unter Einwirkung von Wasserstoff sich in Ammoniak verwandeln sollte, die zwei anderen aber, weder bei hoher noch bei niedriger Temperatur, weder in saurer noch in alkalischer Reaktion unantastbar wären? Darauf basierend, bin ich der Meinung, dass den Zusammenhang zwischen Kyanphenin und Lophin die Formeln:



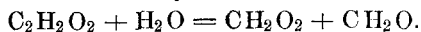
noch am besten erklären können, oder mit anderen Worten: nur das mit drei Kohlenstoffatomen direkt verbundene Stickstoffatom ist im Stande, unter dem Einfluss des Wasserstoffs Ammoniak zu bilden und als solches auszuscheiden.

3. Für die obige Lophinformel spricht noch der Umstand, dass Lophin, bei Luftabschluss mit Kaliumhydroxyd erwärmt, Benzoësäurealdehyd liefert, welches natürlich mit Kaliumhydroxyd in Benzylalkohol und Benzoësäure zerfällt.

Auch habe ich einige Gründe zu behaupten, dass das Glyoxalin nicht die demselben von Wyss beigelegte, sondern eine dem Lophin ähnliche Formel, nämlich

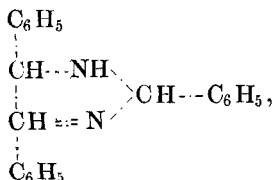


besitzt. Diese Formel ist von der des Lophins nur insofern verschieden, als in ihr die  $C_6H_5$ -Gruppe durch einzelne Wasserstoffatome ersetzt sind und die Bildung von Glyoxalin ist ja abhängig von der Bildung des Ameisensäurealdehyds:

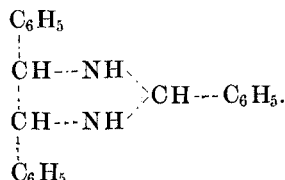


Wirkt Ammoniak auf Ameisensäurealdehyd und auf Glyoxal, das gleich dem Benzyl constituirt ist, ein, so resultirt Glyoxalin.

4. Erwärmt man eine alkoholische Lösung von Benzoïn und Benzoësäurealdehyd mit Ammoniak, so erhält man neben vielen anderen Produkten Amarin. Man kann allerdings diese Reaktion nicht als entscheidend ansehen, denn dieselbe ist nicht quantitativ, allein es ist höchst wahrscheinlich, dass dem Amarin die Formel:

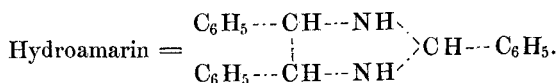
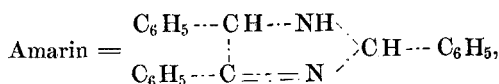
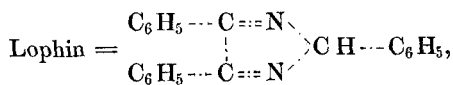
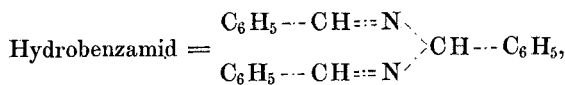


zukommt. Neben ihr ist existenzfähig und existirt auch in der That ein Körper:



Einen derartig zusammengesetzten Körper erkannte Kühn. (Ann. Chem. Pharm. 122, 308.)

Die Formeln für Hydrobenzamid, Lophin und Amarin wären somit:



Seiner Constitution zu Folge liefert Amarin Nitroverbindungen; der Umstand aber, dass Lophin, Glyoxalin und Amarin mit Alkoholradikalen in Verbindungen treten, obwohl die beiden ersten kein direkt mit Stickstoff verbundenes Wasserstoffatom besitzen, kann Niemanden, der die schönen Arbeiten Hoffmann's über die erschöpfende Wirkung von Jodmethyl auf Coniin und Piperidin studirt hat, verwundern.  
Lemberg, Universitäts-Laboratorium, 15. Juni 1882.

**296. R. v. Jaksch: Ueber das Vorkommen von Acetessigsäure im Harn.**

(Eingegangen am 23. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei den schon vor längerer Zeit begonnenen Bemühungen, die Substanz zu isoliren, welche in manchen Harnen die Rothfärbung derselben mit Eisenchlorid bedingt, bin ich zu folgenden Resultaten gelangt:

Die Substanz ist eine in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Säure; dieselbe bildet mit Basen Salze, von denen ich bis jetzt keines krystallisirt erhalten konnte. Die Säure selbst sowie ihre Salze färben sich auch in Spuren mit Eisenchlorid roth, wie die verwendeten Harne, und zersetzen sich in der Wärme leicht unter Bildung von Aceton.

Das im Exsiccator getrocknete (amorphe) Kupfersalz lieferte 26.88 pCt. Kupferoxyd, während sich für ein Salz von der Zusammensetzung  $(C_4H_5O_3)_2Cu$  29.92 pCt., für ein solches von der Zusammensetzung  $(C_4H_5O_3)_2Cu + 2H_2O$  26.34 pCt. Kupferoxyd berechnet.

Dieser Befund bestätigt die von Tollens ausgesprochene neuerdings von Ceresole<sup>1)</sup> durch Thatsachen gestützte Vermuthung, dass die fragliche Substanz Acetessigsäure sei.

Ich werde, soweit es das vorhandene sparsame Material gestattet, den Gegenstand weiter verfolgen und über die Ergebnisse ausführlicher in einer Fachzeitschrift berichten.

Prag, medicinisch-chemisches Laboratorium, 20. Juni 1882.

**297. F. Beilstein und E. Wiegand: Ueber Propylenbromid.**

(Eingegangen am 26. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die von uns mitgetheilten Versuche<sup>2)</sup> über das Verhalten von Aethylenbromid gegen Silbersalze veranlassten uns auch die beiden isomeren Propylenbromide in gleicher Richtung zu untersuchen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1326.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 1368.