

Synthese und Chemolumineszenz von Lophin

1877 entdeckte der polnische Chemiker Bronisław Radziszewski bei Versuchen mit Lophin die erste künstliche organische Chemolumineszenz [1]. Lophin hat zwar keine so starke Leuchtkraft wie z.B. Luminol, lässt sich dafür aber leicht und günstig selbst herstellen [2, 3]. In vielen Reaktionen ähnelt es dem Luminol.

Geräte:

Stahltopf, Sand, beheizbarer Magnetrührer, Rührfisch, Erlenmeyerkolben, Bechergläser, Glasstab, Filtrationszubehör (Filterpapier, usw.)

Chemikalien:

Benzaldehyd (Xn)



Ammoniaklösung (25 %) (C, N)



Ethanol (94-100 %) (F)



Kaliumhydroxid (C)



Natriumhypochlorit-Lösung (5 %) (C, N)



Wasserstoffperoxid (3 %)

Wasser

Hydrobenzamid (T)



Amarin (?)

Lophin (?)

Hinweis: Es entstehen giftiges Hydrobenzamid und Amarin als Zwischenprodukte. Lophin wurde noch nicht ausreichend untersucht. Eine Verunreinigung mit giftigen Nebenprodukten ist nicht auszuschließen, wenn das Lophin nicht aufgereinigt wird.

Durchführung:

1. Herstellung von Lophin:

20 g Benzaldehyd werden 2 Stunden lang mit 100 ml 25%iger Ammoniaklösung gerührt. Anschließend wird für 1 - 3 Tage stehen gelassen bis sich ein fester Bodensatz aus Hydrobenzamid bildet. Der Kuchen wird aufgebrochen, kurz mit Wasser gewaschen und in 100 ml warmem Ethanol gelöst und wieder abgekühlt. Es darf nicht bis zum Sieden erhitzt werden, da das Hydrobenzamid sonst in Ammoniak und Benzaldehyd zerfällt! Auf diesen Schritt sollte im Zweifel deshalb verzichtet werden. Die ausgefallenen Kristalle werden mit 50 ml kaltem Ethanol gewaschen, ausgepresst und gut getrocknet. Das Hydrobenzamid wird in einen großen Erlenmeyerkolben gegeben (1 Liter) und dieser mit Alufolie lose verschlossen. Es wird unter gelegentlichem kräftigen Schütteln (waagrecht) erhitzt bis eine deutliche Rauchentwicklung zu bemerken ist (Abzug!). Die Temperatur wird auf 300 - 320 °C erhöht und einige Male Luft in den Kolben geblasen während weiter gelegentlich geschüttelt wird. Dadurch oxidiert das zwischenzeitlich entstehende Amarin zum Lophin oxidiert. Um zu überprüfen, ob die Reaktion beendet ist, wird der Kolben auf etwa 100 - 200 °C abgekühlt. Es sollten sich nadelförmige, sehr kleine Kristalle in der noch heißen Schmelze bilden. Ist dies nicht der Fall, so muss die Prozedur fortgesetzt werden. Wenn Kristalle erkennbar sind, lässt man bis auf Raumtemperatur abkühlen. Das so erhaltene Roh-Lophin kann aus ca. 300 ml heißem Ethanol rekristallisiert werden (oder 3 x 100 ml), was für die Demonstration der Chemolumineszenz jedoch nicht nötig ist. Ein bei der Oxidation entstehendes, orangefarbenes Nebenprodukt löst sich in Ethanol leicht, während sich nur 0,9 g Lophin in 100 ml Ethanol bei Raumtemperatur lösen (und 2,7 g / 100 ml in der Hitze). Die Lophinkristalle werden mit kaltem Ethanol gewaschen bis die gelbe Verunreinigung nicht mehr zu erkennen ist. Reines Lophin hat einen Schmelzpunkt von 275-277 °C.

Ausbeute: 4,83 g rekristallisiertes Lophin (26 % d. Th. bezogen auf das Benzaldehyd, ohne Rekristallisation des Hydrobenzamids)

2. Chemolumineszenz von Lophin mit Chlorbleichlauge:

Es werden folgende Lösungen hergestellt:

Lösung A: 2 g des rohen Lophins werden in 100 ml Ethanol unter Erwärmen gelöst (möglich sind auch Methanol oder Aceton).

Lösung B: 10 ml 3%iges Wasserstoffperoxid werden mit 90 ml Ethanol (oder Methanol) gemischt.

Lösung C: 5 g Kaliumhydroxid werden in 75 ml Wasser gelöst und dann 25 ml Ethanol hinzugefügt.

Lösung D: 10 ml einer 5%igen Natriumhypochloritlösung werden mit 90 ml Wasser gemischt.

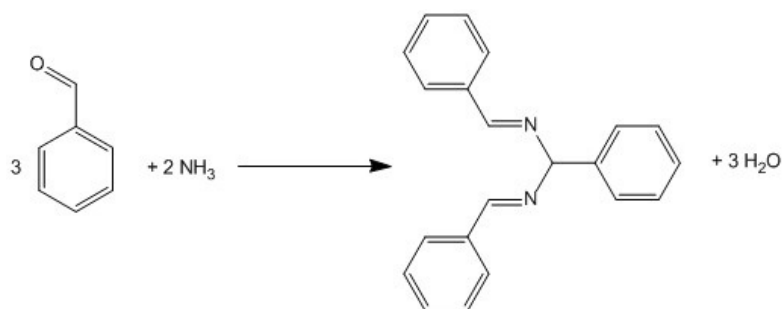
Chemolumineszenz bei der Autoxidation von Lophin:

Ähnlich wie Luminol in Dimethylsulfoxid (DMSO) mit Kaliumhydroxid durch Luftsauerstoff Chemolumineszenz zeigt, ist das auch mit Lophin möglich. Dazu werden 0,5 g rohes Lophin zusammen mit 2-4 g Kaliumhydroxid in 8 ml Ethanol gegeben und geschüttelt. Dabei ist ein sehr schwaches Leuchten zu sehen. Das Leuchten kann verstärkt werden, indem die Mischung auf 65 °C erwärmt wird. Wird das Erwärmen bis zum Sieden des Ethanols fortgesetzt, verschwindet das Leuchten. Es taucht beim Abkühlen jedoch wieder auf. Die Helligkeit beträgt ca. 2-3 % der des vergleichbaren Luminol-Experiments und ist ungefähr so hell wie die Chemolumineszenz von weißem Phosphor. Statt Ethanol kann auch DMSO verwendet werden.

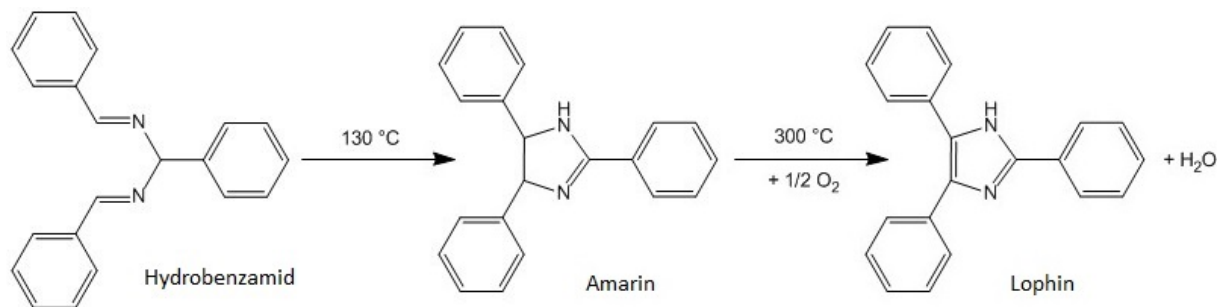
Erklärung:

1. *Herstellung von Lophin*

Benzaldehyd reagiert mit Ammoniak zu Hydrobenzamid:



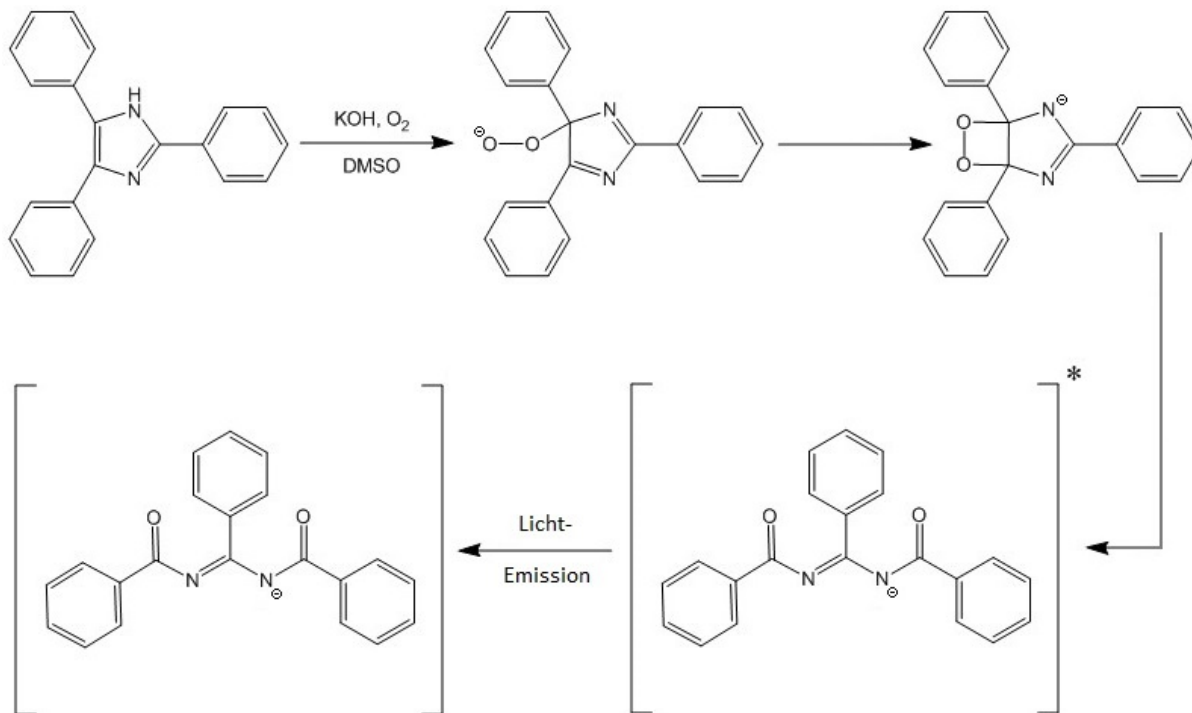
Hydrobenzamid wandelt sich bei 120-130 °C zunächst zum Amarin um (Ringbildung), welches bei Anwesenheit von Sauerstoff bei ca. 300 °C zum Lophin (2,4,5-Triphenylimidazol) reagiert:



Es gibt weitere Varianten der Synthese, welche zum Beispiel mit Benzil als Edukt funktionieren [4].

2. *Chemolumineszenz*

Der Reaktionsmechanismus ist in der folgenden Abbildung dargestellt. Es entsteht ein instabiles, zyklisches Peroxid (genauer ein Dioxetan), welches bei Zerfall Licht aussendet [5]. Das Prinzip ist vergleichbar mit anderen Chemolumineszenz-Systemen, wie z.B. der Diaryloxalate oder von Luciferin.



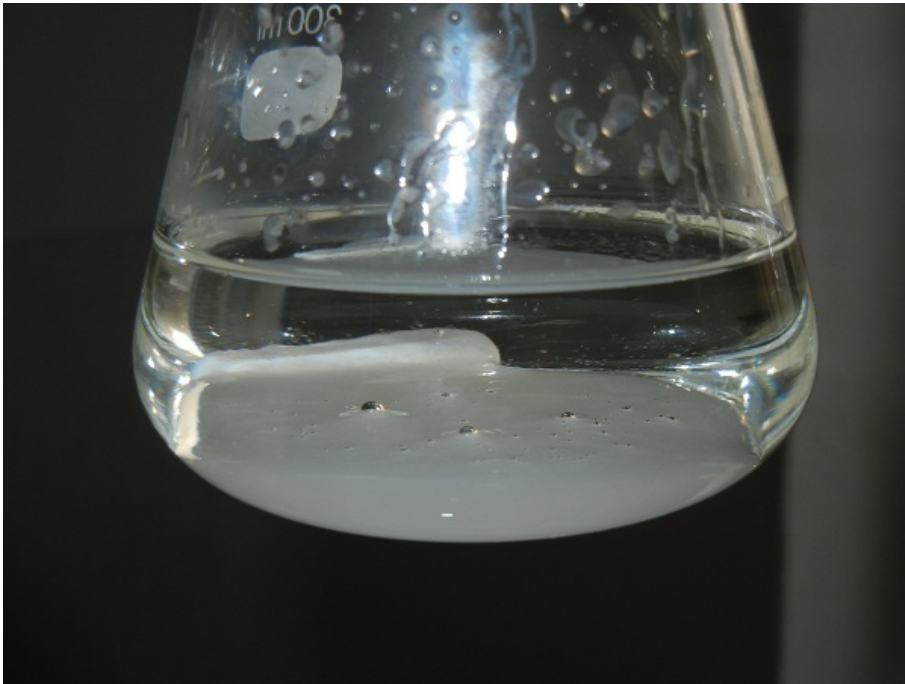
Als Endprodukte entstehen Benzoesäure bzw. Kaliumbenzoat und Ammoniak.

Lophin scheint seit einigen Jahrzehnten fast in Vergessenheit geraten zu sein. Vermutlich wurde es in Versuchen durch Luminol und andere Stoffe verdrängt, die hellere Chemolumineszenz zeigen. Da sich aber Lophin so leicht herstellen lässt, muss es sich nicht vor dem Luminol verstecken. Es kann zu Analysezwecken eingesetzt werden (Bestimmung der Konzentration von z.B. Cobalt-Ionen bis 0,1 ppb! [6]) und auch als chemolumineszenter pH-Indikator (gleicher Umschlagspunkt wie Phenolphthalein), wobei die Lichtemission beim Umschlag von sauer zu basisch erfolgt [7].

Entsorgung:

Überreste werden zu den halogenfreien organischen Abfällen gegeben.

Bilder:



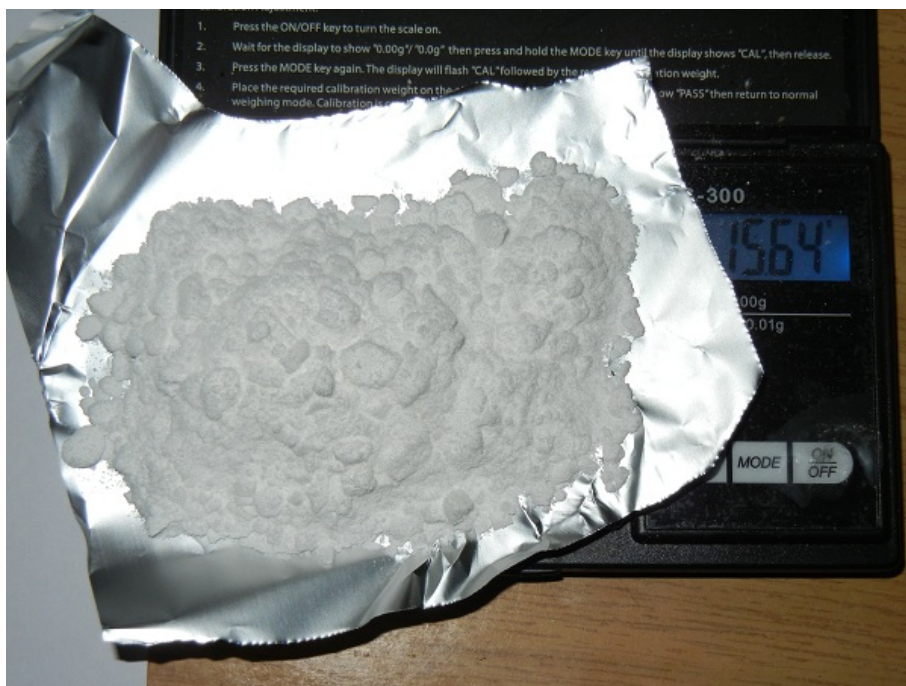
Benzaldehyd unter Ammoniaklösung. Das Benzaldehyd sollte vorher frisch (farblos) sein.



Nach einigen Minuten kräftigen Rührens hat sich eine weiße Emulsion gebildet.



Kuchen aus Hydrobenzamid nach 24 Stunden



Rekristallisiertes Hydrobenzamid



Hydrobenzamid auf Uhrglas im Sandbad (Alternative zum Erhitzen im Erlenmeyer, jedoch mit großer Rauchentwicklung)



Zersetzung des Hydrobenzamids bei bereits hoher Temperatur



Das Produkt nach dem Erhitzen im Erlenmeyerkolben aus einem anderen Versuch. Der schmutzige Branton ergibt sich aus vielen kleinen Lophinkristallen (weiß) in einer bernsteinfarbenen Matrix aus Nebenprodukten.



Rekristallisiertes Lophin aus einem ca. 50 % kleineren Ansatz. Es sind 2,15 g.



Chemolumineszenz von Lophin. Foto von der Hauptleuchtphase (Belichtungszeit: 0,5 Sekunden; ISO 400; f 3,5).



Bildsequenz (ca. doppelte Zeitraffer). Ein gutes Video gibt es bei der Quelle 3.



Lösung von Lophin in ethanolischer KOH-Lösung. Lophin löst sich darin ziemlich gut.



Chemolumineszenz von Lophin mit Luftsauerstoff in der ethanolischen KOH-Lösung bei 60-70 °C. (30 Sekunden Belichtungszeit; ISO 800; f 2,8).

Quellen:

- [1] B.R. Radziszewski (1877) Untersuchungen über Hydrobenzamid, Amarin und Lophin. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 10, 70–75. <http://dx.doi.org/10.1002/cber.18770100122> (Vollansicht)
- [2] E.W. Cottman (1937) Cold light brought into the classroom. Journal of Chemical Education, 14, 236-237. <http://dx.doi.org/10.1021/ed014p236>
- [3] <http://weirdscience.eu/Chemiluminescencja%20lofiny.html> (Die Anleitung auf dieser Seite ist identisch mit der Anleitung von Quelle 2. Hier gibt es auch ein gutes Video der Lophin-Chemolumineszenz!)
- [4] D. Yanover & M. Kaftory (2009) Lophine (2,4,5-triphenyl-1H-imidazole). Acta Cryst, E65, o711. <http://dx.doi.org/10.1107/S1600536809006552>
- [5] Hummelen, Luiders, Wynberg: Thermochemiluminescence immunoassay (Kapitel 14, S. 192). In: W.P. Collins (Hrsg.) Complementary Immunoassays, 1988, John Wiley & Sons (Abschnitt hier einsehbar: <http://keur.eldoc.ub.rug.nl/FILES/wetenschappers/10/459/459.pdf>)
- [6] D. F. Marino, F. Wolff & J. D. Ingle, Jr. (1979) Determination of Cobalt by Lophine Chemiluminescence. Analytical Chemistry, 51, 2051-2053. <http://dx.doi.org/10.1021/ac50048a041>
- [7] L. Erdey & I. Buzás (1956) Lophine, a new chemiluminescent indicator. Analytica Chimica Acta, 15, 322–324. [http://dx.doi.org/10.1016/0003-2670\(56\)80059-7](http://dx.doi.org/10.1016/0003-2670(56)80059-7) (Der ganze link muss ggf. per copy&paste in die Navigationssymbolleiste des Browsers überführt werden.)