

Bittermandelöl, so erscheint es nicht als unmöglich, dass in gleicher Weise auch Cinnamyl- und ähnliche Cocaïne als Begleiter des Cocaïns auftreten.

Ich beabsichtige demnächst einige Versuche zur Synthese des Isatropylcocaïns sowie einiger anderer Cocaïne mit variirten Säuren vorzunehmen.

Bei der Ausführung der vorliegenden Untersuchung bin ich von den HHrn. Dr. Grüne und Dr. Frankfeld aufs Eifrigste unterstützt worden, wofür ich denselben auch an dieser Stelle meinen besten Dank sage.

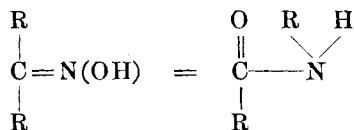
Nachschrift: Auch andre Nebenbasen des Cocaïns spalten, wie jetzt Dr. Giesel und ich festgestellt haben, mit Säuren leicht Ecgonin ab. Dr. Giesel und mir ist es auch gelungen, entgegen den Angaben von Merck¹⁾, Ecgonin in Benzoyl-ecgonin zu verwandeln, so dass man auf diesem Wege und mit Zuhilfenahme der von Einhorn²⁾ angegebenen Methode zur Ueberführung von Benzoyl-ecgonin und Cocaïn vielleicht bald auch technisch vom Ecgonin zum Cocaïn wird gelangen können.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule
zu Berlin.

437. P. Wegerhoff: Ueber die Umlagerung von Phenanthren- chinonmonoxim.

(Eingegangen am 18. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich erleiden Ketoxime unter dem Einflusse geeigneter Agentien eine Umlagerung im Sinne folgender Gleichung:



Diese Umlagerung ist von Beckmann entdeckt und bisher von ihm an den Oximen mehrerer einfacher Ketone nachgewiesen worden³⁾.

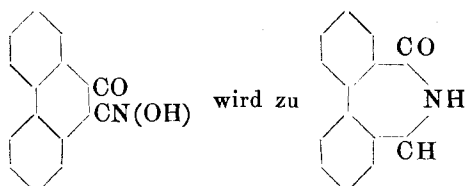
¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2952.

²⁾ Diese Berichte XXI, 47.

³⁾ Diese Berichte XIX, 988; XX, 1507, 2580.

Auch Diketone verhalten sich analog. Wie früher mitgeteilt worden ist¹⁾, habe ich auf Veranlassung des Hrn. Dr. Beckmann unternommen, das Monoxim des Phenanthrenchinons darauf hin zu prüfen. Dieses Oxim bietet, ausser seiner Eigenschaft als Derivat eines Diketons, noch ein besonderes Interesse für seine Untersuchung, indem sich darin die Oximidogruppe an einem sechsgliedrigen Kohlenstoffring befindet.

Bei einer normalen Umlagerung des Phenanthrenchinonmonoxims durfte die Entstehung von Diphenimid erwartet werden, unter Sprengung des sechsgliedrigen Ringes und Ueberführung desselben in einen neuen, siebengliedrigen²⁾. Aus nachstehendem Schema wird dies erhellen:



Das Experiment hat nun in der That diese Ansicht bestätigt.

Man erhält das Diphenimid aus dem Phenanthrenchinonmonoxim durch

Umlagerung mittelst Salzsäure

unter Befolgung der von Beckmann angegebenen Methode³⁾ nach ungefähr dreistündigem Erhitzen auf ca. 140°. Es stellt farblose, glänzende, in Alkohol schwer, in Wasser nicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 215° dar. Bemerkenswerth ist seine leichte Ueberführbarkeit in Diphenaminsäure und Diphenamid durch Anlagerung eines Moleküls Wasser bezw. eines Moleküls Ammoniak. Die Diphenaminsäure schmilzt bei 187—188°, das Diphenamid zeigt denselben Schmelzpunkt wie das Imid, in welches es im Moment des Schmelzens unter Ammoniakverlust übergeht. Beide sind in heissem Wasser löslich.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 516.

²⁾ Bereits früher haben sowohl Beckmann wie H. Goldschmidt gelegentlich ihrer Arbeiten über Menthoxim bezw. Carvoxim die Bildung eines siebengliedrigen Ringes aus einem sechsgliedrigen in dieser Weise vermuthet. (Vogl. die Inauguraldissertationen von Mehrländer, Leipzig 1887, und Kisser, Basel 1887, sowie Goldschmidt und Kisser, diese Berichte XX, 2078.)

³⁾ Diese Berichte XX, 2580.

Das bisher nicht bekannte Imid der Diphensäure habe ich, ebenso wie seine hier angeführten Derivate zum Vergleich auf anderen Wegen, über die ich später berichten werde, dargestellt und mit dem durch Umlagerung erhaltenen völlig übereinstimmend gefunden.

Umlagerung vermittelt concentrirter Schwefelsäure.

Concentrirte Schwefelsäure ist gleichfalls im Stande das Phenanthrenchinonmonoxim umzulagern und zwar während einer etwa ein-stündigen Einwirkung bei 100°. Aber das entstehende Product ist nicht das zu erwartende Diphenimid, sondern das bisher nicht beschriebene Amid der kürzlich von Gräbe und Aubin¹⁾ entdeckten Diphenylenketoncarbonsäure.

Dieses Amid, $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_3 \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CONH}_2 \end{array}$, krystallisirt aus absolutem Aethyl-

alkohol in feinen, hellgelben, seideglänzenden Nadelchen vom Schmelzpunkte 225°, verbunden mit $\frac{1}{2}$ Molekül Krystallalkohol, und lässt sich durch Behandlung des Chlorides der Diphenylenketoncarbonsäure mit trockenem Ammoniakgas synthetisch gewinnen. Ich habe es ferner aus Diphenimid durch concentrirte Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur erhalten.

Aus letzterer Bildungsweise geht hervor, dass die Schwefelsäure auf das Phenanthrenchinonmonoxim in ganz normaler Weise umlagernd eingewirkt hat und dass die schliessliche Entstehung des Diphenylenketoncarbonsäureamids nur als die Folge eines durch die anhydrisirende Wirkung der Schwefelsäure hervorgerufenen secundären Processes anzusehen ist.

Phosphorpentachlorid, Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid wirken ebenfalls umlagernd auf das Oxim ein.

Ausser dem Dioxim des Phenanthrenchinons habe ich auch noch die Oxime des Diphenylenketons und des Anthrachinons, bei deren Umlagerung ähnliche Ringerweiterungen stattfinden müssen, zum Gegenstand analoger Versuche gemacht, die zur Zeit noch im Gange sind.

Der ausführliche Bericht mit analytischen Belegen wird später erscheinen.

Leipzig. Zweites chemisches Laboratorium.

¹⁾ Diese Berichte XX, 848.