

merksam gemacht worden ist, über die Stellung eines jeden Atoms im Molekül des Cocaïns wohlbegründete Angaben zu machen, und es darf somit die Aufgabe, die Constitution des Cocaïns festzustellen, als gelöst angesehen werden.

In Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Cl. Gehrenbeck, welcher mich bei diesen Untersuchungen in dankenswerther Weise unterstützt hat, hoffe ich bald Weiteres über die verschiedenen Basen, die aus dem Anhydroecgonin gewonnen worden sind, berichten zu können.

265. E. Bourcart: Ueber Bromderivate des Dibenzylketons.

(Eingegangen am 16. Mai.)

Wie ich vor etwa zwei Monaten in der Genfer chemischen Gesellschaft (Aprilheft der Archives des sciences physiques et nat.) mitgetheilt hatte, habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Graebe die Untersuchung der Bromderivate des Dibenzylketons unternommen. Dieser Arbeit lag die Idee zu Grunde, zu einem Diketon und womöglich auch zu dem Diphenyltriketon zu gelangen. Da letzteres inzwischen von H. von Pechmann entdeckt wurde, so habe ich meine Versuche in Betreff dieses interessanten Körpers nicht weiter verfolgt.

Durch Behandeln des in Schwefelkohlenstoff gelösten Dibenzylketons mit Brom in Dampfform wurden je nach der Menge des angewandten Broms folgende vier Verbindungen dargestellt. Dieselben müssen alles Brom in der Seitenkette enthalten, da es sich leicht beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol eliminiren lässt.

Das Monobromdibenzylketon, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, krystallisirt in Nadeln, ist in Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 43—44°.

Dibromdibenzylketon bildet aus Ligröin krystallisirt Nadeln und schmilzt bei 110—111°. Beim Erhitzen desselben mit Alkohol

und die Ueberführung desselben in Cocaïn nicht nur bekannt war, sondern von derselben auch schon technisch verwerthet wurde. Die Thatsache, dass man diese Beobachtungen bis vor kurzem geheim hielt, hat ihre Geschichte, auf die einzugehen hier nicht der Ort ist, über die ich jedoch bereit bin, an anderer Stelle Mittheilungen zu machen. Wenn übrigens C. Liebermann die Resultate seiner diesbezüglichen Forschungen wirklich allgemein nutzbar machen wollte, so hätte er sich dieselben doch gewiss nicht patentiren lassen.

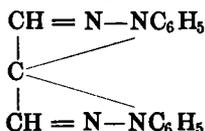
Einhorn.

unter Zusatz von Magnesia wurden Verbindungen erhalten, welche den Formeln $C_{15}H_{10}O_2$ und $C_{15}H_{10}O$ entsprechen. Erstere enthält also zwei Wasserstoffatome weniger als das Diketon $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$ und ist vielleicht die Formel zu verdoppeln.

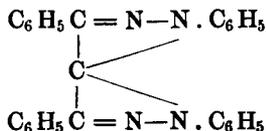
Tribromdibenzylketon, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO \cdot CBr_2 \cdot C_6H_5$. Dieses Substitutionsproduct ist dasjenige, welches sich am leichtesten bildet und ist von den anderen Bromderivaten durch Behandeln mit Ligroin, in dem es beim Erwärmen leicht und wenig in der Kälte löslich ist, gut zu trennen. Es schmilzt bei 81° . Beim Erhitzen mit Wasser habe ich drei Producte erhalten; zwei derselben gaben bei der Analyse Zahlen, die den Formeln $C_{15}H_{10}O$ und $C_{30}H_{22}O_5$ entsprechen.

Das Tetrabromdibenzylketon, $C_6H_5 \cdot CBr_2 \cdot CO \cdot CBr_2 \cdot C_6H_5$, ist in Ligroin leichter löslich wie das Tribromketon und schmilzt bei $84-85^\circ$, also einige Grade höher wie letzteres. Beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol entstehen gleichfalls verschiedene Körper, welche bromfrei waren, aber den Analysen nach mehr Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten als dem Diphenyltriketon entspricht. Diese verschiedenen Verbindungen werde ich erst beschreiben, nachdem ich sie genauer untersucht habe.

Von Interesse war es, das Verhalten des Tetrabromdibenzylketons gegen Phenylhydrazin zu untersuchen, da S. Levy und Witte¹⁾ im hiesigen Laboratorium gefunden hatten, dass bei Einwirkung von Phenylhydrazin auf symm. Tetrachloraceton ein chlor- und sauerstofffreier Körper entsteht, dem sie folgende Formel beilegen:



In ganz gleicher Weise gelingt es, aus dem Tetrabromdibenzylketon beim Behandeln mit Phenylhydrazin alles Brom und Sauerstoff zu eliminiren. Die beiden Körper wurden zuerst in alkoholischer Lösung erwärmt, und da das gebildete Product noch etwas Brom enthält, letzteres nochmals mit Phenylhydrazin und zwar bis auf 150° erhitzt. Die Zusammensetzung der so gewonnenen Verbindung entspricht der Formel:



¹⁾ Die betreffenden Thatsachen werden in einer der Redaction der Liebig'schen Annalen eingesandten Arbeit mitgetheilt werden.

Dieselbe ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, wenig löslich in Ligroin und reichlich in Alkohol, Aether und Chloroform; sie lässt sich schwierig krystallisiren; aus Alkohol mit Wasser, dem man zweckmässig etwas Salzsäure zusetzt, gefällt, erhält man sie als bräunlichgelbes Pulver, welches bei 65—70° schmilzt.

Salpetersäure führt sie in ein schön hellgelbes, in Eisessig lösliches Product über. Obiges Phenylhydrazinderivat kann als Abkömmling des Diphenyltriketons aufgefasst werden, wie aus der aufgelösten Formel ersichtlich.

Bei Einwirkung von Phenylhydrazin auf Tribromdibenzylketon unter den gleichen Bedingungen wurde alles Brom, aber nicht der Sauerstoff eliminirt. Die erhaltene Verbindung gleicht der obigen, schmilzt bei 55—60° und entsprechen die Analysen einer Formel, die sich von zwei Molekülen des Tribromketons und drei Molekülen Phenylhydrazin herleitet.

Ich bin mit der weiteren Untersuchung der erwähnten Körper beschäftigt.

Genf. Universitätslaboratorium.

Berichtigungen:

Jahrg. XXII, No. 6, S. 833, Z. 8 v. o. lies: »keine« statt »eine«.

» » » 6, » 836, » 1—4 v. o. lies:

» » » 7, » 938, Anm. ¹⁾ lies: »VIII, 148« statt »XIII, 143«.

Nächste Sitzung: Montag, 27. Mai 1889, Abends 7¹/₂ Uhr,
im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.