

**288. Alfred Einhorn und Richard Willstätter:  
Ueber die technische Darstellung des Cocaïns aus seinen Neben-  
alkaloiden.**

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. Akademie der Wissen-  
schaften zu München.]

(Eingegangen am 15. Juni.)

Zur Ueberführung der das Cocaïn begleitenden Nebenalkaloïde in Cocaïn verfährt man bekanntlich in der Technik in der Weise, dass man zunächst die Nebenalkaloïde durch Kochen mit concentrirter Salzsäure in Ecgonin und organische Säuren spaltet und alsdann aus dem Ecgonin das Cocaïn synthetisch aufbaut<sup>1)</sup>. Diese partielle Cocaïnsynthese wird nach zwei verschiedenen Methoden ausgeführt: entweder man benzoylirt das Ecgonin zuerst und esterificirt dann das entstandene Benzoyllecgonin, oder man stellt zunächst den Ecgoninmethylester dar und benzoylirt diesen.

Die bisher aus den Nebenalkaloiden in reinem Zustand abge-  
schiedenen Alkaloïde, deren Muttersubstanz Ecgonin ist, z. B. das Isatropylcocaïn und das Cinnamylcocaïn haben sich als acyilirte Ecgoninmethylester erwiesen, und es war deshalb zu vermuthen, dass auch andere bis jetzt noch nicht isolirte Nebenalkaloïde des Cocaïns Derivate des Ecgoninmethylesters darstellen werden. Unter dieser Voraussetzung ergab sich zwecks Vereinfachung der technischen Darstellung des Cocaïns aus den Nebenalkaloiden die Aufgabe, aus den letzteren direct Ecgoninmethylester abzuspalten.

Wir haben nun gefunden, dass dieses Ziel sich leicht erreichen lässt, wenn man die Nebenalkaloïde mit methylalkoholischer Schwefelsäure oder Salzsäure — also in einem Medium, in welchem sich der Ecgoninmethylester nicht nur nicht zersetzt, sondern bekanntlich sehr leicht bildet — einige Stunden kocht.

50 g Nebenalkaloïde werden mit 300 g Methylalkohol und 100 g reiner Schwefelsäure 3—4 Stunden lang auf dem Wasserbad unter Rückfluss gekocht. Man destillirt alsdann den Alkohol ab und trägt den syrupösen Rückstand in nicht allzuviel Wasser ein, wobei aromatische Säuren und hauptsächlich deren Ester ausfallen. Man entfernt dieselben, extrahirt die saure Flüssigkeit mit Chloroform und sättigt nun mit Kaliumcarbonat, wobei sich der Ecgoninmethylester als Oel abscheidet, das sich mit Chloroform leicht extrahiren lässt. Das gleiche Resultat wird erzielt, wenn man in die methylalkoholische Lösung der Nebenalkaloïde so lange trockene Chlorwasserstoffsäure einleitet, bis die Flüssigkeit, welche sich zuerst erwärmt, sich wieder

<sup>1)</sup> C. Liebermann und F. Giesel, diese Berichte 21, 3196; A. Einhorn und O. Klein, diese Berichte 21, 3335.

abgekühlt hat, und nun noch zwei Stunden unter Rückfluss kocht; die Isolirung des Ecgoninmethylesters erfolgt genau so wie bei der Anwendung von Schwefelsäure. Der Ester wurde in annähernd theoretischer Ausbeute erhalten und durch das salzsaure Salz gereinigt, welches, aus Alkohol umkrystallisirt, den von Einhorn und Klein<sup>1)</sup> angegebenen Schmelzpunkt 212° zeigte. Im Vacuum lässt sich der Ecgoninmethylester in der Hauptmenge unzersetzt destilliren, er siedet bei einem Druck von 15 mm bei 177°.

Wendet man statt des Methylalkohols bei dem beschriebenen Verfahren für die Spaltung der Nebenalkaloide Aethylalkohol an, so erhält man in Folge einer Massenwirkung statt des Ecgoninmethylesters den Ecgoninäthylester. Eine ähnliche Beobachtung haben Einhorn und Konek de Norwall<sup>2)</sup> schon gemacht, als sie R-Ecgoninmethylester mit äthylalkoholischem Ammoniak im Einschussrohr auf 100° erhitzen, wobei derselbe ebenfalls in R-Ecgoninäthylester übergeht. Wir können dem noch hinzufügen, dass auch das Cocain quantitativ in sein höheres Homologes, das Cocäthylin, übergeführt wird, wenn man eine mit Salzsäuregas gesättigte äthylalkoholische Cocainlösung etwa zwei Stunden lang zum Sieden erhitzt.

### 289. Emil Fischer: Ueber zwei neue Hexite und die Verbindungen der mehrwerthigen Alkohole mit dem Bittermandelöl.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vom Hexit sind zur Zeit 5 selbstständige stereoisomere Formen bekannt, die beiden optisch entgegengesetzten Mannite, die beiden Sorbite und der Dulcit. Da die Theorie 10 derartige Verbindungen voraussehen lässt, und die Kenntniss der fehlenden Glieder nicht allein für gewisse stereochemische Fragen, sondern auch für pflanzenchemische Studien nützlich zu sein scheint, so habe ich mich bemüht, noch einige derselben zu finden. Das ist zunächst für 2 Verbindungen der Dulcitgruppe gelungen. Die eine entsteht durch Reduction der *d*-Talose und ist dementsprechend *d*-Talit zu nennen; sie bildet selbst einen farblosen Syrup, liefert aber mit Bittermandelöl eine sehr charakteristische Tribenzalverbindung. Die zweite wird aus dem Dulcit erhalten. Bekanntlich entsteht bei der Oxydation des Mannits neben anderen Producten Fructose und diese liefert, wie ich gezeigt habe, bei der Reduction neben Mannit auch Sorbit. Man ist also

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 3336.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 969.