

Für eine solche Identität spricht ferner noch der Umstand, dass bei der angeblichen Isozimmtsäure schon früher beobachtet wurde, dass durch eine der Prismenflächen eine optische Achse austritt und somit auch hinsichtlich der optischen Orientirung Uebereinstimmung herrscht.

Schliesslich darf in dieser Hinsicht wohl noch darauf hingewiesen werden, dass sich die angebliche Isozimmtsäure ebenso wie die Allozimmtsäure durch jeglichen Mangel an Spaltbarkeit auszeichnet; während die von Haushofer untersuchte Erlenmeyer'sche Isozimmtsäure sich durch eine vollkommene Spaltbarkeit charakterisirte.

III. Die Krystalle sind ebenso wie die zuletzt beschriebenen von allseitiger guter Ausbildung und besitzen auch im Allgemeinen den gleichen Habitus. Ein Unterschied macht sich nur darin bemerkbar, dass von den Endflächen das Doma  $q \{011\}$  stets vorherrscht, während die Hemipyramide mehr zurücktritt. Ausserdem wurde als eine neue Form das abgeleitete Prisma  $n$  mit dem Zeichen  $\{210\} \infty P 2$  beobachtet.

Beobachtet	Berechnet
$a : n = (100) : (210) = 38^{\circ} 50'$	$38^{\circ} 37'$

Die abgeleiteten Prismen  $\{310\}$  und  $\{530\}$ , deren Auffindung für die Identificirung der früher als Isozimmtsäure beschriebenen Substanz mit der Allozimmtsäure natürlich noch wichtiger sein würde, konnten dagegen nicht beobachtet werden.

Meinem Assistenten Hrn. H. Finkenbeiner sage ich für seine bewährte Unterstützung bei dieser Arbeit meinen besten Dank.

Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.

### 385. C. Liebermann: Zur Abhandlung von Einhorn und Willstätter über die technische Darstellung von Cocaïn aus seinen Nebenalkaloïden.

(Eingegangen am 12. Juli).

Vor sechs Jahren haben Giesel und ich <sup>1)</sup> ein Verfahren angegeben, durch welches man aus den bis dahin als sehr lästig betrachteten Nebenalkaloïden des Cocaïns, welche wir <sup>2)</sup> als acylirte Ecgoninmethylester erkannt hatten, in leichtester Weise, nämlich durch Kochen mit wässrigen Mineralsäuren, Ecgonin und zwar rein und quantitativ erhält.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 3196.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 2343.

Dieses, s. Z. patentirte<sup>1)</sup>, Verfahren lieferte der Technik zum ersten Mal und versieht sie gegenwärtig mit nicht unerheblichen Mengen Ecgonin. Letzteres wird dann in Cocaïn nach zwei technisch etwa gleichwerthigen Verfahren übergeführt, entweder nach Giesel und mir<sup>1)</sup>, indem man zuerst Benzoyl-ecgonin und daraus dessen Methyl-ester, oder nach Einhorn und Klein<sup>2)</sup>, indem man zuerst Ecgonin-methylester und daraus dessen Benzoylproduct darstellt.

Diese Ergänzung von Einhorn und Willstätter's bezüglichen Angaben im vorletzten Heft der »Berichte« (S. 1523) scheint mir nothwendig, weil ihre Angaben sonst leicht zu Missverständnissen führen könnten, sowohl bezüglich Giesel's und meiner Priorität in der Erkennung der Cocanebenalkaloïde als acylierter Ecgoninmethylester, als auch bezüglich der Cocaïnfabrication, welche nach der Darstellung von Einhorn und Willstätter als eine althergebrachte und allgemein übliche erscheinen könnte, in der aber doch, auch abgesehen von unserer Cocaïnsynthese, das erst von Giesel und mir der Technik als Grundlage für die Cocaïnfabrication zugänglich gemachte Ecgonin (aus den Nebenalkaloïden) die wesentlichste Rolle spielt.

Einhorn und Willstätter haben nun »zwecks Vereinfachung der technischen Darstellung des Cocaïns aus den Nebenalkaloïden« sich die Aufgabe gestellt, »aus den letzteren direct Ecgoninmethylester abzuspalten«.

Die Abänderung, welche sie dazu an unserem Verfahren anbringen, besteht höchst einfach darin, dass sie die Nebenalkaloïde, statt wie wir mit wässrigen, mit methylalkoholischen Mineralsäuren spalten.

Wenn nun Einhorn und Willstätter dieses Verfahren, nach seinem Scheitern beim Reichspatentamt, jetzt vor das wissenschaftliche Publicum der Berichte bringen, so veranlasst mich dies, nun auch hier festzustellen: dass ihr Verfahren lediglich das von Giesel und mir herrührende ist, und dass auch die von ihnen behauptete Vereinfachung unseres Verfahrens nicht vorliegt.

Da nämlich Ecgonin, wie längst und durch Einhorn selbst bekannt, unter dem Einfluss von Mineralsäuren und Methylalkohol sich in Ecgoninmethylester verwandelt, so ist die Entstehung des letzteren bei Einhorn und Willstätter's Versuchsordnung die einfache Folge der Abspaltung von Ecgonin aus den Nebenalkaloïden bei unserem Verfahren. Ob dabei, wie Einhorn behauptet, aber keineswegs bewiesen hat, einzelne Moleküle Ecgoninmethylester noch directer aus den Nebenalkaloïden herkommen, ist wohl höchst gleichgültig.

Aber auch eine Vereinfachung des technischen Verfahrens, wie man sie wohl gelegentlich in der Zusammenziehung zweier getrennter

<sup>1)</sup> D. R.-P. No. 47602 v. 1./6. 1889.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 3335.

Operationen in eine erblicken kann, liegt in der Einhorn-Willstätter'schen Abänderung unseres Verfahrens nicht vor. Und zwar zunächst deshalb nicht, weil es sich hier, auch im technischen Betriebe, nur um Operationen in relativ kleinem Maassstabe, nicht um Massenbewältigung, handelt, und dann, weil das erst rein isolirte Ecgonin sich ohne grössere Mühen und Kosten und gleich leicht und quantitativ für sich esterificiren lässt, wie dasjenige Ecgonin, welches sich in ein und derselben Reaction bildet und esterificirt.

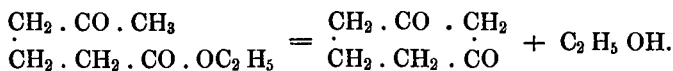
Im Gegentheile gibt in solchen Fällen oft gerade die Trennung in zwei Operationen die grössere Gewähr für die Reinheit des Endproducts, auf welche es bei pharmaceutischen Producten, wie Cocaïn, doch in erster Linie ankommt.

### 386. D. Vorländer: Ueber die Einwirkung von Malonester auf Benzylidenaceton.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 10. Juli.)

Ebenso wie Ketone und Säureester sich unter dem Einfluss von Natriumäthylat condensiren, so sollte man erwarten, dass gewisse Ketonsäureester intramolecular Alkohol abspalten, um in ringförmige Verbindungen überzugehen. So könnten z. B.  $\delta$ -Ketonsäureester hydrirte Abkömmlinge des Benzols liefern, aus  $\gamma$ -Acetylbuttersäureester — als einfachster Fall — würde das Dihydroresorcin von Merling<sup>1)</sup> entstehen:



Die  $\delta$ -Ketonsäuren gehören zu den schwieriger zugänglichen Körpern. Ein Weg zu ihrer Darstellung ist jedoch durch die Arbeiten von Claisen<sup>2)</sup>, Michael<sup>3)</sup> und Auwers<sup>4)</sup> über Addition von Malonester an ungesättigte Säureester gegeben. Durch Anlagerung von Malonester an ungesättigte Ketone mussten  $\delta$ -Ketonsäuren leicht zu erhalten sein.

In dieser Absicht liess ich Natriummalonester auf Benzylidenaceton einwirken und erhielt wider Erwarten eine Verbindung  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4$ ,

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 278, 20.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 35, 413; Komnenos, Ann. 218, 161.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [II] 35, 349; 45, 55; 49, 20.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 24, 307.