

Wir haben das Präparat verglichen mit dem Produkt, das aus Benzoyl-essigester dargestellt war, und keinen Unterschied gefunden. Den Schmelzpunkt fanden wir ebenso wie die Entdecker bei 234—235° (korrig. 238—239°). Die Kondensation des Benzoyl-essigesters mit dem Phloroglucin, die von Kostanecki und Weber etwas zu knapp beschrieben wurde, geht unter obigen Bedingungen fast in der gleichen Weise vorstatten. Die Ausbeute an Rohprodukt war etwas größer. Aber dieser Vorteil geht wieder verloren durch die stärkere Verunreinigung.

Angesichts dieser Ähnlichkeit der Wirkung lag der Gedanke nahe, daß der Phenylpropiolsäure-ester bei dem Vorgang zuerst in Benzoyl-essigester verwandelt wird, wie das durch konzentrierte Schwefelsäure so leicht geschieht. Wir haben deshalb Phenylpropiolsäure-ester mit Chlorzink und Eisessig ohne Phloroglucin 4 Stunden auf 100° erhitzt, konnten aber in dem der Menge nach fast völlig wiedergewonnenen Öl den Benzoylessigester nicht sicher nachweisen, obwohl seine Isolierung wegen der Löslichkeit in kaltem verdünntem Alkali leicht sein müßte. Jedenfalls war bei weitem der größte Teil des Phenylpropioesters unverändert geblieben.

Wir ziehen daraus den Schluß, daß der Phenylpropiolester direkt mit dem Phloroglucin reagiert, und daß damit eine weitere Bildungsweise solcher Cumarine aus Phloroglucin gegeben ist. Ob das Verfahren auch auf andere Phenole anzuwenden ist, haben wir nicht geprüft.

**102. Adolf Kaufmann: Zur Kenntnis der China-Alkaloide.
(Herrn Paul Rabe zur Antwort.)**

(Eingegangen am 29. März 1917.)

In einer der letzten Nummern der Berichte¹⁾ wirft mir Hr. Paul Rabe vor, daß ich die China-Alkaloide experimentell bearbeite und dadurch Kollisionen mit ihm herbeiführe. Er verspricht, mein »ganz ungewöhnliches Vorgehen« demnächst näher zu beleuchten.

Die versprochene »Beleuchtung« ist bis heute nicht erschienen. Dagegen hat Paul Rabe, gemeinsam mit R. Pasternack und K. Kindler²⁾ eine getreue Kopie meiner früheren Arbeiten zur Herstellung chinin-ähnlicher Basen bekanntgegeben. Zur Kennzeichnung dieser Abhandlung brauche ich nur festzustellen:

¹⁾ B. 49, 2754 [1916]. Fußnote. ²⁾ B. 50, 144 u. ff. [1917].

1. γ -Chinolyl-ketone sind zuerst von mir gemeinsam mit Peyer und Kunkler hergestellt worden¹⁾ und erst später von Rabe und Pasternack²⁾.

2. Die Bromierung der γ -Chinolyl-ketone habe ich schon vor 4 Jahren beschrieben³⁾. P. Rabe und Mitarbeiter wiederholen in der zitierten Mitteilung S. 146 und 150 genau die von mir gemachten Angaben.

3. Die Darstellung der Aminoketone durch Kondensation der Bromketone mit sekundären Aminen habe ich ebenfalls damals veröffentlicht⁴⁾. P. Rabe kopiert — S. 151 — die von mir daselbst gemachten Beobachtungen.

4. Schließlich habe ich die Reduktion der Aminoketone mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladiumschwarz ebenfalls gezeigt⁵⁾. Auch hier — S. 151/52 — bringen Rabe und Mitarbeiter nichts Neues.

Im übrigen freue ich mich, daß Hr. Paul Rabe die Darstellung einiger weiterer Homologen dieses Gebietes — von denen ich im Sommer 1914 an der schweizerischen Landesausstellung in Bern bereits eine ganze Reihe zeigen konnte — für so wichtig erachtet, daß er ihr seine wertvolle Zeit widmet.

Universität Genf, Laboratorium für organische Chemie.

103. Adolf Kaufmann und Paul Haensler: Zur Kenntnis der China-Ketone.

(Eingegangen am 27. März 1917.)

Gemeinsam mit Max Huber hat der eine von uns vor einiger Zeit⁶⁾ mitteilen können, daß vermittels sehr glatt verlaufender Reaktionen eine Rückverwandlung des Cinchotins über das Brom-cinchotinic und Cinchotinon in **Cinchotin** und das raumisomere **Cinchotidin** möglich ist⁷⁾.

¹⁾ B. 45, 3090 [1912] D. R.-P. Nr. 276656; s. auch B. 46, 57 [1913].
D. R.-P. 268931.

²⁾ B. 46, 1026 [1913]. ³⁾ B. 46, 1832/33 [1913].

⁴⁾ B. 46, 1833/34 [1913]. D. R.-P. 268931.

⁵⁾ B. 46, 1835/37 [1913]. D. R.-P. 283512.

⁶⁾ B. 46, 2913 [1913]. ⁷⁾ Zur Nomenklatur s. B. 49, 2303 [1916].