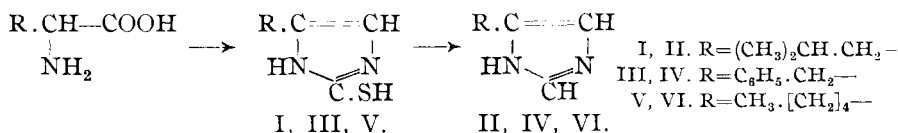


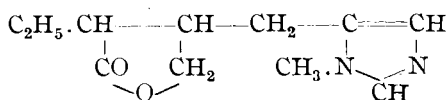
31. Shiro Akabori und Shinji Numano: Synthese von Imidazol-Derivaten aus α -Amino-säuren, II. Mitteil.: Synthese einiger neuer Imidazol-Derivate und zur Kenntnis der Konstitution des Pilocarpins.

[Aus d. Chem. Institut d. Kaiserl. Universität Sendai, Japan.]
(Eingegangen am 3. Dezember 1932.)

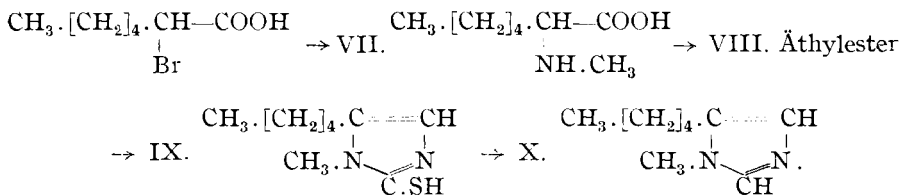
In der voranstehenden Mitteilung hat Akabori gezeigt, daß einige bekannte Imidazol-Derivate aus α -Amino-säuren leicht auf synthetischem Wege dargestellt werden können. Aus natürlichen und synthetisch erhaltenen α -Amino-säuren konnten wir die folgenden neuen Imidazol-Derivate gewinnen: Aus Leucin über das 2-Mercapto-4-isobutyl-imidazol (I) das 4-Isobutyl-imidazol (II), aus Phenyl-alanin über das 2-Mercapto-4-benzyl-imidazol (III) das 4-Benzyl-imidazol (IV) und aus α -Amino-*n*-heptylsäure über das 2-Mercapto-4-*n*-amyl-imidazol (V) das 4-*n*-Amyl-imidazol (VI):



Die Verbindungen I–VI sind noch nicht in der Literatur beschrieben, aber von Jowett¹⁾ wird angegeben, daß er ein *N*-Methyl-Derivat von VI, das 3-Methyl-4-*n*-amyl-imidazol, als Abbauprodukt von Iso-pilocarpin gewonnen habe. Pilocarpin und Iso-pilocarpin werden als diastereomer angesehen, und als ihre Strukturformel ist jetzt folgende, von Pinner und Schwarz²⁾, sowie von Jowett³⁾ aufgestellte anerkannt:



Wenn dem von Jowett erhaltenen 3-Methyl-4-amyl-imidazol (X) die richtige Konstitution zugesprochen worden ist, so stellt diese Verbindung ein Abbauprodukt mit dem vollständigen Skelett des Pilocarpins (oder Iso-pilocarpins) dar. Der synthetische Beweis der angenommenen Struktur der Verbindung (X) mußte deshalb gleichzeitig für die obige Formel des Pilocarpins einen endgültigen Nachweis liefern. Wir gingen von der α -Brom-*n*-heptylsäure aus, die ich auf folgendem synthetischem Wege in Verbindung X umwandeln konnte:



¹⁾ Journ. chem. Soc. London **83**, 447 [1904].

²⁾ B. **35**, 2441 [1902].

³⁾ Journ. chem. Soc. London **83**, 438 [1904].

Das hierbei erhaltene Methyl-amyl-imidazol (X) hat den Sdp. 152—154.5⁰/13 mm, der etwas niedriger liegt als der von Jowett angegebene (150—160⁰/10 mm). Die Schmp. des Pikrats bzw. Chloroplatinats bestimmte ich zu 130—130.5⁰ bzw. 212—213⁰, während Jowett 134⁰ bzw. 198⁰ gefunden hat. Da es schwierig ist, nur nach der Beschreibung von Jowett festzustellen, ob das von ihm durch Zersetzung von Pilocarpin erhaltene Produkt mit dem 3-Methyl-4-*n*-amyl-imidazol wirklich identisch ist, habe ich Pilocarpin auf die Jowettsche Weise⁴⁾ zersetzt und nur den Teil, der einen dem synthetischen Präparat nahen Siedepunkt hat, in bezug auf die Eigenschaften verglichen:

	Synthetisches Präparat:	Abbauprodukt des Pilocarpins:	Ge- mische:
Sdp.	152—154.5 ⁰ , 13 mm	152—157 ⁰ , 12 mm	—
<i>d</i>	0.9411	0.9885	—
<i>n</i>	1.48389	1.52024	—
Schmp. des Pikrats ...	130—130.5 ⁰	125.5—128 ⁰	126.5—129 ⁰
Schmp. des Chloroplati- nats	212—213 ⁰	196—197 ⁰	198—199 ⁰
Gef. C	69.91	68.98	—
Gef. H	10.56	9.01	—

Die Analysenwerte des Pikrats und Chloroplatinats aus dem Abbauprodukt liegen denen des Methyl-amyl-imidazols (C₉H₁₄N₂) näher als denen des Methyl-amyl-imidazols (C₉H₁₆N₂), wie Jowett schon gezeigt hat. Wegen der geringen, mir zur Verfügung stehenden Mengen konnte ich zwar nicht genügend gereinigte Substanzen miteinander vergleichen, aber immerhin ähnliche Eigenschaften bei dem synthetischen Präparat und dem Pilocarpin-Abbauprodukt feststellen, wenn auch mehr oder weniger erhebliche Unterschiede bemerkbar sind. Beide Stoffe können wohl dasselbe sein, nur ist der letztere unreiner.

Beschreibung der Versuche.

2-Mercapto-4-isobutyl-imidazol (I).

20 g Leucin werden in 100 ccm absol. Alkohol suspendiert und 20 g trockner Chlorwasserstoff eingeleitet; dann wird auf dem Wasserbade 1/2 Stde. gekocht, nach Zugabe von 25 ccm Benzol unlösliche Substanz abfiltriert, durch eine Kältemischung auf gegen —10⁰ abgekühlt und mit 560 g 2.5-proz. Natrium-amalgam und der zur Neutralisation erforderlichen Menge von 5-*n*. Salzsäure reduziert. Die Reaktionsflüssigkeit wird vom Quecksilber getrennt, unter vermindertem Druck zum Sirup konzentriert, mit 250 ccm Alkohol vermischt, ausgeschiedenes Kochsalz abfiltriert, wiederum unter vermindertem Druck der Alkohol abdestilliert, der Rückstand in 150 ccm Wasser gelöst und eine Lösung von 45 g Kaliumrhodanid in der gleichen Menge Wasser hinzugefügt. Wird das Ganze auf dem Wasserbade 1 Stde. erhitzt und wieder abgekühlt, so scheiden sich hellgelbe Krystalle aus. Ausbeute 4 g = 16.8 % d. Th. Durch Umlösen aus Wasser und Toluol gewinnt man farblose Krystalle vom Schmp. 183—184⁰.

2.205 mg Sbst.: 10.241 mg CO₂, 3.618 mg H₂O. — 0.0674 g Sbst.: 0.1037 g BaSO₄.
C₇H₁₂N₂S. Ber. C 53.78, H 7.75, S 20.53. Gef. C 53.66, H 7.78, S 21.13.

⁴⁾ Journ. chem. Soc. London 83, 442 [1904].

4-Isobutyl-imidazol (II): 2.5 g 2-Mercapto-4-isobutyl-imidazol (I) werden in einer Mischung von 30 ccm Alkohol und 10 ccm Wasser gelöst und unter Rühren 55 ccm 3-proz. Wasserstoffsuperoxyd langsam eingetropfelt. Während des Zutropfens scheidet sich ein Niederschlag aus, der sich aber wieder löst. Dieser Niederschlag kann 4-Isobutyl-imidazol-2-sulfonsäure sein. Die Reaktionsflüssigkeit wird unter vermindertem Druck destilliert, der Alkohol vertreiben, die Lösung mit ein wenig Kohle entfärbt und das Filtrat nach Zusatz von 50-proz. Kaliumhydroxyd mit Äther 4-mal ausgezogen. Wird nach dem Trocknen mit Natriumsulfat der Äther abdestilliert, so bleibt eine ölige Substanz zurück, die beim Stehen zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Ausbeute 1.8 g. Bei der Destillation unter vermindertem Druck werden 1.1 g gewonnen. Sdp.₆ 143–144.5°. Aus Petroläther seiden-artig glänzende Täfelchen, Schmp. 72–73°.

4.120 mg Sbst.: 10.282 mg CO₂, 3.691 mg H₂O.

C₇H₁₂N₂. Ber. C 67.98, H 9.75. Gef. C 68.06, H 10.03.

2-Mercapto-4-benzyl-imidazol (III).

19.3 g Phenyl-alanin-äthylester werden in einem Gemisch von 50 ccm 95-proz. Alkohol und 50 ccm 2-n. Salzsäure gelöst und mit 300 g 2.3-proz. Natrium-amalgam und 60 ccm 5-n. Salzsäure in der üblichen Weise reduziert. Nach Zusatz von 15.2 g Ammoniumrhodanid wird dann auf dem Wasserbade 2 Stdn. erwärmt und hiernach abgekühlt, wobei sich 3.7 g Blättchen ausscheiden. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol gewinnt man schöne Krystalle vom Schmp. 221–222°.

4.856 mg Sbst.: 11.315 mg CO₂, 2.217 mg H₂O. — 5.591 mg Sbst.: 6.988 mg BaSO₄, C₁₀H₁₀N₂S. Ber. C 63.10, H 5.09, S 17.23. Gef. C 63.57, H 4.90, S 17.13.

4-Benzyl-imidazol (IV): 1.9 g 2-Mercapto-4-benzyl-imidazol werden in 40 ccm 50-proz. Alkohol unter gelindem Erwärmen gelöst und bei 20–30° unter Rühren 36 ccm 3-proz. Wasserstoffsuperoxyd-Lösung tropfenweise hinzugefügt, wobei sich zuerst eine unlösliche, harzige Substanz ausscheidet. Durch geringes Erwärmen wird der größte Teil dieser Substanz wieder gelöst. Nach beendetem Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd wird bei 50–60° ungefähr 1 Side. durchgerührt. Die Lösung riecht dann stark nach Phenyl-acetaldehyd. Sie wird mit einer kleinen Menge aktiver Kohle gekocht, filtriert, mit 30 ccm 50-proz. Kaliumhydroxyd versetzt und mit Äther mehrmals ausgezogen. Wird die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und dann der Äther abdestilliert, so bleiben 1.2 g ölige Substanz zurück. Beim Destillieren unter stark vermindertem Druck erhält man 0.8 g vom Sdp.₀₋₁₂₋₀₋₁₅ 145–148°. Beim Stehen erstarrt das Destillat zu einer krystallinischen Masse, beim Umlösen aus 50-proz. Methylalkohol bilden sich farblose Täfelchen vom Schmp. 84–85°.

4.434 mg Sbst.: 12.402 mg CO₂, 2.578 mg H₂O. — 3.841 mg Sbst.: 0.572 ccm N (18.0°, 760.2 mm).

C₁₀H₁₀N₂. Ber. C 75.90, H 6.37, N 17.72. Gef. C 76.28, H 6.51, N 17.42.

α -Amino-*n*-heptylsäure.

Diese Amino-säure ist schon von Helms⁵⁾, sowie von Abderhalden und Glaubach⁶⁾ dargestellt worden; wir haben sie durch Erhitzen von

⁵⁾ B. 8, 1167 [1875].

⁶⁾ C. 1923, I 773.

α -Brom-heptylsäure mit gesättigtem wäßrigem Ammoniak gewonnen. Aus Eisessig erhält man sie in glänzenden Krystallen, die bei 291—292° schmelzen.

α -Amino-heptylsäure-äthylester: 14.5 g der Säure werden mit 290 ccm 5% Chlorwasserstoff enthaltenem absol. Alkohol 4 Std. auf dem Wasserbade gekocht; nach Zugabe von 40 ccm Benzol wird dann destilliert, unter vermindertem Druck zum Sirup konzentriert, in kaltem Wasser gelöst, unter Eiskühlung mit einer konz. Kaliumcarbonat-Lösung versetzt und mehrmals ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der zurückbleibende ölige Ester unter vermindertem Druck destilliert; Sdp.₅ 82—85°.

$C_9H_{19}O_2N$. Ber. N 8.09. Gef. N 8.21.

2-Mercapto-4-*n*-amyl-imidazol.

8.7 g α -Amino-heptylsäure-äthylester werden in einer Mischung von 20 ccm Alkohol und 62 ccm 1-*n*. Salzsäure gelöst, bis gegen —10° abgekühlt und mit 2.3-proz. Amalgam in der üblichen Weise reduziert. Die Reaktionsflüssigkeit wird vom Quecksilber getrennt, unter vermindertem Druck konzentriert und 1 Stde. mit einer Lösung von 8 g Ammoniumrhodanid in möglichst wenig Wasser erwärmt; dabei teilt sich die Lösung in zwei Schichten. Wird sie mit ein wenig Wasser einheitlich gemacht und dann stehen gelassen, so scheidet sich eine krystallinische Substanz aus: 3.8 g vom Schmp. 105—112°. Beim Umlösen erst aus Benzol und dann aus verd. Alkohol bilden sich weiße Nadeln; Schmp. 114—115.5°.

5.263 mg Sbst.: 10.888 mg CO₂, 3.863 mg H₂O. — 0.0794 g Sbst.: 0.1096 g BaSO₄.
 $C_8H_{14}N_2S$. Ber. C 56.40, H 8.29, S 18.81. Gef. C 56.71, H 8.26, S 18.96.

Beim Hinzufügen von überschüssigem Kaliumcarbonat zu der Mutterlauge des Mercapto-amyl-imidazols fallen 4 g einer öligen Substanz aus, die unveränderter α -Amino-heptylsäure-äthylester ist.

4-*n*-Amyl-imidazol: 2.5 g 2-Mercapto-4-*n*-amyl-imidazol werden in 30 ccm Alkohol gelöst und unter Rühren 50 ccm 3-proz. Wasserstoff-superoxyd eingetröpfelt. Die Temperatur wird dabei auf 5—10° gehalten. Während des Zutropfens scheidet sich eine unlösliche krystallinische Substanz aus, die sich aber sofort löst, wenn etwas erwärmt wird. Nachdem der Niederschlag völlig gelöst ist, wird die Lösung unter vermindertem Druck auf ungefähr 30 ccm konzentriert und dann eine konz. Lösung von Kaliumcarbonat hinzugefügt, wobei sich öliges Amyl-imidazol ausscheidet. Es wird mit Äther mehrmals ausgezogen, die ätherische Lösung mit wasser-freiem Kaliumcarbonat getrocknet, dann der Äther abdestilliert und der Rückstand der Vakuum-Destillation unterworfen. Die Fraktion vom Sdp.₁₅ 180—185° beträgt 1.1 g. Beim Stehen erstarrt das Ganze zu einer krystallinischen Masse; da das Umkrystallisieren schwierig ist, reinigt man wiederum durch Destillation: Sdp.₁₆ 188—188.5°, Schmp. 44—46°.

5.397 mg Sbst.: 13.744 mg CO₂, 4.839 mg H₂O. — 5.155 mg Sbst.: 13.093 mg CO₂, 4.750 mg H₂O. — 3.405 mg Sbst.: 0.584 ccm N (17.5°, 752.1 mm).

$C_8H_{14}N_2$. Ber. C 69.49, H 10.22, N 20.30.
Gef. „ 69.46, 69.27, „ 10.03, 10.30, „ 19.98.

α -Methylamino-heptylsäure (VII).

Diese Amino-säure ist in der Literatur noch nicht beschrieben. 40 g α -Brom-heptylsäure und 80 g wäßrige 33-proz. Methylamin-Lösung

werden unter Eiskühlung vermischt, 2 Stdn. in einem Druckkessel auf 100–120° erhitzt, nach dem Erkalten mit 100 ccm Wasser verdünnt, mit ein wenig aktiver Kohle entfärbt, auf dem Wasserbade konzentriert, bis sich Krystalle auszuscheiden beginnen, abgekühlt und filtriert. Die Menge der Krystalle beträgt 16 g; durch Konzentrieren der Mutterlauge erhält man weitere 3 g. Aus Eisessig erhält man seiden-artig glänzende Täfelchen; Schmp. 260–262° (in der zugeschmolzenen Capillare).

6.15 mg Sbst.: 0.449 ccm N (13°, 760 mm). — $C_8H_{17}O_2N$. Ber. N 8.80. Gef. N 8.71.

α -Methylamino-heptylsäure-äthylester: In derselben Weise wie der α -Amino-heptylsäure-äthylester dargestellt; Sdp.₅ 80–82°.

$C_{10}H_{21}O_2N$. Ber. N 7.48. Gef. N 7.39.

2-Mercapto-3-methyl-4-*n*-amyl-imidazol (IX).

17.3 g des Esters werden in 50 ccm 2-*n*. Salzsäure gelöst und 20 ccm Alkohol hinzugefügt; durch eine Kältemischung wird auf unterhalb –10° abgekühlt und durch 40 g 2.3-proz. Natrium-amalgam und 80 ccm 5-*n*. Salzsäure in der üblichen Weise reduziert. Wird die Reaktionsflüssigkeit filtriert, unter vermindertem Druck konzentriert, 15.2 g Ammoniumrhodanid zugegeben und etwas erwärmt, so scheidet sich eine rote, ölige Substanz aus. Nach ½-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade gibt man 200 ccm Wasser hinzu, wobei eine ölige Substanz in Lösung geht und eine krystallinische Verbindung (IX) zurückbleibt. Nach dem Erkalten wird filtriert; Ausbeute 2.6 g. Beim Umlösen aus verd. Alkohol, dann aus Benzol bilden sich farblose Nadeln vom Schmp. 143–144°.

3.895 mg Sbst.: 0.518 ccm N (8.5°, 758.8 mm). — 0.0729 g Sbst.: 0.0932 g BaSO₄. $C_8H_{16}N_2S$. Ber. N 15.21, S 17.41. Gef. N 15.77, S 17.55.

3-Methyl-4-*n*-amyl-imidazol (X): 1.8 g 2-Mercapto-4-*n*-amyl-imidazol werden in einem Gemisch von 15 ccm Wasser und 50 ccm 95-proz. Alkohol unter geringem Erwärmen gelöst und unter Rühren mit 40 ccm 3-proz. Wasserstoffsperoxyd in derselben Weise wie Verbindung (V) oxydiert. Wird die Reaktionsflüssigkeit unter vermindertem Druck konzentriert und 50-proz. Kaliumcarbonat hinzugefügt, so scheidet sich eine ölige Substanz aus; wird diese mit Äther 3-mal ausgezogen, die ätherische Lösung mit wasser-freiem Kaliumcarbonat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert, so bleiben 1.3 g ölicher Substanz zurück. Bei 3-maliger Oxydation werden 3.6 g rohes Methyl-amyl-imidazol gewonnen, das unter vermindertem Druck destilliert wird: Sdp.₁₃ 152–152.5°; $d_4^{25} = 0.9411$; $n_D^{25} = 1.48289$.

2.897 mg Sbst.: 7.426 mg CO₂, 2.735 mg H₂O. — 3.463 mg Sbst.: 0.526 ccm N (8.6°, 759.4 mm).

$C_9H_{16}N_2$. Ber. C 70.98, H 10.60, N 18.41. Gef. C 69.91, H 10.56, N 18.40.

Pikrat: Gelbe, längliche Blättchen aus Benzol; Schmp. 130–130.5°; der nicht mehr steigt, auch wenn man wiederholt umkrystallisiert.

$C_9H_{16}N_2, C_6H_3O_7N_3$. Ber. N 18.37. Gef. N 18.60.

Natronkalk-Destillation des Pilocarpins.

40 g Pilocarpin-Hydrochlorid werden mit 160 g Natronkalk und 160 g Calciumhydroxyd gut gemischt und in einer eisernen Röhre auf dem Verbrennungs-Ofen unter Einleiten von Wasserstoff langsam erhitzt, bis nach

$\frac{1}{2}$ Stde. der untere Teil der Röhre dunkelrot geworden ist. Das Destillat wird in 1-n. Salzsäure absorbiert. Das Erhitzen dauert so lange, bis die Gasentwicklung beim Aufheben des Wasserstoff-Einleitens kaum noch bemerkbar ist. Unlösliche ölige Substanz wird entfernt, mit Äther ausgeschüttelt, dann die wäßrige Schicht mit aktiver Kohle gekocht und filtriert. Wird zum Filtrat konz. Kalilauge hinzugefügt, so scheidet sich ein öliges, unangenehm nach Pyridin riechendes Produkt aus. Wird mehrfach ausgeäthert, die ätherische Lösung mit wasser-freiem Kaliumcarbonat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert, so bleiben 11 g dunkelbrauner, ölicher Substanz zurück, die unter 13 bzw. 12 mm Druck fraktioniert destilliert wird:

Fraktion	Sdp. ₁₃	Ausbeute
a	98—141°	3.8 g
b	141—163°	3.1 g
c	163—191°	3.0 g

Der Anteil b wird nochmals unter 12 mm Druck fraktioniert:

d	122—152°	1.0 g
e	152—157°	0.9 g
f	157—169°	0.8 g

Fraktion e, $d_4^{25} = 0.9885$, $n_D^{25} = 1.52024$, wurde analysiert: 4.019 mg Sbst.: 10.165 mg CO₂, 3.236 mg H₂O. — 3.157 mg Sbst.: 7.905 mg CO₂, 2.629 mg H₂O.

C₉H₁₆N₂. Ber. C 70.98, H 10.60. Gef. C 68.98, 68.29, H 9.01, 9.32.

Pikrat aus Fraktion e: 0.2 g wurden in wenig Alkohol gelöst und mit der Lösung von 0.4 g Pikrinsäure in 10 ccm heißem Wasser versetzt; es schied sich gelbes, öliges Pikrat aus, das bei langem Stehen krystallinisch erstarrte. Die aus 95-proz. Alkohol einmal umgelösten gelben Krystalle (0.1 g) wurden in ein wenig warmem Benzol gelöst und von einer unlöslichen Substanz (Schmp. 210—215°, vielleicht ein niedrigeres Imidazol-Derivat) abfiltriert. Beim Abkühlen der Benzol-Lösung schieden sich gelbe Blättchen (0.12 g) aus, die gegen 100° sinterten und bei 113—116° eine trübe Schmelze bildeten, die bei 125° durchsichtig wurde. Werden sie in ein wenig kaltem Methylalkohol gelöst, und wird das Filtrat von einer unlöslichen Substanz mit Wasser verdünnt, so scheiden sich gelbe Nadeln vom Schmp. 125—128° aus. Obwohl diese noch unrein erschienen, beendeten wir wegen zu geringen Materials die Reinigung und analysierten.

5.040 mg Sbst.: 8.954 mg CO₂, 2.068 mg H₂O. — 5.688 mg Sbst.: 10.056 mg CO₂, 2.471 mg H₂O. — 3.440 mg Sbst.: 0.523 ccm N (11.6°, 761.5 mm).

C₉H₁₆N₂, C₈H₃O₇N₃. Ber. C 47.22, H 5.03, N 18.37.

C₉H₁₄N₂, C₈H₃O₇N₃. Ber. C 47.47, H 4.52.

Gef. C 48.45, 48.22, H 4.59, 4.86, N 17.81.

Zum Vergleich analysierten wir auch ein Pikrat von synthetischem Methyl-amyloimidazol:

6.434 mg Sbst.: 11.135 mg CO₂, 2.769 mg H₂O.

C₉H₁₆N₂, C₈H₃O₇N₃. Ber. C 47.22, H 5.03. Gef. C 47.28, H 4.82.

Beim Vermischen des Pikrats vom Schmp. 125.5—128° mit dem Pikrat aus synthetischem Methyl-amyloimidazol ergaben sich als Schmp. 126.5—129°.

Chloroplatinat: 0.3 g Pikrat vom Schmp. 125—128° (als Abbauprodukt des Pilocarpins erhalten) werden durch 5-n. Salzsäure zersetzt; die ausgeschiedene Pikrinsäure wurde abfiltriert, das Filtrat durch Schütteln mit Äther vollständig von Pikrinsäure befreit und dann eine Platinchlorid-Lösung hinzugefügt, wobei sich braungelbe Schuppen ausschieden. Das 2-mal aus salzsäure-haltigem Alkohol umkrystallisierte Produkt schmolz bei 196—197° (unt. Aufschäumen). Nach Jowett liegt der Schmp. bei 198°, was mit unserem Resultat gut übereinstimmt.

Auch aus synthetischem Methyl-amyl-imidazol wurde das Chloroplatinat dargestellt und aus salzsäure-haltigem Alkohol umkrystallisiert. In bezug auf Krystallform und Farbe war das Produkt dem aus dem Abbauprodukt des Pilocarpins dargestellten ähnlich, jedoch lag sein Schmp. bei $212-213^{\circ}$ (unt. Aufschäumen); das Gemisch schmolz bei $198-199^{\circ}$, ebenfalls unt. Aufschäumen.

8.871 mg Sbst.: 10.106 mg CO_2 , 3.581 mg H_2O , 2.393 mg Pt.

$(\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2)_2, \text{H}_2\text{PtCl}_6$. Ber. C 30.24, H 4.80, Pt 27.33.

$(\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2)_2, \text{H}_2\text{PtCl}_6$. Ber. C 30.41, H 4.26, Pt 27.48.

Gef. C 31.00, H 4.26, Pt 26.93.

Zum Vergleich wurde auch noch das Chloroplatinat des synthetischen Präparats analysiert:

8.961 mg Sbst.: 9.813 mg CO_2 , 3.908 mg H_2O , 2.454 mg Pt.

Gef. C 30.02, H 4.91, Pt 27.52.

Wir wollten dann das als Chloroplatinat gereinigte Abbauprodukt des Pilocarpins wiederum in das Pikrat verwandeln, konnten dies aber wegen zu geringer Materialmenge nicht tun.

32. K. Bodendorf: Über Perzimtsäure.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 17. Dezember 1932.)

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über ungesättigte Peroxyde¹⁾ interessierte auch die Frage nach der Stabilität ungesättigter Persäuren. Bekanntlich reagieren Persäuren mit ungesättigten Verbindungen im allgemeinen unter Bildung von Äthylenoxyden — die Reaktion ist mehrfach zur analytischen Bestimmung von Doppelbindungen herangezogen worden; es ist aber früher gezeigt worden²⁾, daß Doppelbindungen, die mit einer Carbonylgruppe konjugiert sind, mit Perbenzoesäure kaum reagieren. Es war daher zu erwarten, daß α, β -ungesättigte Persäuren durchaus beständig sein würden. Diese Erwartung konnte am Beispiel der Perzimtsäure bestätigt werden, und es ist wohl anzunehmen, daß das gleiche auch für andere α, β -ungesättigte Persäuren gilt.

Die Perzimtsäure stellt eine gut krystallisierende Substanz dar, die mindestens ebenso stabil ist, wie Perbenzoesäure. Die Trennung von Zimtsäure läßt sich auf Grund der äußerst schwachen Acidität der Persäure mit Bicarbonat bewirken. In Benzol-Lösung ist sie einige Tage unverändert haltbar, selbst bei 50° beträgt die Zersetzung innerhalb von 24 Stdn. nur etwa 12%. Nach mehrtägigem Kochen der Lösung war neben kleinen Mengen verharzter Produkte nur Zimtsäure entstanden, Phenyl-glycidsäure und Phenyl-essigsäure konnten nicht nachgewiesen werden.

Darstellung der Perzimtsäure: Eine Lösung von 10 g Dicinnamoyl-peroxyd³⁾ in 250 ccm Chloroform wird bei 0° mit einer Lösung von 0.8 g Natrium in 20 ccm Alkohol versetzt. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. wird das Natriumsalz der Perzimtsäure in Wasser aufgenommen, die Lösung 2-mal mit Chloroform ausgeschüttelt, dann mit Schwefelsäure angesäuert und die Perzimtsäure mit Chloroform extrahiert. Die Chloroform-

¹⁾ Arch. Pharmaz., Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. **271**, 1 [1933].

²⁾ ebenda **268**, 491 [1930]; dort auch weitere Literatur.

³⁾ Wieland u. Rasuwajew, A. **480**, 157 [1930], u. zw. S. 165.