

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  $\text{CO}_2$ , 3.581 mg  $\text{H}_2\text{O}$ , 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  $\text{CO}_2$ , 3.908 mg  $\text{H}_2\text{O}$ , 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 Peroxyde<sup>1)</sup> 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 worden<sup>2)</sup>, daß Doppelbindungen, die mit einer Carbonylgruppe konjugiert sind, mit Perbenzoesäure kaum reagieren. Es war daher zu erwarten, daß  $\alpha, \beta$ -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  $\alpha, \beta$ -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  $50^{\circ}$  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-peroxyd<sup>3)</sup> in 250 ccm Chloroform wird bei  $0^{\circ}$  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-

<sup>1)</sup> Arch. Pharmaz., Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. **271**, 1 [1933].

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

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

Lösung wird zur Entfernung von Zimtsäure mit Natriumbicarbonat-Lösung ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Alle Operationen müssen unter guter Kühlung vorgenommen werden, man erhält dann eine Ausbeute von etwa 80 %. Zur weiteren Reinigung kann die Persäure in wenig Essigester gelöst und mit Petroläther gefällt werden; Schmp. 67–68° (unt. Zers.).

0.1800 g Sbst. gaben eine 21.1 ccm  $n_{10}^{\text{D}}$ -Thiosulfat entsprechende Menge Jod (ber. 21.0 ccm). Bei der Hydrierung mit Palladium-Tierkohle verbrauchten 0.6600 g Sbst. in 20 ccm Alkohol 176 ccm Wasserstoff (ber. für 2 Mol. 180 ccm); der Rückstand bestand aus reiner Hydrozimtsäure.

Eine Lösung von 2.332 g Perzimtsäure in 100 ccm Benzol wurde so lange unter Rückfluß gekocht, bis nur noch Spuren von Persäure vorhanden waren (Dauer etwa 3 Tage). 80 ccm der Lösung hinterließen dann 1.58 g Rückstand als braun gefärbte Krystallmasse, die schwach nach Phenyl-essigsäure roch; Schmp. 102 – 122°, Misch-Schmp. mit Zimtsäure 123–129°, mit Phenyl-essigsäure 60–93°. Beim Umkrystallisieren konnte neben kleinen Mengen harziger Produkte nur Zimtsäure erhalten werden.

### 33. Werner Kuhn: Einfachste Grundlagen und Gesetze der optischen Drehung.

(Vortrag vor der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte in Mainz am 29. September 1932; eingegangen am 19. Dezember 1932.)

Schon seit Pasteur ist es bekannt, daß das optische Drehungsvermögen bei solchen Verbindungen auftritt, deren Struktur so unsymmetrisch ist, daß ein herausgegriffenes Molekül sich durch Drehungen und Translationen mit seinem Spiegelbild nicht zur Deckung bringen läßt. Eine besondere Klasse von solchen Verbindungen sind die Verbindungen mit asymmetrischem Kohlenstoffatom, also solche Verbindungen, bei denen das zentrale Kohlenstoffatom mit 4 verschiedenen Substituenten verknüpft ist, welche sich an den Ecken eines regulären oder verzerrten Tetraeders befinden (Fig. 1). Aber auch Verbindungen wie die Spirane (Fig. 2) und anorganische

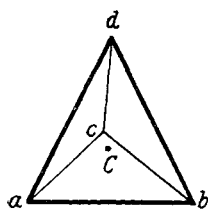


Fig. 1 a.

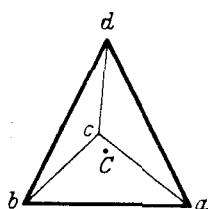


Fig. 1 b.

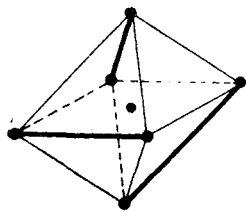


Fig. 3 a.

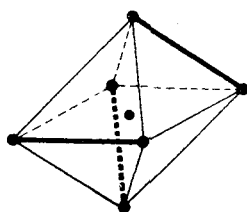


Fig. 3 b.

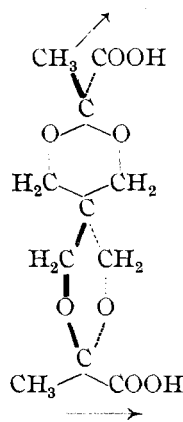


Fig. 2.