

zeigte nach einmaligem Umkrystallisieren aus Essigester-Ligroin den Smp. 157—158° und gab mit einem Vergleichspräparat keine Depression.

4,769 mg Subst. gaben 7,190 mg CO₂ und 1,990 mg H₂O

C₆H₈O₆(176) Ber. C 40,9 H 4,5%

Gef. „ 41,1 „ 4,7%

In fast gleicher Ausbeute, aber mit niedrigerem Schmelzpunkt erhielten wir die Aconitsäure in einem entsprechend durchgeführten Ansatz mit freier Shikimisäure¹⁾.

Bis-2,4-dinitrophenylhydrazon des Aconitsäure-methylester-dialdehyds.

Der bei dem Abbau des Shikimisäure-methylesters²⁾ mit zwei Mol Perjodsäure entstehende Dialdehyd kann aus der von Jodsäure und Silberion befreiten Lösung mit zwei Mol 2,4-Dinitrophenylhydrazin in salzsaurer Lösung gut als Bis-2,4-dinitrophenylhydrazon gefällt werden. Rohausbeute 75% der Theorie. Zur Reinigung in kaltem Pyridin gelöst, mit gleichen Teilen Essigester verdünnt und durch Zufügen von Alkohol krystallinisch ausgefällt. Smp. 169°.

5,240 mg Subst. gaben 8,500 mg CO₂ und 1,540 mg H₂O.

2,967 mg Subst. gaben 0,557 cm³ N₂ (25° und 758 mm)

2,551 mg Subst. gaben 1,160 mg AgJ(OCH₃ schwer verseifbar)

C₁₉H₁₆O₁₀N₈(516,2) Ber. C 44,1 H 3,1 N 21,7 CH₃O 6,0%

Gef. „ 44,25 „ 3,3 „ 21,5 „ 6,0%

Basel, Anstalt für Organische Chemie und Pharmazeutische Anstalt, und Berlin-Oranienburg.

152. Zur Konfiguration der Shikimisäure

(7. Mitteilung über Chinasäure und Derivate)

von Hermann O. L. Fischer und Gerda Dangschat.

(24. VIII. 35.)

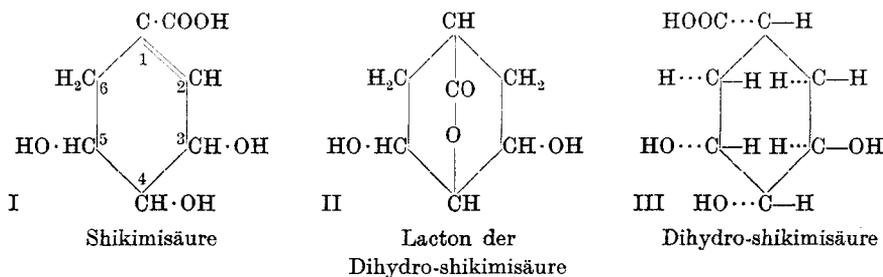
In der 5. und 6. Mitteilung³⁾ haben wir die Konstitution der Shikimisäure (I) als einer 3, 4, 5-Trioxycyclohexencarbonsäure durch ihren oxydativen Abbau mit Perjodsäure zu Aconitsäure und den analogen Abbau der Dihydroshikimisäure zu Tricarbaldehydsäure ermittelt.

¹⁾ Freie Chinasäure wie oben behandelt gibt 30% der theoretischen Ausbeute an gut krystallisierter Citronensäure vom Smp. 153°; desgleichen Chinasäure-amidaceton nach anschliessender saurer Aufspaltung.

²⁾ Die Dialdehydsäuren, die aus freier Shikimisäure sowie aus freier Chinasäure bei der Behandlung mit zwei Mol Perjodsäure entstehen, gaben nicht die erwarteten Bis-Nitrophenylhydrazon-carbonsäuren, sondern kondensierten sich mit den Hydrazinderivaten zu in Bicarbonat unlöslichen Verbindungen.

³⁾ Helv. **17**, 1200 (1934) und Helv. **18**, 1204 (1935).

Die Konfiguration der Dihydro-shikimisäure konnten wir auf Grund folgender Überlegungen festlegen: Die hydrierte Säure liefert ein Lacton (II), in dem das p-ständige Hydroxyl¹⁾ gesperrt sein muss, weil die Verbindung indifferent gegen Bleitetracetat ist. Das p-Hydroxyl muss natürlich zur Carboxylgruppe cis-ständig sein. Das Lacton ist symmetrisch gebaut, dreht aber, ebenso wie seine Diacetyl-Verbindung, stark nach links. Daraus schliessen wir, dass die beiden m-ständigen Hydroxyle auf verschiedenen Seiten der Ringebene stehen müssen. Das zum p-OH cis-ständige von beiden (5) kann in der Dihydro-shikimisäure bzw. ihrem Ester oder Amid sowie auch bei den Derivaten der Shikimisäure mit dem p-Hydroxyl durch die Isopropyliden-Gruppe zu einem Fünfring vereinigt werden. Damit steht die Konfiguration der Hydroxylgruppen in Bezug auf die Ringebene fest. (Formel III.)



In der Shikimisäure selbst muss die Konfiguration an den drei hydroxyltragenden Kohlenstoffatomen 3, 4 und 5 die gleiche sein, wie in der Dihydro-shikimisäure (III). Die Carboxylgruppe aber, die in der Dihydrosäure cis-ständig ist, wird in der natürlichen Säure durch die Doppelbindung abgedrängt und liegt, wie die Betrachtung des Raummodells zeigt, direkt in der Ringebene.

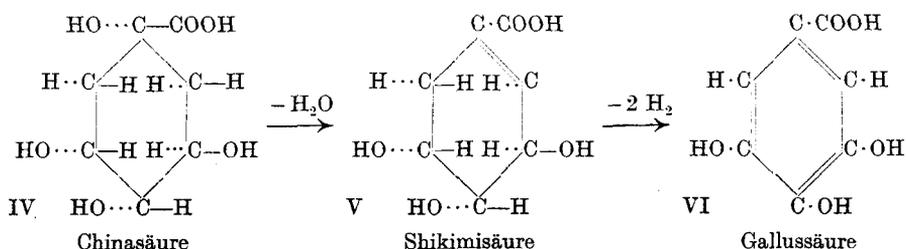
Die Lage der Doppelbindung konnten wir auf Grund des bis jetzt vorliegenden experimentellen Materials noch nicht entscheiden. Dass es überhaupt für die Konstitution der Shikimisäure einen Unterschied macht, ob man die Doppelbindung von 1 nach 2 oder von 1 nach 6 annimmt, liegt unseres Erachtens daran, dass die beiden meta-ständigen Hydroxyle auf verschiedenen Seiten der Ringebene stehen. (Vgl. unsere vorstehende Bemerkung über die optische Aktivität des sonst symmetrisch gebauten Dihydro-shikimisäure-lactons.)

Wir sind zur Zeit mit Versuchen beschäftigt, von deren Resultat wir eine Entscheidung dieser Frage erwarten.

Herrn Kollegen *Friedrich Richter*-Berlin, der so freundlich war, die theoretischen Zusammenhänge dieser und der vorstehenden Arbeit mit uns anhand eines Raummodells zu diskutieren, sagen wir für sein Interesse unseren verbindlichsten Dank.

¹⁾ Bei der verwandten Chinasäure (IV) liegen die Verhältnisse insofern anders, als sich hier ein m-Lacton bildet.

Als wichtigstes Resultat dieser und unserer früheren Arbeiten über Chinasäure und Shikimisäure erscheint uns der Beweis ihrer nahen Verwandtschaft miteinander und mit der Gallussäure. Es könnte danach im Pflanzenreich ein genetischer Zusammenhang zwischen den drei Säuren bestehen, worauf wir bereits früher mehrfach hingewiesen haben¹⁾. Die vorstehend besprochene Konfiguration der Shikimisäure verglichen mit der früher von uns bewiesenen Konfiguration der Chinasäure lässt es als durchaus möglich erscheinen, dass im Stoffwechsel der Pflanze Chinasäure (IV) durch Wasserverlust in Shikimisäure (V) und diese durch Dehydrierung in Gallussäure (VI) übergeht. Zum besseren Vergleich geben wir die Formeln der drei Säuren nebeneinander.



Experimentelles.

*Dihydro-shikimisäure*²⁾.

(3.4.5-Trioxo-hexahydro-benzoessäure).

10 g Shikimisäure werden in 150 cm³ 50-proz. Alkohol gelöst und in einer Schüttelente mit Palladium-Bariumsulfat als Katalysator hydriert, bis ein Mol Wasserstoff aufgenommen ist. Die Hydrierung erfolgt oft rasch, mitunter aber auch sehr langsam und bleibt bei der Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff stehen³⁾. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wird im Vakuum eingedampft, die als harte krystallinische Kruste zurückbleibende hydrierte Säure mit Alkohol verrieben und abgesaugt. Ausbeute 8,6 g, das sind 85% der Theorie. Nach Umkrystallisieren aus Eisessig Smp. 180° mit anschliessender Gasentwicklung. Zur Analyse kam ein aus Alkohol umkrystallisiertes Präparat.

4,588 mg Subst. gaben 8,020 mg CO₂ und 2,860 mg H₂O

C₇H₁₂O₅(176,1) Ber. C 47,7 H 6,9%
 Gef. „ 47,7 „ 7,0%

Ein mehrmals umkrystallisiertes Präparat zeigte

$$[\alpha]_{\text{D}}^{26} = \frac{-0,535 \times 5}{2 \times 0,0994} = -13,45^{\circ} \text{ (in Wasser).}$$

Ein anderes durch Aufspaltung des Lactons hergestelltes Präparat ergab

$$[\alpha]_{\text{D}}^{26} = \frac{-0,68 \times 5}{2 \times 0,1252} = -13,6^{\circ} \text{ (in Wasser),}$$

¹⁾ B. 65, 1014 (1932); Helv. 17, 1201 (1934).

²⁾ Vgl. *Eykman*, l. c. und *Sze Yee Chen*, Am. J. Pharm. 101, 550ff. (1929); C. 1930, I, 1163.

³⁾ Auch in Eisessig bleibt die Hydrierung bei der Aufnahme von 1 Mol H₂ stehen im Gegensatz zu der Hydrierung des Shikimisäure-esters in Eisessig. Vgl. Helv. 17, 1203 (1934).

und bei einer aus dem hydrierten Isopropyliden-shikimisäure-amid hergestellten Säure wurde gefunden

$$[\alpha]_D^{26} = \frac{-0,18 \times 5}{2 \times 0,0337} = -13,35^\circ \text{ (in Wasser).}$$

Die hydrierte Shikimisäure verbraucht zwei Mol HJO_4 in wässriger Lösung, aber drei Mol Bleitetracetat in Eisessiglösung:

25,7 mg verbrauchten 5,95 cm^3 0,1-n. HJO_4 . Ber. für 2 Mol: 5,84 cm^3 .

23,7 mg verbrauchten 7,72 cm^3 0,1-n. Eisessig-Bleitetracetat.

Ber. für 3 Mol: 8,08 cm^3 .

Beim Erhitzen der Dihydro-shikimisäure mit Essigsäure-anhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid¹⁾ entsteht das Anhydrid der Triacetyl-dihydro-shikimisäure, das aus Essigester-Ligroin in rhombischen Plättchen vom Smp. 171—173° krystallisiert.

4,590 mg Subst. gaben 8,980 mg CO_2 und 2,440 mg H_2O

$\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_{15}$ (586,3) Ber. C 53,2 H 5,85%

Gef. „ 53,4 „ 6,0%

Wird das Anhydrid in Aceton gelöst und mit Kaliumbicarbonatlösung geschüttelt, so wird es zur Triacetyl-dihydro-shikimisäure aufgespalten, die bei 0,3 mm und 200° Badtemperatur destilliert.

4,550 mg Subst. gaben 8,510 mg CO_2 und 2,480 mg H_2O

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (302,1) Ber. C 51,6 H 6,0%

Gef. „ 51,0 „ 6,1%

Aus Chloroform mit Ligroin krystallisiert die Säure und zeigt dann Smp. 78—80°. Sie gibt beim Erwärmen mit Thionylchlorid oder in Chloroformlösung mit Phosphorpentachlorid ein krystallisierendes Chlorid, aus dem mit Anilin ein in Nadelchen vom Smp. 145—147° krystallisierendes Anilid der Triacetyl-dihydro-shikimisäure hergestellt wurde.

5,164 mg Subst. gaben 11,425 mg CO_2 und 2,850 mg H_2O

3,223 mg Subst. gaben 0,115 cm^3 N_2 (26°, 750 mm)

$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_7\text{N}$ (377,2) Ber. C 60,45 H 6,15 N 3,7%

Gef. „ 60,3 „ 6,2 „ 4,0%

Dihydro-shikimisäure-lacton.

5 g Dihydro-shikimisäure werden im Bad von 190° erhitzt, bis die Schmelze keine Gasentwicklung mehr zeigt. Dann wird bei 0,2 mm unter Steigerung der Badtemperatur bis zu 220° ein farbloses glasig erstarrendes Öl destilliert. Das Lacton wird in heissem Methylalkohol gelöst, die methylalkoholische Lösung eingeengt und Essigester bis zur Trübung zugegeben. Nach kräftigem Anreiben und Kühlen in Kältemischung krystallisierten 2,1 g, das sind 47% der Theorie.

In gleicher Weise kann das Lacton durch ein- bis zweimalige Destillation des Methylesters der Dihydro-shikimisäure erhalten werden.

Zur Analyse wurde zweimal in der oben angegebenen Weise umkrystallisiert. Schmelzpunkt nach Sintern 146—147°.

4,881 mg Subst. gaben 9,520 mg CO_2 und 2,846 mg H_2O

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ (158,1) Ber. C 53,1 H 6,4%

Gef. „ 53,2 „ 6,5%

¹⁾ Vgl. *Erwig und Königs*, B. **22**, 1461 (1889), Darstellung der Tetracetyl-chinasäure.

Bei verschiedenen Präparaten wurde gefunden

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-9,44 \times 5}{2 \times 0,1626} = -145,2^\circ \text{ (in Wasser) und}$$

$$[\alpha]_D^{50} = \frac{-5,28 \times 5}{1 \times 0,1855} = -142,3^\circ \text{ (in Wasser).}$$

Das Lacton ist völlig indifferent gegen Eisessig-Bleitetraacetat¹⁾.

Diacetyl-dihydro-shikimisäure-lacton.

10 g Dihydro-shikimisäure werden mit der 20-fachen Menge Essigsäure-anhydrid zwei Stunden am Rückfluss erwärmt, das Essigsäure-anhydrid im Wasserstrahlvakuum abdestilliert und der krystallinische Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 11 g, das sind 80% der Theorie. Smp. 145—146°.

Das gleiche Diacetat erhält man aus dem Lacton durch Acetylieren mit Pyridin-Essigsäure-anhydrid.

4,892 mg Subst. gaben 9,790 mg CO₂ und 2,550 mg H₂O
0,2893 g verbrauchten bei der Acetylbestimmung nach *Freudenberg*
23,3 cm³ 0,1-n. NaOH

0,384 mg Subst. in 3,480 mg Campher gaben Δ 17,0°

0,200 mg Subst. in 2,210 mg Campher gaben Δ 14,6°

C₁₁H₁₄O₆ Ber. C 54,5 H 5,8 Acetyl 35,5% Mol.-Gew. 242,1

Gef. „ 54,6 „ 5,8 „ 34,6% „ 260; 248

Zwei verschiedene Präparate zeigten

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-10,13 \times 5}{2 \times 0,1831} = -138,1^\circ \text{ und}$$

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-5,18 \times 5}{1 \times 0,1872} = -138,3^\circ \text{ (in gewöhnlichem Chloroform).}$$

Aceton-shikimisäure.

Geringe Mengen der acetonierten Shikimisäure erhielt *Sze Yee Chen*²⁾ durch freiwillige Krystallisation einer Lösung von Shikimisäure in Aceton-Zinkchlorid. Er gibt den Smp. 186° an und schloss auf Grund einer Verseifungsbestimmung auf das der Aceton-shikimisäure zukommende Molekulargewicht. Wir geben im Folgenden eine reguläre Darstellungsmethode sowie die Analysenzahlen:

1 g Shikimisäure wird in 20 cm³ trockenem, 1% Chlorwasserstoff enthaltendem Aceton gelöst und die Lösung über Nacht bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Dann gibt man rasch Natriumbicarbonatlösung bis zu deutlich lackmusalkalischer Reaktion hinzu, dampft im Vakuum der Wasserstrahlpumpe ein und nimmt in Wasser auf. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure fällt die acetonierte Säure direkt krystallinisch aus. Sie wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Ausbeute 1,1 g, das sind fast 90% der Theorie.

Zur Analyse wurde aus Essigester-Ligroin umkrystallisiert. Smp. 184° unter Zersetzung.

4,724 mg Subst. gaben 9,715 mg CO₂ und 2,870 mg H₂O

C₁₀H₁₄O₅ (214,1) Ber. C 56,05 H 6,6%

Gef. „ 56,1 „ 6,8%

¹⁾ Das gleiche Verhalten zeigte das cyclische Urethan, das nach *Curtius* aus dem Hydrazid der Dihydro-shikimisäure entsteht. Vgl. *Helv.* 17, 1205 (1934).

²⁾ loc. cit.

Isopropyliden-shikimisäure-methylester.

10 g Shikimisäure-methylester werden mit 100 cm³ trockenem Aceton, das 1% Chlorwasserstoff gelöst enthält, in Lösung gebracht. Der Acetonierungsansatz bleibt über Nacht im Brutraum stehen und wird dann mit überschüssigem Bleicarbonat geschüttelt. Nach Abfiltrieren der Bleisalze wird im Vakuum das Aceton abdestilliert und anschliessend bei 0,3 mm und Badtemperatur 150° destilliert, wobei in 90% der theoretischen Ausbeute der acetonierte Ester als fast farbloses Öl übergeht. Mit gleicher Ausbeute fällt der acetonierte Ester an, wenn man mit Aceton und Kupfersulfat 5 Tage im Brutraum schüttelt, und in nur 70% der Theorie bei Acetonieren mit Aceton-Zinkchlorid, wobei das Zinkchlorid durch Fällen mit Chinolin¹⁾ entfernt wurde.

2,541 mg Subst. gaben 5,370 mg CO₂ und 1,610 mg H₂O
 3,462 mg Subst. gaben 3,480 mg AgJ
 C₁₁H₁₆O₅ (228,1) Ber. C 57,9 H 7,1 OCH₃ 13,6%
 Gef. „ 57,6 „ 7,1 „ 13,3%

Mit Toluolsulfochlorid-Pyridin entsteht der in Nadeln gut krystallisierende Toluolsulfo-isopropyliden-shikimisäure-methylester. Aus verdünntem Alkohol: Smp. 66—68°.

5,109 mg Subst. gaben 10,650 mg CO₂ und 2,710 mg H₂O
 10,720 mg Subst. gaben 6,590 mg BaSO₄
 C₁₃H₂₂O₇S (382,25) Ber. C 56,5 H 5,8 S 8,4%
 Gef. „ 56,85 „ 5,9 „ 8,3%

Durch Abspalten des Acetons mit Essigsäure entsteht daraus der Mono-toluolsulfo-shikimisäure-ester, der aus verdünntem Alkohol oder aus Essigester-Ligroin in prismatischen Nadelchen vom Smp. 137—138° krystallisiert und bei der Titration mit Eisessig-Bleitetracetat ein Mol verbraucht.

4,719 mg Subst. gaben 9,105 mg CO₂ und 2,290 mg H₂O
 4,901 mg Subst. gaben 3,290 mg BaSO₄
 22,7 mg Subst. verbrauchten 1,35 cm³ statt Ber. 1,33 cm³ 0,1-n. Eis-
 essig-Bleitetracetat.
 C₁₅H₁₈O₇S (342,2) Ber. C 52,6 H 5,3 S 9,4%
 Gef. „ 52,6 „ 5,4 „ 9,2%

Bei kalter Verseifung mit 0,1-n. NaOH in alkoholischer Lösung wird bei dem acetonierten Toluolsulfoester nur die Estergruppe verseift, während bei der entacetonierten Substanz auch die Toluolsulfogruppe abgespalten und zwei Mol NaOH verbraucht werden.

Mit Pyridin-Benzoylchlorid entsteht ein Benzoyl-isopropyliden-shikimisäure-methylester, der bei 0,1 mm und 180° Badtemperatur gut destilliert werden kann. Er gibt bei der katalytischen Hydrierung das gleiche Benzoat von Smp. 121°, das aus dem hydrierten Shikimisäure-ester durch Acetonierung und Ben-

¹⁾ Vgl. H. O. L. Fischer und E. Baer, Helv. 16, 536 (1933).

zoylierung erhalten wird¹⁾, und nach Abspaltung des Acetons den gut krystallisierenden Mono-benzoyl-shikimisäure-methylester vom Smp. 136°.

4,642 mg Subst. gaben 10,485 mg CO₂ und 2,300 mg H₂O
 C₁₅H₁₆O₆ (292,1) Ber. C 61,6 H 5,5%
 Gef. „ 61,6 „ 5,5%

Nach achttägigem Aufbewahren mit methylalkoholischem Ammoniak entsteht in guter Ausbeute das bei 150° schmelzende Isopropyliden-shikimisäure-amid, das bei Behandlung mit Aceton-Chlorwasserstoff keine weitere Acetonierung erfährt.

4,612 mg Subst. gaben 9,490 mg CO₂ und 2,920 mg H₂O
 2,848 mg Subst. gaben 0,164 cm³ N₂ (22°, 765 mm)
 C₁₀H₁₅O₄N (213,1) Ber. C 56,3 H 7,1 N 6,6%
 Gef. „ 56,1 „ 7,1 „ 6,7%

Bei der katalytischen Hydrierung nimmt das Amid ein Mol Wasserstoff auf. Das hydrierte Amid zeigte zwar Ansätze von Krystallisation, konnte jedoch nicht krystallisiert isoliert werden. Es gab aber mit Pyridin-Essigsäure-anhydrid ein gut krystallisierendes Monacetyl-isopropyliden-dihydro-shikimisäure-amid vom Smp. 125°.

4,963 mg Subst. gaben 10,180 mg CO₂ und 3,320 mg H₂O
 2,998 mg Subst. gaben 0,142 cm³ N₂ (23,5°, 763 mm)
 C₁₂H₁₉O₅N (257,2) Ber. C 56,0 H 7,4 N 5,45%
 Gef. „ 55,9 „ 7,5 „ 5,5%

Wird das hydrierte Isopropyliden-amid mit Pyridin-Benzoyl-chlorid behandelt, so entsteht das Monobenzoat des acetonierten Dihydro-shikimisäure-nitrils vom Smp. 168—169°.

4,648 mg Subst. gaben 11,535 mg CO₂ und 2,590 mg H₂O
 3,368 mg Subst. gaben 0,137 cm³ N₂ (22°, 763 mm)
 C₁₇H₁₉O₄N (301,2) Ber. C 67,7 H 6,4 N 4,6%
 Gef. „ 67,7 „ 6,2 „ 4,7%

Triacetyl-shikimisäure²⁾.

1 g Shikimisäure wird in einem Gemisch von je 5 cm³ trockenem Pyridin und dest. Essigsäure-anhydrid gelöst und 20 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wird im Vakuum eingeengt, der sirupöse Rückstand in Wasser und Chloroform aufgenommen, das Gemisch einige Stunden zur Zerstörung des Essigsäure-anhydrids geschüttelt, die Chloroformschicht abgetrennt, erst mit 2-n. Schwefelsäure, dann mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und die filtrierte Lösung im Vakuum eingedampft. Der ölige Rückstand wird einige Male in Alkohol aufgenommen und wieder abgedampft, um Essigsäure völlig zu vertreiben, und die Triacetyl-shikimisäure bei 0,1 mm und 200—210° Badtemperatur als farbloses, zähes Öl destilliert, das beim Erkalten glasig erstarrt, aber nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

4,535 mg Subst. gaben 8,560 mg CO₂ und 2,240 mg H₂O
 C₁₃H₁₆O₈ (300,1) Ber. C 52,0 H 5,4%
 Gef. „ 51,5 „ 5,5%

Die Triacetyl-shikimisäure — ebenso wie auch der in gleicher Weise leicht herzustellende triacetylierte Methylester — addiert in Eisessig und Chloroform kein Brom und wird von Bleitetraacetat nicht angegriffen. Schon bei Gegenwart von Essigsäure-anhydrid kann die Destillation nicht ohne Zersetzung durchgeführt werden: es wird Essigsäure abgespalten und bei 240—260° destillieren beträchtliche Mengen von Acetyl-

¹⁾ Fischer und Dangschal, loc. cit.

²⁾ Vgl. auch Eykman, loc. cit.

m-oxybenzoesäure, die im Destillat auskrystallisieren. Aus verdünntem Alkohol, Smp. 130°. Mischschmelzpunkt mit Acetyl-m-oxybenzoesäure gab keine Depression.

4,789 mg Subst. gaben 10,500 mg CO₂ und 1,960 mg H₂O

C₉H₈O₄ (180,1) Ber. C 60,0 H 4,5%

Gef. „ 59,8 „ 4,6%

Fast quantitativ¹⁾ erfolgt diese Zersetzung zur Acetyl-m-oxybenzoesäure, wenn bei der Destillation Spuren Chlorwasserstoff zugegen sind.

Basel, Anstalt für Organische Chemie und
Pharmazeutische Anstalt.

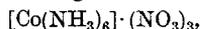
Berlin, Chemisches Institut der Universität.

153. Über das Verhalten von Metallammoniakaten in Deuteriumoxyd-haltigem Wasser

von H. Erlenmeyer und H. Lobeck.

(26. VIII. 35.)

In einer früheren Mitteilung mit *H. Gärtner*²⁾ hatten wir gezeigt, dass in der Komplexverbindung Hexamin-kobalti-nitrat,



beim Auflösen in Deuteriumoxyd-haltigem Wasser alle 18 Wasserstoffatome des Komplexes mit den Wasserstoff- bzw. Deuterium-Atomen des Lösungswassers austauschen. Dieses Ergebnis war nicht vor auszusehen, da man nach den vorliegenden Untersuchungen³⁾ annehmen muss, dass die Ammoniak-Gruppen in diesem Luteosalz homöopolar an Kobalt gebunden sind. Das Salz lässt sich aus konzentrierten starken Säuren umkrystallisieren und zeigt im *Raman*-Spektrum, im Gegensatz zu den weniger stabilen Kobaltkomplexen, dieser Kobalt-Stickstoff-Bindung entsprechende Linien. Man darf demnach vermuten, dass im Austauschversuch die Kobalt-Stickstoff-Bindungen erhalten bleiben, während die Stickstoff-Wasserstoff-Bindungen soweit gelockert sind, dass ein Austausch erfolgt.

Von *O. Bankowski*⁴⁾ erschien neuerdings eine Mitteilung „Über die gegenseitige Austauschbarkeit der Wasserstoffatome des Koordi-

¹⁾ Eine gleichfalls fast quantitative Aromatisierung führt von der Shikimisäure zur Benzoesäure, wenn man die Shikimisäure mit Ameisensäure erhitzt und dann im Hochvakuum bei 160–230° der Destillation resp. Sublimation unterwirft. Dagegen gelangt man in etwa 12% Ausbeute zum Ester der p-Oxybenzoesäure, wenn man Shikimisäure-methylester mit Kaliumbisulfat oder hochporösen Bleicherden (Frankonit oder Tonsil) im Hochvakuum erhitzt und anschliessend destilliert. Weder diese noch die obenstehende Aromatisierung der Shikimisäure bzw. ihrer Derivate lässt einen einwandfreien Schluss auf die Lage der Doppelbindung zu.

²⁾ Helv. 17, 1008 (1934).

³⁾ *W. Biltz*, Z. anorg. Ch. 164, 245 (1927).

⁴⁾ Sitz. Akad. Wiss. Wien, IIb. 143, 614 (1935).