

## 210. J. F. Eykman: Ueber die Shikimisäure.

(Eingegangen am 11. April.)

Vor mehreren Jahren<sup>1)</sup> habe ich in den Früchten des *Illicium religiosum*, Sieb (jap. Shikimi) ausser verschiedenen anderen Körpern auch eine nicht giftige neue Pflanzensäure, die Shikimisäure aufgefunden, die sich zu mehreren Procenten daraus abscheiden liess und welche ich auch in den ächten chinesischen Sternanisfrüchten nachweisen konnte<sup>2)</sup>.

Elementaranalysen, sowie Analysen des Kalk- und Silbersalzes im Verein mit kryoskopischen Moleculargewichtsbestimmungen<sup>3)</sup> hatten ausser der Formel  $C_7H_{10}O_5$  auch ihre Einbasicität ergeben und einzelne Versuche über ihr Verhalten bei der trockenen Destillation, wie in der Kalischmelze auf das Vorhandensein eines sechsgliedrigen Kohlenstoffrings hingewiesen, wonach die Säure, wegen ihres hohen Wasserstoffgehalts, wahrscheinlich zu den hydrirten Benzolderivaten zu zählen war.

Einen weiteren Einblick in die Constitution gestatteten die Versuche jedoch nicht und habe ich deshalb, soweit mir von der damals unter dankenswerther Mithilfe des Hrn. Oyama's in etwas grösserem Maassstabe dargestellten Säure noch Material zur Verfügung stand, dasselbe einer weiteren Untersuchung unterzogen.

Dieselbe bot bezüglich der Darstellung krystallinischer Derivate erhebliche Schwierigkeiten, zum Theil veranlasst durch ihre meistens grosse Neigung, stark übersättigte Lösungen zu bilden, andertheils aber durch die gleichzeitige Bildung unkrystallisirbarer Gemenge von Stereoisomeren und anderer Nebenproducte.

Insofern krystallisirte Derivate erhalten wurden, habe ich dieselben mit Rücksicht auf ihre optische Activität und der grossen Anzahl möglicher Isomeren auch thunlichst krystallographisch untersucht.

## Eigenschaften der Shikimisäure.

Die Säure bildet ein weisses, aus feinen Nadeln bestehendes, wasserfreies und luftbeständiges Krystallpulver vom Schmelzpunkte  $184^{\circ}$  und 1.599 spec. Gew. bei  $14^{\circ}$ . In Wasser zu ca. 18 pCt., in Weingeist zu circa 5 pCt. löslich, bildet sie damit leicht stark übersättigte, syrupdicke Lösungen. In absolutem Alkohol ist sie kaum, in absolutem Aether, Chloroform, Benzol nahezu völlig unlöslich.

---

1) Rec. d. trav. chim. d. Pays. Bas. 1885, 32.

2) Ebend. 1886, 299,

3) Zeitschr. für physikal. Chemie II, 12. 966.

Sie zersetzt leicht Carbonate, verbindet die Fällung mehrerer Metalloxyde durch Basen, reducirt weder ammoniakalische Silberlösung, noch alkalische Cuprilösung, dagegen momentan Kaliumpermanganat in mit Natriumcarbonat versetzter Lösung.

Für die elektrische Leitfähigkeit wurde gefunden bei 14.1<sup>0</sup>)

$$\mu_{\infty} = 303.$$

$v$	$\mu$	100 m	log C + 10
10.235	8.06	2.66	5.8514
.2	11.4	3.76	5.8559
.4	15.9	5.25	5.8516
.8	22.3	7.36	5.8538
.16	32.2	10.7	5.8937
.32	42.6	14.1	5.8492
.64	57.9	19.1	5.8379
.128	78.4	25.9	5.8395
.256	105.0	34.6	5.8443
.474	133.0	44.0	5.8336

woraus sich ergibt:

$$100 \text{ C.} = 0.0071.$$

Die Bestimmung der Neutralisationswärme ergab für eine Concentration von 25.752 g p. Liter mit Barytwasser den normalen Werth von 13.1 Cal.

Besonders charakterisirt sich die Säure durch ihr hohes Rotationsvermögen, wie nachstehende Tabelle für die Säure und ihr Ammoniaksalz ergibt <sup>2)</sup>. Für einzelne Lösungen wurden auch die Brechungsindices bestimmt (19<sup>0</sup>).

1)  $v$  = Volum in Liter, worin ein Grammolekel der Säure gelöst ist,  $\mu$  = gefundene Mol. Leitfähigkeit,  $\mu_{\infty}$  = Mol. Leitfähigkeit der völlig gespaltenen Säure; dieselbe wurde berechnet nach Ostwald (Zeitschr. f. physikal. Chem. I, 75) unter Anbringung der Temperaturcorrection nach der Kohlrausch'schen Formel (Ann. d. Phys. u. Chem. XXVI, 223),  $m = \frac{\mu}{\mu_{\infty}}$  Dissociationsgrad C = die nach der Ostwald'schen Verdünnungsformel  $\frac{m^2}{v(1-m)}$  berechnete Constante.

2)  $p$  = Gramm activer Substanz in 100 g,  $c$  = in 100 cm der Lösung,  $\alpha_D$  = beobachtete Drehungswinkel,  $[\alpha]_D$  = spec. Rotation. Obige, wie alle fernerhin mitzutheilenden Drehungswinkel beziehen sich auf eine Röhrenlänge von 225.5 m und auf Natriumlicht.

## Shikimisäure.

$p$	$c$	$d \frac{18^\circ - 19^\circ}{15^\circ}$	$\alpha_D$	$[\alpha]_D$	Ber. $-(181.3^\circ + 0.65^\circ c)$
32.123	36.26	1.129	$-167.1^\circ$	$-204.4^\circ$	$-205.0^\circ$
27.758	30.73	1.107	$-139.6^\circ$	$-201.5^\circ$	$-201.3^\circ$
20.231	21.71	1.073	$-95.7^\circ$	$-195.5^\circ$	$-195.4^\circ$
12.59	13.12	1.042	$-56.2^\circ$	$-190.0^\circ$	$-189.8^\circ$
10.815	11.19	1.035	$-47.4^\circ$	$-187.9^\circ$	$-188.3^\circ$
7.361	7.53	1.023	$-31.7^\circ$	$-186.7^\circ$	$-186.2^\circ$
5.821	5.93	1.019	$-24.7^\circ$	$-184.7^\circ$	$-185.2^\circ$
3.9824	4.03	1.012	$-16.7^\circ$	$-183.8^\circ$	$-183.9^\circ$

	$H_\alpha$	$D$	$H_\beta$	$H_\gamma$
$c = 36.26$	1.3897	1.3918	1.3971	1.4023
$c = 5.93$	1.3412	1.3430	1.3473	1.3509

## Ammonshikimat.

$p$	$c$	$d \frac{17^\circ}{15^\circ}$	$\alpha_D$	$[\alpha]_D$	Berechnet auf Shikimisäure	$n_d$
51.702	62.91	1.2167	—	—	—	1.4437
28.712	32.00	1.1145	$-136.9^\circ$	$-189.7^\circ$	$c=29.15-208.2^\circ$	1.3910
19.353	20.84	1.0770	—	—	—	1.3712
12.81	13.45	1.0497	—	—	—	1.3579
8.455	8.73	1.0326	—	—	—	1.3494
5.128	5.23	1.0195	$-20.3^\circ$	$-172.1^\circ$	$c=4.764-189^\circ$	1.3428

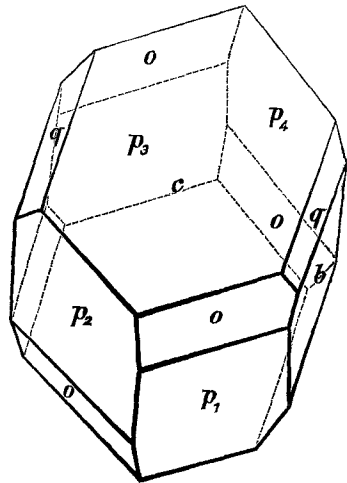
Die spec. Rotation der Säure ergibt sich also zu  $-(181.3^\circ + 65) = -246.3^\circ$  und die Molecularrotation zu  $-246.3 \times 1.74 = -429^\circ$ . Die Shikimisäure gehört somit zu den stärkst optisch activen Körpern. In Form ihres Ammoniaksalzes ist die Rotation noch etwas höher als in freiem Zustande. In beiden Fällen wächst sie mit der Concentration. Andere Basen, Alkalien und Erdalkalien üben ebenfalls nur einen geringen Einfluss auf die Drehung aus. Lösungen in Essigsäure und namentlich 50procentiger Schwefelsäure zeigen eine gesteigerte Rotation, dagegen scheint Tellurigesäure sie stark herabzudrücken, während Selenigesäure sie unverändert lässt. So zeigten z. B. mit diesen beiden letzteren Säuren versetzte Shikimisäurelösungen von gleicher Concentration folgende Drehungen.

	Tellurige Säure	Selenige Säure
Schwach alkalisch . . . . .	— 7.8°	— 14.2°
Nach dem Ansäuern mit Essigsäure —	8.8 <sub>0</sub>	— 14.1°
Nach dem Fällen mit H <sub>2</sub> S . . . . .	— 13.8°	— 13.9°

Von den normalen Salzen der Shikimisäure, welche, soweit sie untersucht wurden, sämmtlich in Wasser leicht löslich sind, konnten die der fixen Alkalien bis jetzt nicht krystallisirt erhalten werden; aus ihren wässrigen Lösungen werden sie, wie die der Erdalkalien und des Bleis durch Alkohol amorph gefällt. Das Ammoniaksalz dagegen krystallisirt sehr schön und lässt sich in über centimetergrossen Krystallen ziehen. Weil die Shikimisäure nicht in dazu geeigneten Krystallen vorlag, habe ich krystallographische Messungen am Ammoniaksalz vorgenommen, jedoch waren die Flächen, wegen der starken Löslichkeit des Salzes in Wasser, meistens mehr oder weniger corrodirt, so dass am Goniometer selten vollkommene Bilder erhalten wurden. Von einer grossen Anzahl Zonenmessungen an zahlreichen Krystallen seien daher nur diejenigen Winkel der besseren Individuen angeführt, welche ich zur Parameterberechnung benutzte.

Rhombisches Sphenoid.

Häufigst auftretende Formen:  
 das primäre Prisma:  $p = \{110\}$ ,  
 oft tafelförmig durch Vorwalten meistens der Basis  $c$ ; diese oft mit stark entwickelten Aetzfiguren, sehr häufig das Brachypinakoid,  $b = \{010\}$ , selten auch mit Makropinakoid. Bei den vollkommener ausgebildeten Krystallen finden sich die Pyramidenflächen  $o = \{111\}$ , welche nur hemidrisch auftreten und die Brachydomen  $q = \{021\}$ .



$$p_1 : p_4 = \begin{pmatrix} 100^\circ 55' \\ 100^\circ 39' \\ 100^\circ 46' \\ 100^\circ 56' \\ 100^\circ 44' \end{pmatrix} \quad q : b = \begin{pmatrix} 48^\circ 43' \\ 48^\circ 50' \\ 48^\circ 55' \\ 48^\circ 47' \\ 48^\circ 46' \\ 48^\circ 44' \end{pmatrix} \quad o : p = \begin{pmatrix} 19^\circ 50' \\ 19^\circ 49' \\ 19^\circ 55' \\ 20^\circ 12' \end{pmatrix}$$

Mittel      100° 48'      48° 48'      19° 54' (ber. 19° 55').

$$a : b : c = 0.827 : 1 : 1.759.$$

Spaltbarkeit parallel dem Brachypinakoïd.

Optische Axenebene: die Basis C  $\left\{ 001 \right\}$ .

Erste Mittellinie Axe a.

Doppelbrechung negativ.

Die Bestimmung der Brechungsindices in der Richtung der drei optischen Elasticitätsaxen geschah mittelst natürlicher oder geschliffener Prismen unter Aufklebung von Deckgläschen mittelst Canadabalsam ( $t = 14 - 15^\circ$ ).

$$(\alpha) H_\alpha = 1.4679 \quad D = 1.4699 \quad H_\beta \quad 1.4763$$

$$(\beta) H_\alpha = 1.5811 \quad D = 1.5865 \quad H_\beta \quad 1.5947$$

$$(\gamma) H_\alpha = 1.6459 \quad D = 1.6522 \quad H_\beta \quad 1.6681$$

Mittelst einer Platte parallel dem Brachypinakoïd wurde durch directe Messung des Axenwinkels für Natriumlicht gefunden.

$$\text{in Luft bei } 14^\circ \dots \dots \dots 2 E = 127^\circ 3'$$

$$\text{in Wasser von } 12^\circ 5', 84^\circ 13', \text{ oder ber. auf Luft} = 126^\circ 48'$$

$$\text{in Oel } (n_d = 1.4670) \quad 75^\circ 2', \quad \text{»} \quad \text{»} \quad \text{»} = 136^\circ 26'$$

$$\text{Mittel } 2 E_a = 126^\circ 49'$$

woraus sich ergibt

$$\sin(90 - V) = \frac{\sin E}{(\beta)_a} = \frac{\sin \frac{1}{2} 126^\circ 49'}{1.5865}$$

oder

$$2 V_a = 111^\circ 23',$$

während aus obigen Brechungsindices sich berechnet  $2V = 110^\circ 59' 20'$ , was somit eine genügende Uebereinstimmung ist.

Wird die Shikimisäure über ihren Schmelzpunkt erhitzt auf ca.  $230^\circ$ , so geht sie in einen harzigen, in Wasser und Aether nicht, leicht in Weingeist löslichen Körper über, der jedoch nicht weiter untersucht wurde. Es zeigte sich dabei aber, dass die Säure ziemlich hohe Temperaturen ertragen kann ohne ihre Rotation einzubüssen. Durch Auslaugung mit Wasser und Filtration wurde der Gehalt an Säure titrimetrisch bestimmt und zeigte die Lösung eine Rotation  $[\alpha]_D = -180^\circ$ , welche der der reinen Säure völlig entspricht. Wird das Kalk- oder Baryumshikimat auf ca.  $230^\circ$  erhitzt, so bilden sich Körper, die mit Eisenchlorid starke Blaufärbung erzeugen, welche durch Alkalien in roth übergeht (Brenzcatechin, Dioxybenzoësäure). Auch in der Kalischmelze bildet die Shikimisäure, indem der grössere Theil zu Kohlensäure verbrannt wird, Körper, welche obengenannte Reactionen zeigen und von Bleiacetat gefällt werden. Soweit qualitativ festgestellt werden konnte, bilden sich dabei wahrscheinlich neben Brenzcatechin und Protocatechusäure auch *p*- und *m*-Oxybenzoësäure. Eine genügende Trennung und sicherer Nachweis ihrer Identität gelang mir jedoch nicht und musste ich auf weitere Versuche verzichten, weil sie zu grosse Mengen Material in Anspruch nehmen würden.

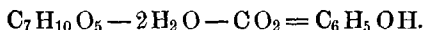
übrigens wegen möglicher Ortsumlagerung für die Erkenntniss der Constitution der Säure nur einen untergeordneten Werth besitzen. Jedenfalls beweisen sie, dass die Shikimisäure leicht in aromatische Körper übergeht.

Bei der trockenen Destillation des Kalksalzes wurde ein aus zwei Schichten bestehendes Destillat erhalten, wovon die obere, wässrige Brenzcatechinreactionen zeigte, die untere ölige, nach Aufnahme in Kali, Fällung der kalischen Lösung mit Säure bei der Destillation reines, in langen Nadeln krystallisirendes Phenol lieferte.

0.4563 g gaben beim Verbrennen 0.2655 g  $H_2O$  und 1.274 g  $CO_2$ .

	Versuch	Berechnet für $C_6H_6O$
C	76.2	76.6 pCt.
H	6.47	6.4 »

Die Bildung von Phenol erklärt sich durch blosse Abspaltung von Wasser und Kohlensäure



Bei der trockenen Destillation des Ammoniaksalzes bildete sich ein öliger Körper, der mit den üblichen allgemeinen Alkaloidreagentien starke Fällungen erzeugte. Mangel an Material ist Ursache, dass ich diesen Körper bis jetzt nicht weiter untersuchte.

#### Ester der Shikimisäure.

Wird die Shikimisäure mit Fettsäureanhydriden erhitzt bis Lösung erfolgt ist und weiter auf dem Wasserbade während ein paar Stunden erwärmt, so bilden sich die entsprechenden Triacidoxylsäuren. Zur Entfernung überschüssigen Anhydrids sowie gebildeter Fettsäure wurden dieselben in vacuo möglichst abdestillirt und zur weiteren Reinigung, die Rückstände in Benzol aufgenommen, durch Zusatz verdünnter Natronlauge bis zur Neutralisation der Benzollösung entzogen und schliesslich die durch Säurezusatz in Freiheit gesetzten Säuren durch Benzol ausgeschüttelt. Nach dem Waschen mit Wasser und Entfernen des Benzols durch Destillation wurden die acetyl-, propionyl- und butyrylirte Säure als schwach gelbliche, amorphe Substanzen erhalten. Die acetylirte Säure war in Wasser etwas löslich, die beiden anderen kaum. Auch in Weingeist zeigten sie mit dem Zuwachse des Moleculargewichts abnehmende Löslichkeit. In starkem Alkohol, Benzol, Aether und Chloroform lösten sie sich dagegen leicht auf.

Die Anzahl der aufgenommenen Acidoxyle wurde durch Titration vor und nach dem Verseifen ermittelt.

0.4550 g der acetylirten Säure, in verdünntem Weingeist gelöst, verlangten zur Neutralisation in der Kälte 7.5 ccm  $\frac{N}{4.905}$  Natronlauge und zum Verseifen durch mehrstündiges Erwärmen mit überschüssiger Natronlauge und Zurücktitriren mit Schwefelsäure noch 21.7, also im Ganzen 29.2 ccm (berechnet für Triacetylshikimisäure 7.34 resp. 22, im Ganzen 29.36 ccm).

0.4564 g der propionylirten Säure, in Weingeist gelöst, verlangten in der Kälte 6.8 ccm  $\frac{N}{5}$  Natronlauge und zum Verseifen noch 20.3, im Ganzen also 27.1 ccm (berechnet für Tripropionylshikimisäure 6.83 resp. 20.5, im Ganzen 27.33 ccm).

0.4583 g der isobutylirten Säure erforderten 9.3 resp. 27.7, im Ganzen 37 ccm  $\frac{N}{7.81}$  Barytwasser (berechnet für Triisobutylshikimisäure 9.33 resp. 28, im Ganzen 37.33 ccm).

Die Darstellung der acetylirten Säure wurde auch unter Anwendung eines Körnchens Zinkchlorid vorgenommen. Wie die Titration vor und nach dem Verseifen ergab, wurde auch hier dieselbe triacetylirte Säure erhalten. Bildung eines lactonartigen Körpers findet auch dabei nicht oder nur in sehr geringer Menge statt, weil die mit Natronlauge ausgeschüttelten Benzollösungen beim Verdunsten nur geringe Mengen eines amorphen Rückstandes hinterliessen.

Aus diesen Versuchen geht somit hervor, dass die, nach Abzug zweier Sauerstoffatome für die Carboxylgruppe übrigbleibenden drei Sauerstoffatome alle als Hydroxylgruppen vertreten sind. Hiermit ist auch im Einklang, dass die Säure, welche sich scharf titriren lässt und folglich wohl kein Phenolhydroxyl enthält, beim Erhitzen mit überschüssigem Alkali keine grössere Menge zur Neutralisation erfordert, als der als einbasische Säure aufgefassten Formel  $C_7H_{10}O_5$  entspricht.

Für die Rotation der acidoxylierten Säuren wurde in verschiedenen Lösungsmitteln gefunden:

#### Triacetylshikimisäure.

in absolutem Weingeist		in Benzol		in Chloroform	
c	[a] <sub>D</sub>	c	[a] <sub>D</sub>	c	[a] <sub>D</sub>
5.496	— 170°	7.255	— 191.1°	3.482	— 189.7°
3.482	— 169.6°	4.23	— 191.7°	4.222	— 189.2°
1.451	— 170.2°	2.392	— 192.1°		

#### Tripropionylshikimisäure.

in absolutem Weingeist		in Benzol	
c	[a] <sub>D</sub>	c	[a] <sub>D</sub>
7.361	— 159.1°	7.125	— 172.8°
3.68	— 159°	5.36	— 173.3°

#### Tributylshikimisäure.

in absolutem Weingeist		in Benzol	
c	[a] <sub>D</sub>	c	[a] <sub>D</sub>
9.814	— 146.1°	7.247	— 157.9°

In Vergleich mit der Rotation der Shikimisäure ergibt sich dann:

	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub>		[ $\alpha$ ] <sub>D</sub> berechnet auf Shikimisäure		Mol.-Rotation	
	in Wein- geist	in Benzol	in Wein- geist	in Benzol	in Wein- geist	in Benzol
Shikimisäure . . .	- (181.3 + 0.65 c)		- (181.3 + 0.65 c)		- (315.5 + 1.13 c)	
Triacetylolester . .	- 170°	- 192°	- 292°	- 331°	- 510°	- 576°
Tripropionylester	- 159°	- 173°	- 312°	- 340°	- 544°	- 592°
Tributyrylolester .	- 146°	- 158°	- 322°	- 349°	- 561°	- 607°

Wenn auch diese Zahlen keine absolute Genauigkeit beanspruchen dürfen, weil die Ester nur in amorphem Zustande erhalten wurden und das Trocknen bis zum constanten Gewicht bei nicht zu hoher Temperatur und während nicht zu langer Zeit fortgesetzt werden durfte, um eventueller Verminderung der optischen Activität durch die Wärme vorzubeugen, ferner kleinere Bestimmungsfehler leicht Differenzen von einzelnen Einheiten veranlassen können, so zeigen sie doch zur Genüge, dass die Rotationen der Säureester in Benzol allgemein höher sind als in Weingeist, dass ihre Rotation regelmässig abnimmt mit der Anzahl CH<sub>2</sub>-Gruppen der Säureradikalen, die auf Shikimisäure berechneten spec. Rotationen dagegen, sowie die Molecularrotationen regelmässig zunehmen und noch bedeutend höher sind als die der Shikimisäure selbst.

Ich habe auch Versuche angestellt um den Einfluss der Esterificirung der Carboxylgruppe auf die Rotation kennen zu lernen. Zur Darstellung dieser Ester hatte sich schon früher ergeben, dass die Bildung nicht durch Erhitzen der Säure mit dem Alkohol in befriedigender Weise zu Stande kommt. Beim Erhitzen während mehrerer Tage in geschlossenen Röhren auf 100° mit absolutem Weingeist konnte durch Titration vor und nach dem Versuch keine Aetherificirung constatirt werden. Beim Erhitzen während neun Stunden auf 200° zeigte sich die Säure erst zum grössten Theil umgewandelt, wobei aber noch fraglich ist, ob dieses durch Aetherification mit dem Aethylalkohol verursacht war. Wegen der hohen Temperatur konnte dieses Reactionproduct jedenfalls nicht für die Verfolgung der Rotation in obigem Sinne benutzt werden. Ich versuchte daher die Darstellung durch Erhitzen des Silbershikimats mit Alkyljodiden. Bei Wasserbadtemperatur fand in alkoholischer Lösung leicht Ausscheidung des Silberjodids statt und das Filtrat lieferte nach dem Verdunsten einen amorphen bitterschmeckenden Rückstand, der nach einiger Zeit Krystalli-



sation zeigte; die Masse reagirte jedoch ziemlich stark sauer, sodass entweder keine völlige Veresterung oder Rückbildung in Shikimisäure stattgefunden hatte. Ich wiederholte dann den Versuch unter Anwendung von absolutem Alkohol und bestimmte die Rotation direct mit der vom Jodsilber abfiltrirten Lösung. Ein Theil derselben wurde dann durch Erwärmen mit etwas überschüssiger Kalilauge zersetzt und nach dem schwachen Ansäuern ebenfalls polarisirt. Verschiedene Versuche gaben jedoch keine genügend übereinstimmenden Resultate, so dass die vollständige Aetherificirung nur sehr schwierig zu bewirken scheint. Auf Shikimisäure berechnet ergab die Rotation des Aethylesters eine Verminderung der Rotation von 15—25 pCt., wonach die Esterificirung der Carboxylgruppe einen entgegengesetzten Einfluss auszuüben scheint, als die der Hydroxylgruppen durch Säureradicale. Aehnliche Versuche habe ich dann auch mit den Triacetoxylsäuren vorgenommen. Dazu wurden Lösungen der Säuren in absolutem Alkohol, deren Rotation vorher bestimmt wurde mit soviel in absolutem Weingeist vertheiltem Silberoxyd allmählich vermischt, bis eine sehr geringe Menge Silberoxyd ungelöst blieb (die Silbersalze der acidoxydirten Säuren sind in absolutem Weingeist löslich), dann mit etwas überschüssigem Aethyljodid versetzt und nach völliger Abscheidung des Jodsilbers, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht, und Filtration polarisirt. Hierbei zeigte sich nun keine oder nur eine geringe Abnahme der Rotation; z. B. polarisirter Lösungen gleicher Concentration vor und nach dem Aetherificiren

Triacetylshikimisäure . . . . .	8° 30'
mit Aethyljodid ätherificirt . . .	8° 16'
» Amyljodid » . . . . .	8° 14'
Tributyrylshikimisäure . . . . .	9° 14'
mit Amyljodid ätherificirt . . . .	9° 3'.

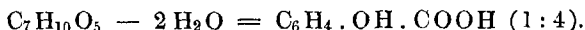
Auch hier ergab aber die Titration, dass nur theilweise Veresterung stattgefunden hatte.

#### Einwirkung von Halogenwasserstoffen.

Wird die Shikimisäure mit gewöhnlicher Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, so tritt theilweise Verkohlung ein und der Verdampfungsrückstand giebt an Aether ein sauer und zugleich intensiv süß schmeckendes Substanzgemisch ab, welches, in Wasser gelöst und mit kleineren Mengen Aether ausgeschüttelt, eine nach Verdampfung des Aethers grossentheils krystallinische Säure liefert, welche nach dem Reinigen durch Umkrystallisation aus Wasser und verdünntem Weingeist sich als *p*-Oxybenzoësäure erwies. Bei 100° verlor sie ihr Krystallwasser und schmolz dann bei 209° (uncorr.). Sie wurde als solche weiter identificirt durch Behandeln der alkoholischen Lösung

mit Salzsäure, wobei der *p*-Oxybenzoësäureäthylester, in langen Nadeln krystallisirt, vom Schmelzpunkt 114<sup>0</sup> gewonnen wurde. Beim Erhitzen der Säure mit Aethyljodid und alkoholischem Kali wurde ein flüssiger Ester erhalten, der nach dem Verseifen und Fällen mit Salzsäure eine in kochendem Wasser kaum lösliche Säure lieferte, welche aus Weingeist umkrystallisirt den Schmelzpunkt 195.5<sup>0</sup> (mit Anschütz'schem Therm.) der *p*-Aethoxybenzoësäure zeigte.

Die Bildung der *p*-Oxybenzoësäure erklärt sich durch blosse Abspaltung von 2 Mol. Wasser.



Der nicht krystallisirte Antheil des Reactionsproductes bestand, abgesehen von noch beigemischter *p*-Oxybenzoësäure, aus einer sehr geringen Menge durch Eisenchlorid und Barytwasser sich blau färbender Substanz, einer kleinen Menge eines in Chloroform leicht, in Wasser nicht löslichen öligen Körpers und einer in Wasser sehr leicht, durch Aether ausschüttelbaren intensiv süß schmeckenden, sauer reagirenden Substanz, welche von Eisenchlorid nicht gefärbt wurde u. s. w. Mit den verfügbaren Mengen gelang es mir jedoch nicht daraus einen reinen krystallisirten Körper zu erhalten.

Versuche, um mittelst Bromwasserstoff ein reines krystallisirtes Additionsproduct zu erhalten, ergaben keine besseren Resultate. Auch hier werden mehrere amorphe Körper gebildet, die sich nicht krystallinisch erhalten liessen. Es scheinen bei der Einwirkung von Halogenwasserstoffen nicht nur Halogenwasserstoff-Additionsproducte zu entstehen, aber immer auch zum Theil Wasser abgespalten zu werden, entweder unter Entstehung von Doppelbindungen oder Bildung von Aethersäuren durch gegenseitige Esterification zweier Molekeln der Shikimisäure.

#### Hydroshikimisäure.

Wird eine mit Salzsäure angesäuerte wässrige Shikimisäurelösung allmählich mit Natriumamalgam behandelt, so nimmt die Säure zwei Wasserstoffatome auf unter bedeutender Herabdrückung der Rotation. Eine Lösung von 10.3 g der Säure in 100 ccm (entsprechend einer Drehung von — 45<sup>0</sup>) besass nach beendeter Reduction eine Rotation von — 17.4<sup>0</sup>, die durch weitere Behandlung mit Natriumamalgam nicht mehr abnahm. Zur Abscheidung der Hydrosäure wurde die Flüssigkeit mit Natronlauge genau neutralisirt und nach Zusatz von etwas weniger als der mit der gebrauchten Shikimisäure äquivalenten Menge Salzsäure eingedampft. Durch Behandlung mit starkem Alkohol und etwas Aether wurde dann die Hauptmenge des Chlornatriums abgeschieden, das übrige Chlor durch Silberoxyd entfernt und die Säure mittelst einer weingeistigen Bleiacetatlösung gefällt. Das Bleisalz lieferte nach dem Zerlegen mit Schwefelwasserstoff eine amorphe, farb-

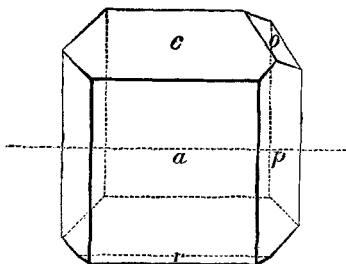
lose Säure, welche jedoch keine Krystallisation zeigte. In dünner Syrupform mit breiigem Silberoxyd neutralisirt, wurde unter Zusatz von etwas Alkohol das Silbersalz erhalten, welches analysirt wurde.

0.4067 g des unter dem Exsiccator getrockneten Salzes gaben beim Verbrennen 0.1424 g Wasser und 0.4434 g Kohlensäure.

0.4940 g nach der Volhard'schen Methode titrirt erforderten 17.5 cem  $\frac{N}{10}$  KSCN oder

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{11}AgO_5$
C	29.7	29.6 pCt.
H	3.92	3.88 »
Ag	38.16	38.26 »

Beim Wiederholen der Darstellung der Hydrosäure in etwas grösserem Maassstabe, krystallisirte nach mehreren Tagen ein kleiner Theil aus, der jedoch nach monatlichem Verweilen sich nicht vermehrte. Mechanisch und durch Behandeln mit Eisessig wurde der krystallinische Theil möglichst von der amorphen Hauptmasse getrennt und durch wiederholte Umkrystallisation gereinigt. Wiewohl der geringen Menge wegen sich keine grossen Krystalle ziehen liessen, konnte ich doch einige Krystallmessungen vornehmen.



Krystallsystem: Monosymmetrisch.

Hemimorph.

Beobachtete Combinationen:

$c = \{001\}$ ,  $a = \{100\}$ ,  $p = \{110\}$ ,  
 $r = \{\bar{1}01\}$ , nur an einem Krystall,  
 $o = \{\bar{1}11\}$ , nur am rechten Pol  
beobachtet,  $a = \{100\}$ , meistens  
stark gewölbt.

Gemessen Winkel ( $t = c^\circ 20^\circ$ ).

$$a : c = 46^\circ 0' 30''$$

$$p : p = 80^\circ 41'$$

$$c : o = 54^\circ 34'$$

$$c : p = 63^\circ 17' \text{ ber. } 63^\circ 16' 50''$$

$$a : o = 84^\circ 26' \text{ ber. } 84^\circ 26'$$

$$r : c = \text{ca. } 144^\circ \text{ ber. } 143^\circ 46'$$

$$a : b : c = 1.637 : 1 : 0.976$$

$$\beta = 46^\circ 0' 30''$$

Die Säure löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 7 Theilen Wasser, jedoch kann sie damit stark übersättigte Lösungen bilden. Für den Schmelzpunkt wurde gefunden  $175^\circ$  (uncorr.). Weder mit ammoniakalischer Silberlösung, noch beim Erwärmen mit alkalischer Cupri-

lösung findet Reduction statt. In einer mit Natriumcarbonat versetzten Lösung wird Kaliumpermanganat nicht momentan entfärbt (Unt. Shikimisäure). In Schwefelsäure wird sie beim Erwärmen braun gefärbt ohne Kohlenoxydentwicklung. Eine 16.515procentige wässrige Lösung ( $d = 1.054$  bei  $23^{\circ}$ ) gab eine Linksrotation von  $-7^{\circ}8'$ , nach dem Verdünnen mit dem gleichen Volum Wasser  $-3^{\circ}37'$  oder  $[\alpha]_D = -18.2^{\circ}$ . Das spec. Gewicht wurde gefunden zu 1.47 bei  $9^{\circ}$ . 0.2113 g der Säure gaben 0.3671 g Kohlensäure und 0.1336 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{12}O_5$
C	47.4	47.7 pCt.
H	7.0	6.8 »

Für die Brechungsindices einer 29.48procentigen Lösung ( $d = 1.054$  bei  $23^{\circ}$ ) fand ich bei  $20^{\circ}$

$$n_{\alpha} = 1.3792, n_{\beta} = 1.3812, n_{\gamma} = 1.3858$$

für die elektrische Leitfähigkeit

	$\mu_{\infty} = 323.8$ bei $19^{\circ}$ .		
$\nu$	$\mu$	100 m	log C + 10
3.698	3.44	1.06	5.486
.2	4.96	1.53	5.506
.4	6.91	2.13	5.496
.8	9.57	2.96	5.485
.16	13.15	4.06	5.464

oder

$$100 C = 0.0031.$$

Sowohl Dichte, Refraction als Mol.-Leitfähigkeit sind also niedriger als die der Shikimisäure, was mit der Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen im Einklang steht.

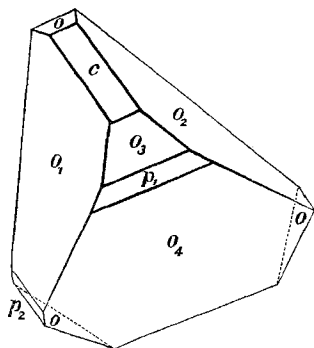
Die amorphe Hydrosäure, welche etwa viermal stärker links drehte als die krystallinische Säure, habe ich vergeblich versucht zur Krystallisation zu bringen durch fractionirte Fällung der Blei- und Kupfersalze mittelst Alkohol und Zerlegung mit Schwefelwasserstoff. Reagentien gegenüber verhielt sie sich wie die krystallinische Hydrosäure, allein in ihrem Verhalten beim Erwärmen mit Salzsäure zeigte sie sich abweichend. Schon bei der Wärme des Wasserbades während einiger Stunden mit gewöhnlicher Salzsäure erwärmt, bildet sich nach dem Erkalten ein Krystallmagma, welches nach dem Umkrystallisiren und Destillation in vacuo sich als Benzoësäure vom Schmelzpunkt  $121^{\circ}$  erwies. Die krystallinische Hydrosäure dagegen bildet unter den gleichen Verhältnissen keine nachweisbare Menge Benzoësäure. Wird dagegen der Verdampfungsrückstand stark erhitzt, so geht sie ebenfalls in Benzoësäure über. Durch einen besonderen Versuch überzeugte ich mich, dass die Benzoësäure nicht schon in der amorphen Hydrosäure fertig gebildet, also nicht direct durch Reduction aus der

Shikimisäure entstanden war. Die Bildung von Benzoësäure erklärt sich wieder einfach durch Wasserabspaltung



#### Dibromshikimisäure.

Wird eine möglichst übersättigte erkaltete dickflüssige, wässrige Lösung der Shikimisäure mit nahezu der gleichen Menge (gleiche Mol.) Brom versetzt und unter Vermeidung zu starker Erwärmung gemischt, so resultirt eine dicke Flüssigkeit, die nach einiger Zeit zu einer Krystallmasse erstarrt. Lässt man die Krystallisation während mehrerer Tage sich vollziehen und laugt die Masse mit absolutem Weingeist und Aether aus, presst den Krystallbrei zwischen Filtrirpapier und krystallisirt ihn aus heissem Weingeist um, so kann bei langsamer Bildung in der Wärme das Dibromid in  $\frac{1}{2}$  cm messenden, sehr schönen glänzenden, tetraëderähnlichen Krystallen erhalten werden. Die krystallographische Untersuchung ergab Folgendes:



Rhombisches Sphenoïd, dem Linksantimonykaliumtartrat äusserst ähnlich.

Combinationen:

$$c = \{001\}, p = \{110\}, o = \{111\}, \\ \{1\bar{1}1\}, \text{ vorherrschend.}$$

Gemessene Winkel (Mittelzahlen zahlreicher Messungen):

$$\begin{aligned} p_1 : p_2 &= 86^\circ && \text{ber. } 86^\circ 2' \\ o_1 : o_2 &= 111^\circ 54' \\ o_1 : o_3 &= 68^\circ 51' \\ o_2 : o_3 &= 74^\circ 28' && \text{ber. } 74^\circ 35' \\ c : p_1 &= 90^\circ 1' \\ c : p_2 &= 90^\circ 4' \\ a : b : c &= 0.933 : 1 : 1.010. \end{aligned}$$

Erste Mittellinie der Macrodiagonale (Axe b). Doppelbrechung schwach positiv.

Durch Platten parallel der Basis, Makro- oder Brachypinakoïd sind in Luft keine optischen Axen sichtbar. Erst in einem sehr stark brechenden Medium konnte der optische Axenwinkel gemessen werden, wozu eine Platte parallel dem Makropinakoïd in Bromnaphthalin  $n_d = 1.6567$  untersucht wurde.

In der Richtung der drei optischen Elasticitätsaxen fand ich dann für Natriumlicht:

$$(\alpha)_a = 1.6420$$

$$(\beta)_a = 1.6618$$

$$(\gamma)_a = 1.6952$$

woraus sich berechnet

$$2V = 76^\circ 31' 40'',$$

während die directe Bestimmung in Bromnaphtalin für den scheinbaren von der Brachydiagonale halbirten Axenwinkel ergab  $103^\circ 44'$ , also:

$$\sin(90^\circ - V) = \frac{\sin \frac{1}{2} 103^\circ 44' \times 1.6567}{1.6618} = \sin 51^\circ 38' 40''$$

oder

$$2V = 76^\circ 42' 40'',$$

was mit obigem berechneten Werth eine genügende Uebereinstimmung ergibt. Da sowohl  $\sin \frac{1}{2} 76^\circ 42' 40'' \times (\beta)_a$  als  $\sin 51^\circ 38' 40'' \times (\beta)_a > 1$ , so folgt, in Uebereinstimmung mit dem Befunde, dass die optischen Axen in Luft aus Platten parallel dem Macro- oder Brachypinakoïd nicht austreten können.

Eine Brombestimmung nach der Carius'schen Methode ergab p. 0.482 g des Bromids 0.534 g Bromsilber (ber. für  $C_7H_{10}Br_2O_5$  0.542 g).

0.4301 g gaben beim Verbrennen mittelst Kupfer- und Bleioxyd und vorgelegter Silberspirale 0.1240 g Wasser und 0.3981 g Kohlensäure.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{10}Br_2O_5$
C	25.24	25.15 pCt.
H	3.2	3.0 »

Schmelzpunkt unter Bräunung und Zersetzung ca.  $188^\circ$ .

Die Bestimmung der molecularen Leitfähigkeit ergab:

$$\mu_\infty = 294.6 \text{ bei } 12^\circ$$

$\nu$	$\mu$	100 m	log C+10
41.75	132.5	44.92	7.9433
.2	168.05	57.06	7.9582
.4	205.06	69.63	7.9804
.8	239.1	80.81	8.0082

Die Leitfähigkeit nimmt folglich mit der Verdünnung allmählich zu, was ohne Zweifel mit Abspaltung von Bromwasserstoff (siehe Bromlacton) zusammenhängt. Durch graphisches Extrapoliren kommt man zu der Constante  $100C = c^\alpha 0.75$  (etwa 100 mal grösser als die der Shikimisäure).

1.49 g des Dibromids zu  $10.447 \text{ Cm}^3$  bei  $16^\circ$  in Wasser gelöst ( $\alpha = 1.056$ ), polarisirten  $-18^\circ 46'$  oder  $[\alpha]_D = -58^\circ$ , berechnet auf

Shikimisäure  $[\alpha]_D = -110^\circ$ . Durch die Bromaddition wird also die Rotation der Shikimisäure fast auf die Hälfte herabgedrückt.

Mit Alkali erwärmt, wird das Dibromid unter Abspaltung von Brom und starker Bräunung zersetzt, mit alkalischer Cuprilösung erwärmt, tritt starke Abscheidung von Kupferoxydul ein. Durch Zink und Essigsäure wird es zu Shikimisäure regenerirt.

1.785 g des Dibromids gaben, nach der Reduction und Entfernung des Broms und Zinks mittelst Silberoxyd und Schwefelwasserstoff auf 25 ccm verdünnt, eine Linksdrehung von  $-15^\circ 6'$ , woraus sich berechnet auf Shikimisäure  $[\alpha]_D = -180^\circ$ . Der Verdampfungsrückstand ging nach einigen Tagen in eine krystallinische Masse über, deren Identität mit der Shikimisäure sich weiter, nach dem Umkrystallisiren aus kochender Essigsäure, durch den Schmelzpunkt, Bildung eines süßsen Körpers bei der Einwirkung von Salzsäure u. s. w. ergab.

Die alkohol-ätherischen Mutterlaugen der Dibromsäure hinterliessen bei dem Verdampfen einen amorphen Syrup, woraus sich nach längerem Stehen noch ein krystallinischer Theil abschied, der durch Behandeln mit Essigsäure gewonnen werden konnte. Beim Eindampfen der Essigsäurelösung entwich deutlich Bromwasserstoffsäure und zeigte der Rückstand nach längerem Stehen wieder partielle Krystallisation. Auch diese Krystalle wurden durch Behandeln mit Essigsäure möglichst von dem amorphen Theil getrennt und diese Operationen öfters wiederholt. Die ersten Krystallisationen lieferten Dibromsäure, die weiteren aber einen mit dem unten zu beschreibenden Bromlacton identischen Körper. Zuletzt blieb ein Gemisch von amorphen Körpern zurück, zum Theil in Aether leicht, zum Theil nicht löslich. Einen reinen krystallinischen Körper vermochte ich daraus nicht zu gewinnen. Vermuthlich enthielt diese amorphe Substanz eine zweite Dibromsäure und ein ihr entsprechendes Lacton u. s. w.

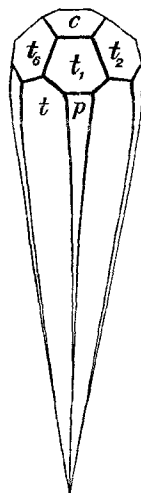
#### Bromlacton.

Wird eine wässrige Lösung der Dibromsäure in der Wärme verdampft, so geht sie unter Bromwasserstoffabspaltung in einen neutral reagirenden Körper über. Leichter lässt sich dieser gewinnen, wenn man die wässrige Lösung allmählich und unter Umrühren mit der berechneten Menge ( $\frac{1}{2}$  Mol.) in Wasser vertheiltem Silberoxyd versetzt. Das Filtrat vom ausgeschiedenen Bromsilber liefert dann beim Eindampfen einen zum Theil krystallisirenden Rückstand eines Monobromlactons, welches durch Umkrystallisation aus Wasser, Alkohol oder Essigsäure leicht rein erhalten wird.

Es reagirt völlig neutral, löst sich ziemlich gut in Wasser und Weingeist (6.3 pCt. in Wasser bei  $17^\circ$ ), wenig in Aether, kalter Essigsäure und absolutem Weingeist. Schmelzpunkt  $235^\circ$  (uncorr.).  $d = 1.965$  bei  $11^\circ$ .

Krystallsystem: Hexagonal.

Keulenförmige, hemimorphe Nadel, am breiteren Ende durch Basis und linke Trapezoëdflächen abgestumpft, nach der Spitze zu durch Krümmung von  $t$  kegelförmig.



Gemessene Winkel:

$$c : t^{1-6} = \begin{cases} 68^{\circ} 33' \\ 68^{\circ} 35' \\ 68^{\circ} 37' \\ 68^{\circ} 31' \\ 68^{\circ} 33' \\ 68^{\circ} 32' \end{cases} \quad \text{Mittel } 68^{\circ} 33' 30''.$$

$$\begin{aligned} t_1 : t_2 &= 55^{\circ} 29' \\ t_2 : t_3 &= 55^{\circ} 27' \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \text{Mittel } 55^{\circ} 28'. \\ \text{Berechnet } 55^{\circ} 28' 20''. \end{array} \right\}$$

$$a : c = 1 : 2.4595.$$

Spaltbarkeit nach der Basis  $\{0001\}$ .

Eine Platte parallel der Basis zeigte schönes Interferenzbild mit Axenkreuz. Circularpolarisation wurde nicht beobachtet.

Doppelbrechung positiv:

$$\varepsilon_d = 1.5840 \quad \varepsilon_a = 1.6262.$$

Eine Brombestimmung nach der Carius'schen Methode ergab für 0.1186 g des Bromlactons 0.0871 g Silberbromid. (Berechnet 0.088 g.)

0.4205 g mit Kupfer- und Bleioxyd und vorgelegter Silberspirale verbrannt, gaben 0.1410 g Wasser und 0.5131 g Kohlensäure.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_9BrO_5$
C	33.28	33.2 pCt.
H	3.73	3.56 »

Durch Basen wird das Brom abgespalten und der Lactonring geöffnet, so dass für eine Molekel des Bromlactons beim Titrieren 2 Aeq. Base verbraucht werden.

0.3633 g mit 20 ccm  $\frac{N}{5}$  Natronlauge erwärmt, verlangten beim Zurücktitrieren 11.4 ccm  $\frac{N}{10.56}$  Schwefelsäure oder Moleculargewicht des Bromlactons = 249. (Berechnet für  $C_7H_9BrO_5 = 253$ .)

Mit alkalischer Cuprilösung findet beim Erwärmen keine oder nur eine geringe Reduction statt (Unt. Dibromsäure). Mit Silbernitrat erwärmt, scheidet sich Bromsilber ab.

Im Gegensatz zu den anderen Derivaten dreht das Bromshikimolacton die Polarisationssebene nach rechts  $[\alpha]_D = + 22^{\circ}$  ( $c = 8$ ).

Bei der Reduction mittelst Natriumamalgam in saurer Lösung wird kein alkalische Cuprilösung reducirender Körper gebildet, wie

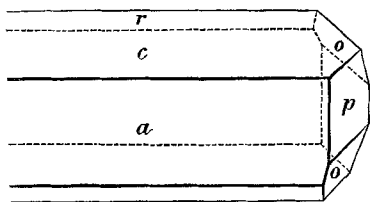


bei der Fischer'schen Synthese von Zuckerarten aus Lactonen. Das Reductionsproduct zeigte eine Linksrotation von  $[\alpha]_D = -33^\circ$  (auf Shikimisäure berechnet); es blieb nach dem Reinigen als amorpher Körper zurück, woraus sich keine krystallisirte Substanz erhalten liess.

### Dioxyhydroshikimisäure.

Wird das Bromshikimolacton mit der berechneten Menge Barytwasser (gleiche Moleküle) versetzt, so resultirt eine neutrale Lösung, die zur Ausfällung des Baryts und des Broms successive mit den erforderlichen Mengen Schwefelsäure und Silberoxyd vermischt wurde. Die filtrirte Lösung giebt dann beim Verdunsten auf dem Wasserbade einen nahezu farblosen, amorphem Rückstand, welcher aus Wasser zum grössten Theil in langen Nadeln krystallisirt.

### Monosymmetrisch.



### Beobachtete Combinationen:

$$\{010\}, \{100\}, \{110\}, \{001\}, \\ \{110\}, \{011\},$$

am häufigsten auftretend:

$$\{001\}, \{100\} \text{ und } \{110\}.$$

Hemimorphie wurde nicht beobachtet.

### Gemessene Winkel:

$$\begin{aligned} a : c &= 74^\circ 4' \\ a' : r &= 66^\circ 20' \\ r : c &= 39^\circ 34' \quad \text{ber. } 39^\circ 36' \\ a : p &= 62^\circ 44' \quad \text{ber. } 62^\circ 46' 30'' \\ p : o &= 35^\circ 10' \\ c : p &= 96^\circ 59' \end{aligned}$$

$$\beta = 74^\circ 4'$$

$$a : b : c = 2.021 : 1 : 1.407.$$

Ihrer Darstellung nach ist die Säure wahrscheinlich Dioxyhydroshikimisäure, was durch Titration und Elementaranalysen bestätigt wurde. Die Säure verliert bei  $100^\circ$  kein Krystallwasser.

0.2072 g lieferten 0.3087 g Kohlensäure und 0.1082 g Wasser.

0.2025 g lieferten 0.3039 g Kohlensäure und 0.1049 g Wasser.

	Gefunden		Ber. für $C_7H_{12}O_7$
	I.	II.	
C	40.6	40.9	40.4 pCt.
H	5.8	5.8	5.77 »

Die Säure ist in kaltem Wasser ziemlich, in heissem sehr leicht löslich, kaum in kaltem, besser in heissem Weingeist, nicht in Aether, Chloroform, Benzol. Sie fängt bei  $156^{\circ}$  (uncorr.) unter Entwicklung von Dampfblasen (durch Laktonbildung) zu schmelzen, reducirt weder Kaliumpermanganat oder ammoniakalische Silberlösung, noch in der Hitze alkalische Cuprilösung und erzeugt mit überschüssiger Schwefelsäure sanft erwärmt schöne Grünblaufärbung.

Eine gesättigte wässrige Lösung (3 pCt.) in 225.5 mm Schicht zeigte keine wahrnehmbare Rotation. Für das Leitvermögen wurde gefunden:

$$\mu_{\infty} = 323.8 \text{ bei } 19^{\circ}$$

$\nu$	$\mu$	100 m	log C + 10
20.00	36.6	11.3	6.857
.2	50.2	15.5	6.851
.4	68.6	21.2	6.853
.8	91.8	28.3	6.845
.16	121.7	37.6	6.849

oder

$$100 \text{ C} = 0.072.$$

Die Constante der Dioxhydroxy Säure ist somit zehnmal grösser als die der Shikimisäure und etwa 25 mal grösser als die der Hydroxy Säure.

Die ursprüngliche Lösung der durch Zersetzung des Bromlactons mittelst Barytwasser erhaltenen Dioxysäure, wie die Mutterlaugen der krystallisirten inactiven Säure zeigten eine schwache Linksdrehung. Letztere hinterliessen ein amorphes Säuregemisch, welches eine Linksdrehung von  $[\alpha]_D = -28^{\circ}$  ( $c = 8$ ) besass. Die Analyse ergab einen für  $C_7H_{12}O_7$  um einen geringen Betrag zu hohen Kohlenstoffgehalt und einen zu niedrigen Wasserstoffgehalt (gef. 41 pCt. C, 5.5 pCt. H, ber. für  $C_7H_{12}O_7$  40.6 pCt. C und 5.8 pCt. H), sodass die Säure wohl eine kleine Menge Lacton beigemischt enthielt. Beim weiteren Reinigen zur völligen Entfernung geringer Mengen Aschebestandtheile, wobei öftere Verdampfung ihrer Lösungen erforderlich war, zeigte die Titration, dass ein erheblicher Theil in Lacton übergegangen war, wozu ein sehr geringer Gehalt an freier Schwefelsäure, welche durch Baryt nicht mehr nachweisbar war, jedoch beim Trocknen durch eine eintretende Bräunung sich kundgab, wohl beigetragen hatte. Die amorphe Substanz wurde dann nochmals in heissem, starken Weingeist gelöst, durch etwas Aether partiell gefällt und die filtrirte Lösung weiter durch überschüssigen Aether ausgefällt. Letzterer Antheil wurde in Wasser gelöst zur Bestimmung der Leitfähigkeit verwendet, wobei der Gehalt an freier Säure durch schnelle Titration in der Kälte bestimmt wurde.

Gefunden wurde:

$$\mu_{\infty} = 291 \text{ bei } 11^{\circ}$$

$\nu$	$\mu$	100 m	log C + 10	100 C
27.8	34.8	11.97	6.768	0.059
.2	47.1	16.2	6.750	0.056
.4	61.5	21.2	6.711	0.052
.8	77.8	26.7	6.642	0.044
.16	97.6	33.5	6.580	0.038

Wenn diesen Zahlen, wie vorausgesetzt wurde, keine grosse Bedeutung beigelegt werden kann, so sind sie nur deshalb mitgetheilt, weil sie jedenfalls darauf hinweisen, dass die bei der Zersetzung des Bromlactons durch Basen entstehenden Dioxysäuren unter einander keinen sehr grossen Unterschied in ihrer Leitfähigkeit aufweisen.

Die weitere Untersuchung musste ich hiermit unterbrechen, weil das Ausgangsmaterial völlig erschöpft war. Inzwischen hatte ich Veranlassung gefunden, einige Parallelversuche anzustellen mit zwei mit den beschriebenen sicherlich nahe verwandten Körpern, der Chinasäure und dem daraus nach Hesse durch Wasserabspaltung entstehenden und sauer reagirenden Chinid, welches dieselbe Formel  $C_7H_{10}O_5$  als die Shikimisäure besitzt. Wiewohl ich die Untersuchung, speciell des Chinids, weiter fortzusetzen hoffe, seien hier die schon erhaltenen Ergebnisse mitgetheilt, weil sie dazu dienen können, die Verschiedenheit genannter Körper mit der Shikimisäure klar hervortreten zu lassen und übrigens bei der Discussion der Constitution letzterer Säure verwerthet werden können.

	Chinid	Chinasäure	Shikimisäure
Formel . . . . .	$C_7H_{10}O_5$	$C_7H_{12}O_6$	$C_7H_{10}O_5$
Entfärbt Permanganat .	nicht	nicht	momentan
Addirt Brom . . . . .	nicht	nicht	zwei Brom
Ammoniaksalz . . . . .	—	amorph	schön krystallisirt
Schmelzpunkt . . . . .	—	$161^{\circ}$	$184^{\circ}$
Mit $MnO_2 + H_2SO_4$ . .	—	liefert Chinon	liefert kein Chinon
Ein Körnchen mit $H_2SO_4$ sanft erwärmt	Grünblaue Lösung und Kohlenoxyd- Entwicklung	wie Chinid <sup>1)</sup>	Braunfärbung ohne Kohlenoxyd-Ent- wicklung

<sup>1)</sup> Chinid und Chinasäure geben also dieselbe Farbreaction wie die Dioxhydroshikimisäure. Verdünnt man jedoch die grüne Lösung und über-

Die Rotation der Chinasäure wurde von Hesse zu  $[\alpha]_D = -43.9^{\circ}$  gefunden für Concentrationen  $c = 1$  bis 10. Ich bestimmte dieselbe für Natriumlicht, wie auch die Brechungsindices einzelner Lösungen von noch höherer Concentration (10—50).

p	$d_4^{20}$	c	$\alpha_D$	$[\alpha]_D$	$n_D$
44.301	1.197	53.03	$-52.5^{\circ}$	$-43.9^{\circ}$	1.4097
19.856	1.081	21.46	$-21.2^{\circ}$	$-43.8^{\circ}$	1.3647
12.269	1.049	12.87	$-12.7^{\circ}$	$-43.8^{\circ}$	—
8.6097	1.034	8.9	$-8.8^{\circ}$	$-43.8^{\circ}$	1.3469

Die Zahlen, welche der Hesse'schen völlig entsprechen, zeigen, dass die Rotation der Chinasäure nicht nur 4—6 Mal kleiner ist als die der Shikimisäure, sondern dass dieselbe nicht merklich mit der Concentration bis zu 53 pCt. sich ändert, während sie bei der Shikimisäure beträchtlich zunimmt.

Das Chinid stellte ich mir nach den Hesse'schen Angaben durch Erhitzen der Chinasäure auf  $220-240^{\circ}$  dar. Die Masse wurde mit starkem Alkohol ausgekocht, heiss filtrirt, das Filtrat eingeeignet und das krystallisirende Chinid aus Weingeist und Wasser umkrystallisirt. Das so erhaltene Chinid reagirte aber entgegen der Hesse'schen Angabe völlig neutral, sodass hiermit eine Identität mit der Shikimisäure schon ausgeschlossen war. Uebrigens war es optisch inactiv. Schmp.  $198^{\circ}$ . Beim Kochen mit Kalkmilch, Entfernung überschüssigen Kalkes mittelst Kohlensäure und Eindampfen des Filtrats, schied sich bei geeigneter Concentration der Lösung nach einiger Zeit ein in feinen Nadeln krystallisiertes, ebenfalls optisch inactives Kalksalz aus, das in lufttrockenem Zustande 4 Mol. Wasser enthält, entsprechend der Formel  $(C_7H_{11}O_6)_2Ca + 4H_2O$ . Aus diesem Kalksalze wurde dann durch Entfernung des Kalks mittelst Schwefelsäure und Alkohol, Fällung überschüssiger Schwefelsäure durch alkoholische Bleiacetatlösung, ein Filtrat erhalten, woraus sich, nach der Entfernung des Bleis durch Schwefelwasserstoff, beim Eindampfen eine gut krystallisirte, optisch inactive Chinasäure erhalten liess. Ob diese Säure wie auch das Chinid und die Dioxhydroshikimisäure in optisch activen Stereomeren spaltbar sind, habe ich bis jetzt noch nicht untersucht.

Sowohl von der activen, wie von der inactiven Chinasäure bestimmte ich die Mol. Leitfähigkeit.

sättigt mit Kalilauge, so giebt letztere Säure keine, Chinid und Chinasäure dagegen deutliche blaue Fluorescenz.

Active Chinasäure <sup>1)</sup>,  $\mu_{\infty} = 303$  (14.1)      Inactive Chinasäure,  $\mu_{\infty} = 283$  (9°)

$\nu$	$\mu$	100 m	log C + 10	$\nu$	$\mu$	100 m	log C + 10
7.849	13.88	4.58	6.4472	6.745	10.71	3.79	6.337
.2	19.45	6.38	6.4429	.2	15.15	5.35	6.344
.4	27.35	9.00	6.4528	.4	21.2	7.48	6.344
.8	38.0	12.54	6.4468	.8	29.7	10.5	6.352
.16	52.1	17.2	6.4539	.16	40.2	14.2	6.331
.32	68.8	22.71	6.4244	.32	55.1	19.5	6.332
.64	94.4	31.15	6.4480	—	—	—	—
.128	122.7	40.51	6.4387	—	—	—	—
.256	155.9	51.45	6.4336	—	—	—	—
100 C = 0.0277				100 C = 0.022.			

Die beiden Zahlen zeigen somit keinen erheblichen Unterschied in der Leitfähigkeit beider Säuren; sie sind von derselben Grössenordnung und ca. 8 Mal grösser als die der Hydroshikimisäure und etwa 3 Mal geringer als die der Dioxyhydroshikimisäure.

Bei der Reduction des Chinids in sauer Lösung mit Natriumamalgam wurde kein alkalische Cuprilösung reducirender Körper gebildet. Kryoskopische Bestimmungen in Urethan ergaben für Chinid die einfache Formel  $C_7H_{10}O_5$ . Die inactive Chinasäure verhält sich Schwefelsäure gegenüber wie die active Säure.

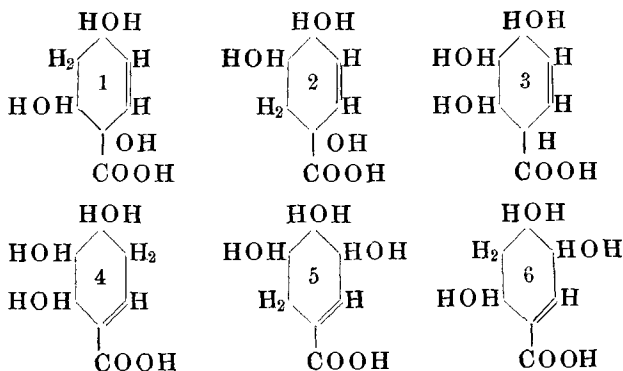
#### Constitution der Shikimisäure.

Wie schon hervorgehoben, darf in der Säure wegen der leichten Ueberführung in aromatische Körper ein sechsgliedriger Kohlenstoffring angenommen werden. Die leichte Entstehung von *p*-Oxybenzoësäure sowie von Benzoësäure aus der Hydroshikimisäure durch Erwärmen mit Salzsäure lässt wohl keine andere Deutung zu. Die

<sup>1)</sup> Die gewöhnliche active Chinasäure wurde übrigens schon von Hrn. Prof. Ostwald untersucht, jedoch findet sie sich nicht erwähnt in der am Schlusse seiner späteren Arbeiten gegebenen tabellarischen Uebersicht (Zeitschr. f. phys. Chem. III. 5, 418). Vermuthlich gehörte die Chinasäure somit zu denjenigen Substanzen, wovon der Autor eine Revision erwünscht erachtete (vergl. *ibid.* II, 5, 280). Da für meinen Zweck die Mol.-Leitfähigkeit dieser Säure eine besondere Bedeutung besass, hielt ich deshalb eine erneute Bestimmung nicht für überflüssig. Die gefundenen Werthe stehen, wie ersichtlich, in völliger Uebereinstimmung mit der Ostwald'schen Verdünnungsformel. Die Constante ist etwas niedriger als die, welche sich aus den von Ostwald gefundenen Zahlen ergibt. (Lehrb. der Allgem. Chemie 1. Aufl.).

Additionsfähigkeit von zwei Wasserstoff- oder Bromatomen setzt in der Shikimisäure entweder eine Doppel- oder eine Parabindung voraus. Aus den Bayer'schen Untersuchungen über Hydrophthalsäuren geht nun hervor, dass die Paradibromsäuren bei der Behandlung mit Zink und Essigsäure eine um zwei Wasserstoffatome reichere Hydrosäure liefern, während die Orthodibromide sich dabei normal verhalten und in die ungesättigte Säure zurückverwandelt werden. Da nun die Dibromshikimisäure letzteres Verhalten zeigt, so darf auf die Anwesenheit einer Doppelbildung geschlossen werden. Uebrigens ist mit der Annahme einer Doppelbindung in der Shikimisäure im Einklang die momentane Entfärbung von Kaliumpermanganat, welche weder bei der Hydrosäure noch bei der Dioxysäure eintritt.

Der scharfe einbasische Charakter der Shikimisäure und die Bildung von Triacidoxylsäuren beim Erhitzen mit Säureanhydriden giebt ferner Aufschluss auf die Functionen der fünf Sauerstoffatome, wovon zwei in der Carboxylgruppe, die drei übrigen als alkoholische Hydroxyle vertreten sind. Eins dieser Hydroxyle muss nun wegen der Bildung von *p*-Oxybenzoësäure die Stellung einnehmen und da an dem doppelt gebundenen Kohlenstoffpaar kein Hydroxyl gebunden sein kann, wegen der Bildung eines beständigen Dibromids mit correspondirendem Lacton und Dioxysäure, so kann die Doppelbindung auch nicht die  $\gamma$ - $\delta$ -Stellung besitzen. Uebrigens lassen sich gegen eine  $\gamma$ - $\delta$ -Doppelbindung mehrere andere Gründe geltend machen, die sich zum Theil aus dem Weiteren leicht ergeben. Von der grossen Zahl der Ortsisomeren der Formel  $C_7H_{10}O_5$  kommen daher nur folgende in Betracht:



Die beiden ersteren mit  $\alpha$ -Hydroxyl dürfen jedoch mit Sicherheit ausgeschlossen werden, weil sie weder von der geringen Leitfähigkeit der Hydrosäure, noch von deren erheblicher Steigerung in der Dioxysäure (25fach) und der Dibromsäure (250fach) Rechenschaft geben.

Letzteres gilt nun auch von Formel 3, wiewohl diese die geringe Leitfähigkeit der Hydrosäure und der Shikimisäure besser zum Ausdruck bringt; die Formel 3 ist aber ferner nicht wahrscheinlich, weil nach den Bayer'schen Erfahrungen an Hydrophthalsäuren eine derartige Säure sich nicht leicht hydriren liesse und ammoniakalische Silberlösung in der Wärme reduciren würde. Ueberhaupt würde eine solche Säure wenig beständig sein und leicht beim Erwärmen mit Alkalien ihre  $\beta$ - $\gamma$ - in eine  $\alpha$ - $\beta$ -Doppelbindung umtauschen. Im Allgemeinen scheint doch diejenige Lage der Doppelbindung die stabilere zu sein, welche sich der negativeren Gruppe am meisten benachbart findet; dies erklärt wenigstens, weshalb bei den  $\beta$ - $\gamma$ -ungesättigten Säuren, Hypopiperin-, Hydrosorbin-, Phenylisocrotonsäure u. s. w. (Fittig<sup>1</sup>),  $\beta$ - $\gamma$ -Hydrophthalsäure und Hydromuconsäure (Bayer<sup>2</sup>) die Doppelbindung beim Erwärmen mit Alkalien sich nach der Peripherie in der Nähe der Carboxylgruppe verlegt, dagegen bei allen von mir untersuchten Allylbenzolderivaten<sup>3</sup>) die peripherische Doppelbindung mehr nach innen, in der Nähe der negativen Phenylgruppe sich umlagert<sup>4</sup>).

Die Shikimisäure ist nun gegen die Erwärmung mit mässig verdünnten Alkalien völlig beständig, sogar ohne ihre Rotation dabei zu ändern, so dass ihr wohl keine in dieser Hinsicht labile Constitution zugeschrieben werden kann.

Es bleiben somit zur Discussion noch die drei Formeln mit einer  $\alpha$ - $\beta$ -Doppelbindung übrig. Gehen wir dabei von der Annahme aus, dass die Wasserabspaltung beim Uebergang der Shikimisäure und der Hydrosäure in *p*-Oxybenzoësäure und Benzoësäure zwischen benachbarten Kohlenstoffen stattfindet, so kann nur die Formel (6) die richtige sein. Denn ohne *p*-Wasserabspaltung lässt sich die Formel (4) weder in *p*-Oxybenzoësäure, noch die entsprechende Hydrosäure in Benzoësäure überführen. Letzteres gilt auch von Formel (5), wogegen Formel (6) beide ermöglicht. Wenn nun auch die Leichtigkeit, womit die Wasserabspaltung durch einfache Erwärmung mit Salzsäure bei Wasserbadtemperatur für eine Orthoabspaltung spricht, so lässt sich die Möglichkeit einer *p*-Wasserabspaltung a priori nicht ganz in Abrede stellen, wegen der Analogie mit der Parabromwasserstoffabspaltung bei bestimmten Bromhydro-

<sup>1</sup>) Diese Berichte XXIV, 2.

<sup>2</sup>) Ann. Chem. Pharm. (251) 256.

<sup>3</sup>) Diese Berichte XXIII, 55.

<sup>4</sup>) Es scheint mir nicht unmöglich, dass bei den obengenannten Säuren die verschiedene Lage der Doppelbindung ähnliche Verhältnisse bezüglich der Refraction und Dispersion bedingt als bei den Allylbenzolderivaten, was ich demnächst zu untersuchen hoffe.

phtalsäuren (Baeyer u. Herb.<sup>1)</sup>); allein sie wird dann auch nur anzunehmen sein, falls eine Orthoabspaltung nicht möglich ist. Dies ist nur bei Formel (4) wohl der Fall zwischen  $\text{CHOH}$  (4) und  $\text{CH}_2$  (3), so dass hier eher eine *m*- oder *o*- als eine *p*-Oxybenzoësäure zu erwarten wäre.

Die Formel (4) ist schon daher wenig wahrscheinlich.

Von den beiden übrigbleibenden Formeln (5) und (6) findet nun (5), abgesehen von der Nothwendigkeit der Annahme einer Parawasserabspaltung, wenig Stütze in den Verhältnissen der Leitfähigkeit der untersuchten Körper, wogegen sie in völligem Einklang mit Formel (6) stehen.

Vergleicht man nämlich die gefundenen Werthe mit den Constanten<sup>2)</sup> anderer Oxysäuren u. s. w., so ergibt sich zunächst, dass die untersuchten Körper auch in Bezug auf ihr Leitvermögen nicht den aromatischen, sondern den Fettkörpern an die Seite zu stellen sind. Ferner aber tritt nicht nur ein völliger Parallelismus, sondern sogar eine Identität beider Zahlenreihen deutlich hervor, wie aus nachstehender Tabelle erhellt.

$C_3$	K	$C_7$	K
Propionsäure . . . . .	0.00134		
Oxpropionsäure ( $\beta\text{OH}$ ) . .	0.0031	Hydroshikimisäure ( $\beta\text{OH}$ ) .	0.0031 <sup>3)</sup>
Acrylsäure ( $\alpha\beta=$ ) . . . .	0.0056	Shikimisäure ( $\alpha\beta=+\beta\text{OH}$ ).	0.0071
Oxypropionsäure ( $\alpha\text{OH}$ ) . .	0.0138		
Glycerinsäure ( $\alpha$ u. $\beta\text{OH}$ ) .	0.0228	Chinasäure, inactiv ( $\alpha$ u. $\beta\text{OH}$ )	0.022
		Dioxyhydroshikimisäure, in-	
		activ ( $\alpha$ u. $2\beta\text{OH}$ ) . . .	0.072

Dass die Hydroshikimisäure und folglich auch die Shikimisäure kein  $\alpha$ -OH enthalten kann, darf wohl aus der geringen Leitfähigkeit in Vergleich mit der Constante der  $\alpha$ -Oxypropionsäure gefolgert werden. Die Constante der Propionsäure wird durch eine  $\alpha\beta$ -Doppelbindung (Acrylsäure) um gleichviel erhöht als die Differenz beträgt zwischen den Constanten der Shikimisäure und Hydrosäure, was mit der Annahme einer  $\alpha\beta$ -Doppelbindung in ersterer Säure im Einklang ist.

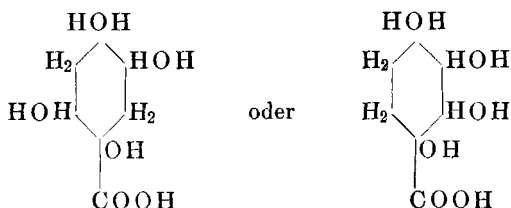
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. [258], 1.

<sup>2)</sup> Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. III, 5, 418.

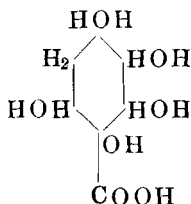
<sup>3)</sup> Die  $\gamma$ - und  $\delta$ -Hydroxyle sind hierbei ausser Betracht gelassen, weil sie auf die Grösse der Leitfähigkeit von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxysäuren keinen erheblichen Einfluss ausüben (vergl. z. B. die zahlreichen von Ostwald untersuchten Oxybenzoësäuren).



Bei der Chinasäure darf auf Grund der chemischen Thatsachen ausser einem  $\gamma$  und  $\delta$ -Hydroxyl auch ein  $\alpha$ -OH angenommen werden, wogegen die Stellung des vierten OH unbestimmt ist. Nun zeigen obige Zahlen, dass die Constante der  $\beta$ -Oxypropionsäure durch ein  $\alpha$ -OH (Glycerinsäure) genau um soviel erhöht wird als die Differenz zwischen den Constanten der Hydroshikimisäure und Chinasäure beträgt, was mit der Annahme eines  $\alpha$ -OH in der Chinasäure stimmt, und weil beide Zahlenpaare sogar völlig identisch sind, ist die Voraussetzung wohl nicht zu gewagt, dass sowohl in der Chinasäure als in der Hydroshikimisäure ein  $\beta$ -OH vorkommt. Die Chinasäure würde somit folgende Constitution besitzen:



Die noch bedeutend höhere Leitfähigkeit der Dioxyhydroshikimisäure kann dann nur durch ein zweites  $\beta$ -OH erklärt werden<sup>1)</sup> und führen beide Formeln der Chinasäure zu derselben Constitution der Dioxyhydrossäure:



welche der der Shikimisäure (6) und nicht (5) entspricht.

<sup>1)</sup> Die Constanten für  $\alpha$ -Oxypropionsäure und ( $\alpha\beta$ -OH) Glycerinsäure ergeben, dass das  $\beta$ -OH eine etwa 1.6fache Steigerung der Leitfähigkeit der  $\alpha$ -Säure veranlasst. Ist nun die Chinasäure mit der Glycerinsäure vergleichbar und enthält die Dioxyhydrossäure noch ein zweites  $\beta$ -OH, so würde die Leitfähigkeit der Chinasäure dadurch noch eine 3.5fache Steigerung erfahren, dieses zweite  $\beta$ -OH somit einen noch grösseren Einfluss als das erstere  $\beta$ -OH ausüben. Es mag dieses auf den ersten Blick einige Befremdung erwecken, dieselbe verschwindet jedoch, wenn man einen analogen Fall in Betracht zieht. Die Constante der Benzoësäure ( $K = 0.006$ ) wird nämlich durch ein  $\beta$ -OH in der Salicylsäure ( $K = 0.102$ ) auf das 17fache gesteigert; ein weiteres  $\gamma$ -OH ändert dieselbe kaum ( $K = 0.114$  für 1, 2, 3 und  $K = 0.108$  für 1, 2, 5, Oxysalicylsäure), dagegen ist die Constante der 1, 2, 6, Dioxybenzoësäure (mit 2  $\beta$ -OH) = 5.0. Auch hier also eine bedeutend grössere Steigerung der Leitfähigkeit durch das zweite  $\beta$ -OH als durch das erstere.

Durch weitere Untersuchung sowohl des Chinids als der Shikimi-säure hoffe ich sowohl über die Stellung der Hydroxylgruppen endgültigen Aufschluss, als auch bezüglich der Wahl zwischen den zahlreichen theoretisch möglichen Stereomeren die erwünschten Daten beibringen zu können.

Amsterdam, im März 1891.

## 211. Angelo Angeli: Zur Kenntniss des Eulyts.

(Eingegangen am 20. April.)

Vor vielen Jahren hat Baup<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Salpetersäure auf Citraconsäure zwei krystallisirte Körper erhalten, nach ihrer verschiedenen Löslichkeit in Alkohol Eulyt  $C_8H_6N_4O_7$  und Dyslyt  $C_8H_6N_4O_6$  genannt, über welche sich in der Literatur nur spärliche Angaben vorfinden. Die Beobachtungen Baup's wurden später von Basset<sup>2)</sup> bestätigt, jedoch nicht wesentlich erweitert. In den letzten Jahren haben sich Ciamician und Zatti<sup>3)</sup> mit dieser merkwürdigen Reaction beschäftigt, sie konnten aber nicht die beiden von Baup beschriebenen Verbindungen erhalten, sondern beobachteten nur die Bildung von Eulyt. Die Baup'sche Formel wurde dabei bestätigt gefunden und durch Ermittlung des Moleculargewichtes festgestellt.

Ich habe diese Versuche wieder aufgenommen, um die Constitution des Eulyts zu ermitteln, und möchte in dieser und in der folgenden Abhandlung meine diesbezüglichen Erfahrungen mittheilen.

Eulyt ist ein sehr widerstandsfähiger Körper, welcher von concentrirter Schwefelsäure, Salzsäure nur beim Erhitzen im Rohr bei höherer Temperatur angegriffen wird; von Essigsäureanhydrid wird er nicht verändert. Den Alkalien gegenüber leistet er geringeren Widerstand, da er auch in der Kälte unter Bildung von salpetrigsauren Salzen zersetzt wird. Die gelbe alkalische Lösung giebt auf Zusatz von Jod, in der Wärme, eine reichliche Ausscheidung von Jodoform. Gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin, ebenso wie gegen Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid verhält sich Eulyt indifferent.

Von den vielen Versuchen, die ich mit Eulyt angestellt habe, will ich nur diejenigen, welche sein Verhalten gegen saures schwefel-

<sup>1)</sup> Jahresberichte für Chemie 1851, 405.

<sup>2)</sup> Jahresberichte für Chemie 1872, 526.

<sup>3)</sup> Gazzetta Chimica XIX, 263.