

Synthetisch konnten wir α -D-Gulosamin aus D-Xylose durch katalytische Halbhydrierung⁷⁾ des entsprechenden Phenylaminonitrils darstellen. Dabei wird eine Aufnahme von 3 Mol Wasserstoff beobachtet und der Aryl-Rest vom N-Atom in Form von Cyclohexanon abgespalten.

D-Xylose gibt mit Anilin und wasserfreier Blausäure in Äthanol 95–99 % d.Th. an Aminonitril, das zu etwa 85 % aus dem Derivat der D-Idose und zu 15 % aus demjenigen der D-Gulose besteht. Bei frakt. Kristallisation aus Äthanol scheidet sich zunächst das stark links drehende N-Phenyl-D-*idosaminsäure-nitril* ($C_{12}H_{16}O_4N_2$; Ber. C 57,13; H 6,39; N 11,11; Gef. C 57,17; H 6,86; N 11,10; $[\alpha]_D^{20} = -168^\circ$, $c = 1$ in absolut. Äthanol) in Stäbchen vom Fp 118 °C ab. Das stark rechtsdrehende N-Phenyl-D-*gulosaminsäure-nitril* ($C_{12}H_{16}O_4N_2$; Ber. C 57,13; H 6,39; N 11,11; Gef. C 57,53; H 6,71; N 11,04; $[\alpha]_D^{20} = +167^\circ$, $c = 1$ in absolut. Äthanol) kristallisiert in dünnen Blättchen vom Fp 109–111 °C.

Die katalytische Hydrierung des rechtsdrehenden Nitrils liefert das α -D-Gulosamin-hydrochlorid in schönen Stäbchen (Ausbeute 55 % d.Th.) $C_9H_{13}O_5N\cdot HCl$; Ber. C 33,42; H 6,54; N 6,50; Gef. C 33,68; H 6,50; N 6,46; $[\alpha]_D^{20} = +34,0^\circ$ (3 min) $\rightarrow +32,0^\circ$ (5 min) $\rightarrow -19,0^\circ$ (4 h, Endwert; $c = 1$ in Wasser). Für das Aminozuckerhydrochlorid aus Streptothricin wurde gefunden: $[\alpha]_D^{20} = +5,6^\circ$ (5 min) $\rightarrow -18,7^\circ$ (4 h, Endwert; $c = 2,9$ in Wasser).

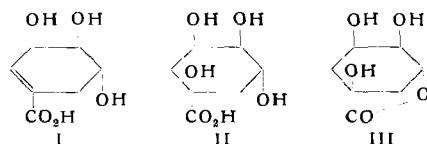
Eingegangen am 6. Dezember 1956 [Z 415]

Überführung der Chinasäure in ungesättigte Verbindungen vom Typ der Shikimisäure

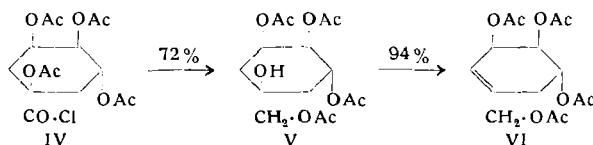
Von Prof. Dr. R. GREWE, H. BÜTTNER⁸⁾
und G. BURMEISTER⁸⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie
der Universität Kiel

Nachdem die Shikimisäure I als ein wichtiges Stoffwechsel-Zwischenprodukt erkannt worden ist⁹⁾, gewinnt ihre nahe chemische Verwandtschaft mit der in den Pflanzen weitverbreiteten Chinasäure II¹⁰⁾ eine besondere Bedeutung. Es ist jedoch nicht



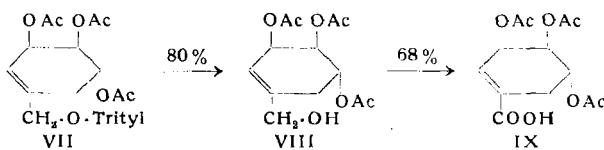
möglich, Chinasäure direkt durch Wasserabspaltung in Shikimisäure zu überführen, weil sich bevorzugt ein Lacton III bildet. Diese Schwierigkeit läßt sich umgehen, indem man Chinasäure auf bekannte Weise in Tetraacetyl-chinasäure umwandelt und deren Chlorid IV mit Natrium-trimethoxyborhydrid $NaBH(OCH_3)_3$ ¹¹⁾ reduziert. Dieses Reagens greift nur an der Säurechlorid-Gruppe an, ohne die Acetyl-Gruppen abzuspalten. Gleichzeitig



tritt Acyl-Wanderung ein und man erhält den Tetraacetyl-chinalkohol V (ölig, $[\alpha]_D^{20} = -45^\circ$ (Alkohol)), der gerade ein freies Hydroxyl an der gewünschten Stelle besitzt. Mit $POCl_3$ in Pyridin spaltet er glatt Wasser ab und liefert die Verbindung VI (ölig, $[\alpha]_D^{20} = -151^\circ$ (Alkohol), Ber.: C 54,87, H 6,14 %; Gef.: 54,58, H 6,16 %). Diese Verbindung ist einheitlich und frei von Isomeren. Die Wasserabspaltung verläuft somit nur in einer Richtung und die neue Doppelbindung hat die gleiche Lage wie diejenige der Shikimisäure.

Der Tetraacetyl-shikimalkohol VI läßt sich nach Zemplén verseifen und gibt bei Tritylierung und nachfolgender Acetylierung den Triacetyl-shikimalkohol-tritylather VII (Fp 177 °C), der zur Verbindung VIII (ölig, $[\alpha]_D^{20} = -176^\circ$ (Alkohol)) gespalten¹²⁾ und

anschließend mit Chromsäure in Eisessig zur Triacetyl-shikimisäure IX (ölig) oxydiert werden kann. Die Verbindung IX wird



durch Umesterung mit Methanol-Salzsäure identifiziert, wobei sie den bekannten kristallinen Shikimisäuremethylester (Fp 115 °C, $[\alpha]_D^{20} = -136^\circ$ (Methanol)) liefert.

Eingegangen am 8. Dezember 1956 [Z 418]

Herzgift-Methylreduktinsäure

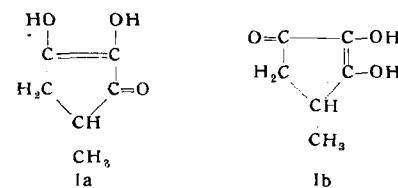
Von Prof. Dr. G. HESSE und Dipl. Chem. H. HERTEL

Aus dem Institut für Organische Chemie
der Universität Erlangen

Bei der Brenzung von Calotropin¹⁾ und Calactin²⁾, zwei wesentlichen Giftstoffen aus dem Milchsaft *Calotropis procera*, wird aus beiden die gleiche Gruppe von 6 Kohlenstoff-Atomen abgespalten:



Aus dem Rückstand kann man ein Butenolid von der Art anderer Herzgiftgenine isolieren. Für den flüchtigen Anteil, der mehr oder weniger rasch kristallisiert, wurde früher durch Abbau die Struktur einer C-Methylreduktinsäure festgestellt (Ia oder Ib):



Die Synthese dieser Verbindung³⁾ ergab tatsächlich zwei Isomere, die sich wechselseitig ineinander umwandeln lassen. Mit 2,4-Dinitrophenyl-hydrazin liefern beide das gleiche Osazon, das auch aus dem Brenzdestillat erhalten wurde. Der Vergleich der Reduktinsäure selbst offenbarte jedoch Unterschiede, die aus Materialmangel seinerzeit nicht geklärt werden konnten.

Neue Versuche ergaben, daß bei der Brenzung zwei flüchtige Stoffe erhalten werden, die beide die Zusammensetzung $C_6H_8O_3$ haben. Einer davon schließt unmittelbar aus dem Dampf in sehr schönen, großen Kristallen (50 % d.Th.) im Kühlrohr an. Er ist optisch aktiv ($[\alpha]_D \sim +140^\circ$) und sehr luftrömpflich; seine Reaktionen sind eher die eines sehr autoxydablen α -Ketols als die eines Reduktions. Der andere wird zunächst stets als Öl erhalten (35 % d.Th.). Dies kristallisiert manchmal spontan; sicher aber, wenn seine Benzollösung mit der synthetischen Methylreduktinsäure angeimpft wird. Mit dieser stimmten die Kristalle im Schmelzpunkt, den Eigenschaften und den R_f -Werten in zwei Systemen überein.

Die optisch aktive Substanz wird durch Laugen leicht in Methylreduktinsäure umgelagert. Dies geschieht auch unter den Bedingungen des Abbaus mit Silberoxyd, der deshalb eindeutig die Reduktinsäureformel ergab.

Geschieht die Verseifung des 1-Methyl-4-chlorcyclopentandions-2,3 oder seiner Enolform, die letzte Stufe in der Synthese der Methylreduktinsäure, in der Kälte, so erhält man ein weiteres Isomeres⁴⁾. Es ist weder ein Redukton noch ein Reduktionsmittel, aber es wird durch heiße Säuren, durch Laugen wie auch durch trockenes Erhitzen in Methylreduktinsäure umgelagert. Die Struktur des ersten, noch optisch aktiven Spaltstücks aus den Herzgiften wird sich erst erkennen lassen, wenn der ganze Formenkreis der cyclischen Reduktone genauer bekannt ist.

Eingegangen am 5. Dezember 1956 [Z 413]

⁷⁾ R. Kuhn u. W. Kirschenlohr, diese Ztschr. 67, 786 [1955]; Liebigs Ann. Chem. 600, 115 [1956].

⁸⁾ Diplomarbeit Kiel 1956.

⁹⁾ I. I. Salamon u. B. D. Davis, J. Amer. chem. Soc. 75, 5567 [1953].

¹⁰⁾ R. Grewe u. J.-P. Jeschke, Chem. Ber. 89, 2080 [1966].

¹¹⁾ H. C. Brown u. E. J. Mead, J. Amer. chem. Soc. 75, 6263 [1953].

¹²⁾ R. Grewe, H. Jensen u. M. Schnorr, Chem. Ber. 89, 898 [1956].

¹⁾ G. Hesse u. F. Reicheneder, Liebigs Ann. Chem. 526, 252 [1936].
²⁾ G. Hesse, L. J. Heuser, E. Hütz u. F. Reicheneder, ebenda 566, 130 [1950].

³⁾ G. Hesse u. K. W. F. Böckmann, ebenda 563, 37 [1949].

⁴⁾ G. Hesse u. K. Breig, ebenda 592, 120 [1955].