

256. Richard Kuhn und Gerhard Wendt: Über die funktionellen Gruppen des Adermins.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für medizin. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]
(Eingegangen am 13. Mai 1938.)

Die Einwirkung von Diazomethan auf Vitamin-B₆-chlorhydrat führt zu einer Verbindung C₉H₁₃O₃N, die aus Chloroform auf Zusatz von Petroläther in farblosen Prismen vom Schmp. 90° kristallisiert. Dieses Derivat gibt im Gegensatz zum Vitamin keine Farbreaktion mit Ferrichlorid und kuppelt nicht mehr mit diazotierter Sulfanilsäure. Mit Jodwasserstoffsäure wird schon unter den Bedingungen der Methoxylbestimmung 1 Mol. Methyljodid abgespalten. Es liegt also ein Monomethyläther der Vitamin-B₆-Base C₈H₁₁O₃N vor, der als Adermin-methyläther bezeichnet werden soll. Die weitere Behandlung mit Essigsäure-anhydrid in Pyridin liefert einen Diacetyl-adermin-methyläther C₁₃H₁₇O₅N vom Schmp. 54°, dessen in Exalton und in Campher bestimmte Schmelzpunktserniedrigung die einfache Molekülgröße bestätigt. Die angeführten Derivate zeigen, daß alle 3 Sauerstoffatome des Adermins Hydroxylgruppen angehören. Eine davon ist enolisch (phenolisch), die zwei anderen sind alkoholisch. Im Diacetyl-adermin-methyläther läßt sich auch bei erhöhter Temperatur kein aktives H-Atom mehr nachweisen. Das N-Atom des Vitamins ist offenbar ringtertiär.

Beschreibung der Versuche.

Adermin-methyläther: Eine Lösung von 300 mg B₆-Chlorhydrat in 10 ccm Methanol wird in kleinen Mengen mit einer ätherischen Diazomethan-Lösung bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung versetzt; danach fügt man einen kleinen Überschuß Diazomethan zu und läßt einige Stunden bei Raumtemperatur stehen. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 12 ccm Chloroform gelöst; die Chloroformlösung schüttelt man 3-mal mit 3—4 ccm Wasser aus. Die wäßrige Lösung wird im Vak. zur Trockne gedampft und der Rückstand unter 10⁻⁴ mm destilliert. Bei 110—120° (Außentemp.) destilliert ein schwach gelb gefärbtes Öl über, das schon während der Destillation teilweise erstarrt. 130 mg Destillat. Nach dem Umkristallisieren aus Chloroform-Petrolbenzin (Sdp. bis 50°) erhält man schneeweiße zu Drusen vereinigte Nadeln vom Schmp. 89.5—90°.

Zur Analyse wurde 3 Stdn. im Hochvakuum bei 20° getrocknet.

3.740 mg Sbst.: 8.085 mg CO₂, 2.35 mg H₂O. — 4.216 mg Sbst.: 0.287 ccm N₂ (23°, 752 mm). — 3.263 mg Sbst.: 4.40 mg AgJ.

C₉H₁₃O₃N (183.1). Ber. C 58.98, H 7.16, N 7.65, CH₃ 8.21.

Gef. „ 58.96, „ 7.03, „ 7.77, „ 8.63 (kommt als Methoxyl).

Zerewitinoff-Roth: 2.287 mg Sbst. in 0.3 ccm Pyridin.

Gef. 1.65 Mol. CH₄ (20°), v₀ = 0.46 ccm CH₄.

1.79 „ „ (95°), v₀ = 0.50 „ „ .

3.106 mg Sbst. in 0.3 ccm Pyridin.

Gef. 1.69 Mol. CH₄ (20°), v₀ = 0.64 ccm CH₄.

2.20 „ „ (95°), v₀ = 0.84 „ „ .

Diacetyl-adermin-methyläther: 50 mg Adermin-methyläther wurden in 1 ccm über Bariumoxyd getrocknetem Pyridin in der Kälte gelöst und mit 2 ccm destilliertem Essigsäureanhydrid versetzt. Die Lösung blieb 15 Stdn. bei etwa 20° stehen, wobei sie sich gelb färbte. Darnach wurde 20 Min. auf dem Dampfbad erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das gleiche Volumen

absol. reiner Alkohol zugesetzt und die Lösung im Vak. zur Trockne gedampft. Der Rückstand war ein dickflüssiges Öl, das unter 10^{-3} mm bei $95-100^{\circ}$ (Luftbad) destillierte und beim Reiben sofort erstarrte. Ausb. 67 mg (92% d. Th.). Schmp. $53-54^{\circ}$ (klar).

3.760 mg Sbst.: 7.98 mg CO_2 , 2.10 mg H_2O . — 5.000 mg Sbst.: 0.234 ccm N_2 (24° , 748 mm). — 5.060 mg Sbst.: 3.70 ccm n_{100}° -NaOH (alkalisch verseift; mit 5-n-NaOH 30 Min. erhitzt).

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$ (267.1). Ber. C 58.41, H 6.42, N 5.24, Acetyl 32.22.

Gef. „ 57.88, „ 6.25, „ 5.29, „ 31.46.

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast:

0.354 mg Sbst. in 4.160 mg Exalton ($K = 21.3$): $\Delta = 7.6^{\circ}$. — 0.483 mg Sbst. in 4.847 mg Campher ($K = 39$): $\Delta = 16.8^{\circ}$.

Ber. 267. Gef. 238 (Exalton), 231 (Campher).

Zerewitinoff-Roth: 3.422 mg Sbst.: $v_0 = 0.00$ ccm CH_4 (20°)

$v_0 = 0.17$ „ „ (95°).

257. Richard Kuhn und Leonhard Birkofer: Zur Theorie der Mutarotation; die Mutarotation und katalytische Hydrierung der Glykoside sekundärer Amine.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für medizin. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]
(Eingegangen am 22. Juni 1938.)

Die von Dubrunfaut¹⁾ 1846 entdeckte Mutarotation der Glucose ist in der Folgezeit bekanntlich bei allen reduzierenden Zuckern und vielen ihrer Derivate festgestellt worden. Die Ursache der Drehungsänderung wird seit der Auffindung der β -Glucose durch C. Tanret²⁾ allgemein in der Einstellung eines echten Gleichgewichts zwischen den, nach B. Tollens³⁾ ringförmig gebauten, α - und β -Formen erblickt.

Viele Forscher haben versucht, die Erscheinung durch vorübergehende Anlagerung und Wiederabspaltung von Wasser zu erklären, so C. S. Hudson⁴⁾, T. M. Lowry⁵⁾, E. F. Armstrong⁶⁾, J. C. Irvine und E. St. Steele⁷⁾ u. a. Aber all diese Vorstellungen scheinen heute hauptsächlich aus folgenden beiden Gründen verlassen zu sein. Einerseits haben J. W. Baker, Ch. K. Ingold und J. F. Thorpe⁸⁾ in einer sorgfältigen Untersuchung über die Mutarotation der Tetraacetylglucose in absolut wasserfreiem Methanol gezeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit vom Zusatz steigender Wassermengen unabhängig ist, und daraus den Schluß gezogen, „that the mutarotation of sugars is essentially a tautomeric phenomenon, and that neither analytical nor subanalytical traces of water intervene in the manner suggested by Lowry and Armstrongs hypotheses“. Andererseits haben R. Kuhn

¹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **23**, 38 [1846].

²⁾ Bull. Soc. chim. France [3] **13**, 733 [1895].

³⁾ B. **16**, 922 [1883].

⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **32**, 889 [1910]; vergl. dagegen J. Gillis, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **39**, 88 [1920]; A. E. Kossuth, Fermentforschg. **6**, 302 [1922]; R. Kuhn u. P. Jacob, Ztschr. physik. Chem. **118**, 389 [1924].

⁵⁾ Journ. chem. Soc. London **88**, 1314 [1903].

⁶⁾ Journ. chem. Soc. London **88**, 1305 [1903].

⁷⁾ Journ. chem. Soc. London **107**, 1230 [1915].

⁸⁾ Journ. chem. Soc. London **125**, 268 [1924].