

losen Nadelchen. Wie dieses krystallisiert es aus Chloroform-Petrolbenzin in derben Prismen vom Schmp. 158° (Berl, k. Th.).

3.780 mg Sbst.: 7.45 mg CO<sub>2</sub>, 1.045 mg H<sub>2</sub>O. — 3.150 mg Sbst.: 0.222 ccm N<sub>2</sub> 21°, 749 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N (179). Ber. C 53.63, H 2.82, N 7.82. Gef. C 53.79, H 3.09, N 8.06.

Die Mischprobe mit dem aus Adermin erhaltenen Präparat schmolz ohne Depression bei 158°. Das Absorptionsspektrum der synthetischen Verbindung stimmt mit der bereits mitgeteilten Kurve (S. 306, Abbild. 3) überein.

Adermin ist also ein Derivat des β-Oxy-pyridins, für das nur eine der 3 Formeln in Betracht kommt, die bereits in unserer Abhandlung vom 2. August erörtert wurden. Neuerdings ist es gelungen, durch partielle Oxydation von Adermin-methyläther eine anhydrid-bildende Methyl-β-methoxy-pyridindicarbonsäure zu gewinnen, die keine Farbreaktion mit Ferrosulfat gibt. Daraus folgt, daß keine der beiden CH<sub>2</sub>OH-Gruppen α-ständig zum Stickstoff sein kann. Es bleiben somit nur noch die Formeln V und VI für das Vitamin B<sub>6</sub> übrig.



#### 54. Richard Kuhn, Gerhard Wendt und Kurt Westphal: Die Konstitution des Adermins.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für medizin. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie, u. d. wissenschaftl.-chem. Laboratorien der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Elberfeld.]

(Eingegangen am 27. Dezember 1938.)

Durch Oxydation von Adermin-methyläther mit Bariumpermanganat (4 Sauerstoffatome) erhält man eine Methoxy-methyl-pyridindicarbonsäure<sup>1)</sup>, die noch alle C-Atome des Vitamins enthält. Sie krystallisiert aus Wasser in derben farblosen Prismen mit 1½ Mol. Krystallwasser.

3.920 mg Sbst.: 6.50 mg CO<sub>2</sub>, 1.61 mg H<sub>2</sub>O. — 3.824 mg Sbst.: 0.206 ccm N<sub>2</sub> (21°, 748 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N + 1½ H<sub>2</sub>O (238). Ber. C 45.38, H 5.04, N 5.88. Gef. C 45.22, H 4.60, N 6.16.

Oxydation mit Chromsäure: 10.045 mg Sbst. verbr. 4.35 ccm n/100-NaOH = 1.03 Mol. flüchtige Säure (Essigsäure).

Äquivalentgewicht: 4.262 mg Sbst. verbr. 3.65 ccm n/100-NaOH = 116.6.

Beim Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid erhält man ein Methoxy-methyl-pyridin-dicarbonsäure-anhydrid, das unter 10<sup>-4</sup> mm bei 60° in federförmig angeordneten langen Nadeln sublimiert und bei 64° schmilzt.

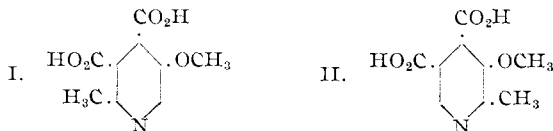
3.700 mg Sbst.: 7.61 mg CO<sub>2</sub>, 1.28 mg H<sub>2</sub>O. — 4.605 mg Sbst.: 0.298 ccm N<sub>2</sub> (23°, 752 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N (193.1). Ber. C 55.94, H 3.66, N 7.25. Gef. C 56.09, H 3.87, N 7.38.

Da die Methoxy-methyl-pyridin-dicarbonsäure gar keine Farbreaktion mit Ferrosulfat gibt, kann keines der beiden Carboxyle α-ständig sein. Da man durch Oxydation der Methylgruppe zu Carboxyl und durch an-

<sup>1)</sup> Vergl. die voranstehende Mitteil.

schließende Abspaltung von CO<sub>2</sub> zur 3-Methoxy-pyridin-dicarbon-säure-(4.5)<sup>1)</sup> gelangt, bleiben für die Methoxy-methyl-dicarbon-säure nur die Formulierungen I und II übrig.

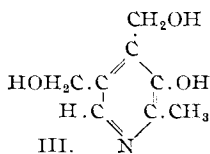


Es ist nun auf einem synthetischen Wege über den an anderer Stelle näher berichtet werden wird, gelungen, die 2-Methyl-3-methoxy-pyridin-dicarbon-säure-(4.5) (II) zu gewinnen. Ihr Anhydrid sublimiert unter 10-4 mm bei 60° in farblosen Nadeln vom Schmp. 64°.

3.755 mg Stbst.: 7.70 mg CO<sub>2</sub> 1.23 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N (193.1). Ber. C 55.94, H 3.66. Gef. C 55.92, H 3.66.

Oxydation mit 5-n. Chromsäure: 10.44 mg Stbst. verbr. 4.53 ccm *n*<sub>100</sub>-NaOH = 0.92 Mol. Essigsäure.

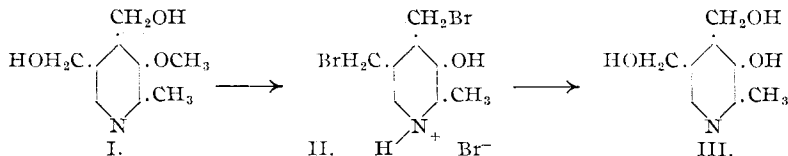


Diese Substanz gibt mit dem entsprechenden Oxydationsprodukt des Adermins (Schmp. 64°) keine Depression. Für das Adermin ist damit die Formel III des 3-Oxy-4.5-di-[oxymethyl]-2-methyl-pyridins bewiesen.

### 55. Richard Kuhn und Gerhard Wendt: Rückverwandlung von Adermin-methyläther in Adermin.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin, Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]  
(Eingegangen am 27. Dezember 1938.)

Bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf den Methyläther des Adermins (I) wird nicht nur die Methoxygruppe verseift, sondern überdies in beiden Oxymethylgruppen OH gegen Br ausgetauscht. Man erhält in guter Ausbeute eine Verbindung C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>ONBr<sub>3</sub> vom Schmp. 217°, die das Bromhydrat des 2-Methyl-3-oxy-4.5-di-[brommethyl]-pyridins (II) darstellt. Die Umsetzung dieses Tribromkörpers mit 3 Mol. Silberacetat in wäßriger Lösung führt zum freien Vitamin B<sub>6</sub> (III) zurück.



#### Beschreibung der Versuche.

Spaltung des Adermin-methyläthers mit Bromwasserstoffsäure.

100 mg Adermin-methyläther (I) werden in 5 ccm 66-proz. Bromwasserstoffsäure 5 Min. zum Sieden erhitzt. Während des Erkaltes scheidet sich der Bromkörper II in schwach gelben, derben, zu Drusen vereinigten Krystallen ab. Ausb. 206 mg (75% d. Th.). Durch Umlösen aus