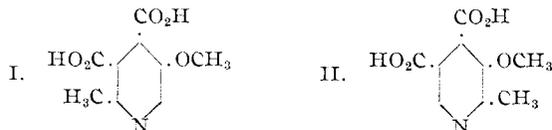


schließende Abspaltung von CO₂ zur 3-Methoxy-pyridin-dicarbon-säure-(4.5)¹⁾ gelangt, bleiben für die Methoxy-methyl-dicarbon-säure nur die Formulierungen I und II übrig.

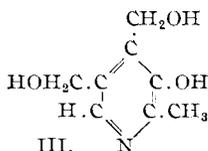


Es ist nun auf einem synthetischen Wege über den an anderer Stelle näher berichtet werden wird, gelungen, die 2-Methyl-3-methoxy-pyridin-dicarbon-säure-(4.5) (II) zu gewinnen. Ihr Anhydrid sublimiert unter 10-4 mm bei 60° in farblosen Nadeln vom Schmp. 64°.

3.755 mg Stbst.: 7.70 mg CO₂ 1.23 mg H₂O.

C₉H₇O₄N (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*₁₀₀-NaOH = 0.92 Mol. Essigsäure.

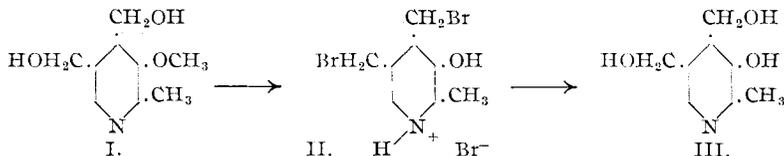


Diese Substanz gibt mit dem entsprechenden Oxydationsprodukt des Adermins (Schmp. 64°) keine Depression. Für das Adermin ist damit die Formel III des 3-Oxy-4.5-di-[oxymethyl]-2-methyl-pyridins bewiesen.

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 C₈H₁₀ONBr₃ 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 B₆ (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

wenig siedendem Wasser erhält man die Substanz in farblosen Spießen. Schmp. 217° (Zers.).

Zur Analyse wurde 1 Stde. im Hochvakuum bei 20° getrocknet. 3.820 mg Sbst.: 3.52 mg CO₂, 1.00 mg H₂O. — 5.274 mg Sbst.: 0.173 ccm N₂ (19°, 761 mm). — 1.617 mg Sbst.: 2.429 mg AgBr.

C₈H₁₀ONBr₃ (375.9). Ber. C 25.54, H 2.69, N 3.72, Br 63.79.
Gef. „ 25.13, „ 2.93, „ 3.84, „ 63.92.

Die Substanz gibt mit dem Phenolreagens von Folin-Denis eine tiefblaue Farbreaktion und kuppelt mit diazotierter Sulfanilsäure unter Bildung eines orangefarbigen Azokörpers.

Umsetzung mit Silberacetat.

195 mg Tribrom-Körper (II) werden in 20 ccm Wasser 15 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten fügt man langsam eine wäßrige Lösung von 312 mg Silberacetat in 60 ccm Wasser zu. Nach dem Zentrifugieren und Waschen der Silberfällung wird in das Filtrat H₂S eingeleitet. Die wäßrige Lösung wird unter Zusatz von 2-n. HCl zur Trockne gedampft. Die Ausbeute an Adermin-chlorhydrat ist nahezu quantitativ (102 mg).

Die Krystalle werden 2-mal mit Aceton gewaschen und aus wenig Wasser unter Zusatz von Aceton p. a. umkrystallisiert. Schmp. 200—201°. Die Mischprobe gibt keine Depression.

Zur Analyse wurde 1 Stde. bei 20° im Hochvakuum getrocknet.

3.690 mg Sbst.: 6.28 mg CO₂, 1.91 mg H₂O. — 4.842 mg Sbst.: 0.279 ccm N₂ (20°, 762 mm).

C₈H₁₂O₃NCl (205.6). Ber. C 46.69, H 5.88, N 6.81. Gef. C 46.41, H 5.79, N 6.73.

Vitamin-B₆-Base (III).

Eine Lösung von 100 mg B₆-Chlorhydrat in 10 ccm Wasser wird tropfenweise mit einer wäßrigen Lösung von 82 mg Ag-Acetat in 10 ccm Wasser versetzt. Von dem ausgeschiedenen Silberchlorid wird abfiltriert; das Filtrat wird durch Einleiten von H₂S von Ag befreit.

Nach dem Eindampfen erhält man 81 mg weiße Krystalle, die bei 130° unter 10⁻⁴ mm sublimieren. Aus Aceton farblose Nadeln vom Schmp. 159°. J. C. Keresztesy und J. R. Stevens¹⁾ hatten den Schmp. 160° gefunden.

Zur Analyse wurde 2-mal aus Aceton umkrystallisiert und 1 Stde. im Hochvakuum bei 20° getrocknet.

3.715 mg Sbst.: 7.73 mg CO₂, 2.28 mg H₂O. — 4.231 mg Sbst.: 0.302 ccm N₂ (22°, 756 mm).

C₈H₁₁O₃N (169.1). Ber. C 56.77, H 6.56, N 8.28. Gef. C 56.75, H 6.87, N 8.22.

Adermin-bromhydrat.

65 mg B₆-Base werden in verd. Bromwasserstoffsäure gelöst und im Vak. zur Trockne gedampft. Das Bromhydrat erhält man aus Wasser auf Zusatz von Aceton in derben, oft zu Drusen vereinigten farblosen Nadeln oder Doppelpyramiden, die bei 193° unter Zers. schmelzen.

3.935 mg Sbst.: 5.57 mg CO₂, 1.71 mg H₂O. — 3.743 mg Sbst.: 0.176 ccm N₂ (23°, 748 mm). — 4.483 mg Sbst.: 3.346 mg AgBr.

C₈H₁₂O₃NBr (250.0). Ber. C 38.40, H 4.84, N 5.60, Br 31.97.
Gef. „ 38.60, „ 4.86, „ 5.34, „ 31.76.

¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 1267 [1938].