

Chinon ist vor der Reinigung dunkler als das Rohprodukt aus der Küpe. Es scheint, daß in ersterem Falle noch andere Produkte nebenher entstehen.

5.449 mg Sbst.: 16.610 mg CO₂, 1.410 mg H₂O.

C₂₄H₁₀O₃ (346.08). Ber. C 83.22, H 2.91. Gef. C 83.13, H 2.90.

Schmelze unter Einleiten von Sauerstoff.

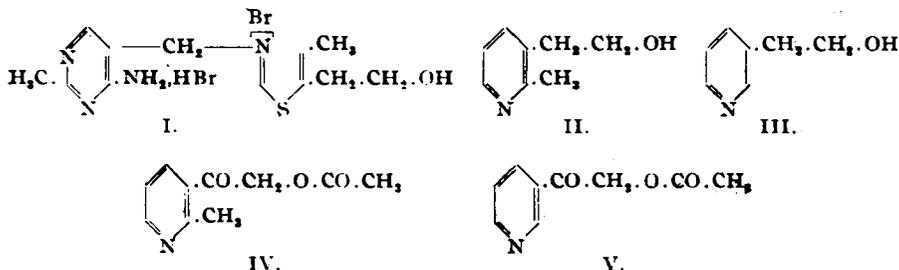
In einem Kolben mit sehr schnell laufendem Rührer, der sich bis zum Hals in einem Ölbad befindet, bringt man 12 g 1- $[\beta$ -Naphthoxy]-anthrachinon, 18 g Natriumchlorid und 90 g Aluminiumchlorid bei 130° zum Schmelzen. Unter energischem Rühren wird trockner Sauerstoff so schnell eingeleitet, daß ein kleiner Überschuß davon aus einer angeschlossenen Sicherheits-Absorption-Flasche entweicht, die den entwickelten Chlorwasserstoff absorbiert, ohne daß das Wasser in das Reaktionsgefäß zurücksteigen kann. Innerhalb von 1½ Stdn. steigert man die Temperatur von 130° auf 190°, und dann in derselben Zeit von 190° auf 200°. Nach der Aufarbeitung wie oben erhält man 7.3 g verküppbares Chinon IV, während sich aus dem Rückstand von 3.8 g nur 0.3 g 12.6'-Oxido-1.2-benz-perylen V heraussublimieren lassen. Das Chinon ist als Rohprodukt reiner als das nach der ersten Methode dargestellte.

62. Paul Baumgarten und Alfred Dornow: Zur Kenntnis zweier Heterovitamine B₁.

Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.

(Eingegangen am 19. März 1940.)

Kürzlich wurde über zwei antineuritisch wirksame Substanzen berichtet¹⁾, die dem Vitamin B₁ (I) in bezug auf seinen Pyrimidin-Anteil gleichen, statt dessen Thiazolkomponente aber, wie wir annahmen, das strukturähnliche 2-Methyl-3- $[\beta$ -oxy-äthyl]-pyridin (II) bzw. die methylfreie Verbindung, das 3- $[\beta$ -Oxy-äthyl]-pyridin (III), enthalten. Diese beiden Pyridinderivate

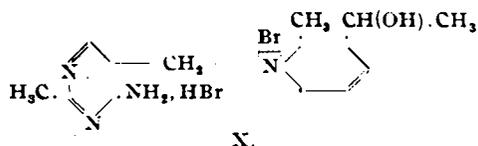
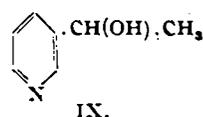
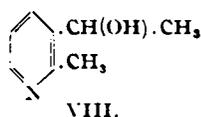
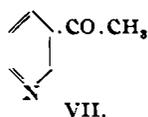
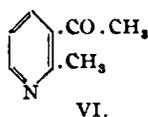


glaubten wir bei der Clemmensen-Reduktion von 2-Methyl-3-acetoxyacetylpyridin (IV) bzw. 3-Acetoxyacetylpyridin (V) erhalten zu haben, in der Annahme, daß hierbei unter gleichzeitiger hydrolytischer Abspaltung von Essigsäure wie üblich die Carbonyl- zur Methylen-Gruppe reduziert werde.

¹⁾ P. Baumgarten u. A. Dornow, B. **73**, 44 [1940]; A. Dornow, B. **73**, 156 [1940].

Wie Birnbaum und Powell²⁾ vor kurzem zeigen konnten³⁾, entsteht bei der Reduktion von ω .3.4-Triacetoxy-acetophenon mit Zinkstaub und Essigsäure nicht, wie früher⁴⁾ angenommen wurde, ω .3.4-Triacetoxy-äthylbenzol, sondern unter reduktiver Abspaltung der ω -ständigen Acetoxy-Gruppe 3.4-Diacetoxy-acetophenon. In analoger Weise führt die Reduktion von ω -Acetoxy-acetophenon zu Acetophenon und nicht zu Phenyl-äthylalkohol.

Es bestand daher die Möglichkeit, daß auch in unserem Falle bei der Reduktion der Acetoxyacetyl-pyridine IV und V mit amalgamiertem Zink und Salzsäure zunächst die Acetoxy-Gruppe reduktiv abgespalten und dann in dem so gebildeten 2-Methyl-3-acetyl-pyridin (VI) bzw. 3-Acetyl-pyridin (VII), da in unseren Versuchen ja Alkohole entstanden waren, die Carbonyl-zur sek. Alkohol-Gruppe reduziert wurde, daß also nicht die β -Oxy-äthyl-pyridine II und III, sondern die α -Oxy-äthyl-pyridine VIII und IX erhalten worden waren.



Das ist nun auch der Fall. Die bei der Clemmensen-Reduktion der Acetoxyacetyl-pyridine IV und V entstandenen Alkohole sind tatsächlich mit 2-Methyl-3- α -oxy-äthyl-pyridin (VIII) bzw. 3- α -Oxy-äthyl-pyridin (IX) identisch.

Das 3- α -Oxy-äthyl-pyridin ist bereits vor einiger Zeit von Strong und McElvain⁵⁾ durch katalytische Hydrierung von 3-Acetyl-pyridin in wäbr. Lösung mit Platinoxid nach Adams hergestellt worden. Es erwies sich in seinen Eigenschaften als identisch mit dem von uns erhaltenen 3-Oxyäthyl-pyridin und ergab mit Phenylisocyanat ein Urethan, das mit dem schon beschriebenen⁶⁾ übereinstimmt.

Auch das 2-Methyl-3-acetyl-pyridin wurde in der angegebenen Weise katalytisch hydriert und lieferte dabei ein dem von uns irrtümlich als 2-Methyl-3- β -oxy-äthyl-pyridin angesprochenen identisches Produkt. Das aus beiden Präparaten hergestellte Jodmethylat zeigte den gleichen Schmelzpunkt, auch in der Mischprobe.

Nach diesen Feststellungen haben also die beiden Heterovitamine B₁ die Konstitution eines 2-Methyl-3- α -oxy-äthyl-N-(2-methyl-4-

²⁾ J. org. Chemistry 4, 139 [1939].

³⁾ Für diesen Hinweis danken wir Hrn. C. Schöpf auch an dieser Stelle verbindlichst.

⁴⁾ H. Voswinkel, B. 42, 4651 [1909].

⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 55, 816 [1933].

⁶⁾ A. Dornow, B. 73, 158 [1940].

amino-pyrimidyl-(5)-methyl]-pyridiniumbromid-hydrobromids (X) bzw. eines 3-[α -Oxy-äthyl]-N-[(2-methyl-4-amino-pyrimidyl-(5))-methyl]-pyridiniumbromid-hydrobromids, und das erstgenannte ist daher nicht als eine dem Aneurin in bezug auf die Strukturähnlichkeit der Thiazol- und Pyridin-Komponente vergleichbare Substanz zu betrachten.

Die gleichen Erwägungen gelten auch für das von Schmelkes⁷⁾ hergestellte Heterovitamin B₁, in dem die Thiazolkomponente des Aneurins ebenfalls durch das strukturähnliche 2-Methyl-3-[β -oxy-äthyl]-pyridin ersetzt sein soll. Schmelkes hat das betreffende Pyridinderivat gleichfalls durch Clemmensen-Reduktion von 2-Methyl-3-acetoxyacetyl-pyridin, das er aber auf einem anderen, von dem unserigen unabhängigen Weg erhalten hat, gewonnen. Es ist wohl als sicher anzunehmen, daß auch Schmelkes das isomere 2-Methyl-3-[α -oxy-äthyl]-pyridin in Händen gehabt hat.

Es sind von uns bereits Versuche unternommen worden, das dem Aneurin wirklich strukturähnliche 2-Methyl-3-[β -oxy-äthyl]-N-[(2-methyl-4-amino-pyrimidyl-(5))-methyl]-pyridiniumbromid-hydrobromid herzustellen und es auf seine antineuritische Wirksamkeit prüfen zu lassen.

Die antineuritische Wirksamkeit von Heterovitaminen B₁ mit 3-[α -Oxy-äthyl]-pyridinen als einer Komponente macht es sehr wahrscheinlich, daß auch eine dem Aneurin isomere Substanz mit einer [α -Oxy-äthyl]-Gruppe im Thiazol noch eine starke antineuritische Wirksamkeit besitzt. Auch diese Frage soll durch Versuche geklärt werden.

63. Alfred Dornow und Heinrich Machens: Über die Reduktion von 3-Acetyl-picolinen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 20. März 1940.)

Nach einem kürzlich bekanntgewordenen Verfahren zur Herstellung von Pyridinderivaten aus Ätheracetalen und Ketaminen¹⁾ kann man bei Verwendung von Acetyl-acetonimin Abkömmlinge des Picolins erhalten, die in 3-Stellung eine Acetylgruppe enthalten. Diese Verbindungen wurden nun herangezogen, um durch Reduktion der Ketogruppe einige weitere, zum Teil bisher unbekannte Derivate des Pyridins darzustellen. So wurden 2-Methyl-3-acetyl-pyridin und 2.6-Dimethyl-3-acetyl-pyridin nach dem Verfahren von Kishner-Wolff zu 2-Methyl-3-äthyl-pyridin bzw. 2.6-Dimethyl-3-äthyl-pyridin reduziert.

Das erhaltene 2.6-Dimethyl-3-äthyl-pyridin stimmt im Siedepunkt mit dem im Schrifttum²⁾ beschriebenen überein. Im Schmelzpunkt des Pikrats zeigte sich jedoch ein Unterschied von 40°. Um die Konstitution des von uns erhaltenen Stoffes zu sichern, wurde das als Ausgangsmaterial dienende 2.6-Dimethyl-3-acetyl-pyridin noch auf eine andere Weise hergestellt. Der nach Vorschrift von Rabe³⁾ gewonnene 2.6-Dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester wurde mit Essigsäureäthylester zu

⁷⁾ Science [New York] (N. S.) **90**, 113 [1939]; Schmelkes u. Joiner, Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 2562 [1939].

¹⁾ P. Baumgarten u. A. Dornow, B. **72**, 563 [1939]; A. Dornow, B. **72**, 1548 [1939].

²⁾ Königs u. Hoffmann, B. **54**, 194 [1924].

³⁾ Rabe, B. **45**, 2170 [1912].