

20° stehen. Nach dieser Zeit war alles Permanganat verbraucht und die Lösung noch gegen Lackmus neutral. Wir gaben nun auf einmal weitere 65 ccm der Kaliumpermanganatlösung und soviel 3-proz. Kalilauge zu, bis Phenolphthaleinpapier gerötet würde. Hierauf wurde $7\frac{1}{2}$ Stdn. im siedenden Wasserbad unter Rückfluß erhitzt und dafür gesorgt, daß die Reaktion stets phenolphthalein-alkalisch blieb. Das Filtrat vom Mangandioxyd-hydrat, das mit den Waschwässern vereinigt wurde, haben wir mit 2-n. Schwefelsäure gegen Lackmus neutralisiert, stark eingeengt und bei schwach essigsaurer Reaktion mit einer gesättigten wäßrigen Lösung von Kupferacetat versetzt. Es fiel nach längerem Stehenlassen ein hellblaues Kupfersalz aus, das in warmer wäßriger Suspension durch Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Das beim Verdampfen des Filtrats vom Kupfersulfid erhaltene Produkt erwies sich noch als kaliumhaltig. Wir haben es daher in wenig Wasser gelöst und wäßrige Silbernitratlösung zugegeben. Das nach längerem Aufbewahren krystallinisch ausgefallene weiße Silbersalz haben wir mit Wasser gewaschen und in wäßriger Suspension bei gelinder Wärme mit Schwefelwasserstoff zerlegt.

64 mg der aus dem Silbersalz in Freiheit gesetzten Säure wurden mit 2 ccm reinem Essigsäure-anhydrid langsam auf 110° erwärmt, wobei fast alles in Lösung ging. Zuletzt gingen wir für kurze Zeit auf 130°. Es wurde verdampft und unter 10^{-4} mm bei 75—80° (Luftbad) sublimiert. Zur Analyse wurde aus Chloroform-Petrolbenzin umkrystallisiert, wobei wir das Methoxy-dicarbonsäure-anhydrid in farblosen derben Prismen vom Schmp. 158° (Berl) erhielten.

3.905 mg Sbst.: 7.68 mg CO₂, 1.16 mg H₂O. — 3.038 mg Sbst.: 0.215 ccm N (23°, 747 mm). — 3.770 mg Sbst.: 4.96 mg AgJ.

C₈H₅O₄N (179). Ber. C 53.63, H 2.82, N 7.82, CH₃ 8.38.
Gef., „, 53.64, „, 3.32, „, 8.01, „, 8.42.

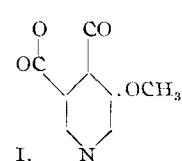
Der Chemischen Fabrik E. Merck, Darmstadt, und dem Werk Elberfeld der I.-G. Farbenindustrie A.-G. sprechen wir für die Unterstützung unserer Versuche den besten Dank aus.

53. Richard Kuhn, Hans Andersag, Kurt Westphal und Gerhard Wendt: Vitamin B₆, ein Derivat des β-Oxy-pyridins.

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

(Eingegangen am 5. Oktober 1938.)

In dem durch oxydativen Abbau von Adermiin-methyläther gewonnenen Dicarbonsäure-anhydrid C₈H₅O₄N vom Schmp. 158° haben wir das noch unbekannte Anhydrid der 3-Methoxy-pyridin-dicarbonsäure-(4.5) (I) vermutet¹⁾. Die synthetische Darstellung dieser Verbindung, über die in anderem Zusammenhang berichtet werden wird, hat unsere Schlußfolgerung als richtig erwiesen. Das synthetische Anhydrid sublimiert unter 10^{-4} mm, so wie das aus dem Vitamin erhaltene, bei 75—80° (Luftbad) in rosettenförmig angeordneten farb-



¹⁾ R. Kuhn u. G. Wendt, B. 72, 307 [1939].

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 CO₂, 1.045 mg H₂O. — 3.150 mg Sbst.: 0.222 ccm N₂ (21°, 749 mm).

C₈H₆O₄N (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 CH₂OH-Gruppen α-ständig zum Stickstoff sein kann. Es bleiben somit nur noch die Formeln V und VI für das Vitamin B₆ 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-pyridindicarbonsäure¹⁾, 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 CO₂, 1.61 mg H₂O. — 3.824 mg Sbst.: 0.206 ccm N₂ (21°, 748 mm).

C₉H₈O₆N + 1½ H₂O (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 10⁻⁴ mm bei 60° in federförmig angeordneten langen Nadeln sublimiert und bei 64° schmilzt.

3.700 mg Sbst.: 7.61 mg CO₂, 1.28 mg H₂O. — 4.605 mg Sbst.: 0.298 ccm N₂ (23°, 752 mm).

C₉H₇O₄N (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-

¹⁾ Vergl. die voranstehende Mitteil.