

Das Hydrolysat enthielt 78 mg reduzierenden Zucker. Da die Pentosenbestimmung 6.75 mg Pentosen ergab, die bei der Zuckerbestimmung als 8.1 mg Hexosen in Erscheinung treten, enthält das Hydrolysat tatsächlich nur 69.9 mg Hexosen und 6.75 mg Pentosen. Im Holz liegen diese vor als 63 mg Hexosan und 5.95 mg Pentosan, zusammen 68.95 mg Polysaccharide.

Von der Einwaage von 94.8 mg wurden also erfaßt 68.95 mg + 22.9 mg = 91.85 mg Substanz, das sind 97%.

Da der Abbaurückstand 7.20% OCH_3 enthält und das daraus in einer Menge von 24.2% erhältliche Lignin 20.36% OCH_3 , sind 68.4% des OCH_3 des Abbaurückstandes an Lignin gebunden. Der Rest muß Kohlenhydraten zugehören.

Der Abbaurückstand der Fraktion F konnte, wie schon erwähnt, nur bezüglich seines Kohlenhydratgehaltes mit Sicherheit erfaßt werden. 99.3 mg TS (aschefrei) der Substanz wurden mit der 60-proz. Schwefelsäure behandelt. Die Säure enthielt dann 52 mg red. Zucker, wovon 7.3 mg Pentosen waren. Da diese als 8.5 mg red. Zucker in die Zuckerbestimmung eintreten, betragen die richtigen Werte 43.5 mg Hexosen + 7.3 mg Pentosen. In der Holzprobe sind demnach 39 mg Hexosan + 6.5 mg Pentosan, zusammen 45.5 mg Polysaccharide.

Da ein Teil des Lignins bei der Aufarbeitung verloren ging, konnte hier nur der theoretische Differenzwert von 53.8 mg (erhalten 39.6 mg) eingesetzt werden. Die genaue bilanzmäßige Durchrechnung ergibt aber, daß diesem Wert große Wahrscheinlichkeit zukommt.

14. Alfred Dornow: Über einige in β -Stellung substituierte α -Picoline.

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

(Eingegangen am 16. Dezember 1939.)

Nach einer vor kurzem¹⁾ beschriebenen Synthese lassen sich 2.3-Derivate des Pyridins leicht durch Umsetzung des β -Äthoxyacrolein-diäthylacetals $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ mit Verbindungen vom Ketimin-amin-Typus der allgemeinen Formel $\text{R}' \cdot \text{C}(:\text{NH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{R}'' \rightleftharpoons \text{R}' \cdot \text{C}(\text{NH}_2) : \text{CH} \cdot \text{R}''$ erhalten. Dabei tritt, wie gezeigt werden konnte, die Ketiminform²⁾ in Reaktion.

Der unter Verwendung von Amino-crotonsäureester hergestellte 2-Methyl-nicotinsäureester ist nun besonders geeignet, durch Abwandlung der Carboxylgruppe weitere bisher unbekannte in der benachbarten β -Stellung substituierte α -Picoline zu gewinnen.

Wegen der großen physiologischen Bedeutung des Nicotinsäureamids wurde zum Vergleich das 2-Methyl-nicotinsäureamid durch Umsetzung des Esters mit Ammoniak dargestellt. Eine Prüfung³⁾ dieses Amids

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

²⁾ A. Dornow, B. **72**, 1548 [1939].

³⁾ Für die pharmakologischen Untersuchungen bin ich der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Elberfeld, zu großem Dank verpflichtet.

auf Antipellagra-Wirkung bei Rattenpellagra (Nicotinsäureamid ist bekanntlich das Antipellagra-Vitamin) verlief indessen negativ. Wie im 2-Methylnicotinsäure-diäthylamid, das nicht¹⁾ wie das Coramin als Analeptikum wirkt, wird auch hier durch die α -ständige Methylgruppe die günstige physiologische Wirkung ausgelöscht.

Das 2-Methyl-nicotinsäureamid diente weiter zur Herstellung von Picolin-Derivaten, die in β -Stellung wichtige Substituenten wie die Amino-Gruppe, Halogen oder die Oxygruppe tragen. So konnte aus dem Amid in üblicher Weise durch Hofmannschen Abbau das Amin erhalten werden. Daraus wurde über die Diazonium-Verbindung das 2-Methyl-3-jodpyridin und durch Verkochen des Diazoniumsalzes das 2-Methyl-3-oxy-pyridin dargestellt. Letzteres Pyridinderivat unterscheidet sich vom Adermin durch das Fehlen der beiden Oxymethylgruppen in 4- und 5-Stellung. Bei der physiologischen Prüfung zeigte es, wie erwartet, keine ähnliche Wirkung³⁾.

Beschreibung der Versuche.

2-Methyl-nicotinsäureamid.

10 g 2-Methyl-nicotinsäureester wurden mit 100 ccm 25-proz. Ammoniak bis zur völligen Lösung (etwa 2 Tage) geschüttelt. Die Lösung wurde dann im Vak. eingedampft. Beim Umlösen des verbliebenen Rückstandes aus Methylalkohol krystallisierten zunächst freie Methylnicotinsäure (1.7 g) und dann beim Eindampfen das Säureamid aus. Dieses wurde nochmals aus wenig Methylalkohol umkrystallisiert. Eisblumenartige Krystalle bzw. aus viel Benzol derbe, zugespitzte Prismen vom Schmp. 158°. Ausb. 4.2 g.

$C_7H_8ON_2$ (136.06). Ber. C 61.74, H 5.93, N 20.58. Gef. C 61.78, H 5.98, N 20.51.

Das Pikrat krystallisiert aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 180—181° (unt. Zers.).

$C_{15}H_{11}O_8N_5$ (365.1). Ber. N 19.18, Gef. N 19.18.

2-Methyl-3-amino-pyridin.

4.2 g Amid wurden in 80 ccm 10-proz. Kalilauge gelöst und mit 30 ccm Natriumhypochlorit-Lösung (nach Raschig⁴⁾) $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. In die erkaltete Lösung wurde festes Alkali bis zur Sättigung eingetragen, wodurch die Hauptmenge des 3-Amino-picolins in farblosen Krystallen ausfiel. Die alkalische Lösung wurde mit Benzol extrahiert und die dabei erhaltene Benzol-Lösung zum Umkrystallisieren des Rohproduktes benutzt. Derbe, rechtwinklig abgeschnittene Prismen vom Schmp. 114°. Ausb. 2.5 g. Zur Analyse wurde das 2-Methyl-3-amino-pyridin im Vak. bei etwa 60° sublimiert, wodurch sich der Schmelzpunkt der derben, farblosen, nicht hygroskopischen Prismen auf 115—116° erhöhte.

$C_6H_8N_2$ (108.06). Ber. N 25.91. Gef. N 25.91.

Das Pikrat krystallisiert aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 234° (unt. Zers.).

$C_{12}H_{11}O_7N_5$ (337.1). Ber. N 20.77. Gef. N 20.88.

⁴⁾ B. 40, 4586 [1907].

2-Methyl-3-benzoylamino-pyridin.

0.5 g Amin wurden nach Schotten-Baumann benzoyliert. Das krystallin ausfallende Benzoylderivat (0.8 g) wurde zur Reinigung in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt. Farblose, zugespitzte Prismen, die nach dem Trocknen im Vak. bei 114—115° schmolzen.

$C_{13}H_{12}ON_2$ (212.1). Ber. N 13.20. Gef. N 13.50.

2-Methyl-3-jod-pyridin.

Zu 2 g 2-Methyl-3-amino-pyridin, gelöst in 6 ccm konz. Salzsäure und 10 ccm Wasser, ließ man unter Kühlung mit Kältemischung eine Lösung von 1.4 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser zutropfen. Dann gab man eine Lösung von 4.1 g Kaliumjodid in 10 ccm Wasser allmählich hinzu. Nach 1-stdg. Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde etwa $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Die alkal. gemachte Lösung wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen und das Destillat mit Äther extrahiert. Nach Abdampfen des Äthers krystallisierte der Rückstand beim Kühlen in derben Prismen vom Schmp. 36—37°. Das 2-Methyl-3-jod-pyridin ist eine leicht flüchtige Substanz von charakteristischem Geruch.

C_6H_6NJ (218.97). Ber. J 57.97. Gef. J 57.56.

Bei einem anderen Ansatz wurde die alkal. Lösung unmittelbar mit Äther extrahiert und zu dieser äther. Lösung des 2-Methyl-3-jod-pyridins eine äther. Pikrinsäure-Lösung gegeben. Es krystallisierte das Pikrat in Nadeln bzw. Prismen vom Schmp. 168° (unt. Zers.) aus. In dieser Weise erhielt man aus 0.5 g Amin 0.5 g des Pikrats des 2-Methyl-3-jod-pyridins.

$C_{12}H_8O_7N_4J$ (448). Ber. N 12.51. Gef. N 12.52.

2-Methyl-3-oxy-pyridin.

0.5 g 2-Methyl-3-amino-pyridin wurden in Schwefelsäure mit der ber. Menge Natriumnitrit diazotiert und bis zum Ende der Stickstoff-Entwicklung auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht, auf dem Wasserbade stark eingeeengt und mit Kohlendioxyd die Oxyverbindung in Freiheit gesetzt. Durch Zusatz von Alkohol wurden die anorganischen Salze gefällt. Nach dem Eindunsten der wäßr.-alkohol. Lösung blieben 0.35 g des 2-Methyl-3-oxy-pyridins zurück. Zur Reinigung wurde zuerst in Chloroform gelöst und mit Petroläther gefällt und dann aus heißem Chloroform umkrystallisiert. Farblose Prismen vom Schmp. 167 bis 168°. Das 2-Methyl-3-oxy-pyridin gibt mit Ferrichlorid eine tiefrote Lösung.

C_6H_7ON (109.06). Ber. N 12.84. Gef. N 12.68.

Das Pikrat krystallisiert aus äther. Lösung in Nadeln bzw. Prismen vom Schmp. 204° (unt. Zers.).

$C_{12}H_{10}O_8N_4$ (338.11). Ber. N 16.57. Gef. N 16.30.

Der deutschen Notgemeinschaft danke ich verbindlichst für die finanzielle Unterstützung zur Ausführung der Arbeit.