

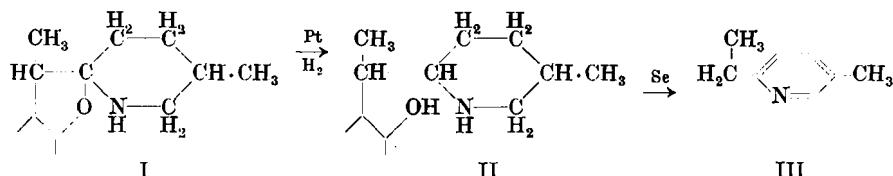
55. Richard Kuhn, Irmentraut Löw und Heinrich Trischmann: Abbau von Tomatidin zum 5-Methyl-2-äthyl-pyridin

[Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg,
Institut für Chemie]

(Eingegangen am 23. Oktober 1952)

Bei der Dehydrierung des Dihydrotomatidins wird 5-Methyl-2-äthyl-pyridin erhalten.

Von den 27 C-Atomen des Tomatidins (I) sind durch Abbau zum Tigogenin-lacton 22 C-Atome erfaßt worden¹⁾. Die fehlenden 5 C-Atome erhält man, zusammen mit dem N-Atom und 3 weiteren C-Atomen, die bereits im Tigogenin-lacton auftraten, wenn man mit Selen dehydriert. Dabei wird 5-Methyl-2-äthyl-pyridin (III) erhalten:



Zunächst haben wir das Tomatidin durch katalytische Hydrierung in seine Dihydro-Verbindung II verwandelt, die beim Erhitzen mit Selen auf 330 bis 340° die Base III in einer Ausbeute von 15 % d. Th. lieferte²⁾. Zur Identifizierung diente das Pikrat. Aus Demissidin³⁾ (Dihydrosolanidin) haben wir das selbe Pikrat in praktisch gleicher Ausbeute erhalten. Diese Ergebnisse stehen in Einklang mit der von uns vorgeschlagenen Formel¹⁾ des Tomatidins, die durch Überführung von Tomatidin in Demissidin⁴⁾ gestützt wurde.

Beschreibung der Versuche

3.2 g Dihydrotomatidin¹⁾ vom Schmp. 221° (k. Th.) wurden mit 9.0 g rotem, gefälltem Selen gut vermischt und in einem Destillierkolben mit absteigendem Kühler unter Durchleiten von Stickstoff 2 Stdn. im Metallbad auf 330—340° erhitzt. Während dieser Zeit destillierten etwa 1.5 ccm braune Flüssigkeit über. Diese wurde mit 1 ccm konz. Salzsäure versetzt, mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, anschließend mit konz. Kalilauge alkalisch gemacht und der basische Anteil in Äther aufgenommen. Nach kurzem Trocknen über Kaliumcarbonat wurde die äther. Lösung mit 10 ccm gesätt. alkohol. Pikrinsäure-Lösung und 5 ccm 94-proz. Alkohol versetzt, der Äther vorsichtig im Dampfbad verjagt, die restliche alkohol. Lösung kurz aufgekocht und zum Kristallisieren beiseitegestellt. Das 5-Methyl-2-äthyl-pyridin-pikrat⁵⁾ schied sich in gelben, glitzernden Blättchen

¹⁾ R. Kuhn, I. Löw u. H. Trischmann, Chem. Ber. 85, 416 [1952].

²⁾ Als Abbauprodukt von Solanidin ist das 5-Methyl-2-äthyl-pyridin erstmals von V. Prelog u. S. Szpilfogel, Helv. chim. Acta 25, 1306 [1942] gewonnen und auf eindeutigem Wege synthetisch hergestellt worden.

³⁾ R. Kuhn u. I. Löw, Chem. Ber. 80, 406 [1947]; V. Prelog u. S. Szpilfogel, Helv. chim. Acta 27, 390 [1944].

⁴⁾ Z. angew. Chem. 64, 397 [1952].

⁵⁾ V. Prelog u. S. Szpilfogel, Helv. chim. Acta 25, 1306 [1942].

ab: Ausb. 380 mg (15% d.Th.). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol wurden zugespitzte Stäbchen vom Schmp. 147° (k.Th.) (ab 141° gesintert) erhalten. Zur Analyse wurde 2 Stdn. i. Hochvak. bei 56° getrocknet.

$C_8H_{11}N \cdot C_6H_3O_2N_3$ (350.3) Ber. C 48.00 H 4.03 Gef. C 48.27 H 4.19

Bei einer entsprechenden Selen-Dehydrierung wurden aus 5.0 g Demissidin³⁾ (nicht gereinigt) mit 12.5 g Selen 500 mg Pikrat erhalten, das nach Umkristallisieren aus Alkohol und Methanol bei 147–148° (k.Th.) (sintert ab 141°) schmolz.

Gef. C 48.38 H 4.07

Misch-Schmelzpunkte beider Pikrate 147–148° (k.Th.), nach Sintern ab 141°. Die Debye-Scherrer-Aufnahmen sind identisch.

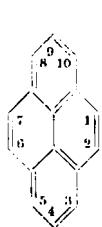
56. Franz Runge und Arno Meckelburg: Auffindung und Synthese von 4,9-Dimethyl-pyren

[Aus dem Institut für Technische Chemie der Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg]

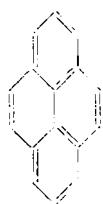
(Eingegangen am 27. September 1952)

4,9-Dimethyl-pyren wurde als Bestandteil aus dem hochsiedenden Rückstand der Benzin-Synthese isoliert und seine Konstitution durch Synthese bewiesen.

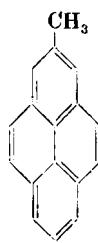
Bei der Isolierung und Identifizierung von chemischen Individuen in den hochsiedenden Rückständen der Benzin-Synthese nach dem Hochdruckverfahren, über die an anderer Stelle ausführlich berichtet werden soll, fanden wir neben reichlichen Mengen Pyren (I) ein Methylpyren, das sich als 4-Methyl-pyren (II) erwies. Zu seiner Identifizierung dienten das Pikrat mit dem Schmp. 193–194¹⁾ und das Absorptionsspektrum²⁾. Außerdem wurde ein Dimethylpyren gefunden, worauf bereits in einer Patentschrift³⁾ hingewiesen worden ist, ohne daß seine Konstitution mitgeteilt wurde.



I



II



III

¹⁾ H. Vollmann, H. Becker, M. Corell u. H. Streeck, Liebigs Ann. Chem. **531**, 37 [1937].

²⁾ J. W. Cook u. C. L. Hewett, J. chem. Soc. [London] **1934**, 366.

³⁾ Franz. Pat. 816162 (C. 1937 II, 3846). Nach Einreichen dieser Arbeit wurde uns die Veröffentlichung von M. Orchin, L. Reggel u. R. A. Friedel (J. Amer. chem. Soc. **74**, 1094 [1952]) bekannt, in der die Darstellung von 4,9-Dimethyl-pyren aus Dimesityl beschrieben wird.