

homoarbutin zusammengeschmolzen keine Depression.  $C_{23}H_{28}O_{12}$ —Ber.: C, 55.64; H, 5.68. Gef.: C, 55.86; H, 5.98.

**Homoarbutinmethyläther**—50 mg synthetisch hergestelltes Homoarbutin wurde in MeOH gelöst, mit überschüssiger ätherischer Diazomethan-Lösung versetzt und einige Tage aufbewahrt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus MeOH umkristallisiert, wobei sich 50 mg farblose Nadeln vom Schmp. 165~166° erhalten liessen. Die Mischprobe dieser Substanz mit dem authentischen Homoarbutinmethyläther zeigt keine Depression.  $C_{14}H_{20}O_7$ —Ber.: C, 55.99; H, 6.71. Gef.: C, 55.97, H, 7.11.

### Zusammenfassung

Toluhydrochinon und Pentaacetylglukose wurden in Gegenwart von Amberlite IR-120 oder *p*-Toluolsulfonsäure im Vakuum erhitzt. Aus dem Reaktionsprodukt liess sich über einige Stufen das Homoarbutin erhalten. Sein Methyläther sowie Pentaacetat wurden ebenfalls hergestellt.

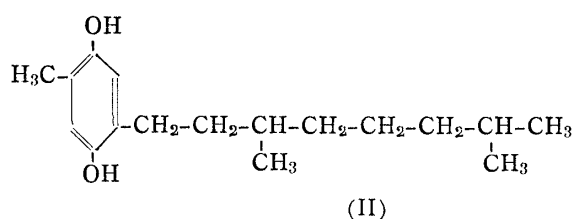
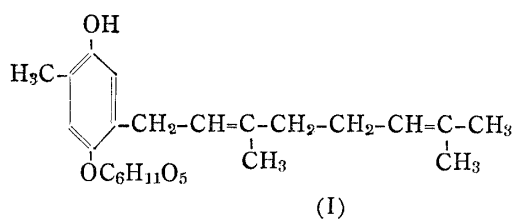
(Eingegangen am 17. Juni, 1958)

UDC 547.918 : 582.912.3

### 130. Hiroyuki Inouye und Yoshihiro Takano: Über die Bestandteile der Pirolaceae-Pflanzen. X.<sup>1)</sup> Die Konstitution des Pirolatins. (5). Synthese des Tetrahydropirolagenins.

(Pharmazeutisches Institut, Mediz. Fakultät, Universität Kyoto\*)

Einer von uns (H. I.) hat früher für das Pirolatin die Konstitutionsformel (I) vorgeschlagen.<sup>2)</sup> Es scheint aber die Totalsynthese eines solchen Glukosides, das in seiner Seitenkette ungesättigte Bindungen hat, sehr schwierig zu sein. So versuchten wir zuerst, das Tetrahydropirolagenin (II), das hydrierte Genin des Pirolatins, auf synthetischem Wege herzustellen und tatsächlich glückte es uns unseren Zweck zu erreichen.



Im folgenden möchten wir hierüber Bericht erstatten. Das Bezweckte (II) wollten wir durch Reduktion der 2-Methyl-4-acylhydrochinon-Verbindung erhalten, die durch die Kondensation des Toluhydrochinons (2-Methylhydrochinon) mit der Tetrahydrogeraniumsäure zu gewinnen ist. So wurde zunächst durch die katalytische Hydrierung des Geraniols<sup>3)</sup> (gewonnen aus Citronellol) (III) vom Sdp<sub>35</sub> 135~136° sowie vom  $[\alpha]_D^{26} + 3.2^\circ$  das Tetrahydrogeraniol (IV) hergestellt. Es ist dies eine farblose Flüssigkeit vom Sdp<sub>4</sub> 88~89.5° und  $[\alpha]_D + 1.5^\circ$ . Das Drehungsvermögen von (III) und (IV) dürfte wohl auf die Beimischung

\* Yoshida-konoe-cho, Sakyo-ku, Kyoto (井上博之, 高野良宏).

1) IX. Mitteil.: Dieses Bulletin, **6**, 653(1958).

2) *Ibid.*, **2**, 359 (1954).

3) Herrn E. Togashi in Shiono-koryo A.G. möchten wir auch an dieser Stelle für die Überlassung des Geraniols bestens danken.

von *d*-Citronellal in (III) zurückzuführen sein. (IV) wurde ohne weiteres mild mit  $\text{KMnO}_4$  oxydiert, wobei sich die Tetrahydrogeraniumsäure (V) vom Sdp<sub>6</sub> 128° sowie vom  $[\alpha]_{\text{D}}^{26} +1.3^\circ$  erhalten liess.

(V) stellt natürlich auch ein Gemisch von *d,l*-Säure und *d*-Säure dar. Es liefert bei der Einwirkung auf Tolhydrochinon nach einer modifizierten Friedel-Crafts'schen Reaktion<sup>4)</sup> in Gegenwart von  $\text{BF}_3$  als Katalysator und anschliessender chromatographischer Reinigung an der Aluminasäule sowie der Umlösung aus Benzol-Petroläther das optisch inaktive 2-Methyl-5-(3,7-dimethyloctanoyl)hydrochinon (VI) vom Schmp. 88~89.5° und den *l*-Körper (VII) vom Schmp. 107~108° und vom  $[\alpha]_{\text{D}}^{22} -4.3^\circ$ .

Da der Mischschmelzpunkt dieser beiden einen mittleren Wert zeigte und ihre IR-Spektren (in Nujol) ganz übereinstimmten, ist anzunehmen, dass sie zueinander in dem Verhältnis des Konglomerats zu seinem Antipoden stehen. Das Mengenverhältnis von (VI) zu (VII) ist etwa 2.3:1 und stimmt erwartungsgemäss fast mit dem vom *d,l*-Körper zum *d*-Körper im Ausgangsmaterial überein.

(VI) lieferte nun durch die Reduktion nach Clemmensen das 2-Methyl-5-(3,7-dimethyloctyl)hydrochinon (VIII) vom Schmp. 115.5~117°, das auch kein Drehungsvermögen besitzt. (VIII) zeigt bei der Mischprobe mit dem aus dem Pirolatin gewonnenen Tetrahydropirolagenin<sup>5)</sup> (II) vom Schmp. 115.5~116.5° keine Depression und die IR-Spektren der beiden stimmen in Nujol sowie in  $\text{CHCl}_3$  vollkommen überein. Das Acetat (IX) von (VIII) hat ferner den Schmp. 59~61° und zeigt bei der Mischprobe mit dem Acetat (X) (Schmp. 59~60°) von (II) keine Depression. Die IR-Spektren der beiden Acetate stimmen weiter, sich deckend überein. So wurde eindeutig erwiesen, dass das synthetisch hergestellte (VIII) mit dem Tetrahydropirolagenin (II) völlig identisch ist.

(VII) lieferte nun bei der Reduktion analogerweise wie oben den *l*-Körper (XI) vom Schmp. 127° sowie vom  $[\alpha]_{\text{D}}^{18.5} -5.1^\circ$  (Kristalle von (XI) sind immer grösser als die von (II) (=VIII)). Das IR-Spektrum von (XI) ist in Nujol von dem des (II) etwas verschieden,<sup>6)</sup> während die Spektren in  $\text{CHCl}_3$  ganz übereinstimmen. Die Mischprobe von (XI) mit (II) zeigt weiter einen mittleren Wert. Daher ist anzunehmen, dass (II) (=VIII) und (XI) zu einander in der Beziehung von Racemat zu Antipoden stehen.

Das Acetat (XII) von (XI) hat den Schmp. 60~61° und zeigt bei der Mischprobe mit (IX) oder (X) keine Depression. Die IR-Spektren von (IX), (X) und (XII) stimmen weiter genau überein. Somit ist auch zu folgern, dass das (IX) (=X) und (XII) wieder in der Beziehung eines Konglomerats zu dessen Antipoden stehen.

Die Acetate (IX), (X) und (XII) regenerieren ferner bei der Verseifung die ursprünglichen Körper (VIII), (II) und (XI).

Die Beziehung zwischen den oben erwähnten Substanzen (II)~(XII) (abgesehen von (III), (IV) und (V)) kann man in Tabelle I leicht überblicken.

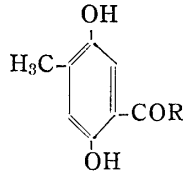
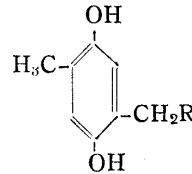
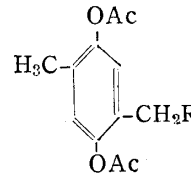
Während die Orientierung der Acylgruppe zur *para*-Stellung der  $\text{CH}_3$ -Gruppe in (VI) und (VII) schon durch die Identifizierung von (VIII) als (II) und durch die Eigenschaften der oben erwähnten Substanzen wie die optische Aktivität, IR-Spektren usw. geklärt worden war, versuchten wir zur weiteren Bestätigung die Oxydationsreaktion des Dimethyläthers von (VI). Wir erhielten dabei die erwartete 2,5-Dimethoxyterephthalsäure, obwohl deren Ausbeute wegen des starken Widerstandes von (VI) gegenüber der Methylierung sehr schlecht war.

4) H. Oelschläger: Arch Pharm., 288/60, 102 (1955).

5) In der ersten Mitteilung berichteten wir dass diese Substanz den Schmp. 114.5~115.5° zeigt und beim Stehen an Luft sich sofort nach violett hin verfärbt. Wir konnten aber bei weiterer Reinigung weisse Kristalle derselben vom Schmp. 115.5~116.5° erhalten.

6) Im IR-Spektrum von (XI) in Nujol treten ziemlich starken Banden bei 8.55, 11.32 sowie 11.53  $\mu$  und eine schwache bei 13.57  $\mu$  auf, die dagegen in dem von (VIII) (=II), welches eine sehr schwache Bande bei 13.77  $\mu$  aufweist, nicht vorkommen.

TABELLE I.

			
Synthetisch hergestellter <i>d,l</i> -Körper	(VI) Schmp. 88~89.5°	(VIII) Schmp. 115.5~117°	(IX) Schmp. 59~61°
Synthetisch hergestellter <i>l</i> -Körper	(VII) Schmp. 107~108° [α] <sub>D</sub> <sup>22</sup> -4.3°	(XI) Schmp. 127° [α] <sub>D</sub> <sup>22.5</sup> -5.1°	(XII) Schmp. 60~61°
Aus dem Pirolatin abgeleitete	—	(II) Schmp. 115.5~116.5°	(X) Schmp. 59~60°
Beziehung der IR-Spektren obiger drei Verbindungen	in Nujol (VI) = (VII)	in Nujol (VIII) = (II) ≠ (XI) in CHCl <sub>3</sub> (VIII) = (II) = (XI)	in Nujol (IX) = (XII) = (X)
		$R = -\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	

Zum Schluss sind wir Herrn Prof. M. Tomita für die Anregung zu dieser Arbeit und das entgegengebrachte Interesse zu grossem Dank verpflichtet. Herrn M. Narisada von der Firma Shionogi & Co. danken wir herzlichst für die Aufnahme der IR-Spektren, ferner sind wir Herrn E. Yoshii von Nihonshinyaku & Co. für die Messung des Drehungsvermögens einiger Substanzen sehr dankbar.

### Experimenteller Teil<sup>7)</sup>

**Tetrahydrogeraniumsäure (III)**—Das Geraniol vom Sdp<sub>35</sub> 135~136° sowie vom [α]<sub>D</sub><sup>26</sup> +3.2° (D<sup>26</sup>=0.881, *l*=0.5 dm) wurde in Gegenwart von PtO<sub>2</sub> unter einem Druck von 2.5~3 Atm. katalytisch hydriert, wobei sich Tetrahydrogeraniol (ein Gemisch von *d,l*-Tetrahydrogeraniol sowie *d*-Dihydrocitronellol vom Sdp<sub>4</sub> 88~89.5° und [α]<sub>D</sub><sup>26</sup> +1.5° (D<sup>26</sup>=0.828, *l*=0.5 dm) erhalten liess. Das letztere lieferte bei Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> in Aceton farblose ölige Tetrahydrogeraniumsäure (ein Gemisch von *d,l*-Tetrahydrogeraniumsäure und *d*-Dihydrocitronellsäure) vom Sdp<sub>6</sub> 128° sowie vom [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> +1.3° (D<sup>25</sup>=0.900, *l*=0.5 dm).<sup>8)</sup>

**Herstellung des *d,l*- sowie des *l*-2-Methyl-5-(3,7-dimethyloctanoyl)hydrochinons (VI) und (VII)**—Zu einem Gemisch von 10 g obiger Tetrahydrogeraniumsäure (V) (0.06 Mol) und 4.5 g Toluhydrochinon (0.038 Mol) im Bombenrohr wurde bei Raumtemperatur BF<sub>3</sub> eingeleitet, bis der Kolbeninhalt um 4 g zugenommen hatte. Dann wurde das Rohr geschlossen und 2 Std. lang im Ölbad (118~130°, meistens 120°) erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohres wurde der Inhalt in die mit AcONa gesättigte wässr. Lösung gegossen und mit Äther extrahiert. Der Ätherauszug wurde mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen (bei Ansäuren der NaHCO<sub>3</sub>-Lösung mit HCl wurde etwa 0.7 g rohe Tetrahydrogeraniumsäure zurückgewonnen), über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Der hier erhaltene Rückstand, der beim Stehenlassen erstarrt, wurde in wenig Benzol gelöst, auf die Alumina-Säule aufgetragen und mit Benzol, Benzol-Äther sowie Äther der Reihe nach entwickelt. Das Eluat wurde in die folgenden drei Fraktionen geteilt.

1. Erstes Eluat (Beim Abdampfen des Lösungsmittels bleibt halbölige Substanz übrig.)
2. Haupteluat (Gelbrote Lösung. Beim Abdampfen des Lösungsmittels erstarrt es sofort.)
3. Letztes Eluat (Schwarzviolette Lösung. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus Benzol umgelöst, wobei sich 0.25 g Toluhydrochinon zurückgewinnen liess.)

7) Kein Schmelzpunkt wurde korrigiert. Für die Durchführung der Mikroanalyse sind wir Herrn Dr. K. Hozumi und seinen Mitarbeiterinnen im Mikroanalysezentrum unseres Institutes zu Dank verpflichtet. Die Messung des Drehungswertes einiger Substanzen wurde mittels Rudolph Model-200 Photoelectric Polarimeter durchgeführt.

8) Wenn man den Drehungswert der reinen *d*-Tetrahydrogeraniumsäure, [α]<sub>D</sub><sup>19</sup> +4.58°, in Betracht zieht, kann man daraus errechnen, dass das Verhältnis von *d,l*-Körper zu *d*-Körper etwa 2.6: 1 sein muss.

Der Rückstand des Haupteluates (etwas weniger als 4 g) ergab durch wiederholtes Umlösen aus Benzol-Petroläther etwa 1.1 g hellgelbe Nadeln vom Schmp. 105~107°. Beim Einengen der Mutterlauge erhält man 2.5 g gelbe Nadeln vom Schmp. etwa 85~90°. Sie lieferte nach weiterem Umkristallisieren hellgelbe Nadeln (VI),<sup>9)</sup> die bei 88~89.5° schmelzen und keine Drehung zeigen.  $C_{17}H_{26}O_3$ —Ber.: C, 73.34; H, 9.41. Gef.: C, 73.47; H, 9.41.

Das erstere ergibt nach weiterem Umlösen hellgelbe Nadeln (VII) vom Schmp. 107~108° und vom  $[\alpha]_D^{25} - 4.3^\circ$  (Äther,  $c=2.0$ ,  $l=2$  dm).  $C_{17}H_{26}O_3$ —Ber.: C, 73.34; H, 9.41. Gef.: C, 73.12; H, 9.24.

**Herstellung des *rac*-2-Methyl-5-(3,7-dimethyloctyl)hydrochinons (VIII) und seines Acetates (IX)**  
—1.2 g  $HgCl_2$  wurde in 9 ccm  $H_2O$  gelöst, mit 2 g Zn-Pulver und 0.3 ccm konz. HCl versetzt und 5 Min. lang umgeschüttelt. Das hier gebildete Amalgam wurde mit 5 ccm  $H_2O$ , 6 ccm konz. HCl sowie 1.0 g (VI) 2.5 Std. lang im Ölbad (130~150°) unter Rückfluss stark gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Reaktionsmischung mit Äther vollständig umgeschüttelt, der Ätherauszug mit  $Na_2SO_4$  getrocknet und eingeengt. Der so erhaltene Rückstand gab beim Umlösen aus Benzol-Petroläther 0.55 g Kristalle (VIII) vom Schmp. 115~116°. Nach weiterem Umkristallisieren stieg ihr Schmp. auf 115.5~117°. Es sind dies optisch inaktive sehr feine farblose Nadelchen, die geneigt sind, sich zuweilen gelatinös auszuschcheiden oder Kristallmembran zu bilden. Diese letzteren Eigenschaften stimmen auch mit denen des aus Naturstoff gewonnenen Tetrahydropirolagenins überein und die Mischprobe der beiden zeigt keine Depression.  $C_{17}H_{28}O_2$ —Ber.: C, 77.22; H, 10.67. Gef.: C, 77.33; H, 10.90.

Das Acetat dieser Substanz, das durch Acetylieren mit Pyridin und  $Ac_2O$  in üblicher Weise gewonnen wurde, lieferte beim Umlösen aus wässr. MeOH farblose schuppenförmige Kristalle (IX) vom Schmp. 59~61°. (IX) zeigt beim Mischen mit dem aus Pirolatin gewonnenen Tetrahydropirolagenin-diacetat keine Depression.  $C_{21}H_{32}O_4$ —Ber.: C, 72.38; H, 9.26. Gef.: C, 72.10; H, 9.26.

(IX) wurde 1 Std. lang in äthanolischer NaOH-Lösung unter Rückfluss gekocht und in üblicher Weise behandelt, wobei Kristalle (VIII) vom Schmp. 115~117° zurückgewonnen wurden.

**Herstellung des *l*-2-Methyl-5-(3,7-dimethyloctyl)hydrochinons (XI) und seines Acetates (XII)**  
—Analogerweise genau wie bei (VI) stellten wir durch Clemmensen'sche Reduktion von 0.5 g (VII), 0.18 g farblose Nadeln vom Schmp. 122~123.5° her, die nach weiterem Umkristallisieren farblose Nadeln (VII) vom Schmp. 127°,  $[\alpha]_D^{18.5} - 5.1^\circ$  (Äther,  $c=0.8$ ,  $l=1$  dm), ergaben. Diese Substanz zeigt eine grössere Kristallform als (II) oder (VIII) und ergibt bei der Mischprobe mit (II) oder (VIII) einen mittleren Wert.  $C_{17}H_{28}O_2$ —Ber.: C, 77.22; H, 10.69. Gef.: C, 77.12; H, 10.61.

Das in üblicher Weise hergestellte Acetat (XII) dieser Substanz besteht in farblosen schuppenförmigen Kristallen vom Schmp. 60~61° und zeigt mit (IX) oder (X) zusammengesmolzen keine Depression.  $C_{21}H_{32}O_4$ —Ber.: C, 72.38; H, 9.26. Gef.: C, 72.10; H, 9.26.

(XII) regeneriert leicht bei der Verseifung mit äthanolischem NaOH (XI) vom Schmp. 126~127°.

**Methylierung des *d,l*-2-Methyl-5-(3,7-dimethyloctanoyl)hydrochinons (VI) sowie Oxydation der methylierten Verbindung zur 2,5-Dimethoxyterephthalsäure mit  $KMnO_4$** —0.7 g (VI) wurde durch 10-proz. Natronlauge und  $Me_2SO_4$  unter Umrühren und Erwärmen methyliert. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther extrahiert, der Äther mit Wasser gewaschen, getrocknet und abgedampft. Der hierbei erhaltene braunschwarze sirupöse Rückstand wurde in wenig EtOH gelöst, mit einer kleinen Menge konz. HCl und Zn-Pulver reduziert und wiederum mit Äther extrahiert. Der Ätherauszug wurde abermals mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft, wobei der hellgelbe sirupöse Rückstand übrig blieb. Nach nochmaliger Behandlung wie oben wurde er zusammen mit MeJ und  $Ag_2O$  3 Std. lang unter Rückfluss gekocht, abgedampft und mit Äther extrahiert. Der Ätherauszug wurde mit  $Na_2SO_4$  getrocknet, filtriert und eingedampft. Der so erhaltene sirupöse Rückstand wurde nochmals in Äther gelöst und durch Chromatographie an Alumina gereinigt. Nach Eindampfen der anfangs eluierten Fraktionen wurde eine kleine Menge sirupöser Rückstand, der sich mit  $FeCl_3$  nicht mehr färbt, erhalten. Letzterer wurde dann in 20 ccm Pyridin gelöst und mit etwas  $KMnO_4$  versetzt. Dann wurde 5 ccm Wasser sowie  $KMnO_4$  (insgesamt 3 g) hinzugefügt und die Reaktionsflüssigkeit weiter erhitzt. Nach Erkalten wurde die Reaktionslösung mit HCl angesäuert und das entstandene  $MnO_2$  durch Zusatz von  $NaHSO_3$  in Lösung versetzt. Diese Lösung wurde mit Äther und dann mit AcOEt erschöpfend extrahiert. Der Ätherauszug wurde zuerst mit verd. HCl, dann mit Wasser gewaschen und eingedampft. Der Rückstand wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen, das Destillat (Fettsäuren) abgesondert und der Rückstand mit Äther extrahiert. Der Ätherauszug wurde getrocknet und eingedampft. Der dabei erhaltene Rückstand (A) wurde später

9) Der gemessene Wert von (VI),  $[\alpha]_D^{25} + 0.8^\circ$  (Äther,  $c=2.8$ ,  $l=1$  dm), dürfte auf Vermischung mit einer kleinen Menge der *d*-Verbindung zurückzuführen sein. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass der gemessene Wert für (VIII),  $[\alpha]_D^{25} - 1.3^\circ$  (Äther,  $c=2.9$ ,  $l=1$  dm) ist, erscheint es aber durchaus denkbar, dass diese Werte auf einen Messungsfehler zurückzuführen sind. Wie oben gezeigt wurde, sind auch die betrachteten Drehungswerte von (III), (IV) und (V) sehr gering. Bei diesen Fällen sind sie aber ganz glaubwürdig, weil die Flüssigkeiten ohne Verdünnung gemessen wurden.

mit dem des EtOAc-Auszugs vereinigt. Der EtOAc-Auszug wurde mit verd. HCl, dann mit H<sub>2</sub>O gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde zusammen mit (A) aus Aceton zweimal umkristallisiert und im Vakuum von 5 mm und bei 160~180° (Badtemp.) sublimiert. Nach zweimaliger Wiederholung dieser Behandlung und anschliessendem Umlösen aus Aceton erhielt man 1.5 mg farblose Nadeln vom Schmp. 253~256°. Diese Substanz zeigt beim Mischen mit der authentischen 2,5-Dimethoxyterephthalsäure keine Depression. Sie fluoresziert stark in EtOH-Lösung unter ultravioletten Strahlen ebenso wie die letztere.

### Zusammenfassung

Das durch die Kondensation von Tetrahydrogeraniumsäure mit Toluhydrochiron erhaltene *d,l*-2-Methyl-5-(3,7-dimethyloctanoyl)hydrochinon lieferte bei der Clemmensen'schen Reduktion das *rac*-2-Methyl-5-(3,7-dimethyloctyl)hydrochiron, welches sich mit dem Tetrahydropirolagenin aus Pirolatin als identisch erweist. Dabei wurden auch *l*-2-Methyl-5-(3,7-dimethyloctanoyl)hydrochinon und sein Reduktionsprodukt, *l*-2-Methyl-5-(3,7-dimethyloctyl)hydrochinon hergestellt.

(Eingegangen am 17. Juni, 1958)

UDC 577.164.12:545.844.42

### 131. Kunio Yagi and Jun Okuda: Determination of Fluorescence of Flavins on Paper Strips.

(Department of Biochemistry, School of Medicine, University of Nagoya\*)

Yagi<sup>1)</sup> reported a separatory determination of flavins using paper chromatography. The method consisted of separation of flavins on a paper chromatogram, elution, and followed by determination by the lumiflavin fluorescence method. For a large amount of flavins, electrophoresis<sup>2,3)</sup> was applied, where the same elution procedure was also used. If the direct determination of the fluorescence of flavins on a paper strip is available, these procedures will be simplified.

To determine several flavin nucleotides on a paper strip, it is necessary to examine the fluorescence spectrum of each flavin on paper strip for the choice of a fluorescence-selective filter and to know the range where the amount of flavin is parallel to its fluorescence energy. Moreover, if the measurement has to be made by using free riboflavin as a measuring comparison, it is necessary to check the relative value of fluorescence energy of each flavin to the others.

The present work represents examinations of the above-mentioned problems and is an attempt to broaden the utility of direct determination of flavin nucleotides on paper strips.

### Apparatus and Materials

For the measurements of fluorescence spectra of flavins on paper strips, the apparatus devised by Yagi, *et al.*<sup>4)</sup> was used.

\* Tsurumai-cho, Showa-ku, Nagoya (八木國夫, 奥田 潤).

1) K. Yagi: J. Biochem. (Tokyo), **38**, 161 (1951).

2) K. Yagi, Y. Matsuoka: *Ibid.*, **42**, 757 (1955).

3) P. Cerletti, N. Siliprandi: Biochem. J., **61**, 324 (1955).

4) K. Yagi, T. Tabata, E. Kotaki, T. Arakawa: Vitamins (Kyoto), **7**, 878 (1954).

5) K. Yagi, T. Tabata: J. Japan. Biochem. Soc., **27**, 779 (1956).