

171. Richard Kuhn und Hermann Rudy: Über den alkali-labilen Ring des Lacto-flavins.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für medizin. Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg.]
(Eingegangen am 4. April 1934.)

Das Photoderivat $C_{13}H_{12}N_4O_2$ des „gelben Ferments“, das O. Warburg und W. Christian¹⁾ aus Hefe isoliert haben, teilt mit dem „gelben Vitamin“ $C_{17}H_{20}N_4O_6$ aus Milch (Lacto-flavin) von R. Kuhn, P. György und Th. Wagner-Jauregg²⁾ und anderen Flavinen³⁾ die Empfindlichkeit gegen Alkalien⁴⁾. Beim Erhitzen von $C_{13}H_{12}N_4O_2$ mit Barytwasser erhielten O. Warburg und W. Christian einerseits Harnstoff, andererseits eine Verbindung $C_9H_{10}N_2O_2$, während 3 C-Atome verloren gingen⁵⁾. R. Kuhn und Th. Wagner-Jauregg⁶⁾ haben gezeigt, daß Lacto-flavin $C_{17}H_{20}N_4O_6$ unter gleichen Bedingungen ebenfalls Harnstoff liefert. Das chloroform-lösliche Bestrahlungsprodukt des Lacto-flavins $C_{13}H_{12}N_4O_2$ (Lumi-lactoflavin) gab aber beim Erhitzen mit Natronlauge nicht die von O. Warburg und W. Christian beschriebene Verbindung $C_9H_{10}N_2O_2$, sondern eine Carbon-säure $C_{12}H_{12}N_2O_3$, aus der beim Erhitzen (Decarboxylierung) eine schön krystallisierende Verbindung $C_{11}H_{12}N_2O$ vom Schmp. 174° hervorging⁷⁾. Damit waren alle Kohlenstoffatome des Lumi-lactoflavins erfaßt, und die alkalische Hydrolyse ließ sich durch die Reaktionsgleichung (Ia) $C_{13}H_{12}N_4O_2 + 2 H_2O \rightarrow CO(NH_2)_2 + C_{12}H_{12}N_2O_3$, (Ib) $C_{12}H_{12}N_2O_3 \rightarrow CO_2 + C_{11}H_{12}N_2O$ darstellen.

Zur Klärung der vorliegenden Widersprüche haben wir den Abbau des Lumi-lactoflavins nicht nur durch Natronlauge, sondern auch durch Barytwasser eingehender untersucht. Wie bereits mitgeteilt⁷⁾, entsteht neben Harnstoff ein Gemisch von Reaktionsprodukten, für das zunächst ein ausreichendes Fraktionierungs-Verfahren gefunden werden mußte. Zur Fraktionierung haben wir nach Abbruch der alkalischen Hydrolyse — deren Dauer von 5 Min. bis zu 12 Stdn. variiert wurde — mit Essigsäure angesäuert und die Gesamtheit der gelben Reaktionsprodukte mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Chloroform-Lösung wurden dann die gebildeten Produkte der Reihe nach a) mit Natriumbicarbonat, b) mit Natriumcarbonat, c) mit verd. Natronlauge entzogen. Das annähernde Mengen-Verhältnis der erhaltenen ersten beiden Fraktionen ist folgendem Beispiel zu entnehmen:

25 mg Lumi-lactoflavin wurden in 25 ccm 2-n. NaOH unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach den angegebenen Zeiten wurden je 2 ccm entnommen, mit Essigsäure angesäuert und 5—7-mal mit je 5 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Die gereinigten Chloroform-Auszüge wurden 2-mal mit je 12 ccm gesättigter Natriumbicarbonat-Lösung, dann 3-mal mit je 12 ccm 2-n. Soda ausgeschüttelt.

1) Naturwiss. **20**, 980 [1932]; Biochem. Ztschr. **257**, 492, **258**, 496, **260**, 499, **263**, 228, **266**, 377 [1933].

2) B. **66**, 1034 [1933].

3) Toxoflavin, der gelbe Giftstoff des Bongkrek: A. G. van Veen u. W. K. Mertens, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **53**, 398 [1933/34].

4) Die Empfindlichkeit von Vitamin B₂ gegen Alkalien war bereits bekannt durch H. Chick u. M. H. Roscoe, Biochem. Journ. **24**, 105 [1930], sowie durch H. Chick u. A. M. Copping, Biochem. Journ. **24**, 932 [1930].

5) Biochem. Ztschr. **263**, 228 [1933].

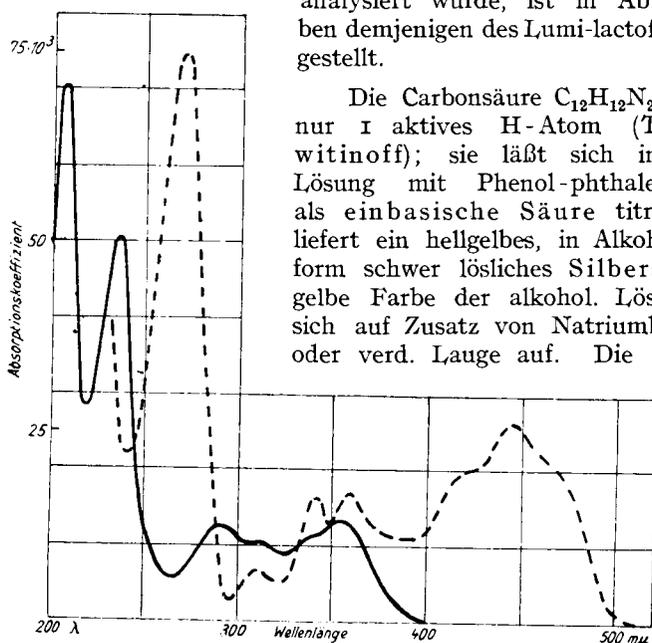
6) B. **66**, 1577 [1933].

7) R. Kuhn, H. Rudy u. Th. Wagner-Jauregg, B. **66**, 1950 [1933].

Dauer des Erhitzens	Farbstärke		Farbstärke
	der Bicarbonat- Lösung	der Soda- Lösung	des mit NaHCO_3 und Na_2CO_3 ausgeschüttelten Chloroforms
1) 10 Min.	+	+	+
2) 20 Min.	+	+	+
3) 50 Min.	+	+	+
4) 2 Stdn.	+	+	—
5) $4\frac{1}{2}$ Stdn.	+	+	—
6) $7\frac{1}{2}$ Stdn.	+	+	—
7) 12 Stdn.	+	+	—

Das nach 2-stdg. Erhitzen gewonnene bicarbonat-lösliche Produkt schmolz nach Krystallisation aus Essigsäure bei 200° und gab ein Sublimat vom Schmp. 169° . Nach 12-stdg. Erhitzen zeigte die Bicarbonat-Fraktion bis 350° keinen Schmp. Das angewandte Fraktionierungs-Verfahren ist nicht sehr scharf.

a) Das in Natriumbicarbonat lösliche Baryt-Abbauprodukt krystallisiert aus 50-proz. Essigsäure in strohgelben, breiten, stark lichtbrechenden, flachen Prismen vom Schmp. 215° und ist mit der von uns beim NaOH-Abbau aufgefundenen Carbonsäure $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ identisch. Die Substanz ist bei 10^{-6} mm unzersetzt sublimierbar (Kupferblock $160-170^\circ$), unter 10^{-1} bis 10^{-2} mm spaltet sie bei der gleichen Temperatur CO_2 ab und geht in die von uns bereits beschriebene Verbindung $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ vom Schmp. 175° über, die nicht mehr in Alkalien löslich ist. Das Absorptionsspektrum der Verbindung $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$, die erneut analysiert wurde, ist in Abbild. 1 neben demjenigen des Lumi-lactoflavins dargestellt.

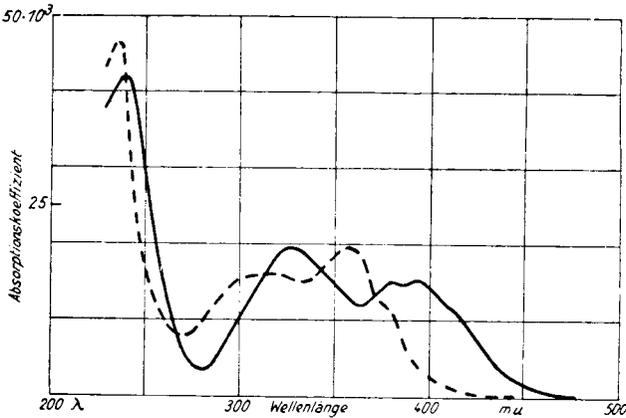


Abbild. 1.

— $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ in Chloroform ($d=0,121$ cm, $c=1,62 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter).

- - - $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$ in Chloroform ($d=0,121$ cm, $c=1,62 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter).

hellung bei der Salzbildung geht aus den Absorptionsspektren der Abbild. 2 hervor.



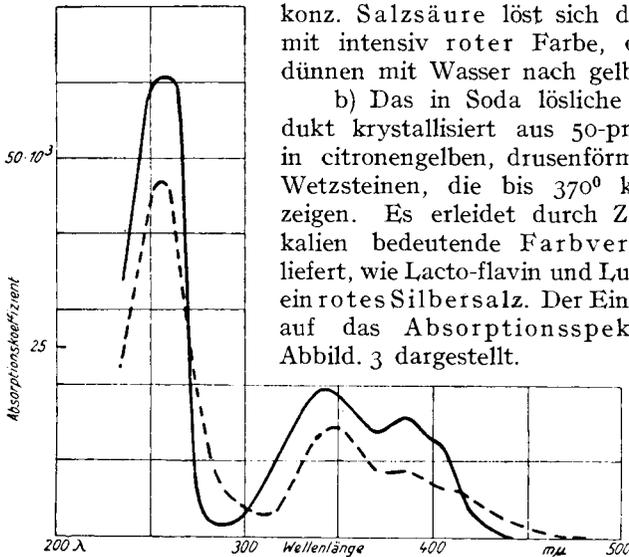
Abbild. 2. Carbonsäure $C_{12}H_{12}N_2O_3$.

— in 90 Vol.-% Chloroform + 10 Vol.-% Alkohol ($d = 0.114$ cm, $c = 9.37 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter).

- - - in $n/10$ -Natriumhydroxyd-Lösung ($d = 0.114$ cm, $c = 5.30 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter)

Das Absorptionsspektrum der Bicarbonat-Lösung stimmt mit demjenigen in $n/10$ -Natronlauge genau überein. Durch Natriumhydrosulfit erfolgt Entfärbung, beim Schütteln mit Luft kehrt die ursprüngliche gelbe Farbe zurück. In konz. Salzsäure löst sich die Verbindung mit intensiv roter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser nach gelb umschlägt.

b) Das in Soda lösliche Reaktionsprodukt kristallisiert aus 50-proz. Essigsäure in citronengelben, drusenförmig vereinigten Wetzsteinen, die bis 370° keinen Schmp. zeigen. Es erleidet durch Zusatz von Alkalien bedeutende Farbvertiefung und liefert, wie Lacto-flavin und Lumi-lactoflavin, ein rotes Silbersalz. Der Einfluß von Alkali auf das Absorptionsspektrum ist in Abbild. 3 dargestellt.



Abbild. 3. Soda-lösliches Reaktionsprodukt.

— in 90 Vol.-% Chloroform + 10 Vol.-% Alkohol ($d = 0.114$ cm, $c = 8.75 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter)

- - - in $n/1$ -Natriumcarbonat-Lösung ($d = 0.114$ cm, $c = 2.71 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter).

Das Mol.-Gew. ist zu 200 willkürlich angenommen.

Mit Zink in salzsaurer Lösung tritt noch eine rote Zwischenstufe⁸⁾ auf, durch Natriumhydrosulfit in alkalischer Lösung erfolgt, wenn auch nicht sehr leicht, reversible Entfärbung. Die erhaltene soda-lösliche Verbindung ist nach den vorliegenden Elementaranalysen wohl noch nicht einheitlich.

c) Die in Natronlauge lösliche Fraktion stellt im wesentlichen unverändertes Lumi-lactoflavin dar. Das soda-lösliche Reaktionsprodukt ist nicht eine Zwischenstufe zwischen Lumi-lactoflavin und der Carbonsäure, sondern entsteht offenbar auf einem Nebenwege. Durch Erhitzen mit Barytwasser ließ sich nämlich daraus weder Harnstoff noch die Carbonsäure gewinnen. Das nicht schmelzende Reaktionsprodukt ist gegen alkalische Hydrolyse am stabilsten.

Aus unseren Versuchen ergibt sich, daß eine Verbindung $C_9H_{10}N_2O_2$, wie sie von O. Warburg und W. Christian aus dem Photoderivat des gelben Ferments durch Baryt-Abbau erhalten wurde, aus Lumi-lactoflavin unter genau gleichen Bedingungen nicht entsteht. Danach könnten das Photoderivat des Ferments und Lumi-lactoflavin trotz gleicher elementarer Zusammensetzung ($C_{13}H_{12}N_4O_2$), annähernd gleichem Schmp. und Absorptionsspektrum verschieden sein. Für wahrscheinlicher halten wir jedoch die Annahme, daß die Verbindung $C_9H_{10}N_2O_2$ von O. Warburg und W. Christian ein Gemisch von etwa 70% unserer Carbonsäure $C_{12}H_{12}N_2O_3$ mit etwa 30% des soda-löslichen, stickstoff-reicheren Reaktionsproduktes darstellt. Für ein derartiges Gemisch berechnen sich etwa C 60,7, H 5,0, N 15,5, während O. Warburg und W. Christian im Mittel C 60,0, H 4,9, N 15,3 fanden. Da nach unseren Erfahrungen sowohl beim Abbau mit Natronlauge wie mit Barytwasser neben der Carbonsäure stets auch das stickstoffreichere, soda-lösliche Reaktionsprodukt entsteht und die von O. Warburg und W. Christian beschriebene Aufarbeitung keine Fraktionierung bedeutet, ist das Vorliegen eines solchen Gemisches ohne weiteres verständlich. Der Schmp. eines derartigen Gemisches kann mit dem der reinen Carbonsäure (215°) scheinbar übereinstimmen, da die andere Komponente bis 370° nicht schmilzt. Der außerordentliche Unterschied der Absorptionsspektren um 250 m μ kann nicht erklärt werden, die Übereinstimmung bei größeren Wellenlängen ist jedoch gut. Die Farbvertiefung auf Zusatz von Alkali, die O. Warburg und W. Christian beobachtet haben, beruht wohl nur auf der Gegenwart des soda-löslichen Reaktionsproduktes und steht zur Farbaufhellung der reinen Carbonsäure nicht in Widerspruch. Ungeklärt bleibt die Angabe, daß die Verbindung $C_9H_{10}N_2O_2$ durch Hydrosulfit in alkalischer Lösung nicht entfärbt wird, da unsere Carbonsäure $C_{12}H_{12}N_2O_3$ unter diesen Bedingungen sehr leicht reversibel hydrierbar ist.

Nach Gleichung 1a) sind für die Abspaltung des Harnstoffs bei der alkalischen Hydrolyse des Lumi-lactoflavins 2 Mole H_2O erforderlich. Daraus ist zu schließen, daß die Harnstoff liefernde Gruppierung einem Ringsystem angehört und nicht aus einer seitenständigen Ureido- oder

⁸⁾ R. Kuhn u. Th. Wagner-Jauregg, B. 67, 361 [1934]. Die mit G. Moruzzi ausgeführte potentiometrische Titration von Lacto-flavin und Lumi-lactoflavin mit Titanchlorid in $n/1$ -salzsaurer Lösung hat die Annahme bestätigt, daß die roten Zwischenstufen der Flavine radikal-artige Verbindungen mit unpaarer Elektronenzahl sind.

Guanidino-Gruppe erfolgt, deren hydrolytische Abspaltung nur 1 Mol. H_2O erfordern würde. Guanidino- und Ureidgruppen glaubten wir früher auch deshalb ausschließen zu dürfen, weil Lumi-lactoflavin gegen salpetrige Säure außerordentlich beständig ist. Auch unter den scharfen Reaktionsbedingungen, die H. Wieland, H. Metzger, Cl. Schöpf und M. Bülow⁹⁾ zur Desimierung des Leukopterin anwenden mußten, bleibt Lumi-lactoflavin unverändert. Es gibt allerdings Ureidverbindungen, die gegen salpetrige Säure ganz unerwartet stabil sind. Eine solche haben wir z. B. im Ureid der 2-Oxy-chinoxalin-3-carbonsäure gefunden, die mit Eisessig-Nitrit unter energischen Bedingungen keinen Stickstoff abspaltet und ganz unverändert bleibt. Diese Ureido-säure wird auch von Brom in siedendem Eisessig ebensowenig angegriffen wie Lumi-lactoflavin. Durch Essigsäure-anhydrid in Pyridin wird nur die enolische Hydroxylgruppe, nicht aber die Aminogruppe zur Reaktion gebracht (Schmp. der Acetylverbindung $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4$: 264⁰). Da Lumi-lactoflavin durch Essigsäure-anhydrid in Pyridin nicht angegriffen wurde, haben wir nach dem Vorbild von H. Wieland, H. Metzger, Cl. Schöpf und M. Bülow auch die am Leukopterin erfolgreiche Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid und konz. Schwefelsäure versucht. Aber auch unter diesen Bedingungen wurde keine Acetylgruppe aufgenommen. Nach der Hydrolysen-Gleichung (1a) war es denkbar, daß von den beiden Sauerstoffatomen des Lumi-lactoflavins nur eines dem alkali-labilen Ring-system angehört (in Form einer $-\text{CO}-$ Gruppe, aus der sich die Carboxylgruppe von $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ bildet). In diesem Falle hätte die Harnstoff-Bildung aus einer guanin-ähnlichen Gruppierung erfolgen können. Eine solche glauben wir nunmehr auf Grund des negativen Ausfalles der sehr energischen Desiminierungs- und Acetylierungs-Versuche endgültig ausschließen zu können. Dabei fällt auch ins Gewicht, daß eine etwaige Iminogruppe mit Rücksicht auf Harnstoff-Bildung, Kohlenstoff-Bilanz und das Fehlen von Methylimidgruppen im Lumi-lactoflavin nicht substituiert sein könnte. Es folgt somit, daß beide Sauerstoffatome des Lumi-lactoflavins $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$ dem alkali-labilen Ring angehören. Es kann sich nur um 2 Carbonyle¹⁰⁾ handeln, von denen das eine in Form des Harnstoffs auftritt, während das andere zur Bildung der Carboxylgruppe von $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ führt. Das Sauerstoffatom des Abbauproduktes $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ ist danach erst durch die Hydrolyse in das Molekül eingetreten. Nach der ersten vorläufigen Formulierung⁷⁾ ($-\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}-$ im Ring) könnte man erwarten, daß dieses Sauerstoffatom als Hydroxylgruppe auftreten wird. Das ist aber nicht der Fall, denn $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ enthält kein aktives H-Atom, und die Carbonsäure $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ gibt nur 1 Mol. Methan. Es ist daher wahrscheinlich, daß es sich um eine Oxo-carbonsäure handelt.

Für die genauere Kenntnis des alkali-labilen Ringes wird die Erkenntnis wichtig sein, daß Lumi-lactoflavin leicht methylierbar ist. Methyliert man das rote Silbersalz mit Jodmethyl, so wird eine gut krystallisierende Mono-methyl-Verbindung erhalten, die sich aus Chloroform mit verd. Natronlauge glatt ausschütteln läßt. Methyliert man dagegen mit Dimethylsulfat und Natronlauge in der Kälte, so wird eine sehr schön krystallisierende

⁹⁾ A. 507, 226 [1933].

¹⁰⁾ Wie bei allen $-\text{CO}\cdot\text{NH}-$ Gruppen kann natürlich $-\text{C}(\text{OH})\text{:N}$ -Tautomerie bestehen.

Di-methyl-Verbindung gewonnen, die durch verd. Natronlauge der Chloroform-Lösung nicht entzogen werden kann. Beide Methylierungsprodukte sind in Farbe und Fluorescenz dem Lumi-lactoflavin außerordentlich ähnlich.

Beschreibung der Versuche.

160 mg Lumi-lactoflavin werden in 600 ccm 0.2-n. Barytwasser $\frac{1}{2}$ Stde. im Wasserbade unter Durchleiten von Stickstoff erhitzt. Dann wird abgekühlt, mit Eisessig angesäuert und mit Chloroform solange ausgeschüttelt, bis kein Farbstoff mehr in Lösung geht. Das Chloroform (etwa 2 l) wird 3-mal mit je 350 ccm gesättigter Bicarbonat-Lösung, dann 3-mal mit 300 ccm 2-n. Natriumcarbonat und schließlich 1-mal mit 2-n. Natronlauge ausgeschüttelt. Aus der jeweiligen Fraktion wird der Farbstoff nach dem Ansäuern mit Essigsäure wiederum mit Chloroform ausgeschüttelt und nach Verdampfen desselben aus Essigsäure wiederholt umkrystallisiert.

a) Bicarbonat-Fraktion. 45 mg strohgelbe, flache Prismen. Schmp. 215° (korr.). Im Schmelzpunkts-Röhrchen bildet sich ein Sublimat, das bei $173-174^{\circ}$, korr. schmilzt.

3.773 mg Sbst.: 8.59 mg CO_2 , 1.785 mg H_2O . — 2.500 mg Sbst.: 0.276 ccm N (19° , 747 mm). — 7.521 mg Sbst. verbr. 3.29 ccm n_{100} -NaOH (50-proz. Alkohol, Thymolphthalein).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ (232.1). Ber. C 62.04, H 5.21, N 12.06.
Gef. „ 62.09, „ 5.30, „ 12.68.

Äquiv.-Gew. Ber. 232.1, gef. 228.6.

Molgew. nach Rast: 0.608 mg Sbst. in 7.067 mg Campher: $\Delta = 14.8^{\circ}$. — 0.352 mg Sbst. in 7.259 mg Campher: $\Delta = 9.3^{\circ}$.

Molgew. Ber. 232.1, gef. 233, 213.

Aktive H-Atome: 5.710 mg Sbst. geben bei 19° $v_0 = 0.59$ ccm $\text{CH}_4 = 1.07$ Mole CH_4 .

Aus der Mutterlauge können noch 7 mg der nicht-schmelzenden Soda-Fraktion gewonnen werden.

b) Soda-Fraktion: 50 mg hellgelbe, unter dem Mikroskop wetzsteinförmige, in Büscheln zusammengelagerte Krystalle. Beim Erhitzen im Berli-Block auf 370° findet (je nach Reinheitsgrad) mehr oder minder starke Verfärbung statt ohne Schmelzen und ohne Bildung eines Sublimats.

3.744 mg Sbst. (1-mal aus Essigsäure umkrystallisiert): 7.86 mg CO_2 , 1.47 mg H_2O . — 2.007 mg Sbst.: 0.388 ccm N (19° , 746 mm).

4.130 mg Sbst. (5-mal aus Essigsäure umkrystallisiert): 8.75 mg CO_2 , 1.655 mg H_2O . — 3.196 mg Sbst.: 6.77 mg CO_2 , 1.22 mg H_2O . — 1.854 mg Sbst.: 0.354 ccm N (19° , 746 mm). — 1.855 mg Sbst.: 0.368 ccm N (20° , 744 mm).

Gef. C 57.25, 57.78, 57.77, H 4.39, 4.48, 4.27, N 22.18, 21.91, 22.62.

Äquiv.-Gew. 6.951 mg Sbst. verbr. 2.90 ccm n_{100} -NaOH (50-proz. Alkohol).

Gef. Äquiv.-Gew. 240.

c) NaOH-Fraktion. Colorimetrisch wurden 38 mg Lumi-lactoflavin ermittelt. Aus Essigsäure krystallisierte eine Substanz vom Schmp. 325° (ab 300° langsame Zersetzung). Das Absorptionsspektrum zeigte die gleiche Charakteristik wie Lumi-lactoflavin, nur war die Höhe der Banden etwas geringer.

Das Sublimat $C_{11}H_{12}N_2O$ wurde aus der mit Natronlauge in der früher beschriebenen Weise⁷⁾ dargestellten Carbonsäure $C_{12}H_{12}N_2O_3$ durch Sublimation bei 0.4 mm und 170—190° dargestellt. Schmp. 175° (korr.).

3.545 mg Sbst.: 9.12 mg CO_2 , 1.98 mg H_2O . — 2.667 mg Sbst.: 0.328 ccm N (18°, 750 mm).

$C_{11}H_{12}N_2O$. Ber. C 70.17, H 6.42, N 14.89.
Gef. „ 70.16, „ 6.25, „ 14.24.

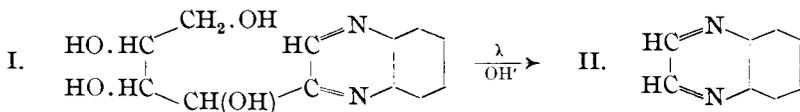
Der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft haben wir für die Überlassung von Apparaten zu danken.

172. Richard Kuhn und Fritz Bär: Zum photochemischen Verhalten des Lacto-flavins; Modell-Versuche in der Chinoxalin-Reihe.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für medizin. Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg.]
(Eingegangen am 4. April 1934.)

Die Inaktivierung von Vitamin B_2 durch Licht in alkalischer Lösung stellt einen eigenartigen photochemischen Vorgang dar, für den sich unseres Wissens keine Analogien anführen lassen¹⁾. Es werden nämlich, wie R. Kuhn, H. Rudy und Th. Wagner-Jauregg²⁾ gezeigt haben, aus dem Lacto-flavin, $C_{17}H_{20}N_4O_6$, durch die Bestrahlung 4 Kohlenstoffatome zusammen mit 4 acetylierbaren Hydroxylgruppen abgespalten, und es entsteht ein chloroform-lösliches Derivat $C_{13}H_{12}N_4O_2$, das im Absorptionsspektrum mit dem angewandten Lacto-flavin praktisch übereinstimmt. Es wurde wahrscheinlich gemacht, daß dabei eine Tetraoxy-butyl-Gruppe $-CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH_2.OH$ durch 1 H-Atom ersetzt wird. Daß die zucker-ähnliche Seitenkette im Vitamin nicht glucosidisch gebunden ist, wurde aus der Resistenz gegen Mineralsäuren in der Siedehitze geschlossen.

Im 2-Tetraoxy-butyl-chinoxalin (I), das P. Griess und G. Harrow durch Kondensation von *d*-Glucose mit *o*-Phenylendiamin bereits vor 47 Jahren dargestellt haben³⁾, liegt nun eine Verbindung vor, die sich, wie wir gefunden haben, photochemisch gleichartig wie das Vitamin B_2 verhält. Bestrahlt man sie bei alkalischer Reaktion, so wird der am Kohlenstoff haftende Tetraoxy-butyl-Rest durch 1 H-Atom ersetzt, und man erhält das chloroform-lösliche Chinoxalin (II).



¹⁾ vergl. die zusammenfassende Darstellung über Reaktionen organischer Verbindungen im Lichte von F. Bachér, Abderhaldens Hdb. biolog. Arbeitsmethoden, Abt. I, Teil 2/II, 1 (Berlin und Wien, 1929).

²⁾ R. Kuhn u. Th. Wagner-Jauregg, B. **66**, 1677 [1933]; R. Kuhn, H. Rudy u. Th. Wagner-Jauregg, B. **66**, 1950 [1933].

³⁾ P. Griess u. G. Harrow, B. **20**, 2207 [1887]; dieselbe Verbindung wird nach E. Fischer, B. **22**, 92 [1889], auch aus *d*-Glucoson, nach H. Ohle, B. **67**, 155 [1934], auch aus *d*-Fructose und *o*-Phenylendiamin erhalten.