

### 287. Richard Kuhn und Hubert Roth: Bemerkung zur Methylimid-Bestimmung.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für medizin. Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg.]

(Eingegangen am 25. Juli 1934.)

Die übliche Bestimmung von Methylimid-Gruppen<sup>1)</sup> gilt mit Recht als unzuverlässig, da viele Substanzen auch bei wiederholter Einwirkung starker Jodwasserstoffsäure nur einen Teil der an Stickstoff gebundenen Methylgruppen als Methyljodid abspalten. Diese Unsicherheit hat sich bei der Analyse von Abbau-Produkten des Lacto-flavins (Vitamin B<sub>2</sub>) zur Un-erträglichkeit gesteigert, und sie ist bei synthetischen Flavinen erneut zu-tage getreten. Die verbreitete Ansicht, daß bei besonderer Bindungsweise Methylimid-Gruppen „schwer abspaltbar“ sind, wurde unwahrscheinlich. Es kam nämlich der Fall vor, daß eine Substanz bei vorschrittmäßiger Methylimid-Bestimmung nur 0.5 Mole Methyljodid lieferte, während der daraus bereitete *N*-Methyl-Äther glatt 2.0 Mole gab. Dabei konnte sich an der Bindungsweise der ursprünglich vorhandenen Methylimid-Gruppe nichts verändert haben.

Wir haben nun gefunden, daß die angeführten Mißerfolge ausschließlich durch die geringe Löslichkeit der untersuchten Farbstoffe bedingt waren. Es genügt nicht, vor Zugabe der Jodwasserstoffsäure neben der Substanz nach Vorschrift noch etwas Ammoniumjodid, Essigsäure-anhydrid, Phenol und Goldchlorid in das Kölbchen zu geben. Man muß vielmehr die Substanzen unter Anwendung verhältnismäßig großer Mengen Essigsäure-anhydrid und Phenol (unter Erwärmen) klar in Lösung bringen, ehe man das Goldchlorid und die wäßrige Jodwasserstoffsäure zusetzt. Die selbst in siedendem Essigsäure-anhydrid vielfach sehr schwer löslichen Flavine sind im kochenden Gemisch Phenol-Essigsäure-anhydrid gut löslich, so daß eine Vergrößerung des Kölbchens an der Apparatur unnötig ist.

Durch die beschriebene Maßnahme ist es gelungen, bei den Flavinen die richtigen Methylimid-Werte zu finden. Wir möchten allgemein emp-fehlen, bei Methylimid-Bestimmungen darauf zu achten, daß die Substanzen vor Zusatz der Jodwasserstoffsäure in Lösung gebracht werden.

Lumi-lactoflavin (6.7.9-Trimethyl-flavin): 2.754 mg Sbst.: 1.26 mg AgJ. — 3.943 mg Sbst.: 3.495 mg AgJ. — 9-Methyl-flavin: 3.929 mg Sbst.: 2.98 mg AgJ. — 3.738 mg Sbst.: 3.715 mg AgJ. — 3.9-Dimethyl-flavin: 4.679 mg Sbst.: 8.94 mg AgJ. — 1.3-Dimethyl-alloxazin: 4.555 mg Sbst.: 6.352 mg AgJ. — 4.630 mg Sbst.: 8.74 mg AgJ.

Substanz	gef. norm.	gef. gel.	ber.
Lacto-flavin .....	0.00	0.00	0.00
6.7.9-Trimethyl-flavin .....	2.93	5.67	5.86
9-Methyl-flavin .....	4.85	6.36	6.58
3.9-Dimethyl-flavin .....	—	12.23	12.39
1.3-Dimethyl-alloxazin .....	8.91	12.08	12.39.

Die Zahl der erforderlichen Destillationen verringert sich durch das vorgeschlagene Verfahren nicht.

<sup>1)</sup> Mikro-methode: F. Pregl, Die quantitat. organ. Mikro-analyse, 3. Aufl., Berlin 1930, S. 209; A. Friedrich, Die Praxis d. quantitat. organ. Mikro-analyse, Leipzig u. Wien 1933, S. 151; S. Edlbacher, Ztschr. physiolog. Chem. **101**, 278 [1918]; A. Friedrich, Mikro-chemie **7**, 195 [1929].