

nicht hydrolytisch abspalten¹²⁾. Dieser grundsätzliche Unterschied schließt natürlich etwaige genetische Beziehungen zu echten Nucleotiden nicht aus. Vielleicht ist bei gelben Fermenten verschiedener Herkunft auch die noch unbekannte Stellung des Phosphorsäure-Restes verschieden, wie bei den Adenylsäuren aus Hefe und aus Muskel.

Der Mangel an Hydroxylgruppen, welche für die Veresterung der Phosphorsäure in Betracht kommen, macht es verständlich, daß das synthetische 6.7-Dimethyl-9-*n*-amyl-flavin¹³⁾ auch in Gaben von 100 γ je Tag keine Wachstums-Wirkung an B₂-arm ernährten Ratten zeigt.

35. Richard Kuhn und Hermann Rudy: Über die optische Aktivität des Lacto-flavins.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]
(Eingegangen am 24. Dezember 1934.)

In neutraler wäßriger Lösung zeigt Lacto-flavin kein meßbares Drehungsvermögen, in alkalischer Lösung ist es stark linksdrehend (Th. Wagner-Jauregg). Für den Vergleich mit stereoisomeren synthetischen Flavinen C₁₇H₂₀N₄O₆ ist es von Wichtigkeit, die optische Aktivität unter verschiedenen Bedingungen genauer zu kennen. Die folgenden Messungen zeigen, daß so wie in neutraler Lösung auch in 2-*n*. Schwefelsäure, worin Lacto-flavin als Kation nicht fluoresciert, das Drehungsvermögen unmeßbar gering ist. In den ebenfalls nicht fluoreszierenden alkalischen Lösungen¹⁾ wird maximale Links-Drehung beobachtet, wenn auf 1 Mol Farbstoff 1 Mol Natronlauge oder nur wenig mehr trifft. Bei höherem Alkali-Gehalt nimmt das Drehungsvermögen wieder ab. Durch Ammoniummolybdat (1 MoO₃:1 Lacto-flavin in *n*/₂₅-NaOH) wird die optische Aktivität nicht verändert, durch Borax (halb-gesättigt in *n*/₂₅-NaOH) aber in starke Rechtsdrehung verwandelt. Die stark fluorescierende Lösung in Eisessig dreht ziemlich weit links. Es kommt also nicht nur auf den elektro-chemischen Zustand des amphoteren Farbstoffs an, sondern in Übereinstimmung mit der Erwartung auch auf das Lösungsmittel.

$$\begin{aligned} [\alpha]_{\text{D}}^{20} &= (\pm 0.01^{\circ} \times 100) : (0.169 \times 2) = \pm 3^{\circ} \text{ (2-}n\text{. Schwefelsäure),} \\ [\alpha]_{\text{D}}^{20} &= (\pm 0.01^{\circ} \times 100) : (0.211 \times 1) = \pm 5^{\circ} \text{ (Wasser, } n/_{100}\text{-NaCl),} \\ [\alpha]_{\text{D}}^{20} &= (-0.56_6^{\circ} \times 100) : (0.492 \times 1) = -114^{\circ} \text{ (} n/_{75}\text{-Natronlauge),} \\ [\alpha]_{\text{Cd}}^{20} &= (-0.34_6^{\circ} \times 100) : (0.492 \times 1) = -70.5^{\circ} \text{ (} n/_{75}\text{-Natronlauge),} \\ [\alpha]_{\text{D}}^{20} &= (-0.51_4^{\circ} \times 100) : (0.447 \times 1) = -115^{\circ} \text{ (} n/_{10}\text{-Natronlauge),} \\ [\alpha]_{\text{Cd}}^{20} &= (-0.26_8^{\circ} \times 100) : (0.447 \times 1) = -60^{\circ} \text{ (} n/_{10}\text{-Natronlauge),} \\ [\alpha]_{\text{D}}^{20} &= (-0.52_4^{\circ} \times 100) : (0.473 \times 1) = -110.5^{\circ} \text{ (} n/_{5}\text{-Natronlauge),} \\ [\alpha]_{\text{Cd}}^{20} &= (-0.28_4^{\circ} \times 100) : (0.473 \times 1) = -60^{\circ} \text{ (} n/_{5}\text{-Natronlauge),} \\ [\alpha]_{\text{D}}^{20} &= (-0.326^{\circ} \times 100) : (0.418 \times 1) = -78^{\circ} \text{ (1.4-}n\text{. Natronlauge),} \\ [\alpha]_{\text{Cd}}^{20} &= (-0.14_3^{\circ} \times 100) : (0.418 \times 1) = -34^{\circ} \text{ (1.4-}n\text{. Natronlauge),} \\ [\alpha]_{\text{D}}^{20} &= (-0.56^{\circ} \times 100) : (0.227 \times 2) = -123.5^{\circ} \text{ (Molybdänsäure²⁾),} \end{aligned}$$

¹²⁾ R. Kuhn u. Th. Wagner-Jauregg, B. **66**, 1577 [1933].

¹³⁾ R. Kuhn u. F. Weygand, B. **67**, 1941 [1934].

¹⁾ Zur p_H-Abhängigkeit der Fluoreszenz vergl. R. Kuhn u. G. Moruzzi, B. **67**, 888 [1934].

²⁾ 22.656 mg Lacto-flavin + 10.665 mg Ammoniummolybdat (4 H₂O) in 10 ccm *n*/₂₅-Natronlauge.

$$\begin{aligned}
 [\alpha]_{\text{Cd}}^{20} &= (-0.32_9^0 \times 100) : (0.227 \times 2) = -71^0 \text{ (Molybdänsäure}^2), \\
 [\alpha]_{\text{D}}^{20} &= (+0.92_7^0 \times 100) : (0.265 \times 1) = +350^0 \text{ (Borax)}^3), \\
 [\alpha]_{\text{Cd}}^{20} &= (+0.58_2^0 \times 100) : (0.265 \times 1) = +219.5^0 \text{ (Borax)}^3), \\
 [\alpha]_{\text{D}}^{20} &= (-0.269^0 \times 100) : (0.228 \times 2) = -59^0 \text{ (Eisessig)}, \\
 [\alpha]_{\text{Cd}}^{20} &= (-0.16_9^0 \times 100) : (0.228 \times 2) = -37^0 \text{ (Eisessig)}.
 \end{aligned}$$

Für die gelbe D-Linie ist das Drehungsvermögen im Durchschnitt fast doppelt so groß wie für die rote Cd-Linie.

Zwischen der Licht-Empfindlichkeit und der optischen Aktivität der alkalischen Lacto-flavin-Lösungen scheint ein Zusammenhang zu bestehen. In $n/_{50}$ -Natronlauge (Gebiet der maximalen Linksdrehung) entstehen beim Belichten nur Spuren von Lumi-lactoflavin; die Photolyse führt hauptsächlich zu 6.7-Dimethyl-alloxazin. In $n/_{5^-}$ - und $n/_{5^+}$ -Natronlauge (Gebiet des beginnenden Drehungs-Abfalles) tritt die Bildung des Alloxazins sehr zurück zugunsten des Lumi-lactoflavins.

36. Richard Kuhn, Hermann Rudy und Karl Reinemund: Über das natürliche und das synthetische Lumi-lactoflavin.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]
(Eingegangen am 24. Dezember 1934.)

Synthetisches 6.7.9-Trimethyl-flavin¹⁾ (I, Lumi-lactoflavin), das durch Krystallisation aus Ameisensäure in langen, seideglänzenden, gelben Nadeln erhalten wird²⁾, unterscheidet sich von den Farbstoff-Präparaten $C_{13}H_{12}N_4O_2$ natürlicher Herkunft wie folgt: 1) Bei der gelinden alkalischen Hydrolyse wird, neben Harnstoff, weder eine Verbindung $C_9H_{10}N_2O_2$ (O. Warburg und W. Christian³⁾), noch 6.7-Dimethyl-alloxazin (R. Kuhn und H. Rudy⁴⁾) erhalten, sondern nur die Oxo-carbonsäure $C_{12}H_{12}N_2O_3$ von R. Kuhn, H. Rudy und Th. Wagner-Jauregg⁵⁾. 2) Die Farbstärke des synthetischen Farbstoffs ist 7% größer, nämlich $\epsilon = 4.61$ gegenüber $\epsilon = 4.30$ (R. Kuhn, H. Rudy und Th. Wagner-Jauregg⁵⁾) und $\kappa = 28.0 \times 10^3$ gegenüber $\kappa = 26.0 \times 10^3$ (O. Warburg und W. Christian³⁾; R. Kuhn, H. Rudy u. Th. Wagner-Jauregg⁵⁾). Die bei 330⁰ (unt. Zers.) gefundenen Schmelzpunkte sind kein Reinheits-Kriterium, wie folgende Beispiele zeigen (Lumi-lactoflavin-Präparate aus Molke):

Farbstärke ⁶⁾ (Stufen-Photometer)	Schmp. (korr., Zers., Aufschäumen)
$\epsilon = 2.02$	335 ⁰
$\epsilon = 2.58$	323 ⁰
$\epsilon = 2.90$	340 ⁰
$\epsilon = 4.14$	335 ⁰
$\epsilon = 4.30$	328 ⁰

³⁾ 13.245 mg Lacto-flavin + 2.50 ccm gesättigte Borax-Lösung (19⁰) in 5 ccm $n/_{25^-}$ -Natronlauge. ¹⁾ R. Kuhn, K. Reinemund u. F. Weygand, B. **67**, 1460 [1934].

²⁾ R. Kuhn u. K. Reinemund, B. **67**, 1932 [1934].

³⁾ Biochem. Ztschr. **266**, 377 [1933].

⁴⁾ B. **67**, 1826 [1934].

⁵⁾ B. **66**, 1950 [1933]; R. Kuhn u. H. Rudy, B. **67**, 892 [1934].

⁶⁾ Für 0.100 mg Sbst. in 1 ccm Chloroform. Der richtige Wert von $\kappa = 28.0 \cdot 10^3$ ($\epsilon = 4.60$) stimmt mit demjenigen des 6.7-Dimethyl-flavin-9-essigsäure-methyl-esters ($\kappa = 28.5 \cdot 10^3$) überein.