

was zur Zeit nur in Ausnahme-Fällen möglich ist. Außerdem ist auch dann nicht sicher zu übersehen, ob nicht Wechselwirkungen zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel eintreten, die kleine Änderungen des Magnetismus bedingen. Der magnetische Nachweis von ungebundenen Elektronen ist daher zur Zeit noch auf solche Fälle beschränkt, bei denen der Gehalt an Radikalen oder Diradikalen mindestens einige Prozent beträgt<sup>13)</sup>.

Über weitere Ergebnisse berichten wir demnächst an anderer Stelle.

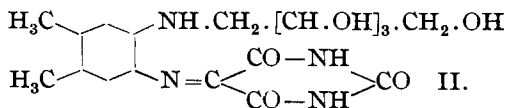
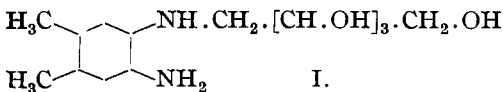
Hrn. Prof. Klemm danken wir wiederum herzlichst für sein Interesse und die Überlassung seiner magnetischen Einrichtung. Der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft danken wir für die Überlassung von Mitteln zur Durchführung dieser Untersuchungen.

### 257. Richard Kuhn und Friedrich Weygand: Verbesserung der Flavin-Synthese; Borsäure-Verfahren.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für medizin. Forschung Heidelberg, Institut für Chemie.]  
(Eingegangen am 29. Mai 1935.)

Die Ausbeuten bei der Flavin-Synthese<sup>1)</sup> sind stark abhängig von den Substituenten am aromatischen Kern und am N-Atom der *N*-monosubstituierten *o*-Diamine, die der Kondensation mit Alloxan in saurer Lösung unterworfen werden. Bei der Synthese des Lumi-lactoflavins<sup>2)</sup> (6.7.9-Trimethyl-flavins), die das Photoderivat des Vitamins B<sub>2</sub> in einer Ausbeute von 94% d. Th. lieferte<sup>3)</sup>, trat noch keine Störung durch die 6.7-ständigen Methylgruppen auf. Wird aber gleichzeitig noch die 9-ständige Methylgruppe durch die zucker-ähnliche Seitenkette eines Pentits ersetzt, so fallen die Ausbeuten auf etwa 5—10% d. Th. Die Methyl- in 6.7-Stellung sind hier für die schlechten Ausbeuten noch mehr verantwortlich als die Pentit-Kette, denn *d*- und *l*-9-Arabo-flavin konnten immerhin noch in einer Ausbeute von über 50% d. Th. erhalten werden<sup>4)</sup>.

Die Ursache der schlechten Ausbeuten, mit denen das Lactoflavin (Vitamin B<sub>2</sub>) und seine Isomeren in der letzten Reaktionsstufe nach unserem ursprünglichen Verfahren zugänglich waren, ist bereits erkannt worden. Bei Anwesenheit der genannten Substituenten liefern die *o*-Diamine (I) mit Alloxan auch in saurer Lösung ganz überwiegend hellgelbe, schön krystallisierende Kondensationsprodukte, die um 1 Mol. H<sub>2</sub>O reicher sind als die gesuchten Flavine<sup>5)</sup>. Die einfachsten Analoga dieser Verbindungen, denen vermutlich die Konstitution II zukommt, hat schon O. Kühling<sup>6)</sup>



<sup>13)</sup> s. dazu auch S. Sugden, Transact. Faraday Soc. **30**, 18 [1934].

<sup>1)</sup> R. Kuhn u. F. Weygand, B. **67**, 1409, 1459 [1934].

<sup>2)</sup> R. Kuhn, K. Reinemund u. F. Weygand, B. **67**, 1460 [1934].

<sup>3)</sup> R. Kuhn u. K. Reinemund, B. **67**, 1932 [1934].

<sup>4)</sup> R. Kuhn u. F. Weygand, B. **68**, 1001 [1934].

<sup>5)</sup> R. Kuhn, H. Rudy u. F. Weygand, B. **68**, 625 [1935].

<sup>6)</sup> O. Kühling, B. **39**, 1324 [1906].

in Händen gehabt, der die Kondensation von *N*-monosubstituierten *o*-Diaminen mit Alloxan in neutraler Lösung ausgeführt hat. Da in den einfachsten Fällen schwache Säuren (Essigsäure) genügen, um die Bildung der „Kühlungs-Produkte“ (II) quantitativ zu unterdrücken, war es naheliegend, die Kondensation in möglichst stark saurer Lösung durchzuführen. Wir mußten jedoch feststellen, daß selbst durch Anwendung von Überchlorsäure eine nennenswerte Steigerung der Flavin-Ausbeuten nicht gelingt. Ein zweiter, naheliegender Weg war, aus den in guter Ausbeute erhältlichen „Kühlungs-Produkten“ in einem getrennten Arbeitsgang noch 1 Mol. H<sub>2</sub>O abzuspalten. Alle diesbezüglichen Versuche zur Synthese des Lactoflavins und seiner Isomeren sind aber bis heute fehlgeschlagen. Wie schon am einfachsten Beispiel, nämlich bei der Kondensation von *N*-Methyl-*o*-phenylendiamin mit Alloxan gezeigt wurde<sup>7)</sup>, verläuft unsere Flavin-Synthese (Abspaltung von 2 H<sub>2</sub>O) nicht über die „Kühlungs-Produkte“ (Abspaltung von 1 H<sub>2</sub>O) und aus diesen lassen sich auch die biologisch wirksamen Flavine mit zucker-ähnlicher Seitenkette bisher höchstens in Spuren erhalten.

In einer systematischen Untersuchung über den Einfluß der am aromatischen Kern haftenden Substituenten (wobei am N stets Methyl sitzt) hat nun Hr. A. H. Cook gefunden, daß vereinzelt durch Zusatz von Borsäure eine außerordentliche Steigerung der Flavin-Ausbeuten möglich ist<sup>8)</sup>. Bei den *o*-Diaminen der Formel I liegen, wie wir gefunden haben, die Verhältnisse genau so. Die Ausbeuten an Lactoflavin und seinen Isomeren werden fast 10-mal größer, wenn man die entsprechenden *o*-Diamine mit Alloxan in Gegenwart von Borsäure kondensiert. Schon in den ersten Versuchen wurden Ausbeuten<sup>9)</sup> von 65—75% d. Th. an Rohflavin und 55—65% d. Th. an reinem Farbstoff erhalten; weitere Versuche lieferten 95% d. Th.

Die überraschende Wirkung der Borsäure beruht allem Anscheine nach nicht auf Komplex-Bildung mit den Hydroxylen der zucker-ähnlichen Seitenkette. Dies geht aus folgenden Beobachtungen hervor: 1) Lactoflavin bildet schon in verd. wäßriger Lösung mit Borsäure Komplexe<sup>10)</sup>, die sich durch die starke Rechtsdrehung ( $[\alpha]_D^{20} = +350^{\circ}$ ) vom freien, linksdrehenden Vitamin ( $[\alpha]_D^{20} = -110^{\circ}$ ) sofort unterscheiden lassen. In verd. wäßriger Lösung hat aber Borsäure keinen Einfluß auf die Ausbeute bei der Synthese, wobei zu berücksichtigen ist, daß diese in saurer Lösung stattfindet. Die Wirkung der Borsäure tritt am stärksten in wasser-freien Lösungsmitteln (z. B. Eisessig) in Erscheinung. 2) Borsäure begünstigt auch die Synthese von Flavinen, die keine hydroxyl-haltige (zur Bildung von Komplexen geeignete) Seitenkette tragen, oft in hohem Maße.

Seit der Entdeckung von R. E. Schmidt<sup>11)</sup> spielt die Borsäure in der Anthrachinon-Chemie als Hilfsmittel bei Kondensationen eine wichtige

7) R. Kuhn u. F. Weygand, B. **67**, 1459 [1934].

8) R. Kuhn u. A. H. Cook, unveröffentlicht.

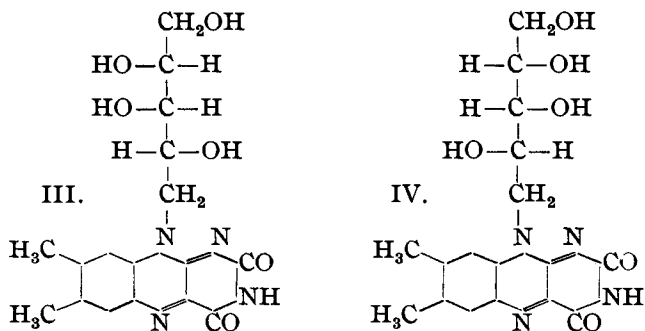
9) Alle Ausbeuten beziehen sich auf die eingewogene Menge der substituierten *o*-Nitraniline (Formel I, NO<sup>2</sup> statt NH<sub>2</sub>).

10) R. Kuhn u. H. Rudy, B. **68**, 169 [1935].

11) Robert Emanuel Schmidt u. L. Gattermann, B. **29**, 2934 [1896]; P. Julius u. M. A. Kunz, Nachruf auf R. Bohn, B. **56**, (A) 20, 21 [1923].

Rolle<sup>12)</sup>. Nach der Beobachtung von A. H. Cook kommt ihr für die Flavin-Chemie eine ähnliche Bedeutung zu. An Stelle von Borsäure-Eisessig kann man mitunter auch eine Lösung von krystallisiertem Pyro-boracetat,  $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{B}\cdot\text{O}\cdot\text{B}(\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3)_2$ , das aus Borsäure und Essigsäure-anhydrid leicht erhältlich ist<sup>12)</sup>, in Eisessig verwenden.

Von den nach dem Borsäure-Verfahren erhaltenen Flavinen beschreiben wir zunächst eingehender das *d*-, *l*- und *d, l*-6.7-Dimethyl-9-araboflavin (III, IV), von denen bisher nur die durch eine gewisse Wachstums-Wirkung ausgezeichnete<sup>13) 5)</sup> *l*-Verbindung (IV) bekannt war.



Die Schmelzpunkte der optisch-aktiven und racemischen Zwischenkörper und Farbstoffe sind in Tabelle 1 verzeichnet.

Tabelle 1: Schmelzpunkte (k. Th., uncorr.) der aktiven und racem. Verbindungen.

	<i>d</i> -	<i>d, l</i> -	<i>l</i> -
1.2 - Dimethyl - 4 - nitro - 5 - [1' - arabityl-amino]-benzole .....	213—214 <sup>0</sup>	203—204 <sup>0</sup>	213—214 <sup>0</sup>
1.2 - Dimethyl - 4 - nitro - 5 - [2' 3' 4'.5'-tetraacetyl - arabityl - 1' - amino]-benzole .....	113—114 <sup>0</sup>	143—144 <sup>0</sup>	113—114 <sup>0</sup>
6.7 - Dimethyl - 9 - araboflavine ....	302—303 <sup>0</sup>	295—296 <sup>0</sup>	302—303 <sup>0</sup> u. Zers.
Tetraacetyl-6.7-dimethyl - 9 - araboflavine .....	221—222 <sup>0</sup>	283—284 <sup>0</sup>	221—222 <sup>0</sup> u. Zers.

Wie bei den nicht methylierten Araboflavinen<sup>14)</sup> schmilzt die *d, l*-Verbindung der acetylierten Zwischenprodukte und die *d, l*-Verbindung der Tetraacetyl-flavine wesentlich höher (30<sup>0</sup> bzw. 62<sup>0</sup>) als die Komponenten. Im Gegensatz zu den nicht methylierten Farbstoffen geben *d*- und *l*-6.7-Dimethyl-9-araboflavin eine geringe Depression (etwa 7<sup>0</sup>), wobei zu berücksichtigen ist, daß es sich wie beim Lactoflavin um Zersetzungspunkte handelt.

<sup>12)</sup> Eine Zusammenstellung der mannigfachen Anwendungen der Borsäure in der Anthrachinon-Chemie (Schutzmittel bei Oxydationen; Hilfsmittel bei Kondensationen; Hilfsmittel bei Nitrierungen) verdankt man O. Dimroth u. Th. Faust, B. 54, 3020 [1921].

<sup>13)</sup> R. Kuhn u. F. Weygand, B. 67, 2084 [1934].

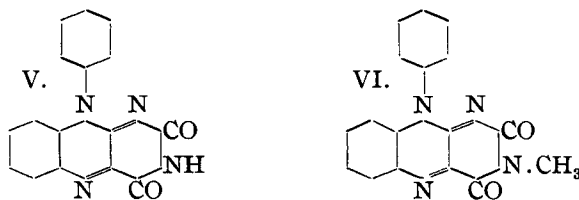
<sup>14)</sup> R. Kuhn u. F. Weygand, B. 68, 1001 [1935].

Das Drehungsvermögen in  $n_{10}$ -Natronlauge ist von der Konzentration der Farbstoffe abhängig und erleidet durch Zusatz von Borsäure eine Änderung des Vorzeichens.

Tabelle 2: Drehungsvermögen der 6.7-Dimethyl-9-araboflavine; Natriumlinie (Spektroskop); 1 = 1 dm.

	$\alpha_D^{20}$	c %	$[\alpha]_D^{20}$	Lösungsmittel
6.7-Dimethyl-9- <i>d</i> -araboflavin (III)	+0.40°	0.509	+78.6°	$n_{10}$ -NaOH
	+0.18°	0.254	+70.9°	$n_{10}$ -NaOH
	+0.08°	0.127	+63.0°	$n_{10}$ -NaOH
	-1.12°	0.253	-441°	$n_{20}$ -NaOH + ges./2 Borax
6.7-Dimethyl-9- <i>l</i> -araboflavin (IV)	-0.38°	0.488	-77.9°	$n_{10}$ -NaOH
	-0.17°	0.244	-69.7°	$n_{10}$ -NaOH
	-0.07°	0.122	-57.4°	$n_{10}$ -NaOH
	+1.09°	0.244	+448°	$n_{20}$ -NaOH + ges./2 Borax

Das Borsäure-Verfahren macht auch die bisher unbekanntenen Flavine, die in 9-Stellung Arylgruppen tragen, leicht zugänglich. Wir beschreiben im Versuchsteil die Synthese des 9-Phenyl-flavins (V) und des 3-Methyl-9-phenyl-flavins (VI), die in Ausbeuten von über 60% d. Th. direkt



auskrystallisieren, während sie sich in Eisessig ohne Borsäure unter denselben Bedingungen nur in so geringen Mengen bilden, daß keine Ausscheidung erfolgt.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1.2-Dimethyl-4-nitro-5-[*d*-arabityl-1'-amino]-benzol.

1.00 g 1.2-Dimethyl-4.5-dinitro-benzol und 2 g *d*-Arabinamin wurden in 5 ccm 80-proz. wäßrigem Äthylalkohol 6 Stdn. auf 135° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das in orangeroten Krystallen auskrystallisierte Kondensationsprodukt im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und aus Eisessig umgelöst. Ausbeute 1.36 g vom Schmp. 213—214° (k. Th.).

Zur Analyse wurde bei 100° unter 0.5 mm 2 Stdn. getrocknet. — 4.231 mg Sbst.: 8.10 mg CO<sub>2</sub>, 2.545 mg H<sub>2</sub>O. — 3.222 mg Sbst.: 0.261 ccm N (20°, 749 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (300.1). Ber. C 51.97, H 6.71, N 9.33.

Gef. „ 52.21, „ 6.73, „ 9.30.

*d, l*-Verbindung: 150 mg Substanz wurden mit 150 mg des bereits beschriebenen Antipoden in heißem Eisessig gelöst. Beim Erkalten fiel das *d, l*-1.2-Dimethyl-4-nitro-5-[arabityl-1'-amino]-benzol in orangefarbenen flachen, kurzen Prismen aus, deren Auslöschung etwa 45° betrug und die bei 203—204° (k. Th.) schmolzen.

Die *d*-Tetraacetyl-Verbindung wurde mit Essigsäure-anhydrid in Pyridin dargestellt und aus absol. Alkohol umkrystallisiert. Chromgelbe Stäbchen vom Schmp. 113—114° (k. Th.).

4.434 mg Sbst.: 8.80 mg CO<sub>2</sub>, 2.47 mg H<sub>2</sub>O. — 3.396 mg Sbst.: 0.185 ccm N (21° 755 mm). — Getrocknet unter 0.5 mm bei 100°.

C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub> (468.2). Ber. C 53.82, H 6.03, N 5.98.  
Gef. „ 54.13, „ 6.26, „ 6.24.

Die *l*-Tetraacetyl-Verbindung, in gleicher Weise durch Acetylieren des Spiegelbildes gewonnen, krystallisiert aus absol. Alkohol in chromgelben Stäbchen, die gleichfalls bei 113—114° (k. Th.) schmelzen.

4.234 mg Sbst.: 8.39 mg CO<sub>2</sub>, 2.27 mg H<sub>2</sub>O. — 4.042 mg Sbst.: 0.217 ccm N (21°, 755 mm). — Getrocknet unter 0.5 mm bei 100°.

C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub>. Ber. C 53.82, H 6.03, N 5.98.  
Gef. „ 54.04, „ 6.00, „ 6.19.

Das *rac.* 1.2-Dimethyl-4-nitro-5-tetraacetyl-arabityl-[1'-amino]-benzol stellten wir durch Lösen von je 50 mg der optischen Antipoden in heißem absol. Alkohol dar. Beim Erkalten schied sich die *d*, *l*-Verbindung in kleinen, abgeschrägten, orangestichig-gelben Säulen ab, die kreuzförmig verwachsen waren (Zwillinge) und erst bei 143—144° (k. Th.) schmolzen.

#### 6.7-Dimethyl-9-*d*-araboflavin (III).

1 g 1.2-Dimethyl-4-nitro-5-[*d*-arabityl-1'-amino]-benzol und 1 g Borsäure wurden mit 60 ccm Eisessig kurz zum Sieden erhitzt, wobei alles in Lösung ging. Nach dem Abkühlen wurde unter Kühlung mit Zinkstaub geschüttelt, wobei nach 30 Sek. Entfärbung eintrat. Nun wurde sofort vom Zinkstaub abgenutscht und dieser mit 30 ccm Eisessig gewaschen. Inzwischen war eine 30° warme Lösung von 1 g Alloxan und 1 g Borsäure in 30 ccm Eisessig bereitet worden. Die Lösung des *o*-Diamins wurde nun unter Rühren zu der Alloxan-Lösung gegeben, wobei die Kondensation sofort einsetzte. Als bald begann auch die Krystallisation des 6.7-Dimethyl-9-*d*-araboflavins. Nach 1/2 Stde. wurde im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand mit 50 ccm Wasser gewaschen. Zur weiteren Reinigung wurde das Flavin 2-mal in verd. Natronlauge gelöst und mit verd. Essigsäure wieder angesäuert. Beim Konzentrieren im Vakuum krystallisierte das Flavin in orangegelben Nadelchen. Dann wurde noch 1-mal aus verd. Essigsäure umkrystallisiert. Ausbeute 650 mg = 52% d. Th. Das in den Mutterlaugen noch gelöste Flavin ist dabei nicht berücksichtigt. Schmp. 302—303° (k. Th., unkor.) unter Dunkelfärbung und schwachem Schäumen.

Die Wiederholung des Versuches (Abänderung: katalytische Hydrierung der Nitrogruppe) lieferte 1.18 g Farbstoff (95% d. Th.).

Zur Analyse wurde bei 100° (0.01 mm) getrocknet. — 3.976 mg Sbst.: 7.88 mg CO<sub>2</sub>, 1.91 mg H<sub>2</sub>O. — 3.023 mg Sbst.: 0.398 ccm N (24°, 754 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (376.2). Ber. C 54.23, H 5.36, N 14.88.  
Gef. „ 54.05, „ 5.38, „ 15.01.

Die in üblicher Weise gewonnene Tetraacetyl-Verbindung krystallisiert aus Essigester in gelben, großen, flachen Prismen, die fast gerade auslösen und bei 221—222° (k. Th.) schmelzen.

3.321 mg Sbst.: 0.303 ccm N (24°, 752 mm).

C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (544.3). Ber. N 10.30. Gef. N 10.37.

Das 6.7-Dimethyl-9-*d*-araboflavin schmeckt wie die *l*-Verbindung stark bitter.

#### 6.7-Dimethyl-9-*l*-araboflavin (IV).

Der nach dem Borsäure-Verfahren erhaltene Farbstoff (Ausbeute 95% d. Th.) schmilzt bei 302—303° (k. Th.) unter Dunkelfärbung und schwachem Schäumen.

Zur Analyse wurde bei 100° (0.01 mm) getrocknet. — 4.382 mg Sbst.: 8.70 mg CO<sub>2</sub>, 2.22 mg H<sub>2</sub>O. — 3.203 mg Sbst.: 0.418 ccm N (23°, 754 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (376.2). Ber. C 54.23, H 5.36, N 14.88.  
Gef. „ 54.15, „ 5.67, „ 14.93.

Ein Gemisch gleicher Teile von *d*- und *l*-6.7-Dimethyl-9-araboflavin schmolz bei 295—296° (k. Th.).

Die Tetraacetyl-Verbindung des 6.7-Dimethyl-9-*l*-araboflavins krystallisiert aus Essigester wie der Antipode in gelben, flachen Prismen vom Schmp. 221—222° (k. Th.).

3.623 mg Sbst.: 0.331 ccm N (24°, 752 mm).

C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (544.3) Ber. N 10.30. Gef. N 10.39.

Die *d*, *l*-Verbindung wurde durch Lösen von je 20.0 mg des *d*- und *l*-Tetraacetyl-6.7-dimethyl-9-araboflavins in Essigester bereitet, aus dem sich gelbe, schief auslöschende Stäbchen abschieden, die vielfach fächerförmig angeordnet waren und bei 283—284° (k. Th.) schmolzen.

#### 9-Phenyl-flavin (V).

0.200 g *o*-Amino-diphenylamin wurden in 5 ccm Eisessig gelöst und unter Rühren bei 15—20° in eine erkaltete Lösung von 0.300 g Alloxan-Tetrahydrat und 0.500 g Borsäure in 30 ccm Eisessig eingetragen. Die Bildung des Flavins, erkennbar an der gelbgrünen Fluoreszenz, setzte sofort ein. Nach 1/2 Stde. wurde mit Wasser verdünnt, um die Abscheidung des Farbstoffes, die schon in der Eisessig-Lösung begonnen hatte, zu vervollständigen. Nach Stehen über Nacht wurde abgesaugt und 1-mal aus Eisessig umkrystallisiert, worauf die Substanz analysenrein war. Ausbeute: 0.200 g = 63% d. Th.

4.118 mg Sbst.: 10.00 mg CO<sub>2</sub>, 1.30 mg H<sub>2</sub>O. — 2.235 mg Sbst.: 0.383 ccm N (21°, 748 mm). — Getrocknet unter 0.5 mm bei 100°.

C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (290.1). Ber. C 66.18, H 3.47, N 19.31.  
Gef. „ 66.23, „ 3.53, „ 19.58.

Das 9-Phenyl-flavin krystallisiert aus Eisessig in orangegelben, kurzen, dicken Prismen, die mitunter dachförmig endigen und annähernd gerade Auslöschung zeigen. Die Substanz ist im Gegensatz zu anderen Flavinen geschmacklos, was auf der äußerst geringen Löslichkeit in Wasser beruhen könnte. Selbst siedendes Wasser wird nur schwach angefärbt. Gibt man etwas 2-*n*. Natronlauge zu, so geht alles mit gelber Farbe in Lösung (stark tingierend, ohne Fluoreszenz). Säuert man mit einigen Tropfen Eisessig an, so tritt sehr lebhaft gelbgrüne Fluoreszenz auf, und aus einer solchen Lösung läßt sich der Farbstoff schon bei 1-maligem Durchschütteln quantitativ in Chloroform treiben. In siedendem Pyridin, weniger gut in siedendem Amylalkohol ist das 9-Phenyl-flavin löslich. Die amylnalkoholische Lösung gibt beim Durchschütteln mit Wasser viel Farbstoff an dieses ab. Im Schmelz-

punkts-Röhrchen erhitzt, läßt das 9-Phenyl-flavin bis 370° keinen Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt erkennen.

Absorptionsspektrum: Die licht-elektrische Photometrie führt übereinstimmend mit der Betrachtung mit unbewaffnetem Auge, zu der bemerkenswerten Feststellung, daß die in 9-Stellung befindliche Phenylgruppe keine Farbvertiefung gegenüber einer Methylgruppe bewirkt. Das Absorptionsspektrum des 9-Phenyl-*iso*-alloxazins ist demjenigen des 9-Methyl-*iso*-alloxazins in der Struktur und Lage der Banden ganz außerordentlich ähnlich; das langwellige Hauptmaximum (437 m $\mu$  gegenüber 440 m $\mu$ ) ist nur eine Spur kurzwelliger. Wie aus den Formelbildern ersichtlich, befinden sich die Substituenten in 9-Stellung nicht in Konjugation zum Doppelbindungssystem der Flavine.

Lagen und Höhen der Absorptionsbanden des 9-Phenyl-flavins in 90 Vol.-% Chloroform + 10 Vol.-% Alkohol:

$\lambda = 446 \text{ m}\mu$	$\kappa = 18.5 \times 10^3$	$\lambda = 368 \text{ m}\mu$	$\kappa = 9.5 \times 10^3$
$\lambda = 437 \text{ m}\mu$	$\kappa = 20.0 \times 10^3$	$\lambda = 339 \text{ m}\mu$	$\kappa = 16.5 \times 10^3$
$\lambda = 426 \text{ m}\mu$	$\kappa = 17.5 \times 10^3$	$\lambda \sim 325 \text{ m}\mu$	$\kappa \sim 12.5 \times 10^3$
$\lambda = 400 \text{ m}\mu$	$\kappa = 13.0 \times 10^3$	$\lambda = 270 \text{ m}\mu$	$\kappa = 66.5 \times 10^3$

### 3-Methyl-9-phenyl-flavin (VI).

0.500 g *o*-Amino-diphenylamin wurden in eine Lösung von 0.800 g der Natriumbisulfit-Verbindung des Monomethyl-alloxans (aus Theobromin) und 0.800 g Borsäure in 50 ccm Eisessig eingetragen und einige Zeit auf etwa 50° erwärmt. Beim Abkühlen schied sich das Flavin in sehr schön glitzernden, orangegelben Kryställchen aus, die mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Eisessig umkrystallisiert wurden. Ausbeute: 0.460 g = 55% d. Th. (ohne Verarbeitung der farbstoff-reichen Mutterlaugen).

4.322 mg Sbst.: 10.55 mg CO<sub>2</sub>, 1.53 mg H<sub>2</sub>O. — 2.580 mg Sbst.: 0.424 ccm N (24°, 743 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (304.1). Ber. C 67.08, H 3.97, D 18.42.

Gef. „ 66.57, „ 3.56, „ 18.47.

Das 3-Methyl-9-phenyl-flavin krystallisiert aus siedendem Eisessig in orangegelben, gerade abgeschnittenen, schmalen Prismen, die ohne eine Spur von Veränderung zu zeigen, auf 360° erhitzt werden können. In verd. Alkali ist die Substanz auch in der Siedehitze vollkommen unlöslich. Die Löslichkeit in Pyridin und in Amylalkohol ist ähnlich wie beim 9-Phenyl-flavin. Wie dieses ist die Substanz geschmacklos.