

## Leitfähigkeitsmessungen.

		$\overset{v}{A}_v$				K	$A_\infty$
Anthracen-carbonsäure-(9) ..	500	750	1000	1500	$22.50 \times 10^{-5}$	341.7	
	96.8	114.6	130.3	146.2			
Anthracen-carbonsäure-(1) ..	500	750	1000	1500	$18.90 \times 10^{-5}$	342.0	
	91.4	109.0	123.4	140.2			
Anthracen-carbonsäure-(2) ..	500	750	1000	1500	$6.52 \times 10^{-5}$	341.8	
	56.8	69.5	77.5	92.6			
Anthra chinon-carbonsäure-(1)	250	350	500	—	$4.27 \times 10^{-4}$	337.0	
	93.0	105.5	120.5	—			
Anthrachinon-carbonsäure-(2)	150	250	350	500	$3.82 \times 10^{-4}$	337.2	
	71.2	88.9	102.1	118.3			
Anthrachinon-sulfonsäure-(1)	1	2	3	—	$5.40 \times 10^{-1}$	364.0	
	168.0	229	254	—			
Anthrachinon-sulfonsäure-(2)	1	2	3	—	$4.2 \times 10^{-1}$	364.2	
	164.9	218.5	241.2	—			
Na phthalin-sulfonsäure-(1) ..	1	2	3	—	$6.80 \times 10^{-1}$	345.4	
	186.5	236.1	252.0	—			

## 229. Richard Kuhn, Pierre Desnuelle und Friedrich Weygand: Zur Spezifität des Lactoflavins; die Bedeutung der Stellung der Methyl- gruppen.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]  
(Eingegangen am 21. April 1937.)

Im Hinblick auf die Spezifität des Lactoflavins als Vitamin und als Co-Ferment haben wir die folgenden 4 isomeren Flavine dargestellt: 6.8-Dimethyl-9-*l*-arabo-flavin (I), 6.8-Dimethyl-9-*d*-ribo-flavin (II), 5.7-Dimethyl-9-*l*-arabo-flavin (III) und 5.7-Dimethyl-9-*d*-ribo-flavin (IV).

Vergebliche Versuche zur Synthese dieser Farbstoffe haben P. Karrer und F. M. Strong<sup>1)</sup> beschrieben. Uns gelang die Synthese der 6.8-Dimethylflavine I und II durch Umsetzung von *l*-Arabinamin und *d*-Ribamin<sup>2)</sup> mit 1.3-Dimethyl-4.5-dinitro-benzol (V).

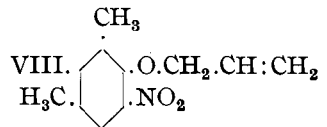
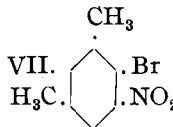
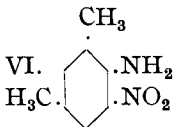
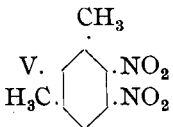
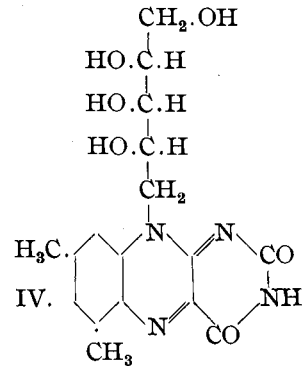
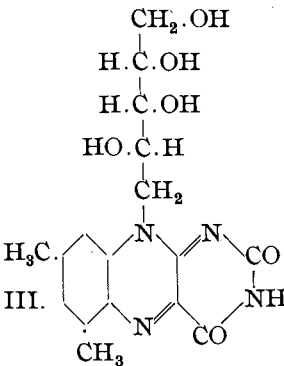
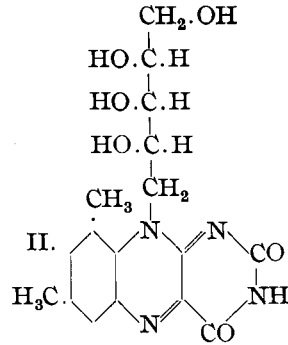
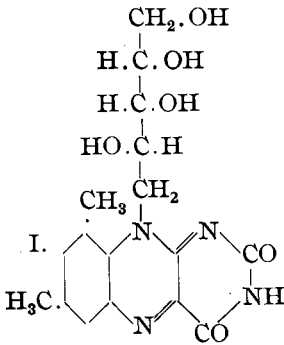
Dieser Dinitrokörper hat die bemerkenswerte Eigenschaft, mit Ammoniak nur die 4-ständige Nitrogruppe gegen NH<sub>2</sub> unter Bildung von 1.3-Dimethyl-4-amino-5-nitro-benzol (VI) auszutauschen. Die diesbezügliche Angabe von J. J. Blanksma<sup>3)</sup> fanden wir durchaus bestätigt, und wir konnten die Einheitlichkeit des erhaltenen Produkts durch chromatographische Adsorptionsanalyse weiter erhärten. Auch mit *l*-Arabinamin und mit *d*-Ribamin

<sup>1)</sup> Helv. chim. Acta **19**, 483 [1936].

<sup>2)</sup> Vorschriften für die Darstellung von *l*-Arabinamin, *d*-Ribamin und *l*-Rhamnamin sowie der entsprechenden Anisal-Verbindungen finden sich im Versuchsteil.

<sup>3)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas **24**, 181 [1905].

verläuft die Umsetzung einheitlich. Die erhaltenen Flavine sind von den weiter unten beschriebenen 5.7-Dimethyl-Verbindungen verschieden, was wiederum zeigt, daß nur die  $\text{NO}_2$ -Gruppe in 4-Stellung ausgetauscht wird.



Auf dem mit R. Ströbele<sup>4)</sup> ausgearbeiteten Wege gelang die Synthese der 6.8-Dimethyl-flavine nicht, da das 1.3-Dimethyl-4-amino-5-nitro-benzol mit Pentosen auch unter Zusatz von Ammoniumchlorid nicht zur Kondensation zu bringen war. Die Hemmung, welche die *o*-ständige Methylgruppe auf die Bildung der *N*-Glucoside ausübt, ist offenbar auch der Grund für die Erfolglosigkeit der von P. Karrer und F. M. Strong<sup>1)</sup> ausgeführten Versuche. Wir möchten erwähnen, daß auch das 1.3-Dimethyl-4-brom-5-nitro-benzol (VII) und der Allyläther des 1.3-Dimethyl-4-oxy-5-nitro-benzols (VIII) unter den in anderen Fällen bewährten Bedingungen sich mit Pentitylaminen nicht in gewünschter Weise kondensieren ließen.



0.5 ccm Zwischenferment, 0.5 ccm Co-Ferment aus Pferdeblut, 1 ccm  $m_{10}$ -Neuberg-Ester, 0.2 ccm  $m_{1/2}$ -Phosphat  $p_{H}$  7, Anhang: 0.5 ccm Träger und 0.2 ccm Flavin (1 ccm = 0.50 mg). Einsatz: 0.2 ccm 2-n. Kalilauge,  $O_2$ , 37°.

ccm  $O_2$  nach 45 Min.

Träger ohne Flavin .....	22
Lactoflavin ohne Träger .....	12
6.7-Dimethyl-9- <i>d</i> -ribo-flavin .....	174
6.8-Dimethyl-9- <i>l</i> -arabo-flavin .....	20
6.8-Dimethyl-9- <i>d</i> -ribo-flavin .....	21
5.7-Dimethyl-9- <i>l</i> -arabo-flavin .....	38
5.7-Dimethyl-9- <i>d</i> -ribo-flavin .....	25

Die Verschiebung einer Methylgruppe aus der 6- in die 5-Stellung oder aus der 7- in die 8-Stellung vernichtet somit die Co-Ferment-Wirkung des Lactoflavins. In Übereinstimmung mit dem Ergebnis des katalytischen Tests haben die Flavine I, II, III und IV an  $B_2$ -frei ernährten Ratten bis zu 40  $\gamma$  je Tag und Tier keine Wachstumswirkung gezeigt.

Der Rockefeller Foundation sprechen wir für ein Hrn. P. Desnuelle gewährtes Stipendium unseren besten Dank aus.

### Beschreibung der Versuche.

Aus 200 g 1.3-Dimethyl-4-amino-benzol erhielten wir nach C. Willgerodt und F. Schmierer<sup>6)</sup> 40 g 1.3-Dimethyl-4-amino-5-nitro-benzol vom Schmp. 70°, das wir durch Chromatographie an Aluminiumoxyd (nach H. Brockmann) reinigten. Adsorbiert wurde aus Benzol, entwickelt mit Methanol + Benzol, eluiert mit Methanol.

#### 1.3-Dimethyl-4-nitroso-5-nitro-benzol.

Die Umwandlung der Aminogruppe in die Nitrosogruppe geschah nach dem Verfahren von E. Bamberger und E. Hübner<sup>7)</sup> mit Sulfomagnopersäure. 50 g Kaliumpersulfat wurden mit 25 ccm konz. Schwefelsäure verrührt, nach  $\frac{1}{2}$  Stde. auf Eis gegossen und mit Natronlauge neutralisiert. In diese Lösung (500 ccm) wurden 7.5 g fein gepulvertes 1.3-Dimethyl-4-amino-5-nitro-benzol eingetragen und 60 Stdn. gerührt. Während der ersten 24 Stdn. wurde auf 30° erwärmt, dann ließ man die Temperatur auf 20° sinken. Schon nach 4 Stdn. waren die roten Teilchen des Ausgangsmaterials verschwunden und gelbe Kryställchen erschienen. Das abgesaugte und mit viel Wasser gewaschene Produkt wurde aus absol. Alkohol umkrystallisiert. Ausb. 3.3 g vom Schmp. 134° (unter Zers., k. Th.). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, mäßig löslich in heißem Alkohol mit grüner Farbe. Aus Alkohol krystallisiert die Substanz in schwach grüngelben, zu Rosetten vereinigten Nadeln.

4.178, 4.247 mg Sbst.: 8.19, 8.355 mg  $CO_2$ , 1.68, 1.70 mg  $H_2O$ . — 2.997, 3.149 mg Sbst.: 0.400, 0.423 ccm N (22°, 752 mm).

$C_8H_8O_3N_2$  (180.1). Ber. C 53.31, H 4.47, N 15.55.

Gef. „ 53.46, 53.65, „ 4.50, 4.48, „ 15.28, 15.38.

#### 1.3-Dimethyl-4.5-dinitro-benzol (V).

3.8 g des Nitro-nitroso-Körpers lieferten durch Oxydation 3.23 g 1.3-Dimethyl-4.5-dinitro-benzol (78% d. Th.) vom Schmp. 130°. Aus

<sup>6)</sup> B. **38**, 1473 [1905].

<sup>7)</sup> B. **36**, 3809 [1903].

Alkohol krystallisierte die Substanz in ganz schwach gelblichen Stäbchen. Nach J. J. Blanksma<sup>8)</sup>, der den Dinitrokörper auf anderem Wege bereits dargestellt hat, liegt der Schmp. bei 132°.

Umsetzung mit NH<sub>3</sub>: 0.2 g 1.3-Dimethyl-4.5-dinitro-benzol wurden mit 10 ccm 80-proz. Alkohol, der bei 0° mit Ammoniak gesättigt war, 13 Stdn. im Bombenrohr auf 165° erhitzt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurde in absol. Alkohol aufgenommen, an Aluminiumoxyd chromatographiert, wobei nur eine, orange gefärbte Schicht auftrat, und aus absol. Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 68°. Der Mischschmp. mit 1.3-Dimethyl-4-amino-5-nitro-benzol vom Schmp. 70° lag bei 69°.

### 1.3-Dimethyl-4-*l*-arabityl-amino-5-nitro-benzol.

1.6 g *l*-Arabinamin und 1.0 g 1.3-Dimethyl-4.5-dinitro-benzol wurden in 10 ccm 80-proz. wäbr. Alkohol 10 Stdn. auf 135° erhitzt. Nach dem Erkalten war der Inhalt des Rohres erstarrt. Das Lösungsmittel wurde im Vak. verjagt und der Rückstand mit 10 ccm Wasser und 30 ccm Äther angerührt, worauf das Arabityl-amino-Derivat auskrystallisierte. Nach dem Trocknen auf Ton lagen vor 0.9 g vom Schmp. 130°.

Zur Reinigung wurde an Aluminiumoxyd chromatographiert. Adsorption aus Alkohol, Elution durch Methanol-Wasser-Pyridin. Nach einer anschließenden Krystallisation aus Wasser lag der Schmp. bei 141° (k. Th. ohne Zers.). Aus Wasser krystallisierte die Substanz in orangegelben, dünnen Stäbchen. In kaltem Wasser ist sie schwer, in heißem leicht löslich; unlöslich in Benzol, Äther und Chloroform. Zur Analyse wurde 2 Stdn. bei 100° über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> unter 0.1 mm getrocknet.

4.084, 4.231 mg Sbst.: 7.775, 8.070 mg CO<sub>2</sub>, 2.44, 2.530 mg H<sub>2</sub>O. — 3.976 mg Sbst.: 0.329 ccm N (23°, 757 mm). — 3.852 mg Sbst.: 0.319 ccm N (22°, 757 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (300.1). Ber. C 51.97, H 6.71, N 9.33.

Gef. „ 52.07, 52.16, „ 6.70, 6.71, „ 9.51, 9.55.

### 6.8-Dimethyl-9-*l*-arabo-flavin (I).

300 mg 1.3-Dimethyl-4-*l*-arabityl-amino-5-nitro-benzol wurden in 20 ccm 80-proz. Alkohol mit Platin und Wasserstoff zum Diamin reduziert. Die farblose Lösung wurde im Vak. zur Trockne gebracht, wobei das Diamin als weiße Krystallmasse ausfiel. Dann fügten wir eine Mischung von 0.180 g Alloxan-monohydrat und 0.180 g Borsäure sowie 5 ccm Eisessig hinzu. Beim Schütteln setzte sofort Flavinbildung ein, die wir durch leichtes Erwärmen unterstützten. Nach einigen Minuten erhitzen wir eben zum Sieden und ließen erkalten. Der Eisessig wurde hierauf im Vak. verjagt, der Rückstand 2-mal mit je 50 ccm absol. Alkohol je 1/2 Stde. gekocht und die alkohol. Lösung im Vak. wieder zur Trockne gebracht. Umkrystallisiert wurde aus verd. Essigsäure, wobei wir das Flavin in orangegelben Stäbchen erhielten, die bei 256° unter Zers. schmolzen (k. Th.). Die Fluoreszenz ist im Gegensatz zu den 6.7-Dimethyl-flavinen rein gelb. Das Absorptionsspektrum ist aus Abbild. 1 ersichtlich. Im Stufenphotometer (C. Zeiss) zeigten 100 γ 6.8-Dimethyl-9-*l*-araboflavin in 1 ccm Wasser (Filter S 47) ε = 2.19.

Wie beim Lactoflavin ist das Drehungsvermögen von der Konzentration abhängig, und zwar noch stärker als dort.

<sup>8)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas **24**, 180 [1905]; **28**, 93 [1909].

$$[\alpha]_D^{21} = (-0.54^\circ \times 100) : (0.5092 \times 0.5) = -212^\circ \text{ (0.2-n. NaOH).}$$

$$[\alpha]_D^{20} = (-0.215^\circ \times 100) : (0.2546 \times 0.5) = -169^\circ \text{ (0.2-n. NaOH).}$$

$$[\alpha]_D^{19} = (-0.18^\circ \times 100) : (0.1273 \times 1.0) = -142^\circ \text{ (0.2-n. NaOH).}$$

$$[\alpha]_D^{18} = (-0.08^\circ \times 100) : (0.0636 \times 1.0) = -126^\circ \text{ (0.2-n. NaOH).}$$

$$[\alpha]_D^{17} = (+0.21^\circ \times 100) : (0.1273 \times 1.0) = +165^\circ \text{ (0.1-n. NaOH + ges./2 Borax).}$$

4.001, 4.044 mg Sbst.: 7.970, 8.040 mg CO<sub>2</sub>, 1.955, 1.945 mg H<sub>2</sub>O. — 3.172 mg Sbst.: 0.404 ccm N (21°, 767 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 54.23, H 5.36, N 14.88.

Gef. ,, 54.33, 54.22, ,, 5.47, 5.38, ,, 14.29.

### 1.3-Dimethyl-4-*d*-ribityl-amino-5-nitro-benzol.

3 g *d*-Ribamin wurden mit 1.9 g 1.3-Dimethyl-4.5-dinitro-benzol in 10 ccm 80-proz. wäbr. Alkohol 10 Stdn. auf 135° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Lösungsmittel verjagt, in absol. Alkohol aufgenommen und an Aluminiumoxyd chromatographiert. Entwickelt wurde mit Pyridin-Methanol-Wasser. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser lagen 420 mg 1.3-Dimethyl-4-*d*-ribityl-amino-5-nitro-benzol vor.

In Alkohol und heißem Wasser ist die Substanz leicht löslich, in Äther und Benzol nur sehr wenig. Aus Wasser krystallisiert sie in orangeroten Stäbchen.

4.067 mg Sbst.: 7.765 mg CO<sub>2</sub>, 2.450 mg H<sub>2</sub>O. — 4.109 mg Sbst.: 0.332 ccm N (20°, 751 mm). — 4.195 mg Sbst.: 0.345 ccm N (20°, 749 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (300.1). Ber. C 51.97, H 6.71, N 9.33.

Gef. ,, 52.07, ,, 6.74, ,, 9.30, 9.44.

### 6.8-Dimethyl-9-*d*-ribo-flavin (II).

Die Reduktion, Kondensation mit Alloxan und Aufarbeitung geschah in der gleichen Weise wie bei der Darstellung des 6.8-Dimethyl-9-*l*-araboflavins. Aus 400 mg Zwischenprodukt erhielten wir in diesem Falle 165 mg Flavin. Aus Wasser krystallisierte das 6.8-Dimethyl-9-*d*-ribo-flavin in feinen orangegelben Nadeln vom Schmp. 230° (k. Th., unter Zers.). Die Fluoreszenz der verd. schwach essigsauren Lösung ist gelb.

$$[\alpha]_D^{20} = (-0.28^\circ \times 100) : (0.20352 \times 0.5) = -275^\circ \text{ (0.2-n. NaOH).}$$

$$[\alpha]_D^{19} = (-0.235^\circ \times 100) : (0.10176 \times 1) = -231^\circ \text{ (0.2-n. NaOH).}$$

$$[\alpha]_D^{18} = (-0.096^\circ \times 100) : (0.05088 \times 1) = -189^\circ \text{ (0.2-n. NaOH).}$$

$$[\alpha]_D^{17} = (+0.147^\circ \times 100) : (0.10176 \times 1) = +145^\circ \text{ (0.1-n. NaOH + ges./2 Borax).}$$

Extinktionskoeffizient für 100 γ Sbst. in 1 ccm Wasser im Stufenphotometer (C. Zeiss), Filter S 47, ε = 2.15.

4.115 mg Sbst.: 8.20 mg CO<sub>2</sub>, 1.975 mg H<sub>2</sub>O. — 3.932 mg Sbst.: 7.81 mg CO<sub>2</sub>, 1.90 mg H<sub>2</sub>O. — 3.110 mg Sbst.: 0.409 ccm N (20°, 742 mm).

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

Gef. ,, 54.35, 54.25, ,, 5.36, 5.40, ,, 14.88, 14.68.

### 1.3-Dimethyl-4-nitro-5-amino-benzol (IX).

Die Nitrierung wurde nach E. Nölting und S. Forel<sup>9)</sup> vorgenommen, doch mußte unter guter Kühlung gearbeitet werden, da sonst andere Produkte entstanden.

2 g 1.3-Dimethyl-4-amino-benzol werden in 20 g konz. Schwefelsäure gelöst und auf -10° abgekühlt. Im Verlaufe von 5 Min. gibt man

<sup>9)</sup> B. 18, 2679 [1885].

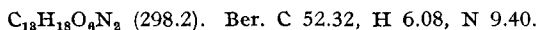
2.9 ccm einer Mischung von 1.2 ccm Salpetersäure (d 1.38) und 1.7 ccm konz. Schwefelsäure zu, gießt dann sofort in Eiswasser, filtriert ab und wäscht gut mit Wasser. Nach dem Trocknen auf Ton wird aus Benzol an Aluminiumoxyd chromatographiert, mit Methanol eluiert und aus wäbr. Alkohol umkrystallisiert. Aus 25 g *symm.*-Xylidin erhält man 12 g 1.3-Dimethyl-4-nitro-5-amino-benzol vom Schmp. 53° (k. Th.).

#### *l*-Arabinose-2-nitro-3.5-dimethyl-anilid.

4 g *l*-Arabinose, 8 g 1.3-Dimethyl-4-nitro-5-amino-benzol und 0.3 g Ammoniumchlorid wurden in 65 ccm absol. Alkohol unter Rückfluß 1 Stde. erhitzt. Nach  $\frac{1}{2}$  Stde. war der Zucker in Lösung gegangen. Nach dem Erkalten wurde die Lösung durch eine Säule von Aluminiumoxyd gegossen. Das überschüssige Xylidin wanderte schnell nach unten, während eine breite gelbe Zone oben festgehalten wurde. Diese wurde aus dem Rohr herausgenommen und mit einer heißen Mischung von Pyridin-Methanol-Wasser eluiert. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels im Vak. wurde zur Entfernung des Pyridins mehrmals mit absol. Alkohol nachgedampft und der Rückstand aus heißem Wasser umkrystallisiert. Ausb. 4.1 g. Aus Wasser krystallisierte die Substanz in gelben, haarfeinen Nadeln vom Schmp. 171° (k. Th.), die in Pyridin leicht löslich waren.

$$[\alpha]_D^{21} = (-0.69^\circ \times 100) : (0.8475 \times 1) = -81.5^\circ \text{ (80-proz. Alkohol).}$$

4.060 mg Sbst.: 7.795 mg CO<sub>2</sub>, 2.220 mg H<sub>2</sub>O. — 4.088 mg Sbst.: 0.339 ccm N (19°, 743 mm).

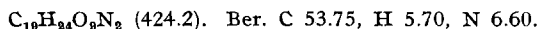


Gef. „ 52.36, „ 6.12, „ 9.48.

#### Triacetyl-*l*-arabinose-2-nitro-3.5-dimethyl-anilid.

200 mg Sbst. wurden in 10 ccm Pyridin und 10 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und 2 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit 100 ccm Chloroform verdünnt, in Eiswasser gegossen, mit verd. Salzsäure neutralisiert, 3-mal mit 500 ccm Wasser durchgeschüttelt und das Chloroform nach dem Trocknen mit Natriumsulfat im Vak. verdampft. Der Rückstand lieferte aus absol. Alkohol hellgelbe, glänzende Prismen, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 163° schmolzen.

4.228 mg Sbst.: 8.345 mg CO<sub>2</sub>, 2.170 mg H<sub>2</sub>O. — 5.226 mg Sbst.: 0.301 ccm N (21°, 743 mm).



Gef. „ 53.83, „ 5.74, „ 6.53.

#### 5.7-Dimethyl-9-*l*-arabo-flavin (III).

1.5 g *l*-Arabinose-2-nitro-3.5-dimethyl-anilid wurden mit 0.84 g *prim.* Natriumborat (aus Borsäure und Natronlauge 1:1) in 375 ccm 75-proz. Alkohol gelöst und mit 7.5 g 1-proz. Palladium auf Calciumcarbonat unter 30 Atm. Wasserstoff 6 Stdn. bei 70° geschüttelt<sup>4</sup>). Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde im Vak. zur Trockne verdampft, 3-mal mit absol. Alkohol nachgedampft und mit 0.9 g Alloxan-monohydrat, 0.9 g Borsäure und 20 ccm Eisessig versetzt. Die sofort einsetzende Kondensation zum Flavin wurde durch leichtes Erwärmen unterstützt. Nach 1-stdg. Stehenlassen wurde im Vak. zur Trockne verdampft und mehrmals mit absol. Alkohol gekocht. Krystallisation aus verd. Essigsäure lieferte 500 mg Flavin vom Schmp. 277° (k. Th., unter Zers.). In verd. wäbr. Lösung

zeigt das 5.7-Dimethyl-9-*l*-arabo-flavin grüne Fluoreszenz. Aus verd. Essigsäure kristallisiert es in langen feinen Stäbchen von gelber Farbe.

$$[\alpha]_D^{20} = (-0.19 \times 100) : (0.216 \times 0.5) = -176^\circ \text{ (0.2-n. NaOH).}$$

$$[\alpha]_D^{20} = (-0.07 \times 100) : (0.108 \times 0.5) = -129^\circ \text{ (0.2-n. NaOH).}$$

$$[\alpha]_D^{20} = (-0.05 \times 100) : (0.054 \times 1) = -93^\circ \text{ (0.2-n. NaOH).}$$

$$[\alpha]_D^{20} = (+0.44 \times 100) : (0.108 \times 1) = +407^\circ \text{ (0.1-n. NaOH + ges./2 Borax).}$$

Im Stufenphotometer (Filter S 47) fanden wir für 100  $\gamma$  pro ccm:  $\epsilon = 1.69$ .

4.055 mg Sbst.: 7.995 mg CO<sub>2</sub>, 2.00 mg H<sub>2</sub>O. — 3.001, 3.102 mg Sbst.: 0.388, 0.408 ccm N (22°, 746 mm).

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

Gef. „ 53.77, „ 5.52, „ 14.70, 14.99.

#### *d*-Ribose-2-nitro-3.5-dimethyl-anilid.

1.0 g *d*-Ribose, 3.0 g 1.3-Dimethyl-4-nitro-5-amino-benzol und 0.1 g Ammoniumchlorid wurden in 20 ccm absol. Alkohol wie bei der *l*-Arabinose-Verbindung beschrieben, kondensiert und aufgearbeitet. Ausb. 400 mg. Nach einmaligem Umkristallisieren lag der Schmp. bei 142° (k. Th.). Aus Wasser erhält man die Substanz in feinen, sternförmig angeordneten, gelben Nadeln. Diese sind leicht löslich in Alkohol, Pyridin und heißem Wasser, unlöslich in Benzin und Chloroform.

4.274 mg Sbst.: 0.344 ccm N (21°, 756 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (298.2). Ber. N 9.40, Gef. N 9.30.

#### 5.7-Dimethyl-9-*d*-ribo-flavin (IV).

0.40 g *d*-Ribose-2-nitro-3.5-dimethyl-anilid wurden mit 0.23 g prim. Natriumborat in 100 ccm 75-proz. Alkohol gelöst und mit 2 g 1-proz. Palladium auf Calciumcarbonat unter 30 Atm. Wasserstoff 6 Stdn. bei 70° geschüttelt<sup>4)</sup>. Die übliche Aufarbeitung und Kondensation mit Alloxan lieferte 42 mg 5.7-Dimethyl-9-*d*-ribo-flavin vom Schmp. 246° (k. Th., unter Zers.).

$$[\alpha]_D^{20} = (-0.10 \times 100) : (0.211 \times 1) = -47.4^\circ \text{ (0.2-n. NaOH).}$$

$$[\alpha]_D^{20} = (+0.23 \times 100) : (0.105 \times 1) = +219^\circ \text{ (0.1-n. NaOH + ges./2 Borax).}$$

Extinktionskoeffizient (Filter S 47) für 100  $\gamma$  pro ccm:  $\epsilon = 1.6$ .

2.848 mg Sbst.: 0.370 ccm N (21°, 744 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> (376.2). Ber. N 14.88. Gef. N 14.77.

#### *l*-Arabinamin- und *d*-Ribamin.

0.5 g Platinoxid wurden in 100 ccm Wasser suspendiert und mit Wasserstoff reduziert. Dann wurde eine Lösung von 1.0 g *l*-Arabinosinoxim in 30 ccm Wasser langsam zugetropft<sup>10)</sup>. Dauer 2 Stdn., Temperatur 37°. Wasserstoff-Aufnahme 300 ccm (Endwert) (20°, 750 mm). Nach beendeter Reduktion wurde vom Katalysator abfiltriert, mit 60-proz. Alkohol gewaschen und auf 250 ccm aufgefüllt. Davon wurden 20 ccm gegen  $n_{10}$ -HCl titriert. (Indicator: Methylrot.) Gef. 885 mg Base, Ausbeute 98% d. Th. Weiter wurden 20 ccm so lange zum Sieden erhitzt, bis die geringe Ammoniak-Entwicklung beendet war und dann mit  $n_{10}$ -HCl titriert. Gefunden 810 mg Amin = 88.5% nicht flüchtiges Amin. Bei einer Wiederholung der Hydrierung wurden 83% d. Th. *l*-Arabinamin erhalten.

<sup>10)</sup> vergl. K. Kindler u. W. Peschke, Arch. Pharmaz. **269**, 70 [1931]; G. Hahn u. O. Schales, B. **67**, 1486 [1934]; O. Schales, B. **68**, 1579, 1943 [1935].



Ein analoger Versuch mit *d*-Ribose-oxim<sup>11)</sup> lieferte 84% d. Th. *d*-Ribamin. 1.5 g so dargestelltes *d*-Ribamin ergaben mit 0.95 g *o*-Dinitroxylyl in 10 ccm 80-proz. Alkohol 6 Stdn. bei 135° kondensiert 1.12 g 1.2-Dimethyl-4-nitro-5-*d*-ribityl-amino-benzol<sup>11)</sup> vom Schmp. 127°.

*p*-Methoxy-benzal-*d*-ribamin.

200 mg *d*-Ribamin wurden mit 1 ccm Anisaldehyd übergossen und kurz zum Sieden erhitzt. Nach einigem Abkühlen wurde mit absol. Alkohol versetzt und aufgekocht. Die klar filtrierte Lösung wurde mit etwas Äther versetzt und das ausgefallene Anisal-*d*-ribamin aus absol. Alkohol umkrystallisiert. Man erhält es so in farblosen Stäbchen vom Schmp. 137—138°.

4.266 mg Sbst.: 9.09 mg CO<sub>2</sub>, 2.75 mg H<sub>2</sub>O. — 7.246 mg Sbst.: 0.323 ccm N (21°, 740 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>N (269.16). Ber. C 57.96, H 7.11, N 5.20.  
Gef. „ 58.11, „ 7.21, „ 5.03.

*p*-Methoxy-benzal-*l*-rhamnamin.

Zu einer Suspension von 0.5 g Platinoxid in 100 ccm Wasser wurde unter Schütteln in Wasserstoffatmosphäre eine Lösung von 1.0 g kryst. Rhamnose-oxim<sup>12)</sup> in 40 ccm Wasser im Verlaufe einer Stunde zugetropft. Die Ausbeute an Amin, titrimetrisch bestimmt nach dem Einengen im Vak., betrug 84% d. Th. Nach dem vollständigen Einengen blieb das *l*-Rhamnamin als zähes, helles Öl zurück. Es wurde, ohne eine etwaige Krystallisation abzuwarten, mit 2 ccm Anisaldehyd zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde absol. Alkohol und Äther zugefügt, worauf das Kondensationsprodukt auskrystallisierte. Schmp. 141—142° (k. Th.). Die Substanz ist unlöslich in Äther, leicht löslich in Wasser und gut umzukrystallisieren aus absol. Alkohol.

4.045, 4.008 mg Sbst.: 8.86, 8.79 mg CO<sub>2</sub>, 2.71, 2.70 mg H<sub>2</sub>O. — 6.023 mg Sbst.: 0.270 ccm N (19°, 748 mm). — 6.273 mg Sbst.: 0.276 ccm N (19°, 750 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N (283.17). Ber. C 59.32, H 7.47, N 4.94.  
Gef. „ 59.74, 59.81, „ 7.50, 7.74, „ 5.16, 5.07.

*l*-Rhamnamin-oxalat.

Eine wäbr. Lösung von Rhamnamin, durch katalytische Hydrierung des Oxims gewonnen, wurde mit einigen Tropfen Methylrot versetzt und mit wäbr. Oxalsäure-Lösung bis zur Rotfärbung titriert. Darauf wurde der Indicator ausgeäthert und der wäbr. Lösung einige Tropfen Rhamnamin-Lösung bis zur lackmus-sauren Reaktion zugefügt. Nach dem Konzentrieren im Vak. wurde heißer absol. Alkohol zugegeben, worauf beim Abkühlen das Rhamnamin-oxalat in glänzenden, flachen Tafeln auskrystallisierte. Umkrystallisiert wurde aus wenig heißem Wasser + absol. Alkohol, Schmp. 167—168° (k. Th.).

4.401 mg Sbst.: 6.96 mg CO<sub>2</sub>, 3.01 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N. Ber. C 39.97, H 7.67. Gef. C 40.03, H 7.65.

Hrn. H. W. Rzeppa danken wir für seine Unterstützung bei Ausführung der manometrischen Messungen.

<sup>11)</sup> R. Kuhn, K. Reinemund, F. Weygand u. R. Ströbele, B. 68, 1765 [1935].

<sup>12)</sup> H. Jacobi, B. 24, 699 [1891]; E. Fischer, B. 29, 1380 [1896].