

nicht zu erkennen. Mit allem Vorbehalt sei hier folgende Vermutung geäußert: Nach den Berechnungen von I. E. Lennard-Jones¹⁰⁾ verschwindet in längeren Polycnketten der Unterschied der beiden Entfernungstypen zwischen einer C—C- und der C=C-Bindung. Möglicherweise entzieht sich daher in längeren Polyenketten die Einfügung einer neuen Doppelbindung dem magnetischen Nachweis. Weitere Untersuchungen an rein aliphatischen Polyenen sind aber erforderlich, um zu entscheiden, ob dieses besondere magnetische Verhalten dem konjugierten System selbst zukommt, oder ob nicht die endständigen Phenylkerne in den mitgeteilten Fällen eine besondere Rolle spielen.

Die in diesem Zusammenhang interessierenden Refraktionswerte der Phenylpolyene lassen sich nach einer brieflichen Mitteilung von Hrn. Geh.-Rat K. v. Auwers wegen der Schwerlöslichkeit der Verbindungen leider nicht ermitteln.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft ergebenst für die uns gewährte Unterstützung.

Ferner danken wir Hrn. Prof. G. Wittig, Braunschweig, und Hrn. Prof. Karrer, Zürich, bestens für die Überlassung einiger Präparate.

433. Paul Karrer: Zur Konstitution des Lycopins und Konfiguration des 6.7-Dimethyl-9-d-arabityl-isoalloxazins.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Zürich.]

(Eingegangen am 24. September 1937.)

Wir haben kürzlich¹⁾ darauf hingewiesen, daß die von R. Kuhn und Ch. Grundmann beschriebene oxydative Aufspaltung des Lycopins in Lycopinal und Methylheptenon²⁾ nicht als Beweis dafür angesehen werden kann, daß die beiden Enden der Lycopinmolekel gleich gebaut sind, denn Lycopinal liefert bei weiterer Oxydation selbst Methylheptenon, und das beim Abbau des Lycopins gebildete Methylheptenon könnte daher auch durch nachträgliche Spaltung des Lycopinals entstanden sein. Dieser Einwand würde nur dann ausgeschlossen, wenn sich Lycopinal und Methylheptenon bei der Oxydation des Lycopins in annähernd quantitativen Ausbeuten bilden würden; in Wirklichkeit betragen die Ausbeuten jedoch 25—30% bzw. 12% der Theorie.

Nun haben R. Kuhn und Ch. Grundmann³⁾ in einer Stellungnahme zu unseren Ausführungen die Meinung vertreten, ihre frühere Schlußfolgerung bestehe trotzdem zu Recht, weil Lycopin bei der Oxydation mit Chromsäure doppelt soviel Methylheptenon als Lycopinal ergibt; aus Lycopin seien 12%, aus Lycopinal 6% Methylheptenon erhalten worden.

Abgesehen von der Frage, ob solche minimalen Ausbeuten (6%!) zu derartigen Schlußfolgerungen überhaupt ausgewertet werden dürfen, ist die von den genannten Autoren gezogene neue Schlußfolgerung ebenfalls unrichtig. Wenn Lycopinal 6% Methylheptenon ergibt, so müßten die bei der Oxydation des Lycopins erhaltenen 12% zur Hälfte aus dem einen, zur Hälfte aus dem

¹⁰⁾ *Proceed. Roy. Soc. (London) (A)* **158**, 280 [1936].

¹⁾ P. Karrer u. U. Solmssen, *Helv. chim. Acta* **20**, 682 [1937].

²⁾ *B* **65**, 898, 1880 [1932].

³⁾ *B* **70**, 1905 [1937].

anderen Ende der Molekel stammen: d. h. die ganze Molekel würde zerstört, und es dürfte dabei überhaupt kein Lycopinal mehr auftreten. In Wirklichkeit wurden jedoch 25—30% Lycopinal isoliert, und der ganze „Beweis“ ist ja auf dem gleichzeitigen Auftreten von Lycopinal und Methylheptenon aufgebaut.

Würde man aber den Ausbeutezahlen von 6 bzw. 12% Methylheptenon nicht die Bedeutung von genauen, sondern nur von approximativen Ausbeutezahlen beilegen, die lediglich aussagen sollen, daß im einen Fall mehr, im anderen weniger von dem Spaltstück entsteht, dann würden sie sowieso jeder Beweiskraft ermangeln.

Unsere früheren¹⁾ Ausführungen und Schlußfolgerungen bleiben daher in jeder Hinsicht bestehen.

Gleichzeitig müssen wir noch zu einer Mitteilung von R. Kuhn und F. Weygand⁴⁾ über 6.7-Dimethyl-9-*d*-arabityl-isoalloxazin Stellung nehmen. Über die biologischen Eigenschaften dieser Verbindung liegt insofern eine Meinungsverschiedenheit vor, als H. v. Euler in vorläufigen Versuchen, deren weitere Verfolgung in Aussicht gestellt worden war, ein von uns hergestelltes Präparat vitamin-B₂-aktiv fand⁵⁾, während Kuhn⁶⁾ an einem eigenen Präparat keine Wirksamkeit feststellen konnte. Als Erklärung der Differenz des biologischen Versuches vermuten Kuhn und Weygand⁴⁾, daß unser 6.7-Dimethyl-9-*d*-arabityl-isoalloxazin wahrscheinlich eine „Amadori-Umlagerung“ durchgemacht und dabei in 6.7-Dimethyl-9-*d*-ribityl-isoalloxazin übergegangen sei.

6.7-Dimethyl-9-*l*-arabityl-isoalloxazin gehört zu den ersten reinen synthetischen Flavinen, die bekannt wurden. Wir haben es in B. 68, 216 [1935] und in *Helv. chim. Acta* 18, 70 und 426 [1935] erstmals genau beschrieben und durch seine Konstanten sowie diejenigen des Acetats genau charakterisiert. Diese Untersuchung ermöglichte damals den Nachweis, daß 6.7-Dimethyl-9-*l*-arabityl-isoalloxazin mit Lactoflavin nicht identisch ist. So schmilzt 6.7-Dimethyl-9-*l*-arabityl-isoalloxazin 16° höher als Lactoflavin, das Acetat 23° tiefer als Lactoflavinacetat. Diese Konstanten der Arabinoseverbindung sind später auch von der Heidelberger Schule anerkannt worden.

Man kann sich daher über die Vermutung nur wundern, daß unser 6.7-Dimethyl-9-*d*-arabityl-isoalloxazin, das als Antipode mit der entsprechenden *l*-Verbindung in allen physikalischen Eigenschaften, abgesehen von der Drehungsrichtung, übereinstimmt, nun durch Amadori-Umlagerung plötzlich in die Riboseverbindung übergegangen sein soll.

⁴⁾ B. 70, 769 [1937].

⁵⁾ *Helv. chim. Acta* 18, 1336 [1935].

⁶⁾ *Angew. Chem.* 49, 6 [1936]; B. 70, 771 [1937].

Berichtigung.

Jahrg. 70 [1937], Heft 11, S. 2216, Mitte lies „(Elektromerrie)“ statt „(Anionotropie)“.