

125. Über Reduktionsprodukte des Nicotinsäure-amid-jodmethylats II

von P. Karrer und F. Benz.

(25. VIII. 36.)

Wenn man Nicotinsäure-amid-jodmethylat, so wie wir dies in unserer ersten Mitteilung¹⁾ beschrieben, mit Natriumhyposulfit in bicarbonat- oder soda-alkalischer Lösung reduziert, so nimmt die Flüssigkeit unmittelbar nach der Zugabe des Reduktionsmittels eine orangegelbe Färbung an. Diese verblasst allmählich und nach 40 bis 60 Minuten hat die Flüssigkeit hell gelbliche Farbe angenommen.

Die orangefarbene Verbindung ist ein Zwischenprodukt der Reduktion auf dem Weg zum N-Methyl-o-dihydro-nicotinsäure-amid, dem reversiblen Reduktionsprodukt des Nicotinsäure-amid-jodmethylats. Ihr Absorptionsspektrum liess sich bisher nicht aufnehmen, da die Substanz mit grosser Geschwindigkeit der Weiterreduktion unterliegt und damit sich auch die Absorptionsbanden verschieben.

Durch Chloroform lässt sich die orangefarbige Reduktionsstufe der wässrigen Lösung nicht entziehen. Es scheint uns wahrscheinlich, dass es sich um eine semichinoide (radikalartige) oder chinhydronartige Verbindung handelt.

Viele andere quartäre Pyridiniumsalze liefern bei der Hyposulfitreduktion ebenfalls solche orangefarbige, unbeständige Reduktionsstufen, so Nicotinsäure-amid-jodbutylat, 3-Cyan-pyridinium-jodmethylat, 3-Cyan-4-[tetraacetyl-glucosido]-pyridiniumbromid usw. Es handelt sich also um eine allgemeinere Erscheinung, die direkt als ein Kriterium dafür benützt werden kann, ob ein quartäres Pyridiniumsalz durch Natriumhyposulfit zur o-Dihydro-Stufe reduziert wird. Nach freundlicher Privatmitteilung von Herrn Prof. *H. v. Euler* tritt bei der Reduktion der Cozymase in stark alkalischer Lösung mit Hyposulfit ebenfalls Gelbfärbung der Lösung ein, die stundenlang beständig ist und aus welcher sich Cozymase unverändert regenerieren lässt²⁾. Mit dieser „gelben Stufe“, die wir mit Nicotinsäure-jodmethylat nie beobachteten, haben unsere orangefarbenen Zwischenprodukte der Reduktion zu o-Dihydro-pyridin-derivaten offenbar nichts zu tun³⁾.

¹⁾ Helv. **19**, 811 (1936).

²⁾ Hierüber ist soeben Mitteilung erfolgt: *H. v. Euler, Adler, Hellström*, Z. physiol. Ch. **241**, 271 (1936); **242**, 225 (1936).

³⁾ Anmerkung bei der Korrektur. In einer soeben erschienenen Abhandlung von *E. Adler, H. Hellström* und *H. v. Euler*, Z. physiol. Ch. **242**, 234 (1936), wird mitgeteilt, dass auch bei der Hyposulfit-Reduktion von Cozymase in bicarbonat-alkalischer Lösung ein gelbes unbeständiges Zwischenprodukt beobachtet wird, welches das Analogon des gelben Zwischenprodukts aus Nicotinsäure-amid-jodmethylat zu sein scheint.

Radikalartige (semichinoide) Zwischenstufen wurden bei der Reduktion heterocyclischer Stickstoffverbindungen schon mehrfach beobachtet. So schreibt *L. Michaelis*¹⁾ einer grünen Zwischenstufe, die sich bei der Reduktion des Pyocyanins bildet, Radikalnatur zu, *Elema* dem grünen Chlororafin²⁾ und auch eine rote Hydrierungsstufe des Lactoflavins wurde als Radikal aufgefasst³⁾. In diesen Fällen werden die genannten Zwischenstufen aber nur bei der Reduktion in stark saurem Medium, also eigentlich nicht in biologischem p_H -Bereich beobachtet⁴⁾. Im Gegensatz hierzu bildet sich die gelb-orange Reduktions-Zwischenstufe des Nicotinsäure-amid-jodmethylats und analoger Pyridiniumverbindungen bereits bei sehr schwach alkalischer Reaktion (z. B. $p_H = 8,0$); es ist daher möglich, dass analoge Reduktionsstufen der Cofermente bei Reduktionsprozessen in der Zelle gebildet werden und für die Atmungsprozesse Bedeutung haben.

Zu unserer ersten Mitteilung über Reduktionsprodukte des Nicotinsäure-amid-jodmethylats haben wir weiter nachzutragen, dass das N-Methyl-ortho-dihydro-nicotinsäure-amid (reversibles Reduktionsprodukt), welches wir früher nur als Öl erhielten, in einem Fall nach längerem Aufbewahren im Hochvakuum in Nadeln kristallisierte.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

126. Über ein Aminoflavin, das 9-[2'-Aminoäthyl]-iso-alloxazin

von P. Karrer und R. Naef.

(25. VIII. 36.)

Flavine mit Aminogruppen-haltigen Seitenketten waren bisher unbekannt. Ein Interesse für solche Verbindungen besteht im Zusammenhang mit der Frage der Ursache der Lichtempfindlichkeit der Flavine. Wir haben daher ein Aminoflavin dargestellt, was allerdings nur auf einem Umweg gelang.

o-Nitrochlorbenzol wurde mit Äthanolamin zum N-[o-Nitrophenyl]-colamin (I) kondensiert, in letzterem die Hydroxylgruppe mittelst Phosphorpentachlorid durch Chlor ersetzt und das gebildete N-[β -Chloräthyl]-o-nitranilin (II) mit Phtalimidkalium umgesetzt. Das N-[Phtalimidoäthyl]-o-nitranilin (III) reduzierten wir zum

¹⁾ J. Biol. Ch. **92**, 211 (1931), Naturw. **19**, 461 (1931). *Friedheim* und *Michaelis*, J. Biol. Ch. **91**, 355 (1931).

²⁾ R. **52**, 569 (1933).

³⁾ *R. Kühn* und *Wagner-Jauregg*, B. **67**, 361 (1934).

⁴⁾ Vgl. dagegen den Erklärungsversuch der natürlichen Chlororafinbildung von *Elema*, R. **52**, 569 (1933).