

d'autres facteurs secondaires, pour l'instant inconnus, qui interviennent encore dans le processus catalytique.

II. Au point de vue pratique, la méthode de *Bredig* et *Fraenkel* n'en reste pas moins capable de fournir une mesure quantitative précise des ions H<sup>+</sup>, alors même que la vitesse de la réaction n'est pas strictement proportionnelle à la concentration de ces ions. Pour cela, il suffit d'appliquer la formule:

$$[H^+] = \frac{k}{k_H}$$

en tenant compte de la variation de  $k_H$  avec la concentration de l'acide (tableau V), ou la nature du mélange « acide-sel » catalysant la réaction (tableau XI).

Dans les milieux d'acides organiques purs, on prendra pour  $k_H$ , en solution aqueuse et à 25°, les valeurs suivantes:

Acidité, en mol.-gr. par litre = 0,1—0,01	0,005	0,002	0,001	0,0005
$k_H$ . . . . . =	39,0	38,0	37,3	36,7
			36,7	36,0

En adoptant, suivant les cas, l'un ou l'autre de ces coefficients, on obtiendra, à 1—3% près, la concentration des ions H<sup>+</sup> telle qu'on peut la déterminer par conductibilité électrique.

Si le catalyseur est un mélange d'acides et de sels organiques, on prendra la valeur moyenne  $k_H = 36,0$ , qui permettra de faire encore un calcul approximatif de cette concentration. Cette valeur coïncide presque exactement avec celle de 36,8 que *Duboux* et *Frommelt* ont obtenue dans les solutions d'acides organiques dibasiques partiellement neutralisés<sup>1)</sup>.

Lausanne, Laboratoire de Chimie-physique  
de l'Université.

### 147. Nachtrag zu den Flavinsynthesen: krystallisierte Zwischenprodukte

von P. Karrer und H. Meerwein.

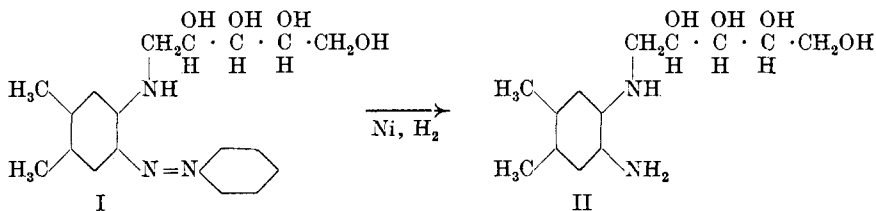
(25. IX. 36.)

Zwischenprodukt der Lactoflavinsynthese<sup>2)</sup> ist [2-Amino-4,5-dimethyl-phenyl]-*d*,1'-ribamin II. Diese Verbindung wurde bisher nicht isoliert, sondern in Lösung direkt mit Alloxan zum Lactoflavin umgesetzt. Es gelingt aber, auch dieses Zwischenprodukt in

<sup>1)</sup> J. chim. phys. **24**, 253 (1927).

<sup>2)</sup> P. Karrer, K. Schöpp und F. Benz, Helv. **18**, 426 (1935). — H. v. Euler, P. Karrer, M. Malmberg, K. Schöpp, F. Benz, B. Becker, P. Frei, Helv. **18**, 522 (1935).

krystallisierter Form zu fassen, wenn man den bei der Lactoflavin-synthese von *P. Karrer* und *H. Meerwein*<sup>1)</sup> als Ausgangsmaterial verwendeten Azofarbstoff I (1-Ribityl-amino-4,5-dimethyl-2-azobenzol) katalytisch reduziert:



In analoger Weise haben wir auch das [2-Amino-4,5-dimethyl-phenyl]-*l*,1'-arabamin dargestellt.

[2-Amino-4,5-dimethyl-phenyl]-*d*,1'-ribamin krystallisiert aus Alkohol in farblosen, filzigen Nadeln. Smp. 128° (unkorr.).  $[\alpha]_D = -17,7^\circ$ .

[2-Amino-4,5-dimethyl-phenyl]-*l*,1'-arabamin, das ebenfalls in farblosen Nadeln erhalten wurde, schmilzt bei 138° (unkorr.).

### Experimentelles.

3 g 2-[*l*-Arabitylamino]-4,5-dimethyl-azobenzol bzw. 2-[*d*-Ribitylamino]-4,5-dimethyl-azobenzol wurden in 250 cm<sup>3</sup> absolutem Methanol gelöst und mit Wasserstoff und Nickel bei 70—90° im Autoklaven 2 Stunden reduziert (H<sub>2</sub>-Druck 20 Atm.). Nach der Abtrennung des Nickels durch Filtration dampfte man die Lösung im Vakuum auf 10 cm<sup>3</sup> ein und versetzte mit 100 cm<sup>3</sup> Äther. Hierbei fiel ein etwas gelatinöser Niederschlag des Reduktionsproduktes aus; dieses wurde abgenutscht, mit Äther ausgewaschen und mehrmals aus absolutem Äthylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute an [2-Amino-4,5-dimethyl-phenyl]-*l*,1'-arabamin bzw. [2-Amino-4,5-dimethyl-phenyl]-*d*,1'-ribamin 50—55% der Theorie.

[2-Amino-4,5-dimethyl-phenyl]-*l*,1'-arabamin:

C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C	57,73	H	8,22%
	Gef. „	57,70	„	8,02%

[2-Amino-4,5-dimethyl-phenyl]-*d*,1'-ribamin:

C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C	57,73	H	8,22%
	Gef. „	57,20	„	8,39%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

<sup>1)</sup> Helv. 19, 264 (1936).