

192. Das Verhalten einiger Flavine im Papierchromatogramm

von W. Forter und P. Karrer.

(25. VIII. 53.)

Für die Unterscheidung von Flavinen kann ihr papierchromatographisches Verhalten ausgewertet werden. Wir geben nachstehend die Rf-Werte für eine Reihe solcher Flavine an, die unter folgenden Versuchsbedingungen ermittelt wurden¹⁾:

Lösungsmittel: Butanol-Ameisensäure-Wasser (77:10:13); Papier: Whatman Nr. 1; Temperatur: 20—22°; Laufdauer: 18 Stunden. Nachweis: durch Fluoreszenz unter der UV.-Lampe.

Pentose-flavine.	Rf
1. 6,7-Dimethyl-9-[D,1'-ribityl]-isoalloxazin (Riboflavin)	0,186
2. 6,7-Dimethyl-9-[L,1'-ribityl]-isoalloxazin	0,188
3. 6,7-Dimethyl-9-[D,1'-arabityl]-isoalloxazin	0,184
4. 6,7-Dimethyl-9-[L,1'-arabityl]-isoalloxazin	0,182
5. 6,7-Dimethyl-9-[D,1'-xylityl]-isoalloxazin	0,182
6. 6,7-Dimethyl-9-[D,1'-lyxityl]-isoalloxazin	0,189
7. 6,7-Dimethyl-9-[L,1'-lyxityl]-isoalloxazin	0,186
8. 6-Methyl-9-[D,1'-ribityl]-isoalloxazin	0,166
9. 7-Methyl-9-[D,1'-arabityl]-isoalloxazin	0,169
10. 7-Methyl-9-[D,1'-xylityl]-isoalloxazin	0,153
11. 6-Methyl-7-äthyl-9-[D,1'-ribityl]-isoalloxazin	0,314
12. 7-Äthyl-9-[D,1'-ribityl]-isoalloxazin	0,251
13. 9-[L,1'-arabityl]-isoalloxazin	0,102
Flavine mit Desoxyribose- und Rhamnose-Gruppen.	
14. 6,7-Dimethyl-9-[D,1'-desoxyribityl]-isoalloxazin	0,244
15. 6,7-Dimethyl-9-[D,1'-rhamnityl]-isoalloxazin	0,286
Hexose-flavine.	
16. 6,7-Dimethyl-9-[D,1'-sorbityl]-isoalloxazin	0,136
17. 7-Methyl-9-[D,1'-sorbityl]-isoalloxazin	0,103
18. 7-Methyl-9-[D,1'-mannityl]-isoalloxazin	0,110
19. 7-Methyl-9-[D,1'-dulcetyl]-isoalloxazin	0,106
Disaccharid-flavin.	
20. 6,7-Dimethyl-9-[D,1'-maltosyl]-isoalloxazin	0,056

Die vorstehenden Rf-Werte zeigen, dass diese um so niedriger sind, je mehr Hydroxylgruppen das Flavin enthält und je weniger Alkylgruppen (CH₃, C₂H₅) in ihm vorkommen. Beide Faktoren erhöhen die Wasserlöslichkeit des Pigments und setzen die Löslichkeit

¹⁾ Frühere Veröffentlichungen, in denen über das papierchromatographische Verhalten von Flavinen, insbesondere Riboflavin und Flavinderivaten, Angaben gemacht wurden: *J. L. Crammer*, Nature **161**, 349 (1948); *A. J. Woidwood & F. V. Lingood*, Nature **162**, 219 (1948); *I. M. Hais & L. Pecakova*, Nature **163**, 768 (1949); *L. G. Whitby*, Nature **166**, 479 (1950); *Biochem. J.* **50**, 433 (1952); **54**, 437 (1953); *Kunio Yagi*, Chem. Abstr. **1951**, 9097, 9592; *Kunio Yagi & Isao Ishiguro*, Chem. Abstr. **1951**, 1639; *I. M. Hais & S. Svobodova*, Chem. Abstr. **1951**, 6680; *Sadato Sakamoto*, Chem. Abstr. **1951**, 1187.

im organischen Lösungsmittel, also in der mobilen Phase, herab. Verminderte Wanderung ist die Folge.

Die stereochemische Verschiedenheit der Zuckerreste hat dagegen keinen grossen Unterschied in der Wanderungsgeschwindigkeit der Flavine zur Folge. Diese ist bei allen 6,7-Dimethyl-9-[1'-pentosyl]-isoalloxazinen (1–7) ähnlich ($R_f \sim 0,185$). Fällt eine Methylgruppe im aromatischen Ring aus (Substanzen 8–10), so sinkt der R_f -Wert auf ca. 0,155–0,165, während der Eintritt eines Äthylrestes an Stelle einer Methylgruppe (11) eine Erhöhung auf 0,314 zur Folge hat. Ist der aromatische Ring durch keine Alkylgruppen substituiert (13), so wandert die Substanz bedeutend langsamer ($R_f = 0,102$).

Die in 6,7-Stellung durch 2 Methylgruppen substituierten Flavine mit Desoxyribose- und Rhamnoseresten (14, 15) wandern schneller als die entsprechenden Pentoseflavine (1–7) (Vermehrung des prozentualen Anteils des „organischen“ Restes auf Kosten der OH-Gruppen).

Die Hexoseflavine (16–19) weisen kleinere R_f -Werte auf als die entsprechenden Pentoseflavine (Zunahme der Zahl der Hydroxyle). Noch viel niedriger liegt aus dem gleichen Grunde der R_f -Wert eines Disaccharidflavins, des 6,7-Dimethyl-9-[D,1'-maltosyl]-isoalloxazins (20).

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

193. Die Konstitution des Scilliglaucosidins.

34. Mitteilung über Herzglykoside¹⁾

von A. Stoll, A. von Wartburg und J. Renz.

(26. VIII. 53.)

A. Beschreibung des Scilliglaucosidins.

Unter den zahlreichen Glykosiden der weissen Meerzwiebel, über deren Isolierung²⁾, Charakterisierung und Hydrolyse¹⁾ wir kürzlich in zwei Arbeiten berichtet haben, sind lediglich diejenigen, die sich vom Scillarenin ableiten, also das Proscillaridin A, Scillaren A und Glucosillaren A in ihrer Konstitution bis auf wenige Einzelheiten, welche die Zuckerkette betreffen, aufgeklärt³⁾.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Ergebnisse von Abbauprobieren mit dem Scilliglaucosidin, dem Aglykon des Scilliglaucosids. Dieses Glucosid (Ia) kommt in der Droge nur in

¹⁾ 33. Mitteilung, *Helv.* **35**, 2495 (1952).

²⁾ A. Stoll & W. Kreis, *Helv.* **34**, 1431 (1951).

³⁾ Bei den Glykosiden Scillaren A und Glucosillaren A sind im Zuckerrest die Verknüpfungsstellen der einzelnen Zucker noch nicht bestimmt.