

8-Methyl-alloxazin (Formel VII).

Der Lichtabbau des 8-Methyl-9-oxyäthyl-iso-alloxazins in 75-proz. Methanol (Lumichromspaltung) verläuft leicht und schnell. Es wurden 0,4 g des Flavinfarbstoffs in 850 cm³ Wasser gelöst, dazu 2550 cm³ Methanol gesetzt und die Lösung ins Sonnenlicht gestellt. Nachdem Entfärbung eingetreten war, was einige Stunden Belichtung erforderte, haben wir die Lösung im Vakuum stark konzentriert, wobei sich das 8-Methyl-alloxazin als gelbliches Krystallpulver ausschied. Es liess sich aus viel siedendem Alkohol umkrystallisieren. Ausbeute 0,12 g. Die Verbindung löst sich in verdünnter Natronlauge mit tief gelber Farbe. Ihre methylalkoholische Lösung zeigt im Ultraviolettlicht grünlich-blaue Fluoreszenz.

Nach dem Trocknen im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz bei 120° ergab die Analyse:

C ₁₁ H ₈ O ₂ N ₄	Ber. C 57,91	H 3,53	N 24,57°.
	Gef. „ 58,07	„ 3,47	„ 24,31°.

8-Methyl-alloxazin bzw. 5-Methyl-alloxazin (Formel VII oder VIII).

Durch Reduktion von 2-Amino-3-nitro-toluol zum 2,3-Diamino-toluol und Kondensation in saurer Lösung mit Alloxan wurde ein Methyl-alloxazin dargestellt, welches 8- oder 5-Methyl-alloxazin oder eine Mischung der beiden sein kann. Es gleicht in Aussehen und Löslichkeit dem vorbeschriebenen 8-Methyl-alloxazin und auch in der Fluoreszenzfarbe der methylalkoholischen und der Chloroformlösung ist kein Unterschied wahrzunehmen.

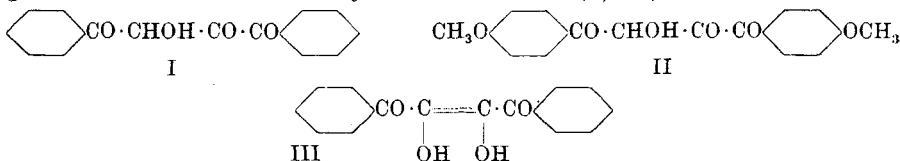
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

142. Über Formoine II

von P. Karrer und Carlo Musante.

(15. VIII. 35.)

Der eine von uns hat kürzlich mit *v. Segesser*¹⁾ das Enol-ketongleichgewicht zweier Benzoyl-formoine untersucht, und zwar des Benzoyl-formoins (I) selbst sowie seines p,p'-Dimethoxy-derivats (II). Hierbei hatte sich gezeigt, dass die beiden Verbindungen, die schon von *Abenius*²⁾ als Endiole (III) formuliert worden waren, im Gleichgewicht mit ihren Carbonylformen stehen (I, II).

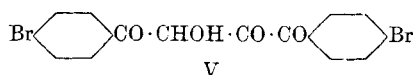
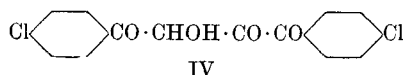


¹⁾ Helv. **18**, 273 (1935).

²⁾ B. **27**, 706 (1894).

Die Methoxylgruppen in Verbindung II hatten sich von unverkennbarem Einfluss auf die Lage dieses Gleichgewichts erwiesen. Eine Erweiterung des Versuchsmaterials hat nunmehr den beträchtlichen Einfluss von Substituenten auf die Enolisierungstendenz der Benzoyl-formoine bestätigt.

Wir stellten die bisher noch unbekannt gewesenen p,p'-Dichlor- sowie p,p'-Dibrom-benzoyl-formoine (IV und V) her. Beide krystallisieren in roten Blättchen.



Ersteres schmilzt bei 190°, letzteres bei 196° (unkorr.).

In bezug auf ihr Bindungsvermögen für Jod verhalten sie sich ähnlich. Das p,p'-Dichlorderivat verbrauchte bei der Titration in schwefelsaurer Lösung momentan eine Jodmenge, die einer 100-proz. Enolisation entspricht; das p,p'-Dibromderivat ist nach der Jodtitration in schwefelsaurer Lösung zu ca. 95% enolisiert. Betrachtet man den Jodverbrauch als Mass des Enolisierungsgrades, so ergeben sich für die 4 bisher untersuchten Benzoyl-formoine folgende Prozentgehalte an Endiol-form:

Benzoyl-formoin	57%
p,p'-Dimethoxy-benzoyl-formoin	40%
p,p'-Dichlor-benzoyl-formoin	100%
p,p'-Dibrom-benzoyl-formoin	95—100%

Kupferacetatlösung wird in der Kälte weder von p,p'-Dichlor-benzoyl-formoin noch von p,p'-Dibrom-benzoyl-formoin reduziert. Beim Kochen erfolgt starke Reduktion.

Bei dieser Gelegenheit präzisieren wir eine Angabe aus der Abhandlung von *Karrer* und *v. Segesser*. Die dort für Benzoyl-formoin und p,p'-Dimethoxy-benzoyl-formoin mitgeteilten Kupferzahlen wurden beim mässigen Erwärmen auf ca. 50° ermittelt.

Experimentelles.

Darstellung von p-Chlor-phenyl-glyoxal, (p) ClC₆H₄ · CO · CHO.

Zur Überführung von p-Chlor-acetophenon in p-Chlor-phenyl-glyoxal bedienten wir uns der Oxydation mit Selendioxyd. 30 g p-Chlor-acetophenon wurden in 60 cm³ absolutem Alkohol gelöst; dazu setzte man 21,6 g Selendioxyd und erhitzte während 3 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden. Hierauf wurde vom ausgeschiedenen Selen abfiltriert und das Filtrat nach dem Erkalten mit demselben Volumen Äther verdünnt. Dieser alkoholisch-ätherischen Lösung entzogen wir den Alkohol durch fünfmaliges Ausschütteln mit Wasser; dann wurde die ätherische Schicht mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel verdampft. Der Rückstand kry-

stallisierte schnell und liess sich aus Wasser leicht umkrystallisieren. Die feinen, weissen Krystallnadeln stellen das Monohydrat des p-Chlor-phenyl-glyoxals dar. Smp. 122°. Sie wurden nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd bei 70° zur Analyse gebracht.

$C_8H_5O_2Cl, H_2O$	Ber. C 51,47	H 3,75	Cl 19,03%
	Gef. „ 52,03	„ 3,93	„ 19,40%

Darstellung von p,p'-Dichlor-benzoyl-formoin.

12,3 g p-Chlor-phenyl-glyoxal-monohydrat wurden in 120 cm³ 50-proz. Alkohol gelöst und dazu 1,23 g Kaliumcyanid gegeben. Die Lösung nahm sogleich eine tief dunkelrote Farbe an. Nach dreistündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, wobei ein rotes Öl ausfiel. Dieses nahmen wir in kochendem Benzol auf, trockneten die Lösung mit Calciumchlorid und engten die Lösung im Wasserstrahlvakuum unter Erwärmen stark ein. Beim starken Abkühlen krystallisierte das p,p'-Dichlor-benzoyl-formoin in roten Blättchen aus.

Nach dem Umkrystallisieren und Trocknen im Vakuum bei 90° während 6 Stunden schmolz die Verbindung bei 190°.

$C_{16}H_{10}O_4Cl_2$	Ber. C 56,97	H 2,98	Cl 21,06%
	Gef. „ 57,35	„ 3,23	„ 20,46%

Jodzahl: 0,0573 g Substanz erforderten in wässrig-alkoholischer Lösung 3,50 cm³ 0,1-n. Jodlösung. — Berechnet für vollständige Enolisierung (2 Atome Jodverbrauch) 3,40 cm³ Jodlösung.

Darstellung von p-Brom-phenyl-glyoxal, (p) BrC₆H₄·CO·CHO.

Die Herstellung des p-Brom-phenyl-glyoxals erfolgte aus p-Brom-acetophenon durch Oxydation mit Selendioxyd. Wir lösten 57 g des Brom-acetophenons in 100 cm³ absolutem Alkohol, gaben 31,8 g Selendioxyd hinzu und erhitzen die Flüssigkeit während 4 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden. Hierauf wurde das ausgeschiedene Selen abfiltriert, das Filtrat mit demselben Volumen Äther verdünnt und zwecks Extraktion des Alkohols mit Wasser mehrmals ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurde der Äther grösstenteils abdestilliert. Beim Abkühlen krystallisierte der Rückstand teilweise; wir nutschten die Krystalle ab und krystallisierten sie aus Chloroform um. So wurde das p-Brom-phenyl-glyoxal-monohydrat in Form farbloser, dünner Krystallnadeln erhalten, die bei 125° schmelzen.

Analyse nach dem Trocknen über P₂O₅ im Vakuum:

$C_8H_5O_2Br, H_2O$	Ber. C 41,56	H 3,02	Br 34,63%
	Gef. „ 41,51	„ 3,04	„ 34,18%

Die Substanz reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung schon in der Kälte.

Darstellung von p,p'-Di-brom-benzoyl-formoin.

7,8 g p-Brom-phenyl-glyoxal-monohydrat wurden in 100 cm³ 50-proz. Alkohol gelöst. Dazu gab man 0,8 g Kaliumcyanid, wobei sich die Flüssigkeit dunkelrot färbte. Nach 4 Stunden verdünnten wir diese mit Wasser, wobei sich ein rotes Öl ausschied. Nachdem sich dieses am Boden des Gefäßes gesammelt hatte, wurde die überstehende wässerige Schicht abgegossen, das Öl in warmem Benzol gelöst, die Benzollösung getrocknet und das Lösungsmittel grösstenteils im Vakuum vertrieben. Im Rückstand bildeten sich beim Aufbewahren bei tiefer Temperatur rote Krystalle, die abgesaugt und aus Benzol umkrystallisiert wurden.

Das p,p'-Di-brom-benzoyl-formoin schmolz nach dem Trocknen im Vakuum bei 196°.

$C_{16}H_{10}O_4Br_2$	Ber. C 45,07	H 2,34	Br 37,55%
	Gef. „ 45,28	„ 2,56	„ 37,55%

Jodzahl: 0.0589 g Substanz wurden in 10 cm³ Alkohol gelöst, dazu 5,0 cm³ 0,1-n. Jodlösung zugesetzt, die Flüssigkeit sofort mit 7 cm³ Wasser verdünnt, Stärkelösung hinzugefügt und mit 0,1-n. Thiosulfatlösung zurücktitriert. Verbrauch 2,61 cm³ Jodlösung. Bei vollständiger Enolisierung (Verbrauch von 2 Atomen Jod) wären 2,53 cm³ erforderlich. Somit Enolisierung ca. 95%.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

143. Synthetische Flavine VII¹⁾

von P. Karrer, H. Salomon, K. Schöpp und F. Benz.

(15. VIII. 35.)

Lactoflavin enthält, wie wir gezeigt haben²⁾, als zuckerähnliche Seitenkette den d-Riboserest, also denselben Zucker, der auch in den Hefenucleinsäuren vorkommt. Nun findet man bekanntlich in den Thymusnucleinsäuren an Stelle der d-Ribose die d-2-Ribodesose oder d-Desoxy-ribose. Es schien uns daher von Interesse, auch das Flavin mit dem d-Desoxy-riboserest darzustellen und auf seine physiologische Wirkung prüfen zu lassen.

Für die Darstellung der d-Desoxy-ribose bedienten wir uns des Verfahrens von *Meisenheimer* und *Jung*³⁾. Die Verbindung wurde hierauf in gewohnter Weise mit 1-Amino-2-carbäthoxyamino-4,5-dimethylbenzol in Methanollösung im Autoklaven bei 25 Atm. Wasserstoffdruck und Nickel als Katalysator reduzierend konden-

¹⁾ VI. Mitteilung Helv. **18**, 908 (1935).

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

³⁾ B. **60**, 1462 (1927).