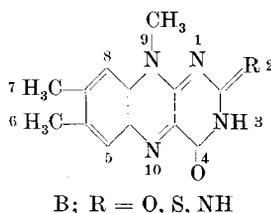
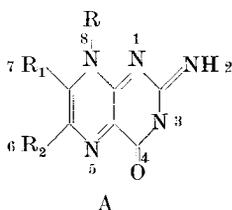


19. Synthesen in der Lumiflavinreihe II¹⁾

von P. Hemmerich und H. Erlenmeyer.

(14. XII. 56.)

H. C. S. Wood & Mitarb.²⁾ berichteten kürzlich in einer interessanten Mitteilung über die Darstellung eines Derivates (A, R = CH₃; R₁, R₂ = Phenyl) vom bisher noch nicht synthetisch erhaltenen Typus A der in 8-Stellung substituierten Pteridine, von welchem bisher nur ein in der Natur vorkommendes Lactylderivat (A, R = Lactyl; R₁ = H; R₂ = COOH) bekannt war³⁾.



Die Verbindungen vom Typ A unterscheiden sich von den kürzlich von uns beschriebenen Lumiflavin-Derivaten B¹⁾ nur durch das Fehlen des anellierten Benzolkerns, enthalten jedoch einen Substituenten im Pyrazinkern an der gleichen Stelle wie die Flavine B. Die bei Flavinen und 8-substituierten Pteridinen des Typus A gleichartig ausgebildete chinoide Mesomerie bedingt, wie bereits *Forrest & Mitchell*³⁾ gezeigt haben, eine grosse Ähnlichkeit in den Absorptionsspektren der Verbindungen beider Reihen. Mit dieser Struktur ist wohl auch das charakteristische Redoxpotential und das Komplexbildungsvermögen⁴⁾ mit Ionen der Schwermetalle verbunden. Die Verbindungen vom Typ A können demnach als Bindeglieder zwischen den Flavinen der Isoalloxazinreihe und den Folsäuren der Pteridinreihe aufgefasst werden⁵⁾.

Im folgenden soll in Fortsetzung unserer ersten Mitteilung¹⁾ über weitere vom Typ B abgeleitete Flavine berichtet werden.

¹⁾ I: P. Hemmerich, S. Fallab & H. Erlenmeyer, *Helv.* **39**, 1242 (1956).

²⁾ G. P. G. Dick, W. E. Fidler & H. C. S. Wood, *Chemistry & Ind.* **1956**, 1424.

³⁾ H. S. Forrest & H. K. Mitchell, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 5659 (1954). Andere bekannte 8-substituierte Pteridin-Derivate können dem Typus A infolge ihrer andersartigen Mesomerie nicht zugerechnet werden, vgl. P. B. Cosulich, B. Roth, J. M. Smith, M. E. Hultquist & R. P. Parker, *ibid.* **74**, 3252 (1952); G. B. Elion & G. H. Hitchings, *ibid.* **75**, 4311 (1953); H. S. Forrest, R. Hull, H. J. Rodda & A. R. Todd, *J. chem. Soc.* **1951**, 3.

⁴⁾ A. A. Albert, *Biochem. J.* **54**, 646 (1953).

⁵⁾ Vgl. H. C. S. Wood in *Chemistry and Biology of pteridines*, Wolstenholm & Cameron ed., London 1954, p. 154.

Ausgehend vom Lumiflavin (II) und dem von uns beschriebenen 2-Thiolumiflavin (I)¹) untersuchten wir zunächst die Möglichkeit der Substitution in 2- und 4-Stellung nach den aus der Purin-, Pteridin- und Pyrimidinreihe geläufigen Methoden. Diese Versuche verliefen – bis auf die weiter unten beschriebene Sulphydrierung von II mit P_2S_5 in Pyridin – negativ. So gelang es nicht, aus I durch Behandlung mit wässrigem, alkoholischem oder komprimiertem flüssigem Ammoniak, das von uns auf anderem Wege erhaltene 2-Lumiflavimin¹) darzustellen. Es gelang auch nicht, diese Verbindung im Reaktionsgemisch chromatographisch nachzuweisen. Auch nach Verkochen von I mit hochsiedenden Aminen, z. B. Äthanolamin, konnten wir keine Lumiflavimin-Derivate isolieren.

Ebensowenig liess sich am Lumiflavin (II) der Sauerstoff in 2- und 4-Stellung mit $POCl_3$ oder $SOCl_2$ durch Chlor ersetzen, auch nicht bei Gegenwart von Pyridin oder Dimethylanilin. Bei solchen Versuchen wurde vielmehr der Isoalloxazin-Kern zerstört.

Beim Versuch der Entschwefelung von I mit *Raney*-Nickel nach *Mozingo* erhielten wir zunächst Reduktion zum farblosen, autoxydablen 1,10-Dihydro-2-thio-lumiflavin (Leukothiolumiflavin) (III), welches bei Zimmertemperatur gegen *Raney*-Ni stabil ist. Beim Erwärmen jedoch findet Entschwefelung statt. Das bei Luftzutritt isolierbare Reaktionsprodukt ist indes nicht das gewünschte 2-Desoxy-lumiflavin (VI), sondern Lumiflavin (II).

Hingegen führte die Behandlung von Lumiflavin (II) mit P_2S_5 in Pyridin in guter Ausbeute zum gewünschten Produkt, dem 4-Thiolumiflavin (VIII). Wir beobachteten nun, dass diese Reaktion über die Leuko-lumiflavin-Stufe VII verläuft, indem II zunächst durch das Sulfid unter Verschwinden der Fluoreszenz und Aufhellung reduziert und dann erst substituiert wird. Die resultierende Verbindung, das 4-Thio-leukolumiflavin, oxydiert sich bei Luftzutritt und Entfernung des Sulfids zu VIII.

Das violettrote 4-Thiolumiflavin (VIII) ist dem 2-Isomeren I sehr ähnlich, zeigt jedoch stark verschiedenen Rf-Wert im Papierchromatogramm. Mit Spuren von H_2O_2 , bei längerem Stehen in Lösung auch schon mit Luftsauerstoff, reagiert es unter Ersatz des Schwefels, ebenso wie I, zu Lumiflavin. Der Befund, demzufolge die 2-Stellung durch P_2S_5 nicht angegriffen wird, deckt sich mit den Ergebnissen in der Purin- und Pteridin-Reihe⁶).

Unsere Versuche liessen vermuten, dass Substitutionen in 2- und 4-Stellung des Isoalloxazin-Kerns nur in der Leuko-Stufe möglich sind. Da diese jedoch gegenüber Luftsauerstoff instabil ist, suchten wir stabile Derivate zu gewinnen, aus denen das Flavin leicht wieder freigesetzt werden kann. Befriedigende Ergebnisse lieferte die redu-

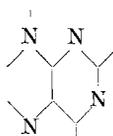
⁶) A. G. Beaman, J. Amer. chem. Soc. **76**, 5633 (1954); E. C. Taylor jr., J. A. Carbon & D. R. Hoff, *ibid.* **75**, 1905 (1953).

tive Acetylierung mit Zn, Essigsäure und Essigsäureanhydrid, welche bei I und II in guter Ausbeute zu den 10-Acetyl-leukoflavinen IV bzw. IX führte. Die 10-ständige Acetylgruppe verhindert in diesen Verbindungen die Rückoxydation. Da diese jedoch beim freien Leukoflavin mit beträchtlichem Resonanzgewinn verbunden ist, lässt sich die Verseifung der Acetylgruppe bei Luftzutritt schon in verdünnt saurem Milieu bei ca. 50°, und dann nur unter direkter Rückbildung der freien Flavine, bewirken. In stark saurem Milieu lassen sich intermediär die violetten „Rhodoflavin“-Semichinone⁷⁾ kristallin erhalten. Die Kristalle sintern jedoch unter Oxydation beim Trocknen.

Die durch Acetylierung stabilisierten Leukoflavine (z. B. IV und IX) geben bei der Alkylierung Mono- und Dialkylderivate. Während jedoch das freie 2-Thiolumiflavin (I) durch CH_3J oder CH_2N_2 am Stickstoff zu 3-Methyl-2-thio-lumiflavin (X) methyliert wird, welches mit H_2O_2 in 3-Methylumiflavin (XI) übergeht, findet die Methylierung des Leuko-Derivates IV zunächst am Schwefel und sodann am Stickstoff statt, analog wie bei 2-Thiol-pyrimidinen⁸⁾. Dass eine der beiden Methylgruppen als $-\text{SCH}_3$ vorliegt, geht daraus hervor, dass 3-Methyl-2-methylmercapto-10-acetyl-leukolumiflavin (XII), welches wir in kristalliner Form bei der erschöpfenden Methylierung von IV mit Dimethylsulfat in methanol. NaOH erhielten, nach der Verseifung und Behandlung mit alkalischem H_2O_2 ebenfalls 3-Methylumiflavin (XI) liefert unter Eliminierung der $-\text{SCH}_3$ -Gruppe.

Wir unterwarfen nun das stabilisierte 2-Thio-leukolumiflavin IV der Entschwefelung nach *Mozingo* und erhielten in guter Ausbeute das farblose kristalline Desthio-Produkt V. Dieses lieferte bei vorsichtiger Verseifung das gewünschte 2-Desoxylumiflavin VI. Die dunkelgelbe, schwach blaugrün fluoreszierende Verbindung ist nur bei $\text{pH} < 6$ in Lösung unter Luftabschluss einige Zeit haltbar. Sie gibt im Papierchromatogramm einen deutlich vom Lumiflavin – das daneben stets nachweisbar ist – unterscheidbaren Flecken. Bei Gegenwart von H_2O_2 lässt sich im Papierchromatogramm nur noch Lumiflavin (II) nachweisen. Auch bei den Reaktionen des freien 2-Thiolumiflavins (I) mit H_2O_2 bzw. *Mozingo*-Nickel entsteht demnach zunächst, wie bei einfachen Pyrimidinen⁹⁾, das Desthio-Produkt. Dieses wird durch Luft-sauerstoff zu Lumiflavin oxydiert.

Unter den mehrkernigen Systemen der allgemeinen Struktur



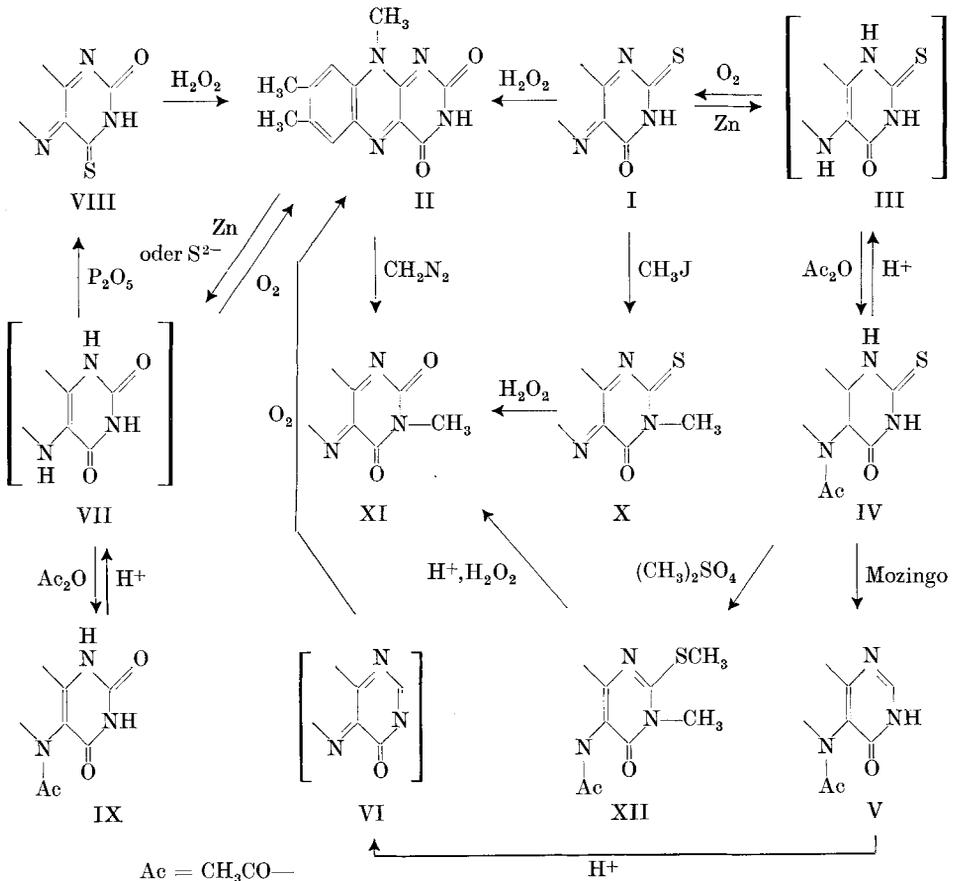
⁷⁾ Vgl. *R. Kuhn & R. Ströbele*, Ber. deutsch. chem. Ges. **70**, 753 (1937).

⁸⁾ Vgl. *F. E. & T. J. King*, J. chem. Soc. **1947**, 730.

⁹⁾ *H. C. Wheeler*, J. biol. Chemistry **3**, 285 (1907).

(Purine, Pteridine, Flavine) zeichnet sich demnach das Flavin-System dadurch aus, dass eine Methingruppe in 2-Stellung schon durch O₂ bei Zimmertemperatur¹⁰) oxydiert wird. Bekanntlich kann die Biogenese des Riboflavins über Purin-, Precursor“ verlaufen¹¹). Beim Übergang von Adenosin zu Riboflavin muss die erwähnte Oxydation in 2-Stellung stattfinden. Da weiterhin Xanthin-Oxydase, das Purin-Oxydation und Nukleinsäure-Aufbau steuernde Ferment, ein Flavoprotein ist¹²), darf auf Grund des oben Gesagten angenommen werden, dass die Purin-Oxydation über intermediäre Stufen mit flavinähnlicher Mesomerie verläuft.

Reaktionsschema.



¹⁰) Das freie Pteridin wird nach A. A. Albert, Quarterly Reviews 6, 212 (1952), durch Perphthalsäure zu 4-Hydroxypteridin oxydiert. Weitere Beispiele für solche Oxydationsreaktionen in der Pteridin- oder Purinreihe sind uns nicht bekannt.

¹¹) Vgl. z. B. W. S. McNutt jr., J. biol. Chemistry 219, 366 (1956).

¹²) B. Mackler, H. R. Mahler & D. E. Green, J. biol. Chemistry 210, 149 (1954).

Experimenteller Teil.

Reinheits- und Identitätsprüfungen wurden papierchromatographisch ausgeführt. Zwei Substanzen wurden als identisch angesehen, wenn sie in Farbe, Fluoreszenz und Rf-Wert (Fehlergrenze $\pm 0,005$) übereinstimmten. Verwendet wurde hierbei das von *Karrer et al.*¹³⁾ angegebene System $\text{HCOOH}/\text{H}_2\text{O}/n\text{-BuOH}$ 10:13:77, welches zur Trennung von Lumiflavinen vorzüglich geeignet ist, sich jedoch beim Stehen infolge Veresterung allmählich entmischt. Rf-Werte in verschiedenen Chromatogrammen sind daher nur mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1$ reproduzierbar. Alle Laufwerte wurden daher auf den Standardwert 0,33 für Lumiflavin bezogen. Die relativen Rf-Werte gegenüber Lumiflavin sind dann mit einem Fehler von $\pm 0,01$ reproduzierbar. Trennungen sind bei einem Rf-Unterschied von 0,005 noch gut ausführbar.

Tabelle der Rf-Werte.

$T = 20^\circ \pm 2^\circ$, Laufzeit 16 Std., Papier *Whatman* Nr. 1.

Die freien Flavine wurden im UV. beobachtet, die Leukoflavine wurden mit 4-n. $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ sichtbar gemacht.

Verbindung	Formel-Nr.	Rf	Farbe	Fluoreszenz
Lumiflavin (Lfl.)	II	0,33 ¹⁾	gelborange	gelbgrün
2-Thio-lfl.	I	0,36 ¹⁾	violettrot	—
4-Thio-lfl.	VIII	0,50	violettrot	—
3-Methyl-lfl.	XI	0,60	gelborange	gelbgrün
3-Methyl-2-thio-lfl.-HJ	X	0,47	karminrot	—
2-Desoxy-lfl.	VI	0,43	orange	blaugrün
10-Acetyl-leuko-lfl.	IX	0,73	} farblos	} —
10-Acetyl-2-thio-leuko-lfl.	IV	0,84		
10-Acetyl-2-desoxy-leuko-lfl.	V	0,71		
10-Acetyl-3-methyl-2-methylmercapto-leuko-lfl.	XII	0,92		

3-Methyl-2-thio-lumiflavin (X). Man stellt eine konz. Lösung von 2-Thio-lumiflavin (I) in CHCl_3 her, wie bei der Reindarstellung des 4-Isomeren (VIII) (s. unten) beschrieben, versetzt mit einem gleichen Volumen CH_3J und schüttelt über Nacht. Am Morgen hat sich X in Form des bereits analysenreinen Hydrojodids in feinen, karminroten Blättchen abgeschieden.

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{ON}_4\text{SJ}$ Ber. C 40,59 H 3,65% Gef. C 40,42 H 3,58%

Die Verbindung reagiert mit AgNO_3 unter AgJ -Abscheidung, jedoch scheiterten Versuche, das freie X rein zu gewinnen, an der extremen Luftpfindlichkeit dieses Körpers. Durch Reaktion mit O_2 entsteht unter Ersatz des Schwefels eine hellgelbe, grün fluoreszierende Verbindung, welche in allen Eigenschaften und im chromatographischen Verhalten mit dem aus II durch Methylierung erhältlichen, aus der Literatur¹⁴⁾ bekannten 3-Methyl-lumiflavin (XI) identisch ist. Die Methylierung von I mit CH_2N_2 führt nur zu sehr unreinem X. Wird die Reaktionsmischung mit H_2O_2 behandelt, so entsteht ausschliesslich XI.

4-Thiolumiflavin (VIII). 2 g techn. P_2S_5 werden in 40 cm^3 abs. Pyridin mit Aktivkohle aufgeköcht. Die Lösung wird schnell durch eine Glasfritte direkt in einen Sulfierkolben abgesaugt. In das Filtrat trägt man 0,3 g Lumiflavin (II) ein und rührt unter N_2 2 Std. bei Siedetemperatur. Die Fluoreszenz verschwindet allmählich, und die anfangs gelbhüne Lösung wird hellbraun. Der nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum erhaltene schmierige Rückstand färbt sich beim geringsten Luftzutritt sofort tiefbraun.

¹³⁾ *W. Forster & P. Karrer*, *Helv.* **36**, 1530 (1953).

¹⁴⁾ *R. Kuhn & H. Rudy*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **67**, 1125, 1298 (1934).

Er wird mit eiskalter 2-n. HCl versetzt. Den erhaltenen Festkörper lässt man unter Luftausschluss bei 0° absitzen, saugt dann schnell auf einer Glasfritte ab und wäscht gut mit Wasser, Methanol und Aceton. Rohausbeute 0,3 g. Zur Reinigung löst man in wenig 1-n. NaOH, gibt etwas Celit zu, filtriert und wäscht gut mit Wasser. Das tiefrote, alkalische, luftempfindliche Filtrat wird sofort mit verd. HCl gegen Kongo neutralisiert, wobei ein flockiger, violetter Niederschlag entsteht. Man extrahiert die Suspension solange mit CHCl_3 , bis der Extrakt nur noch schwach rötlich gefärbt wird. Die tiefviolette Chloroformlösung wird sofort über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum bei Zimmertemperatur bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Über Nacht scheidet sich bei -10° 4-Thiolumiflavin (VIII) in Form violettbrauner, unregelmässiger, glänzender Kriställchen ab, die abgesaugt, mit abs. Äther gewaschen und getrocknet werden.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}$ Ber. C 57,33 H 4,44 S 11,77% Gef. C 57,29 H 4,32 S 11,78%

10-Acetyl-1,10-dihydro-lumiflavin (Acetyl-leukolumiflavin) (IX). In eine siedende Suspension von 0,5 g Lumiflavin (II) in 20 cm³ Acetylierungsgemisch (Essigsäureanhydrid/Eisessig/ H_2SO_4 50:50:1) wird langsam Zn-Staub bis zur bleibenden Entfärbung eingetragen. Da das Metall schnell inaktiviert wird, muss man einen Überschuss in kleinen Portionen zugeben. Das Flavin geht dabei allmählich ganz in Lösung, es bildet sich zunächst tiefrotes Rhodoflavin-Semichinon, dann farbloses Leukoflavin. Wenn die überstehende Lösung nur noch hellgelb ist, filtriert man schnell siedendheiss durch eine Glasfritte, wäscht mit heissem Eisessig gut nach und dampft im Vakuum ein. Den sirupösen, hellgelben Rückstand nimmt man mit 50 cm³ 1-n. Natriumacetat auf. Nach kurzem Schütteln fällt das Reaktionsprodukt IX mikrokristallin aus. Man lässt einige Std. bei 0° absitzen und filtriert.

Der cremefarbene Rückstand wird in 1-n. NH_4OH gelöst, die Lösung mit Tierkohle geschüttelt und nach Filtration mit 2-n. Essigsäure neutralisiert. Das Acetyl-dihydro-lumiflavin (IX) fällt in farblosen, zu Sternen geordneten Stäbchen aus. Ausbeute 0,45 g (77%). Zur Analyse wurde die Umfällung wiederholt. Die Substanz hat keinen charakteristischen Schmelzpunkt. Bei ca. 280° tritt langsam Rückbildung von Lumiflavin ein. Totalzersetzung bei 320°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_4$ Ber. C 59,99 H 5,37% Gef. C 60,27 H 5,63%

IX wird mit 4–6-n. HCl an der Luft bei 60–80° zum in saurem Milieu beständigen „Rhodolumiflavin“⁽⁷⁾ hydrolysiert, welches in CHCl_3 unlöslich ist und mit Peroxyd oder nach Pufferung mit Natriumacetat schon durch Luftsauerstoff in Lumiflavin (II) übergeführt wird. Auch längere Einwirkung von verd. Ammoniak bewirkt teilweise Abspaltung der Acetylgruppe von IX und nachfolgende Luftoxydation.

10-Acetyl-1,10-dihydro-2-thio-lumiflavin (IV). 5 g rohes, rotbraunes 2-Thiolumiflavin (I) wurden in 50 cm³ Eisessig/Essigsäureanhydrid- (1:1) zum Sieden erhitzt und langsam mit Zn versetzt, bis die Farbe der Suspension von tiefviolett nach hellbraun umgeschlagen war. Dabei geht das Flavin grösstenteils unter Entfärbung in Lösung. Nach 5 Min. weiteren Siedens tritt eine voluminöse, hellbräunliche Fällung auf. Man filtrierte nach dem Abkühlen und löste den Rückstand in 1-n. NaOH. Das Filtrat wurde nach Entfärbung mit Kohle bei Zimmertemperatur mit 1-n. HCl versetzt und die entstandene Fällung nach mehrstündigem Stehen bei 0° filtriert. Nach je einmaligem Umfällen aus 1-n. NaOH und 2-n. NH_4OH ist die cremefarbene, amorphe Substanz analysenrein. Sie geht bei ca. 220° unter teilweiser Zersetzung (vgl. IX) in violettbraunes I über, welches sich seinerseits ab 263° zersetzt. Ausbeute 2,5 g.

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}$ Ber. S 10,13% Gef. S 10,02%

Die konz. essigsäure Mutterlauge wird auf ein kleines Volumen eingedampft und mit den bei der Reinigung der Hauptfraktion anfallenden Filtraten vereinigt. Man macht mit 20-proz. NaOH alkalisch, filtriert vom ungelösten ZnS, entfärbt durch Schütteln mit Kohle und säuert mit 2-n. Essigsäure an. Im Laufe mehrerer Tage flocken bei 0° noch 1,0 g IV aus. Gesamtausbeute 3,5 g (68%).

Das so erhaltene acetylierte Leuko-thiolumiflavin (IV) lässt sich durch Umfällen bei Raumtemperatur nicht kristallin erhalten und ist in Lösung nicht hitzebeständig. Es ist

schwer löslich in H_2O , Äthanol oder Aceton, aber gut löslich in 50-proz. wässrigem Äthanol oder Aceton. In 4—6-n. HCl reagiert IV bei 20° langsam, bei 50° schnell unter Verseifung und partieller Luftyoxydation zu violetter „Rhodo“-thiolumiflavin, aus welchem bei Neutralisation an der Luft freies I rückgebildet wird.

Methylierung von 10-Acetyl-2-thio-leukolumiflavin (IV). 1 g IV wurde in 1-n. NaOH gelöst und bei 0° viermal langsam unter Schütteln mit Dimethylsulfat bis zur neutralen Reaktion auf Kongo versetzt, wobei jeweils das verbrauchte Alkali wieder ersetzt wurde. Zuletzt geht beim Zusatz von Alkali nur noch wenig Substanz in Lösung. Die alkalische Suspension wurde filtriert, der Rückstand (XII) gut mit 1-n. NaOH und Wassergewaschen und aus Äthanol zweimal kristallisiert: Feine, an den Enden abgeschragte, farblose Stäbchen, Smp. 268—272° unter geringer Zersetzung.

$C_{17}H_{20}O_2N_4S$ Ber. C 59,30 H 5,87% Gef. C 59,03; 59,16 H 6,03; 6,15%

XII liefert bei Verseifung mit 4-n. HCl und nachfolgender Behandlung mit alkalischem H_2O_2 3-Methylumiflavin (XI), welches papierchromatographisch durch Vergleich mit authentischem Material¹⁴⁾ identifiziert wurde.

2-Desoxy-10-acetyl-1,10-dihydrolumiflavin (V). 0,1 g rohes 10-Acetyl-1,10-dihydro-2-thio-lumiflavin (IV) wurden in einem geringen Überschuss 0,1-n. NH_4OH gelöst und mit ca. 0,5 g frischem Raney-Nickel 1 Std. zum Sieden erhitzt. Nach Filtration und Neutralisation mit Essigsäure wurde bis zur beginnenden Kristallisation im Vakuum eingeeengt. Schöne, schwach cremefarbene, zu Drusen geordnete Stäbchen. Zur Analyse wurde nochmals in wenig NH_4OH gelöst, mit Kohle behandelt und mit Essigsäure wieder gefällt. Ausbeute ca. 60 mg (67%).

$C_{15}H_{16}O_2N_4$ Ber. C 63,36 H 5,67 N 19,71% Gef. C 63,79 H 6,01 N 19,88%

Die farblose, nicht fluoreszierende Verbindung kann im Papierchromatogramm durch Sprühen mit 6-n. HCl und Erwärmen auf 60° leicht als freies Desoxyflavin sichtbar gemacht werden.

2-Desoxylumiflavin (VI). 30 mg der Acetyldihydroverbindung V wurden in 4-n. HCl während 10 Min. auf dem Wasserbad gelinde erwärmt. Es tritt sofort intensive violette „Rhodoflavin“-Färbung auf. Aus der mit ges. Natriumacetatlösung gepufferten, nun rotorangen, schwach blaugrün fluoreszierenden Lösung lässt sich 2-Desoxylumiflavin mit $CHCl_3$ extrahieren. Die ebenfalls intensiv rotorange gefärbte, schwach blaugrün fluoreszierende $CHCl_3$ -Lösung wurde direkt papierchromatographisch untersucht.

Desoxylumiflavin ist basischer als Lumiflavin. Es lässt sich aus verd. mineral-saurer Lösung mit $CHCl_3$ nicht extrahieren. In alkalischem Milieu wird es fast momentan zerstört unter Aufhellung der Lösung. In verd. essigsaurer Lösung wird es von H_2O_2 in der Kälte langsam, in der Wärme schnell unter Aufhellung und Auftreten intensiv gelbgrüner Fluoreszenz zu chromatographisch reinem Lumiflavin oxydiert. Versuche, die Verbindung zu isolieren, scheiterten an ihrer Unbeständigkeit. In essigsaurer Lösung unter Luftausschluss ist sie jedoch einige Zeit haltbar.

Die Mikroanalysen wurden in dankenswerter Weise vom mikroanalytischen Labor der CIBA Aktiengesellschaft (Dr. H. Gysel) ausgeführt.

Herrn Dr. B. Prijs möchten wir auch an dieser Stelle für seinen Rat und sein Interesse an der vorliegenden Arbeit herzlichen Dank sagen.

SUMMARY.

Starting from lumiflavine and its 2-thio-analogue, the leukoflavine nucleus was obtained and stabilized by reductive acylation. The acyl-leuko-compounds seem to exhibit the possibility of substitution reactions in 2- and 4-positions. Several new lumiflavines were obtained, e. g. 4-thiolumiflavine and 2-desoxylumiflavine. The latter shows rather peculiar oxido-reductive properties which are discussed.

Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel.