

hörbar machen bzw. registrieren. Der Zähler spricht mit ähnlicher Empfindlichkeit auch auf  $\beta$ - und  $\gamma$ -Quanten, ja sogar auf UV-Quanten an. Neben der großen Empfindlichkeit kann als ein besonderer Vorzug des neuen Zählers der sehr kleine Zählraum angesehen werden, der außerdem von allen Seiten zugänglich ist. — Die Wirkungsweise des Zählers kann wahrscheinlich so erklärt werden, daß infolge der durch die  $\alpha$ -Teilchen ausgelösten Funkenentladung zwischen Nadel und Wasserstrahl eine Potentialerniedrigung und daher eine Verminderung der elektrostatischen Anziehung zwischen Nadel und Wasserstrahl erfolgt, wodurch eine Ablenkung des Wasserstrahls zustande kommt.

Kohler: „Magnetische Effekte in kristallinen Medien.“ Vortr. berichtete über theoretische Überlegungen zum Effekt der Widerstandsänderung in magnetischen Feldern. Bei diesen Überlegungen wurden keine elektronentheoretischen Annahmen gemacht, sondern nur die einzige Voraussetzung, daß die Widerstandsänderung proportional dem Quadrat der Feldstärke erfolgt (also kleine Feldstärken!). Es wurde die Abhängigkeit der Widerstandsänderung von der kristallographischen Orientierung des Stromes und der magnetischen Feldstärke untersucht. Es zeigte sich hierbei eine größere Erscheinungsmannigfaltigkeit, als sie von der Elastizitätstheorie in Kristallen gefordert wird; so können sich z. B. kubische Kristalle hinsichtlich der Widerstandsänderung anisotrop verhalten. Die Ergebnisse wurden mit einem Teil der Messungen von Stierstadt an Wismut-Kristallen verglichen. Näheres hierüber vgl. in der Original-Arbeit<sup>3)</sup>.

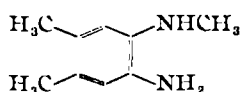
## Colloquium des Kaiser Wilhelm-Instituts für medizinische Forschung.

Heidelberg, 26. November 1934:

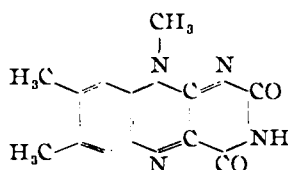
Vorsitzender: L. v. Krehl.

R. Kuhn: „Über Flavin-Synthesen.“

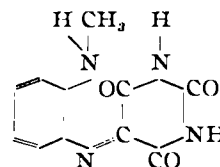
Die Summenformel des Lumi-Iactoflavins,  $C_{13}H_{12}N_4O_2$ , ist schon seit fast 2 Jahren bekannt, die vollständige Aufklärung der Konstitution dieser Verbindung gelang indessen dem Vortr. erst kürzlich. Über die beim Studium des Abbaus bisher aufgefundenen Atomgruppierungen im Molekül des Lumi-Iactoflavins wurde vor kurzem bereits berichtet<sup>4)</sup>. Das Abbauprodukt, dessen Identifizierung die größten Schwierigkeiten bereitete, war die von dem Vortr. isolierte Base  $C_9H_{14}N_2$ . Einen Hinweis auf die Konstitution dieser Base brachte die Tatsache, daß ihr Di-Hydrochlorid eine kurzwelligere Absorption aufwies als die freie Base, wie dies auch bei o-Phenylendiaminen der Fall ist. Ferner konnte in dieser Base eine Methylimidgruppe festgestellt werden. Für die Konstitution kamen nunmehr noch 10 isomere Formulierungen in Betracht; ein glücklicher Zufall erleichterte die Auffindung der richtigen Konfiguration. Die genannte Base ergab nämlich mit Ferrichlorid eine Blaufärbung, und da aus den Arbeiten von E. Noelling (1902) bekannt war, daß nur die 5,6-Dialkyl-phenylen-2,3-diamine eine Blaufärbung, alle anderen Isomeren aber eine Rotfärbung mit Ferrichlorid ergeben, konnte die Konstitution der Base wie folgt festgelegt werden:



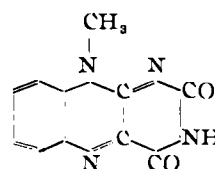
(Die Blaufärbung mit  $\text{FeCl}_3$  wird demonstriert). Nunmehr konnte auch die Formel des Lumi-Iactoflavins aufgestellt werden:



Die Synthese dieses Stoffes wurde mit nicht kernmethylierten Phenylendiaminen als Ausgangsmaterial studiert. Nach O. Kühling (1906) treten N-monosubstituierte o-Phenylendiamine mit Alloxan in alkoholischer Lösung zu Verbindungen folgender Konstitution zusammen:

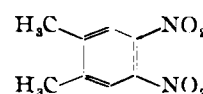


Ein zweiter Ringschluß dieser Stoffe läßt sich indessen nur nach Harnstoffabspaltung erreichen, und die so entstehende Carbonsäure konnte nicht wieder über ihr Ureid cyclisiert werden. Bei Durchführung der Kondensation nach Kühling in Gegenwart von etwas Säure hingegen erhält man aus N-Methylphenylen-diamin und Alloxan direkt die gesuchte Verbindung:



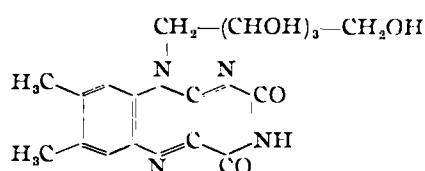
Diese Synthese wird demonstriert. Die Kondensation läßt sich auch mit Dialursäure und mit Alloxanthin durchführen. Mit Methylalloxan entsteht die entsprechende N-methylierte Verbindung.

Bei der Synthese des Lumi-Iactoflavins ging Vortr. vom Dinitro-o-xytol:

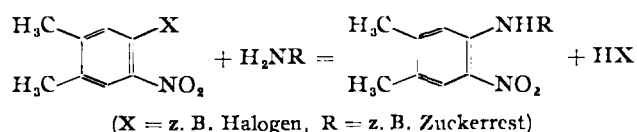


aus, das mit Ammoniak in Amino-nitro-o-xytol übergeführt wurde.

Die Konstitution des Lactoflavins selbst ist nach den vorliegenden Befunden die folgende:



Die paarweise Nachbarschaft der 4 Hydroxyle geht aus der Bildung einer Monoaceton- und einer Diacetonverbindung hervor. Vorbedingung für die Synthese derartiger Verbindungen war die Darstellung entsprechend substituierter 3-Nitro-5,6-xylole. Diese wurden mit Stoffen vom Typ des Glucamins (mit 1-Arabinamin) nach folgendem Schema kondensiert:



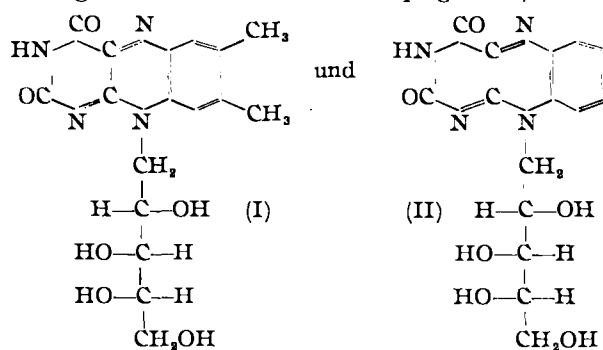
Die Reduktion der Nitrogruppe und die Kondensation mit Alloxan ließ sich hier ohne Isolierung des Amins durchführen, man erhält so in Gegenwart des Reduktionsmittels die Leukoverbindung, die durch Luftsauerstoff schnell oxidiert wird.

Die Reaktionsprodukte wurden in der oben genannten Weise mit Alloxan kondensiert. Folgende Verbindungen wurden dargestellt:

<sup>3)</sup> Ann. Physik (5) 20, 891 [1934.]

<sup>4)</sup> Vgl. diese Ztschr. 47, 105 u. 318 [1934].

(Um die Pentosereste in der üblichen Schreibweise darstellen zu können, wurde die Lactoflavinformel gegenüber der sonstigen Schreibweise auf den Kopf gestellt.)



Verbindung I zeigte in der Dosis von 15  $\gamma$ /Tag eine Wachstumswirkung an der vitamin-B<sub>2</sub>-frei ernährten Ratte von derselben Größenordnung wie Lactoflavin, während die Verbindung II in der gleichen Dosis vollkommen unwirksam war.

Bekanntlich ist Lactoflavin in Bindung an ein Protein das von Warburg entdeckte „gelbe Ferment“ der Atmung. H. Theorell gelang die Spaltung dieses Fermentes in Farbstoff und Protein unter schonenden Bedingungen und Wiedervereinigung zum aktiven Ferment ähnlich der Hämoglobinspaltung und Synthese von Anson und Mirsky. Es gelang dem Votr., das synthetisch hergestellte Produkt C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>, aber auch natürliches Lactoflavin, mit dem nach Theorell dargestellten Protein nur sehr unvollständig zu vereinigen. Votr. demonstriert die Kuppelung des Farbstoffs an das Protein, kenntlich an der Fluorescenzänderung im UV-Licht. Der Effekt ist gering.

Trotzdem alle diese Eigenschaften darauf hindeuten, daß in dem synthetischen Produkt Lactoflavin vorliegt, will Votr. noch nicht mit Bestimmtheit die Identität der beiden Stoffe behaupten. Zwar stimmen auch die Drehungen in alkalischer Lösung gut überein, indessen ist diese Drehung vielleicht nicht sehr spezifisch. Votr. will sein Urteil über die Identität erst abgeben, wenn Verbindungen mit anderen Pentoseren dargestellt worden sind. Votr. weist darauf hin, daß bei der formalen Verwandtschaft eines Molekülteils des Lactoflavins mit den Purinen die Prüfung einer den Riboserest enthaltenden Verbindung von besonderem Interesse ist.

Über den Abbau des Lactoflavins im Organismus wissen wir noch wenig. Eine Mitteilung von Koschava gibt aber vielleicht einen Fingerzeig. Koschava isolierte aus Harn Aquoflavin, dessen Photoderivat in Chloroform nicht löslich ist. Da z. B. der Hund Toluol als gepaarte Benzoesäure ausscheidet, kann man sich das Aquoflavin durch Oxydation der Methylgruppen des Benzolkerns im Lactoflavin entstanden denken. Durch Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> gelang es, solche Verbindungen in vitro darzustellen.

Zum Schluß betont Votr. das Verdienst seiner Mitarbeiter, der Herren Wagner-Jauregg, Rudy, Weygand, Reine-mund und Kaltschmitt, an dem schnellen Fortschritt der Arbeiten und dankt Herrn P. György, der die Prüfung des Lactoflavins auf Vitamin-B<sub>2</sub>-Wirksamkeit anregte, sowie Herrn O. Warburg, der die Versuche am Anfang durch Überlassung von „gelbem Ferment“ unterstützte.

## Chemische Gesellschaft Göttingen

207. Sitzung vom 24. November 1934.

Fr. Weibke, E. May und W. Biltz: „Über Phosphide des Platins.“ Vorgetragen von W. Biltz.

Als phosphorreichste Grenzverbindung ergab sich das Platindiphosphid, PtP<sub>2</sub>. Das nach dem Verfahren der thermischen Analyse aufgenommene Zustandsdiagramm zeigte eine über das ganze System gehende Gerade bei 589° und ferner zwischen 26 Atom-% P bis zur Zusammensetzung PtP<sub>2</sub> eine zweite Gerade bei 682°, die im Verein mit anderen Erscheinungen auf das Vorliegen einer Mischungslücke im flüssigen

Zustande deutet. Durch röntgenographische Untersuchungen der Legierungen wird noch die Existenz eines Subphosphides nachgewiesen, dessen Zusammensetzung etwa bei Pt<sub>20</sub>P<sub>7</sub> liegt. Der niedrige Schmelzpunkt des Eutektikums erklärt die Empfindlichkeit von Platingeräten gegenüber freiem Phosphor. Die thermische Beständigkeit von PtP<sub>2</sub> (erst bei etwa 1400° wird Phosphor mit merklichem Dampfdruck abgegeben) erweist, daß Platin gegenüber Phosphor keineswegs als Edelmetall wirkt. In der älteren Literatur sind außer PtP<sub>2</sub> noch andere Platinphosphide beschrieben, für deren Bestehen sich keine Anhaltspunkte ergaben.

Diskussion: Eucken, v. Wartenberg, Tammann.

F. Patat: „Der Primärprozeß des photochemischen Formaldehydzerfalls.“

Nach einer kurzen einleitenden Übersicht über photochemische Primärprozesse wird über Versuche berichtet, die zeigen, daß beim Zerfall des Formaldehyds im Gebiet der Feinstruktur keine freien Wasserstoffatome gebildet werden, im kontinuierlichen Absorptionsgebiet dagegen solche auftreten. Auf Grund dieser Ergebnisse werden die den einzelnen Spektralgebieten entsprechenden Primärprozesse diskutiert. Der Prädissoziationszerfall erfolgt entweder so, daß das primär abgespaltene Wasserstoffatom noch innerhalb des Molekülverbandes mit dem HCO-Radikal zu H<sub>2</sub> und CO abreagiert (Mecke), oder so, daß von einer bestimmten Moleküldehnung an zwischen den Wasserstoffatomen Anziehungskräfte wirksam werden, die die CH-Bindungen mit brechen helfen. Der Zerfall im Gebiet der Feinstruktur kann analog diesem Mechanismus erfolgen, wobei die Wahrscheinlichkeit dafür wesentlich kleiner ist, oder das angeregte Molekül kann in bimolekularer Reaktion abreagieren. Das Auftreten von Wasserstoffatomen im kontinuierlichen Absorptionsgebiet wird einem Primärprozeß zugeschrieben, der durch einen anderen Elektronensprung ausgelöst wird.

Diskussion: Lettré.

K. Horn: „Über einen vergärbaren Dicarbonsylzucker.“ (Die Arbeit erscheint demnächst in den Ber. dtsh. chem. Ges.)

Kl. Neisser: „Über die Darstellung einiger Thiopyrrol-derivate.“ (Die Arbeit erscheint demnächst in den Ber. dtsh. chem. Ges.)

E. Fernholz: „Die Lage der Hydroxylgruppe im Ergosterin und Stigmasterin.“

Die gesättigten Alkohole Ergosterin (I) und Stigmasterin (II) wurden als Acetate der Oxydation mit Chromsäure unterworfen und in beiden Fällen dieselbe Monocarbonsäure (III) erhalten. Bei derselben Oxydation lieferte Cholestanol (IV), dessen Formel als völlig sicher angesehen werden kann, eine homologe Säure (V), die früher von Wieland aus der Hyodesoxycholsäure bereitet und als  $\beta$ ,3-Oxyallocholansäure bezeichnet worden ist. Bei Verkürzung der Seitenkette dieser Säure (V) nach der von Wieland auf diesem Gebiete zuerst angewandten Methode der Oxydation als Diphenylcarbinole wurde dieselbe Säure (III) erhalten, wie sie aus Stigmasterin und Ergosterin gebildet wurde. Damit ist bewiesen, daß Lage und sterische Anordnung der Hydroxylgruppe bei allen drei Sterinen dieselbe ist. Weiter ergibt sich daraus, daß in der Hyodesoxycholsäure die Hydroxylgruppe am C-Atom 3 sterisch anders liegt als bei den genannten Sterinen.

Diskussion: Windaus.

