

Organische Chemie.

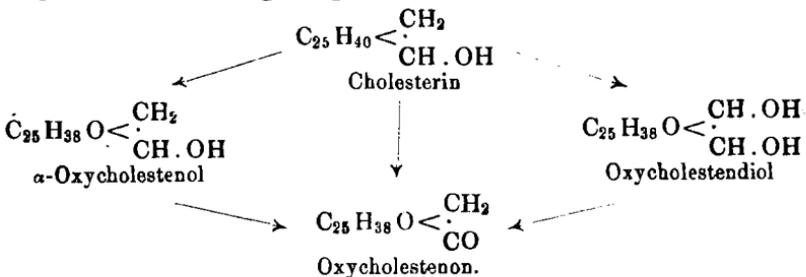
Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins [IV. Abhandlung], von J. Mauthner und W. Suida (*Monatsh. Chem.* 17, 579—603, III. Abhandlung: s. diesen Band S. 346). Ueber die Oxydation von Cholesterin und seinen Abkömmlingen. Die Oxydation wurde zunächst mit Chromsäure in Eisessig ausgeführt, wobei sich ergab, dass neben sauren Körpern indifferente Substanzen auftraten, dass mit der Zunahme des einwirkenden Sauerstoffs eine Verschiebung in den Mengenverhältnissen der Producte zu Ungunsten der indifferenten Substanzen eintritt, und dass letztere bei Anwendung von sechs Atomen Sauerstoff auf 1 Mol. Cholesterin am reichlichsten entstehen. Fügt man zu einer Lösung von 20 g Cholesterin (entwässertes) in 1—1.5 L Eisessig auf dem Wasserbade eine Lösung von 21 g Chromsäure in $\frac{1}{2}$ —1 L Eisessig, giesst die nach schnell vollendeter Reaction grün gewordene Mischung in viel verdünnte Kochsalzlösung, schüttelt das Ganze mit Aether aus, entzieht dem letzteren mit Kali die sauren Producte und verdunstet ihn, so hinterbleibt ein honigähnlicher Rückstand, der beim Stehen reichlich Krystalle absetzt. Diese werden mit Petroläther abgewaschen: sie bestehen aus drei Körpern, zwei derselben (A, B) gehen in kaltes Benzol, während der dritte (C) zurückbleibt. Nach dem Verjagen des Benzols wird (A + B) in wenig heissem absoluten Alkohol gelöst, woraus sich beim Erkalten (B) in Blättern abscheidet; die alkoholische Mutterlauge giebt mit Wasser eine Milch, aus der sich (A) in Nadeln allmählich abscheidet. Neben diesen 3 Substanzen ist ein interessantes Oxydationsproduct, ein Oel, vorhanden, welches allmählich zu einem Firniss eintrocknet und mit (A) isomer ist. Seine Bildung lässt sich völlig vermeiden, wenn man die Oxydation nicht bei höherer, sondern bei gewöhnlicher Temperatur vornimmt, wobei dann aber nur (B) und (C), nicht (A) auftreten.

(A) = α -Oxycholestenol $C_{27}H_{42}O_2$ bildet Nadeln vom Schmp. 180° , liefert ein Monacetylproduct in Nadeln vom Schmp. 101 — 102° und lässt sich mit Chromsäure zu Oxycholestenon oxydiren.

(B) = Oxycholestenon $C_{27}H_{40}O_2$, Blätter vom Schmp. 122 bis 123° , liefert ein Hydrazon $C_{33}H_{44}N_2O$ in goldgelben Nadeln vom Schmp. 271° (unter Zersetzung) und ein Bromderivat $C_{27}H_{40}Br_2O_2$ (oder $C_{27}H_{38}Br_2O_2$?) in Nadeln vom Schmp. 167 — 168° und giebt bei weiterer Oxydation ein saures Product, aus dem ein dunkelgrünes voluminöses Salz $C_{27}H_{40}CuO_5$ bereitet wurde; eine Säure $C_{27}H_{42}O_5$ würde der (auf die berichtigte Cholesterinformel bezogene) Oxycholesten-säure von Latschinoff entsprechen.

(C) = Oxycholestendiol $C_{27}H_{42}O_3$, aus Alkohol in Prismen vom Schmp. 231° , ist unlöslich in Kali (also verschieden von Latschinoff's Trioxycholesterin) und geht durch Wasserentziehung (mittels alkoholischem Kali, Schwefel- oder Salzsäure) leicht in Oxycholestenon über. Bei einer Oxydation des Cholesterins mit 24 Atomen Sauerstoff fand sich neben einer Säure, die ein blaugrünes voluminöses Salz $C_{19}H_{33}CuO_5$ lieferte, ein ätherlösliches indifferentes Product $C_{27}H_{40}O_5$, welches aus Alkohol in Kryställchen vom Schmp. 171° anschoss. Die Oxydation des Cholesterylacetats verläuft viel schwerer als die des Cholesterins: man muss die analog bereitete Mischung längere Zeit erwärmen; dabei treten neben sauren Körpern zwei indifferente Körper auf, von denen A sehr wenig, B viel leichter in 75 procentigem Holzgeist löslich ist.

A = β -Oxycholestenolacetat $C_{27}H_{41}O_2 \cdot C_2H_3O$ bildet vier-eckige Täfelchen vom Schmp. $152-153^{\circ}$, ist also mit dem obigen (α -) Acetat vom Schmp. $101-102^{\circ}$ isomer und giebt bei der Verseifung mit Natriummethylatlösung β -Oxycholestenol $C_{27}H_{42}O_2$ in Nadelchen vom Schmp. 157° , welches wie die α -Verbindung in Chloroform Brom nicht addirt. Nimmt man die Verseifung des β -Oxycholestenolacetats dagegen mit äthylalkoholischem Kali vor, so erhält man Oxycholestenylen $C_{27}H_{40}O$, welches aus Alkohol in Blättchen vom Schmp. 112° anschießt und ein Dibromid $C_{27}H_{40}Br_2O$ in Nadelchen liefert, die sich bei $91-92^{\circ}$ zersetzen. Der Körper B bildet Nadeln, wird durchscheinend bei 142° , schmilzt bei 154° , hat die Formel $C_{29}H_{44}O_4$ (oder $C_{29}H_{46}O_4$) und wird durch Natriummethylatlösung verseift zu $C_{27}H_{42}O_3$ (oder $C_{26}H_{44}O_3$), welches Blättchen darstellt, bei 202° durchscheinend wird und bei $217-218^{\circ}$ unter Bräunung schmilzt. Cholesterylchlorid liefert bei der Oxydation u. A. Oxychlorcholesten $C_{27}H_{41}ClO$, welches aus verdünntem Alkohol in Nadeln anschießt, bei 112° sintert, bei $121-122^{\circ}$ schmilzt und in Chloroform kein Brom addirt. Die Beziehungen der genannten Körper werden wie folgt ausgedrückt:

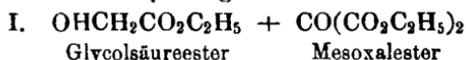


Bezüglich der sauren Oxydationsproducte des Cholesterins und seiner Derivate, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist, sei nur angeführt, dass aus dem Cholesterin ein Gemisch von einer C_{27}

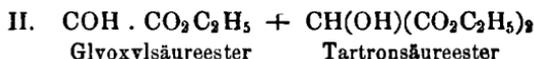
und einer C_{19} enthaltenden Säure entstand, welches mit Salpetersäure weiter oxydirt wurde zu einer Säure mit C_{11} , so dass also durch Oxydation wiederholt Complexe mit C_8 abgesprengt werden.

Gabriel.

Studien über Desoxaläther, von A. Steyrer und W. Seng (*Monatsh. Chem.* 17, 613 — 635). Verf. hat die Darstellung des genannten Esters, $C_2H_5CO_2.CHOH.C(OH)(CO_2C_2H_5)_2$ ¹⁾, aus Oxalester und Natriumamalgam verbessert (s. Einzelheiten im Original) und dabei festgestellt, dass entgegen Löwig's Angabe kein gährungsfähiger Zucker als Nebenproduct auftritt; der sogen. isomere syrupförmige Desoxaläther hat sich als ein mit Kohlensäureester und Oxalester verunreinigter krystallisirbarer Desoxaläther erwiesen. Letzterer siedet bei $156-157^{\circ}$ unter 2 mm Druck, schmilzt bei 78° (Löwig: 85°) und giebt in wässriger Lösung mit Ammoniak beim Erwärmen eine gelbe Färbung, die besonders bei Luftzutritt bald tief rothviolett wird. Da sich der Desoxaläther bei der Dampfdichtebestimmung im Vacuum anscheinend in 2 Moleküle dissociirt, die sich beim Erkalten wieder vereinigen, so könnte die Spaltung entweder



oder



ergeben haben: Versuche, aus den sub I genannten Estern durch gemeinsame Destillation resp. Digestion im Vacuum den Desoxaläther zu gewinnen, ergaben nur einmal einen bei 76° schmelzenden dem Desoxaläther gleichenden Krystall. Bei der kryoskopischen Prüfung des Desoxaläthers (in Eisessig) macht sich gleichfalls eine und zwar mit der Versuchsdauer fortschreitende Dissociation bemerkbar. Der Desoxaläther liefert mit Phenylhydrazin Phenylhydrazinglyoxylsäureester und daneben voraussichtlich Tartronsäureester, wird also vermuthlich in die sub II genannten Spaltstücke zerlegt; durch Hydroxylamin wird der Desoxaläther dagegen in Isonitrosomalonester und Glycolsäure verwandelt, giebt also Derivate der sub I aufgeführten Spaltstücke.

Gabriel.

Ueber die Einwirkung einer wässrigen Lösung von Aetzkali auf Acetonchloroform, von P. Ostropjatow (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 1896 [1], 47—56) In Acetonchloroform, $(\text{CH}_3)_2\text{COH} \cdot \text{Cl}$, das nach Willgerodt dargestellt worden war, wurde unter Abkühlung mit Schneewasser allmählich eine 10procentige Lösung von Aetzkali gegossen, und zwar in der Menge, dass 4 Moleküle des letzteren auf 1 Mol. Acetonchloroform kamen. Nachdem sich dieses gelöst, wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether extra-

¹⁾ Bis zu 6 g Ausbeute aus 80 g Oxalester.

hirt. Im Aetherauszuge gelang es, die erwartete α -Chlorisobuttersäure nachzuweisen, die dazu in die α -Oxyisobuttersäure übergeführt wurde. Die Ausbeute an der α -Chlorisobuttersäure ist jedoch unbedeutend; es wurden z. B. nur 7 g aus 247 g Acetonchloroform erhalten. Der grösste Theil des letzteren zerfällt nämlich bei der Reaction wieder in Aceton und Chloroform. Beim Einwirken von festem Aetzkali auf das Gemisch von Aceton und Chloroform geht ein geringer Theil des hierbei entstehenden Acetonchloroforms in Methacrylsäure über, deren Bildung sich durch die Ausscheidung eines Moleküls Chlorwasserstoff aus der α -Chlorisobuttersäure erklärt. Der bei dieser Reaction sich ausscheidende Niederschlag enthält neben den Kaliumsalzen der Kohlen-, Salz- und Methacrylsäure noch die der Aethersäuren, die schon von Willgerodt (*diese Berichte* 15, 2308) ausgeschieden worden sind.

Jawein.

Ueber die Einwirkung eines Gemisches von Zinkstaub und Weingeist auf die Bromide des β -Dimethyltrimethylens, Trimethyläthylens und Isopropyläthylens, von W. Ipatjew (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 1896 [1], 312). Zur Feststellung der Structur wurde das β -Dimethyltrimethylenbromid, das durch Einwirken von Bromwasserstoff in essigsaurer Lösung auf Dimethylallen dargestellt worden war, zunächst mit einer alkoholischen Aetzkali-Lösung erwärmt. Hierbei erhielt man hauptsächlich den ungesättigten Aether, $C_5H_9 \cdot O \cdot C_2H_5$, vom Sdp. 122—124°, neben einer geringen Menge von einem bei 40° siedenden Kohlenwasserstoff und etwas Methylisopropylketon. Hieraus folgt für das Dibromid die Structurformel $(CH_3)_3: CBr \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. Bei der Behandlung mit Zinkstaub und Weingeist (nach Gustavson) wurde sodann aus dem Dibromide Trimethylen erhalten. Aus Trimethyläthylenbromid wurde bei der gleichen Behandlung mit Zinkstaub und Weingeist Trimethyläthylen vom Sdp. 36 bis 37° erhalten. Dieses Gemisch von Zinkstaub und Weingeist wirkte in gleicher Weise auch auf Trimethyläthylen ein. Isopropyläthylenbromid reagirte mit dem Gemische wie Trimethyläthylenbromid.

Jawein.

Ueber das Diäthyllallen, von W. Ipatjew (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 1896 [1], 314). Diäthylacetessigsäureester wurde durch Barytwasser oder schwache alkoholische Aetzkali-Lösung zersetzt und das entstehende Diäthylaceton vom Sdp. 136 — 138° mit Phosphor-pentachlorid behandelt. Das erhaltene Diäthyllallen siedete bei 88 bis 88.5° und hatte das spec. Gew. 0.7475. Mit ammoniakalischer Lösung von Kupferchlorür und von Silbernitrat in Alkohol gab es keine Niederschläge. Zur Aufklärung seiner Structur wurde es in essigsaurer Lösung mit Bromwasserstoff behandelt. Hierbei resultirten 2 Bromide. Das eine — ein ungesättigtes Bromür — siedete unter 9 mm bei 50 — 53°, (unter gewöhulichem Drucke, unter Zersetzung,

bei 152 — 154°) und blieb nach 14 stündigem Erwärmen mit 10 procentiger Potasche-Lösung unverändert, was auf eine Stellung des Bromatoms nicht beim tertiären Kohlenstoffatome hinweist. Das andere — ein Dibromid - destillierte zwischen 98 und 102°. Durch Einwirken von alkoholischer Aetzkali-Lösung ging sowohl das ungesättigte Bromür, als auch das Dibromid in eine Verbindung über, die leichter als Wasser war. Das eigens zum Vergleich dargestellte ungesättigte Bromür, $(C_2H_5)_2C:CBr.CH_3$, vom Sdp. 156—158°, blieb beim Kochen mit alkoholischem Aetzkali unverändert. Es müssen daher dem ungesättigten Bromüre vom Sdp. 50 — 53° (unter 9 mm) und dem Dibromide vom Sdp. 98 — 102° die folgenden Formeln zugeschrieben werden: $(C_2H_5)_2C:CH.CH_2Br$ und $(C_2H_5)_2CBr.CH_2.CH_2Br$. Weiter folgt, dass das Diäthylallen zweifellos zum Typus der Allen-Kohlenwasserstoffe gehört.

Jawein.

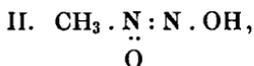
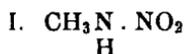
Ueber die Addition von Bromwasserstoff zu Isopren, von W. Ipatjew und N. Wittorf (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 1896 [1], 316). Bei der Addition von Bromwasserstoff zu Isopren in essigsaurer Lösung entsteht hauptsächlich ein Dibromid, das unter 12 mm bei 75—76° siedet und das spec. Gew. 1.6969 zeigt. Dasselbe wird durch 10-procentige Potasche-Lösung in ein bei 201—203° siedendes Glycol übergeführt und durch alkoholisches Aetzkali in den ungesättigten Aether, $C_3H_9.O.C_2H_5$, vom Sdp. 121 — 123°. Hieraus ist zu schliessen, dass dem aus Isopren entstehenden Dibromide die Structur des β -Dimethyltrimethylenbromids zukommt, während dem

Isopren selbst wohl die Formel: $\begin{array}{c} CH_2 \\ \diagdown \\ C.CH:CH_2 \\ \diagup \\ CH_3 \end{array}$ entspricht.

Jawein.

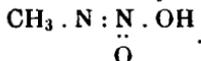
Ueber das Methylnitramin, das Dimethylnitramin und eines seiner Isomeren, von A. P. N. Franchimont und H. Umgrove (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 15, 211—220). Die Beobachtung, dass Methylnitramin bei tagelangem Erhitzen auf dem Wasserbad allmählich die Fähigkeit verliert, wieder krystallinisch zu erstarren und dabei einen beträchtlichen Gewichtsverlust erleidet, veranlasste Verff., dasselbe der Destillation zu unterwerfen, um die hierbei entstandenen Producte näher zu studiren. Als Reactionsproducte wurden erhalten Stickoxydul, Methylalkohol, Wasser, Dimethylnitramin und ein Isomeres des letzteren vom Sdp. 112°, welches sich von jenem durch sein Verhalten gegen conc. Schwefelsäure und gegen eine Lösung von α -Naphthylamin in Essigsäure unterscheidet; gleichzeitig entstanden Spuren einer pyridinartigen Base und ein wenig Stickstoff. Die Bildung des letzteren scheint Verff. deshalb von besonderer Wichtigkeit, weil das Methylnitramin beim Erhitzen mit Substanzen, welche sich methylieren lassen (wie z. B. das β -Naphtol, welches hierbei β -Naphtol-methylester vom Schmp. 72° und ein anderes stickstoffreies Product

giebt), unter Stickstoffentwicklung die entsprechenden Methyl-derivate bildet, und somit die Bildung des Dimethylnitramins neben Stickstoff als ein Analogon hierzu betrachtet werden kann, obgleich die Menge des bei der Destillation aus dem Methylnitramin entwickelten Stickstoffs in keinem Verhältniss zum entstandenen Dimethylnitramin oder seinem Isomeren steht. — Den Verlauf der Reaction erklären sich Verff. unter Berücksichtigung des Umstandes, dass das Methylnitramin resp. seine Metall-derivate in 2 Richtungen reagiren können, indem einmal das ersetzbare Wasserstoffatom resp. das Metallatom an Stickstoff (Formel I), ein anderes Mal an Sauerstoff (Formel II) gebunden ist,



in der Weise, dass Methylalkohol und Stickoxydul durch directe Spaltung des letzteren (II) und das Dimethylnitramin sowie sein Isomeres durch Einwirkung des entstandenen Methylalkohols auf die beiden obigen Formen (I und II) unter Wasserabspaltung entstanden sein können. Mit Rücksicht auf den schwachen Säurecharakter des Methylnitramins ist die Bildungsweise der beiden Isomeren aus Methylalkohol und Methylnitramin indess nicht sehr wahrscheinlich. Ihre Entstehung könnte auch durch Einwirkung der Methylnitraminmoleküle auf einander vor sich gegangen sein, indem als Zwischenproduct Nitramid, $\text{NO}_2 \cdot \text{NH}_2$, gebildet worden ist, welches in N_2O und H_2O zerfällt. Der Methylalkohol könnte dann durch Zersetzung des Isomeren des Dimethylnitramins entstanden sein. Diese Verbindung ist nach der Untersuchung der Verff. identisch mit dem Isomeren des Dimethylnitramins, welches beim Erhitzen von Methyljodid mit der Silberverbindung des Methylnitramins neben dem Dimethylnitramin entsteht. Dasselbe siedet gleichfalls bei 112° , hat $d_{20} = 1.079$, reagirt heftig mit conc. H_2SO_4 , färbt eine essigsäure Lösung von α -Naphthylamin und giebt mit KOH im Rohr erhitzt Methylalkohol und N. Verff.

geben ihr vorläufig die Formel



Lenze.

Ueber die Methyl-, Aethyl-, Amyl-, Allyl-, Benzylphenylhydrazone und die β -Naphthylhydrazone der Zucker, von W. A. van Ekenstein und C. A. Lobry de Bruyn (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 15, 225—229; vergl. diese Berichte 29, Ref. 596). Die genannten Hydrazone der verschiedenen Zucker wurden dargestellt durch Behandlung einer conc. heissen Zuckerlösung mit der äquivalenten Menge der genannten Hydrazine (gelöst in der molekularen Menge Eisessig). Die krystallinischen Niederschläge entstehen fast momentan, mit Ausnahme bei der Glucose und Lactose, wo sich dieselben langsamer bilden. Die Eigenschaften der Hydrazone sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

	Farbe	Schmelzpunkt	Löslichkeit in 100 ccm des Lösungsmittels bei 16—18°			Drehungsvermögen einer 0.5 proc. Lösung	
			Wasser	Absol. Aethylalkohol	Absol. Methylalkohol	Methylalkohol	Eisessig
Methyl-							
Mannose . . .	weiss	178°	} 0.2 bis { 0.06 g	} 0.05 bis { 0.2 g	0.59 g 1) 2)	+ 8° 6	- 21.8
Arabinose . . .	»	161					
Rhamnose . . .	»	124					
Galactose . . .	»	180					
Aethyl-							
Galactose . . .	weiss	169	} »	0.1 g	1)	0	- 24.6
Mannose . . .	hellgelb	159		0.2 »		+ 14.6	
Arabinose . . .	»	153		0.4 »		0	
Rhamnose . . .	»	123				- 11.6	
Amyl-							
Galactose . . .	hellgelb	116	} »	0.6 g	1)	+ 4.4	+ 2.8
Mannose . . .	»	134		3.5 »		+ 9.2	
Arabinose . . .	»	120		3.6 »		0	
Rhamnose . . .	hellbraun	99		6.5 »		- 6.4	
Glucose . . .	»	128		1.2 »		- 6.4	
Lactose . . .	»	123		0.4 »		- 8.6	
Allyl-							
Galactose . . .	hellgelb	157	} »	0.3 g		- 8.6	+ 16.8
Mannose . . .	»	142		0.7 »		+ 25.7	
Arabinose . . .	»	145		0.5 »		0	
Rhamnose . . .	»	135		—		0	
Glucose . . .	»	155		—		- 5.3	
Lactose . . .	»	132		0.2 »		- 14.6	
Melibiose . . .	»	197		0.3 »		+ 21.2	
Benzyl-							
Galactose . . .	hellgelb	154	} »	0.08 g	0.9 g	- 17.2	- 10.6
Mannose . . .	weiss	165		0.2 »	0.55 »	+ 29.8	
Arabinose . . .	»	170		0.06 »	0.4 »	- 14.6	
Rhamnose . . .	hellgelb	121		6.7 »	15.4 »	- 6.4	
Glucose . . .	»	150		0.10 »	0.5 »	- 33.0	
Lactose . . .	»	128		0.06 »	0.9 »	- 25.7	
β-Naphtyl-							
Galactose . . .	braun	167	0.14 g	96 proc. Alkohol 0.24 g	1)	+ 24.8	+ 2
Mannose . . .	»	157	0.18 »	0.25 »		+ 16.8	0
Arabinose . . .	»	141	0.22 »	0.62 »		+ 22.5	+ 7
Rhamnose . . .	»	170	0.20 »	0.44 »		+ 8.4	- 11.8
Glucose . . .	»	95	0.25 »	5.0 »		+ 40.2	0
Xylose . . .	»	70	0.32 »	6.62 »		+ 18.6	+ 15.8
Lactose . . .	»	203	0.07 »	0.2 »		0	+ 7
Maltose . . .	»	176	— »	0.4 »		+ 10.6	
Melibiose . . .	»	135	— »	1.3 »		+ 15.9	

1) Sehr löslich. 2) Fast unlöslich.

3) 4 proc. Lösung in einem 100 mm-Rohr $\alpha = -007.5$.

4) Fast unlöslich in Eisessig.

Bemerkt sei noch, dass die angeführten Hydrazone beim Kochen ihrer wässerigen Lösungen mit Benzaldehyd sich quantitativ spalten lassen und so zur Herstellung der reinen Zucker Verwendung finden können. Die Benzyl-, Allyl- und Amylhydrazone der Galactose bilden Gallerten, wenn man ihre Lösungen (0.1 bis 0.25 g in 25 ccm Wasser) schnell abkühlt.

Lenze.

Ueber krystallisirte *d*-Mannose, von W. A. van Ekenstein (Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 15, 221—224). Die Darstellung der *d*-Mannose erfolgte nach den Angaben von Herzfeld (*diese Berichte* 28, 442, 443) durch Spaltung des reinen Mannosephenylhydrazons mit Benzaldehyd. Der erhaltene Syrup wurde in verschiedenen Lösungsmitteln, sowie in Mischungen derselben gelöst und die Lösungen sich selbst überlassen. Nach mehreren Wochen schieden sich aus einer Mischung von wasserfreiem Aether und Methylalkohol (1 : 1) kleine Krystalle von Mannose ab, mittels deren auch die anderen Lösungen zum Krystallisiren gebracht werden konnten. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmelzen die Krystalle bei 132°, ohne sich zu färben. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_6H_{12}O_6$. Die Mannose ist sehr leicht löslich in Wasser; 100 Th. desselben lösen 248 Th. des Zuckers bei 17°, 100 ccm Alkohol lösen bei 17.5° 0.4 g. Die Mannose hat einen ziemlich bitteren Geschmack; sie zeigt Multirotation, indem eine 2proc. wässerige Lösung 3 Min. nach der Herstellung $[\alpha]_D = -13.6^\circ$ und 6 Stunden später $= +14.25^\circ$ hat. Die Krystalle der *d*-Mannose gehören dem rhombischen System an. — Gleichzeitig hat Verf. das Drehungsvermögen und die Löslichkeit der α -Methylmannose von E. Fischer bestimmt und von dieser Verbindung, wie auch von der kryst. *d*-Mannose die Resultate der Krystallmessungen mitgetheilt. Die Krystalle der Methylmannose sind rhombisch-hemiëdrisch. — Die β -Methylmannose darzustellen, ist Verf. nicht gelungen.

Lenze.

Physiologische Chemie.

Ueber das Verhalten des Paracaseïns zu dem Labenzyme, von Olof Hammarsten (*Z. physiol. Chem.* 22, 103—126). R. Peters hatte in seiner Abhandlung über das Lab und die labähnlichen Fermente (Rostock 1894) behauptet, dass das Paracaseïn, in Kalkwasser gelöst, durch Lab noch coagulirt würde, während nach der allgemeinen Ansicht gerade in der Nichtgerinnungsfähigkeit von Paracaseïnlösungen durch dieses Enzym der Hauptunterschied zwischen Paracaseïn und