

tetrazolin wird von Alkohol leicht aufgenommen und scheidet sich aus verdünntem Weingeist in farblosen, bei 188° schmelzenden Nadeln ab.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}(NH_2)_4$.

Procente: C 66.93, H 5.18, N 27.88.

Gef. » » 66.63, » 5.51, » 27.79.

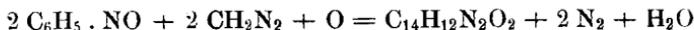
Cambridge, Gonville & Caius College.

506. H. v. Pechmann: Ueber die Einwirkung von Diazomethan auf Nitrosobenzol¹⁾.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen 22. November.)

Während Diazomethan auf Verbindungen mit sauren Wasserstoffatomen methylirend wirkt und an gewisse Doppelbindungen addirt wird, zeigt es gegen aromatische Nitrosokörper ein davon abweichendes Verhalten. Ueber die Einwirkung von Diazomethan auf Nitrosobenzol, den Repräsentanten der ganzen Gruppe, habe ich kürzlich mitgetheilt²⁾, dass dabei eine Verbindung von der Formel $C_{14}H_{12}N_2O_2$ entsteht. Daraus folgt, dass sich je 2 Mol. Nitrosobenzol und Diazomethan vereinigen, während gleichzeitig nicht nur der Gesamtstickstoff des letzteren, sondern auch die Hälfte des Wasserstoffs, wohl in Folge eines Oxydationsprocesses, abgespalten wird — ein Vorgang, welcher durch die Gleichung:



veranschaulicht werden kann.

Auf die Constitution der neuen Verbindung, für welche anfänglich keine festen Anhaltspunkte gewonnen werden konnten, fiel mit einem Male Licht, als unter den Spaltungsproducten derselben Glyoxal aufgefunden wurde; nachdem vorher schon das gleichzeitige Auftreten von Phenylhydroxylamin constatirt worden war, lag es am

nächsten, sie als Glyoxim-*N*-phenyläther, $\begin{array}{c} \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$, aufzu-

¹⁾ 7. Mittheilung über Diazomethan.

²⁾ Diese Berichte 30, 2461.

fassen, d. h. als Phenyläther des neben dem bekannten Glyoxim,
 CH:NOH
 CH:NOH , noch möglichen zweiten, unbekanntem Dioxims des Gly-

oxals von der Constitution $\begin{array}{c} \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{NH} \end{array} \\ | \\ \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{NH} \end{array} \end{array}$.

Die folgenden Zeilen bezwecken unter gleichzeitiger Mittheilung des experimentellen Materials die Angabe weiterer Gründe für die Wahrscheinlichkeit obiger Auffassung.

Vor Allem sprechen für dieselbe zwei andere Bildungsweisen der Verbindung, welche in der vorläufigen Mittheilung bereits kurz besprochen wurden:

1. Aus Formaldehyd und Phenylhydroxylamin. Diese Reaction ist von Bamberger¹⁾ entdeckt worden und bildet, wie in diesen Berichten 30, 2463 ausgeführt wurde, im Effect, das Analogon der Entstehung von Glyoxalosazon aus Formaldehyd und Phenylhydrazin. Einige Schwierigkeiten bietet die Erklärung der Beobachtung von Bamberger, dass aus Formaldehyd und Phenylhydroxylamin zuerst ein Zwischenproduct entsteht von der Formel $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{OH} \\ \diagdown \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{OH} \end{array}$, welches unter Aufnahme eines zweiten Moleküls Formaldehyd in den Glyoximäther übergeht. Bei einer Wiederholung der Reaction machte ich die Beobachtung, dass sie durch einen Zusatz von Soda oder Pyridin beschleunigt zu werden scheint, was vielleicht auf einen vorherigen Zerfall des Zwischenproductes in seine Componenten hindeutet.

2. Aus Glyoxal und Phenylhydroxylamin. Diese Bildungsweise ist in diesen Berichten 30, 2462 ebenfalls schon formulirt worden und entspricht der Bildung von Glyoxalosazon aus Glyoxal und Phenylhydrazin.

Mehr noch als die Bildungsreactionen harmonirt das Verhalten der Verbindung, soweit es bis jetzt bekannt ist, mit der vorgeschlagenen Formel:

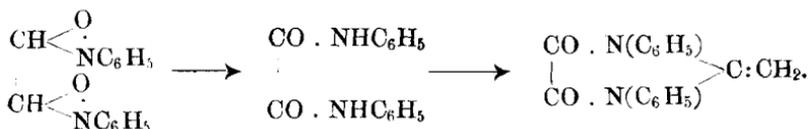
1. Säuren spalten in Glyoxal und Phenylhydroxylamin. Ersteres wurde als Osazon nachgewiesen, indem die essigsauer gemachte Lösung mit Phenylhydrazin gefällt wurde; letzteres als *p*-Amidophenol, welches nach Bamberger aus dem Hydroxylamin unter dem Einfluss von Mineralsäuren entsteht.

2. Phenylhydrazin spaltet in demselben Sinne wie Säuren. Das Glyoxal tritt unmittelbar als Osazon auf, das Phenylhydroxylamin konnte als solches isolirt werden.

¹⁾ Vierteljahrshchr. d. naturf. Gesellsch. in Zürich 1896, 178.

3. Alkoholisches Kali liefert zweifellos zunächst die nämlichen Zersetzungsproducte, welche aber sofort eine Umwandlung erleiden. Ueber das Schicksal des Glyoxals, resp. der Glycolsäure daraus, wurden keine Nachforschungen angestellt; statt Phenylhydroxylamin traten vorübergehend Nitrosobenzol, schliesslich Anilin und Azoxybenzol auf, was mit Beobachtungen von Bamberger über das Verhalten von Phenylhydroxylamin und Nitrosobenzol gegen Alkali übereinstimmt.

4. Essigsäureanhydrid, verdünnt durch Eisessig, lagert die Verbindung in Oxanilid um, eine Reaction, welche an die Beckmann'schen Umlagerungen erinnert und insofern ebenfalls eine Bestätigung der vorgeschlagenen Formel bildet. Erhitzt man dagegen mit Essigsäureanhydrid allein, so geht die Reaction zum Theil weiter, und man erhält, neben Oxanilid, grösstentheils das kürzlich beschriebene Vinylidenoxanilid¹⁾:

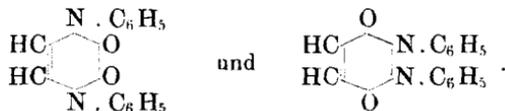


Lässt man endlich Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat einwirken, so entsteht nur Vinylidenoxanilid welches auf diesem Wege entdeckt wurde.

Kann auf Grund vorstehender Beobachtungen schwerlich ein stichhaltiger Grund gegen die Auffassung der neuen Verbindung als Glyoxim-N-phenyläther erhoben werden, so möge doch eine kurze Discussion der Formeln erlaubt sein, welche mit der adoptirten concurriren könnten. Es wird dadurch gezeigt werden, dass bis jetzt keine andere Formel eine grössere Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Da die Verbindung höchstwahrscheinlich ein Glyoxalderivat ist, müssen zunächst alle Formeln, worin die beiden aliphatischen Kohlenstoffatome nicht direct miteinander verkettet sind, verworfen werden.

Dasselbe gilt für Formeln, in welchen die genannten Kohlenstoffe doppelt aneinander gebunden sind, z. B.:



Gegen diese ringförmigen Complexe spricht vor Allem die relativ geringe Widerstandsfähigkeit gegen spaltende Agentien, gegen die erstere noch ihre totale Verschiedenheit im Verhalten von den sogen. Glyoximsuperoxyden. Uebrigens entsprechen diese Formeln gar nicht den

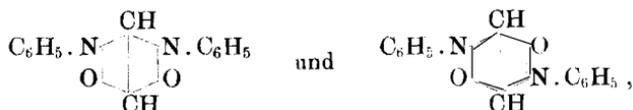
¹⁾ Diese Berichte 30, 2791.

Derivaten des Glyoxals, sondern eines ungesättigten Alkohols — des Aethendiols —, und hätten daher im Hinblick auf die glatte Entstehung des Körpers aus Glyoxal und Phenylhydroxylamin etwas Gezwungenes. Bemerket sei indessen, dass die Bildung von Glyoxalosazon, aus welcher auf das Auftreten von Glyoxal unter den Spaltproducten der Verbindung geschlossen wurde, nicht gegen jene Formeln sprechen würde, weil Aethendiol sich in Glycolaldehyd umlagern:



und letzterer mit Phenylhydrazin ebenfalls Glyoxalosazon liefern würde.

Mehr Berücksichtigung, als die vorstehenden, dürften dagegen zwei andere Formeln verdienen, nämlich



welche mit den Bildungsweisen der Verbindung nicht in Widerspruch stehen. Die erstere bietet den Vortheil, ihre Entstehung aus dem von Bamberger beobachteten Zwischenproduct aus Formaldehyd

und Phenylhydroxylamin, dem er die Formel $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} \text{N}.\text{C}_6\text{H}_5$ er-

theilt, relativ einfach zu erklären, dagegen harmonirt sie nicht mit der glatten Umlagerung in Oxanilid. Die zweite Formel steht mit dem Verhalten der Verbindung in besserem Einklang, und gegen sie spricht nur, wie gegen alle sechsgliedrigen Ringformeln, die Leichtigkeit, mit welcher durch die verschiedensten Reagentien Spaltung stattfindet. Sollte sich indessen später herausstellen, dass diese Formel den Vorzug verdient, so würde mit derselben der von mir gewählte Name der Verbindung wohl vereinigt werden können.

Was endlich den Bildungsmechanismus des Glyoxim-*N*-phenyläthers aus Diazomethan und Nitrosobenzol betrifft, so muss derselbe jedenfalls ziemlich complicirt sein. Die beim Zusammentreffen der Componenten vorübergehend auftretende Braunfärbung der Reactionsflüssigkeit und die Beobachtung, dass die Abspaltung des Stickstoffs nicht unmittelbar beginnt, deuten darauf hin, dass zunächst ein

Additionsproduct, vielleicht $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N} \begin{array}{c} \text{O}.\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{N}$, entsteht, welches unter

Stickstoffverlust in $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array}$ übergeht. Es wurde ferner festgestellt, dass 2 Mol. Diazomethan mindestens 4 Mol. Nitrosobenzol

verbrauchen. Dies lässt darauf schliessen, dass das Nitrosobenzol auf jenes Methylenderivat als Oxydationsmittel wirkt und es zu

$$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{CH} \end{array} \cdot \text{CH} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$

oxydirt, während es selbst zu Phenylhydroxylamin reducirt wird, welches schliesslich mit einem weiteren Mol. Nitrosobenzol — entsprechend Bamberger's Beobachtungen — zu Azoxybenzol zusammentreten kann. Unter den Nebenproducten liessen sich wirklich Phenylhydroxylamin und Azoxybenzol nachweisen.

Experimentelles.

Glyoxim-N-phenylöther.

1) Darstellung aus Diazomethan und Nitrosobenzol. Die Lösung von je 5 g Nitrosobenzol in Aether wird mit Eis gekühlt und allmählich mit einer ätherischen Diazomethanlösung aus je 5 ccm Nitrosomethylmethan versetzt. Die grüne Farbe der Flüssigkeit geht zuerst in Braun und bald darauf unter Stickstoffentwicklung in Gelb über. Nach kurzer Zeit krystallisirt die neue Verbindung in goldgelben Nadeln aus, deren Menge 2—3 g beträgt. Engt man die Mutterlauge ein und versetzt mit Ligroïn, so erhält man eine weitere Portion. Die Ausbeute beträgt im Ganzen etwa 3.5 g und ist daher, auf das verbrauchte Diazomethan berechnet, quantitativ. Aus kochendem Alkohol krystallisirt der Körper in glitzernden goldgelben Nadeln, die bei 182—183° unter Zersetzung schmelzen. Analyse siehe Berichte 30, 2463.

Das Filtrat von der zweiten Krystallisation des Glyoximäthers enthält eine Fehling'sche Lösung bei Zimmertemperatur reducirende Substanz, zweifellos Phenylhydroxylamin, und beträchtliche Mengen Azoxybenzol, welches nach dem Abdunsten des Lösungsmittels beim Abkühlen erstarrt, den Schmelzpunkt 33—34° besitzt und nach Reduction in saurer Lösung die Reactionen des Benzidins zeigt.

Da über den Glyoximäther von E. Bamberger, welcher ihn aus Formaldehyd und Phenylhydroxylamin erhalten hat, schon früher publicirt wurde, brauche ich das von mir dargestellte Product nur so weit zu beschreiben, als es zur Identificirung nothwendig ist. Es ist in den meisten heissen Solventien leicht löslich, nicht in Wasser und Ligroïn. Unlöslich in Säuren und Alkalien. Färbt sich am Licht oberflächlich braun und riecht dann nach Phenylcarbylamin.

2) Die Darstellung aus Glyoxal und Phenylhydroxylamin ist allen anderen Methoden vorzuziehen. 10 g Phenylhydroxylamin wurden in wenig Alkohol aufgenommen, mit viel Wasser verdünnt, dann mit einer Glyoxalösung versetzt, welche aus 13 g Glyoxalnatriumbisulfid durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bereitet war, und schliesslich durch Natriumacetat essigsauer gemacht. Nach

einiger Zeit schied sich reiner Glyoximäther in gelben Nadeln ab, der zur Analyse aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Ausbeute 11 g.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_2$.

Procente: C 70.0, H 5.0.

Gef. » » 70.5, » 5.1.

Einfacher ist folgendes Verfahren, welches aber weniger gute Ausbeuten liefert. Die durch Reduction von 25 g Nitrobenzol erhaltene Phenylhydroxylaminlösung wurde mit einer Lösung von etwa 15 g Glyoxalbisulfit versetzt und mit Essigsäure angesäuert. Nach mehrstündigem Stehen entstand ein gelber Niederschlag des Glyoximäthers, der nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rein war.

Als die Beziehungen der neuen Verbindung zum Glyoxal noch unbekannt waren, sollte das Molekulargewicht durch die Gefrier- oder Siede-Methode ermittelt werden. Da diese Versuche fehlschlagen, wurde der beständigere

p-Dibromglyoxim-N-phenyläther

dargestellt, und zwar sowohl aus Diazomethan und Nitrosobrombenzol als durch Bromiren des Phenyläthers. Zur Bromirung lässt man in die Lösung der bromfreien Verbindungen 2 Mol. Brom eintropfen, worauf sich bald rothe Nadeln abscheiden, welche möglicherweise ein Additionsproduct sind. Beim Liegen an der Luft oder beim Befeuchten mit Alkohol, Sodalösung u. dgl. werden sie gelb. Aus heissem Eisessig erhält man gelbe Nadeln, die bei 278° schmelzen. Auch dieser Körper ist schon von Bamberger mittels Formaldehyd erhalten worden.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}Br_2N_2O_2$.

Procente: C 42.2, H 2.5, Br 40.2, N 7.5.

Gef. » » 42.7, » 3.1, » 39.9, 40.0, » 7.5.

Mol.-Gew. diese Berichte 30, 2463.

Das Bromderivat zeigt das Verhalten der Muttersubstanz. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali entsteht

p-Dibromazoxybenzol, gelbe Blättchen aus Alkohol, Schmelzpunkt 172° .

Analyse: Ber. für $C_{12}H_8Br_2N_2O$.

Procente: Br. 45.0.

Gef. » » 44.9.

Spaltung durch Säuren.

Die Spaltung wurde sowohl mit Salzsäure als mit Schwefelsäure bewerkstelligt.

In concentrirter Salzsäure ist die Verbindung mit rothgelber Farbe löslich und wird daraus, wenigstens nach nicht zu langer Zeit, unverändert wieder abgeschieden. Beim Kochen tritt Entfärbung und Zersetzung ein. Versetzt man dann mit Natriumacetat und Phenyl-

hydrazin, so fällt Glyoxalosazon mit allen charakteristischen Eigenschaften aus. Im Filtrat ist wahrscheinlich Chloranilin enthalten.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht die Verbindung allmählich mit brauner Farbe in Lösung. Uebersättigt man mit Soda und äthert aus, so erhält man, neben Anilin, *p*-Amidophenol, welches durch Schmelzpunkt (186°) und Chlorkalkreaction identificirt wurde.

Spaltung durch Phenylhydrazin.

Löst man Glyoxim-*N*-phenyläther in 50—60-procentiger Essigsäure und erwärmt mit Phenylhydrazin, so entsteht alsbald ein krystallinischer Niederschlag von Glyoxalosazon, welches nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol gelbe Blättchen vom Schmp. 179—180° bildet und alle ihm zukommenden Reactionen zeigt.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}N_4$.

Procente: C 70.6, H 5.9, N 23.5.

Gef. » » 70.6, 70.2, » 6.2, 6.1, » 23.5.

Da das als zweites Spaltungsproduct der Verbindung zu erwartende Phenylhydroxylamin durch die kochende Essigsäure möglicherweise umgelagert worden war, wurde zum Nachweis desselben die Spaltung nochmals durch Erwärmen mit freiem Phenylhydrazin bewerkstelligt. Das Reactionsproduct wurde nach dem Erkalten mit Essigsäure versetzt, vom Osazon abfiltrirt und das Filtrat nach dem Uebersättigen mit Soda mit Aether erschöpft. Die ätherische Lösung hinterliess Phenylhydroxylamin, welches, aus Benzol-Ligroïn umkrystallisirt, den Schmp. 82° und alle verlangten Eigenschaften besass.

Die gleich am Anfang der Untersuchung ausgeführten Spaltungen durch Bromphenylhydrazin und *as*-Methylphenylhydrazin nahmen einen ähnlichen Verlauf.

Spaltung durch p-Bromphenylhydrazin.

Der Glyoximäther wurde mit dem Hydrazin in essigsaurer Lösung erwärmt, bis der entstehende Niederschlag von *p*-Dibromglyoxalosazon sich nicht mehr vermehrte. Derselbe wurde aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Gelbe Krystalle, Schmp. 241°.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}Br_2N_2$.

Procente: C 42.4, H 3.0, Br 40.4, N 14.1.

Gef. » » 42.5, » 3.4, » 40.1, » 14.6.

Spaltung durch as-Methylphenylhydrazin.

Man operirt wie vorher und erhält, event. auf Zusatz von Wasser, einen Niederschlag von Glyoxalmethylphenylosazon. Blassgelbe Nadelchen aus Benzol-Ligroïn, Schmp. 221—222°. Zur Identificierung wurde die Verbindung auch aus Glyoxal und Methylphenylhydrazin

hergestellt. Sie ist in concentrirter Schwefelsäure mit gelbrother Farbe löslich, welche durch Eisenchlorid in ein schmutziges Violett, durch Chromat in Blau übergeht. Die Osazonreaction giebt sie nicht.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{13}N_2$.

Procente: N 21.05.

Gef. » » 21.4.

Verhalten gegen alkoholisches Kali.

Erwärmt man die gelbe alkoholische Lösung des Glyoxim-*N*-phenyläthers mit alkoholischem Kali, so färbt sie sich vorübergehend grün und wird zuletzt rothbraun. Das Reactionsproduct enthält, neben Anilin, Azoxybenzol, das, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bei 36° schmilzt und durch Verwandlung in Hydrazobenzol, Benzidin und des letzteren charakteristische Reactionen identificirt wurde.

Der Glyoximäther wird auch von kaltem alkoholischem Kali langsam verändert und zwar, wie es scheint, ohne Nebenreactionen, doch ist diese Reaction nicht näher studirt worden.

Umlagerung durch Essigsäureanhydrid.

Kocht man Glyoxim-*N*-phenyläther 5–6 Minuten mit der 3–4-fachen Menge einer Mischung gleicher Volumina Eisessig und Essigsäureanhydrid, so fällt zum Theil schon während der Reaction reines Oxanilid in glänzenden Blättchen aus. Aus kochendem Xylol umkrystallisirt, schmilzt es bei 246 – 247° und giebt die charakteristische violette Farbenreaction, wenn man seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure mit einigen Körnchen Kaliumdichromat schüttelt.

Erhitzt man den Glyoximäther mit Essigsäureanhydrid allein, so geräth die Lösung nach kurzer Zeit in lebhaftere Reaction und kocht ohne äussere Wärmezufuhr weiter. Man fällt mit Wasser und extrahirt den getrockneten Niederschlag mit Chloroform, welches etwas Oxanilid zurücklässt. Aus dem Filtrat wird durch Ligroin Vinylidenoxanilid abgeschieden.

Erwärmt man den Glyoximäther mit 8 Theilen Essigsäureanhydrid und $\frac{1}{4}$ Theil Natriumacetat auf dem Wasserbad, so beginnt nach 5 Minuten ebenfalls eine lebhaftere Reaction, welche von selbst zu Ende geht. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich nach einiger Zeit ein mehr oder weniger gefärbtes Krystallpulver ab, welches, nach der Entfärbung mit Thierkohle, aus Alkohol umkrystallisirt wird. Man erhält glänzende Blättchen, welche bei 208 – 210° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{12}N_2O_2$.

Procente: C 72.7, H 4.5, N 10.6.

Gef. » » 72.4, 72.5, » 5.0, 5.2, » 10.5.

Der Körper erwies sich durch Zusammensetzung und Eigenschaften ebenfalls als identisch mit dem kürzlich aus Oxanilid und Essigsäureanhydrid dargestellten Vinylidenoxanilid¹⁾. Alkoholisches Kali spaltet in Oxalsäure und Aethenyldiphenylamidin, das aus Lignoïn in verfilzten Nadeln vom Schmp. 131° krystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}N_2$.

Procente: C 80,0, H 6,7, N 13,3.

Gef. » » 80,3, 80,1, » 7,0, 6,7, » 13,6.

Mol.-Gew.: Ber. 210.

Gef. 200, 200, 210 in siedendem Chloroform.

Brom führt die Verbindung in das ebenfalls schon beschriebene Bromvinylidenoxanilid vom Schmp. 188—189° über.

Vorstehende Versuche wurden grösstentheils von Hrn. Dr. August Nold ausgeführt, nachher hat sich Hr. W. Schmitz wirksam bei der Arbeit betheiliget. Beiden Herren spreche ich hier meinen verbindlichsten Dank aus.

507. E. Schulze und E. Winterstein: Ueber ein Spaltungsproduct des Arginins.

(Eingegangen am 25. November.)

Die Frage nach der Constitution des Arginins hat an Interesse gewonnen, seitdem man weiss, dass diese stickstoffreiche Base beim Zerfall von Proteïnstoffen entsteht. E. Schulze²⁾ hat nachgewiesen, dass in den Keimpflanzen das Arginin ein Product des Umsatzes der Eiweissstoffe ist; S. G. Hedin³⁾ fand es unter den beim Erhitzen von Eiweissstoffen, Leim und Horn, mit Salzsäure entstehenden Producten; A. Kossel⁴⁾ zeigte, dass bei der Spaltung der Protamine, welche im Gegensatz zu anderen Proteïnstoffen beim Erhitzen mit Säuren nur Basen, aber keine Amidosäuren liefern, Arginin entsteht und zwar in weit grösserer Menge, als die neben ihm sich bildenden Basen Histidin und Lysin. Um sich eine Vorstellung von der Structur der Protamine machen zu können, muss man zuvor feststellen, wie das Arginin constituirt ist. Die Aufklärung der Constitution der Protamine würde aber wohl ein Schritt auf dem Wege sein, der in hoffentlich nicht allzuferner Zeit zur Erforschung der

¹⁾ Diese Berichte **30**, 2791.

²⁾ Diese Berichte **24**, 1098. ³⁾ Z. physiol. Chem. **21**, 155.

⁴⁾ Sitzungsberichte der Gesellschaft zur Förderung der Naturwissenschaften in Marburg, Juliheft 1897; sowie Z. physiol. Chem. **22**, 176.