

Ber. für  $C_{21}H_{11}O_3N$  (325.02) (Acridon-Abkömmling):

C 77.51, H 3.40, N 4.31.

Ber. für  $C_{21}H_{13}O_3N$  (327.02) (Dihydro-acridol-Abkömmling):

C 77.06, H 3.98, N 4.28.

Gef. für die braunen Krystalle:

C 77.27, 76.70, 77.79, 77.60, H 3.52, 3.49, 3.26, 3.72, N 4.52.

Gef. für die blauen Krystalle: C 77.93, 77.09, H 4.19, 3.89.

*o*-(2-Methyl-anthrachinonyl-1-amino)-benzaldehyd (XIV.).

2.4 g ( $\frac{1}{100}$  Mol.) 1-Amino-2-methyl-anthrachinon wurden mit 4.2 g ( $\frac{3}{100}$  Mol.) *o*-Chlor-benzaldehyd, 1.6 g ( $\frac{3}{200}$  Mol.) wasserfreier Soda und 0.3 g Kupferpulver im Rundkolben in 6 g Nitrobenzol gelöst unter Rückfluß und Rühren  $\frac{1}{2}$  Stunde auf  $210^\circ$  erhitzt. Darauf wurde vom Kochsalz abfiltriert. Aus der Lösung schied sich der neue Körper ab; er wurde aus Nitrobenzol umgenommen und bildet schöne, rotbraune Krystalle, die in Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe löslich sind. Beim Erhitzen tritt Farbumschlag nach Rot ein.

0.2310 g Subst.: 0.6551 g  $CO_2$ , 0.0927 g  $H_2O$ . — 0.1576 g Subst.: 0.4478 g  $CO_2$ , 0.0684 g  $H_2O$ .

$C_{22}H_{15}O_3N$  (341.12). Ber. C 77.39, H 4.43.

Gef. » 77.33, 77.49, » 4.49, 4.85.

**180. G. Woker und H. Maggi: Zur Theorie des Schardingerschen Enzyms und über wechselseitige Beeinflussung von Reduktoren bei einigen lichtchemischen Versuchen.**

(Eingegangen am 15. August 1917.)

Vor kurzem haben wir über eine Hydrogenase-Modelleigenschaft des Formaldehyds, seine Fähigkeit Schwefel zu Schwefelwasserstoff zu reduzieren, berichtet<sup>1)</sup> und diese Eigentümlichkeit seinen sonstigen der Reduktasewirkung analogen reduzierenden Fähigkeiten angereicht. In einem Fall jedoch versagt scheinbar die Analogie, und es wird vielmehr die Annahme einer weit komplizierteren Beziehung zwischen Reduktase und Formaldehyd nahegelegt. Es ist der Fall des Schardingerschen Enzyms. Wir haben daher versucht, Aufschluß über die eigentümliche Rolle des Formaldehyds bei der Schardingerschen

<sup>1)</sup> B. 50, 1189 [1917].

Reaktion zu erhalten. Im Verlauf der zu diesem Zweck angestellten Versuche sind wir dann auf eine Anzahl neue lichtchemische Reaktionen des Methylenblaus mit verschiedenen Reduktoren für sich allein und im Gemisch gestoßen. Die hierbei in allen von uns geprüften Fällen beobachtete gegenseitige Abschwächung der Reduktorwirkung, wenn zwei reduzierende Substanzen kombiniert zur Einwirkung auf das Methylenblau gelangen, haben wir unter Berücksichtigung der schönen Untersuchungen von Baudisch<sup>1)</sup> zu deuten versucht.

Was zunächst das Unvermögen des Formaldehyds, die Methylenblaulösung für sich allein zu reduzieren, betrifft, so dürfte dieses Unvermögen auf einer ihrer Natur nach von uns nicht näher definierbaren Wechselwirkung des Aldehyds mit dem Farbstoffmolekül beruhen, der zufolge ein auch gegenüber fremden Reduktionsmitteln und sonstigen Agenzien widerstandsfähigerer Komplex entsteht. So vermag der Formaldehyd die Reduktionswirkung von Glucose und Maltose gegenüber alkalischer Methylenblaulösung zu hemmen, worüber eingehender in Verbindung mit ähnlichen Hemmungswirkungen des Formaldehyds in unserer folgenden Publikation berichtet ist.

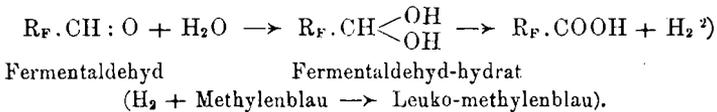
Auch die Wirkung gewisser Reduktasen (wahrscheinlich Bakterien-Reduktasen) auf Methylenblau wird bekanntlich durch den Formaldehyd aufgehoben, während andere Reduktasen, als deren typischer Vertreter das Schardingersche Milchezym (Eigenreduktase der Milch) bekannt ist, auch in Gegenwart von Formaldehyd die Entfärbung der Methylenblaulösung bewirken. Unter dem Einfluß des Schardingerschen Enzyms geht also mit dem Formaldehyd eine Veränderung vor sich, die ihn befähigt, entweder selbst reduzierend auf Methylenblau einzuwirken, wie dies im allgemeinen angenommen wird, oder zum mindesten die Reduktionswirkung vorhandener Reduktasen gegenüber Methylenblau nicht zu stören.

Diese Reduktionswirkung möchten wir für sich allein nicht anders auffassen, als wie wir dies in unserer früheren Publikation<sup>2)</sup> auf Grund der Schwefelwasserstoffbildung aus Formaldehyd und Schwefel angenommen haben. Wie bei diesem einfachsten Hydrogenasemodell nur der Wasserstoff der Aldehydgruppe unserer Ansicht nach Träger der Schwefelhydrierung sein kann, so nahmen wir an, daß auch bei den fermentativen Hydrogenasen Wasserstoff der Aldehydgruppe solcher Fermente die Schwefelwasserstoffbildung vermittele und darüber

<sup>1)</sup> Baudisch, B. 44, 1009 [1911]; 45, 1775, 2879 [1912]; 46, 115 [1913]; 49, 1148, 1159, 1167, 1176 [1916]; 50, 652 [1917] und Habilitationsschrift Zürich 1912 (über Nitrat- und Nitrit-Assimilation usw.); Zentralbl. f. Bakt. II. Abt., 32 [1912], Nr. 20/25.

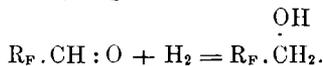
<sup>2)</sup> B. 50, 1189 [1917].

binaus haben wir allgemein auch andre Reduktionswirkungen (gegenüber Methylenblau usw.) der Wasserstoffabgabe aus der fermentativen Aldehydgruppe zugeschrieben. Die Veränderung, welche die fermentative Aldehydgruppe hierbei erleidet, wäre wohl die eines zeitweisen Überganges in die Carboxylgruppe, ein Übergang, der sich im Sinne der interessanten Theorie von Wieland<sup>1)</sup>, wonach den Oxydationen Dehydrierungsvorgänge zugrunde liegen, folgendermaßen vollziehen würde:



Noch in anderer Hinsicht interessiert die Wielandsche Theorie in Bezug auf die hier zu behandelnden Fragen, da eine wichtige von diesem Forscher gezogene Konsequenz die Annahme ist, »daß die Reduktase gleichzeitig auch als Oxydase fungieren kann«, eine Annahme, die Wieland gerade an dem Schardingerschen Enzym der rohen Milch auf ihre Richtigkeit prüfte.

Zu derselben Annahme ist aber auch die eine von uns<sup>2)</sup> auf anderem Wege und unter anderen Voraussetzungen gekommen, wobei die verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten der Aldehydgruppe, die sie als wirksames Prinzip der ungleichartigen Fermentwirkungen betrachtet, den Ausgangspunkt bildeten. Die Aldehydgruppe vermag nun ihrer Mittelstellung zwischen alkoholischer und Säuregruppe entsprechend nicht nur die von der einen von uns durch die Bildung eines peroxydierenden und Wasserstoffsuperoxyd katalysierenden Additionsprodukts,  $\text{R}_F \cdot \text{CH} : \text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{R}_F \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \text{O} \cdot \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$ , erklärten Peroxydase- und Katalasewirkungen, sowie die früher erwähnten Reduktasewirkungen zu vermitteln, sondern sie vermag auch jenen fermentativen Oxydations-Reduktions-Reaktionen zu genügen, mit denen sich Wieland befaßt. So wäre das Gegenstück zu der vorhin erwähnten Hydrogenasewirkung — die dehydrierende — durch das Bindungsvermögen der Aldehydgruppe gegenüber Wasserstoff bedingt, und würde, entsprechend dem gewöhnlichen Übergang eines Aldehyds in den zugehörigen Alkohol, folgendermaßen zu formulieren sein:

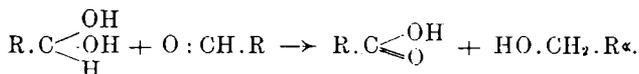


<sup>1)</sup> Wieland, B. 45, 484, 679, 2606 [1912]; 46, 3327 [1913].

<sup>2)</sup> R<sub>F</sub> bedeutet das Fermentradikal.

<sup>3)</sup> Woker, B. 47, 1024 [1914]; 49, 2311 [1916]; Z. f. allg. Physiol. 16, 348 ff. [1914]; Archives des sciences phys. et nat. 39, 405—414 [1915].

Das Ferment könnte also auf Grund dieser Reaktionsmöglichkeit selbst als Akzeptor für leicht abspaltbaren Wasserstoff und damit als Oxydationsmittel für Alkohole, Aldehyde, Phenole, Amine<sup>1)</sup> und andere leicht dehydrierbare Körper fungieren. In Gegenwart von freiem Sauerstoff oder von Sauerstoff abgebenden Substanzen würde dann die fermentative Aldehydgruppe wieder regeneriert und zu erneuter Wasserstoffbindung befähigt. Fermentative Oxydationen, denen dieser Mechanismus zugrunde liegt, dürften zweifellos in der Natur sehr verbreitet sein und überall dort in Betracht kommen, wo Oxydationen ohne ein zugesetztes Peroxyd (Peroxydasewirkung) oder ein natürlich vorhandenes vor sich gehen. Es dürfte also ein Teil der sogenannten Direkt-Oxydasen hierhergehören. Experimentell bewiesen wurde dies von Wieland für die fermentative Alkohol-Oxydation zu Essigsäure und für die Oxydation des Salicylaldehyds zu Salicylsäure durch rohe Milch (Aldehydase), wobei Wieland die Formaldehyd- und Acetaldehyd-Oxydation durch rohe Milch als wesensgleich mit der Salicylaldehyd-Oxydation betrachtet und das Schardingersche Enzym für die 3 genannten Aldehyd-Oxydationen verantwortlich macht. Auch ist nach der Auffassung von Wieland die sogen. »Mutase«-Wirkung<sup>2)</sup> der rohen Milch, welche in einer fermentativen Beschleunigung der Cannizaroschen Reaktion der Aldehyde besteht, »nur eine besondere Form der Dehydrierungsreaktion, indem dabei eben ein zweites Molekül Aldehyd für den durch das Ferment gelockerten Wasserstoff als Akzeptor benutzt wird:



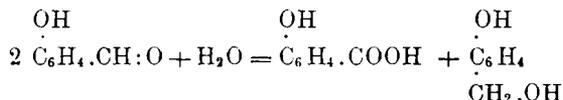
Nach unserer vorhin schon erwähnten Ansicht über die mannigfaltigen Funktionen der Aldehydgruppe bei fermentativen Reaktionen, in diesem Fall speziell bei Oxydations-Reduktions-Prozessen — müßte es sich nun offenbar bei all den von Wieland behandelten Fermentreaktionen um eine Wechselwirkung zweier Aldehyde (oder eines Aldehyds mit seinem Oxydations- oder Reduktionsprodukt) unter sich und mit freiem oder locker gebundenem Sauerstoff (Methylenblau) handeln.

Im einfachsten Fall — demjenigen der Aldehydmutase-Wirkung — die wir im Gegensatz zu Wieland ebenfalls dem Schardinger-

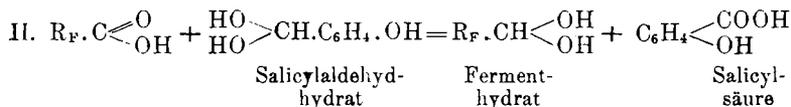
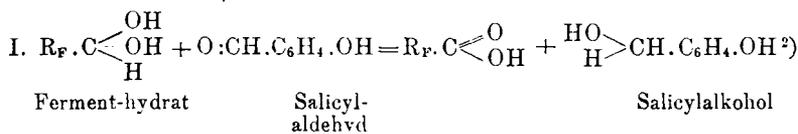
<sup>1)</sup> Vergl. Wieland, B. 46, 3333 [1913].

<sup>2)</sup> Parnas, Bio. Z. 28, 274 [1910]: Batelli und Stern, ebenda 29, 130 [1910].

schen Oxydations-Reduktions-Enzym bezw. dem aldehydischen Grundprinzip zuschreiben möchten<sup>1)</sup>, würde die Beschleunigung der Cannizaroschen Reaktion:



durch das aldehydische Ferment resp. sein Hydrat durch folgenden Mechanismus erklärt, wenn wir voraussetzen, daß sich die Wechselwirkung des Ferments mit den Molekülen des umzusetzenden Aldehyds rascher vollzieht, als die Einwirkung der letzteren auf einander:

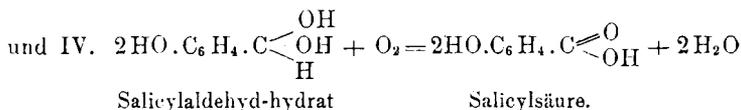
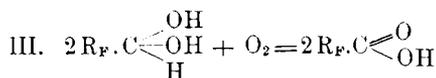


Das Gesamtergebnis von I. und II. ist also je 1 Mol. Salicylsäure und Salicylalkohol aus 2 zur Umsetzung gelangten Salicylaldehyd-Molekülen, genau wie bei der Cannizaroschen Reaktion. Das Ferment hat zwar als Zwischenreaktionskatalysator in beide Phasen eingegriffen, wobei aber seine Veränderung in I. durch II. wieder rückgängig gemacht wird. Der so regenerierte fermentative Katalysator vermag dann auf neue Mengen Salicylaldehyd in gleicher Weise einzuwirken. Tritt Sauerstoff in freier oder gebundener, aber leicht abspaltbarer Form (Methylenblau) hinzu, so haben wir neben den Prozessen I. und II. noch die Wechselwirkung des Sauerstoffs mit den hierbei beteiligten Substanzen ins Auge zu fassen, Reaktionen, die zu einer gegenüber der einfachen Mutasewirkung vermehrten Salicylsäurebildung führen, und die für das aldehydische Ferment wie für den Salicylaldehyd oder einen dessen Stelle übernehmenden Aldehyd

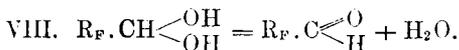
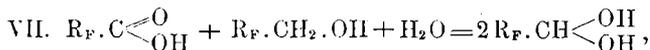
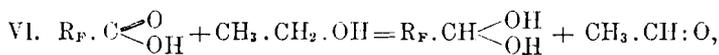
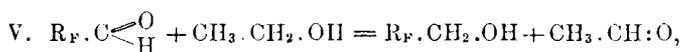
<sup>1)</sup> Ohne die Annahme zweier Enzyme läßt sich die in Gegenwart von Sauerstoff stattfindende Mehrbildung von Salicylsäure aus Salicylaldehyd durch die im Folgenden näher ausgeführte Annahme einer Reaktionskoppelung der Reaktionsphasen I und II der Mutasewirkung mit der Aldehyd-dehydrierungsreaktion bei Gegenwart von Sauerstoff als Akzeptor erklären.

<sup>2)</sup> Statt Salicylaldehyd können sich auch Formaldehyd, Acetaldehyd und andere Aldehyde in dieser Weise umsetzen.

im Sinne der Dehydrierungstheorie folgendermaßen zu formulieren wären:

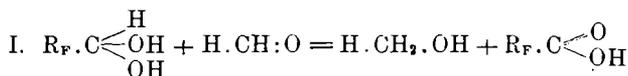


Die vermehrte Bildung von  $\text{R}_F \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{OH} \end{array}$ , die das Eingreifen des Sauerstoffs im Gefolge hat, erhöht aber zugleich das Oxydationsvermögen des disponiblen Ferments, was sich in einer vermehrten Salicylsäurebildung äußert, entsprechend Reaktion II, und prinzipiell nicht anders aufzufassen wäre, als die von Wieland als Dehydrierung erwiesene Essigsäurebildung aus Äthylalkohol mittels freien Sauerstoffs, Methylenblau, Chinon oder anderen Sauerstoff abgebenden Körpern in Gegenwart des Essigsäurebakterien-Fermentes, die in ihrer zweiten Phase, der Aldehydoxydation zu Essigsäure, mit der Salicylaldehydoxydation vollständig übereinstimmt. Die erste Phase der Reaktion, die Überführung des Alkohols in Aldehyd, kann sowohl durch das aldehydische Ferment selbst, wie durch sein nach Gleichung III unter dem Einfluß des Sauerstoffs entstandenes Oxydationsprodukt bewirkt werden, so daß man also außer I., II., III. und IV. prinzipiell gleichen Reaktionen die folgenden Vorgänge im Reaktionsgemisch annehmen kann:

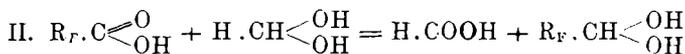


Was nun die Schardingersche Reduktionsreaktion des Methylenblaus durch rohe Milch anbetrifft, so dürfte es sich auch hier nach unserer Aldehydtheorie der Fermente um die Wechselwirkung zweier Aldehyde unter sich und mit dem Methylenblau handeln, wobei der Einwirkung auf das Methylenblau, wie schon erwähnt, nach unseren Beobachtungen zunächst eine Veränderung des Formaldehyds vorausgehen muß. Man könnte sich daher zunächst vorstellen, daß die aldehydische Reduktase den Formaldehyd in Methylalkohol überführt,

entsprechend Gleichung I, wonach das zu Säure oxydierte Ferment durch Reaktion mit einem weiteren Formaldehydmolekül, das hierbei in Ameisensäure übergeht, nach Gleichung II wieder regeneriert werden kann:

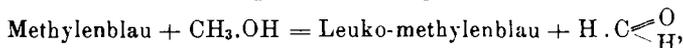


Methylalkohol

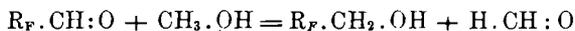


Formaldehyd-hydrat.

Der Methylalkohol könnte dann entweder direkt die reduktive Entfärbung des Methylenblaus bewirken, oder er könnte dieselbe indirekt dadurch veranlassen, daß er ein weiteres Molekül des Fermentaldehyds verändert bzw. in dessen alkoholisches Reduktionsprodukt überführt, und dieses würde dann unter Regeneration des Aldehydferments Methylenblau in die Leukoverbindung überführen, wobei der direkten Reduktionswirkung die Gleichung:



der indirekten das Reduktionsschema:



$R_F \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} + \text{Methylenblau} = R_F \cdot \text{CH} : \text{O} + \text{Leuko-methylenblau}$  zukäme.

Während das indirekte Reduktionsschema einer experimentellen Prüfung der Natur der Sache nach nicht zugänglich ist, konnte die direkte Reduktionswirkung des Alkohols gegenüber Methylenblau durch den Versuch leicht entschieden werden. Eine solche reduzierende Wirkung zu vermuten, lag nahe, da Baudisch (l. c.) gezeigt hat, daß Nitrate und Nitrite durch Methylalkohol reduziert werden können. Da es sich bei der Nitrat- und Nitritreduktion durch Methylalkohol um einen lichtchemischen Prozeß handelt, so haben wir einen Licht- und einen Dunkelversuch gleichzeitig nebeneinander angestellt, und zwar enthielt jede Probe 5 ccm Methylalkohol und 5 ccm einer  $\frac{1}{10}$ -promilligen Methylenblaulösung. Nach einigen Tagen erwies sich die belichtete Probe als vollständig entfärbt, während die Dunkelprobe und die Kontrollen, die statt Methylalkohol Wasser enthielten, so gut wie unverändert waren. Daraus geht mit Rücksicht auf unsere Fragestellung hervor, daß zwar bei der Schardingerschen Reaktion die direkte Einwirkung von Methylalkohol auf Methylenblau in Betracht kommt, und zwar mit Zunahme der Laboratoriumsbeleuchtung in stei-

gendem Maße, daß sie aber nicht der einzige Faktor sein kann, weil das Schardingersche Enzym der rohen Milch seine entfärbende Wirkung auch im dunklen Brutschrank geltend macht. Doch die Überführung des Formaldehyds in Methylalkohol durch »Reduktase« kann noch aus einem andern Grund als durch die Bildung eines Reduktors einen Einfluß auf die Methylenblau-Entfärbung besitzen, da hierdurch, wie schon eingangs erwähnt wurde, ein die Reduktasewirkung gegenüber Methylenblau hemmender Faktor eliminiert wird. Wir lassen es dahingestellt, ob und in wieweit außerdem für das Plus an Reduktionswirkung auch das indirekte Reduktionsschema verantwortlich zu machen ist.

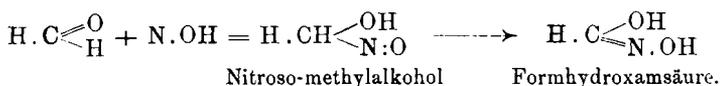
Neben dem erwähnten, im Hinblick auf die Theorie der Schardingerschen Reaktion ausgeführten Versuch mit Methylalkohol und Methylenblau, haben wir diesen Farbstoff noch mit verschiedenen andern Reduktoren für sich allein und im Gemisch geprüft und zwar in 2 Serien, deren eine im Sonnenlicht, die andere im Dunkeln gehalten wurde. Während im Dunkeln und in den Methylenblau-Kontrollgläschen, die an Stelle der Reduktorlösung reines Wasser enthielten, keine oder nur eine ganz geringe Veränderung zu konstatieren war, zeigten die mit einem Reduktor allein angestellten Versuche eine vollständige oder sehr weitgehende Entfärbung. Die Reduktorgemische ergaben demgegenüber, trotzdem eine viel größere Menge an reduzierender Substanz zur Verfügung stand, alle nur eine teilweise Entfärbung, die weit hinter derjenigen der Proben mit einem Reduktor allein zurückblieb. In dieser Weise kamen in je einer Dunkel- und einer Lichtserie zur Untersuchung je 1 g Nitrit, Nitrat,  $As_2O_3$  und Glucose pro 5 ccm Wasser und 5 ccm der erwähnten Methylenblaulösung. Bei den Mischversuchen waren die 5 ccm Wasser durch 5 ccm Methylalkohol ersetzt. Die übrigen Mengenverhältnisse blieben unverändert. Der Frage nach der schon angeführten auffälligen Abschwächung der Reduktionswirkung zweier für sich allein stark wirksamer Reduktoren (Methylalkohol einerseits und andererseits Nitrat bzw. infolge Umwandlung Nitrit<sup>1)</sup> oder dieses letztere direkt oder  $As_2O_3$  oder Glucose) bei gemeinsamer Einwirkung auf die Methylenblaulösung kann erst nach Analysieren der in solchen Gemischen vor sich gehenden Reaktionen nähergetreten werden.

Für die Nitritgemische ist eine solche Analyse am ehesten möglich, da für einen Teil derselben die experimentelle Grundlage durch

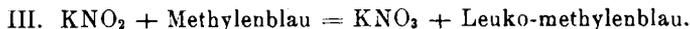
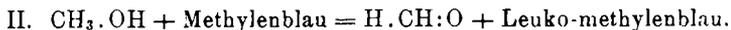
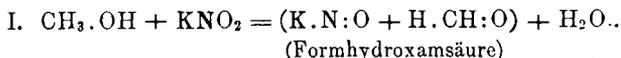
---

<sup>1)</sup> Nach Baudisch, l. c. (siehe z. B. Baudisch und Coert, B. 45, 1776 [1912]) geht Nitrat für sich allein im Licht unter Sauerstoff-Abspaltung in Nitrit über.

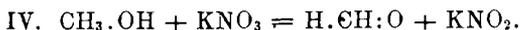
Baudisch (l. c.) geschaffen worden ist, welcher bei der Einwirkung von Kaliumnitrit auf Methylalkohol im Licht die Bildung von Formhydroxamsäure feststellen konnte. Diese Reaktion wäre zu betrachten als eine der Addition von Wasserstoffsperoxyd, von Wasser, von Wasserstoff, von Blausäure usw. an die Seite zu stellende Addition der (zunächst unter dem Einfluß des Lichts aus der salpetrigen Säure bezw. dem Nitrit und dem Methylalkohol nach Baudisch gebildeten) N.OH bezw. deren Alkalisalz an den hierbei als Oxydationsprodukt des Methylalkohols<sup>1)</sup> entstehenden Formaldehyd und nachfolgende Tautomerisation des Additionsproduktes (Nitroso-methylalkohol) gemäß der Gleichung:



Jedenfalls steht die Tatsache der Formhydroxamsäure-Bildung im Lichte fest, und wir müssen daher als einen der Vorgänge im Reaktionsgemisch diesen unter Verbrauch der beiden Reduktoren Kaliumnitrit und Methylalkohol vor sich gehenden Prozeß betrachten. Daneben vollziehen sich die Reaktionen dieser beiden Reduktoren mit dem Methylenblau, so daß wir also folgende gleichzeitig neben einander herlaufende Prozesse anzunehmen haben:



Hierzu kommt als 4. Reaktion die Regeneration von  $\text{KNO}_2$  aus  $\text{KNO}_3$  unter dem reduzierenden Einfluß des Methylalkohols und der weitere Verbrauch von  $\text{KNO}_2$  und  $\text{H.CH:O}$  zur Formhydroxamsäure-Bildung:

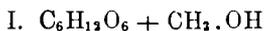


Während nun Reaktion II und III beide mit einer Entfärbung der Methylenblaulösung einhergehen und sich ohne gegenseitige Wechselwirkung in ihrem Einfluß auf den Farbstoff unterstützen müßten, bedingt Reaktion I und indirekt Reaktion IV durch einfachen Verbrauch der reduzierenden Stoffe der Gleichungen II und III in einer Reaktion, die zu keinem reduzierenden Stoff führt, eine Abnahme des reduzierenden Effekts, die der Reaktionsgeschwindigkeit von I und IV parallel geht. In unserm Fall war die Reaktionsgeschwindigkeit von I oder IV oder beiden so groß, daß die Zugabe an reduzierender Substanz

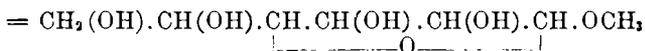
1)  $\text{CH}_3.\text{OH} + \text{HNO}_2 = \text{H.CH:O} + \text{N.OH}.$



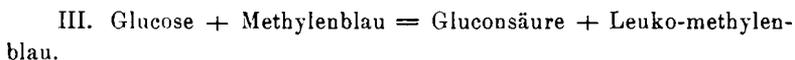
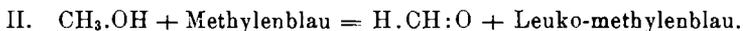
gleichfalls erfüllt sein, da ja Methylalkohol und Glucose die Methyl-*d*-glucoside<sup>1)</sup> zu bilden vermöchten. Wir vermuten daher den gleichzeitigen Verlauf folgender Reaktionen:



Glucose



$\alpha$ - oder  $\beta$ -Methyl-*d*-glucosid.



Wir sind uns des hypothetischen Charakters der Erklärung für das Verhalten der beiden letztgenannten Gemische wohl bewußt. Aber es schien uns anregender zu sein, die Erklärung, welche bei den Nitrit- und Nitratgemischen als eine einfache Folgerung aus den Befunden von Baudisch erscheint, auf verwandte Fälle von negativer Katalyse zu übertragen, als diese ohne Prüfung ihres Mechanismus einfach den Hemmungswirkungen unbekanntem Ursprungs anzureihen. Wir fügen als Überleitung zu der folgenden Arbeit noch hinzu, daß wir den Methylalkohol-Versuchen völlig analoge, auch mit Formaldehyd in einer Licht- und einer Dunkelserie angesetzt haben, wobei wir die Ameisensäure mit Magnesiumcarbonat abstumpften. Dieser Zusatz störte jedoch in der von uns bei diesen ersten Versuchen verwendeten großen Menge den Farbenvergleich so sehr, daß wir nur in allen Fällen das Vorhandensein einer deutlichen Lichtreaktion feststellen konnten, während die Frage nach der gegenseitigen Beeinflussung der beiden Reduktoren unentschieden blieb.

Institut für physik.-chem. Biologie der Universität Bern.

### 181. H. Maggi und G. Woker: Der Formaldehyd als negativer Katalysator von Zucker-Reaktionen.

(Eingegangen am 15. August 1917.)

In der voranstehenden Arbeit haben wir die starke Herabsetzung des Reduktionseffekts von Methylalkohol und einem zweiten Reduktor bei gemeinsamer Einwirkung auf Methylenblau in 3 Fällen mit der intermediären Bildung von Formaldehyd und dessen Verbindung mit

<sup>1)</sup> Emil Fischer, Ges. Abhandl. (Untersuchungen über Kohlenhydrate und Fermente), Berlin 1909, S. 88 u. a. O.