

2.6-Dijod-1-chinon-4-diazid (XXII).

2.6-Dijod-4-amino-phenol: Die Vorschrift von R. Seifert¹⁴⁾ wurde wie folgt abgeändert: Man löst 10 g Dijod-nitro-phenol in 50 ccm Alkohol unter Kochen am Rückflußkühler und gibt dazu eine Lösung von 16 g Zinnchlorür in 50 ccm konz. Salzsäure. Nach kurzer, stürmischer Reaktion scheidet sich das Chlorhydrat in weißen Nadeln aus, die man mit wenig Salzsäure und Alkohol wäscht. Schmp. 218–220° (Zersetzung und Jod-Abscheidung, von 200° ab Dunkelfärbung). Ausbeute 90%. Sulfat: Nadeln vom Schmp. 192–193° (Zers.).

Diazotierung: 5 g des Amino-phenols werden in 90 ccm Alkohol gelöst und nach Zusatz von 15 ccm 20-proz. Salzsäure unter Eiskühlung mit 1 g Natriumnitrit diazotiert. Es scheiden sich hellbraune, feine Krystalle aus, die man mit Wasser, Alkohol und Äther, worin sie schwer löslich sind, wäscht. Leicht lösen Aceton und Eisessig. Beim Erhitzen verpufft die Verbindung unter Jod-Abgabe; sie gibt keine Kupplungsreaktion.

o.1416 g Sbst.: 9.9 ccm N (19°, 719 mm). — $C_6H_2ON_2J_2$. Ber. N 7.53. Gef. N 7.73.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft möchten wir auch an dieser Stelle unseren aufrichtigsten Dank für die Unterstützung dieser und der voranstehenden Arbeit aussprechen.

**292. Richard Willstätter und Adolf Pfannenstiel:
Zur Kenntnis des Nitro-harnstoffs.**

(Eingegangen am 21. Juni 1926.)

Nitro-harnstoff entsteht nach J. Thiele und A. Lachman¹⁾ bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Harnstoff-Nitrat und wird häufig als Zwischenprodukt der Gewinnung von Semicarbazid dargestellt. Bei einer solchen Gelegenheit beobachteten wir vor 23 Jahren, daß die Eigenschaften des Nitro-harnstoffs in den meisten Beziehungen von der veröffentlichten Beschreibung abweichen. Wir stellten damals unsere Beobachtungen Hrn. Johannes Thiele in Straßburg zur Verfügung, der in Aussicht nahm, die Beschreibung richtig zu stellen. Es ist nicht dazu gekommen, und das Bild des wichtigen Stoffes ist seitdem nicht verbessert worden, obwohl er zu verschiedenen physikalisch-chemischen Messungen und oft für präparative Zwecke gedient hat. Wir entnehmen einige nachstehende Angaben unseren alten Aufzeichnungen.

Nitro-harnstoff soll nach der veröffentlichten Beschreibung²⁾ ein „erst bei hoher Temperatur (auf Platinblech)“ unter Zersetzung schmelzendes Pulver sein und aus Alkohol und Äther beim Verdunsten nur als amorpher Rückstand hinterbleiben. In Chloroform soll er unlöslich sein. Gegen überschüssige Natronlauge wird er als in der Kälte beständig bezeichnet, während sich die Lösung in konz. Schwefelsäure bei Zimmer-Temperatur unter Bildung von sehr viel Stickoxydul und wenig Salpetersäure zersetzen soll.

Wir fanden, daß sich Nitro-harnstoff aus Alkohol, worin er in der Wärme viel leichter als kalt löslich ist, vortrefflich umkrystallisieren läßt

¹⁴⁾ J. pr. [2] 28, 437 [1883].

¹⁾ B. 27, 1520 [1894] und A. 288, 267 [1895]. ²⁾ A. 288, 282 [1895].

(ähnlich wie aus wäßriger Lösung, und zwar aus $7\frac{1}{2}$ Tln. Wasser von 75°), und daß er auch aus Äther, Aceton, besonders aus Eisessig, sogar aus Chloroform, worin er sich allerdings recht schwer löst, sehr gut krystallisiert. Er bildet große Prismen und schmilzt bei 159° unt. Zers. Beim Erhitzen im Reagierrohr verpufft er und gibt Cyansäure-Geruch. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist bei Zimmer-Temperatur stundenlang beständig. Dagegen unterliegt er bei der Einwirkung von Natronlauge leicht der Zersetzung, welche die Formel des Nitramid-harnstoffs verlangt; es tritt bald Gasentwicklung ein, zuerst wird Stickoxydul, sodann beim Erwärmen Ammoniak entbunden.

**293. Richard Willstätter:
Über Sauerstoff-Übertragung in der lebenden Zelle.**

(Eingegangen am 9. Juli 1926.)

Von den Enzymen, die an den Oxydationsvorgängen in den pflanzlichen und tierischen Zellen teilnehmen, sind es die sehr verbreiteten¹⁾ Peroxydasen, über die allein durch eingehende analytische Arbeit Tatsächliches bekannt ist. In einem Mißverhältnis dazu steht die geringe Berücksichtigung, die zur Zeit in den theoretischen Erörterungen über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge in den Lebewesen den Peroxydasen eingeräumt wird. Nach dem Handbuch „Die Fermente und ihre Wirkungen“ von C. Oppenheimer²⁾, das sich durch die gründliche kritische Darstellung der Oxydationstheorien ein Verdienst erwirbt, „liegen bei den Peroxydasen die Verhältnisse am unklarsten; sie sind wohl nur Dehydrasen“; „die Peroxydasen, auf deren Deutung Warburg überhaupt nicht eingeht und die Wieland mit großen Schwierigkeiten und nur vermutungsweise deutet, sind überhaupt noch ein offenes Problem“. Es wird vielfach versucht, alle Oxydationsvorgänge in den pflanzlichen und tierischen Organismen nach einem einzigen Schema zu erklären; aber sie sind zu verschiedenartig, als daß man sie über einen Leisten zwängen könnte.

Um die Funktion der Peroxydasen zu erklären, sind aus dem Inhalt der einzelnen Experimental-arbeiten zwei Befunde hervorzuheben: die Kenntnis vom Eisengehalt der pflanzlichen Peroxydase und von ihrem Verhalten gegen Hydroperoxyd.

Die Peroxydasen übertragen bekanntlich den Sauerstoff von Hydroperoxyd, Äthylhydroperoxyd und ähnlichen Verbindungen auf die verschiedenartigsten Substrate wie z. B. Jodwasserstoff, aromatische Hydroxyl- und Aminverbindungen, Leukoverbindungen von Farbstoffen, Glucose u. a. In einer demnächst im Druck erscheinenden VI. Abhandlung über Peroxydase beschreiben R. Willstätter und H. Weber³⁾ genauer das Verhalten des

¹⁾ Beachtenswert sind in dieser Hinsicht die Untersuchungen von A. Neumann über „das oxydative Prinzip der eosinophilen Granula“, *Bio. Z.* **148**, 524 [1924] und **150**, 256 [1924]; ferner *Folia Haematologica* **32** [1926], zitiert nach C. **1926**, I 3482.

²⁾ Leipzig (G. Thieme) 1925/26; siehe besonders II. Bd., S. 1237 und 1240.

³⁾ „Über Hemmung der Peroxydase durch Hydroperoxyd“, A., im Druck; vergl. auch R. Willstätter und H. Weber, „Zur quantitativen Bestimmung der Peroxydase“, V. Abhandl. über Peroxydase, A., im Druck.