

# CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

102. Jahrg. Nr. 1

S. I—XXVI

---

## Max Bergmann

1886—1944

*Max Bergmann* entstammt einer in Bayern alteingesessenen Familie. Er wurde am 12. Februar 1886 in Fürth in Bayern geboren. Sein Vater war Kohlen Großhändler. In der Familie wuchsen noch weitere 8 Kinder, vier Brüder und vier Schwestern, auf.

Nach Besuch des humanistischen Gymnasiums in Fürth studierte *Max Bergmann* in München zunächst Botanik. Die Erkenntnis der Wichtigkeit von chemischen Vorgängen in der Botanik und damit in der Biochemie führte ihn zum Studium der Chemie, das er von 1907 bis 1911 an der Universität Berlin absolvierte und mit der Promotion zum Dr. phil. abschloß. Seine Doktorarbeit „Wasserstoffpersulfide“ hat er unter Leitung von *Ignaz Bloch* in dem von *Emil Fischer* geführten Institut erarbeitet. Den jungen Doktor nahm *Emil Fischer* als Assistent in sein Privatlaboratorium auf. Dort ist er als Assistent und Mitarbeiter bis zum Tode von *Emil Fischer*, 1919, tätig gewesen. Diese Stellung ermöglichte es, *Bergmann* vom Militär- und Kriegsdienst freizustellen. Eine Reihe gemeinsamer Veröffentlichungen über Aminosäuren, über Acylierung mehrwertiger Alkohole und Zucker, über die Synthese von Glucosiden, über Acylwanderungen, über Gerbstoffe, über Glucal und über Glyceride zeugen von der Vielseitigkeit dieser Arbeiten.

Auf Grund weiterer, selbständiger Arbeiten konnte sich *Bergmann* 1920 an der Universität Berlin für das Fach Chemie habilitieren.

1920 übernahm er eine Stelle als stellvertretender Direktor des neu gegründeten von *Herzog* geleiteten Kaiser-Wilhelm-Instituts für Faserstoffchemie in Berlin-Dahlem. 1921 wurde er Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Lederforschung in Dresden. Neben seiner wissenschaftlichen Arbeit hat er sich dort intensiv und erfolgreich mit ledertechnischen Fragen beschäftigt. Von 1928 bis 1933 war er Präsident der International Society of Leather Chemists.

Bei seinen Arbeiten in Deutschland konnte sich *Bergmann* der Mitarbeit zahlreicher tüchtiger Mitarbeiter erfreuen. Besonders seien genannt *E. Brand*, *P. Dangschat*, *F. Dreyer*, *E. Immendorfer*, *E. Kann*, *H. Köster*, *S. Ludewig*, *W. Leschinsky*, *A. Mickleley*, *F. Radt*, *H. Schotte*, *F. Stather* und vor allem *L. Zervas*.

Nach der „Machtübernahme durch den Nationalsozialismus“ wurde die Stellung von *Bergmann* immer schwieriger. Seine Freunde haben – wie sich nachträglich ja herausstellte glücklicherweise vergebens – versucht, ihn in seiner Stellung zu halten. Noch rechtzeitig hat er aber 1934 zusammen mit seinem Mitarbeiter *L. Zervas* Deutschland verlassen und ist in die Vereinigten Staaten im Rockefeller Institute, New York, mit offenen Armen aufgenommen worden. Zunächst war er Associate Member, seit 1937 Member des chemischen Laboratoriums. Dort hat er mit zahlreichen Mitarbeitern seine Untersuchungen vor allem über Aminosäuren, Peptide, Proteine und Proteinase mit ungewöhnlichem Erfolg fortgesetzt. In den letzten Kriegsjahren hat *Bergmann* auch kriegswichtige Arbeiten, über das chemische Verhalten von Senfgas und verwandten Verbindungen, durchgeführt, die nach seinem Tode veröffentlicht worden sind.

Seine ersten Mitarbeiter waren vor allem *L. Zervas*, *J. F. Fruton* und *W. F. Ross*, später dann *O. K. Behrens*, *G. W. Irving*, *Stanford Moore*, *C. G. Nieman*, *W. H. Stein* und andere, die z. Tl. später angesehene Stellungen in wissenschaftlichen und industriellen Werken übernahmen.

So ist *Bergmann* nicht nur erfolgreich als Wissenschaftler tätig gewesen, sondern hat auch als akademischer Lehrer gewirkt.

*Bergmann* war in seinem persönlichen Leben sehr zurückhaltend. In erster Ehe war er mit Dr. med. *Emmy*, geb. *Grunwald*, verheiratet, die ihm 1915 einen Sohn, Peter, jetzt Professor der theoretischen Physik an der Syracuse University, und 1917 eine Tochter Esther schenkte, in zweiter Ehe mit *Martha*, geb. *Suter*, die ihn bei seiner Emigration nach USA begleitet hat.

*Bergmann* war eine sehr liebenswürdige Persönlichkeit, aufgeschlossen einer fröhlichen, mit Humor gewürzten Unterhaltung, ein guter Kamerad seiner Schüler, seiner Mitarbeiter und seiner Freunde. Er war interessiert an Kunst, Musik und Literatur. Seine Erholung suchte und fand er in den Bergen, in Europa ebenso wie später in Amerika.

Die Erfolge anderer ließ er neidlos gelten. Oft betonte er bei der Diskussion wichtiger und ihn interessierender Probleme, daß es ihm gar nicht darauf ankomme, sie selbst zu lösen, sondern daß sie überhaupt, einerlei von wem, in Angriff genommen und gelöst würden.

*Max Bergmann* starb in New York am 7. November 1944 in seinem 59. Jahr nach monatelanger Krankheit. *Max Bergmann* hat die Arbeitsgebiete seines Lehrers *Emil Fischer*, die Chemie der Fette, der Kohlenhydrate, der Aminosäuren und Peptide, der peptidspaltenden Fermente und der Gerbstoffe, in rastloser Arbeit erfolgreich fortgesetzt und weiter ausgebaut und sich damit einen bleibenden Namen in der Organischen und Biologischen Chemie gesichert.

### Das wissenschaftliche Werk

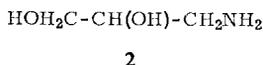
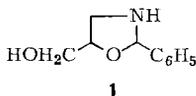
Die Doktor-Dissertation hat *Bergmann* unter Leitung von und zusammen mit Dr. *Ignaz Bloch* im Berliner Chemischen Institut durchgeführt. Er stellte, z. Tl. nach neuen Methoden, Acylderivate von Hydrogendisulfid  $\text{HS}_2\text{H}$  und erstmalig auch von Hydrogentrisulfid  $\text{HS}_3\text{H}$  her:  $\text{Ac}-\text{S}_2-\text{Ac}$  und  $\text{Ac}-\text{S}_3-\text{Ac}$ .

*Emil Fischer* hat *Bergmann* nach dessen Promotion als Privatassistent aufgenommen. Da dieser sich bald als sorgfältig und selbständig arbeitender Chemiker erwies, hat *Emil Fischer* mit ihm eine Anzahl von Arbeiten aus dem Gebiet der Aminosäuren, der Depside und Gerbstoffe, der Kohlenhydrate und zuletzt auch der Fette gemeinsam veröffentlicht. Bei Arbeiten über die Synthese von Depsiden wurde die Wanderung von Acylen partiell acetylierter Phenole entdeckt, die dann auch für die Synthese von Glyceriden und von Zuckern bedeutsam geworden ist. In der schwierigen Zeit des ersten Weltkrieges war *Bergmann* eine besonders wertvolle und ausgezeichnete Hilfe für *Emil Fischer*. Nach dem Tode *Fischers* 1919 hat *Bergmann* noch einige schon weitgehend gediehene Arbeiten *E. Fischers* vollendet und publiziert. Besonders dankenswert war es, daß er die schon seit Jahren laufenden Publikationen „*Emil Fischer, Gesammelte Werke*“ (Verlag Julius Springer Berlin und Wien) durch Herausgabe der letzten Bände zum Abschluß gebracht hat.

#### Glycerinester und Fette

Die ersten ganz selbständigen Arbeiten von *Bergmann* liegen auf dem Gebiet der Synthese von Glycerinestern und Fetten. Er fand eine neue Methode zur Maskierung einzelner Hydroxyle des Glycerins, die es ihm ermöglichte, definierte Glyceride mit einzelnen oder verschiedenen Säureresten herzustellen.

Ausgangsmaterial war ihm das leicht zugängliche 2-Phenyl-5-hydroxymethyl-oxazolidin (**1**), das bei Hydrolyse mit starker Salzsäure unter Abspaltung von Benzaldehyd das 3-Amino-1.2-dihydroxy-propan (**2**) liefert. Dieses geht mit salpetriger Säure in Glycerin über.



Durch Umsetzung von **1** oder von **2** mit einem oder mit zwei gleichen oder nacheinander mit verschiedenen Säurechloriden vor oder nach der Abspaltung des Benzaldehyds konnte *Bergmann* definierte  $\alpha$ -Mono-glyceride,  $\alpha,\beta$ -Diglyceride mit gleichen oder verschiedenen Säureresten und aus diesen Mono- oder Diglyceriden auch symmetrische und unsymmetrische Triglyceride herstellen. Besonders wichtig ist, auch für den Strukturbeweis, daß diese Wege es ermöglichen, die unsymmetrisch substituierten Glyceride in optisch aktive Komponenten zu zerlegen und damit zu den optisch aktiven Glyceriden zu kommen.

Dieser neue und originelle Weg ist ein bleibender Gewinn für die Erforschung der Glyceride und damit vieler physiologischer sehr wichtiger Verbindungen. Ausgezeichnet sind diese Synthesen auch noch durch meist gut kristallisierende Zwischenprodukte und durch sehr erfreuliche Ausbeuten.

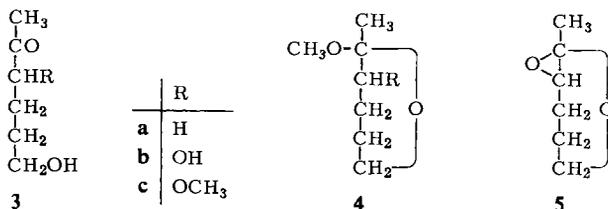
#### Arbeiten über Kohlenhydrate und verwandte Verbindungen

Zum Vergleich mit den Kohlenhydraten, speziell mit der Fructose und ihren glykosidischen Derivaten, hat *Bergmann* sich intensiv mit *einfachen Hydroxy-carbonylverbindungen* beschäftigt. Er fand, daß 6-Hydroxy-hexanon-(2) (**3a**) mit Methanol und Chlorwasserstoff leicht ein glykosid-artiges Methyl-cycloacetal **4a** bildet, das durch wäßrige Säure auffallend leicht wieder hydrolysiert wird.

Die gleichen Beobachtungen machte er an dem 3.6-Dihydroxy-hexanon-(2) (**3b**), das ebenfalls leicht ein Methyl-cycloacetal **4b** liefert.

Bei beiden Alkoholen wurde auch die Ring-Ketten-Tautomerie diskutiert und die leichte Anhydridbildung aus der Ringform abgeleitet.

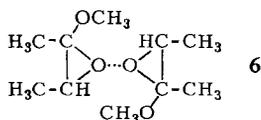
Aus dem bicyclischen Anhydrid **5** konnte er ein Methyl-cycloacetal **4c** isolieren.



Diese und weitere Befunde an den beiden Ketoalkoholen hat *Bergmann* für die Strukturaufklärung der einfachen Hexosen, speziell der Fructose und ihrer Derivate, herangezogen, von denen sie sich nur durch das Fehlen von 4 bzw. 3 Hydroxylen unterscheiden.

Im Anschluß daran wurden in ähnlicher Weise und mit dem gleichen Ziel, für die Chemie der Kohlenhydrate an vereinfachten Modellen Anhaltspunkte und Hinweise zu finden, auch Acetol, Acetoin, Benzoyl-carbinol, Benzoin und Cyclohexanol-(2)-on-(1) untersucht. Auch Glykolaldehyde, Aldole und Salicylaldehyd wurden herangezogen. Als Methylierungsmittel wurde mehrfach mit Erfolg Orthoameisensäure-methylester verwandt.

Auch an diesen einfachen Hydroxy-carbonylverbindungen konnte *Bergmann* zeigen, daß sie die Ring-Ketten-Tautomerie in ihren Reaktionen erkennen lassen, daß sie dementsprechend Cycloacetale bilden, die aber in Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur das doppelte Molekulargewicht aufweisen und dementsprechend z. Tl. von Dioxan, bei den Aldolen wohl von einem zwei Sauerstoff enthaltenden Achtring, abzuleiten sind. Da aber *Bergmann* fand, daß die meisten dieser bimolekularen Cycloacetale sich beim Erhitzen in monomolekulare Verbindungen (Dampfdichte-Bestimmungen) zerlegen lassen, schlug er auch andere Formeln vor, z. B. beim Acetoin-Derivat die Bindung im Bis-Molekül als eine „Funktion des Brückensauerstoffs“ (**6**).



Diese Formulierung hängt bei *Bergmann* eng zusammen mit der auch von ihm einige Zeit lang unterstützten, zuletzt aber wieder aufgegebenen Vorstellung, daß „hochmolekulare“ Substanzen, Polysaccharide (und Polypeptide) aus kleinen Einheiten durch „Aggregation“ aufgebaut seien. Er glaubte im Verhalten der bimolekularen Cycloacetale einfacher Hydroxy-carbonylverbindungen eine Stütze für diese Auffassung zu finden.

Für die Fragen der Bildung der Struktur und des Verhaltens von Glykosiden, vor allem auch ihrer Hydrolyse durch wäßrige Säuren, haben diese Ergebnisse an einfacheren Modellen wertvolle Beiträge geliefert.



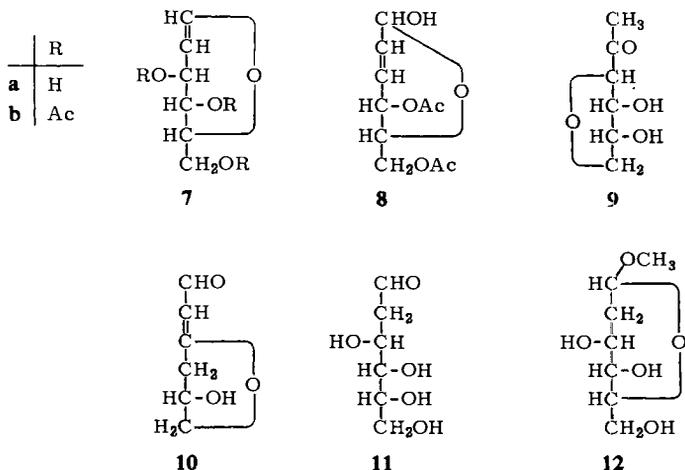
*Max Bergmann*

Vom 3,6-Dihydroxy-hexanon-(2) (**3b**) konnte *Bergmann* auch ein bimolekulares Anhydrid gewinnen, das er als Anhydrid eines nicht reduzierenden Disaccharids auffaßte.

Interessant ist auch der Befund, daß sich aus den Cycloacetalen (Lactoliden) der 1-Hydroxy-2-carbonylverbindungen schön kristallisierte Additionsverbindungen mit Jod und Jodkalium herstellen lassen, die mit der Jod-Jodkalium-Reaktion der Stärke Ähnlichkeit zeigen.

Diese Arbeiten über einfache Hydroxy-carbonylverbindungen stehen in nahem Zusammenhang mit den Arbeiten über das *Glucal*. Beide Arbeitsreihen hat *Bergmann* unter dem gemeinsamen Titel: „Über die ungesättigten Reaktionsprodukte der Zucker und ihre Umwandlungen“ zusammengefaßt. In einer nach dem Tode von *Emil Fischer* veröffentlichten Arbeit war für das Triacetylglucal eine Formel aufgestellt worden, die allerdings noch den damals bevorzugten Furanring enthielt. *Bergmann* hat auch schon 1922 darauf aufmerksam gemacht, daß der Pyranring durchaus in Frage kommen kann, zumal auch die glykosid-artigen Derivate von 1-Hydroxy-5-carbonylverbindungen, die ja nur einen Pyranring enthalten können, Färbungen bei der Fichtenspanreaktion zeigen. Endgültig hat *Bergmann* 1929 die Formel des Triacetyl-glucals (**7b**) und damit des Glucals (**7a**) bewiesen.

Die Cellobiose war als 4-Glucosyl-glucose, die Gentiobiose als 6-Glucosyl-glucose sichergestellt. Aus beiden Disacchariden kann ganz analog der Glucose das Cellobial und das Gentiobial hergestellt werden, und diese beiden Verbindungen geben, z. B. bei der Fermentspaltung, Glucal. *Bergmann* hat auch noch aus anderen Mono- und Disacchariden die dem Glucal entsprechenden ungesättigten Verbindungen hergestellt und ihre Umwandlungsprodukte untersucht, so vor allem das Lactal und das Maltal.



Gründlich hat *Bergmann* die vielseitigen Umwandlungen des Glucals untersucht. Das Triacetyl-glucal geht beim Kochen mit Wasser in das Diacetyl-ψ-glucal (-pseudo-glucal) (**8**) über, das bei der Verseifung mit Ba(OH)<sub>2</sub> unter weiterer Umwandlung zwei Produkte liefert, das Isoglucal (**9**) und das Protoglucal (**10**).

Die Formeln dieser Substanzen hat *Bergmann*, nach manchen Schwierigkeiten und Umwegen, recht sorgfältig und weitgehend gesichert, zumal auch von Disacchariden entsprechende Verbindungen hergestellt wurden.

Eine besonders wichtige Reaktion des Glucals ist die Anlagerung von Wasser unter Bildung von 2-Desoxy-glucose (-mannose) und den entsprechenden 2-Desoxy-Derivaten anderer Zucker aus ihren Glykalen.

Von dieser 2-Desoxy-glucose (-mannose) (11) (und von anderen 2-Desoxy-zuckern) hat *Bergmann* neben anderen Derivaten auch die den Glykosiden entsprechenden Methyl-lactolide (12) hergestellt, die sich nach seinen Befunden unerwarteterweise als besonders leicht durch Säuren hydrolysierbar erwiesen.

Eine weitere sehr wichtige Reaktion der Glykale (ihrer Acetylverbindungen) ist die Umsetzung mit Benzopersäure, d. h. Anlagerung von Sauerstoff zu einem Epoxid und dessen Hydrolyse zu einer Aldose. Dabei kann sowohl die ursprüngliche Aldose als auch der epimere Zucker entstehen, im Falle des Glucals also Glucose und Mannose. Damit sind manche sonst schwer herstellbare Zucker zugänglich geworden.

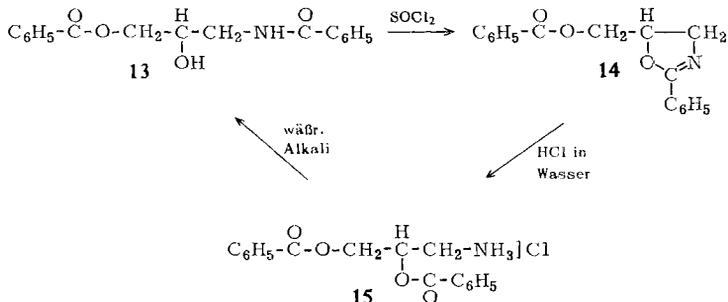
Eine beträchtliche Anzahl von Arbeiten hat *Bergmann* der Frage nach dem Bau der Polysaccharide gewidmet. Röntgen-Diagramme der Cellulose hatten den kristallinen Aufbau dieses Polysaccharids aus einem definierten „Elementarkörper“ nachgewiesen. Dieser Elementarkörper war von einer Reihe von Chemikern damals mit dem „Molekül“ im klassischen strukturchemischen Sinne verwechselt worden. *Bergmann* hat lange Zeit versucht, durch Molekulargewichtsbestimmungen — Gefrierpunkts-erniedrigung oder Siedepunktserhöhung in geeigneten Lösungsmitteln — an Polysacchariden, ihren Derivaten und Abbauprodukten die Ansicht zu stützen, daß die Polysaccharide, Cellulose, Stärke, Lichenin, durch Assoziation kleiner Moleküle, von „Individualgruppen“, zustandekämen. Er hat aber seine Arbeiten nie als einen letzten sicheren Beweis für diese Anschauung angesehen und sich dann doch selbst 1929 davon überzeugt, daß Polysaccharide auch im klassischen strukturchemischen Sinne aus großen Molekülen — langen Ketten — aufgebaut sind. Die Jodtitration von Abbauprodukten der Cellulose (und anderer aus Aldosen aufgebauter Polysaccharide) ermöglicht die Bestimmung der bei dem Abbau entstandenen Aldehyd-Endgruppen und damit der Durchschnittsmolekülgröße.

Die Acetolyse von Chitin führte *Bergmann* zur Isolierung der Chitobiose, als Octaacetat. Er bewies deren Struktur, setzte sie folgerichtig mit der Cellobiose in Beziehung und erkannte so das Chitin selbst als eine Kette von 1.4-verknüpften *N*-Acetylglucosamin-Bausteinen. Der Abbau von Zuckersäurediamid mit Bromlauge ergab den Dialdehyd der (–)-Weinsäure und damit den von *E. Fischer* vorausgesagten Zusammenhang zwischen Glucose und dieser Weinsäure, Abbau der Glucosaminsäure neuartige ungesättigte Lactone. Aus dem Glucosamin und dem Lävoglucosan konnten neue Acylderivate hergestellt werden. Gegen den seinerzeit vorgeschlagenen Äthylenoxidring im Fructoseteil des Rohrzuckers hat *Bergmann* als erster Bedenken erhoben. Vorsichtige Oxydation von Glucosiden führte zu den entsprechenden Glucuroniden und zur Glucuronsäure.

So hat die Chemie der Kohlenhydrate *Bergmann* viele wertvolle Bereicherungen zu verdanken.

### Aminoalkohole und Hydroxyaminosäuren

An einem Aminoalkohol, dem Aminopropylenglykol  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ , als Modell für Amino-hydroxysäuren wie Serin, Hydroxyglutaminsäure und Hydroxyprolin konnte *Bergmann* eine eigentümliche Acylwanderung feststellen:

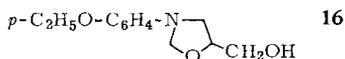


Dibenzoyl-aminopropylenglykol **13** geht mit Säuren oder  $\text{SOCl}_2$  unter Ausschluß von Wasser in das Oxazolinderivat **14** über, das von wäßrigen Säuren unter Wanderung des Benzoyls von N nach O in das Hydrochlorid des Di-O-benzoyl-propylenglykols (**15**) umgewandelt wird. Wäßriges Alkali liefert die N-Benzoyl-Verbindung **13** zurück.

Ganz entsprechende Benzoyl-Wanderungen von N nach O und zurück konnten auch bei der  $\gamma$ -Amino- $\beta$ -hydroxy-buttersäure und beim Serin festgestellt werden.

### Arbeiten über Aminosäuren, Peptide, Proteine und verwandte Verbindungen

Im Zusammenhang mit den Arbeiten über die Synthese partiell acylierter Glyceride und als Modellversuche für Hydroxyaminosäuren hat *Bergmann* in einigen Arbeiten Umsetzungen von *Hydroxyaminen* mit Aldehyden und mit Säurehalogeniden untersucht. Z. B. ergab die Kondensation von Formaldehyd mit N-[p-Äthoxy-phenyl]-l-amino-2,3-dihydroxy-propan das Oxazolidin **16**:



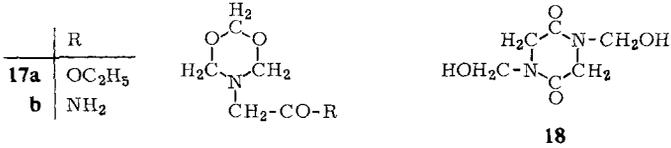
Durch Kondensation mit Benzaldehyd können primäre (aromatische) Amino-Gruppen vorübergehend maskiert werden, um am Hydroxyl Acylierungen vorzunehmen. Die Bedingungen der Acylwanderung von O nach N und umgekehrt wurden untersucht. Die Arbeiten wurden auch auf Serin und Tyrosin ausgedehnt.

Außer neuen *Synthesen von Aminosäuren*, des Kreatinins, der Kreatininsäure, des Arginins und des Methylguanidins, hat *Bergmann* auch die Synthese der  $\gamma$ -Amino- $\beta$ -hydroxy-buttersäure und des Isoglutamins,  $\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$ , beschrieben.

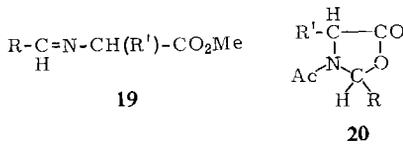
Aus DL-Glutaminsäure und DL-Phenylalanin konnten die D-Formen durch enzymatische Spaltung und durch enzymatische Synthese von Derivaten gewonnen werden.

Eine Reihe von Arbeiten sind den Reaktionen von *Aminosäuren mit Aldehyden* gewidmet:

Aus Glycinerester und Formaldehyd konnte *Bergmann* einen Triformaldehyd-Glycinerester (**17a**) und daraus das Amid (**17b**) isolieren. Eine analoge Triformaldehyd-Verbindung entsteht aus dem Serinerester, dem Äthylamin und dem Allylamin. Mit Diketopiperazin und Formaldehyd bildet sich eine Dimethylolverbindung (**18**).



Salze (des Calciums, des Bariums und vor allem des Brucins) von Aminosäuren (Glycin, Phenylalanin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, auch Glycylglycin) ließen sich sogar in wäßriger Lösung mit einer Reihe von Aldehyden (Benzaldehyd, Salicylaldehyd, *p*-Nitro-benzaldehyd, Furfurol und Chloral) recht glatt in wasserschwerlösliche Verbindungen des Typs **19** überführen. Aus ihnen konnten Acetyl- und Benzoyl-Verbindungen gewonnen werden, für die in erster Linie die Formulierung **20** vorgeschlagen wird.



Mittels der wasserschwerlöslichen Salze dieser *N*-Yliden-aminosäuren hat *Bergmann* sehr sorgfältig eine schon weitgehend quantitative Bestimmung der Aminosäuren in Protein-Hydrolysaten ausgearbeitet. Später hat er die analytische Bestimmung, auch in Protein-Hydrolysaten, durch Fällung der Aminosäuren mit Komplexsalzen, vor allem des Chroms, und mit aromatischen Sulfonsäuren durchgeführt. Für die damalige Zeit war dies von erheblicher Bedeutung. Aus der Zahl der Aminosäuren hat er die Molekulargewichte von Rinderfibroin (66500), von Rinderglobulin (66500) und von Seidenfibroin (mindestens 217700) errechnet.

In zahlreichen Arbeiten hat *Bergmann* die *Umwandlung von Aminosäuren, Peptiden und peptidähnlichen Substanzen* untersucht.

Für die *N*-Acetyl-aminosäuren fand er eine neue sehr glatte Darstellung durch Einwirkung von Keten auf Aminosäuren. Es gelang ihm, ausgehend von Acyl-aminosäuren, eine Desaminierung über eine Reihe von Zwischenprodukten.

Die am  $\text{>NH}$  einer Peptidbindung acylierten Peptide werden an dieser Peptidbindung auffallend leicht hydrolysiert.

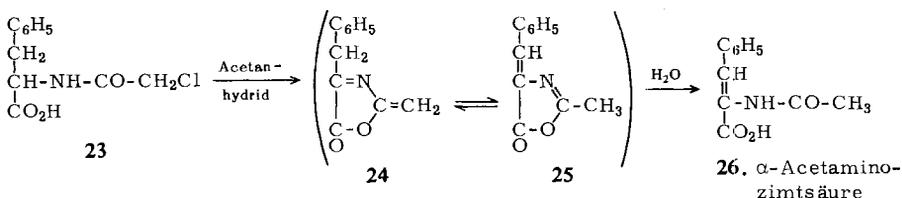
Aus *N*-Acyloxy-aminosäuren lassen sich leicht Anhydride vom Typ **21** gewinnen.



Serin konnte in Brenztraubensäure und Alanin übergeführt werden. Neue Dioxopiperazine des Typs **22** wurden hergestellt. Arginin wurde in Ornithin umgewandelt.

*N*-Acyl-aminosäuren konnten über eine Reihe von Zwischenprodukten (Anhydriden) in Dehydro-aminosäuren übergeführt werden.

Am Beispiel des DL-Phenylalanins sei dies erläutert:



Die auffallend leichte Racemisierbarkeit von *N*-Acyl-aminosäuren konnte aufgeklärt werden.

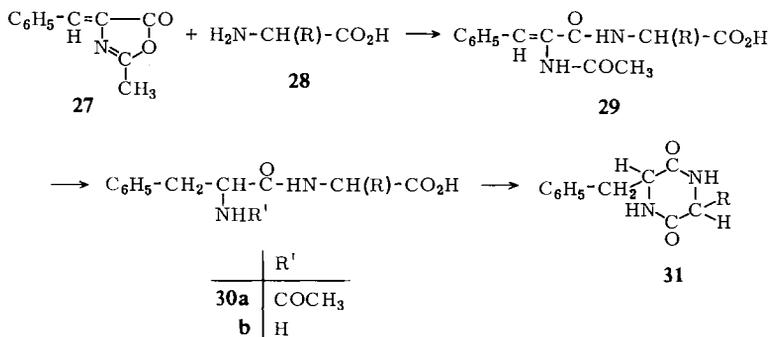
Synthetisch konnten *N*-Glycyl- und *N*-D-Alanyl-D-glucosamin, zwei Glucopeptide, gewonnen werden.

In diesen Arbeiten betont *Bergmann* mit Recht die nahe Beziehung zur Proteinchemie und Proteinbiochemie, zumal viele der von ihm aufgefundenen Reaktionen unter milden Bedingungen vor sich gehen.

Wie bei den Kohlenhydraten so wurde auch bei den Polypeptiden und Proteinen eine Zeitlang die Ansicht vertreten, daß ihr „hochmolekularer“ Zustand nicht als Folge sehr großer, durch normale Peptidbindung verknüpfter Ketten von Aminosäuren zu erklären sei. Eine irrtümliche Auslegung der Röntgen-Spektral-Analyse, Isolierung von Diketopiperazinen beim Abbau von Proteinen und „Molekularbestimmungen“ von Proteinen, Polypeptiden und Diketopiperazinen in Phenolösung führte zu der Ansicht, daß der scheinbar „hochmolekulare“ Zustand der Proteine durch eine „übermolekulare“ Verknüpfung kleiner Bausteine zu erklären sei. *Bergmann* hat sich einige Zeit lang auch dieser Ansicht angeschlossen und glaubte sie durch experimentelle Befunde, vor allem an 3-Methylen-diketopiperazinen, stützen zu können. Er mußte diese Anschauung jedoch aufgeben und ist zu der schon von *E. Fischer* aufgestellten und durch die Synthese von Polypeptiden mit bis zu 18 Aminosäuren schon weitgehend bewiesenen Anschauung zurückgekehrt.

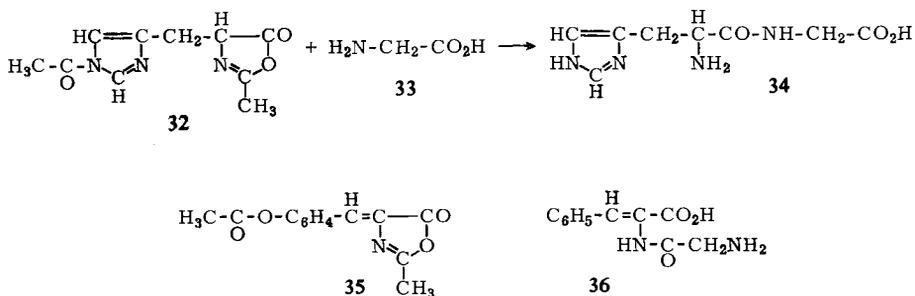
### Peptid-Synthesen

Zunächst fand *Bergmann* eine neue Synthese von Dipeptiden, die sich auch auf weniger einfache Aminosäuren übertragen ließ. Das Anhydrid **27** (Azlacton) der  $\alpha$ -Acetaminozimtsäure reagiert mit Aminosäuren **28** in alkalischer Lösung zur Acetaminocinnamoyl-aminosäure **29**, die durch Hydrierung das *N*-Acetyl-dipeptid **30a** liefert. Durch vorsichtige Behandlung mit Säure läßt sich die Acetylgruppe abspalten und aus dem Dipeptid **30b** sodann das innere Anhydrid **31** gewinnen:



So gelang es, Dipeptide des Phenylalanins mit D-Glutaminsäure, Arginin und Ornithin herzustellen.

Analog konnte aus dem Anhydrid **32** des Acetylhistidins mit Glycin das Histidylglycin (**34**) hergestellt werden, ebenso aus dem Azlacton **35** der  $\alpha$ -Acetamino-*p*-acetoxy-zimtsäure mit Arginin das Tyrosyl-arginin und sein Anhydrid.

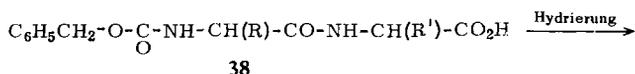
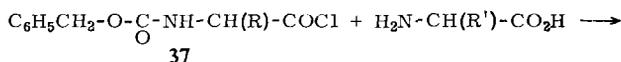


Auch ungesättigte (dehydrierte) Peptide vom Typ **36** des Glycyl-dehydrophenylalanins konnten hergestellt werden.

Auch diese von *Bergmann* aufgefundene Methode zur Synthese von Peptiden war für die damalige Zeit ein Fortschritt, hat aber ebenfalls nur beschränkte Bedeutung.

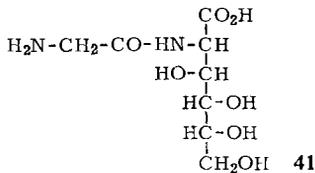
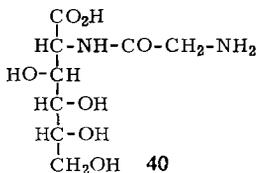
Eine ganz allgemein anwendbare Methode ist *Bergmann* in Zusammenarbeit mit *L. Zervas* zu danken. Zur Maskierung der  $\text{NH}_2$ -Gruppe einer Aminosäure haben sie 1932 erstmalig das Chlorid des Kohlensäure-benzylesters angewandt. Aus *N*-Benzyl-oxycarbonyl-aminosäuren läßt sich leicht das Säurechlorid **37** herstellen und anschließend mit einer weiteren Aminosäure zum *N*-Benzyl-oxycarbonyl-peptid **38** kondensieren. Der gegenüber den bisherigen Methoden bestehende große Vorteil ist, daß die Benzyl-oxycarbonyl-Schutzgruppe im neutralen Medium ohne Gefährdung der entstandenen Peptidbindung durch Hydrierung abgespalten werden kann.

Damit war eine ganz allgemeine anwendbare Synthese für Peptide, Dipeptide und auch Oligopeptide aufgefunden worden, die auch heute noch ihre große Bedeutung besitzt. Zahlreiche Di- und Oligopeptide sind nach ihr von *Bergmann* und *Zervas* erstmalig hergestellt worden.



Die Methode wurde auch auf die Synthese von Glycyl-D-glucosaminsäure (40) und von Glycyl-D-epiglucoaminsäure (41) angewandt.

Nur die letztere wird durch „Dipeptidase“ aus Darmschleimhaut oder Hefe gespalten, weil sie am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom die den natürlichen L-Aminosäuren entsprechende L-Konfiguration hat. Damit ist auch die D-Konfiguration der D-Glucosaminsäure und des Glucosamins selbst erwiesen.



### Untersuchungen über peptidspaltende Fermente

Die beiden Methoden *Bergmanns*, ausgehend von Dehydro-anhydriden der Aminosäuren und vor allem von *N*-Benzyloxycarbonyl-aminosäurechloriden hat *Bergmann* jahrelang ausgenutzt, um zahlreiche Oligopeptide bekannter Konstitution und Konfiguration – und ihre einfachen Derivate (*N*-Acyl-Verbindungen, Amide und Ester) – herzustellen und diese auf ihre Spaltbarkeit durch Peptidasen und Proteinasen, in Amerika vor allem zusammen mit *S. Fruton*, zu untersuchen. Er hat dabei sehr wichtige Zusammenhänge zwischen der Spezifität der einzelnen Fermente und der Struktur sowie Konfiguration der Substrate festgestellt und damit einen wesentlichen Beitrag zur Kenntnis dieser Fermente geliefert.

Auf Grund früherer Versuche unterschied man bei Beginn dieser Arbeiten Polypeptidasen = Proteinasen und Peptidasen. Die Polypeptidasen sollten nur auf hochmolekulare, „natürliche“ Proteine wirksam sein, die Peptidasen auf niedrigmolekulare Di- und Oligopeptide. *Bergmann* konnte in zahlreichen Fällen nachweisen, daß „Proteinase“ auch niedrigmolekulare Peptide spalten: Die folgende Tabelle (aus einer Zusammenfassung von *Bergmann* des Jahres 1941) gibt eine Übersicht über die wichtigsten dieser Befunde.

Für diese Fermente ist also das Molekulargewicht der Substrate nicht entscheidend.

Table 1  
Synthetic Substrates for Proteinases

Enzyme	Substrate	Remarks
Pepsin	Glycyl- <i>l</i> -glutamyl- <i>l</i> -tyrosine Carbobenzoxy- <i>l</i> -glutamyl- <i>l</i> -tyrosine	
Trypsin	Benzoylglycyl- <i>l</i> -lysine:amide Benzoyl- <i>l</i> -arginine:amide	
Chymotrypsin	Benzoyl- <i>l</i> -tyrosyl:glycineamide	
Cathepsin (Beef Spleen)	Carbobenzoxy- <i>l</i> -glutamyl- <i>l</i> -tyrosine Benzoyl- <i>l</i> -arginine:amide Carbobenzoxy- <i>l</i> -leucylglycyl:glycine	} Presence of activator (cysteine, HCN, etc.) required for hydrolysis
Papain	Benzoylglycine:amide Benzoyl- <i>l</i> -arginine:amide	
Bromelin	Carbobenzoxyglycyl- <i>l</i> -glutamylglycineamide	
Ficin	Benzoyl- <i>l</i> -arginine:amide	

Für die Spaltbarkeit eines Peptids durch ein bestimmtes Ferment ist die Natur der spaltbaren Peptidbindung *und* ihre Nachbarschaft maßgebend. Kristallisiertes Schweine-Pepsin spaltet z. B. nur dann eine Peptidbindung normal rasch, wenn zwei Carboxylgruppen vorhanden sind. Maskierung einer dieser Carboxylgruppen (als Amid) setzt die Spaltbarkeit herab (Tab. 2).

Table 2  
Behavior of Synthetic Substrates toward Crystalline Swine Pepsin

Substrate	Hydrolysis, per cent	
	24 hrs.	48 hrs.
Carbobenzoxy- <i>l</i> -glutamyl- <i>l</i> -tyrosine	53	..
<i>l</i> -Glutamyl- <i>l</i> -tyrosine	..	3
Glycyl- <i>l</i> -glutamyl- <i>l</i> -tyrosine	32	..
Carbobenzoxyglycyl- <i>l</i> -glutamyl- <i>l</i> -tyrosine	48	..
Carbobenzoxy- <i>l</i> -glutamyl- <i>l</i> -tyrosylglycine	39	..
Carbobenzoxy- <i>l</i> -glutamyl- <i>l</i> -tyrosineamide	..	15
Carbobenzoxy- <i>l</i> -glutamyl- <i>l</i> -tyrosineamide	..	3
Carbobenzoxy- <i>l</i> -glutamyl- <i>l</i> -phenylalanine	26	..
Carbobenzoxy- <i>l</i> -glutamyl- <i>d</i> -phenylalanine	..	2
Carbobenzoxy- <i>d</i> -glutamyl- <i>l</i> -tyrosine	..	0
Carbobenzoxy- <i>l</i> -glutamyl- <i>l</i> -diiodotyrosine	..	-1

pH 4.0; enzyme concentration, 1.4 mg. of protein N per cc.

Chymotrypsin spaltet Peptidbindungen, an denen Tyrosin beteiligt ist. Kristallines Rinder-Trypsin hydrolysiert Peptide, die endständig Lysin oder Arginin mit freier Carboxylgruppe enthalten. Freie Aminogruppen in der Nähe der spaltbaren

Peptidbindung oder freie Carboxylgruppen können die Spaltbarkeit verhindern. Über die Spaltbarkeit von Peptiden durch HCN-aktiviertes Papain gibt die Tabelle 3 eine Übersicht.

Table 3  
Synthetic Substrates for HCN-Papain

Substrate	Time, hrs.	Hydrolysis, per cent
Benzoylglycine:amide	4	59
Benzoyl- <i>L</i> -isoglutamine	2.5	64
Benzoyl- <i>L</i> -arginine:amide	2	76
Benzoylglycyl- <i>L</i> -leucylglycine	4	90
Benzoyl- <i>L</i> -lysine:amide	4.5	55
Benzoyl- <i>L</i> -tyrosylglycine:amide	3	67
Glycylglycyl- <i>L</i> -leucylglycine	24	21
<i>L</i> -Leucine:amide	24	40
Benzoylglycyl- <i>L</i> -histidineamide	24	75

pH 5.0 (citrate buffer).

Enzyme concentration, 0.1 mg. of protein N per cc.

Die Wirksamkeit der Fermente ist im wesentlichen gebunden an die „natürlichen“ *L*-Aminosäuren und Glycin.

Auch die Peptidbindungen spaltenden Fermente sind Katalysatoren der ohne sie sehr langsam verlaufenden Hydrolyse, die zuletzt zu einem Gleichgewicht führt. Daraus folgt, daß auch eine Synthese von Peptiden aus Aminosäuren eintritt, wenn auch das Gleichgewicht in wäßriger Lösung sehr weit auf Seite der Hydrolyse liegt. *Bergmann* konnte z. B. nachweisen, daß Hippursäure mit Anilin durch Papain zu Hippuryl-anilid (in Wasser sehr wenig löslich) kondensiert wird. Es ist daher bei Fermenthydrolysen von Peptiden auch mit einer Synthese zu rechnen. Die bei partiellen Hydrolysen aufgefundenen Spaltstücke müssen nicht nur aus dem ursprünglichen Peptid — Protein — stammen, sondern können auch durch Synthese entstanden sein. Ja, die Synthese von zunächst nicht spaltbaren Dipeptiden zu Oligopeptiden kann an diesen dann eine Spaltbarkeit durch das zur „Synthese“ angewandte Ferment herbeiführen.

Auf die Sonderstellung der Arginin- und der Prolin- Peptidbindungen hat *Bergmann* in zahlreichen Versuchen hingewiesen.

Bei seinen Arbeiten hat er auch einige neue Fermente aufgefunden und durch ihre Spezifität charakterisiert.

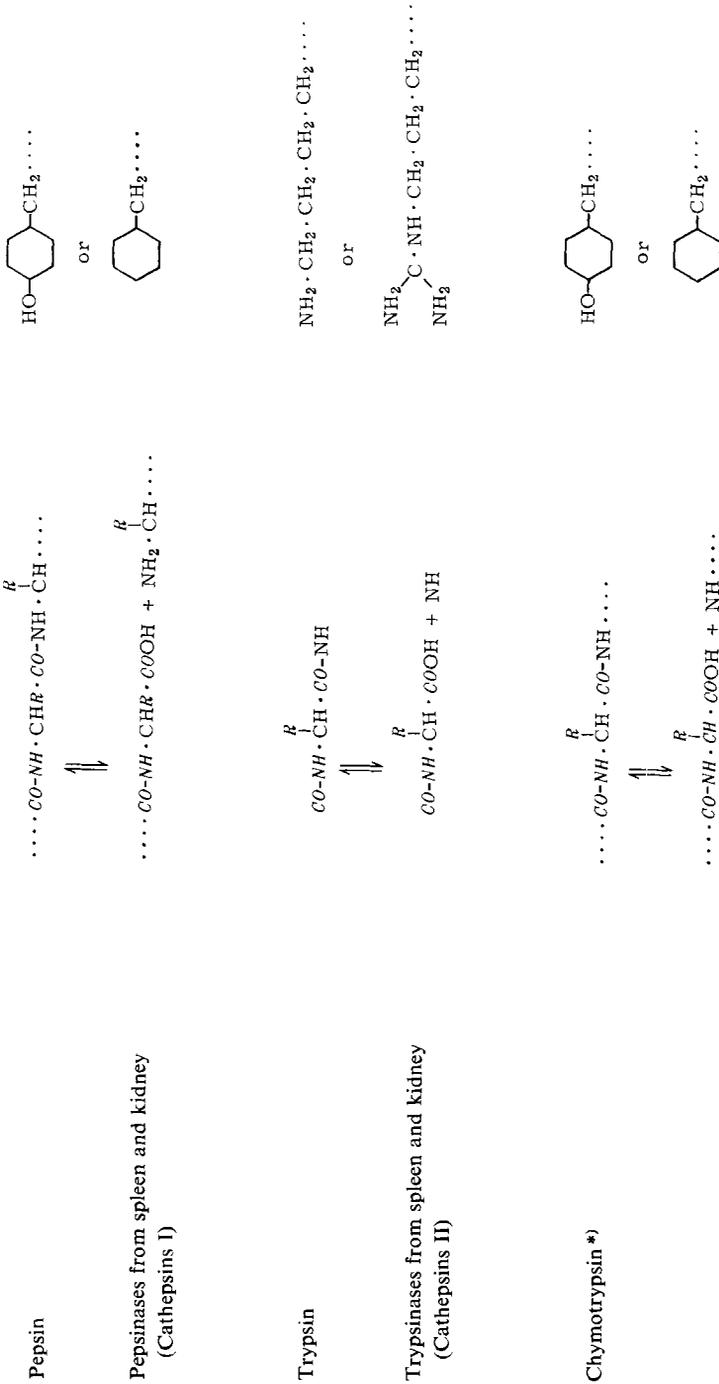
Über die Aktivierung von Proteinasen, insbesondere die Aktivierung von Papain durch HCN, hat er eine Reihe von aufklärenden Versuchen an definierten Peptiden durchgeführt.

Auf Grund dieser und weiterer analoger Befunde hat *Bergmann* — in einer zusammenfassenden Veröffentlichung des Jahres 1942 — eine neue Einteilung der proteolytischen Fermente vorgeschlagen.

Table 4  
Tentative Classification of Proteolytic Enzymes by their Specificity

Enzyme	Requisite groups in backbone of substrate and mechanism of catalyzed reaction	Requisite groups in side chain of substrate $R =$
(1)	Peptidases (Exopeptidases)	(3)
Leucine-aminopeptidase from intestinal mucosa Aminopeptidases from spleen and kidney (Cathepsins III) Other aminopeptidases	$NH_2 \cdot \overset{R}{\underset{ }{CH}} \cdot CO-NH \dots$ $\rightleftharpoons$ $NH_2 \cdot \overset{R}{\underset{ }{CH}} \cdot COOH + NH_2$ Ditto	$  \begin{array}{c}  H_3C \\    \\  CH \cdot CH_2 \dots \\    \\  H_3C  \end{array}  $
	$\dots CO \text{---} NH \cdot \overset{R}{\underset{ }{CH}} \cdot COOH$ $\rightleftharpoons$ $\dots COOH + NH_2 \cdot \overset{R}{\underset{ }{CH}} \cdot COOH$ Ditto	$  \begin{array}{c}  \text{HO} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} CH_2 \dots \\  \text{or} \\  \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} CH_2 \dots  \end{array}  $

Table 5  
Proteinases (Endopeptidases)



\* Recent observations seem to indicate the presence in chymotrypsin of several enzymatic specificities (J. S. Fruton and M. Bergmann, unpublished data). The above description, therefore, covers only one of these specificities.

Die bis dahin übliche Einteilung in Proteinasen, die *nur* hochmolekulare Proteine spalten, und Peptidasen, vor allem Dipeptidasen, die nur in niedrigmolekularen Peptiden die endständige Aminosäure abspalten, mußte verlassen werden. *Bergmann* unterscheidet „Endopeptidasen“, die *auch* innerhalb einer Peptidkette Hydrolysen katalysieren, und „Exopeptidasen“, die endständige Aminosäure einer Peptidkette abspalten, selbst noch zu unterteilen in Aminopeptidasen und Carboxypeptidasen.

Die Wirksamkeit der Endopeptidasen ist an Peptidbindungen bestimmter Aminosäuren und ihre nähere Umgebung geknüpft. Wesentlich entscheidend für die Wirksamkeit eines bestimmten Ferments sind vor allem die „Seitengruppen“ der im Peptid vorhandenen Aminosäuren.

Die Tabellen 4 und 5 geben über diese von *Bergmann* aufgestellte Klassifikation Aufschluß.

Wenn auch in der Folgezeit vieles noch ergänzt und verändert werden mußte, so sind doch diese zahlreichen Versuche für die Kenntnis der Peptidbindungen spaltenden Enzyme eine bleibende Grundlage.

#### **Leder-technische Arbeiten**

Von 1921–1934 war *Bergmann* Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Lederforschung in Dresden. Wenn auch in dieser Zeit *Bergmanns* Hauptinteresse auf seine rein wissenschaftlichen Untersuchungen gerichtet blieb, so hat er doch seine Aufgabe, die Lederforschung und damit die Lederindustrie zu fördern, sehr ernst genommen. Andererseits hat gerade auch die intensive Beschäftigung mit dem Protein „Haut“ ihn zur Bearbeitung von Aminosäuren, Peptiden und Proteinen geführt und diese Arbeiten befruchtet. Etwa 70 Veröffentlichungen, zusammen mit zahlreichen Mitarbeitern seines Instituts, sind technischen Fragen von Haut und Leder gewidmet.

Die Einwirkung von Neutralsalzen, von Alkalien und von Soda auf Haut und Leder, die Einwirkung von Fermenten, die Rohhautkonservierung, die Durchlässigkeit von Haut und Leder für Gase und andere Stoffe, die analytische Bestimmung und Charakterisierung von Gerbstoffen und Gerbstoffbrühen hat er in einer Reihe von Arbeiten untersucht. Besonders wichtig und für die Lederindustrie wertvoll waren seine Untersuchungen über Haut- und Lederschäden, die Salzflecken, Stockflecken und Salzstippen. Diese Arbeiten haben ihn bis in die Bakteriologie geführt. Er konnte feststellen, daß manche derartige Schäden auf bakterielle und andere Hautkrankheiten zurückzuführen sind. So hat er entsprechend den Aufgaben seines Instituts der Lederindustrie wertvolle Hinweise und Anregungen gegeben und diese nicht nur für Deutschland sondern auch darüber hinaus durch seine Veröffentlichungen bei internationalen Zusammenkünften zugänglich gemacht.

29 Patente, vorwiegend aus dem Gebiet der Leder-Herstellung und -Bearbeitung, tragen den Namen von *Max Bergmann*.

*Burckhardt Helferich*

## Arbeiten von Max Bergmann\*)

### mit Ignaz Bloch

- 1920 1. Wasserstoffpersulfide (Dissertat.), B. 53, 961.  
 2. Chemische Natur von  $\text{SCl}_2$ , B. 53, 977.  
 3. Benzoylchlorid und  $\text{K}_2\text{S}$ , B. 53, 979.

### mit Emil Fischer

- 1913 4. Methylderivate der  $\delta$ -Aminovaleriansäure und des *d,l*-Ornithins, A. 398, 96.  
 1916 5. Teilweise Acylierung der mehrwertigen Alkohole und Zucker, B. 49, 289.  
 6. Galloylderivate des Traubenzuckers und Vergleich mit der Chebulinsäure, S.-B. preuß. Akad. Wiss. 570.  
 1917 7. Synthese von Glucosiden mittels Acetobromglucose und Chinolin, Derivate von Menthol und Resorcin, B. 50, 711.  
 8. Derivate des Mandelnitrilglucosids. Sambunigrin, B. 50, 1047.  
 1918 9. Synthese von Digallussäure und Wanderung von Acyl bei der teilweisen Verseifung acylierter Phenolcarbonsäuren, B. 51, 45.  
 10. Galloylderivate des Traubenzuckers; Vergleich mit Chebulinsäure, B. 51, 298.  
 11. Tannin und die Synthese ähnlicher Stoffe, B. 51, 1760.  
 12.  $\beta$ -Glucosidogallussäure, B. 51, 1804.  
 1920 13. Glucal. Umwandlung in neue Stoffe aus der Gruppe des Traubenzuckers, B. 53, 509.  
 14. Synthese von Monoglyceriden, B. 53, 1589.  
 15. Acetobromrhamnose und Synthese von Rhamnosiden, B. 53, 2362.

### zum großen Teil zusammen mit zahlreichen Mitarbeitern

#### *Glyceride*

- 1921 16. Synthese von  $\alpha,\beta$ -Diglyceriden und asymmetrischen Triglyceriden, B. 54, 936.  
 17. Über das 2-Phenyl-5-chlormethyl-oxazolidin, B. 54, 1645.  
 1922 18. Synthese und Struktur von Säureglyceriden, H. 137, 27.  
 19. Monoglyceride hochmolekularer Fettsäuren, H. 137, 47.  
 1930 20.  $\beta$ -Glyceride, H. 191, 211.

#### *Kohlenhydrate und verwandte Verbindungen*

- 1921 21. Ungesättigte Reduktionsprodukte der Zucker. Glucalproblem, B. 54, 440.  
 22. Oxydativer Abbau von Schleimsäure zu neuen Aldehydsäuren, B. 54, 1362.  
 23. Neue Anhydrozucker. Synthese einer Glucosidomannose. Struktur der Cellobiose, B. 54, 1564.  
 24. Acetolyse von Polysacchariden, B. 54, 1574.  
 25. Äthyl-glykosid als Typ der 1.2-Glucoside, B. 54, 2150.  
 26. Abbau von *d*-Zuckersäure zum Dialdehyd der *l*-Weinsäure, B. 54, 2651.  
 27. Struktur der Cellobiose, Naturwissenschaften 9, 308.  
 1922 28. 2-Desoxyglucose, B. 55, 158.  
 29. Glucosidartiges Derivat des  $\delta$ -Acetobutylalkohols, B. 55, 1390.  
 30. Bildung der Glucoside, Naturwissenschaften 10, 838.  
 1923 31. 2-Desoxyglucose, B. 56, 1052.  
 32. Glucuronsäure aus Traubenzucker, B. 56, 1060.  
 33. Struktur des Rohrzuckers, B. 56, 1227.  
 34. Über das Anhydrid eines Disaccharids aus 4-Oxy-4-acetobutylalkohol, B. 56, 2255.  
 35. 3-Oxy-acetobutylalkohol, A. 432, 319.  
 36. Ungesättigte Reduktionsprodukte der Zucker, A. 434, 79.  
 37. Struktur der Saccharose, J. chem. Soc. [London] 123, 1277.

\*) Abkürzungen: A. = Liebigs Ann. Chem.; B. = Ber. dtsh. chem. Ges.; H. = Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.

- 1924 38. Jodverbindungen einfacher 1.2-Cycloacetale, B. 57, 753.  
39. Halogenverbindungen der Stärke, B. 57, 961.  
40. Glucosidische Acetale einfacher 1.2-Oxyketone und ihre Polymerisation, A. 436, 173.  
41. Polymerisation der Aldole, A. 438, 278.
- 1925 42. Das Anhydrid eines Disaccharides aus 4-Oxy-4-acetobutylalkohol, B. 58, 82.  
43. Nomenklatur der Polysaccharide, B. 58, 2647.  
44. Pseudo-glucal und Dihydro-pseudoglucal, A. 443, 223.  
45. Chemie hochmolekularer Stoffe. Anhydrid der Cellobiose, A. 445, 1.  
46. Synthese hochmolekularer Anhydride von Zuckern und Aminosäuren, Naturwissenschaften 13, 799.  
47. Hochmolekularer Zustand von Kohlenhydraten und Proteinen und seine Synthese, Z. angew. Chem. 38, 1141.
- 1926 48. Strukturchemie der komplexen Kohlenhydrate und Proteine, B. 59, 3000 und Kolloid-Z. 40, 295.  
49. Über isomere Alkylverbindungen des Cyclohexanol-(2)-on-(1), A. 448, 84.  
50. Assozierendes Hexosan, A. 448, 76.  
51. Individuelle Atomgruppe des Inulins, A. 449, 302.  
52. Molekülbegriff in der Strukturchemie, Naturwissenschaften 14, 1224.
- 1927 53. Glucosid Aucubin, B. 60, 935.  
54. Über das Strukturproblem der assoziierenden Lactolide und seine Bedeutung für die Chemie der höheren Kohlenhydrate, A. 452, 121.  
55. Alkylactolide des Salicylaldehyds, A. 542, 135.  
56. Individualgruppe der Amylose aus Kartoffelstärke, A. 452, 141.  
57. Lichohehexosan und Lichenin, A. 452, 151.  
58. Kryoskopische Untersuchungen acetylierter Kohlenhydrate, A. 458, 93.
- 1928 59. Röntgenspektrographische Untersuchungen eines Cellobioseanhydrids, Naturwissenschaften 16, 464.  
60. Allgemeine Strukturchemie höherer Kohlenhydrate, Z. physik. Chem., Abt. A 139, 692.
- 1929 61. Gewinnung gemischt acylierter Zucker, B. 62, 311.  
62. Zur Konstitution des Lävoglucosans, B. 62, 313.  
63. Neue Acylderivate der Glucose und des  $\beta$ -Methylglucosids aus Lävoglucosan, B. 62, 317.  
64. Chemie assoziierter Lactolide. Umwandlung der Aldole, B. 62, 1467.  
65. Struktur bimolekularer Lactolide, B. 62, 2297.  
66. Reduktionsprodukte der Zuckerarten. Gentiobial und die Ringstruktur des Glucals, B. 62, 2783.  
67. 2-Desoxycellobiose (Cellodose) und Derivate der 2.3-Bisdesoxycellobiose, A. 470, 38.  
68. Neue Reduktionsprodukte der Zucker, A. 470, 51.
- 1930 69. Über Zwischenprodukte der Cellulose-Hydrolyse und die chemische Ermittlung ihrer Molekulargröße, B. 63, 316.  
70. Cycloacetale des Benzoin und ihre Umlagerung, B. 63, 1911.  
71. Charakterisierung technischer Cellulosen durch die Jodzahl, B. 63, 2304.
- 1931 72. Struktur der Pseudoglucal, B. 64, 158.  
73. Darstellungsverfahren der Lactolide aliphatischer Oxyaldehyde und Oxyketone, B. 64, 802.  
74. Synthesen mit Glucosamin, B. 64, 975.  
75. Ungesättigte Reduktionsprodukte der Zuckerarten. Dismutationsprodukte, B. 64, 1434.  
76. Ungesättigte Reduktionsprodukte der Zuckerarten. Dismutationsprodukte, B. 64, 2032.  
77. Glucosaminsäure und ihre Desaminierung, B. 64, 2428.  
78. Chitin und Chitobiose, B. 64, 2436.  
79. Biose des Chitins, Naturwissenschaften 19, 20.
- 1933 80. Umwandlung von Glucalen in die  $\gamma$ -Ketosäuren, B. 66, 1063.  
81. Isoglucal und Protoglucal, A. 508, 25.
- 1935 82. New reactions of lactobiose and cellobiose, J. biol. Chemistry 110, 173.

*Oxy-amine, Aminosäuren, Peptide, Proteine, Peptidasen und Proteinasen*

- 1922 83. Vermischte Notizen über Aldehydverbindungen von Oxy-aminen und über partielle Acylierung dieser Amine, *B.* **55**, 2796.  
84. Synthese der  $\gamma$ -Amino- $\beta$ -oxy-buttersäure, *H.* **127**, 260.
- 1923 85. Über die Acylverschiebung von Stickstoff nach Sauerstoff bei Amino-alkoholen, *B.* **56**, 1280.  
86. Über Formaldehydverbindungen einfacher Aminosäure-Derivate, *H.* **131**, 18.  
87. Umlagerung peptidähnlicher Stoffe. Derivate der  $\gamma$ -Amino- $\beta$ -oxy-buttersäure, *H.* **131**, 1.  
88. Über die Umlagerung von Acylresten bei Aminoalkoholen. Studien zur Chemie der Proteine, Gesammelte Abh. d. Kaiser-Wilhelm-Instituts Dresden, *Bd.* **I**, 131.  
89. Über Formaldehydverbindungen der Aminosäuren, Vortrag, Gesammelte Abh. d. Kaiser-Wilhelm-Instituts Dresden, *Bd.* **I**, 187.
- 1924 90. Notiz über Trialdehyd-Verbindungen primärer Amine, *B.* **57**, 662.  
91. Bemerkung über die Verbindung von Formaldehyd mit Glycinanhydrid, Gesammelte Abh. d. Kaiser-Wilhelm-Instituts Dresden, *Bd.* **I**, 259.  
92. Umlagerungen peptidähnlicher Stoffe. Derivate des *d,l*-Serin. Über neuartige Anhydride des Glycylserin, *H.* **140**, 128.  
93. Über neuere Proteinchemie, *Naturwissenschaften* **12**, 1155.  
94. Bericht über die Tätigkeit des Kaiser-Wilhelm-Instituts f. Lederforschung, Gesammelte Abh. d. Kaiser-Wilhelm-Instituts, *Bd.* **I**, 1.
- 1925 95. Umlagerung peptidähnlicher Stoffe. Hydrolytische Desaminierung von Aminosäuren, *H.* **143**, 108.  
96. Über die Konstitution von Proteinkörpern, *H.* **144**, 276.  
97. Über die Verbindungen des Formaldehyds mit Glykokoll, *H.* **145**, 194.  
98. Über die Aldehydverbindungen der Aminosäuren, *B.* **58**, 1034.  
99. Umlagerung peptidähnlicher Stoffe. Umlagerungen bei Serinderivaten. Über neuartige Anhydride natürlicher Aminosäuren, *Collegium* **1925**, 225.  
100. Umlagerung peptidähnlicher Stoffe. Hydrolytische Ammoniakbildung aus Aminosäuren, *Collegium* **1925**, 362.  
101. Umlagerung peptidähnlicher Stoffe. Verwandlung des Serins in Brenztraubensäure und in Alanin, *H.* **146**, 248.  
102. Über die Synthese hochmolekularer Anhydride von Zuckern und von Aminosäuren, *Naturwissenschaften* **13**, 799.  
103. Beiträge zur Chemie hochmolekularer Stoffe. II. Über hochmolekulare Aminosäureanhydride vom Piperazintypus, *A.* **445**, 17.  
104. Über den hochmolekularen Zustand der Proteine und die Synthese proteinähnlicher Piperazin-Abkömmlinge (Vortrag), Gesammelte Abh. d. Kaiser-Wilhelm-Instituts f. Lederforschung, *Bd.* **II**, 143, 151.
- 1926 105. Umlagerung peptidähnlicher Stoffe. Umwandlung eines cystinhaltigen Diketopiperazins, *H.* **152**, 189.  
106. Über die Aldehydverbindungen der Aminosäuren und ihre präparative Verwendung, *H.* **152**, 282.  
107. Über Dehydrierung von Aminosäuren, *A.* **448**, 20.  
108. Über isomere Dioxopiperazine: Iso-3-methylen-6-isobutyl-2.5-dioxopiperazin, *A.* **448**, 32.  
109. Über isomere Dioxopiperazine: Allo-3-methylen-2.5-dioxopiperazin und Allo-3-methylen-6-methyl-2.5-dioxopiperazin, *A.* **448**, 38.  
110. Über Dehydrierung des Asparagins und seine Verwandlung in Brenztraubensäure, *A.* **449**, 135.  
111. Über neue Verfahren der Synthese von Dipeptiden und Dipeptid-Anhydriden, *A.* **449**, 277.  
112. Über verschiedene Typen von Aminosäureanhydriden und ihr Verhalten gegen Gerbstoffe und Farbstoffe, *Biochem. Z.* **177**, 1.  
113. Über Arginin und seine Umwandlung in Ornithin, *H.* **159**, 179.
- 1927 114. Synthese argininhaltiger Dipeptide: Isomere Phenylalanyl-arginine und ihre Umwandlung in Phenylalanyl-ornithin, *H.* **167**, 91.  
115. Neue desmotrope Aminosäureanhydride vom Piperazintypus. Zur Kenntnis des Abbaus der Aminosäuren. Serin als Dehydrierungsmittel, *A.* **458**, 40.

116. Umwandlung von  $\alpha$ -Aminosäuren in  $\alpha$ -Ketosäuren. Verwandlung ihrer Hydantoine in Ketosäuren und Harnstoffe, A. 458, 76.
117. Synthese des Glykocyamins aus Arginin und Glykokoll, H. 172, 277.
118. Synthese des Kreatins aus Sarkosin und Arginin. Neue Synthese des Methylguanidins, H. 173, 80.
119. Synthese argininhaltiger Dipeptidanhidride, H. 173, 259.
- 1928** 120. Dehydrierung gesättigter Aminosäuren durch ungesättigte Aminosäuren, H. 174, 76.
121. Zur Kenntnis des Histidins, H. 175, 145.
122. Notiz über Synthese eines *d,l*-Histidyl-glycin, H. 175, 154.
123. Das sogen. Arginyl-arginin von E. Fischer. Gesammelte Abh. d. Kaiser-Wilhelm-Instituts f. Lederforschung, Bd. III, 203.
124. Über katalytische Racemisation von Aminosäuren und Peptiden, Biochem. Z. 17, 280.
125. Neuer Beitrag zur Strukturchemie der Eiweißstoffe, Naturwissenschaften 17, 314.
- 1929** 126. Über Verfestigung der Gelatine, Kolloid-Z. 49, 46.
127. Einige neuere Ergebnisse der Kohlenhydrat- und Eiweißchemie, Forsch. u. Fortschr. 5, 308.
128. Autoracemisation arginin-haltiger Aminosäure-anhydride. Beitrag zur Struktur des Clupeins, B. 62, 1901.
129. Synthese arginin-haltiger Peptide: *d*-Tyrosyl-*d*-arginin und sein Anhydrid, B. 62, 1905.
130. Acylwanderung und Spaltungsvorgänge bei acylierten Dioxo-piperazinen, B. 62, 1909.
- 1930** 131. Die überzähligen Stereoisomeren der  $\gamma$ -Amino- $\beta$ -oxy-buttersäure, B. 63, 310.
132. Notiz über Acetylierung von Aminosäuren mittels Ketten, B. 63, 437.
133. Über Peptide dehydrierter Aminosäuren, ihr Verhalten gegen pankreatische Fermente und ihre Verwendung zur Peptidsynthese, H. 187, 264.
134. Zur Kenntnis der Peptidbindung, H. 187, 183.
135. Synthese eines Peptids und anderer Abkömmlinge der  $\alpha$ -Aminoacrylsäure (Dehydroalanin) aus Brenztraubensäure, H. 187, 187.
136. Verbindungen der Brenztraubensäure mit Aminosäuren, H. 187, 196.
137. Katalytische Hydrierung von *l*-Cystin zu *l*-Cystein, B. 63, 987.
138. Zur Kenntnis der Eiweißbausteine und ihrer enzymatischen Umwandlungen, Naturwissenschaften 18, 465.
139. Zur Spezifität der Peptidasen, Naturwissenschaften 18, 832.
140. Die Enzyme der Gerbereichemie und die strukturchemische Erfassung ihrer Wirkung, Collegium 1930, 516.
- 1931** 141. Über die Dehydrierung von Aminosäuren und einen Übergang zur Pyrrolreihe, B. 64, 2315.
142. Über das Arcain, H. 201, 208.
- 1932** 143. Über die enzymatische Spaltung dehydrierter Peptide. Auffindung einer Dehydrodipeptidase, H. 205, 65.
144. Weiteres über Dehydro-dipeptidase. Über die enzymatische Angreifbarkeit von Verbindungen aus Brenztraubensäure und Aminosäure, H. 207, 235.
145. Aufbau und Abbau im Gebiet der Eiweißstoffe, Naturwissenschaften 20, 420.
146. Über die allgemeinen Verfahren der Peptidsynthese, B. 65, 1192.
147. Über die Synthese von Glucopeptiden des *d*-Glucosamins (*N*-Glycyl-*d*-glucosamin und *N*-*d*-Alanyl-*d*-glucosamin), B. 65, 1201.
148. Über die Einwirkung von Pankreatin auf Gelatineoberflächen, Biochem. Z. 250, 568.
149. Neue Synthesen und Enzymversuche im Eiweißgebiet, Klin. Wschr. 11, 1569.
150. Über proteolytische Fermente, Verhalten von Prolinpeptiden, H. 212, 72.
151. Neue Beobachtungen über Kinetik und strukturchemische Voraussetzungen der fermentativen Eiweißspaltung, Collegium 1932, 751.
152. Synthese von Peptiden des *d*-Lysins: *d*-Lysyl-glutaminsäure und *d*-Lysyl-*l*-histidin, B. 65, 1692.
153. Über proteolytische Enzyme: Bindungsart des Prolins in der Gelatine, B. 65, 1747.
154. Aufgaben der Synthese für die Erforschung der Eiweißstoffe und ihrer Fermente, Naturwissenschaften 20, 941.

- 1933 155. Aminoacids, Proteins and Proteolytic Enzymes, Nature [London] **131**, 662.  
156. Über die Einwirkung von Pankreatin auf Gelatineoberflächen, Biochem. Z. **264**, 245.  
157. Synthese von *l*-Asparagin und *d*-Glutamin, B. **66**, 1288.  
158. Über Isoglutamin, H. **221**, 51.  
159. Einwirkung von Pankreatin auf Gelatineoberflächen und Kollagen, Collegium **1933**, 581.
- 1934 160. Über die tryptische Auflösung von Kollagen, Biochem. Z. **269**, 77.  
161. Über proteolytische Enzyme: Über Wirkungsweise und Spezifität von Dipeptidase, H. **224**, 11.  
162. Über Dipeptide mit vorwiegend sauren Eigenschaften und ihr fermentatives Verhalten, H. **224**, 17.  
163. Über die Synthese von Dipeptiden des Lysins und ihr Verhalten gegen proteolytische Fermente, H. **224**, 26.  
164. Über Dipeptide von epimeren Glucosaminsäuren und ihr Verhalten gegen Dipeptidase. Konfiguration des *d*-Glucosamins, H. **224**, 33.  
165. Neues Verfahren zur Synthese von Peptiden des Arginins, H. **224**, 40.  
166. Über proteolytische Enzyme: Spezifität und Wirkungsweise der sogenannten Carboxy-polypeptidase, H. **224**, 45.  
167. Notiz über synthetische Zucker-Aminosäureverbindungen, H. **224**, 52.  
168. Biologisches Vorkommen von H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, Naturwissenschaften **22**, 135.  
169. Synthesis and degradation of proteins in the laboratory and in metabolism, Science [New York] **79**, 439.  
170. Recent researches in the field of proteins and proteolytic enzymes, J. Amer. Leather Chemists Assoc. **29**, 353.
- 1935 171. Complex salts of amino acids and peptides. Metal complex salts of glycine and their specificity, J. biol. Chemistry **109**, 317.  
172. On proteolytic enzymes. On the specificity of dipeptidase, J. biol. Chemistry **109**, 325.  
173. Complex salts of amino acids and peptides. Determination of *l*-proline with the aid of rhodanilic acid. The structure of gelatin, J. biol. Chemistry **110**, 471.  
174. On proteolytic enzymes. On the specificity of papain, J. biol. Chemistry **111**, 225.  
175. On proteolytic enzymes. The synthesis of peptides of *l*-lysine and their behavior with papain, J. biol. Chemistry **111**, 245.  
176. On proteolytic enzymes. The proteolytic system of papain, J. biol. Chemistry **111**, 659.  
177. A synthetic peptide as substrate for tryptic proteinase, Science [New York] **81**, 180.  
178. Proteins and proteolytic enzymes. The Harvest Lectures, Nature [London] **131**, 698.
- 1936 179. A method for the stepwise degradation of polypeptides, J. biol. Chemistry **113**, 341.  
180. On proteolytic enzymes. The inactivation of papain with iodine, J. biol. Chemistry **114**, 711.  
181. On proteolytic enzymes. The enzymes of papain and their activation, J. biol. Chemistry **114**, 717.  
182. On proteolytic enzymes. The specificity of the enzyme Papain Peptidase, J. biol. Chemistry **115**, 593.  
183. On blood fibrin. A contribution to the problem of protein structure, J. biol. Chemistry **115**, 77.  
184. Synthetic substrates for protein-digesting enzymes, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1503.  
185. A new type of enzyme in the intestinal tract, Science [New York] **83**, 306.  
186. Regarding the general nature of catheptic enzymes, Science [New York] **84**, 89.
- 1937 187. On proteolytic enzymes. Regarding the specificity of aminopeptidase and carboxypeptidase. A new type of enzyme in the intestinal tract, J. biol. Chemistry **117**, 189.  
188. On the structure of proteins: cattle hemoglobin, egg albumin, cattle fibrin, and gelatin, J. biol. Chemistry **118**, 301.  
189. On proteolytic enzymes. Synthetic substrates for chymotrypsin, J. biol. Chemistry **118**, 405.

190. On proteolytic enzymes. On the general nature of the enzymatic degradation of proteins, *J. biol. Chemistry* **118**, 781.
191. On proteolytic enzymes. Regarding the general of intracellular proteolytic enzymes, *J. biol. Chemistry* **119**, 35.
192. The role of specificity in the enzymatic synthesis of proteins. Syntheses with intracellular enzymes, *J. biol. Chemistry* **119**, 707.
193. The differentiation of pancreatic trypsins on the basis of their specificities, *Science* [New York] **85**, 410.
194. Newer biological aspects of protein chemistry, *Science* [New York] **68**, 187.
195. The nature of papain activation, *Science* [New York] **86**, 495.
- 1938 196. Complex salts of amino acids and peptides. Salts of dioxalatodipyridinochromiato acid (dioxypyridic acid) and dioxalatodianilinochromiato acid (dioxanilic acid), *J. biol. Chemistry* **122**, 569.
197. On the structure of silk fibroin, *J. biol. Chemistry* **122**, 577.
198. The enzymatic synthesis of peptide bonds, *J. biol. Chemistry* **124**, 1.
199. On the asymmetric cours of the enzymatic synthesis of peptide bonds, *J. biol. Chemistry* **124**, 7.
200. Some synthetic and hydrolytic experiments with chymotrypsin, *J. biol. Chemistry* **124**, 321.
201. The specificity of proteinases, *C. R. Trav. Lab. Carlsberg, Sér. chim.* **22**, 62.
202. The specificity of pepsin action, *Science* [New York] **87**, 557.
203. The chemistry of amino acids and proteins, *Annu. Rev. Biochem.* **7**, 99.
204. The quantitative determination of amino acids, *J. Amer. chem. Soc.* **60**, 1703.
205. The structure of proteins in their relation to biological problems, *Chem. Reviews* **22**, 423.
- 1939 206. Isolation of crystalline heterotrypsin from beef pancreas, *Science* [New York] **89**, 86.
207. The specificity of pepsin, *J. biol. Chemistry* **127**, 627.
208. The specificity of trypsin, *J. biol. Chemistry* **127**, 643.
209. A new principle of the determination of amino acids and its application to collagen and gelatin, *J. biol. Chemistry* **128**, 217.
210. Cosubstrates in proteolysis, *J. biol. Chemistry* **129**, 587.
211. Semimicroestimation of amino acids, *J. biol. Chemistry* **129**, 603.
212. Naphthalene- $\beta$ -sulfonic acid as a reagent for amino acids, *J. biol. Chemistry* **129**, 609.
213. On the proteolytic enzymes of animal tissues, Beef spleen, *J. biol. Chemistry* **130**, 19.
214. The specificity of trypsin, *J. biol. Chemistry* **130**, 81.
215. Ultraviolet absorption spectrum of papain, *J. biol. Chemistry* **130**, 375.
216. Some biological aspects of protein chemistry, *J. Mt. Sinai Hospital* **VI**, 171.
- 1940 217. The specificity of enzymes from tumors, *J. biol. Chemistry* **132**, 465.
218. The activation of papain, *J. biol. Chemistry* **133**, 153.
219. Preparation of *d*(-)-glutamic acid from *dl*-glutamic acid by enzymatic resolution, *J. biol. Chemistry* **133**, 703.
220. The specificity of carboxypeptidase, *J. biol. Chemistry* **134**, 225.
221. Determination of proline in mixtures containing *l*- and *dl*-prolin. The proline content of gelatin, *J. biol. Chemistry* **134**, 627.
222. Aromatic sulfonic acids as reagents for amino acids, *J. biol. Chemistry* **135**, 487.
223. Resolution of *dl*-phenylalanine by asymmetric enzymatic synthesis, *J. biol. Chemistry* **136**, 61.
224. The specificity of salmon pepsin, *J. biol. Chemistry* **136**, 559.
- 1941 225. Kinetics of proteinase action. Application to specificity problems, *J. biol. Chemistry* **138**, 231.
226. The kinetics of the action of trypsin upon synthetic substrates, *J. biol. Chemistry* **138**, 243.
227. On the proteolytic enzymes of animal tissues. The composite nature of beef spleen cathepsin, *J. biol. Chemistry* **138**, 249.
228. The activation of intestinal peptidases by manganese, *J. biol. Chemistry* **138**, 789.
229. The isolation of *l*-serin from silk fibroin, *J. biol. Chemistry* **139**, 481.
230. The activation of intracellular proteinases, *J. biol. Chemistry* **139**, 569.

231. On the proteolytic enzymes of animal tissues. The proteolytic enzymes of beef spleen, beef kidney and swine kidney. Classification of the cathepsins, *J. biol. Chemistry* **141**, 763.
232. The specificity of proteinases, *Advances in Enzymol.* **I**, 63.
233. Proteolytic enzymes, *Annu. Rev. Biochem.* **10**, 31.
234. Proteolytic enzymes as specific agents in the formation and breakdown of proteins, *Cold Spring Harbor Sympos. quantitativ. Biol.* **9**, 211.
- 1942** 235. A classification of proteolytic enzymes, *Advances in Enzymol.* **II**, 49.
236. The specific rotation of *l*-trypsin, *J. Amer. chem. Soc.* **64**, 724.
237. The activation of papain trypsinase as a function of the nature of the activator, *J. gen. Physiol.* **25**, 669.
238. Protein constituent analysis by the solubility method. *Chem. Reviews* **30**, 423.
239. Aromatic sulfonic acids as reagents for amino acids. The preparation of *l*-serine, *l*-alanine, *l*-phenylalanine and *l*-leucine from protein hydrolysates, *J. biol. Chemistry* **143**, 121.
240. On the proteolytic enzymes of animal tissues. Differences between aerobic and anaerobic proteolysis, *J. biol. Chemistry* **144**, 161.
241. The influence of substrate structure on the kinetics of carboxypeptidase action, *J. biol. Chemistry* **145**, 247.
242. The multiple specificity of chymotrypsin, *J. biol. Chemistry* **145**, 253.
- 1943** 243. Peptides of dehydrogenated amino acids, *J. biol. Chemistry* **147**, 617.
244. New anhydrides of peptides and dehydrogenated peptides, *J. biol. Chemistry* **151**, 387.
- 1944** 245. The peptidases of intestinal mucosa, *J. biol. Chemistry* **153**, 627.
246. Aromatic sulfonic acids as reagents for peptides. Partial hydrolysis of silk fibroin, *J. biol. Chemistry* **154**, 191.
247. Transformations of an acyl diketopiperazine, *J. biol. Chemistry* **155**, 535.
248. The significance of coupled reactions for the enzymatic hydrolysis and synthesis of proteins, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **45**, 395.
- 1945** 249. Microphotometric determination of the rate of enzymatic proteolysis, *J. biol. Chemistry* **158**, 357.
- 1946** 250. The specificity of carboxypeptidases, *J. biol. Chemistry* **164**, 753.
251. Phenylpyruvyl derivatives of amino acids, *J. biol. Chemistry* **166**, 449.

*Leder-technische Arbeiten*

- 1922** 252. Lederforschung, *Ledertechn. Rundschau* **14**, 41; *Gerber* **53**, 29 (1927).
253. Einige moderne Anschauungen über den Bau der Stoffe und ihre Beziehungen zur Lederforschung, *Ledertechn. Rundschau* **11**, 255.
- 1923** 254. Aufgaben der Lederforschung, *Ledertechn. Rundschau* **15**, 125.
- 1925** 255. Chemie der Haut, *Gerber* **51**, 13.
256. Über die Veränderung von Keratin durch Alkalien, *Collegium* **1925**, 109.
257. Über die Klärung von Gerbstofflösungen, *Collegium* **1925**, 413.
- 1926** 258. Studien zum Äschervorgang: Über die Veränderung von Keratinen durch Alkalien, *Collegium* **1926**, 249.
259. Strukturchemische Beiträge zu einigen kolloidchemischen Problemen, *Collegium* **1926**, 488; *Gerber*, **52**, 195.
- 1927** 260. Anwendung von Neopermin N (Pott), *Melliand Textilber.* **8**, 874.
261. Über die Durchlässigkeit von Haut und Leder, *Collegium* **1927**, 571.
- 1928** 262. Über die Durchlässigkeit von Haut und Leder. Die Durchlässigkeit für Gase, *Collegium* **1928**, 343.
263. Untersuchungen über Salzflecken, *Collegium* **1928**, 567.
264. Über die Einwirkung von Kochsalz auf Haut, *Collegium* **1928**, 599.
- 1929** 265. On the red discoloration of salted hides and on salt stains, *J. int. Soc. Leather Trades Chemists* **13**, 599.
266. I. Bericht über die Vergleichsversuche der I. V. L. I. C.-Kommission zum international-offiziellen Verfahren der quantitativen Gerbstoffanalyse, *Collegium* **1929**, 233.
267. Rote und blaue Stockflecken auf feuchtem Chromleder, *Collegium* **1929**, 326.

268. Über die Schwellungsänderungen der Haut während der Chromgerbung, Collegium **1929**, 397.
269. Über das Rotwerden gesalzener Rohhäute, Collegium **1929**, 427.
270. Zur Bakteriologie des Rotwerdens gesalzener Rohhäute, Collegium **1929**, 437.
271. Über eine neue Bestimmungsmethode proteolytischer Beizenzyme, Collegium **1929**, 583.
272. Die internationale Zusammenarbeit der Gerbereiwissenschaft, Forsch. u. Fortschr. **5**, 380.
- 1930** 273. The influence of neutral salts on hide, J. int. Soc. Leather Trades Chemists **14**, 307.
274. Rote Verfärbung und rote Erhitzung auf gesalzene Häuten, Collegium **1930**, 151.
275. Violette Flecken auf gesalzener Rohhaut, Collegium **1930**, 153.
276. Narbenschäden auf geäschterter Haut und chrombarem Leder, Collegium **1930**, 161.
277. Zur Bakteriologie violettverfleckter gesalzener Rohhaut, Collegium **1930**, 170.
278. Über das Rotwerden der Salzhäute und über Salzflecken, Collegium **1930**, 255.
279. Zur Kondensation der Catechin-Gerbstoffe, Naturwissenschaften **18**, 1114.
280. Die Enzyme der Gerbereichemie und die strukturchemische Erfassung ihrer Wirkung, Collegium **1930**, 516.
281. Zur Kenntnis der Schnellgerbung, Collegium **1930**, 520.
282. Häutekonservierung, Gerber **56**, 55.
283. Einwirkung von Neutralsalz auf gewaschene Haut, Cuir techn. **23**, 179.
- 1931** 284. Zur Bakteriologie des Rotwerdens von Salzhäuten, Collegium **1931**, 12.
285. Über einen Enzymäschner, Collegium **1931**, 132.
286. Über Sulfitieren von Quebracho, Collegium **1931**, 239.
287. Die Bildung der Phlobaphene, Collegium **1931**, 244.
288. Dermatophyten als Erreger von Lederschäden, Collegium **1931**, 248.
289. Über die sogenannten Salzstippen, Collegium **1931**, 538.
290. Hautkrankheiten als Ursache von Lederschäden, Collegium **1931**, 823.
291. Narbenschäden auf geäschterter Haut und chrombarem Leder, Cuir techn. **24**, 7.
292. Zusammenarbeit des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Lederforschung mit der Industrie, Ledertechn. Rundschau **74**, Nr. 6 (Beilage).
293. Über das Verhalten von Bodenleder gegen Wasser, Ledertechn. Rundschau **23**, 129.
294. Bericht über praktische Salzungsversuche im Jahre 1930, Ledertechn. Rundschau **23**, 135.
- 1932** 295. Über neue Präparate zur Rohhautkonservierung, Ledertechn. Rundschau **24**, 1.
296. Zur Milzbrandfrage in der Lederindustrie, Ledertechn. Rundschau **24**, 4.
297. Über den Einfluß des Äscherverfahrens auf die Wasserdurchlässigkeit, Ledertechn. Rundschau **24**, 13.
298. Über neuartige Kalkflecken, Collegium **1932**, 123.
299. Mikrosporidie als Ursache von Stippen, Collegium **1932**, 130.
300. Salzungsfragen vor der 5. Kommission für Rohhäute und Rohfelle, Collegium **1932**, 255.
301. Über die Beschädigung von Rohhäuten durch Haarlinge, Ledertechn. Rundschau **24**, 37.
302. Zur Praxis der Häutesalzerei mit Sodasalz, Ledertechn. Rundschau **24**, 41.
303. Über das Verhalten der nativen Lederhaut gegen Pankreatin, Biochem. Z. **249**, 1.
304. Bemerkung über die Wiederverwendung von gebrauchtem Häutesalz, Ledertechn. Rundschau **24**, 26.
305. Zur Praxis der Häutesalzerei mit Sodasalz, Ledertechn. Rundschau **24**, 77.
306. Über die Bestimmung von Asche und Auswaschbarem in vegetabilisch gegerbtem Leder bei Gegenwart von Bittersalz, Gerber **58**, 72.
307. Über verschiedene Hautschäden im mikroskopischen Bild, Collegium **1932**, 809.
308. Zur Kenntnis der Salzkonservierung mit Sodasalz, Collegium **1932**, 814.
309. Häuteschäden und Konservierung der Rohhäute, Cuir techn. **25**, Nr. IV—VII, 1./1. 1932.
310. Bericht über praktische Salzungsversuche im Jahre 1931, Ledertechn. Rundschau **24**, 133.
311. Über Gegenwartsfragen der Lederforschung, Die Lederindustrie Nr. 311, 313 u. 314 (Dtsch. Gerber-Ztg. 75. Jg.).
- 1933** 312. Über den sogenannten Seilschaden und den gegenwärtigen Stand der Stippenfrage, Collegium **1933**, 2.

313. Über Härtesalze und Salzflecken französischer Herkunft, Ledertechn. Rundschau 3, 10.
314. Zur Bakteriologie der Salzflecken französischer Kalbfelle, Collegium 1933, 495.
315. Einwirkung von Pankreatin auf Gelatine und Kollagen, Collegium 1933, 581.
316. Bestimmung von Chrom und Eisen in Brühe und Leder, Collegium 1933, 609.
317. Rohhaut, deren Mängel und Konservierung. Generalbericht, Collegium 1933, 682.
318. Bericht über praktische Salzversuche im Jahre 1932, Ledertechn. Rundschau 9, 100.
- 1934 319. Über das Verhalten von Bodenleder gegen Wasser, Collegium 1934, 117.
320. Über die Einwirkung von Eisenverbindungen auf vegetabilisch gegerbtes Leder, Collegium 1934, 451.
321. Some remarks on the chemistry of skin and catechin tannins, J. int. Soc. Leather Trades Chemists 1934, 159.

*Verschiedenes*

- 1919 322. *O*-Benzoylderivate der Resorcylsäure und Gentisinsäure, B. 52, 371.
- 1921 323. 2-Phenyl-5-chlormethyl-oxazolidin, B. 54, 1645.
324. Verbindungen der Schwefelsäure mit dem Chlorid und Anhydrid der Benzoesäure, B. 54, 1652.
325. Verhalten einiger Acylderivate des Allylamins gegen Halogene, B. 54, 2139.
- 1922 326. Derivate des *p*-Phenetidyl-harnstoffs, Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 32, 249.
327. Aldehydverbindungen von Oxyaminen und partielle Acylierung dieser Amine, B. 55, 2796.
- 1923 328. Oxydative Spaltung der Hydrazone und über Derivate des Oxyhydrazins, B. 56, 679.

*Senfgase und verwandte Verbindungen*

- 1946 329— Chemical reactions of the nitrogen mustard gases. Arbeiten I bis VIII, J. org. Chemistry 11, 518—591.
- 337— Chemical reactions of mustard gas and related compounds. I—VII, J. org. Chemistry 11, 664—735.
344. Penetration of vesicant vapors into human skin, J. gen. Physiol. 29, 441.
345. The chemistry, sociology and pharmacology of the drugs irritating to the skin with special references to the Ranunculaceae, Schweiz. Apotheker-Ztg. 84, 233.

**Patente**

- 1921 1. Acetobromverbindungen einfacher Zuckerarten, Dtsch. Reichs-Pat. 363270, C. 1923/II, 908.
2. Trennung und Reindarstellung von Oxyaminen, Dtsch. Reichs-Pat. 382693, C. 1924/I, 1594.
3. Organische Persäuren, Dtsch. Reichs-Pat. 409779, C. 1925/I, 1911.
- 1923 4. Schutz der tierischen und pflanzlichen Faser gegen alkalische und saure Stoffe, Engl. Pat. 208563, C. 1924/I, 1603.
5. Darstellung von Oxazolinen, Dtsch. Reichs-Pat. 409345, C. 1925/I, 1912.
6. Kontrolle von Gerbstoffen, Dtsch. Reichs-Pat. 411661, C. 1925/II, 507.
7. Schutz tierischer und pflanzlicher Fasern, Dtsch. Reichs-Pat. 417707, C. 1926/I, 1740.
8. Behandlung tierischer Fasern mit Flüssigkeiten, Dtsch. Reichs-Pat. 426624, C. 1926/II, 647.
9. Schutz tierischer Fasern gegen alkalische Flüssigkeiten, Dtsch. Reichs-Pat. 437836, C. 1927/I, 539.
10. Erhalten und Verbessern der mechanischen Eigenschaften von tierischer Haut, Schweiz. Pat. 108934, C. 1927/I, 1401.
11. Behandlung pflanzlicher Fasern mit alkalischen, oxydierenden und reduzierenden Mitteln, Dtsch. Reichs-Pat. 440996, C. 1927/I, 2375.
12. Äschern von Häuten und Fellen, Dtsch. Reichs-Pat. 432686 (Engl. Pat. 222121 (1924), Franz. Pat. 585535 (1924)), C. 1926/II, 1719.

- 1924 13. Enthaaren und Äschern von Häuten und Fellen, Dtsch. Reichs-Pat. 434569, C. 1927/I, 219.
14. Verfahren zum Carbonisieren von Wolle, Amer. Pat. 1615783, C. 1927/I, 2145.
- 1925 15. Enthaaren von Häuten und Fellen, Engl. Pat. 236543, C. 1926/II, 2651; Franz. Pat. 600360, C. 1926/II, 3088.
16. Auflösen und Wiederausfällen von Kollagen und Glutin, Dtsch. Reichs-Pat. 442520, C. 1927/I, 3238.
17. Auflösen und Wiederausfällen von Keratinen, Dtsch. Reichs-Pat. 445503, C. 1927/II, 744.
18. Acetylderivate aus Aminverbindungen, Dtsch. Reichs-Pat. 453577, C. 1928/I, 2663.
19. Kunstmassen, Dtsch. Reichs-Pat. 460149, C. 1928/II, 1732.
20. Enthaaren von Häuten und Fellen, Dtsch. Reichs-Pat. 475301, C. 1929/II, 1121.
21. Enthaaren von Häuten und Fellen, Dtsch. Reichs-Pat. 482418, C. 1930/I, 1420.
22. Behandlung von Häuten und Fellen, Dtsch. Reichs-Pat. 496922, C. 1930/II, 345.
- 1929 23. Apparate zur Messung der Durchlässigkeit von Haut, Leder, Holz und anderen Gebilden für Flüssigkeiten und Gase, D. R. G. M., Chem. Fabrik 1929, 527.
24. Eisenhaltige Gerbmittel, Dtsch. Reichs-Pat. 532327, C. 1931/II, 2688.
- 1931 25. Amine, Dtsch. Reichs-Pat. 556798, C. 1932/II, 3786.
- 1932 26. Leder, Dtsch. Reichs-Pat. 601912, C. 1934/II, 3889.
- 1933 27. Gerbstoff, Amer. Pat. 1947513, C. 1934/I, 3828.
28. Konservieren von Häuten und Fellen, Dtsch. Reichs-Pat. 617166, C. 1935/II, 3343.
- 1935 29. Gerben von Hautblößen mit basischen Chromsalzen, Amer. Pat. 1999316, C. 1935/II, 2165.

[323/68]

---