

Wenn man die von mir aufgefundenen außerordentlich charakteristischen Eigenschaften mit denen der Pfeiffer und Möllerschen Verbindung vergleicht, konnte es sich nur um zwei Möglichkeiten handeln: die Pfeiffer und Möllersche Verbindung

1. ist mit dem 3.4-Benzofluorenon nicht identisch oder
2. entspricht der von mir aufgefundenen metastabilen Form des 3.4-Benzofluorenon.

Die Identität des 3.4-Benzofluorenon mit der von Pfeiffer und Möller erhaltenen Verbindung war daher, wie ich in meiner Arbeit ausgeführt habe, zweifelhaft.

Wenn Pfeiffer im vorletzten Heft der »Berichte«¹⁾ auf Grund meiner Angaben nunmehr findet, daß seine Verbindung die von mir angegebenen Eigenschaften zeigt, so hat er dadurch nur bewiesen, daß die von Pfeiffer und Möller beschriebene Verbindung der metastabilen Form des 3.4-Benzofluorenon entspricht, und daß meine Annahme daher völlig berechtigt war. Von einem Irrtum meinerseits, wie Pfeiffer l. c. sagt, kann daher keine Rede sein.

Die eigentliche stabile, in derben, orangefarbigten Krystallen auftretende Form des 3.4-Benzofluorenon ist also zuerst durch meine Veröffentlichung bekannt und beschrieben worden.

45. Alfred Schaarschmidt: Eine neue Benzanthron-Synthese.

[Vorläufige Mitteilung.]

[Aus dem Techn.-chem. Institut der Kgl. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 23. Dezember 1916.)

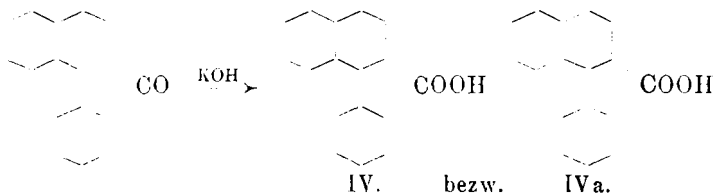
In einer früheren Abhandlung²⁾ habe ich gezeigt, daß man in äußerst einfacher Weise das Anhydrid der 1-Phenyl-2.3-naphthalindicarbonsäure (Formel I) in ein Derivat des 3.4-Benzofluorenon, die rotgefärbte 3.4-Benzofluoren-1-carbonsäure (Formel II) umlagern kann, wenn man sie in Gegenwart eines aromatischen Kohlenwasserstoffs mit Aluminiumchlorid behandelt. Weiterhin ist mir auch gelungen, durch Destillation der 3.4-Benzofluoren-1-carbonsäure unter gewöhnlichem Druck den bisher noch unbekannten Grundkörper, das 3.4-Benzofluoren (Formel III)³⁾ eindeutig darzustellen und nachzuweisen, daß das rot-orangefarbige 3.4-Benzofluoren in einer meta-

¹⁾ B. 49, 2425 [1916]. ²⁾ B. 48, 1826 [1915]; 49, 1444 [1916].

³⁾ Vergl. auch die vorangehende Abhandlung.

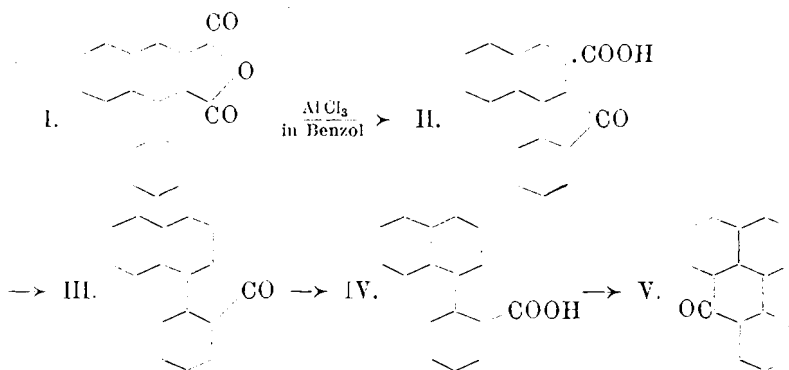
stabilen gelbgefärbten Form aufzutreten vermag. Dieser letztere Befund erscheint, wie ich in Gemeinschaft mit N. Irineu¹⁾ dargetan habe, geeignet, die Ursachen der abweichenden Färbung von Derivaten des 3.4-Benzofluorenon aufzuklären.

Dieses 3.4-Benzofluorenon nun kann in der Kalischmelze zwei Spaltprodukte geben nach folgender Formulierung:



Während aber das Spaltprodukt der Formel IVa nur das Ausgangsmaterial zurückbilden konnte, war bei dem ersten der Formel IV nach Drehung des substituierten Phenylrestes um 180° die Möglichkeit zur Bildung eines neuen Sechsrings und damit zur Entstehung von Benzanthron gegeben.

Die angestellten Versuche haben in der Tat die Erwartungen erfüllt, denn das rohe, in der Kalischmelze bei ca. 230° aus dem 3.4-Benzofluorenon erhaltene Spaltprodukt gibt bei schwachem Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure sofort eine intensiv gelbgrün fluoreszierende Lösung, wodurch die Anwesenheit von Benzanthron als erwiesen gelten konnte, da das 3.4-Benzofluorenon sich in Schwefelsäure ohne jede Fluoreszenz löst. Die Bildung des Benzanthrons verläuft demnach wie folgt:



Diese Umwandlung des 3.4-Benzofluorenon stellt also eine völlig neue Benzanthron- und damit auch Anthrachinon-Synthese dar. Da

¹⁾ B. 49, 1451 [1916].

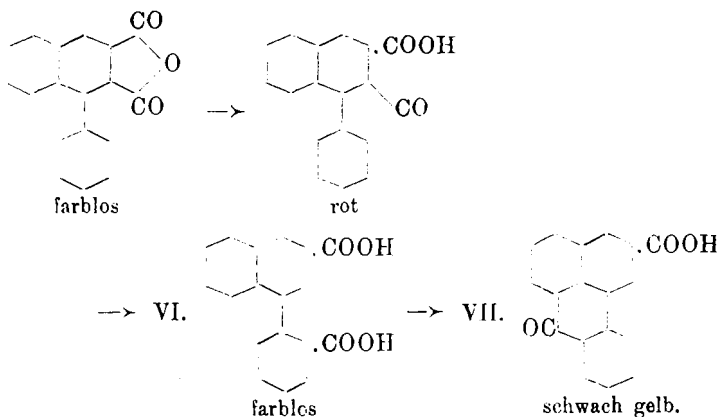
das 1-Phenyl-2.3-naphthalin-dicarbonsäureanhydrid aus Phenylpropion- säure und diese wieder aus Zimtsäure erhalten wird, so kann diese letztere Säure füglich als Ausgangsmaterial der neuen Benz- anthron- bzw. Anthrachinon-Synthese gelten.

Ich habe nun auch Derivate des 3.4-Benzofluorenon's diesen Re- aktionen unterworfen und auf diese Weise eine ganze Reihe neuer Derivate des Benzanthrone erhalten, bei denen über die Stellung des Substituenten kein Zweifel herrschen kann. Zunächst handelte es sich um die 3.4-Benzofluorenon-1-carbonsäure und das 1-Benzoyl-3.4- benzofluorenon, die beide glatt in Benzanthron-carbonsäure bzw. Benzoyl-benzanthron übergeführt werden können. Bei diesen letzteren Umwandlungen ist als bemerkenswert hervorzuheben, daß beide Male die Aufspaltung des Fluorenon-Ringes in der Kalischmelze aus- schließlich am Naphthalinrest stattfindet, und daß auch der Benzanthron-Ringschluß quantitativ verläuft. Es ist also die Bindung zwischen dem Naphthalinrest und dem Fluorenon-Carbonyl infolge der Nachbarschaft der Carboxyl- bzw. Benzoylgruppe einer- seits so gelockert, daß die Aufspaltung so gut wie quantitativ an dieser Stelle verläuft. Andererseits verhindern diese beiden Substitu- enten beim Behandeln der Spaltprodukte mit wasserentziehenden Mitteln die Wiederbildung des Fluorenonringes offenbar aus sterischen Rücksichten. Man erhält also, um nur hier ein Beispiel anzuführen, in der Kalischmelze aus 3.4-Benzofluorenon-1-carbonsäure quantitativ die 1-Phenyl-2'.3-naphthalin-dicarbonsäure (vergl. Formel VI). Diese Dicarbonsäure geht dann in konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhn- licher Temperatur in einigen Stunden glatt in die neue Benzanthron- carbonsäure (vergl. Formel VII) über.

Die 1-Phenyl-2'.3-naphthalin-dicarbonsäure kann man auch mittels Aluminiumchlorids nach Überführung in das Säurechlorid in Benz- anthron-carbonsäurechlorid oder in Benzoylbenzanthron umwandeln. Im ersteren Falle arbeitet man in Schwefelkohlenstoff, im letzteren in Benzol. Das Spaltprodukt der rohen Allochrysoke-ton-carbonsäure (3.4-Benzofluorenon-1-carbonsäure) ist bereits von Bucher¹⁾ erhalten worden. Mit Rücksicht auf die Unfähigkeit des Spaltproduktes zur Anhydridbildung vermutete Bucher, daß dem letzteren die Formel VI zukäme, ohne jedoch einen Beweis dafür anzutreten. Die hier durch- geführte Umwandlung des Spaltproduktes der 3.4-Benzofluorenon-1- carbonsäure in Benzanthron-carbonsäure nun ist zugleich ein strikter Beweis für die Konstitution des Spaltproduktes, denn nur dies ist be- fähigt, ein Benzanthron-Derivat zu liefern.

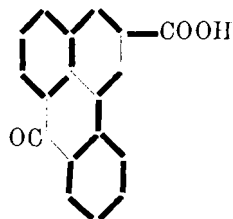
¹⁾ Am. Soc. 30, 1244.

Es möge noch darauf hingewiesen werden, daß die Reaktionen bei der Darstellung der neuen Benzanthron-carbonsäure Umlagerungs-Reaktionen sind, das Ausgangsmaterial, das 1-Phenyl-2.3-naphthalin-dicarbonsäureanhydrid, besitzt also empirisch dieselbe Zusammensetzung wie das Endprodukt, die Benzanthron-carbonsäure. Folgendes Schema erläutert diese Reaktionen:



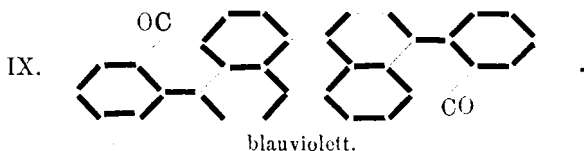
Wie die Formeln zeigen, kommt die Bildung des Benzanthrons bzw. der Derivate, wie Benzanthron-carbonsäure, schematisch auf eine Wanderung einer Carbonylgruppe von der 2-Stellung nach der 8-Stellung des Naphthalinkernes hinaus, wobei der Phenylrest die Rolle des Überträgers übernommen hat. Da der Reaktionsmechanismus, unter dem beispielsweise die Benzanthron-carbonsäure aus Phenylpropionsäure entsteht, einigermaßen verwickelt ist, sind in folgendem Schema (VIII.) die ursprünglich vorhandenen Bindungen stark gezeichnet, während die neu gebildeten dünn ausgezogen sind.

Mit der Benzanthron-Bildung hört die Möglichkeit weiterer innerer VIII. Veränderungen auf.



Doch ist damit die Reaktionsfähigkeit des Moleküls noch nicht erschöpft, denn an Stelle von inneren Umlagerungen treten jetzt äußere Kondensationen zwischen zwei Molekülen, wobei hochmolekulare Gebilde entstehen, die den Charakter von Küpenfarbstoffen besitzen. Diese Reaktionsfähigkeit des Benzanthrons und seiner Deri-

vate äußert sich, wie von Bally¹⁾, der das Beuzanthron zuerst aus Anthrachinon-Derivaten dargestellt hat, in der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik gefunden wurde, an den beiden Kohlenstoffatomen des Naphthalinkernes, die dem Benzoylenrest gegenüberliegen. Die Kondensation kann so verlaufen, daß die beiden Benzanthron-Moleküle spiegelbildlich oder unsymmetrisch zusammentreten, je nachdem man vom Benzanthron selbst oder von Monohalogenprodukten ausgeht. Im letzteren Falle erhält man ein Kondensationsprodukt der folgenden Formel, in der wieder, wie oben bei der Benzanthron-carbonsäure, die im Ausgangsmaterial der Phenylpropioisäure vorhanden gewesenen Bindungen stark ausgezeichnet sind, während die neu entstandenen Bindungen durch dünne Valenzstriche gekennzeichnet sind:

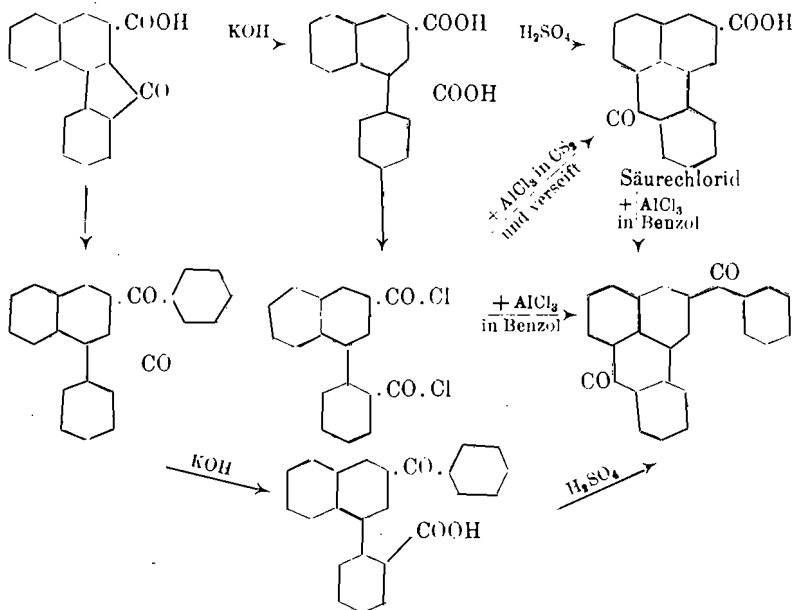


Mit der Entstehung dieser intensiv blauviolett gefärbten Kondensationsprodukte hört die Fähigkeit zu Umlagerungen und Kondensationen auf, denn diese Produkte gehören zu den widerstandsfähigsten Körpern, die die aromatische Chemie kennt.

Mit den Umwandlungen sind starke Farbänderungen verbunden. Während die 3.4-Benzofluorenon-1-carbonsäure intensiv rot gefärbt ist, besitzt das Endprodukt der Reihe eine nur schwach gelbe Färbung. Dieser Befund kann als weiterer Beweis für die von Schaareschmidt¹⁾ geäußerte Ansicht dienen, daß in der 3.4-Benzofluorenon-1-carbonsäure die intensive Färbung einerseits an das Vorhandensein chinoider Bindung in dem Fluorenonring gebunden ist, andererseits durch die COOH-Gruppe infolge innerer Salzbildung verstärkt wird. Mit dem Übergang des Fluorenonringes in den Sechsring des Benzanthron- bzw. Anthrachinon-Moleküls hört nun sowohl die chinoider Bindung als auch die innere Salzbildung auf, und damit verschwindet die intensive Färbung. Daß auch in den neuen Sechsringketonen die Fähigkeit zur Bildung der chinoiden, also stark gefärbten Form latent vorhanden ist und unter gewissen Umständen geweckt werden kann, darauf soll hier zunächst nur hingewiesen werden. Näheres darüber möge einer besonderen Abhandlung vorbehalten bleiben.

¹⁾ Bally, B. 38, 194 [1905].

Über die im Versuchsteil besprochenen Umsetzungen gibt folgende Tabelle Aufschluß:



Versuchsteil.

[Mitarbeitet von Eugen Georgeacopol.]

1. Darstellung von 1-Phenyl-2,3-naphthalin-dicarbonsäure (Formel VI).

300 g Kaliumhydroxyd wurden in einem Nickeltiegel im Ölbad bei $230 - 235^\circ$ unter Umrühren portionsweise mit 43 g trockner und feinpulverisierter Allo-chrysoketon-carbonsäure versetzt, alsdann noch ca. $\frac{1}{2}$ Stunde mittels einer Kupferstange gerührt und die Temperatur des Ölbadess während der ganzen Operation konstant gehalten. Nach dem Abkühlen wurde die Schmelze in Wasser gelöst und bis zum Sieden erhitzt, wobei aus der Lösung sehr kleine Mengen eines violetten Farbstoffes¹⁾ sich abschieden. Die Lösung wurde mit Salzsäure in der Hitze so weit abgestumpft, daß die zuerst ausfallende Säure wieder in Lösung ging, und filtriert. Im Filtrat wurde durch verdünnte Salzsäure die Dicarbonsäure ausgefällt.

Ausbeute 41 g. Die Säure stellt ein weißgraues Pulver dar, welches in Alkohol und Eisessig sehr leicht löslich ist. Es krystallisiert aus Nitrobenzol in kleinen farblosen, glänzenden Krystallen vom Schmp. 288° .

0.1812 g Subst.: 0.4004 g CO_2 , 0.0636 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4$. Ber. C 60.67, H 3.37.
Gef. » 60.26, » 3.92.

¹⁾ Vergl. Ann. 1, S. 300.

Beim Filtrieren der alkalischen Lösung bleibt auf dem Filter ein unlöslicher Farbstoff zurück, welcher durch Verküpfung mit alkalischer Hydrosulfitlösung eine schöne violettrote Küpe gibt, die vegetabilische Fasern intensiv violett anfärbt¹⁾. Die erhaltene Menge beträgt 0.2 g.

2. Darstellung von Benzanthron-carbonsäure durch Kondensation mit konzentrierter Schwefelsäure (Formel VII u. VIII).

4 g 1-Phenyl-2'.3-naphthalin-dicarbonsäure wurden in der Kälte in der 10-fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Die Lösung färbte sich anfangs schwach gelb, dann allmählich rot, bis sie nach etwa 1 Stunde eine intensiv rote Farbe angenommen hatte. Der Kolben wurde, gut verschlossen, bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach eintägigem Stehen hatte sich die Kondensation vollzogen. Beim Eingießen der schwefelsauren Lösung in Wasser fiel die Benzanthron-carbonsäure in Form schwach gelber Flocken aus. Die Farbe der getrockneten Säure war etwas rötlich, wahrscheinlich durch kleine Mengen nebenbei gebildeter Produkte. Durch einmalige Krystallisation aus Nitrobenzol bekam man intensiv gelbgefärbte Nadeln vom Schmp. 347°.

3. Darstellung von Benzanthron-carbonsäure (Formel VII und VIII).

15 g reine 1-Phenyl-2'.3-naphthalin-dicarbonsäure wurden in 50 ccm Benzol suspendiert und dazu 1 Mol. Phosphorpentachlorid (25 g) hinzugefügt. Beim Sieden ging langsam alles in Lösung, und die Benzollösung des Säurechlorids färbte sich nach kurzer Zeit rotbraun. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde war die Reaktion beendet und durch Abtreiben des Benzols im Vakuum wurde das Säurechlorid vollständig von demselben befreit. Der Rückstand wurde in 100 ccm Schwefelkohlenstoff suspendiert. Nach Zugabe von 30 g feingepulvertem Aluminiumchlorid in der Kälte wurde alsdann etwa 3 Stdn. im Wasserbad von 60° erhitzt, wobei die Kondensation sich vollzog. Durch Zersetzen mit Eis und Überdestillieren des Schwefelkohlenstoffs mit Wasserdampf bekam ich ein gelbgefärbtes Produkt. Es wurde zur Befreiung von Aluminiumsalzen mit verdünnter Salzsäure gekocht, mit Wasser gewaschen und zuletzt durch Kochen mit verdünnter Kaliumhydroxylösung verseift. Die abfiltrierte Lösung wurde mit heißer, verdünnter Salzsäure gefällt. Der Niederschlag stellt ein intensiv gelbgefärbtes Produkt dar. Schmelzpunkt des Rohproduktes 341°. Ausbeute quantitativ. Aus Nitrobenzol liefert es eine Benzanthron-carbonsäure in sehr

¹⁾ Das hier in geringer Menge als Nebenprodukt entstehende Produkt besitzt die Eigenschaften eines Küpenfarbstoffes und kann als Derivat des aus Benzanthron in der Kalischmelze entstehenden Küpenfarbstoffes aufgefaßt werden, der durch spiegelbildlichen Zusammentritt zweier Benzanthron-Moleküle sich bildet. Vergl. auch den allgemeinen Teil. Näheres über diese Produkte, insbesondere über deren Darstellung in vorwiegender Menge, soll einer besonderen späteren Abhandlung vorbehalten bleiben.

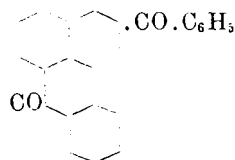
feinen, intensiv gelbgefärbten Nadeln vom Schmp. 347°. Die Ausbeute betrug nach der Krystallisation 13.2 g, d. h. ca. 90 %.

0.1688 g Sbst.: 0.4878 g CO₂, 0.0596 g H₂O.

C₁₇H₁₂O₂. Ber. C 78.83, H 3.64.

Gef. » 78.81, » 3.95.

4. Darstellung von Benzoyl-benzanthron
aus 1-Phenyl-2'.3-naphthalin-
dicarbonsäure:



30 g trockne und feinpulverisierte Dicarbonsäure wurden in 250 cm thiophenfreien Benzols suspendiert, mit 46 g Phosphorpentachlorid versetzt und etwa 1/2 Stunde zum Sieden erhitzt, wobei Salzsäuregas entwich. Die braune Lösung wurde abgekühlt und während einer halben Stunde unter heftigem Schütteln mit 55 g feingepulvertem Aluminiumchlorid in der Kälte versetzt. Die Reaktion verläuft unter Wärmeentwicklung. Durch Kühlen wurde die Reaktionsmasse auf Zimmertemperatur gehalten. Der Kolben wurde dann am Rückflußkühler im Wasserbad allmählich auf 65° erwärmt und ca. 3 Stunden bei dieser Temperatur gehalten unter häufigem Durchschütteln der Masse. Nach Aufgießen auf Eis wurde das Benzol mit Wasserdampf überdestilliert und das erhaltene Produkt mit verdünnter Salzsäure zweimal ausgekocht, schließlich mit Wasser nachgewaschen und mit sehr verdünntem Ammoniak erhitzt, wobei kleine Mengen von ammoniaklöslichen Verunreinigungen in Lösung gingen, und nach dem Filtrieren und Waschen auf dem Wasserbad getrocknet.

Das Rohprodukt stellt ein hell-gelbgrün gefärbtes Pulver vom Schmp. 199° dar. Es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure leicht mit intensiv gelb-grüner Fluoreszenz; es ist unlöslich in fast allen organischen Lösungsmitteln, nur aus Anilin und Nitrobenzol krystallisiert es in feinen Nadeln vom Schmp. 206°.

0.1692 g Sbst.: 0.5363 g CO₂, 0.0733 g H₂O.

C₂₄H₁₄O₂ (334). Ber. C 86.23, H 4.19.

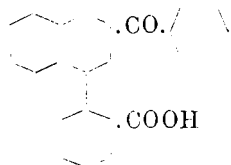
Gef. » 86.44, » 4.84.

5. Darstellung von Benzoyl-benzanthron aus Benzanthron-
carbonsäure.

0.5 g Benzanthron-carbonsäure wurden in 10 cm thiophenfreiem Benzol suspendiert, mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid versetzt und bis zum Sieden erhitzt, solange sich noch Salzsäure entwickelte. Die benzolische Suspension des gebildeten Säurechlorides wurde abgekühlt und nach Zusatz von 2 g Aluminiumchlorid ca. 1 Stunde auf 70° erhitzt, wobei Kondensation zu Benzoyl-benzanthron eintritt. Nach Aufgießen auf Eis wurde das Benzol abdestilliert und der Rückstand mit verdünnter Salzsäure und

Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen und Umkrystallisieren aus Nitrobenzol bekam ich die unter 4 erhaltenen schwach gelbgrünen Krystalle vom Schmp. 206°.

6. Spaltung des Benzoyl-naphtho-
fluorenons und Bildung der Säure
der Formel:



30 g Benzoyl-naphthofluorenon, feinpulverisiert, werden ca. 15 Minuten portionsweise in geschmolzenes Kaliumhydroxyd (230 g KOH + 12 ccm Wasser) eingetragen, die Temperatur wird im Ölbade während der ganzen Dauer der Operation auf 230—235° gehalten. Man rührt noch ca. 1/2 Stunde mit einer Kupferstange um und löst die Schmelze, wenn die Spaltung beendet ist, in ca. 2 l Wasser. Eine kleine Probe soll sich vollständig und klar in Wasser lösen. Die Hauptmenge des freien Alkalis wird mit verdünnter Salzsäure soweit abgestumpft, daß die zuletzt ausgeschiedene weiße Säure wieder in Lösung geht, dann wird heiß filtriert. Das Filtrat ist schwach gelb und fluoresciert gelbgrün. Darauf wird in der Kälte mit Salzsäure weiter angesäuert, wobei sich die Säure als weißer Niederschlag ausscheidet. Man filtriert in der Kälte, wäscht mit kaltem Wasser nach und trocknet auf dem Tonteller oder Filterpapier. Ausbeute 25 g.

Die Säure ist sehr leicht löslich in fast allen Lösungsmitteln. Sie läßt sich gut krystallisieren aus konzentrierter Eisessiglösung oder aus Nitrobenzol. Aus Eisessig krystallisiert zeigt das Produkt einen Schmelzpunkt von 280—282°.

7. Bromierung der 1-Phenyl-2'-3-naphthalin-dicarbonsäure
in Eisessiglösung.

5.84 g 1-Phenyl-2'-3-naphthalin-dicarbonsäure wurden in 70 ccm Eisessig suspendiert und mit 1 Mol. Brom (3.2 g) tropfenweise versetzt. Darauf wurde das Gemisch langsam bis zum Sieden erhitzt. Während der Operation entwickelte sich reichlich Bromwasserstoffsäure; sobald sich kein Bromwasserstoff mehr entwickelte, wurde die Eisessiglösung in Wasser gegossen, wobei sich das bromierte Produkt abschied. Es wurde abgenutscht, mit heißem Wasser nachgewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet. Durch Umkrystallisation aus Nitrobenzol bekam ich feine gelbgraue Krystalle vom Schmp. 282°.

8. Darstellung von Monobrom-benzoyl-benzanthron.

5.3 g des oben erhaltenen Monobrom-Derivates der 1-Phenyl-2'-3-naphthalin-dicarbonsäure wurden in 48 ccm Benzol suspendiert, 2 Mol. Phosphor-pentachlorid (6.5 g) zugegeben und das Ganze auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung in gelindem Sieden erhalten. Nach 1/2 Stunde war die Reaktion beendet, und nach dem Abkühlen der benzolischen Lösung wurde in

der Kälte mit 12 g Aluminiumchlorid versetzt, dann auf 70° etwa 2 Stunden lang erhitzt, wobei sich die Kondensation vollzog. Durch Eingießen auf Eis und Überdestillieren des Benzols erhielt man ein gelbgrünes Produkt. Es wurde auf dem Wasserbad getrocknet; aus Nitrobenzol krystallisierte das Produkt in gelbgrünen kleinen Krystallen vom Schmp. 242°.

46. A. W. van der Haar: Die Epheu-Peroxydase ein Glucoproteid und G. Wokers Aldehyd-Hypothese der Peroxydasen.

[Erwiderung an Frl. Gertrud Woker.]

(Eingegangen am 8. Januar 1917.)

(Gelegentlich einer Untersuchung über den Formaldehyd als Diastase-Modell¹⁾ macht Frl. Woker in Fußnote 3 auf S. 2317 einige Bemerkungen über meinen Befund, die Epheu-Peroxydase ein Glucoproteid²⁾).

Leider ersehe ich daraus, daß Frl. Woker meine Behauptungen nicht nur unrichtig interpretiert, sondern hier und da mir sogar das Entgegengesetzte meiner Behauptungen zudichtet. Obschon ich m. E. in aller Deutlichkeit schrieb, kann Frl. Woker offenbar sich nicht von dem Gedanken losreißen, daß ein genetischer Verband zwischen meiner Behauptung und ihrer Aldehyd-Hypothese bestehe; doch ist das für die richtige Beurteilung unbedingt notwendig. Im Jahre 1910 also, als von der Aldehyd-Hypothese noch gar keine Rede war, gab ich den Befund, Epheu-Peroxydase ein Glucoproteid. Im Jahre 1916, also 2 Jahre nach dem Entstehen der Aldehyd-Hypothese Wokers, als meine Behauptung unbeachtet schien, wiederholte ich den Befund nicht in Verbindung mit der Aldehyd-Hypothese, sondern neben dieser, indem ich schrieb: *puisque cette opinion s'écarte de l'hypothèse aldehydique de M^{lle} Woker, je prends la liberté etc. . . .* und doch bringt Frl. Woker beide in Verbindung mit einander, indem sie schreibt: »So sehr ich es bedaure, daß mir die Arbeiten bei der großen Zahl der Veröffentlichungen über Peroxydasen bisher entgangen sind, und daß ich sie daher auch nicht zitiert habe, so dürfte doch kaum der Kohlenhydrat-Anteil für die peroxydierende Wirkung verantwortlich gemacht werden. Gehört doch z. B. gerade die Glucose zu den Aldehyden, die — wie ich seinerzeit festgestellt habe — nicht als »Peroxydase« zu fungieren vermag.«

¹⁾ B. 49, 2311 [1916].

²⁾ B. 43, 1327 [1910] und Arch. d. Sc. phys. et natur. 41, 312 [1916].