

398. Heinrich Wieland: Über den Verlauf der Oxydationsvorgänge.

[Zusammenfassender Vortrag, gehalten auf Veranlassung der Deutschen Chemischen Gesellschaft bei der Hundertjahrfeier der Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Leipzig am 20. September 1922.]

(Eingegangen am 30. September 1922.)

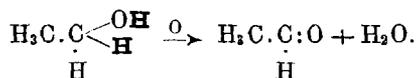
Die Existenz aller Sauerstoff-bedürftigen Zellen und Lebewesen ist an den ständigen Ablauf von exothermischen Oxydationsprozessen gebunden, deren Energie teils in Wärme, teils in mechanische Arbeit umgesetzt, teils aber auch nach dem Prinzip gekoppelter Reaktionen zum Aufbau von neuem Zellmaterial verwendet wird. Es ist bekannt, daß die wichtigsten Nährstoffe, die der Zelle von außen her zugeführt werden müssen, den großen Gruppen der Kohlehydrate, der Fette und der Eiweißkörper angehören. Die Verdauung bildet sie um zu den Grundkörpern, zu den einfachen Zuckern, zu Fettsäuren und Glycerin und zu den Aminosäuren, und diese sind es, die in der Zelle den oxydativen Abbau erfahren. Er wird geleistet von dem molekularen, reaktionsträgen Sauerstoff der Atmosphäre, der außerhalb der Zelle mit den genannten Stoffen auch bei der Temperatur der Warmblüter (36°) mit unmeßbar geringer Geschwindigkeit sich umsetzt. Im Zellbetrieb dagegen erschöpft der molekulare Sauerstoff nach Art der allerstärksten Oxydationsmittel die Aufnahmefähigkeit des organischen Substrats durch dessen Verbrennung zu Kohlendioxyd und Wasser.

Die Frage nach der Natur der hier tätigen Kräfte hat schon lange, schon seit Lavoisier die Physiologen und Chemiker lebhaft beschäftigt. Aus dem Umstand, daß von dem reaktionsträgen Sauerstoff-Molekül jene erstaunlichen Leistungen vollbracht werden, hat sich folgerichtig die Auffassung entwickelt, daß der Sauerstoff durch irgend einen Bestandteil der Zelle, ein Ferment, in eine besonders reaktionsfähige Form umgewandelt werde. Es war Schönbein, der seine Beobachtung von der Sauerstoff-Aktivierung durch Terpentinöl und durch Platinmohr zuerst auf die vitalen Oxydationsvorgänge übertrug, und am Ende des vorigen Jahrhunderts haben dann Carl Engler und unabhängig von ihm A. Bach auf der Grundlage von reichem experimentellem Material die Lehre von der Autoxydation zu einem wohl geformten System ausgebaut, in dem nicht nur die rein chemischen Vorgänge dieser Art, sondern auch die der intracellularen Autoxydation eine befriedigende Erklärung zu finden schienen.

Die Übertragung dieser Theorie auf den Mechanismus der biologischen Oxydation hat, kurz gefaßt, zu der Hypothese geführt, daß die sog. Oxydationsfermente, vielleicht unter Beteiligung von Eisen oder Mangan, gleich den in vitro studierten Überträgern das Sauerstoff-Molekül in peroxydische Bindung zu bringen und so zu einem schnell wirkenden Oxydationsmittel umzuformen vermöchten.

Als erster hat wohl Schmiedeberg die Theorie von der Sauerstoff-Aktivierung in der Zelle angezweifelt, als er auf ihr Unvermögen, den gelben Phosphor zu verbrennen, hinwies. Die Tatsache, daß besonders oxydationsbereite Substanzen, wie Oxalsäure, Ameisensäure, Formaldehyd im Organismus nur schwer verbrennen, andere dagegen, die in unsrer Hand oxydativen Angriffen den kräftigsten Widerstand entgegensetzen, wie die Fettsäuren, spielend leicht bis zum Ende abgebaut werden, steigert diese Bedenken. Es läßt sich in der Tat nicht leicht verstehen, wie der Sauerstoff, in der Zelle zu hoher chemischer Spannkraft aufgeladen, mit der Gabe ausgerüstet sein soll, den Gegenstand seines Zugriffs so sorgfältig auszuwählen, wie es der Stoffwechsel der Zelle erfordert.

Wir stehen auf Grund dieser Überlegungen der Lehre von der Aktivierung des Sauerstoffs in der Zelle mit einigem Mißtrauen gegenüber, das sich verstärkt, wenn wir die Oxydationsvorgänge von einer andern Seite aus betrachten. Die Oxydation des Alkohols, die der Zelle vertraut ist, erfolgt im Sinne der bisher besprochenen Annahme derart, daß die beiden überständigen Wasserstoff-Atome durch den aktivierten Sauerstoff aus dem Molekül herausgenommen und in Wasser übergeführt werden:



An sich gleichberechtigt mit dieser Erklärung ist eine entgegengesetzte, nach der nicht der Sauerstoff, sondern die beiden Wasserstoff-Atome durch ein Ferment aktiviert werden. Jetzt wird der Wasserstoff zum tätigen Bestandteil der Reaktion, und das Sauerstoff-Molekül erhält die passive Aufgabe, den Wasserstoff aufzunehmen. Der Oxydationsprozeß ist, mit gleichem Ausgang, zu einem Hydrierungsprozeß geworden. Wir wissen, daß der einfachste Verbrennungsvorgang, die Bildung des Wassers aus den Elementen, seinem Verlauf nach ebenfalls eine Hydrierung darstellt, daß die katalytische Vereinigung des Knallgases in der Aktivierung des Wasserstoffs ihre Deutung findet

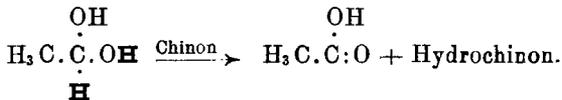
und daß sie über die erste Hydrierungsstufe des Hydroperoxyds verläuft:



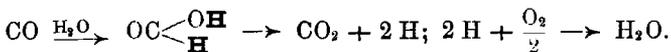
Die Knallgas-Reaktion unterscheidet sich ihrem inneren Wesen nach in nichts von der katalytischen Hydrierung des Äthylens.

Die Hypothese von der Aktivierung des Wasserstoffs ist dem experimentellen Beweis zugänglich gewesen und zwar auf Grund folgender Überlegung: Wenn bei den untersuchten Vorgängen dem Sauerstoff nur die Rolle zufällt, den reaktionsfähigen Wasserstoff zu binden, so muß er sich ersetzen lassen durch andere Stoffe, die sich auch mit aktivem Wasserstoff zu vereinigen vermögen. Es muß also unter Ersatz des Sauerstoffs durch andere »Wasserstoff-Acceptoren« das System der »sauerstofflosen Oxydation« durchführbar sein. Zu dieser Funktion waren an sich alle Substanzen brauchbar, die gleich dem Sauerstoff eine größere Affinität zu Wasserstoff besitzen als der Stoff, der durch Wegnahme des Wasserstoffs gebildet wird. Vor allem waren hier das Chinon und von seinen Derivaten das Methylenblau geeignet. So verläuft die »Oxydation« der Alkohole, durch Palladium- oder Platinschwarz katalysiert, in gleicher Weise wie bei Gegenwart von Sauerstoff, mit Methylenblau oder Chinon als Wasserstoff-Acceptor; eine große Anzahl anderer katalytischer Oxydationen, wie die von Phenolen, von Aminen, von Dihydro-naphthalin, von Indigo (Schönbein) u. a., gehen ebenfalls sauerstofflos vor sich. Alle diese Reaktionen verdanken ihre Triebkraft nicht der Aktivierung von Sauerstoff durch das Platinmetall, sondern dessen Wasserstoff-aktivierender Wirkung.

Der Übergang von Aldehyd zur Säure fügt sich der hier wiedergegebenen Theorie auf Grund der Feststellung, daß nicht die freien Aldehyde, sondern ihre Hydrate von der Umsetzung betroffen werden, und daß sie, ebenso wie die Alkohole, sauerstofflos zu den Carbonsäuren dehydriert werden können; z. B.:



Die sauerstofflose Oxydation von Kohlenoxyd, die ihren Weg über die Ameisensäure nimmt, schließt sich hier an:



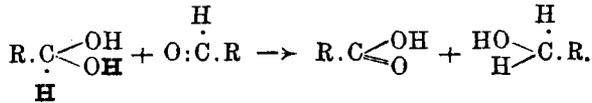
Die biologische Auswertung dieser Modellstudien bildet die sauerstofflose Vergärung von Alkohol zu Essigsäure. Das Ferment der Essigsäure-Bakterien vollbringt die Leistung der Essigbildung auch ohne Sauerstoff, wenn ihm Chinon oder Methylenblau zur Aufnahme des (aktivierten) Wasserstoffs zur Verfügung gestellt werden. Dabei wird die der gebildeten Essigsäure äquivalente Menge Hydrochinon gebildet und Methylenblau entfärbt. Dieser chemisch übersichtlichen und einfachen Reaktion schließt sich, durch das gleiche Ferment vollbracht, die sauerstofflose Verbrennung von Glucose bis zur Kohlensäure an.

Die enzymatische Dehydrierung des Alkohols zur Essigsäure bei Gegenwart chinoider Wasserstoff-Acceptoren enthält gleichzeitig ein sichtbares Prinzip der Hydrierung, der Reduktion. Hier, wo ein Farbstoff entfärbt wird, tritt uns diese der Dehydrierung oder »Oxydation« korrelative Seite der Reaktion, die Hydrierung, besonders vor Augen, obwohl die Dehydrierung durch Sauerstoff mit dem Hydrierungsprodukt Wasser vollkommen wesensgleich verläuft. Es ist eine wichtige, experimentell begründete Folgerung aus der hier vertretenen Theorie, daß die im Leben der Zelle zahlreich beobachteten Reduktionsvorgänge, die man unter die Wirkung besonderer, reduzierender Enzyme gestellt hat, sich als korrespondierende Erscheinungen der cellularen Oxydation darstellen. Die Hypothese von der Sauerstoff-Aktivierung muß hier zwei Enzyme von ganz heterogener Wirkung ins Feld führen und ist völlig außerstande, den Vorgang der sauerstofflosen Essigsäure-Gärung zu erfassen, der mit seinem stöchiometrischen Ergebnis von Dehydrierung (Oxydation) und Hydrierung sich sozusagen als Schulbeispiel in den Rahmen der neuen Vorstellung einfügt.

Die korrelativen Beziehungen zwischen den Vorgängen der Dehydrierung und der Hydrierung sind weiter an dem Scharingerschen Milch-Enzym quantitativ festgelegt worden. Seine Funktion als »Aldehydase« drückt sich darin aus, daß es die Entfärbung von Methylenblau durch Aldehyde beschleunigt. Der Aldehyd wird dabei, von seinem Hydrat aus, zur Säure dehydriert, und die äquivalente Menge Farbstoff wird entfärbt. Und im umgekehrten Sinne, wie vorhin bei der Essigsäure-Gärung, kann hier dem Ferment an Stelle des Farbstoffs Sauerstoff vorgesetzt werden, der als Wasserstoff-Acceptor die »Oxydation« zur Säure besorgt.

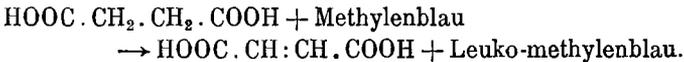
Das gleiche Enzym kann mit den gleichen Mitteln noch eine dritte bemerkenswerte Reaktion in Gang bringen, nämlich die

Disproportionierung zweier Moleküle Aldehyd zu Säure und Alkohol, die sog. Cannizzarosche Reaktion. Hier tritt die Aldehydgruppe selbst als Wasserstoff-Acceptor auf, indem ihre Doppelbindung die beiden Wasserstoffatome des anderen (Hydrat-)Moleküls anlagert.



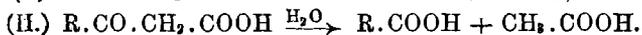
Im Bereich des Gärungsvorgangs spielt diese Funktion des dehydrierenden Fermentes eine ausschlaggebende Rolle.

Die Annahme dehydrierender Fermente in der Zelle, spezifisch eingestellt auf verschiedene Substrate, erklärt uns ohne Einschränkung die Umwandlung hydroxylhaltiger organischer Stoffe in ihre höheren Oxydationsstufen und schließt gleichzeitig in sich die Vorgänge der cellularen Hydrierung und der Disproportionierung von Carbonylverbindungen, die, bei Änderung des Wasserstoff-Acceptors, die Begleiterscheinungen der Grundreaktion sind. Es ist das Verdienst von T. Thunberg, dem oxydativen Abbau der Alkohole und der Zucker, der damit festgelegt ist, den der Fettsäuren, der zweiten grundlegenden Gruppe von biologischem Verbrennungsmaterial, mit den Mitteln der Dehydrierung experimentell angegliedert zu haben. Thunberg hat im Jahre 1916 die Bernsteinsäure durch Muskelgewebe mit Methylenblau als Wasserstoff-Acceptor zu Fumarsäure dehydrieren können:



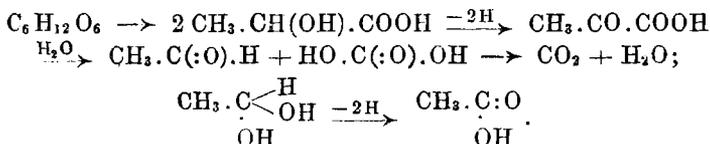
Damit ist der Abbau der gesättigten Fettsäuren für das Prinzip der Dehydrierung gewonnen. Man weiß durch die Untersuchungen von Dakin, von Friedmann, sowie von Battelli und Stern, daß ungesättigte Säuren in der Zelle unter Wasseranlagerung in Oxy-säuren übergeführt werden, z. B. Crotonsäure in β -Oxybuttersäure, Fumarsäure in Äpfelsäure.

Wir müssen hydratisierenden Fermenten die Förderung dieser *in vitro* ungemein langsam verlaufenden Reaktion zuschreiben. Die Oxy-säuren können nach Thunberg wiederum durch Zellgewebe sauerstofflos dehydriert werden. So haben wir, ohne die Mithilfe von Sauerstoff, das System $\cdot\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ einer Fettsäure in das der entsprechenden β -Keto-carbonsäure $\cdot\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ übergeführt. Die beiden Zerfallsmöglichkeiten der β -Keto-säuren führen zu CO_2 und Keton (I.) oder zur hydrolytischen Abspaltung von Essigsäure (II.).



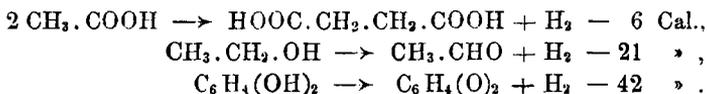
Die interessante biologische Erscheinung des sukzessiven Abbaus von Fettsäure-Ketten nach dem Prinzip der β -Oxydation (Knoop), der Abfall der Kette auf die um 2 C-Atome ärmere Stufe wird in der gegebenen Ableitung dem Verständnis näher gerückt.

Durch das in der Zelle festgestellte Vermögen der Wasseranlagerung an die Kohlenstoff-Doppelbindung sind wir in den Stand gesetzt, die Aufbrechung der gesättigten Kohlenstoffkette mit dem Werkzeug der Dehydrierung bis auf die Stufe der Essigsäure durchzuführen. Bis zu ihr können wir auch den Zucker-Abbau verfolgen, der mit großer Wahrscheinlichkeit über die Zwischenstadien der Milchsäure, der Brenztraubensäure und des Acetaldehyds seinen Weg nimmt:



Thunberg, der auch für Essigsäure ein deutliches Dehydrierungsvermögen beobachtet hat, hält es nicht für unwahrscheinlich, daß die Brücke zum weiteren Abbau der gesamten organischen Nahrungsstoffe durch Dehydrierung zweier Moleküle Essigsäure zu Bernsteinsäure gelegt wird.

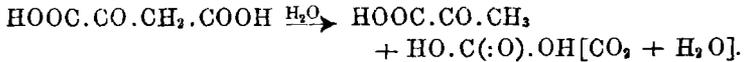
Vom Standpunkt der chemischen Erfahrung erscheint die Theorie befremdlich, da jener Übergang in vitro nur höchst unvollkommen durchgeführt werden kann. Prüfen wir aber die Affinitätsverhältnisse der Reaktion, so ergibt sich, daß die beiden überständigen Wasserstoff-Atome der Essigsäure lockerer haften, als die in einem Alkohol oder im Hydrochinon:



Wir dürfen auf der anderen Seite nicht vergessen, daß der Betrieb der Zelle ohne Rücksicht auf die uns geläufige Kinetik vor sich geht. Darauf ist schon zu Anfang kurz verwiesen worden. Die Tatsache, daß Bernsteinsäure und Fumarsäure im frischen Muskelfleisch in nicht unerheblichen Mengen gefunden wurden (Einbeck), daß beide Säuren besonders leicht dem dehydrierenden Abbau unterliegen, verleiht der erwähnten Hypo-

these erhebliches Gewicht. Der endgültige experimentelle Beweis, der der hier vertretenen Atmungstheorie die letzte Stütze gibt, steht noch aus.

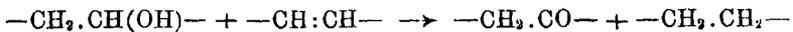
Das noch nicht berührte Glied des Abbaus der Reihe Bernstein-säure, Fumarsäure, Äpfelsäure, die Oxal-essigsäure, wird durch Gewebe spielend leicht zu Brenztraubensäure decarboxyliert:



Dieser Spaltung durch β -Carboxylase-Wirkung folgt wie oben die α -Decarboxylierung der Brenztraubensäure zu CO_2 und Aldehyd, der schließlich wieder zu Essigsäure dehydriert wird. Von ihr aus könnte das Spiel von neuem beginnen.

Wir gewinnen so einen Überblick über die Möglichkeiten des dehydrierenden Abbaus der wichtigsten Nahrungsstoffe, über die Atmung ohne die Beteiligung von aktivem Sauerstoff. Das als Wasserstoff-Acceptor herangezogene Gas findet sich zwar, wie aus den gegebenen Ableitungen hervorgeht, in dem einen Verbrennungsprodukt der Atmung, dem Wasser, nicht aber im Kohlendioxyd, das seinen Sauerstoffbedarf vielmehr aus intermediär angelagertem Wasser bestreitet.

Aus der Tatsache, daß die Zelle Fettsäuren aus Kohlehydraten aufzubauen vermag, schließen wir, daß in gleicher Weise, wie bei der Cannizzarischen Reaktion die Gruppe C:O , so auch die Kohlenstoff-Doppelbindung selbst von den dehydrierenden Fermenten der Zelle als Wasserstoff-Acceptor benutzt werden kann, derart, daß ungesättigte Zwischenstufen des Kohlehydrat-Abbaus in gekoppelter Reaktion mit einer Dehydrierung hydriert werden; z. B.



Außer der komplizierten und chemisch noch unübersichtlichen Kohlehydrat-Fettsäure-Metamorphose sind eine Anzahl biologischer Hydrierungen von olefinischen Substanzen bekannt, die der Einbeziehung der Kohlenstoff-Doppelbindung unter die Wasserstoff-Acceptoren eine feste Unterlage geben.

Die restlose Durchführung der Dehydrierungstheorie läßt das Leben ohne Sauerstoff im Experiment möglich erscheinen, wenn es gelingen würde, ihn in der Zelle durch einen andern, für den Stoffwechsel geeigneten Wasserstoff-Acceptor zu ersetzen. Versuche, das überlebende Forscherz bei Ausschluß von Sauerstoff mit einer Methylenblau-Ringer-Lösung in Tätigkeit zu erhalten,

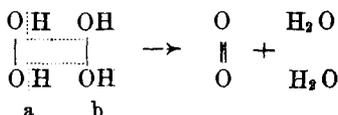
sind ohne Erfolg gewesen. Dagegen hat W. Lipschitz in Frankfurt im Lebensprozeß niedriger organisierter Zellen das gasförmige Atmungselement durch einen ganz zellfremden Wasserstoff-Acceptor, durch *m*-Dinitro-benzol, ersetzen können. Vorher war gezeigt worden, daß dieser Stoff, der dabei zu *m*-Nitrophenylhydroxylamin hydriert wird, gleich dem Methylenblau die Atmung von überlebendem Muskelgewebe mit zellvertrauten Substanzen, wie Bernsteinsäure, Fumarsäure und Milchsäure, zu unterhalten vermag. Frosch-Spermatozoen, die in Wasserstoff erstickt waren, kamen wieder zu Bewegung und Leben, wenn ihnen Dinitro-benzol zugeführt wurde, genau so wie wenn man sie in eine sauerstoffhaltige Atmosphäre brachte. Daraus geht hervor, daß die motorische Energie liefernden »Oxydationsprozesse« auf dem Wege der Dehydrierung ebenso wie durch Sauerstoff auch durch einen andern Wasserstoff aufnehmenden Ersatzstoff in Gang gesetzt werden können. Daß die auf Sauerstoff mit seinem indifferenten Hydrierungsprodukt Wasser eingestellte Zelle sich fremdartigen Wasserstoff-Acceptoren gegenüber im allgemeinen ablehnend verhalten wird, ist begreiflich.

Das Prinzip der enzymatischen Wasserstoff-Verschiebung, das den Inhalt der Dehydrierungstheorie bildet, greift über den Bezirk des oxydativen Abbaus der Nahrungsstoffe, der elementaren Zellatmung hinaus und zieht bei der großen Mannigfaltigkeit der Wasserstoff-Acceptoren eine ganze Reihe von anscheinend abliegenden biologischen Reaktionen in seinen Bereich. Noch ferne, aber nicht abseits aller Möglichkeit liegt die Vorstellung, daß fast alle grundlegenden chemischen Prozesse des Zellstoffwechsels mit Ausnahme von denen des synthetischen Aufbaues einmal auf diese einfache Grundform und auf die der Verschiebung des Wassers zurückgeführt werden können.

Wir glauben, daß sich schon jetzt eine weitere, sehr verbreitete Enzymwirkung auch jenem Reaktionssystem eingliedern läßt, nämlich die katalytische Zersetzung des Hydroperoxyds in Wasser und Sauerstoff, die durch die sog. Katalasen ungemein stark beschleunigt wird. Die Feststellung, daß nur Sauerstoff-bedürftige Zellen dieses Ferment führen, anaerobische dagegen, wie der Spulwurm und verschiedene pathogene Bakterien, nicht, läßt schon an einen Zusammenhang mit der Atmung denken, auf den zuerst O. Loew aufmerksam gemacht hat.

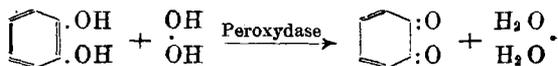
Die Hydroperoxyd-Zersetzung stellt einen typischen Dehydrierungsprozeß dar; je ein Molekül gleicher Art bildet Substrat wie Wasserstoff-Acceptor, indem die locker sitzenden Wasserstoffatome

von a durch die exothermische Reaktion der spaltenden Hydrierung von b vom Sauerstoff weggenommen werden.



Das erste Produkt der Hydrierung des molekularen Sauerstoffs ist nun das Hydroperoxyd, und wenn die hier wiedergegebenen Vorstellungen zu Recht bestehen, so muß auch während der Atmung in erster Phase Hydroperoxyd gebildet werden. Es ist möglich, daß die Atmungsenzyme auf diesen Wasserstoff-Acceptor nicht eingestellt sind, und daß die Katalasen die Aufgabe haben, das Hydroperoxyd zum raschen Zerfall zu bringen und mit der Beseitigung dieses Zellgiftes gleichzeitig neuen Sauerstoff zu erzeugen. Die Verteilung der Katalasen in ihrer Abhängigkeit vom Sauerstoff-Bedarf der einzelnen Zellarten verleiht dieser Deutung eine gewisse Wahrscheinlichkeit. Sie wird erhöht durch die auffallende Beobachtung, daß die Sauerstoff-Atmung ebenso wie die Katalase-Wirkung durch Blausäure sehr stark beeinträchtigt wird, während die sauerstofflose Atmung (mit Methylenblau oder Dinitrobenzol) weit weniger unter diesem Zellgift leidet. Man könnte aus diesen Tatsachen den Schluß ziehen, daß das Atmungsenzym an sich von der Blausäure nur in geringem Maße geschädigt wird, und daß der Ausfall des Hilfsfermentes, der Katalase, es ist, der die normale Atmung so stark herabsetzt.

Die Peroxydasen, eine im Pflanzenreich viel vertretene Gruppe von Fermenten, sind gleich den Katalasen auf Hydroperoxyd eingestellt. Sie beschleunigen die »Oxydation« der Phenole durch diese Substanz. Von den Katalasen sind sie scharf unterschieden durch den fehlenden Einfluß auf die Hydroperoxyd-Zersetzung. Hydroperoxyd dient ihnen nur als Verbraucher des Wasserstoffs, den sie in Phenolen aktivieren, z. B. als Schema:



Auf die Gärung, die in jeder ihrer einzelnen Phasen sich unseren Ableitungen einfügt und die gewissermaßen als Auftakt der Atmung betrachtet werden kann, will ich nicht eingehen, da ein dazu Berufener nach mir über dieses sein Arbeitsgebiet vortragen wird. Aber ich kann es nicht unterlassen, zum Schluß meiner Ausführungen noch einen andern bedeutsamen Wasserstoff-

Acceptor in den Zusammenhang des Themas einzuflechten, den trägen Stickstoff der Atmosphäre. Die Tätigkeit der stickstoff-assimilierenden Boden-Bakterien, die für das Wachstum unserer Kulturpflanzen von so ungemeiner Wichtigkeit ist, vermag ich nur in dem Sinne aufzufassen, daß die dehydrierenden Enzyme dieser Zellen darauf eingestellt sind, den Wasserstoff ihres Nahrungsmaterials nicht auf Sauerstoff, sondern auf den molekularen Stickstoff abzuladen, den sie, vielleicht über die Stufe des Hydrazins, in Ammoniak verwandeln. So hat am Ende, mit dem gleichen Mechanismus, die Habersche Synthese schon Jahrtausende lang unter dem Erdboden ihre Vorläufer.

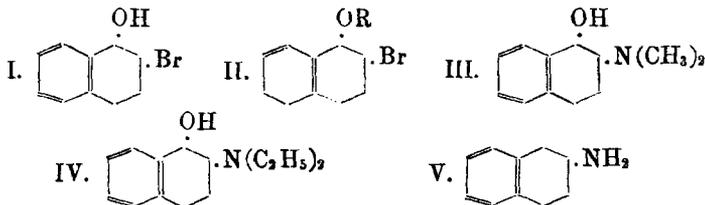
Unser Verlangen nach einheitlicher Betrachtung der Naturvorgänge wird befriedigt durch die Vorstellung, daß die Zellen im Laufe ihrer Entwicklung Mittel und Wege gefunden haben, die beiden Hauptelemente der Erdatmosphäre zu wesensgleicher chemischer Funktion als Atmungsgase in ihren Stoffwechsel herein-zuziehen.

399. Julius v. Braun, Otto Braunsdorf und Georg Kirschbaum: Über Benzo-polymethylen Verbindungen, VI.: Oxy-basen und β -Ketone der Tetralin- und Hydrinden Reihe.

[Aus d. Chem. Institut d. Landwirtschaftl. Hochschule Berlin und d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 13. Oktober 1922.)

In der II. Abhandlung über Benzo-polymethylen-Verbindungen¹⁾ wurde erwähnt, daß die aus alicyclischem α - β -Dibrom-tetralin, $C_{10}H_{10}Br_2$, durch Ersatz eines Atoms Brom durch Hydroxyl und Alkoxyl entstehenden Verbindungen, deren Konstitution im Sinne der Formeln I. und II. experimentell bewiesen wurde, das in ihnen noch vorhandene Brom leicht gegen



basische Reste austauschen können. Wir haben die so

¹⁾ B. 54, 597 [1921].