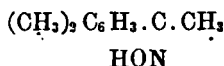


Der Umlagerungskörper hat sich also als Acetylxyloid und zwar 4-Acetamino-1.3-xylool erwiesen (nach Willgerodt und Schmierer<sup>1)</sup> schmilzt er bei 127—128°, nach Nölting und Forel<sup>2)</sup> bei 129°). Das Oxim besitzt nach der bekannten Theorie die Konfiguration:



Vorliegende drei Arbeiten wurden im Chemischen Institut von Hrn. Geheimrat Wallach in Göttingen ausgeführt, dem ich auch an dieser Stelle für seine freundliche Anregung bestens danken möchte.

### 351. Oscar Loew: Bemerkungen über den Mechanismus der biologischen Oxydationsvorgänge.

(Eingegangen am 16. Juli 1914.)

Vor kurzem äußerte H. Wieland in seiner 3. Mitteilung über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge folgende Ansicht:

»Während man bisher fast allgemein die freilich unbewiesene Anschauung hatte, daß die im organischen Leben vor sich gehenden Oxydationen unter katalytischer Mithilfe von sauerstoff-aktivierenden Fermenten verlaufen, konnte ich für eine Reihe von Fällen einwandfrei sicherstellen, daß die Fermentwirkungen vielmehr in einer Aktivierung des Wasserstoffs bestehen, der dann gleich nascentem Wasserstoff an geeignete Wasserstoffacceptoren abgegeben wird.«

Hierzu möchte ich — bei aller Anerkennung der wertvollen Beiträge Wielands in dieser Richtung — bemerken, daß für die wichtigste und mächtigste aller biologischen Oxydationen in den lebenden Zellen, nämlich den Respirationsvorgang, die Annahme der Aktivierung von Sauerstoff wohl ein längst überwundener Standpunkt ist; denn ein aktivierter Sauerstoff würde eher das Protoplasma töten als Zucker zu Kohlensäure und Wasser verbrennen.

Pflüger<sup>3)</sup> äußerte schon im Jahre 1870:

»Nicht auf der Aktivierung des Sauerstoffs beruht die Oxydation in den Zellen, sondern auf der spezifischen Beschaffenheit der Proteine in der lebenden Substanz. Sie sind es, welche die Aktivität besitzen und den Sauerstoff ohne vorherige Aktivierung der Atmung dienstbar machen.«

Über den Vorgang der Essiggärung des Alkohols äußerte sich Nägeli:

<sup>1)</sup> B. 38, 1473 [1905].

<sup>2)</sup> B. 18, 2677 [1885].

<sup>3)</sup> Pflügers Arch. 10, 300.

»Die spezifischen Bewegungszustände in dem lebenden Plasma der Essigmutterzellen werden auf die in die Zellen eingedrungenen Alkohol- und Sauerstoff-Moleküle übertragen und durch diese auf den außerhalb der Zellen befindlichen Alkohol und Sauerstoff fortgepflanzt. Erreicht die Störung des Gleichgewichts in den Molekülen einen gewissen Grad, so tritt mit Hilfe der chemischen Affinität die Umsetzung ein.«

Nägeli ließ die Frage unberührt, woher die angenommenen Schwingungszustände im Protoplasma kommen sollten. Er war noch nicht zur Annahme einer chemisch verschiedenen, sehr labilen Konstitution der Eiweißmoleküle in der lebenden Substanz fortgeschritten, wie Schreiber dieses aus gelegentlichen Gesprächen mit Nägeli weiß. Meist sprach er nur von Molekularschwingungen statt Atomschwingungen im Protoplasma.

Durch eingehende toxikologische Studien an höheren und niedersten Pflanzen und Tieren ergab sich nun, daß jede Substanz, welche leicht mit Aldehydgruppen und Aminogruppen reagiert, auch ein allgemeines Gift für das lebende Protoplasma<sup>1)</sup> ist. Es folgt daraus in logischer Weise, daß die labile Natur der Eiweißmoleküle in der lebenden Substanz durch labile Aldehyd- und Aminogruppen bedingt ist. Hieraus erklärt sich auch die überaus leichte Umlagerung zu passivem Protein bei Einwirkung von Säure, Alkali oder Temperaturen von 40–50° auf die lebende Substanz.

Labil gestellte Atome besitzen nun größere Schwingungsvolumina als fest gebundene und können deshalb schon thermische Energie von niederer Temperatur in chemische Energie umsetzen, worauf ich schon vor Jahren hingewiesen habe<sup>2)</sup>. Diese chemische Energie jener labilen Atomgruppierungen wird nun auf die im innigsten Kontakt mit der lebenden Materie befindlichen thermogenen Substanzen (Zucker, Aminosäuren, Lecithin usw.) übertragen, und diese nehmen dann bei relativ niederer Temperatur Sauerstoff bis zur vollständigen Verbrennung auf, infolge der gesteigerten Labilität, besonders der Wasserstoffatome. Die Spaltung des Sauerstoffmoleküls erfolgt erst im Moment der Verbrennung, aber nicht vorher. Das aber stets als Nebenprodukt bei Oxydationen mit molekularem Sauerstoff auftretende, dem lebenden Protoplasma gefährliche Wasserstoffsperoxyd kann sich in den Zellen nicht ansammeln, denn es wird sofort durch die reichlich vorhandene Katalase zerstört<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe O. Loew, Ein natürl. System der Giftwirkungen, Kap. IV.

<sup>2)</sup> Physik.-chem. Zentralblatt 5, 610.

<sup>3)</sup> Siehe hierüber auch O. Loew in Zentralbl. Bakt., Abt. II, 19, und Pflügers Arch. 128, 560.

Nach dieser bereits vor geraumer Zeit von mir entwickelten katalytischen Respirationstheorie<sup>1)</sup> werden also die Thermogene durch das lebende Protoplasma, dem organisierten Aufbau aus aktiven Proteinmolekülen, aktiviert, worauf sie Sauerstoff aufnehmen.

Diese Art der Oxydation habe ich als induzierte Oxydation bezeichnet; sie ist sehr zu unterscheiden von der indirekten Oxydation, bei welcher ein Autoxydator zum Sauerstoffüberträger wird. Daß bei der induzierten Oxydation es sich in erster Linie um Labilisierung von Wasserstoffatomen handelt, hatte ich schon mit Hinweis auf bekannte Vorgänge wiederholt betont<sup>2)</sup>.

Es heißt in meiner Schrift, S. 164, wörtlich: »In allen diesen Fällen ist es in erster Linie eine gewisse Labilität von Wasserstoffatomen, welche zur Sauerstoffaufnahme führt. Diese Labilität wird entweder durch Nachbargruppen schon in genügendem Grade hervorgerufen oder durch äußere Einflüsse erst bis zu jenem Grade gesteigert, bei dem die Atome in Reaktion mit molekularem Sauerstoff treten können.«

### 352. C. von Girsewald und H. Siegens: Beiträge zur Kenntnis des Wasserstoffperoxyds. II. Tetramethylen-diperoxyd-dicarbamid.

[Mittel. aus dem Techn.-chem. Institut der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 22. Juli 1914).

Wie in einer früheren Abhandlung<sup>3)</sup> gezeigt wurde, vermag Wasserstoffperoxyd mit Hexamethylentetramin eine Doppelverbindung, ein Salz, zu bilden. Läßt man hingegen Wasserstoffperoxyd auf Hexamethylentetramin in Gegenwart einer Säure einwirken, so entsteht

<sup>1)</sup> Die chemische Energie der lebenden Zellen, 1. Aufl., S. 165 [1899], und 2. Aufl., S. 129 [1906].

<sup>2)</sup> Ibid. 1. Aufl., S. 164, und 2. Aufl., S. 128. Die Labilisierung von Wasserstoffatomen tritt sehr augenfällig auf beim Phenylhydroxylamin (Bamberger), beim Dibrom-*p*-oxy-benzaldehyd-phenylhydrazon (Biltz) und dem Oxanthranol (Manchot), denn das unter dem Einfluß von Alkali auftretende Hydroperoxyd entspricht bei quantitativer Bestimmung der berechneten Menge. Über ein Beispiel von Freiwerden labilisierten Wasserstoffatome bei Behandlung von Formaldehyd mit Kalilösung und Kupferoxydul (resp. Kupfer) habe ich früher schon berichtet (B. 20, 144 [1887]).

<sup>3)</sup> v. Girsewald, B. 45, 2571 [1912].