

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

---

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

(Eingegangen am 9. Juli 1926.)

Von den Enzymen, die an den Oxydationsvorgängen in den pflanzlichen und tierischen Zellen teilnehmen, sind es die sehr verbreiteten<sup>1)</sup> Peroxydasen, über die allein durch eingehende analytische Arbeit Tatsächliches bekannt ist. In einem Mißverhältnis dazu steht die geringe Berücksichtigung, die zur Zeit in den theoretischen Erörterungen über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge in den Lebewesen den Peroxydasen eingeräumt wird. Nach dem Handbuch „Die Fermente und ihre Wirkungen“ von C. Oppenheimer<sup>2)</sup>, das sich durch die gründliche kritische Darstellung der Oxydationstheorien ein Verdienst erwirbt, „liegen bei den Peroxydasen die Verhältnisse am unklarsten; sie sind wohl nur Dehydrasen“; „die Peroxydasen, auf deren Deutung Warburg überhaupt nicht eingeht und die Wieland mit großen Schwierigkeiten und nur vermutungsweise deutet, sind überhaupt noch ein offenes Problem“. Es wird vielfach versucht, alle Oxydationsvorgänge in den pflanzlichen und tierischen Organismen nach einem einzigen Schema zu erklären; aber sie sind zu verschiedenartig, als daß man sie über einen Leisten zwängen könnte.

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

Die Peroxydasen übertragen bekanntlich den Sauerstoff von Hydroperoxyd, Äthylhydroperoxyd und ähnlichen Verbindungen auf die verschiedenartigsten Substrate wie z. B. Jodwasserstoff, aromatische Hydroxyl- und Aminverbindungen, Leukoverbindungen von Farbstoffen, Glucose u. a. In einer demnächst im Druck erscheinenden VI. Abhandlung über Peroxydase beschreiben R. Willstätter und H. Weber<sup>3)</sup> genauer das Verhalten des

---

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

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

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

Enzyms gegen Hydroperoxyd. Es ist schon öfters<sup>4)</sup>, wenigstens oberflächlich, beobachtet worden, daß peroxydatische Reaktionen nach einiger Zeit zum Stillstand kommen können. A. Bach und R. Chodat<sup>5)</sup> hatten angenommen, daß Peroxydase und Hydroperoxyd in einem konstanten Verhältnis reagieren, daß also die Peroxydase wie das Hydroperoxyd bei der Wirkung auf einen Sauerstoff-Acceptor verbraucht werde. R. Willstätter und A. Stoll<sup>6)</sup> haben diese Anschauung, die sich mit dem Enzym-Begriff nicht verträgt, widerlegt und bei niedriger Konzentration von Hydroperoxyd den Rückgang der enzymatischen Wirkung herabmindern, in gewissen Grenzen sogar verhüten können. Es schien, als sei das Enzym nur gegen die Oxydationswirkung des Hydroperoxyds empfindlich. Das merkwürdige Verhalten ist aber anders zu erklären.

Wenn Peroxydase zusammen mit einer unzureichend großen Menge Hydroperoxyd (250 mg) auf einen immerhin großen Überschuß an Pyrogallol (5 g in 2 l) einwirkt, so nimmt die Reaktion beispielsweise folgenden Verlauf:

2 $\frac{1}{2}$	5	7 $\frac{1}{2}$	15	20	Minuten
11.6	17.9	19.9	26.5	26.3	mg Purpurogallin.

Ebenso fanden wir bei der Einwirkung von Peroxydase mit 100 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auf 10 mg *leuko*-Malachitgrün in 100 ccm *n*/<sub>20</sub>-essigsaurer Lösung mit optimalem Gehalt an Natriumacetat, d. i. *n*/<sub>300</sub>, nach 5 Min. 0.017 mg Farbstoff und in weiteren 25 Min. gar keine Zunahme mehr an Oxydationsprodukt. Wenden wir aber unter sonst gleichen Bedingungen nur  $\frac{1}{400}$  dieser Menge Hydroperoxyd an, also 0.25 mg, so entstehen in 5 Min. 0.340, in 20 Min. 1.30 mg Malachitgrün.

Die Peroxydase, die in den zuerst angeführten Fällen so rasch wirkungslos wurde, ist in ihrer ganzen Menge noch unversehrt vorhanden. Sie ist nur durch Hydroperoxyd gehemmt. Vermehrt man die Substrat-Konzentration bedeutend, z. B. durch Eingießen in ein mehrfaches Volumen von Pyrogallol-Lösung, so läuft die peroxydatische Reaktion weiter. Am schönsten läßt sich die Erscheinung untersuchen, wenn wir mit Katalase die Hauptmenge des Hydroperoxyds zerstören. Sobald die Konzentration des Hydroperoxyds viel niedriger geworden, sobald ihr Verhältnis zur Menge des Substrats sich wesentlich verschoben hat, beginnt die Peroxydase wieder zu wirken, und es läßt sich zeigen, daß sie noch vollständig vorhanden ist.

Die theoretische Behandlung der Erscheinungen, die verwickelter sind, als hier in Kürze angeführt werden kann, findet sich in der angegebenen Abhandlung. Das Wesentliche ist das Ergebnis, daß die Peroxydase Hydroperoxyd addiert. Dabei entsteht einerseits eine Verbindung, worin der peroxydische Sauerstoff reaktionsfähiger ist als im Hydroperoxyd selbst, und es ist zweitens eine andere und zwar mindestens eine andere Verbindung anzunehmen, worin der Sauerstoff inaktiv ist. Hemmung der Peroxydase durch Substrat war dagegen nicht zu beobachten. Es ließ sich kein Anzeichen dafür finden, daß dieses Enzym darauf eingerichtet ist, die so verschiedenartigen Substrate zu addieren und dann den organisch gebundenen Wasserstoff zu übertragen.

<sup>4)</sup> Nach A. Bach und R. Chodat (siehe Fußnote 5) von E. v. Czychlarz und O. v. Fürth, Hofmeisters Beiträge **10**, 358 [1907].

<sup>5)</sup> B. **37**, 2434 [1904], **37**, 3785 [1904].

<sup>6)</sup> I. Abhandl. über Peroxydase, A. **416**, 21 [1917/18], und zwar S. 40.

Die Peroxydasen fügen sich also nicht in das Schema der Dehydrierung durch Dehydrasen ein, das H. Wieland<sup>7)</sup> in einer Reihe von Arbeiten durch Modellversuche anschaulich gemacht und in gewissen Fällen erfolgreich zur Erklärung natürlicher Oxydationsvorgänge herangezogen hat. Nach H. Wieland<sup>8)</sup> soll durch Oxydations-Enzyme, auch durch die Peroxydasen, nicht Hydroperoxyd oder ein anderes Peroxyd aktiviert werden, sondern allein der Wasserstoff der oxydierbaren Stoffe. „Hydroperoxyd dient ihnen nur als Verbraucher des Wasserstoffs, den sie in Phenolen aktivieren.“ Diese Ansicht ist zum Beispiel in das Lehrbuch der anorganischen Chemie von K. A. Hofmann<sup>9)</sup> folgendermaßen übergegangen: „Im Blut und in vielen Pflanzensäften, z. B. in der Meerrettichwurzel, finden sich Peroxydasen, die organisch gebundenen Wasserstoff auf Wasserstoffperoxyd übertragen und dadurch dessen oxydierende Wirkung vermitteln (H. Wieland).“

Die Reaktionen der Peroxydasen sind aber nicht so zu verstehen, daß sie die Sauerstoff-Acceptoren, die Verbindungen mit beweglichem Wasserstoff, addieren und die Beweglichkeit des Wasserstoffs steigern. Vielmehr ist es das Hydroperoxyd, das addiert, und der Sauerstoff, der aktiviert wird. Die peroxydatischen Systeme haben die Bedeutung, daß in ihnen das Oxydationspotential des molekularen Sauerstoffs zweimal oder richtiger mindestens zweimal gesteigert wird, zuerst beim Übergang in nicht-enzymatische, peroxydische Bindung, sodann nochmals bei der Aktivierung des Peroxyds durch das Enzym.

Es gibt keinen Unterschied zwischen peroxydatischen Systemen und anderen natürlichen Oxydations-Einrichtungen von der Art, daß etwa die ersteren nicht imstande wären, Kohlenstoff-Ketten zu spalten. Zerlegung von Kohlenstoff-Ketten ist nicht eine Enzym-Eigenschaft, sondern Zerfall tritt ein, wenn leicht hydrolysierbare Gruppierungen entstanden sind wie 1.3-Dioxo- und 1-Oxy-2.3-dioxo-Verbindungen. Ein Beispiel vom Zerfall eines Kohlenstoff-Ringes bei Peroxydase-Wirkung ist die Bildung des Purpurogallins, wie schon die Formel<sup>10)</sup>  $C_{11}H_8O_5$  lehrt.

Eine zweite bemerkenswerte Tatsache, wie eingangs angedeutet, ist schon vor vier Jahren in unserer III. Abhandlung über Peroxydase<sup>11)</sup> festgestellt worden. Das Enzym ist keine Eisenverbindung. Das Oppenheimer'sche Handbuch „Die Fermente“ spricht<sup>12)</sup> nicht mit Recht in diesem Zusammenhang von den Präparaten von Bach und von Willstätter. Die

<sup>7)</sup> „Über den Verlauf der Oxydationsvorgänge“, B. 55, 3639 [1922]; „Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge“ in Asher-Spiro, *Ergebn. d. Physiol.* 20, 477 [1922]; „Mech. d. Oxydation und Reduktion in der lebenden Substanz“, *Hdb. d. Biochemie* von C. Oppenheimer, II. Aufl., Jena (G. Fischer), Bd. 2, 252 [1923]. Ferner die Abhandlungen „Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge“ von H. Wieland; I.: B. 45, 2606 [1912]; II.: B. 46, 3327 [1913]; III.: B. 47, 2085 [1914]; IV.: B. 54, 2353 [1921]; V.: H. Wieland und A. Wingler, A. 431, 301 [1923]; H. Wieland, VI.: A. 434, 185 [1923]; VII.: A. 436, 229 [1923/24]; VIII.: H. Wieland und F. Bergel, A. 439, 196 [1924]; IX.: H. Wieland, A. 445, 181 [1925]; H. Wieland und F. G. Fischer, X.: B. 59, 1171 [1926]; XI.: B. 59, 1180 [1926].

<sup>8)</sup> B. 55, 3639 [1922], und zwar S. 3647.

<sup>9)</sup> Braunschweig (Fr. Vieweg & Sohn), 5. Aufl., 1924, S. 78.

<sup>10)</sup> R. Willstätter und H. Heiss, A. 433, 17 [1923].

<sup>11)</sup> R. Willstätter und A. Pollinger, A. 430, 269 [1922/23].

<sup>12)</sup> S. 1240 und 1327 u. 1331; vergl. auch H. Wieland, *Ergebn. d. Physiol.* 20, 477 [1922], und zwar S. 502.

Präparate von A. Bach und J. Tscherniack<sup>13)</sup> waren zu unrein, die von R. Willstätter und A. Pollinger zu rein, um Eisen in nennenswerter Menge zu enthalten.

In unserer ersten Arbeit<sup>14)</sup> gelangten wir zu Präparaten, 0.46% Fe enthaltend, die nach vergleichenden Bestimmungen 50-fach konzentrierter waren als die von A. Bach und J. Tscherniack analysierten. Bei der Steigerung des Reinheitsgrades der Peroxydase von der Purpurogallin-Zahl 300 auf 430 und auf 560 (bis 670) war der Eisengehalt anscheinend parallel mit der Wirksamkeit gestiegen, nämlich von 0.17 auf 0.34 und 0.46%. In der Fortsetzung jener Arbeit ist es aber gelungen<sup>15)</sup>, die enzymatische Konzentration der Peroxydase weiter auf das Fünffache zu steigern (Purpurogallin-Zahl 3070, d. i. auf etwa das 250-fache gegenüber Bach und Tscherniack; in Lösung sogar auf P.-Z. 4900) und zugleich den Eisengehalt auf ein Siebentel herabzumindern, nämlich auf 0.064% Fe. Damit war festgestellt, daß das Eisen für die Zusammensetzung des Enzyms bedeutungslos ist. Aber es ist wohl möglich, und das hartnäckige Anhaften von Eisenverbindungen scheint dafür zu sprechen, daß sich die Peroxydase in einem eisenhaltigen System betätigt.

Diese Analysen sollten zur Erklärung der von O. Warburg<sup>16)</sup> untersuchten Rolle der Eisenverbindungen bei der Atmung mehr berücksichtigt werden. Es ist O. Warburg geglückt, die Beteiligung von Eisenverbindungen an natürlichen Oxydationsvorgängen sehr wahrscheinlich zu machen. Seine Schlußfolgerung lautet<sup>17)</sup>: „Eisen ist der sauerstoffübertragende Bestandteil des Atmungsferments, das Atmungsferment ist die Summe aller katalytisch wirksamen Eisenverbindungen, die in der Zelle vorkommen...“ „Es existiert keine andere Vermutung, kein Versuch einer Theorie in bezug auf die chemische Natur des Atmungsferments.“

Allein wir vermissen irgendwelche Anhaltspunkte dafür, daß die bei der Sauerstoff-Übertragung wirksamen Eisenverbindungen überhaupt Ferment-Natur haben. Die Thesen von O. Warburg über die Zusammensetzung des Atmungsferments beruhen nicht etwa auf Analysen von Präparaten, die dank ihren Reinheitsgraden Beachtung verdienen, ebensowenig wie es bei den älteren Ansichten von G. Bertrand<sup>18)</sup> über die Bedeutung des Mangangehalts von Oxydationsfermenten der Fall war.

In seinen Ausführungen über „die Frage nach der chemischen Natur des Atmungsferments“ erwähnt<sup>19)</sup> O. Warburg, daß sich nach seinen früheren Versuchen<sup>20)</sup> das Atmungsferment von der Zelle — in geeigneten Fällen — in ähnlicher Weise abtrennen lasse wie die Buchnersche Zymase. Nun wird man die letztere gewiß nicht mehr als einen Fall geglückter Ab-

<sup>13)</sup> B. 41, 2345 [1908].

<sup>14)</sup> R. Willstätter und A. Stoll, A. 416, 21 [1917/18], und zwar S. 23 und 60.

<sup>15)</sup> A. 430, 269 [1922/23], und zwar S. 312.

<sup>16)</sup> Vortrag vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft „Über Eisen, den sauerstoffübertragenden Bestandteil des Atmungsferments“, B. 58, 1001 [1925]. Ferner O. Warburg, Bio. Z. 119, 134 [1921]; Bio. Z. 136, 266 [1923]; Bio. Z. 142, 518 [1923]; Bio. Z. 152, 479 [1924]; Z. El. Ch. 28, 70 [1922]. — O. Warburg und W. Brefeld, Bio. Z. 145, 461 [1924]. — O. Warburg und S. Sakuma, Pflügers Arch. 200, 203 [1923].

<sup>17)</sup> B. 58, 1001 [1925], und zwar S. 1010. <sup>18)</sup> C. r. 124, 1032 und 1355 [1897].

<sup>19)</sup> B. 58, 1001 [1925]. <sup>20)</sup> Pflügers Arch. 154, 599 [1913].

trennung eines Enzyms von der Zelle betrachten. Einfache Enzyme kann man von der Zelle in befriedigender Weise, sogar quantitativ, abtrennen. Die Zymase ist aber ein Komplex zusammenwirkender Enzyme. Abtötung der Hefe stört das Zusammenwirken der Komponenten. Daher findet sich in den nach dem Buchnerschen Verfahren gewonnenen Präparaten nur ein kleiner Bruchteil der Gärwirkung; wenn auch die einzelnen Enzym-Komponenten, so bleiben doch nicht die für ihr Zusammenwirken günstigen Bedingungen erhalten. Auch bei der Abtrennung des als Eisenverbindung betrachteten Atmungsferments sind die quantitativen Verhältnisse noch zu wenig berücksichtigt.

Es ist noch nicht geprüft worden, was denn die Eigenart und die Leistung der bei der Sauerstoff-Übertragung mitwirkenden Eisenverbindungen ist. Es wird wichtig sein, zu untersuchen, ob und in welchen Bereichen natürlicher Oxydationen Eisenverbindungen und Peroxydasen zusammenwirken. Vielleicht bieten Oxyhämoglobin und Leukocyten-Peroxydase ein Beispiel dafür. Da die Peroxydasen nicht als Eisenverbindungen zu betrachten sind, so ist es wahrscheinlich, daß gewisse Eisenverbindungen als Hilfsstoffe der Peroxydasen auftreten, und daß durch sie der molekulare Sauerstoff in peroxydische Bindung gebracht wird. Eine solche Funktion des Eisens ist nach den Untersuchungen von W. Manchot<sup>21)</sup> wohl verständlich. Freilich können Eisenverbindungen auch allein, wie z. B. in den Arbeiten von J. Wolff und E. de Stoecklin<sup>22)</sup> gezeigt wurde, in gewissem Maße peroxydase-artig wirken. Aber diese einfachen Modelle der Sauerstoff-Übertragung werden an Wirksamkeit gewaltig übertroffen von enzymatischen Aktivatoren, wie es die echten Peroxydasen sind.

Durch unsere Kenntnis von den peroxydatischen Systemen in pflanzlichen und tierischen Zellen werden die Oxydationstheorien von M. Traube<sup>23)</sup>, A. Bach<sup>24)</sup>, C. Engler<sup>25)</sup>, F. Haber<sup>26)</sup> weiter entwickelt. Man wird die

<sup>21)</sup> Z. a. Ch. **27**, 420 [1901]; W. Manchot und O. Wilhelms, B. **34**, 2479 [1901]; W. Manchot, A. **325**, 93 [1902]. — „Über Sauerstoff-Aktivierung“, Verh. d. phys.-med. Ges. zu Würzburg, N. F. **39**, 215 [1907/08].

<sup>22)</sup> Ann. de l'Inst. Pasteur **23**, 841 [1909] und **24**, 789 [1910]; C. r. **153**, 139 [1911]. — J. Wolff, Thèse, Paris 1910.

<sup>23)</sup> „Über Aktivierung des Sauerstoffs“, B. **15**, 659, 2421, 2434 [1882] und B. **16**, 123 [1883]. — Ferner B. **16**, 1201 [1883]; B. **18**, 1877, 1887, 1890, 1894 [1885]; B. **22**, 1496 und 3057 [1889]; B. **26**, 1471 [1893].

<sup>24)</sup> C. r. **124**, 951 [1897]. — Monit. scient. [4] **2**, 479 [1897] und **20**, 321 [1906]. — Arch. d. scienc. phys. et nat. Genève [4] **35**, 240 [1913] und **39**, 59 [1915]. — „Oxydationsprozesse in der lebenden Substanz“, Ergänzungsband v. Handb. d. Biochemie d. Menschen u. d. Tiere von C. Oppenheimer, Jena (G. Fischer), S. 132, und zwar S. 142 [1912/13].

<sup>25)</sup> Verh. d. naturw. Vereins Karlsruhe **13**, 71 [1896/97]. — C. Engler und W. Wild, B. **30**, 1669 [1897]; C. Engler und J. Weißberg, B. **31**, 3046 und 3055 [1898]; B. **33**, 1097 [1900]; C. Engler, B. **33**, 1090 und 1109 [1900]; C. Engler und W. Frankenstein, B. **34**, 2933 [1901]; C. Engler, B. **36**, 2642 und 3254 [1903]; B. **37**, 49 und 3268 [1904]; C. Engler und H. Broniatowsky, B. **37**, 3274 [1904]. — C. Engler und L. Wöhler, Z. a. Ch. **29**, 1 [1901/2]. — C. Engler und R. O. Herzog, II. **59**, 327 [1909]. — C. Engler und J. Weißberg, „Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation“, Braunschweig (F. Vieweg & Sohn), 1904. — C. Engler, Z. El. Ch. **18**, 945 [1912].

<sup>26)</sup> Physikal. Ztschr. **1**, 419 [1900]; Ph. Ch. **34**, 513 [1900]; F. Haber und F. Bran, Ph. Ch. **35**, 81 [1900]; F. Haber, Ph. Ch. **35**, 609 [1900]; Z. El. Ch. **7**, 441 [1901].

Sauerstoff-Speicher nicht mehr als besondere Enzyme, Oxygenasen, ansehen. Die Ergebnisse von der Zusammensetzung und vom Verhalten der Peroxydase lassen sich mit O. Warburgs wichtigen Beobachtungen über die Bedeutung der Eisenverbindungen für die Sauerstoff-Übertragung kombinieren, indem man den Eisenverbindungen die erste Erhöhung des Oxydationspotentials des Sauerstoffs, die Sauerstoff-Speicherung in einer an Peroxydase addierbaren peroxydischen Form zuschreibt. Es ist eine Aufgabe künftiger analytischer Arbeit, die beteiligten nicht-enzymatischen Eisenverbindungen kennen zu lehren. Auch verdient es untersucht zu werden, wie sich Peroxydasen gegen andere peroxydische Verbindungen als den wenigen, bisher im Experiment mit ihnen kombinierten verhalten.

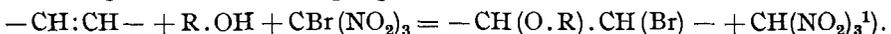
**294. Erich Schmidt, Alfons Ascherl und Walter von Knilling:  
Das gleichartige Verhalten von persubstituierten Halogenverbindungen  
und Halogenyl-acylaminen.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]

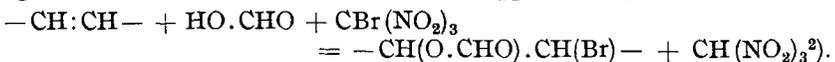
(Eingegangen am 13. Juli 1926.)

I.

An olefinische Doppelbindungen können mittels Brom-trinitro-methans in alkohol. Lösung die Ester der unterbromigen Säure im Sinne folgenden Schemas angelagert werden:



Die Reaktion des Brom-trinitro-methans läßt sich auch mit anderen Hydroxyl-Verbindungen wie Carbonsäuren, vornehmlich Ameisensäure, ausführen, wodurch das gemischte Säure-anhydrid von Ameisen- und unterbromiger Säure an Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen addiert wird:



Die Eigenschaft, Ester der unterbromigen Säure an Doppelbindungen anzulagern, ist auf Brom-trinitro-methan nicht beschränkt. Auch mittels Tribrom-nitro-methans, Dibrom-dinitro-methans, sowie Brom-nitro-malonesters gelingt aus Cyclohexen und Methylalkohol die Darstellung des 2-Brom-cyclohexanol-(1)-methyläthers.

Wie nun die Umsetzungen von Tribrom-nitro-, Dibrom-dinitro-, Brom-trinitro-methan mit Cyclohexen lehren, gestalten sich die Bedingungen, unter denen Addition von Alkylhypobromit erfolgt, um so milder, je mehr Nitro-Gruppen sich am persubstituierten Kohlenstoff-Atom befinden.

Da ferner die Bildung des Brom-cyclohexanol-methyläthers aus Tetrabromkohlenstoff und Cyclohexen unterbleibt, so bedingt demnach der Ersatz eines Brom-Atoms im Tetrabromkohlenstoff durch eine Nitro-Gruppe die zuvor erwähnte Reaktion von Tribrom-nitro-methan und Cyclohexen.

<sup>1)</sup> E. Schmidt, W. Bartholomé und A. Lübke, B. **55**, 2099 [1922]; E. Schmidt und W. Bartholomé, B. **54**, 2039 [1924]; E. Schmidt, W. v. Knilling und A. Ascherl, B. **59**, 1279 [1926].

<sup>2)</sup> E. Schmidt, R. Schumacher und R. Asmus, B. **56**, 1239 [1923]; E. Schmidt, W. v. Knilling und A. Ascherl, l. c.