

524. A. Bach: Peroxydasen als specifisch wirkende Enzyme.
Hrn. R. Chodat zur Antwort.

(Eingegangen am 1. October 1906.)

Meine unter obigem Titel veröffentlichte Mittheilung¹⁾ hat seitens des Hrn. Chodat²⁾ einige Bemerkungen hervorgerufen, welche in Folgendem beantwortet werden sollen.

Zu seinem Prioritätsanspruch ist Hr. Chodat insofern berechtigt, als thatsächlich in einem von ihm im vorigen Jahre gehaltenen Vortrag die Beobachtung kurz erwähnt wird, dass Tyrosin durch die gewöhnliche Peroxydase und Hydroperoxyd nicht oxydirt wird. Auch ist Hrn. Chodat's Angabe richtig, dass er mir einen Abzug von seinem Vortrag zugesandt hat. Leider habe ich aber letzterem keine besondere Aufmerksamkeit gewidmet, da ich ihn unter die mir wohl bekannten Vorträge zählte, welche Hr. Chodat bei verschiedenen Gelegenheiten über unsere gemeinschaftliche Arbeit gehalten hat. Dass darin eine neue Beobachtung enthalten war, ist mir vollkommen entgangen. Sonst hätte ich, wie ich es in anderen Fällen thue, dieselbe sicherlich citirt. Ich bedauere mein Versehen umsomehr, als es Hrn. Chodat Gelegenheit zu einem persönlichen Angriff gegen mich gegeben hat.

Während also die Priorität der erwähnten Beobachtung Hrn. Chodat zukommt, ist seine Behauptung, dass ich seinem Vortrag die »Idee der specifisch mitwirkenden Peroxydase«, sowie den Gedanken über die Zusammensetzung der Tyrosinase entnommen hätte, durchaus falsch. Wie aus Folgendem ersichtlich wird, ist der Gedankengang meiner Arbeit ausschliesslich den Abhandlungen, welche unter meinem und Chodat's Namen bereits in diesen Berichten veröffentlicht waren, entnommen worden:

1. Das Vorkommen von verschiedenen, specifisch wirkenden Peroxydasen wurde zuerst nicht von Chodat, sondern von Aso³⁾ beobachtet. Die betreffende Beobachtung Aso's wurde in unserer IV. Mittheilung⁴⁾ über Peroxydase erwähnt. Ausserdem wurde in der IX. Mittheilung⁵⁾ die specifische Wirkung der Peroxydase von uns als Beweis der Fermentnatur dieses Agens angeführt. Hr. Chodat ist also in keiner Hinsicht der Entdecker der specifischen Wirkung der Peroxydasen.

2. Ebenso wenig kann Hr. Chodat als Urheber des Gedankens angesehen werden, dass Tyrosinase aus einer Peroxydase und einer

¹⁾ Diese Berichte 39, 2126 [1906]. ²⁾ Diese Berichte 39, 2507 [1906].

³⁾ Bull. Coll. of Agricult. Tokyo 5, 2, 218 [1902].

⁴⁾ Diese Berichte 36, 605 [1903]. ⁵⁾ Diese Berichte 37, 2440 [1904].

Oxygenase besteht. Dass Oxydasen, und darunter natürlich auch Tyrosinase, als Gemenge von peroxyd-activirenden und peroxyd-bildenden Körpern aufzufassen sind, wurde in unserer V. Mittheilung¹⁾ erörtert. Diese Auffassung wurde von Bach und Chodat²⁾ einer allgemeinen Eintheilung der Oxydationsfermente zu Grunde gelegt³⁾.

3. Hr. Chodat hat nicht versucht, aus der Tyrosinase die entsprechende Peroxydase zu isoliren. Aber auch dafür hätte er, wie ich, in unserer früheren Beobachtung⁴⁾, gemäss welcher bei der Verarbeitung von oxydasehaltigen Materialien die Oxygenase meistens zu Grunde geht, während die Peroxydase praktisch unverändert bleibt, einen wichtigen Fingerzeig finden können.

Neu also in meiner Arbeit ist nicht der Gedankengang, welchen sich Hr. Chodat anzueignen sucht, neu ist die von mir experimentell festgestellte Thatsache, dass aus Tyrosinase eine Peroxydase erhalten werden kann, welche Hydroperoxyd bei der Oxydation des Tyrosins activirt, während die gewöhnliche Peroxydase dies nicht thut.

Zum Schlusse möchte ich noch über einen Punkt einige Worte sagen. Hr. Chodat spricht in seiner Notiz von der »Chodat-Bach'schen Peroxydtheorie«. Wie es jedem mit der Frage vertrauten Fachgenossen bekannt ist, wurde diese Theorie von C. Engler und von mir gleichzeitig und unabhängig von einander aufgestellt⁵⁾ und von mir in ihrem vollen Umfang und mit ihren biochemischen Folgerungen bereits im Jahre 1897 entwickelt⁶⁾. Dem Gebiet der biochemischen Oxydationsvorgänge ist Hr. Chodat zuerst im Jahre 1902

¹⁾ Diese Berichte 36, 606 [1903].

²⁾ Ueber den gegenwärtigen Stand der Lehre von den pflanzlichen Oxydationsfermenten (Sammelreferat). Biochem. Centralbl. 1, 417 [1903].

³⁾ Für die in seiner Notiz (l. c.) angeführte Eintheilung der Oxydasen in 1. Laccasen, 2. Tyrosinasen, 3. andere Oxydationsfermente, und der Peroxydasen in 1. Superoxydase, 2. specifisch wirkende Peroxydasen, 3. der Tyrosinase entsprechende Peroxydasen, ist Hr. Chodat allein verantwortlich. Aus dieser Eintheilung geht hervor, dass, nach Chodat, die gewöhnliche Peroxydase (nunmehr Superoxydase genannt) und die der Tyrosinase entsprechende Peroxydase nicht zu den specifisch wirkenden Peroxydasen gehören! Seine »Idee der specifisch mitwirkenden Peroxydase« ist also nichts weniger als klar.

⁴⁾ Diese Berichte 35, 2468 [1902].

⁵⁾ Vergl. C. Engler und J. Weissberg, Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation. Braunschweig 1904, S. 29.

⁶⁾ Moniteur Scientifique 11, 479 [1897]. Vergl. H. Bodländer, Ueber langsame Verbrennung. Samml. chem. und chem.-techn. Vorträge 3, 385 [1899].

auf meine Veranlassung und als mein Mitarbeiter etwas näher getreten. Sein Name hat daher mit der Peroxydtheorie nichts zu thun.

Auf eine weitere Polemik mit Hrn. Chodat erkläre ich, nicht eingehen zu wollen.

Genf. Privatlaboratorium.

525. Fr. Fichter und Rudolf Gageur: Zur Kenntniss des *peri*-Amino-naphtols.

(Eingegangen am 1. October 1906.)

Das 8-Aminonaphtol-1 oder *peri*-Aminonaphtol ist zuerst durch ein Patent der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik bekannt geworden¹⁾. Wir wollen hier einige Abkömmlinge des interessanten Körpers beschreiben, bei deren Darstellung und Untersuchung uns der Gedanke leitete, die Reactionen der Aminogruppe und der Hydroxylgruppe einzeln zu studiren unter jeweiligem Festlegen der anderen Function durch Einführung geeigneter Radicale. Zum Schluss haben wir uns auch mit der Diazotirung des *peri*-Aminonaphtols beschäftigt.

peri-Amino-naphtol (Formeln s. S. 3339).

Zur Darstellung diene technische *peri*-Naphtylaminsulfosäure, für deren Ueberlassung wir der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel Dank schulden. 10 g 1.8-Naphtylaminsulfosäure werden mit etwas Wasser angeteigt und bei ca. 220° in die Schmelze von 30 g Kaliumhydroxyd und 30 g Natriumhydroxyd eingetragen. Dann wird unter fortwährendem Rühren die Temperatur auf 260—280° gesteigert und auf dieser Höhe erhalten, bis gewisse, durch Erfahrung und Uebung leicht zu erkennende Aenderungen in Farbe, Beschaffenheit und Geruch der Schmelze das Ende der Operation ankünden. Man kühlt dann rasch ab, löst in Salzsäure, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, kocht auf, filtrirt vom Harz ab, und erhält nach dem Abkühlen schöne, graugelbliche Nadeln des *peri*-Aminonaphtolchlorhydrats, das in der salzreichen Mutterlauge schwer löslich ist. Die Ausbeute beträgt etwa 60 pCt. Sie kann gesteigert werden durch Anwendung eines geschlossenen, mit Rührer versehenen Schmelzkesselchens, das die schädliche Einwirkung des Luftsauerstoffs ausschliesst.

8-Acetamino-naphtol-1 (Formel I, S. 3339).

10 g *peri*-Aminonaphtolchlorhydrat werden mit 5 g fein gepulvertem Natriumacetat gemengt und mit einer Mischung von 5 g Essigsäureanhydrid und 10 g Eisessig übergossen. Die Reactions-

¹⁾ D. R.-P. 55404, Friedländer, II, 281.