

haltenen Carbäthoxy-2-naphthol-8-sulfochlorid<sup>5)</sup> identisch war und auch bei der Behandlung mit Anilin ein mit dem daselbst beschriebenen identisches Anilid vom Schmp. 195° gab.

0.1203 g Sbst.: 0.2179 g CO<sub>2</sub>, 0.0394 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>8</sub>ClS. Ber. C 49.58, H 3.52. Gef. C 49.40, H 3.66.

Aus dem Carbäthoxy-2-naphthol-8-sulfochlorid entsteht durch Reduktion mittels Zinkstaubs und Schwefelsäure in Gegenwart von Aceton das entsprechende freie 2-Naphthol-8-mercaptan, welches als tiefgelbes Bleisalz isoliert wurde.

0.1306 g Sbst.: 0.0707 g BaSO<sub>4</sub>. — (C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>OS)<sub>2</sub>Pb. Ber. Pb 37.17. Gef. Pb 36.98.

### 119. O. Schumm: Bemerkung zu dem Vortrag von Hans Fischer: Über Porphyrine und ihre Synthesen<sup>1)</sup>.

[Aus d. Physiol.-chem. Institut d. Hamburg. Universität, Eppendorfer Krankenhaus.]  
(Eingegangen am 16. Februar 1928.)

In obiger Zusammenfassung der für die Lehre von den Porphyrinen und ihren Eisenkomplexverbindungen wichtigen Arbeiten sind die von mir und meinen Mitarbeitern erzielten Ergebnisse durchweg entweder nicht oder aber nur in ganz unzulänglicher Weise erwähnt, so daß der Leser von den im hiesigen Institut tatsächlich erzielten Fortschritten im allgemeinen keine Kenntnis erhält. Da Hans Fischer außerdem sogar einzelne Ergebnisse unserer Arbeiten ohne weiteres für sich in Anspruch nimmt, bin ich gezwungen, seine Darstellung zu berichtigen.

I. Aus dem Wortlaut der Angaben unter „Proto-porphyrin“<sup>2)</sup> (S. 2625) muß der Leser den Eindruck gewinnen, daß Hoppe-Seyler und Laidlaw Verfahren zur Darstellung von Proto-porphyrin ausgearbeitet haben. In Wahrheit haben sich hervorragende Chemiker bis in die neuere Zeit vergeblich bemüht, ein Verfahren zur Darstellung von Proto-porphyrin (synonym mit Hämaterinsäure<sup>3)</sup>) zu finden bzw. sie zu isolieren. Man vergl. hierzu den Ausspruch von R. Willstätter und M. Fischer<sup>4)</sup>: „Es muß eine eigentümliche Ursache haben, daß es nicht gelungen ist und nach den üblichen Methoden nicht gelingt, dem Hämin unter Bildung des ihm zugrunde liegenden Porphyrins mit 4 Sauerstoffatomen das Eisen zu entziehen.“

Proto-porphyrin ist zuerst nach der von mir (1924) beschriebenen (Salzsäure-)Chloroform-Methode, die mein Mitarbeiter A. Papendieck auf meinen Vorschlag hin bereits zur Fraktionierung des Roh-Porphyrins aus Fäces angewandt hatte, aus sauerstoff-freiem Blut dargestellt, auch schon als Äthylester krystallisiert erhalten<sup>5)</sup>, damals freilich noch nicht elementaranalytisch

<sup>5)</sup> J. Pollak und E. Blumenstock Halward, für Monatsh. Chem. 1928 eingereicht.

<sup>1)</sup> B 61, 2611 [1927].

<sup>2)</sup> „Proto-porphyrin kann nach Hoppe-Seyler bzw. Laidlaw durch direktes Eingießen von Blut in konz. Salzsäure gewonnen werden.“

<sup>3)</sup> Hämaterinsäure ist der von uns eingeführte Name, den wir gewählt haben, weil ihn William Küster schon lange vorher für den von ihm vorausgesagten Körper angewandt hatte.

<sup>4)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 87, 437 [1913].

<sup>5)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 139, 262, 267 und Tafel [1924].

bearbeitet, durch eine Anzahl Spezialreaktionen (einschließlich der nach R. Willstätters Verfahren bestimmten Salzsäure-Zahl) aber so genau gekennzeichnet worden<sup>6)</sup>, daß diese noch heute zur Identifizierung des Proto-porphyrins gegenüber allen anderen bekannten, natürlichen Porphyrinen unbestritten ausreichen. Die von mir Hrn. A. Papendieck übertragene, weitere chemische Erforschung des Proto-porphyrins hat Hans Fischer uns bald danach unaufgefordert abgenommen, trotzdem er noch gemeinsam mit Kögl<sup>7)</sup> geschrieben hatte: „Wir wollten jedoch über dieses letztere<sup>8)</sup> und über das Chlorwasserstoff-Porphyrin keine eingehendere Untersuchung anstellen, um nicht in das Arbeitsgebiet der Hamburger Herren einzudringen.“ Die von Hrn. A. Papendieck trotzdem fortgesetzte Untersuchung des Proto-porphyrins ergab, daß nach meinem Verfahren in der Tat erstmalig das lediglich enteisente Hämatin gewonnen worden war. Die von Hans Fischer in Abderhaldens Handbuch der Biolog. Arbeitsmethoden<sup>9)</sup> veröffentlichte, zugehörige Angabe stimmt in ihrem letzten Satz mit den Tatsachen nicht überein. Meine Mitarbeiter Papendieck und Bonath fanden bald danach ein bequemerer Verfahren zur Darstellung des Proto-porphyrins in der Hydrazin-Eisessig-Methode, die später von mir in umfassenden Untersuchungen als fast allgemein anwendbare Methode zur Darstellung der Porphyrine aus ihren Eisenkomplexverbindungen erwiesen wurde.

II. Die eigenartige Absättigungsreaktion mit schwach salzsäure-haltigem Methylalkohol, durch die Hämin in einen Methyläther des „Hämatohämatin-esters“ übergeführt wird, ist zuerst von uns bewiesen worden. Mein kürzlich überzeugend begründeter Prioritäts-Anspruch<sup>10)</sup> ist dort von Hans Fischer auch mit keinem Worte angefochten worden. Wenn Hans Fischer jetzt, nach Veröffentlichung meines Prioritätsanspruchs, in obiger Abhandlung diese Reaktion als nicht durchführbar hinstellt (!), so übermittelt er dem Leser eine irriige Auffassung bezüglich der von uns festgestellten Tatsachen. Befolgt man unsere Vorschrift (1% Salzsäure enthaltender Methylalkohol), so erhält man, wie unsere Analysen beweisen, weit überwiegend ein Tetramethyl-hämatohämatin<sup>11)</sup>, das wir durch Umscheiden mühelos von beigemengtem Porphyrin befreien<sup>12)</sup>. Das an derselben Stelle von Hans Fischer erwähnte, abgeänderte Verfahren, das er gelten läßt: die Behandlung von Hämin mit salzsäure-gesättigtem Methylalkohol in der Kälte ist ebenfalls zuerst von uns beschrieben worden<sup>13)</sup> und nicht von ihm, wie der Leser nach seinen Ausführungen annehmen muß. Daß der auffallende Unterschied im zeitlichen Verlauf der Einwirkung einerseits von schwach salzsäure-haltigem, andererseits schwach schwefelsäurehaltigem Methylalkohol zuerst von mir beschrieben ist, wird von Hans Fischer nicht erwähnt.

<sup>6)</sup> l. c., S. 237.

<sup>7)</sup> Ztschr. physiol. Chem. **138**, 267 [1924].

<sup>8)</sup> Gemeint ist das nach dem einen meiner Verfahren aus mit Schwefelwasserstoff gesättigtem Blute gewonnene Proto-porphyrin.

<sup>9)</sup> Abt. I. Chem. Methoden, Teil II, Heft 2, S. 190, Fußnote 1.

<sup>10)</sup> Ztschr. physiol. Chem. **170**, 161 [1927].

<sup>11)</sup> vergl. die Analysen in der Ztschr. physiol. Chem. (im Druck); ferner die Abhandlung in derselben Ztschr. **166**, 1 [1927].

<sup>12)</sup> Ztschr. physiol. Chem. (im Druck).

<sup>13)</sup> vergl. Ztschr. physiol. Chem. **166**, 14 [1927].

III. Auf S. 2628 unterläßt Hans Fischer zu erwähnen, daß die sehr schwierige Identifizierung der im normalen Harn enthaltenen winzigen Mengen Kopro-porphyrin mit eigens dazu geschaffenen Methoden von mir durchgeführt worden ist, eine Aufgabe, die er selbst derzeit offenbar als praktisch nahezu unlösbar angesehen hatte<sup>14)</sup>.

IV. Auf derselben Seite unterläßt Hans Fischer es, darauf hinzuweisen, daß erst die von mir, teilweise gemeinsam mit Dr. E. Mertens und mit Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft durchgeführten, chemischen und spektrochemischen Untersuchungen, die einen gewaltigen Aufwand an Material und Arbeit erforderten, den Beweis dafür geliefert haben, daß das von Keilin in den Pflanzen aufgefundene Cytochrom in der Tat die Eisenkomplexverbindung des Proto-porphyrins enthält<sup>15)</sup>, ebenso daß die Beweise für die physiologische synthetische Bildung des Hämatins in Hefe von mir erbracht sind<sup>16)</sup>.

V. Auf S. 2629 unterläßt Hans Fischer es, auf das von mir entdeckte neue Sapro-porphyrin hinzuweisen, dessen Auffindung im Verein mit der des Koprato-porphyrins und meinen Untersuchungen über die Muskelfarbstoffe Hans Fischers Hypothese vom Dualismus des Blutfarbstoffs vorläufig wenigstens den Boden entzogen hat<sup>17)</sup>.

VI. Auf S. 2631 zitiert Hans Fischer mich unrichtig. In der zugehörigen Abhandlung<sup>18)</sup> habe ich durchaus nicht behauptet, daß bei der Fäulnis von Fleisch nur eine Art Porphyrin entstehen könne, vielmehr nur hervorgehoben, daß ich das von Hans Fischer in seinen Versuchen vermeintlich gefundene Kopro-porphyrin unter den von mir gewählten Versuchsbedingungen nicht habe nachweisen können.

VII. Auf derselben Seite verschweigt Hans Fischer unter dem Titel „Deutero-porphyrin“ folgende, entscheidend wichtige Feststellungen, die nicht etwa von ihm, sondern von mir erarbeitet sind<sup>19)</sup>: a) bakteriochemische Umwandlung des Blutfarbstoffs in das bis dahin unbekannte, von mir als Kopratin beschriebene Eisen-Porphyratin, das sich in leicht erkennbarer Weise durch das Spektrum in hydrazin-haltigem Pyridin (I. 545.0, II. 516.0) von den bis dahin bekannten natürlichen Porphyratinen unterscheiden läßt; b) die Aufklärung der biologischen Beziehungen zwischen Kopratin und Blutfarbstoff; c) die Entdeckung eines neuen natürlichen Porphyrins, des Koprato-porphyrins, und seine Darstellung in kristallisierter Form; d) den Nachweis, daß Kopratin die natürliche Eisenverbindung des Koprato-porphyrins ist, sowie seine genaue analytische Kennzeichnung durch Feststellung der Salzsäure-Zahl, der Chloroform-Salzsäure-Zahl, die maßgebenden spektrochemischen Reaktionen, die Umwandlung in Kopratin und seine Unterscheidung von Kopro-porphyrin; die Feststellung, daß Koprato-porphyrin ein gewöhnlicher Bestandteil von lange gefaultem Fleische und Organen ist, wodurch sich wenigstens teilweise Hans Fischers frühere

<sup>14)</sup> vergl. Ztschr. physiol. Chem. **96**, 172 [1916].

<sup>15)</sup> O. Schumm: Über das Eisen-Porphyratin aus Hafer und Hefe, IV. Mitteilung, Ztschr. physiol. Chem. **170**, 1 [1927].

<sup>16)</sup> vergl. Ztschr. physiol. Chem. **149**, 145 [1925], **154**, 171 [1926], **166**, 1 [1927].

<sup>17)</sup> vergl. Ztschr. physiol. Chem. **169**, 3, 52 [1927].

<sup>18)</sup> Ztschr. physiol. Chem. **133**, 309 [1924].

<sup>19)</sup> Ztschr. physiol. Chem. **144**, 272 [1925], **147**, 184 [1925], **147**, 221 [1925], **149**, 1 [1925], **151**, 126 [1926], **159**, 194 [1926], **169**, 3 [1927], **169**, 52 [1927].

vermeintliche, an gefaultem Fleisch festgestellte „spektroskopische Kopro-porphyrin-Befunde“ erklären lassen. Das erst viel später von Hans Fischer auf etwa demselben Wege gewonnene und von ihm als „Deutero-porphyrin“ beschriebene Porphyrin gibt nach der Überführung in die Eisenkomplex-Verbindung die Pyridin-Hämochromogen-Probe mit denselben Werten wie die Eisenkomplexverbindung meines Koprato-porphyrins. Mit ihm ist H. Fischers Deutero-porphyrin höchstwahrscheinlich identisch, steht ihm wenigstens sehr nahe. Angesichts seiner eingehenden Besprechung des Deutero-porphyrins hätte Hans Fischer dort auch auf meine vorherige Entdeckung des Koprato-porphyrins hinweisen müssen.

Gegen eine derartig weitgehende Außerachtlassung unserer Forschungs-Ergebnisse auf dem Gebiete der Porphyrine lege ich Verwahrung ein, nicht minder gegen die jeder sachlichen Berechtigung entbehrende Anfechtung einzelner unserer Arbeitsverfahren und den Versuch, das Verdienst an wichtigen hiesigen Forschungs-Ergebnissen für sich in Anspruch zu nehmen.

## 120. J. Böeseke und B. B. C. Felix: Über die Konfiguration des Pentaerythrits.

(Eingegangen am 28. Februar 1928.)

Bei den kristallographischen Untersuchungen und besonders bei den röntgenologischen Arbeiten der letzten Jahre ist mehrfach die Frage aufgeworfen worden, ob eine Struktur, wie sie sich im festen Zustande kundgibt, ohne weiteres auf den Molekülbau im flüssigen (resp. gelösten) Zustande übertragen werden darf. Dies kann meines Erachtens nur durch rein (physiko-)chemische Untersuchungen entschieden werden, und darum ist die im Februar-Heft dieser Zeitschrift erschienene Arbeit über ein Spiran des Pentaerythrits<sup>1)</sup> mit Freuden zu begrüßen. Da wir jedoch seit fast 2 Jahren mit demselben Problem beschäftigt sind, wollen wir einige Resultate dieser Untersuchung hier mitteilen.

Das Pentaerythrit-Problem erregt gerade jetzt das allgemeine Interesse, weil das Röntgen-Bild eine pyramidale Form ausgewiesen hat, während man für eine Substanz mit einem Kohlenstoffatom, das an vier gleiche Gruppen gebunden ist, eine tetraedrische Form erwarten sollte. Der feste Pentaerythrit scheint also pyramidal orientiert zu sein; aber auch das Tetraacetat hat in gelöstem Zustande ein abnorm großes elektrisches Dipolmoment<sup>2)</sup>, und dies macht eine regulär-tetraedrische Orientierung des gelösten oder geschmolzenen Moleküls wenig wahrscheinlich.

Nun scheint jedoch die Auswahl zwischen diesen beiden Formen verhältnismäßig leicht zu sein, denn der Pentaerythrit ist unschwer mit 2 Mol. eines Aldehyds oder Ketons, bzw. einer Ketonensäure, zu Verbindungen vom Typus  $C[C_2H_4O_2 > CRR^1]_2$  kondensierbar. Steht das zentrale Kohlenstoffatom im Schwerpunkt eines Tetraeders, dann ist das Gebilde asymmetrisch und muß in zwei enantiomorphe Isomere gespalten werden können. Steht das Kohlenstoffatom dagegen an der Spitze einer Pyramide, dann müssen *cis-trans*-Isomere gebildet werden können.

<sup>1)</sup> P. Pfeiffer und P. Backes, B. **61**, 434 [1928].

<sup>2)</sup> L. Ebert und H. v. Hartel, Naturwiss. **1927**, 669.