

4.

Ueber die Bindung des Schwefels im Eiweiss.

(Entgegnung.)

Von Prof. E. Baumann in Freiburg i. B.

Im Jahre 1876 hat Salkowski¹⁾ Beobachtungen über das Verhalten schwefelhaltiger Körper im Stoffwechsel angestellt. Er glaubte damit einen neuen Weg zur Erforschung der Bindung des Schwefels im Eiweissmolekül eingeschlagen oder aufgefunden zu haben, und besprach deshalb diese neue Idee in der Einleitung zu seiner Arbeit ausführlich. In einer gegen Dr. W. Smith und mich gerichteten Polemik (dieses Archiv. Bd. 137. S. 381.) beklagt sich Salkowski darüber, dass in einer Arbeit aus meinem Laboratorium (von W. Smith) seine Idee benutzt worden sei, ohne dass er als Urheber derselben genannt sei. Er äussert sich wörtlich wie folgt: „Ich hätte nur gewünscht, dass Smith bei dieser Gelegenheit bemerkt hätte, dass die Idee, von dem Verhalten schwefelhaltiger Verbindungen im Organismus Rückschlüsse zu machen auf die Art der Bindung des Schwefels im Eiweissmolekül, keine Originalidee von ihm ist, sondern dass sie von ihm nur „anempfunden“ ist.“

Bei Beurtheilung dieses Vorganges kommt nach Salkowski als erschwerender Umstand in Betracht, dass ich vor etwa 17 Jahren in einem Refereate über die Salkowski'sche Arbeit in dem Jahresbericht für Thierchemie (1876) seine Originalidee gemisbilligt und mit unverhohlener Geringschätzung behandelt habe; er lässt aber für mich als entschuldigend gelten, dass mir in der langen Reihe von Jahren mein früheres Urtheil über seine Vorstellungen aus dem Gedächtniss gekommen sein könne. Meinem sehr verehrten Freunde Dr. Smith können dagegen, wie Salkowski ausdrücklich hervorhebt, Milderungsgründe nicht bewilligt werden.

Ich habe hierzu Folgendes zu erklären:

1. Die Originalidee Salkowski's, dass man aus dem Verhalten schwefelhaltiger Körper im Stoffwechsel Rückschlüsse auf die Bindung des Schwefels im Eiweissmolekül ziehen könne, halte ich heute für ebenso verfehlt und unausführbar, als vor 17 Jahren.

Als Vorbedingung für die Ausführbarkeit der Idee Salkowski's wäre doch ganz unerlässlich, dass man wenigstens alle schwefelhaltigen Produkte, welche aus dem Eiweiss selbst durch den Stoffwechsel gebildet werden, kenne. In dieser Beziehung sind aber, wie jeder weiss, der sich mit der Chemie des Harns beschäftigt hat, unsere Kenntnisse noch sehr lückenhaft. Setzen wir aber den Fall, es wäre die Natur aller der Verbindungen des Harns, welche den Schwefel unoxydirt oder nicht vollkommen oxydirt enthalten, völlig auf-

¹⁾ Dieses Archiv. Bd. 66. S. 313.

geklärt, so wäre damit noch nicht bewiesen, dass die Idee Salkowski's richtig, d. h. ausführbar ist. Dass sie das nicht ist, lehren unzweideutig die Beobachtungen über das Verhalten des Cysteins im Organismus¹⁾, aus welchem einerseits Schwefelsäure, andererseits nicht näher bekannte organische Schwefelverbindungen entstehen. Man würde einen ganz falschen Schluss ziehen, wenn man annehmen wollte, dass dementsprechend im Cystein der Schwefel in zwei verschiedenen Arten der Bindung enthalten sein müsse. Und welcher Rückschluss wäre daraus vollends auf die Bindung des Schwefels im Eiweiss, dessen Abkömmling das Cystein ist, zu machen?

Wenn eine Originalidee richtig oder brauchbar ist, so muss sie zu irgend welchen Consequenzen führen. Fragen wir, was das Ergebniss der vor 18 Jahren von Salkowski publicirten neuen Idee über die Ermittelung der Bindungen des Schwefels im Eiweiss damals und seither gewesen ist. Die Antwort ist: Null. Unsere Kenntnisse von der Art und Weise, wie der Schwefel im Eiweiss gebunden sei, haben auf diesem Wege nicht die geringste Bereicherung erfahren.

Man wird es danach begreiflich finden, wenn ich sehr entschieden mich gegen das Ansinnen ver wahre, als ob ich neuerdings diese Idee aufgenommen oder gar zu verwerthen gesucht habe.

2. In der von Salkowski beanstandeten Arbeit von Dr. W. Smith wird entgegen der Behauptung von Salkowski thatsächlich keinerlei Schluss auf die Art der Bindung des Schwefels im Eiweiss aus dem Verhalten der untersuchten schwefelhaltigen Körper gezogen. Die ganze Arbeit von Dr. W. Smith steht in gar keiner Beziehung zu der Originalidee Salkowski's. Es ist daher ganz unerklärlich, wie Salkowski zu seiner irrthümlichen Anschuldigung kommt.

Smith ging aus von der Frage nach dem Schicksal des Sulfonals im Stoffwechsel und ermittelte das Verhalten anderer Substanzen, welche zum Theil in naher Beziehung zum Sulfonal stehen, von Sulfiden, Sulfonen und der Thioglykolsäure. Niemand hatte zuvor derartige Versuche mit diesen Körpern, von welchen einige kurz vorher von mir zuerst beschrieben worden waren, angestellt. Smith fand, dass von den untersuchten Substanzen nur die Thioglykolsäure eine Vermehrung der Schwefelsäure im Harn bewirkte. Ein gleiches Verhalten hatte früher Goldmann in meinem Laboratorium für das Cystin, dessen Schwefel aber nicht völlig in Schwefelsäure übergeht, constatirt. Von der Thatsache ausgehend, dass der Schwefel im Eiweiss in zweierlei Art gebunden ist, in einer leicht abspaltbaren Form (wie im Cystin) und in einer festeren Bindung, welche beim Kochen mit Alkalien nicht angegriffen wird, kommt Smith auf Grund seiner Beobachtungen zu dem Schluss, dass nur derjenige Schwefel im Eiweiss, welcher, wie im Cystin oder der Thioglykolsäure, gebunden ist, zu Schwefelsäure oxydiert werde, dass dagegen schwefelhaltige Atomcomplexe des Eiweissmoleküls, welche Sulfongruppen, Sulfosäurereste oder einfache

¹⁾ Goldmann, Zeitschr. physiol. Chem. 9. S. 270.

Sulfidbindungen enthalten, bei der Schwefelsäureproduction nicht betheiligt werden. Dieser vielleicht etwas zu allgemein gehaltene Schluss hat mit der Originalidee Salkowski's nichts zu thun. Denn Smith gelangt überhaupt zu gar keiner Schlussfolgerung über die Art der Bindung des Schwefels im Eiweiss. Er geht lediglich aus von der Thatsache, dass zweierlei Bindungen des Schwefels im Eiweiss existiren. Wer sie zuerst beobachtet hat, ist mir nicht bekannt. Indessen sprach Fleitmann im Jahre 1848¹⁾, als er die Mengenverhältnisse der beiden Formen des Schwefels im Eiweiss bestimmte, davon als von einer längst bekannten Sache.

Die Annahme, welche Smith machte, dass der Schwefel in einer organischen Verbindung (dem Eiweiss), aus welcher er beim Kochen mit Alkalien nicht abgespalten wird, in Form von Sulfongruppen, von Sulfosäureresten oder in einfacher Sulfidbindung enthalten sei, ist naturgemäss als möglich oder zulässig in Betracht zu ziehen, so lange als über diese Schwefelbindungen andere, d. h. weitergehende Ermittelungen nicht vorliegen.

Es liesse sich hierüber noch Manches sagen; für mich genügt es, gezeigt zu haben, dass die Originalidee Salkowski's in der von ihm angefochtenen Arbeit weder direct noch indirect benutzt worden ist und dass und weshalb ich diese Idee heute für ebenso verkehrt halte, als vor 17 Jahren.

Damit erledigt sich auch der gegen Herrn Dr. Smith und mich gerichtete Angriff Salkowski's, dessen Begründung ungefähr auf gleicher Höhe steht, wie die Bemerkungen desselben Autors, über welche ich mich in neuester Zeit an anderen Orten²⁾ zu äussern hatte.

5.

Antwort auf die vorstehende Mittheilung von E. Baumann.

Von Prof. E. Salkowski in Berlin.

Herr Baumann hält meine Idee, aus dem Verhalten schwefelhaltiger Verbindungen im Organismus Rückschlüsse zu machen auf die Bindung des Schwefels im Eiweiss, — nehmlich, dass man nach solchen Versuchen alle diejenigen Formen der Bindung ausschliessen könne, in denen der Schwefel giftig wirkt oder nicht zu Schwefelsäure oxydirt wird, — für „verfehlt“ und „verkehrt“. Da dieses lediglich eine unbegründete Privatmeinung von Herrn Baumann ist, werde ich sein Urtheil zu ertragen wissen. Dass dieser Gedankengang nicht brauchbar sei, erhellt für ihn daraus, dass er in 17 Jahren keine Consequenzen nach dieser Richtung hin gehabt habe. Das ist zunächst nicht richtig: man kann allerdings auf Grund der von mir und Anderen gemachten Beobachtungen eine Anzahl von Bindungsformen des Schwefels

¹⁾ Ann. Chem. 66. S. 380.

²⁾ Hoppe-Seyler's Zeitschr. physiol. Chem. 17. S. 536. — Centralbl. med. Wissensch. 1892. S. 898.