Die Chemie des Chlorophylls, Herrn Tschirch zur Antwort;

von

L. Marchlewski.

In einem kürzlich in den Ber. d. Deutschen Chem. Gesellsch. erschienenen Aufsätze¹⁾ haben E. Schunck und ich auf eine Reihe von Irrthümern hingewiesen, die in den zahlreichen Abhandlungen des Hrn. Tschirch enthalten sind. Diese kritische Bemerkungen haben eine weitläufige Antwort²⁾ seitens des Hrn. Tschirch erfahren und obwohl derselbe keine experimentellen Belege gegen unsere Behauptungen zu Tage fördert, und daher seine Antwort mit Stillschweigen übergangen werden könnte, sehe ich mich genöthigt noch einmal auf unsere Differenzen zurückzukommen, besonders da die Abhandlung des Hrn. Tschirch leider auch Aeusserungen enthält, die dem mit dem von Tschirch und Anderen verwirrten Gebiet der Chlorophyllchemie nicht vertrauten nothwendigerweise eine unrichtige Auffassung der Arbeiten von Schunck und mir aufdrängen werden.

In erster Linie differiren die Ansichten des Hrn. Tschirch über seine Phylloporpurinsäure von den unsrigen.

Wie wir bereits vor 2 Jahren³⁾ nachgewiesen haben, ist die Phylloporpurinsäure Tschirch's keine reine Substanz, sondern ein Gemisch von mindestens zwei Substanzen, von denen eine identisch ist mit dem von uns genau untersuchten Phylloporphyrin. Da Hr. Tschirch diesen klaren Satz offenbar missversteht, indem er sonderbarer Weise uns die Behauptung der Identität der Phylloporpurinsäure und des Phylloporphyrins zuschreibt, und da das Phylloporphyrin des von uns gelieferten Beweises seiner nahen Verwandtschaft mit dem Hämatoporphyrin wegen ein grosses Interesse beansprucht, so sehe ich mich veranlasst, hier nochmals auf die Methode zurückzukommen, welche uns zu unserem Schluss über die Natur der Phylloporpurinsäure Tschirch's geführt hat.

¹⁾ Ber. 1896, 1347.

²⁾ Das. S. 1766.

³⁾ Ann. Chem. 284, 81.

Wir hatten bekanntlich gefunden, dass das Zinksalz des Phylloporphyrins ein ausgezeichnetes Mittel abgibt, um Phylloporphyrin aus Gemischen mit anderen Farbstoffen zu isoliren; demzufolge haben wir auch die sog. Phyllopurpurinsäure, die unzweifelhaft ein gemischtes Spectrum besass (indem wir in demselben manche Bänder des reinen Phylloporphyrins erkennen konnten), demselben Reinigungsprocess unterworfen und ohne Schwierigkeiten ein Zinksalz erhalten, das nach dem Umkrystallisiren und Zersetzen mit Säuren eine Substanz lieferte, die ein mit Phylloporphyrin identisches Spectrum besass. Daraus folgt doch absolut beweisend, dass Phyllopurpurinsäure keine einheitliche Substanz war, und daraus folgt auch, dass es uns nicht in den Sinn kommen konnte, Phyllopurpurinsäure mit Phylloporphyrin für identisch zu halten.

An diese fehlerhafte Beobachtung knüpft Hr. Tschirsch nothwendiger Weise eine andere. Wie Étard, so ist auch Tschirsch der Meinung, dass das rothe Spaltungsprodukt des Chlorophylls ein Band im Roth zeigt. Dieses Band im Roth ist allerdings bei der Phyllopurpurinsäure vorzufinden, wie wir dies bereits betont haben¹⁾, es gehört aber nicht demjenigen Körper, der als fassbares Hauptprodukt bei der Alkalispaltung von Chlorophyllderivaten bei hohen Temperaturen entsteht²⁾, und dies folgt daraus, dass Phylloporphyrin kein Band im Roth besitzt und dass Phyllopurpurinsäure, wenn sie mit Hülfe des Zinksalzes gereinigt ist (wodurch sie eben zu Phylloporphyrin wird), ebenfalls ein solches Band nicht aufweist. Dass Herrn Tschirsch nach unseren Erläuterungen dies entgehen konnte, war unverständlich, und erst seine oben citirte Replik klärte die Sache auf. Hr. Tschirsch verwirft nämlich so complicirte Reinigungsmethoden, wie sie von uns angewandt wurden und bedient sich nur „einfacher“ Verfahren, bei welchen die Isolirung einer reinen Substanz eben unmöglich ist. Obwohl es mir von vornherein klar war, dass das Tschirsch'sche Verfahren zu keinen reinen Substanzen führen kann, so habe

¹⁾ Ann. Chem. 284, 90.

²⁾ Dieses Band verdankt seine Anwesenheit höchst wahrscheinlich Spuren von unzersetzten Chlorophyllderivaten, die mit Alkalien gespalten wurden.

ich doch, in der Hoffnung, Hrn. Tschirch von seinen Irrthümern zu überzeugen, versucht, Phylloporphyrin ohne Zuhülfenahme des Zinksalzes darzustellen. Es hat sich dabei herausgestellt, dass, wenn man, wie wir angegeben haben, das Reactionsprodukt von Alkachlorophyll oder Phyllotaonin ansäuert, die ätherische Lösung verdampft und den Rückstand ohne Weiteres aus Aether und Alkohol umkrystallisirt, man auch hier schön krystallisirtes Phylloporphyrin bekommt (im Falle der Anwendung des Phyllotaonins etwas leichter als mit Alkachlorophyll), aber das Spectrum zeigt dann ausser den von uns gegebenen Bändern des Phylloporphyrins, welche allerdings nicht mit gewünschter Schärfe auftreten, auch ein Band im Roth. Systematisches Umkrystallisiren bewirkt ein stufenweises Verblässen des Bandes im Roth und schliesslich nach einer ermüdenden Reihe von Krystallisationen bekommt man endlich eine Substanz mit dem richtigen Spectrum. Die ersten Krystallisationen, die noch nicht rein sind, zeigen auch in saurer Lösung nicht das richtige Spectrum, anstatt drei Bänder sind vier sichtbar.

Daraus folgt, dass man Phylloporphyrin auch ohne Zuhülfenahme des Zinksalzes rein bekommen kann, Hr. Tschirch aber nicht einmal seine „einfache“ Methode consequent durchgeführt und demnach kein reines Präparat erhalten hat, zu welchem er übrigens viel schneller gelangen würde, wenn er seine angeblich „einfache“ Methode der unsrigen nicht vorgezogen hätte.

Herr Tschirch geht aber noch weiter; er begnügt sich nicht mit der Bekräftigung seiner Behauptung, das reine, rothe Spaltungsprodukt des Chlorophylls enthielte ein Band coincidirend mit der Linie C, mit Hülfe eines Ausrufungszeichens, sondern er lässt es bekannt werden, dass „bisweilen“ eine noch grössere Verschiebung der Bänder gegen Roth wahrnehmbar ist. Dieses eigenthümliche Wort „bisweilen“ findet sich überhaupt in allen Publicationen des Herrn Tschirch's über Chlorophyll; für mich ist es ein Beweis, dass Herrn Tschirch's „einfache“ Methoden sehr verschiedene Resultate liefern, die, je nachdem sie mehr oder weniger häufig auf die betreffenden Körper angewandt werden, „bisweilen“ dies und „bisweilen“ jenes zu Tage fördern. Dem hatte man

solche Begriffe, wie α -Phyllocyanin, β -Phyllocyanin, γ -Phyllocyanin, Phyllocyaninsäure, α -Phylloxanthin, β -Phylloxanthin, Phyllopurpurinsäure¹⁾ etc. zu verdanken, Begriffe, welche, wie wir nachgewiesen haben, absolut keinen realen Grund haben.

Aehnlich verhält es sich mit den Tschirch'schen Beobachtungen betreffs des Hämatoporphyrinspectrums. Zuerst fand er nur vier Bänder im Spectrum dieses Körpers. Als wir auf die Unrichtigkeit dieser Behauptung hinwiesen, erhielten wir von Hrn. Tschirch die Antwort, dass wir „natürlich“ nicht Recht haben, aber dennoch hatte er die Zahl der Bänder bis zu 5 im sichtbaren Theile erhöht. Auch dies ist falsch. Die richtige Sachlage findet sich in unserer vierten Abhandlung über Chlorophyll²⁾ niedergelegt, und dass wir bei der Zeichnung der Spectren keine subjectiven Fehler gemacht haben, davon hat uns kürzlich der objective photographische Apparat überzeugt, der sämtliche Bänder genau in der von uns früher angegebenen Art wiedergegeben hat.

Die Richtigstellung des Hämatoporphyrinspectrums ist für uns ebenso wichtig wie die des Phylloporphyrins; wäre die Sachlage eine solche, wie sie von Tschirch geschildert wird, so dürfte man uns sicherlich beschuldigen, unsere Behauptung, Phylloporphyrin und Hämatoporphyrin besäßen verblüffend ähnliche Spectra, nur mit Hülfe der grenzenlosesten Phantasie errungen zu haben.

Es liegt uns fern, auf die Aeusserungen des Hrn. Tschirch, bezüglich der Genesis unseres Beweises, dass Blutfarbstoff und Chlorophyll chemisch verwandte Stoffe sind, eingehend zu erwidern. Der Leitfaden ist in unseren Abhandlungen leicht zu finden, und es möge nur gestattet sein, hier noch einmal zu betonen, dass unsere Entdeckung nicht möglich wäre, wenn die grundlegenden Untersuchungen von Nencki und Sieber über Blutfarbstoff nicht existirt hätten, denn nur die Aehnlichkeit der Formeln von Hämatoporphyrin und Phylloporphyrin war der Anstoss zu einem gründlichen Vergleich beider Körper. Auch lag es uns fern zu behaupten, dass wir die Ersten

¹⁾ Diese Namen stammen mit einer Ausnahme von Hrn. Tschirch her.

²⁾ Ann. Chem. 290, 362. Die Intensität des dritten Bandes ist, wie beim Phylloporphyrin so auch beim Hämatoporphyrin, im Holzschnitt zu stark ausgefallen.

waren, die Beziehungen zwischen Chlorophyll und Blutfarbstoff vermuthet haben, wir glauben aber die Ersten gewesen zu sein, die einen chemischen Zusammenhang dieser Substanzen bewiesen haben.¹⁾

Um nun noch Tschirch's Behauptung zu beleuchten, die dahin lautet, dass die Verwandschaft von Chlorophyll und Blutfarbstoff bereits bewiesen war, ehe unsere diesbezügliche Arbeiten erschienen waren, sowie auch, dass die von uns gefundene Thatsache, dass Chlorophyll ein Pyrrolabkömmling ist oder wenigstens einen pyrrolbildenden Complex enthält, eigentlich auf der Hand lag und sich nahezu von selbst verstand — hebe ich hervor, dass Hr. Tschirch laut Privatmittheilung schon vor längerer Zeit Phyllocyanin mit Zinkstaub destillirte, aber sich nicht klar war, was wohl mit dem Destillat anzufangen wäre. Erst nachdem wir Pyrrol im Phyllotaonindestillat nachwiesen, hat Hr. Tschirch (nach seinen eignen Worten) auch das Phyllocyanindestillat auf Pyrrol geprüft und dasselbe dann selbstverständlich auch gefunden. Was verhinderte nun Hrn. Tschirch dieses Experiment ohne unsere Anregung auszuführen, für ihn war doch die Verwandschaft von Chlorophyll und Blutfarbstoff eine alte Thatsache, und die zum Ziele führende Methode überaus „einfach“?

Ich gehe nun zur Phyllocyaninsäure über. Bekanntlich halten Schunck und ich diese Substanz (nach der Methode von Tschirch dargestellt) für unreines Phyllocyanin. Wenn nun auch Hr. Tschirch unserer Warnung gemäss jedes Eindampfen des Phyllocyanins mit Säuren umgeht, ist seine Methode der Reinigung eine solche, dass die mit ihrer Hülfe gewonnene Substanz unmöglich rein sein kann. Die Gründe

¹⁾ Dass übrigens Herr Tschirch diesbezüglich anderer Meinung war, ist aus Folgendem zu ersehen. Anfangs dieses Jahres erschien ein Bericht in den Mittheilungen der Berner Naturforscher-Gesellschaft über einen Vortrag des Herrn Tschirch, in welchem auf die grosse Aehnlichkeit des Spectrums des Hämatoporphyrins und Phylloporphyrins hingewiesen wurde; unsere früheren, gleichen Beobachtungen wurden indes mit keinem Worte erwähnt. Dies veranlasste uns natürlich zu einer diesbezüglichen Reclamation, welche nur deswegen zurückgezogen wurde, und zwar auf Herrn Tschirch's Bitte, weil er laut Privatschreiben unsere „Priorität nicht in Zweifel gezogen hatte“ und die Erwähnung unserer Arbeit nur aus „Raummangel“ unterblieb.

für diese Behauptung finden sich in unserer ersten Abhandlung über Chlorophyll¹⁾ niedergelegt und ich verzichte demnach auf eine Wiederholung. Herr Tschirch hält jedoch an seinen Behauptungen fest, versichert, dass seine Substanz chemisch rein war, dass sie keine Fettsäuren enthielt, und dass der beste Beweis für die Reinheit dadurch erbracht ist, dass Analysen von drei verschiedenen Präparaten gleiche Werthe gegeben haben. In diesen Aeusserungen finden wir nichts, was uns überzeugen könnte. Wie hat denn eigentlich Hr. Tschirch seine Substanz auf die Anwesenheit von Fettsäuren geprüft? Die Reinheit einer derartigen Substanz kann nur durch die Analysen von fortschreitenden Krystallisationen einer und derselben Probe festgestellt werden, was Hr. Tschirch nicht gethan hat und was umsomehr zu bedauern ist, als wir zeigten, dass sogar ein so gut und leicht krystallisirender Körper wie Phyllotaonin und seine Derivate erst nach einer grossen Reihe von Krystallisationen rein zu gewinnen ist, d. h. von hartnäckig anhaftenden Fettsäuren befreit werden kann.

Schliesslich was das Phylloxanthin betrifft, so stimme ich Hrn. Tschirch gern bei, dass, sobald Phylloxanthin in Phyllocyanin umwandelbar ist, auch die umgekehrte Umwandlung theoretisch möglich ist. Nur ist zu bedenken, dass diese umgekehrte Umwandlung unter ganz anderen Bedingungen zu erwarten wäre und dass ihre Annahme vollständig gegenstandslos bleibt, wenn man nicht in der Lage ist, diese Umwandlung mit bewusstem Plane zu verwirklichen. Herr Tschirch zieht es jedoch vor, der von uns bewiesenen Umwandelbarkeit des Phylloxanthins in Phyllocyanin seine Vermuthung von der umgekehrten Transformirung entgegen zu stellen.²⁾ Aber wir hoffen, dass bloße Behauptungen, unbegründete Vermuthungen, oberflächliche Versuche etc., heutzutage in der Chlorophyllchemie ebenso wenig gelten, als in anderen Gebieten unserer Wissenschaft — was erwünscht ist, sind exacte Beobachtungen.

Es sind nun über 130 Jahre seit der Zeit verflossen, als Rouelle zum ersten Mal Chlorophyll aus grünen Theilen

¹⁾ Ann. Chem. 278, 329.

²⁾ Vergl. Tschirch, Verhandl. d. Wiener Naturforscher-Versamml. 1894, S. 381.

extrahirte und doppelt und dreifach so viele Abhandlungen wurden dem Gegenstand gewidmet und trotzdem machte die Erkenntniss des Chlorophylls keinen Fortschritt; der Grund hiervon war ungenaue, oberflächliche Beobachtung, Nichtberücksichtigung erworbener Erfahrungen — und nun, als eine klarere Einsicht in die nächsten Abbauprodukte gewonnen ist, droht dasselbe Spiel den Fortschritt von Neuem zu verzögern. Dem vorzubeugen ist Jedermanns Pflicht.

Kersal, Manchester.