

# Ueber die aromatischen Produkte der Fäulniss aus Eiweiss.

Von Dr. L. Brieger.

(Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts zu Berlin.)  
(Der Redaction zugegangen am 30. Januar 1879.)

Mit der genaueren Erforschung der durch die Fäulniss gesetzten Produkte muss das Bestreben Hand in Hand gehen, die Ursachen und Bedingungen näher kennen zu lernen, unter denen die einzelnen Substanzen entstehen, denn dadurch allein ist es möglich, eine Vorstellung zu gewinnen über die Art und Weise ihrer Bildung im Thierkörper. Von diesen Produkten der Fäulniss sind bislang die flüchtigen Substanzen und unter diesen vorzugsweise die bis jetzt bekannten Körper der aromatischen Reihe, das Indol, Phenol und Skatol, Gegenstand der Untersuchung gewesen.

## 1. Bildung des Indols und Phenols bei der Fäulniss.

Nach den bisherigen Erfahrungen bei den künstlichen Fäulnissversuchen, die bei einer Temperatur von 36—40° C. eingeleitet und unterhalten wurden, tritt zunächst Indol, später erst Phenol auf. Baumann <sup>1)</sup> beobachtete das reichliche Auftreten von Phenol und Indol nach 6 Tagen, Odermatt <sup>2)</sup> hingegen constatirte bei seinen Versuchen Phenolbildung nicht vor dem 6. Tage, und hebt dabei den wichtigen Umstand hervor, dass mit dem reichlicheren Entstehen von Phenol das Indol allmählig abnehme. Das Skatol bedarf zu seiner künstlichen Darstellung, wie Nencki <sup>3)</sup> kürzlich mittheilte, sehr langer Zeit und niedriger Temperaturen. Den direkten Nachweis von dem gleichzeitigen Vorkommen von Indol, Skatol und Phenol in den menschlichen Auswurfstoffen habe ich <sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> Zeitschrift für phys. Chemie, Bd. I. p. 60.

<sup>2)</sup> Zur Kenntniss der Phenolbildung. Inaugural-Dissert. Bern, 1878.

<sup>3)</sup> Centralbl. für die med. Wissenschaften, 1878, S. 849.

<sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Ges., X, S. 1027, u. Journ. für pr. Chem. [2],

vor einiger Zeit erbracht, während ich in den Hundexcrementen nur das Indol und ein widrig riechendes, die Schleimhäute stark reizendes, gelbliches Oel fand, dem ich auch in verschiedenen übel riechenden pathologischen Flüssigkeiten begegnete. Diese Substanzen gelangen grösstentheils im Darmrohr zur Resorption, und werden dann, wie Baumann bewiesen, meistentheils als Aetherschwefelsäuren im Urin ausgeschieden. Im menschlichen Darmrohr müssen demnach günstige Bedingungen vorwalten, die auf die Bildung dieser Substanzen hinzielen, wie wir sie ausserhalb des Organismus noch nicht wahrnehmen konnten, denn, wenn eine von vielen Seiten beobachtete Vermehrung des Indicans oder der Phenolschwefelsäure im Harn nach Störung des Wohlbefindens plötzlich eintritt, so kann wohl Niemand behaupten, dass zur Bildung des Phenols und Indols im Thierkörper in derartigen Fällen eine solch' lange Zeit erforderlich sei, welche wir bisher zur Darstellung dieser Stoffe durch die Fäulniss ausserhalb des Organismus benötigten. Zur richtigen Beurtheilung dieser Verhältnisse schien es mir von Wichtigkeit zu sein, nachfolgende Umstände bei der Fäulniss einer Prüfung zu unterziehen:

1. Die Natur der Fermente;
2. Die Form in der das Eiweiss sich der Fäulniss darbietet;
3. Die Temperaturverhältnisse;
4. Die Betheiligung des O bei der Fäulniss.

Einzelne dieser Momente sind schon eingehender erörtert worden; so hat namentlich Hoppe-Seyler in seinen bekannten Arbeiten über die Gährungsprozesse für die Betheiligung des O bei denselben sehr wichtige Gesichtspunkte geltend gemacht. Speciellere Untersuchungen über die Verhältnisse der Bildung einzelner Fäulnissproducte verdanken wir Nencki, der hierbei auch den Baeterien ein besonderes Augenmerk schenkte. Ueber die Ausbeute von Indol und Phenol aus den verschiedenen Eiweissstoffen hat kürzlich Odermatt Bestimmungen ausgeführt.

Von den thierischen Geweben wohnt besonders der

Bauchspeicheldrüse die Fähigkeit inne, sich äusserst rasch zu zersetzen und die etwaigen sie umgebenden Substanzen, welche der Zersetzung zugänglich, mit in diesen Prozess hinein-zuziehen. Doch bieten überhaupt die grösseren drüsigen Organe der Abdominalhöhle einen günstigen Boden für die Entwicklung von Fäulnissfermenten. Leber oder Milz fein gehackt und mit Wasser versetzt faulen bei 36—40° C. sehr schnell und liefern die gleichen Produkte, wie die Pancreas-fäulniss. Koukol<sup>1)</sup> hat bei der Leberfäulniss Indol nur in äusserst geringen Mengen wahrgenommen. Im Nencki'schen Laboratorium hatte ich schon früher Gelegenheit zu beobachten, dass faulende Leber im Gegentheil relativ viel Indol und auch Phenol liefert, und kann man die faulende Leber sogar als äusserst ergiebige Quelle zur Indolgewinnung benutzen, wenn man nicht verfehlt, das von mir unten angegebene Verfahren einzuschlagen. Indol wird bei der Leberfäulniss mit oder ohne Zusatz von Pancreas immer schnell und in erster Linie, Phenol aber erst am 3. oder 4. Tage und dann nur in minimalen Mengen erzeugt.

Es lag mir aber daran, Bedingungen zu finden, die der Phenolbildung im Thierkörper mehr entsprechen und suchte ich deshalb zunächst Fäulnissfermente aus anderer Quelle in dieser Richtung zu prüfen. Hoppe-Seyler<sup>2)</sup> lenkt bei seinen Versuchen die Aufmerksamkeit auf den Cloakenschlamm als sehr reich an kräftig wirkenden Fermenten. Die Fäulniss mit diesen Fermenten schlägt in gewisser Beziehung aber eine andere Richtung ein als die durch Pancreasferment eingeleitete Fäulniss.

Es zeigt sich nämlich die auffallende Thatsache, dass dabei Phenol sich schon in den ersten 24 Stunden bildet, dies ist indess nur der Fall, wenn Eiweissstoffe in gelöster Form mit Schlamm zusammengebracht werden, denn der Schlamm selbst enthält keine specifischen Eiweiss lösenden Fermente. Der bei meinen Versuchen in Anwendung gebrachte Schlamm entstammte der wohlbekannten Panke

<sup>1)</sup> Pflüger's Archiv, Bd. XII, p. 78.

<sup>2)</sup> Physiologische Chemie, S. 123.

Berlins. Derselbe wimmelt von allerlei Bacterien, hauptsächlich vertreten ist *Bacillus subtilis*, daneben theilen deren Gesellschaft noch allerlei Algen und Infusorien. Weder Phenol noch Indol sind in dieser Schlamm nachweisbar, selbst dann nicht, wenn man ihn für sich selbst einer Temperatur von  $40^{\circ}\text{C}$  tagelang aussetzt. Die Wirksamkeit dieses Schlammferments wird uns aus folgenden Versuchen ersichtlich.

166 gr. nasses Fibrin mit 100 gr. Schlamm und 3 Liter Wasser bei  $40^{\circ}\text{C}$  stehen gelassen, zeigen nach 4 Tagen Spuren von Phenol, nie aber Indol. Erst am 6. Tage ist der grössere Theil des Fibrins gelöst. Auch jetzt noch keine Indolreaktion, nur weissliche Trübung des Destillats mit rauchender Salpetersäure, während aus dem Destillat von 100 Ccm. dieser Flüssigkeit 0,02 gr. Tribromphenol niedersinken. Da der Schlamm für sich nicht allein im Stande ist, die Eiweissstoffe schnell zu lösen, so wurden, um der Fäulniss einen leichteren Angriffspunkt zu gewähren, bei einem anderen Versuche zu diesem Behufe etwas Pancreas hinzugesetzt, wodurch ja schnelle Lösung der Eiweissstoffe bewerkstelligt wird.

200 gr. Fibrin, 3 Liter Wasser und je 100 gr. Pancreas und Schlamm werden in ein permanentes Wasserbad von  $40^{\circ}\text{C}$  gebracht. Nach 24 Stunden ist das Fibrin grösstentheils gelöst. Rauchende Salpetersäure und Brom trüben das saure Destillat einer Partie dieser Fäulnissmasse. Nach 4 Tagen bewirkt Brom im sauren Destillat von 100 Ccm. der faulenden Flüssigkeit einen Niederschlag von 0,037 gr. Tribromphenol. Indol ist nicht nachweisbar. Wir sehen hieraus, dass sich Phenol bilden kann, ohne dass Indolbildung überhaupt zu Stande kommt und dass zur Phenolbildung aus Eiweiss prinzipiell keine längere Zeit erforderlich ist als zur Indolbildung, dass hier also die Natur der Fermente von ausschlaggebendem Einfluss ist. Von hervorragendem Einfluss auf die Bildung von Phenol und Indol hinsichtlich der Zeit und der Quantität dieser Produkte ist auch die Form, in welcher die Eiweissstoffe der Fäulniss unterworfen werden, wie aus folgendem Versuche hervorgeht.

200 gr. nasses Fibrin wurden durch künstlichen Magensaft in Peptone übergeführt, die Lösung nach dem Hofmeister'schen Verfahren von noch gelöstem Eiweiss befreit, dann mit Ammoniumcarbonat neutralisirt und mit 2 Liter Wasser und 5 gr. Pancreas bei 40° C digerirt. Nach 36 Stunden sind in dem sauren Destillat von 100 Ccm. dieser Flüssigkeit 0,0082 gr. Tribromphenol, rauchende Salpetersäure färbt das Destillat nur schwach violett, ebenso zeigt sich diese Violettfärbung mit rauchender Salpetersäure auch nach 4 Tagen, während 100 Ccm. Flüssigkeit 0,0252 Tribromphenol geben. Ob die Peptone bei der Fäulniss vorzüglich nur Phenol und immer blos Spuren von Indol liefern, wie es nach diesen Versuchen den Anschein erwecken konnte, bedarf noch weiterer Versuche zur endgültigen Feststellung.

Entfaltet das Schlammferment seine Wirksamkeit auf einen für die Fäulniss so günstigen Boden, wie z. B. die Leber es ist, so entsteht in ganz kurzer Zeit Phenol, gleichzeitig entwickelt sich dabei noch Indol. Immer tritt von Anfang an das Phenol reichlicher auf als das Indol. Durch das Hinzufügen von Pancreas erleidet diese Art der Fäulniss hinsichtlich der Ausbeute an Phenol keine wesentliche Alteration.

In nachstehender Tabelle habe ich eine Reihe solcher Fäulnissversuche, die mit oder ohne Schlammferment bei Bruttemperatur und Luftzutritt erfolgten, zusammengestellt, um einen raschen Ueberblick über die Bildung des Phenols unter verschiedenen Verhältnissen zu ermöglichen. Das Trockengewicht der hierbei in Anwendung gekommenen Pferdeleber beträgt nach meinen Bestimmungen ca. 35%.

Versuchs- Anordnung.	Dauer der Fäulniss.	Menge des Tribromphe- nols in 100 gr. Flüssigkeit.	Menge des Phenols in 100 gr. Flüssigkeit.	Indol.
<b>1. Versuch.</b>				
900 gr. Leber . .	48 Stunden, 4 Tage.	—	—	Stets sehr starke Indolreaktion.
500 gr. Schlamm . .		0,056	0,016	
4 Liter Wasser . .		0,1201	0,037	
= 1715 gr. Trockensubstanz.				
<b>2. Versuch</b>				
900 gr. Leber . .	48 Stunden, 4 Tage.	—	—	Stets sehr starke Indolreaktion.
500 gr. Schlamm . .		0,059	0,016	
4 Liter Wasser . .		0,1191	0,033	
= 1715 gr. Trockensubstanz.				
<b>3. Versuch.</b>				
5000 gr. Leber . .	24 Stunden, 2 Tage, 3 » 5 » 7 » 11 »	Spuren.	Spuren.	Starker Nieder- schlag von Nitrosoindol.
4 Liter Wasser . .		0,085	0,024	
500 gr. Schlamm . .		0,10	0,028	
20 gr. Pancreas . .		0,223	0,063	
= 1960 gr. Trockensubstanz.		0,120	0,037	
		Spuren.	Spuren.	Indol nicht mehr nachweisbar.
<b>4. Versuch.</b>				
4000 gr. Leber . .	6 Tage, 8 » 10 » 12 » 14 »	0,01	0,0028	Stark. Indolreakt. Schw. Violettfarb. mit rauchender Salpetersäure.
4 Liter Wasser . .		0,014	0,0039	
40 gr. Pancreas . .		0,0027	0,0007	
= 1400 gr. Trockensubstanz.		Spuren.	Spuren.	
		»	»	
<b>5. Versuch.</b>				
2000 gr. Leber . .	36 Stunden, 6 Tagen.	—	—	
2 Liter Wasser . .		Spuren.	Spuren.	
20 gr. Schlamm . .		in toto 2,57	in toto 0,72	
20 gr. Pancreas . .		—	—	
= 700 gr. Trockensubstanz.				
<b>6. Versuch.</b>				
2000 gr. Leber . .	36 Stunden, 6 Tage.	—	—	
2 Liter Wasser . .		0	0	
20 gr. Pancreas . .		in toto 1,70	in toto 0,48	
= 700 gr. Trockensubstanz.				

Noch verschiedene andere derartige Versuche verliefen stets mit demselben Resultate, gleichzeitiges frühes Auftreten von Indol und Phenol bei Gegenwart von Schlamm. Berechnet man bei Versuch 3 die Ausbeute von Phenol auf Procenle der Trockensubstanz der Leber, so erhält man über 0,3%, Werthe, die mit denen von Odermatt übereinstimmen und die, wie es scheint, den Maximalmengen von Phenol, welche aus Eiweiss gebildet werden können, jedenfalls sehr nahe kommen. In einigen Versuchen (bes. bei 3 und 4), die 10 oder mehr Tage auf dem Wasserbade bei 40° verweilten, nahm ich zu meinem Erstaunen wahr, dass nicht nur das Indol, worauf schon Odermatt aufmerksam gemacht, sondern auch das Phenol allmählig schwindet. Es fragt sich nun, ob diese Abnahme auf Verflüchtigung des Phenols und Indols beruht: um dieser vorzubeugen, wurde bei Versuch 4 am 8. Tage, wo ich viel Phenol nachweisen konnte, ein verschlossener Kolben, aus welchem die Gase durch einen Wasserverschluss entweichen konnten, mit 400 Cem. der Fäulnissmasse gefüllt und weiter digerirt. Als am 14. Tage, wo in der ursprünglichen der Luft ausgesetzten Flüssigkeit nur noch Spuren von Phenol auffindbar waren, der Kork gelüftet wurde, waren in 100 Cem. der Flüssigkeit des Kolbens noch 0,0048 gr. Tribromphenol, während 6 Tage früher ein gleiches Quantum derselben Flüssigkeit 0,014 gr. Tribromphenol geliefert hatte.

Hier also war die Abnahme des Phenols durch den Fäulnissprocess selbst wohl unzweifelhaft. Wenn es schon wunderbar erscheint, dass so antifermentative Stoffe, wie das Indol und Phenol, bei der Fäulniss gebildet werden, so ist noch auffälliger, dass sie bei längerer Dauer der Fäulniss wieder verschwinden. Vielleicht spielt bei deren Abnahme der aktive O, der wie, Hoppe-Seyler fand, die kräftigsten Oxydationen zu Wege bringt, eine Rolle. Ob dem aber wirklich der Fall sei oder ob noch andere Verhältnisse dabei in Betracht zu ziehen seien, lässt sich nicht so ohne Weiteres beantworten. Ich habe bereits eine Versuchreihe begonnen über die weiteren Veränderungen des Phenols be-

ziehungsweise Indols bei der Fäulniss und über die Produkte, die dabei entstehen.

Wenn es nun erwiesen ist, dass gewisse Fermente aus dem Eiweiss das Phenol bei der Fäulniss abzuspalten vermögen, unabhängig von der Indolbildung, so lag es nahe zu prüfen, ob ähnliche Fermente auch bei der Bildung des Phenols im Darmrohr betheiligt sind.

In der That gelang es mir wiederholt bei der Digestion bei 40° C von geringen Mengen Faecalien mit Pferdeleber schon nach 36 Stunden Indol und Phenol in geringen Mengen zusammen zu gewinnen.

## 2. Darstellung des Indols.

Nencki hat früher eine Methode angegeben zur Gewinnung reichlicher Mengen Indols bei der Pancreasfäulniss. Ich glaube die Aufmerksamkeit auf die faulende Leber als billigere und ergiebigere Quelle zur Indolgewinnung hinlenken zu dürfen, wenn man nicht verabsäumt, gewisse Umstände hierbei zu beachten. Folgendes Verfahren hat meine Erwartungen auf eine relativ reichliche Indolausbeute, die ungefähr 0,12% auf das Trockengewicht der Leber berechnet, beträgt, selten enttäuscht.<sup>1)</sup>

8—10 Pfund feingehackter möglichst frischer Pferdeleber werden mit 5—6 Liter Wasser und 10 gr. gleichfalls fein zerhacktem Pancreas tüchtig durcheinander gerührt und im Wasserbade bei 36—40° C stehen gelassen. Nach mehreren Stunden beginnt die Masse zu schäumen und reagirt nach ca. 24 Stunden stark sauer. Es wird nun Ammoniumcarbonat bis zur schwachen Alcalescenz und etwas Pancreas hinzugefügt, welches Verfahren so oft wiederholt werden muss als sich wieder saure Reaktion bemerklich macht. Auch empfiehlt es sich täglich einige Male den Fäulnissbrei tüchtig durchzurühren. Nach 4—6 Tagen sind die festen Bestandtheile mit Ausnahme der bindgewebigen Fetzen grösstentheils verflüssigt und muss man dann zur Darstellung des

<sup>1)</sup> Odermatt erhielt am reichsten Indol aus gleichen Theilen Fibrin und Pancreas mit 0,17% als Nitrosoindol dargestellt.



Indols schreiten, da dasselbe bei fortschreitender Fäulniss wieder abnimmt, so dass man vom 8.—10. Tage gar kein Indol mehr erhält. Nach dem üblichen Verfahren wird nun die ganze Masse mit Essigsäure destillirt, das Destillat mit Natronlauge neutralisirt und mit Aether geschüttelt. Nach dem Verjagen des Aethers scheidet sich beim Destilliren des Aetherrückstandes mit Kali das Indol bald in Vorlage und Kühler krystallinisch ab. Weniger nachahmungswerth erscheint uns die Fällung des Destillats mit Pikrinsäure, da diese Methode mit sehr beträchtlichen Verlusten verbunden ist.

10 Pfund Pferdeleber mit 6 Liter Wasser in obiger Weise behandelt, gaben nach 6 Tagen Fäulniss  $2\frac{1}{2}$  gr. krystallisirtes Indol.

16 Pfund Pferdeleber mit 10 Liter Wasser lieferten nach 6 Tagen ca. 3 gr. krystallisirtes Indol.

### 3. Einfluss der Temperaturverhältnisse.

Welch' wesentlichen Einfluss die Temperaturverhältnisse und die zeitliche Dauer auf den Verlauf der Fäulniss ausüben, hat Nencki kürzlich gezeigt durch die Entdeckung, dass das Skatol, welches ich früher schon als Hauptbestandtheil der aromatischen Körper der menschlichen Excremente gefunden, beim Stehenlassen von Pancreas und Fleisch bei gewöhnlicher Sommertemperatur nach 6 Monaten neben Phenol erhältlich sei. Auch für die Indolbildung ist das Innehalten einer bestimmten Temperatur erforderlich, während die Phenolbildung, wie auch Nencki in seiner kurzen Mittheilung erwähnt, davon unabhängig ist. Unter Einwirkung des Schlammferments entsteht das Phenol auch bei niedrigen Temperaturen schon innerhalb 3 Wochen, wie folgender Versuch lehrt.

Es werden in einem Raume, dessen Temperatur zwischen  $3-9^{\circ}$  schwankte, 5 Pfund Pferdeleber, 5 Liter Wasser und 200 gr. Schlamm aufgestellt. Nach 6 Tagen giebt rauchende Salpetersäure im Destillat eine weissliche Trübung, die nach 2 Tagen noch besteht, doch färbt sich hierbei das Destillat schwach violett. Brom ruft eine starke Fällung hervor. Nach 25 Tagen werden im Destillat aus 100 Ccm. 0,014 gr. und

nach 36 Tagen 0,0341 gr. Tribromphenol gewonnen. Die schwach weisse Trübung und Violettfärbung mit rauchender Salpetersäure ist auch an diesem Tage bemerkbar.

Phenol wird also in Gegenwart von Schlammferment auch bei niederen Temperaturen in reichlicher Menge gebildet, nur ist längere Zeit erforderlich. Die Indolbildung bleibt dabei stets minimal.

#### 4. Einfluss der atmosphärischen Luft.

Es schien mir nun von Interesse festzustellen, ob der Zutritt der Luft während der Fäulniss einen Einfluss auf die Menge von Indol und Phenol ausübe. In einer auf dem permanenten Wasserbade von 40° C befindlichen Fäulnissmasse von 4900 gr. Pferdeleber, 200 gr. Schlamm und 4 Liter Wasser wird ein Kolben, zur Hälfte mit der gleichen Flüssigkeit gefüllt, mittelst einer Klammer derart festgehalten, dass sein Flüssigkeitsniveau mit dem äussern sich in gleicher Höhe befindet. Dieser Kolben war wohlverschlossen durch einen einfach durchbohrten Gummistöpsel, in dessen Durchbohrung eine gebogene Glasröhre eingelassen war, deren einer Schenkel nur wenig tief in den Hals des Kolbens hineinragte, während ihr anderer äusserer Schenkel bis tief unter das Wasser des Wasserbades geführt war, so dass wohl alle Gase aus dem Kolben entweichen, atmosphärische Luft aber nicht in den Kolben hineindringen konnte. Durch diese Versuchsanordnung wurde erreicht, dass der Fäulnissverlauf ein und derselben Flüssigkeit genau unter denselben Temperaturverhältnissen, sowohl bei Luftzutritt als auch bei Luftabschluss beobachtet werden konnte. Schon nach 12 Stunden war im Kolben eine reichliche Gasentwicklung bemerkbar. Aus dem Destillat von 100 Cem. der im Kolben befindlichen Flüssigkeit erhielt ich nach 72 Stunden 0,0805 gr. Tribromphenol in 100 Cem. der Vergleichsflüssigkeit im Topfe aber 0,078 gr. Tribromphenol. Reichlicher oder geringerer Luftzutritt ist also auf die Phenolbildung von keinem wesentlichen Einflusse. Wird aber jeder Luftzutritt zur Fäulnissmischung vollständig vermieden, indem man die Fäulniss in einer Atmosphäre von  $\text{CO}_2$  oder  $\text{H}_2$  verlaufen lässt, so ist die Bildung

von Indol und Phenol nicht unterdrückt, aber sehr verzögert; ähnliche Verhältnisse hat Jeanneret <sup>1)</sup> für das Indol bei Luftabschluss constatirt. Meine Versuche waren sämtlich derart angeordnet, dass zu jedem derselben die gleiche Fäulnissmasse 4000 gr. Leber, 5 Liter Wasser und 200 gr. Schlamm in einem Topfe bei 40° C zur Digestion gelangte. Ein zur Hälfte mit demselben Gemenge gefüllter Kolben stand in dem Topfe, wohlverstöpselt mit einem doppeldurchbohrten Gummikork. Durch die eine Bohrung ging eine Gaszuführungsröhre, welche bis an das Niveau der Flüssigkeit im Kolben reichte. In der anderen Bohrung befand sich eine Abzugsröhre, welche unter dem Spiegel des Wassers im Wasserbade mündete. Durch die Zuführungsröhre wurde ein Strom von CO<sub>2</sub> resp. H während 3 Stunden durchgeleitet, so dass die Luft aus dem Kolben völlig verdrängt war, worauf dann die Zuführungsröhre fest verschlossen wurde. Hiermit lasse ich die Daten einiger Versuche folgen. In der Tabelle bedeutet a die Vergleichsflüssigkeit im Topfe, b die Fäulnissmischung im Kolben in der CO<sub>2</sub>- oder H-Atmosphäre.

Versuche.	Dauer derselben.	Menge des aus 100 gr. erhaltenen Tribromphenol aus		Indol in	
		a	b	a	b
1. Versuch. Kolbenflüssigkeit fault in CO <sub>2</sub> -Atmosphäre. . . . .	45 Stunden.	0,0262	0	Starke Indolreakt.	0
2. Versuch dto.	4 Tage.	0,0402	0,0228	»	Starke Indolreakt.
3. Versuch. Kolbenflüssigkeit fault in H-Atmosphäre. . . . .	36 Stunden.	Spuren.	0	Spuren.	0
4. Versuch dto.	3 Tage .	»	0	»	Spuren.

<sup>1)</sup> Journal f. pr. Chem., 15, p. 353.

Die Lebern, welche zu den beiden letzten Versuchen benutzt worden, waren vorher gefroren gewesen, daher der immens langsame Verlauf der Fäulniss auch erklärlich. Jedenfalls aber lehrt uns ein Blick auf die Tabelle, dass es zur schnellen und reichlichen Bildung von Phenol und Indol des Luftzutritts bedürfe.

### 5. Ueber andere aromatische Fäulnissprodukte.

Neben Phenol, Indol und Skatol kommen noch andere aromatische Produkte bei der Fäulniss vor, so haben H. und E. Salkowski<sup>1)</sup> in allerjüngster Zeit noch das Vorkommen von Phenolpropionsäure constatirt. Wie Hr. Prof. Baumann die Freundlichkeit hatte mir mitzutheilen, ist es ihm schon vor einem Jahre gelungen, eine Säure bei der Fäulniss zu gewinnen, die ihren physikalischen Eigenschaften nach (Flüchtigkeit, Sublimirbarkeit, Hustenreiz durch die stechenden Dämpfe) wohl als eine der Benzoësäure nahestehende Säure gedeutet werden musste, doch waren die Ausbeuten stets zu gering, um über deren Natur auf analytischem Wege sich Klarheit zu verschaffen. Da ich nun selbst stets mit sehr grossen Mengen von Fäulnissflüssigkeiten arbeitete, glaubte ich die Frage nach der Natur dieser Säure entscheiden zu können, habe diese Versuche aber abgebrochen, seitdem Salkowski sich mit diesem Gegenstand beschäftigt hat. Doch muss ich dieses Umstandes erwähnen und zugleich das Verfahren, welches ich hierbei einschlug, des Weiteren besprechen, weil ich einige Male auf einen bisher noch unbekanntem violetten Farbstoff stiess.

Nachdem Indol und Phenol mittelst Destillation mit Essigsäure entfernt, wird der Rückstand mit Schwefelsäure angesäuert, filtrirt und mit Aether geschüttelt, der Aetherrückstand mit kohlenisaurem Kalk neutralisirt und dann mit Eisenchlorid gefällt, der abfiltrirte und sorgsam ausgewaschene Niederschlag in Wasser und Schwefelsäure gelöst und mit Aether geschüttelt; beim Verdunsten des Aethers hinterblieb nun ein harziger Rückstand aus dem zuweilen Krystalle dann

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges., 12, p. 107.

aufschossen. Oefter färbte sich der Aether beim Abdunsten allmählig violett. War der Aether und die flüchtigen Säuren gänzlich verjagt, so blieb ein amorpher, prächtig violetter Farbstoff zurück, der durch Natronlauge entfärbt wird; auf Zusatz von Salzsäure kommt die Färbung wieder zum Vorschein. Mit Natriumcarbonat wird der Farbstoff grün, mit conc. Schwefelsäure wieder rothbraun. In Wasser ist er unlöslich, löslich in Aether und Alkohol. Im Spectrum ruft er keinen bestimmten Absorptionsstreifen hervor, nur verdunkelt er dasselbe nach seinem violetten Ende hin.

In dem sauren Destillat von Fäulnissflüssigkeiten, namentlich solchen, die lange bei 40° C. gestanden, nachdem Indol und Phenol beinahe verschwunden, oder bei solchen, die bei gewöhnlicher Temperatur lange Zeit gestanden oder endlich bei der Digestion bei 40° C. von schon stinkenden Lebern nach 2—3 Tagen, wird durch rauchende Salpetersäure eine weissliche Trübung hervorgerufen, die nicht Skatol ist. Sie geht nicht aus alkalischer, sondern nur aus saurer Lösung in den Aether über. Eine sehr intensive weissliche Trübung mit rauchender Salpetersäure, die sich allmählig violett färbte, zeigten die sauren Destillate jener oben erwähnten Fäulnissmassen, die im Keller bei 3—19° C. aufgestellt waren. Als diese nach 5 Wochen mit Essigsäure destillirt wurden, ging bei der üblichen Darstellung des Indols, das nur in Spuren vorhanden, ein bräunliches furchtbar stinkendes Oel über, das in Tropfen auf dem Destillat herumschwamm. Dasselbe erstarrte nicht beim Stehenlassen in der Kälte. Mit rauchender Salpetersäure gab es einen schwach flockigen, rothen Niederschlag. In viel heissem Wasser löste sich das Oel, ohne daraus beim Erkalten zu krystallisiren und färbte sich, mit einigen Tropfen conc. oder verdünnter Salpetersäure versetzt, schön violett. Eisenchlorid gibt in der wässrigen Lösung einen Niederschlag, Salzsäure ruft keine Färbung hervor. Eine Quantität davon, ca.  $\frac{1}{4}$  gr., einem Kaninchen unter die Haut eingespritzt, verursacht kein Unbehagen, im Harn tritt darnach reichlich Indican auf. Es scheint also diese Substanz in sehr naher Beziehung zum Indol zu stehen, von

dem es sich durch seine physikalischen Eigenschaften gänzlich unterscheidet.

#### 6. Zur Kenntniss der Fäulnisprodukte im Darm.

Ich habe bereits früher gezeigt, dass beim Menschen und Hunde nicht alle im Darm erzeugten Fäulnisprodukte resorbirt werden; hierbei glückte es mir beim Menschen neben Indol und Phenol, einen neuen Körper, das Skatol nachzuweisen, der aber aus den Hundexcrementen nicht zu gewinnen war. Es schien mir nun interessant, dies auch bei andern Thieren zu verfolgen, und zugleich die Verhältnisse in den einzelnen Theilen des Darmes festzustellen. Werden grössere Quantitäten, ca. 5—10 Pfd. Excremente von Pferden oder Kühen mit Wasser zu einem Brei angerührt und mit Essigsäure destillirt, so erhält man aus dem sauren Destillat nach Schütteln mit Aether nur Spuren von Phenol und Indol. Um nun die Stellen, wo vorzugsweise Indol und Phenolbildung stattfindet, zu bestimmen, habe ich einzelne Abschnitte des gesammten Darmrohrs von ca. 1 Meter Länge in möglichst geringen Abständen von einander, sowie den 3. und 4. Magen auf das Vorhandensein von Indol und Phenol geprüft. Keine Spur von Indol oder Phenol kommt hier vor, mit Ausnahme des untersten Theil des Rectum, wo das Auftreten dieser Substanzen deutlich nachweisbar war. Es liegen also hier die Bedingungen äusserst günstig für die Resorption dieser Stoffe. Auch auf die Benzoësäure scheint sich die Resorption zu erstrecken, denn weder im Dün- noch Dickdarm wird sie in wesentlicher Menge gefunden. Dass aber in der That die Resorption vom Dünndarm äusserst rasch und vollständig für das Phenol erfolgt, lehrt ein einfaches Experiment. Einem Hunde wird eine Darmschlinge von ca. 3 Zoll Länge in der Nähe der Ansatzstelle des Dickdarms durch doppelte Ligaturen sorgfältig abgeschnürt und mittelst einer eingestossenen Pravaz'schen Canule 13 Cem. einer Phenollösung von 1 pro Mille eingespritzt. Als der Hund nach 2 Stunden getödtet wurde, war in dieser Darmschlinge keine Spur von Phenol mehr nachweisbar.

Aus den menschlichen Excrementen habe ich ausser

den oben erwähnten Stoffen noch fette Säuren, die Essigsäure, normale und Isobuttersäure, Valerian- und Capronsäure dargestellt. In den Excrementen von Pferden und Kühen kommen gleichfalls fette Säuren vor. Aus Pferd-excrementen wird nach Destillation mit Schwefelsäure ein stark saures Destillat erhalten, in welchem sich Ameisensäure und Essigsäure nicht finden. Das stark saure Destillat wird mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und auf ein kleines Volumen eingedampft, dabei krystallisirt ein Barytsalz heraus.

0,4560 gr. dieses Barytsalzes gaben 0,2952 gr. Ba = 37,9% Ba. Capronsaurer Baryt verlangt 37,1%.

Aus dem sauren Destillat der Kuhfaeces wurden keine krystallisirende Barytsalze gewonnen. Die zur Trockne verdunsteten Barytsalze gaben folgende Werthe:

0,6046 gr. Barytsalz gibt 0,5024 gr. Ba = 49,5% Ba. Also Mittelwerthe zwischen propionsaurem Baryt mit 48,41% Ba und essigsauerm Baryt mit 53,80% Ba. In den Kuhfaeces scheinen demnach vorzugsweise nur niedere Fettsäuren vorzukommen.