

Ueber die Entstehung des Phenols im Thierkörper und bei der Fäulniss.

Von **E. Baumann.**

(Aus der chem. Abtheilung des physiolog. Instituts in Berlin.)

(Erhalten am 22. Mai.)

Vor einigen Jahren habe ich gezeigt, dass die früher sogenannte phenolbildende Substanz im Harn aus phenol- und parakresol-schwefelsaurem Alkali besteht, und das Auftreten des ersteren durch die Beobachtung erklärt, dass bei der Fäulniss von Eiweiss unter gewissen Bedingungen immer Phenol entsteht.¹⁾ Dieses ist bald darauf von Brieger²⁾ im Darminhalte aufgefunden worden. Vor Kurzem habe ich in Gemeinschaft mit L. Brieger³⁾ nachgewiesen, dass auch das bei der Fäulniss gebildete Phenol vorzugsweise aus Parakresol besteht und nur geringe Mengen von Phenol enthält,⁴⁾ während gleichzeitig Th. Weyl,⁵⁾ im Laboratorium des physiologischen Instituts durch Fäulniss von reinem Tyrosin Parakresol erhielt.

¹⁾ Diese Zeitschr. 1, 65.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 10, S. 1027.

³⁾ Diese Zeitschr. 3, 149.

⁴⁾ In meinen ersten Versuchen über die Bildung des Phenols bei der Eiweissfäulniss (diese Zeitschr. I, 63) habe ich dasselbe am reichlichsten aus solchen Flüssigkeiten erhalten, welche auch viel Indol enthalten hatten. Herr Odermatt hat später (Inauguraldissertation, Bern 1878) noch reichlichere Quantitäten von Phenol aus Flüssigkeiten erhalten, die wenig Indol lieferten. Er leitet sich daraus das Recht ab, meine Angaben mit Nachdruck für falsch zu erklären, indem er behauptet (dieser Bd. S. 211), mein Satz: «Es wurde erhalten, etc.» sei gleichbedeutend mit: es wird erhalten etc., oder es muss erhalten werden etc. Da ich überzeugt bin, dass die Leser dieser Zeitschrift zwischen Präsens und Imperfectum, zwischen der Mittheilung von Beobachtungen und der Aufstellung eines Gesetzes zu unterscheiden wissen, erscheint es mir überflüssig, die irrthümliche Auffassung des Herrn Odermatt zu corrigiren.

⁵⁾ Ber. d. chem. Gesellsch. 12, 354.

Durch die Ermittlung dieser Beziehungen des Parakresols zum Eiweiss bez. Tyrosin war ein einfaches Verständniss für das Vorkommen des ersteren bei der Fäulniss und im Thierkörper gegeben. Ich habe mich nun bemüht, festzustellen, ob das Auftreten des Phenols in beiden Fällen mit dem des Parakresols in Verbindung gebracht werden kann.

Zu diesem Zwecke untersuchte ich zunächst von Neuem das Verhalten des Parakresols im Thierkörper, von welchem Herter und ich¹⁾ bereits festgestellt haben, dass es Hunden eingegeben, zum grossen Theil im Harn als parakresolschwefelsaures Alkali erscheint. Diese Veränderung ist aber nicht die einzige, welche das Parakresol im Thierkörper erfährt: ein stets kleinerer Theil desselben geht in Paroxybenzoësäure über.

Ein Hund erhielt eine Woche lang täglich 1–2 grm. reines Parakresol in den Magen, der gesammelte Harn des Thieres wurde eingedampft, mit starker Salzsäure angesäuert, erwärmt und nach dem Erkalten mit Aether extrahirt. Dem Aetherextrakte wurden durch Schütteln mit Sodalösung die darin enthaltenen Säuren entzogen.

Die alkalische wässrige Lösung wurde von Neuem angesäuert und mit Aether erschöpft; der Aetherauszug hinterliess beim Verdunsten einen krystallinischen Rückstand, der in Wasser gelöst, entfärbt, und durch Umkrystallisiren gereinigt wurde. Die kaum gefärbte Substanz krystallisirte aus Wasser in dicken Prismen; sie zeigte den Schmelzpunkt (gef. 209°) und den Krystallwassergehalt der Paroxybenzoësäure:

	Gef.	Ber.
H ₂ O	11,2	11,5

Im Ganzen wurde nach Verfütterung von 12 grm. Parakresol gegen 1 grm. reine Paroxybenzoësäure aus dem Harn des Thieres gewonnen.

Frühere Versuche haben gezeigt, dass die Paroxyben-

¹⁾ Diese Zeltschr. 1, S. 247.

zoensäure in Thierkörper zu einem kleinen Theil¹⁾, vollständiger durch Fäulnissfermente²⁾ in Phenol und Kohlensäure gespalten wird. Um über die Menge des Phenols, welches aus Paroxybenzoensäure im Thierkörper entstehen kann, eine ungefähre Vorstellung zu bekommen, stellte ich noch einen Fütterungsversuch am Hund an, der folgendes Resultat gab. Ein Thier, dessen Harn bei der Destillation mit Salzsäure kein Phenol gab, erhielt mit dem Futter 4 grm. Paroxybenzoensäure. Der in den nächsten 24 Stunden entleerte Harn wurde mit Salzsäure stark angesäuert und destillirt, so lange Bromwasser noch eine Trübung bewirkte. Das Destillat lieferte 0,122 gr. Tribromphenol = 0,035 grm. Phenol. Zwei Tage nach dem Versuche war der Harn des Thieres wieder frei von Phenolschwefelsäure.

Da nun einerseits der Uebergang von Parakresol in Paroxybenzoensäure, andererseits die Spaltung dieser Säure in Phenol und Kohlensäure im Thierkörper nachgewiesen ist, so kann die Entstehung von Phenol aus Parakresol im Thierkörper nicht zweifelhaft erscheinen.

Es ist damit ein direkter Zusammenhang hergestellt zwischen Phenol, Parakresol und Tyrosin. Da auch bei der Fäulniss an der Luft energische Oxydationen stets stattfinden, so kommen hierbei für diese Substanzen ohne Zweifel dieselben Beziehungen, wie im Thierkörper, in Betracht.

Unerklärt bliebe nun noch das Auftreten von Orthokresol, das Preusse³⁾ in Spuren im Pferdeharn und Brieger und ich⁴⁾ bei der Fäulniss aufzufinden bemüht waren. Erneute Versuche in dieser Richtung haben mich indessen belehrt, dass dieser Nachweis in beiden Fällen noch zweifelhaft ist, da er nur auf der Bildung von Salicylsäure beim Schmelzen des Phenolgemenges beruht. Denn mit organischen Substanzen verunreinigtes Phenol (C_6H_6O), das frei von Orthokresol ist, gibt schon in kleinen Mengen beim

¹⁾ Baumann u. Herter, diese Zeitschr. 1, S. 262.

²⁾ Diese Zeitschr. 1, S. 65.

³⁾ Diese Zeitschr. 2, S. 355.

⁴⁾ Id. 3, S. 149.

Schmelzen mit Kali nachweisbar Salicylsäure, welche unter solchen Umständen reichlicher gebildet zu werden scheint, als bei der Einwirkung von Kali auf reines Phenol.¹⁾

Ganz anders als das Parakresol verhält sich in einer Hinsicht das Orthokresol im Thierkörper. Dasselbe wird gleichfalls zum kleineren Theile oxydirt, aber in ganz anderer Weise als die Paraverbindung. Selbst nach grossen Gaben von Orthokresol enthält der Harn der Thiere keine Spur von Salicylsäure oder Salicylursäure, sondern wie es scheint, Toluhydrochinon. Ein grösserer Theil des Orthokresols erscheint im Harn, wie bei den Versuchen mit Parakresol, in Form von Aetherschwefelsäure.

Ueber die bemerkenswerthen Unterschiede im Verhalten dieser isomeren Substanzen bei den Oxydationsprozessen des Thierkörpers, die uns bei anderen Oxydationen dieser Verbindungen nicht zugänglich sind, werde ich demnächst weiter berichten.

¹⁾ Barth, Ann. d. Chemie u. Pharmacie, 156, S. 93.