

Zur Kenntniss der Eiweissfäulniss, II: Die Skatolcarbonsäure, nach gemeinschaftlich mit H. Salkowski in Münster i/W. angestellten Versuchen.

Von

E. Salkowski in Berlin.

(Der Redaktion zugegangen am 23. Juli 1884.)

Neben Indol und Skatol liefert die Fäulniss des Eiweiss, wie wir gefunden haben, noch eine in diese Reihe gehörige Substanz, die Skatolcarbonsäure, die wir bereits in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft beschrieben haben¹.) Der Vollständigkeit wegen wiederholen wir an dieser Stelle die auf die Darstellung und Eigenschaften der Säure bezüglichen Angaben und ergänzen sie durch die seitdem gewonnenen Erfahrungen.

Die Skatolcarbonsäure ist nicht flüchtig und findet sich deshalb neben vielen anderen Produkten der Fäulniss in dem Destillationsrückstand (vergl. die vorhergehende Mittheilung über die Bildung des Indols und Skatols²). Es erscheint uns zweckmässig, an dieser Stelle den bei der Verarbeitung der Destillationsrückstände eingehaltenen Gang in den Grundzügen anzugeben, während Einzelheiten besser bei den einzelnen Körpergruppen zur Erörterung kommen werden. Der Gang ist ziemlich complicirt und muss es sein, da es hier gilt, eine grosse Anzahl von Körpern — flüchtige fette Säuren, flüchtige aromatische Säuren, nichtflüchtige fette und aromatische Säuren, Bernsteinsäure, basische Substanzen,

¹) Bd. XIII, S. 191 und 2217.

²) Diese Zeitschrift, Bd. VIII, S. 423.

Leucin, Pepton, endlich Reste unveränderter Eiweisssubstanz, die Substanz der Bakterien und unorganische Salze — zu trennen.

Zur Erleichterung der Verständigung nehmen wir auf das beistehende Schema Bezug.

(Schema folgt auf nächster Seite.)

In erster Linie handelte es sich darum, die noch vorhandenen Reste von ungelöstem Eiweiss sammt der Substanz der Bakterien von der Lösung zu trennen. Direktes Filtriren erwies sich als undurchführbar: die Filtration stockte bald. Wenn man Säuren zu Hülfe nimmt, und die ganz trübe Flüssigkeit nochmals aufkocht, so gelingt es allerdings, ein ganz klares Filtrat zu erhalten, immer aber nimmt die Filtration sehr viel Zeit in Anspruch. Es wurde daher ein anderer Weg eingeschlagen. Der ganze Destillationsrückstand wurde sammt dem in der Flüssigkeit suspendirten Niederschlag bei durch Natriumcarbonat alkalisch erhaltener Reaction im Wasserbad eingeengt — bei Verwendung von etwa 2 kg. feuchten Fibrins, Muskelfleisch etc. auf etwa 500 cbcm. — und mit etwa dem 3fachen Volumen Alkohol von 95 % vermischt, nach 24stündigem Stehen von dem unlöslichen Rückstande A, der im Wesentlichen aus Resten von unverändertem Eiweiss, Salzen und Bakterien besteht, daneben öfters kleine Mengen Pepton enthält, abfiltrirt, mit Alkohol nachgewaschen.

Aus der alkoholischen Lösung B wurde der grösste Theil des Alkohols durch Eindampfen auf dem Wasserbade entfernt, dabei stets die Reaction durch Zufügung von Natriumcarbonat alkalisch erhalten. Der beim Erkalten seifenartig erstarrende Rückstand wurde unter Erwärmen in Wasser aufgenommen, die trübe Lösung mit Schwefelsäure in grossem Ueberschuss versetzt — bei Verwendung von 2 kg. feuchten Materials, etwa 150 gr. concentrirte Schwefelsäure mit dem mehrfachen Volumen Wasser verdünnt — und 3—4 mal mit dem gleichen Volumen Aether geschüttelt¹⁾. Die Extraction

¹⁾ In der schwefelsauren Lösung bilden sich dabei ausnahmslos, bald in grösserer, bald in geringerer Menge harzartige Niederschläge

Schema der Verarbeitung des Destillationsrückstandes.

Der Destillationsrückstand mit Na_2CO_3 alkalisiert, eingedampft, mit Alkohol gefällt.

Fällung A (ungelöstes Eiweiss, Salze).

Alkoholische Lösung B eingedampft, mit SO_4H_2 und Aether.

Aetherauszug I verdunstet, mit NaHO alkalisiert, mit Aether geschüttelt.

Schwefelsäurehaltige wässrige Lösung II.

Aetherauszug a.

Alkalische Lösung b, mit Ba Cl_2 gefällt, filtrirt.

Filtrat 1 mit HCl und Aether.

Fällung 2 Barytseifen.

Saure wässrige Lösung α .

Aetherauszug β , verdunstet, mit Wasserdampf destillirt.

Flüchtig:
Fettsäuren, Homologe der Benzoesäure.
(Spuren von Phenol.)

Nichtflüchtig:
Oxysäuren, Skatolcarbon-säure, Bernsteinsäure.

mit Aether bietet oft bedeutende Schwierigkeiten, durch die dabei stattfindende Emulsionsbildung¹⁾ Auch durch Zusatz von Alkohol ist die vollständige Trennung des Aethers von der wässerigen Lösung nicht immer zu bewirken, öfters blieb nichts anderes übrig, als das Magma zu erwärmen, wobei dann Trennung bis auf Reste eintrat. Der alkoholhaltige Aether B I nimmt Fette, sämtliche Säuren und eine gewisse Gruppe von basischen Substanzen auf, während andere basische Körper, Leucin und Pepton, falls dieses vorhanden, in der wässerigen schwefelsäurehaltigen Lösung B II bleiben.

Der Aether hinterlässt beim Abdestilliren ein Gemisch der genannten Substanzen in Form eines sauer reagirenden Oeles, aus welchem zunächst höhere fette Säuren und etwa vorhandenes Fett entfernt werden müssen. Zu diesem Zweck wurde der Aetherrückstand mit Natronlauge alkalisirt, wobei sich häufig eine gewisse Quantität Natronseifen der höheren Fettsäure ausschied. Die hiervon abgetrennte Lösung wurde zur Entfernung etwa vorhandenen Fettes und anderweitiger Verunreinigungen mit Aether geschüttelt, dann mit Chlorbaryum gefällt. Oefters — und namentlich in den späteren Versuchen regelmässig — wurde, da der Aether B Ia aus der alkalischen Lösung nur sehr wenig aufnahm, ein etwas anderer Gang eingeschlagen. Die Natronseifen wurden durch Erwärmen in Lösung gebracht und die alkalische Lösung des «sauren Oeles» ohne Rücksicht auf Trübung durch Fett heiss mit Chlorbaryum gefällt, der entstehende Niederschlag B I b² von Barytseifen (und Baryumcarbonat) reisst Fett etc. mit und bewirkt eine vollständige Klärung der Flüssigkeit. Dieselbe wird nunmehr filtrirt, das Filtrat B I b¹ durch Ein-

Nach dem oberflächlichen Abspülen lösen sich diese harzigen Massen in Wasser, namentlich beim Erwärmen; die wässerige Lösung gibt beim Ansäuern mit Essigsäure und Zusatz von concentrirter Kochsalzlösung, resp. Kochsalz in Substanz einen Niederschlag, der alle der Hemialbumose zukommende Reactionen zeigt. Dieselbe scheint demnach — in kleinen Mengen — ein constantes Produkt der Fäulniss zu sein.

¹⁾ Dieselbe lässt sich vermeiden, wenn man die alkoholische Lösung verdunstet und nochmals mit absolutem Alkohol aufnimmt, doch ist dieses Verfahren nur ausnahmsweise befolgt.

dampfen concentrirt und von Alkoholresten befreit, auf's Neue mit Salzsäure angesäuert und mit reinem alkoholfreien Aether ausgeschüttelt. Der Aether nimmt nur Säuren auf, (B I b^{1β}), während basische Substanzen als Salzsäureverbindungen in der wässerigen Lösung (B I b^{1α}) bleiben.

Aus dem beim Verdunsten der Aetherlösung (B I b^{1β}) bleibenden Säuregemisch wurden nun die flüchtigen fetten und aromatischen Säuren durch einen überhitzten Wasserdampfstrom entfernt, die sauren Dämpfe sofort in Natronlauge eingeleitet. Zur vollständigen Austreibung der flüchtigen Säuren sind bei Verarbeitung von 2 kg. feuchten Materials etwa 36 Stunden erforderlich. Man erkennt diesen Punkt sehr leicht daran, dass vorgelegtes, schwach alkalisches Wasser seine alkalische Reaction bewahrt.

Die nach Abtreibung der flüchtigen Säure im Destillationskolben befindliche Lösung, welche nun also noch die Skatolcarbonsäure, Oxysäure und Bernsteinsäure enthält, trübt sich allmählig beim Erkalten und setzt etwas harzige Substanz ab. Sie muss filtrirt werden, sobald die Trübung sich soweit verdichtet hat, dass die Filtration möglich ist (nach einigen Stunden). Aus dem klaren Filtrat setzen sich dann bei 24stündigem Stehen in der Kälte, am besten im Eisschrank, kreibige weisse Körnchen von reiner Skatolcarbonsäure ab, besonders rein bei der Verwendung von Fibrin. Versäumt man den richtigen Zeitpunkt der Filtration, so vermengt sich die Skatolcarbonsäure mit den harzigen Massen und ist dann schwer zu trennen. Durch Einkochen der wässerigen von der Skatolcarbonsäure getrennten Lösung auf das halbe Volumen im Kolben ist oft noch eine neue Ausscheidung von Skatolcarbonsäure zu erhalten, nie ist sie indessen vollständig, ein Theil bleibt stets mit den Oxysäuren und der Bernsteinsäure zusammen in der Flüssigkeit gelöst.

Zur Gewinnung weiterer Antheile wurde die wässerige Lösung mit nicht zu grossen Mengen reinen Aethers geschüttelt, welcher Skatolcarbonsäure und Oxysäuren leicht aufnimmt, die Bernsteinsäure dagegen grösstentheils in der wässerigen Lösung zurücklässt; ein Theil derselben geht allerdings auch

in den ätherischen Auszug über. Concentriert man denselben durch Destillation, so scheidet sich eine neue Quantität Bernsteinsäure ab und lässt sich durch Abgiessen des Aetheraus-zuges etc. erhalten.

Aus dem bei völligem Verdunsten der Aetherlösung bleibenden mehr oder weniger roth gefärbten Rückstand ist eine weitere Quantität Skatolcarbonsäure nur schwierig zu gewinnen. Behandelt man ihn mit lauwarmen Wasser, so bleibt ein gewisser Antheil der Säure ungelöst. Dampft man die davon abgetrennte Lösung im Vacuum neben Schwefel-säure ein, und behandelt wiederum mit Wasser, so erhält man auf's Neue eine gewisse Quantität der Substanz, eine beträchtliche Quantität der Säure geht jedoch in die wässrige Lösung über, wie sich durch Reactionen erkennen lässt. Die Lösungen nehmen übrigens auch bei dieser schonenden Be-handlung mehr und mehr gesättigte Purpurfarbe an¹⁾ unter gleichzeitigem Auftreten des Geruchs nach Skatol.

Zur Reinigung löst man die erhaltene Rohsäure zweckmässig zuerst einmal in Aether, welcher etwa beige-mischte harzige Massen fast ganz ungelöst zurücklässt (ist die Säure körnig, so thut man gut, sie vorher zu zerreiben, da sie sonst von Aether schwer gelöst wird), verdunstet die Aetherlösung und krystallisirt den Rückstand aus heissem Wasser und heissem Benzol um, in welch' letzterem die Säure ziemlich schwer löslich ist.

So dargestellt, bildet die Säure Krystallblättchen, die sich leicht in Alkohol und Aether, sehr wenig in Wasser lösen. Leichter löslich ist die Säure in heissem Wasser, beim Erkalten scheidet sich der grösste Theil der Säure wieder aus, jedoch reagirt auch die kalte Lösung stark sauer.

Die Analyse ergab für die über Schwefelsäure getrocknete Säure folgende Zahlen:

1. 0,1356 gr. gab 0,3416 gr. CO₂ und 0,0701 gr. H₂O = 68,70% C und 5,74% H.

¹⁾ Brieger erwähnt Zeitschrift für physiologische Chemie, Bd. III, S. 146, dass die säurehaltigen Aetherauszüge aus Fäulnismischungen beim Verdunsten Purpurfarbe annehmen.

2. 0,1528 gr. gab 0,3856 gr. CO_2 und 0,0790 gr. H_2O = 68,82% C und 5,74% H.
3. 0,2011 gr. gab 13,6 ccm. feuchter Stickstoff bei 18,4° C. und 746,8 mm. Bar. = 7,66% N.

Die Zahlen stimmen hinreichend zu der Formel



Berechnet:		Gefunden:		
		1.	2.	3.
C	68,57	68,70	68,82	—
H	5,14	5,74	5,74	—
N	8,00	—	—	7,66

Die Säure ist einbasisch, wie aus Folgendem hervorgeht: 0,4076 gr. in Wasser suspendirt und mit $\frac{1}{4}$ Normalnatron titirt, erforderte 9,1 ccm. bis zur neutralen Reaction.

Unter der Annahme der Bildung von $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NaNO}_2$ wären nothwendig gewesen, 9,32 ccm. $\frac{1}{4}$ Normalnatronlauge. Die Uebereinstimmung ist eine genügende. 0,1440 gr. skatolcarbonsaures Silber $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{AgNO}_2$, durch Fällung des Ammonsalzes mit concentrirter Silbernitratlösung, Waschen des weissen schwerlöslichen Niederschlages, Abpressen, Trocknen über Schwefelsäure erhalten, gab beim Glühen 0,0555 gr. Silber.

Daraus ergibt sich:

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	38,30%	38,54%

Der Schmelzpunkt wurde bei 164° gefunden. Erhitzt man die Säure im Röhrchen ein wenig über den Schmelzpunkt, so zersetzt sie sich unter Gasentwicklung und Bildung eines schnell erstarrenden Destillates im oberen Theil der Röhre. Das Gas ist Kohlensäure, das Sublimat reines Skatol. Indol ist in denselben nicht nachweisbar, die Skatolcarbonsäure ist also nicht von einer Indolcarbonsäure begleitet.

Auch beim Verdampfen der wässerigen Lösung tritt, wie bereits früher erwähnt, Zersetzung ein unter Auftreten von Skatolgeruch und Bildung von purpurrothem, resp. violettem Farbstoff, offenbar Condensationsprodukte des Skatols. Diese Zersetzung tritt aber nur in unreinen Lösungen ein, reine Lösungen lassen sich ohne wahrnehmbare Zersetzung ein-

dampfen. Führt man die Verdampfung im Kolben mit Kühler aus, so gibt das Destillat mit salpetriger Säure kaum merkliche röthliche Färbung. Ebenso gering ist die Färbung des Destillates, wenn man die Skatolcarbonsäurelösung vorher mit Salzsäure angesäuert oder mit Natronlauge alkalisirt hat. Lässt man indessen die wässrige Lösung der Säure längere Zeit stehen, so zersetzt sie sich partiell unter allmäliger Ausscheidung eines pulverigen bräunlichen Niederschlages. Die neutrale Lösung des Natriumsalzes hält sich beim Stehen anscheinend ganz unverändert.

Die Salze der Skatolcarbonsäure sind der kleinen zu Gebote stehenden Menge wegen nur sehr unvollständig untersucht. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich, von neutraler Reaction. Ueber das Verhalten dieser Salze zu Metallsalzen haben wir Folgendes ermittelt:

Neutrale Lösungen von 1 ‰ Gehalt an Skatolcarbonsäure geben mit neutralem Bleiacetat langsam sich ausscheidenden krystallinischen Niederschlag:

Mit Kupferacetat, Quecksilberchlorid, Eisenchlorid, Silbernitrat nichts oder nur leichte Trübungen.

Aus der Quecksilberchlorid enthaltenden Mischung scheidet sich bei vorsichtigem Zusatz von ganz verdünnter Natronlauge ein grau-weisser Niederschlag aus.

Sehr charakteristisch und eigenthümlich ist das Verhalten der mit sehr verdünnter Eisenchloridlösung versetzten und in der Kälte nicht veränderten 1 promilligen Lösung beim gelinden Erwärmen, sie wird dabei schmutzig grau-blau oder genauer ausgedrückt, in durchfallendem Lichte blauroth und trüb, in auffallendem weisslich-grau. Säuert man die Reactionsmischung vorsichtig mit Salzsäure an, so schlägt sich alsbald ein grau-violetter Farbstoff nieder, der auf dem Filter gesammelt und ausgewaschen, sich in Alkohol leicht mit blau-rother Farbe löst. Dieses Verhalten ist sehr charakteristisch und als Reaction auf Skatolcarbonsäure zu brauchen. Es lässt sich auch verwerthen, um Oxysäure von anhängender Skatolcarbonsäure zu befreien.

Weit intensivere Farbenerscheinungen lassen sich durch Eisenchlorid hervorrufen, wenn man etwas anders verfährt: Säuert man nämlich die Lösung der Skatolcarbonsäure und ihrer neutralen Salze von vornherein mit einigen Tropfen Salzsäure an, fügt dann sehr verdünnte Eisenchloridlösung hinzu und erhitzt zum Sieden, so färbt sich die Flüssigkeit kirschroth.

Zur Erkennung der Skatolcarbonsäure lässt sich sowohl die Eisenchloridreaction (und zwei andere in der folgenden Abhandlung beschriebenen Reactionen), als auch die Spaltung der Säure beim Erhitzen verwerthen.

Handelt es sich darum, die bei der Fäulniss erhaltenen Oxysäuren, deren constanter Begleiter die Säure ist, auf Skatolcarbonsäure zu prüfen, so erhitzt man eine kleine Probe derselben in einem Röhrchen über 150° , zerschneidet das Röhrchen, bringt es in ein kleines Kölbchen, welches etwas verdünnte Natronlauge enthält, und destillirt. Mit den Wasserdämpfen geht Skatol in Substanz über oder es bleibt — bei sehr kleinen Mengen — im Destillat gelöst. Selbstverständlich geben die rohen Oxysäuren auch die Reactionen der Skatolcarbonsäure.

In faulenden Flüssigkeiten lässt sich die Skatolcarbonsäure leicht nachweisen, indem man aus 30—50 ccm. durch Eindampfen auf etwa $\frac{1}{5}$ des Volumens Indol und Skatol entfernt, dann ansäuert¹⁾ und mit Aether schüttelt. Der Aether giebt beim Schütteln mit ganz schwacher Natriumcarbonatlösung die Säure an die alkalische Lösung ab.

Was das Vorkommen der Skatolcarbonsäure unter den Fäulnissprodukten betrifft, so haben wir sie ausnahmslos in allen unseren Versuchen constatirt, seitdem wir auf ihre Existenz aufmerksam geworden sind.

1) Enthalten die Flüssigkeiten nach dem Eindampfen noch viel Eiweiss, so kann man direkt mit Eisessig ansäuern (gleiches Volumen), die Abtrennung des Aethers wird dann durch das gallertige Acidalbumin sehr erleichtert.

Es sind im Ganzen fünfzehn Versuche:

5	Versuche mit Fibrin	von 4—38 Tagen Dauer.
6	« « Fleisch	« 7—70 « «
2	« « Serumalbumin	« 39 Tagen Dauer.
2	« « Pankreaspepton	« 7, resp. 12 Tagen Dauer.

In allen Fällen bis auf drei, ist die Säure in Substanz dargestellt, Schmelzpunkt, Skatolabspaltung etc. constatirt, in den erwähnten drei Fällen ist sie durch die Abspaltung von Skatol beim Erhitzen der skatolfreien Oxysäuren nachgewiesen.

Auf die Mengenverhältnisse ist nur in einigen Versuchen genauer geachtet. Am grössten war die Ausbeute in einem Fäulnisversuch von 26 tägiger Dauer der Fäulnis (Nr. 5¹) mit 2 kg. feuchtes Fibrin = 406 gr. trocken, wovon 397,7 gr. in Lösung gegangen. Derselbe ergab:

1. 0,726 gr. reine Skatolcarbonsäure vom Schmelzpunkt 164°.
2. Aus der Mutterlauge 0,3626 gr. skatolhaltig und oxysäurehaltig.

Die Oxysäurelösung, aus welcher sich die Skatolcarbonsäure abgeschieden hatte, enthielt nach den Reactionen noch reichlich Skatolcarbonsäure. Sie wurde auf's Neue mit Aether ausgeschüttelt, der Aetherauszug verdunstet und in einem Siedekölbchen, das sich in einem Oelbade befand, auf 170 bis 180° erhitzt, dann noch etwa $\frac{3}{4}$ Stunden auf dieser Temperatur erhalten, um eine völlige Spaltung der Säure herbeizuführen. Aus dem Rückstand wurde nach starkem Zusatz von Natronlauge durch einen Wasserdampfstrom das Skatol übergetrieben. Aus dem Destillat schied sich Skatol in Blättchen ab, dessen Gewicht nach dem Trocknen über Schwefelsäure 0,250 gr. betrug (Schmp. 94°).

Aus dem Filtrat von den Blättchen ergab Ausschütteln mit Aether etc. noch 0,0842 gr. ziemlich unreines Skatol. Rechnet man dieses zur Hälfte als Skatol, so ergab sich im Ganzen 0,292 gr. Skatol, entsprechend 0,389 gr. Skatolcarbonsäure. Nimmt man ebenso an, dass die oben erwähnte zweite Krystallisation von Skatolcarbonsäure gleichfalls auch nur zur Hälfte aus reiner Säure bestand, so berechnen sich im Ganzen 1,296 gr. Skatolcarbonsäure = 3,19‰ des ange-

1) Vgl. die Abhandlung in Bd. VIII dieser Zeitschrift, S. 432.

wendeten Eiweiss oder 3,25‰ des in Lösung gegangenen Eiweiss. Das in der Skatolcarbonsäure enthaltene Skatol beträgt 0,971 gr. = 2,39‰ des angewendeten Eiweiss. Aus leicht ersichtlichen Gründen sind diese Werthe noch als Minimalwerthe zu betrachten, die Quantität der im Eiweiss präformirten Skatolcarbonsäure ist vielleicht noch erheblich grösser.

In allen anderen Versuchen mit Fibrin war die Ausbeute weit geringer.

Sehen wir von dem Versuch 3 ab, in welchem wir die rein dargestellte Skatolcarbonsäure bestimmt (= 1,8 gr. aus ca. 8 kg. Fibrin), dagegen auf die in Lösung bleibende keine Rücksicht genommen wurde, so sind Bestimmungen noch ausgeführt in Versuch 1 und 4 (vergl. die citirte Mittheilung).

In Versuch 1 von vier Tagen Dauer wurde die Skatolcarbonsäure selbst in Substanz nicht erhalten, durch Spaltung aus der rohen Oxysäure 0,1301 gr. Skatol vom Schmelzpunkt 93° = 0,1737 gr. Skatolcarbonsäure.

In Versuch 4 von dreizehn Tagen Dauer wurde gleichfalls Skatolcarbonsäure in Substanz nicht erhalten (an Stelle derselben fand sich eine noch nicht näher untersuchte Säure von ganz abweichenden Reactionen und dem Schmelzpunkt 134°); aus den rohen Oxysäuren durch Spaltung erhalten 0,3444 gr. Skatol vom Schmelzpunkt 93° = 0,460 gr. Skatolcarbonsäure.

Die Menge der erhaltenen Skatolcarbonsäure nimmt also mit der Dauer der Fäulniss zu¹⁾.

Die Quantität der aus den anderen angewendeten Materialien, namentlich aus Muskelfleisch erhaltenen Skatolcarbonsäure stand der aus dem Fibrin gewonnenen erheblich nach, nur in einem Falle lieferten die aus 4 kg Fleisch erhaltenen rohen Oxysäuren 0,96 gr. Skatol. Zur Gewinnung der Skatolcarbonsäure eignet sich ausschliesslich das Fibrin, nicht allein

¹⁾ Ein Versuch mit 2 kg. Fibrin von 38 Tagen Dauer konnte leider nicht verwerthet werden, da die Darstellung der Skatolcarbonsäure nicht vorwurfsfrei verlaufen war.

wegen der relativen Reichlichkeit der Ausbeute, sondern auch, weil aus diesem Material die Säure leichter in reinem Zustand zu erhalten ist.

Es verdient wohl hervorgehoben zu werden, dass das Fibrin nach den in dem Versuch von 26 Tagen Dauer erhaltenen Daten nicht allein ungefähr 1 % Indol in seinem Molecül enthält, sondern auch noch $\frac{1}{4}$ % Skatol als Skatolcarbonsäure.

Zur Darstellung des Skatols aus Eiweiss dürfte sich kaum ein anderer Weg empfehlen, als der der langdauernden Fibrinfäulniss unter den früher angegebenen Bedingungen und Verarbeitung nach dem angegebenen Schema, bis man zu der wässerigen, Oxysäuren, Skatolcarbonsäure und Bernsteinsäure enthaltenden Lösung gelangt ist. Dieselbe wird dann mit Aether ausgeschüttelt, der Aetherauszug abdestillirt, der Rückstand in einem Siedekölbchen mindestens $\frac{3}{4}$ Stunden auf 170—180° erhitzt¹⁾, dann mit Natronlauge alkalisirt und das Skatol mit Wasserdampf abgetrieben. Wenn alles Skatol übergegangen ist, empfiehlt es sich in jedem Fall, den alkalischen Rückstand nochmals anzusäuern und mit Aether ausschütteln. Der Aether giebt häufig noch Reaction auf Skatolcarbonsäure und der Verdampfungsrückstand liefert dann, ebenso behandelt, noch einen zweiten Antheil Skatol.

Ist nun die Skatolcarbonsäure die Muttersubstanz des bei der Fäulniss auftretenden Skatols? Bei der Leichtigkeit, mit der sich namentlich aus unreiner Lösung Skatol beim Erwärmen abspaltet, wird man a priori gewiss geneigt sein, diese Frage zu bejahen. Die grosse Hältbarkeit der alkalischen Lösung, sowie der Umstand, dass die Menge der Skatolcarbonsäure mit der Dauer der Fäulniss zunimmt, erregen indessen von vornherein Bedenken an der Richtigkeit dieser Annahme. In der That hat sich die Skatolcarbonsäure unerwarteter Weise als eine gegen die Wirkung der Bacterien sehr widerstandsfähige Substanz erwiesen.

5 gr. Natriumkaliumtartrat, 2 gr. Ammoniumtartrat, 0,25 gr. Monokaliumphosphat, 0,125 gr. Magnesiumsulfat,

¹⁾ Ein kleiner Theil des Skatols geht hierbei schon über.

1 Liter Leitungswasser von 42° und 4 cbcm. concentrirte Lösung von Natriumcarbonat wurden gemischt, 0,4031 gr. Skatolcarbonsäure an Natron gebunden, zugesetzt, dann noch 2 cbcm. faulende Fleischmaceration und die Mischung bei 42° in einer zur Hälfte gefüllten Glasstöpselflasche aufbewahrt. Zur Untersuchung auf Skatol, resp. Indol wurden je 20 cbcm. abgenommen und destillirt. Dieses geschah nach 1, 3, 6, 9, 12 × 24 Stunden, jedoch stets mit negativem Erfolg: Im Destillat war weder Indol noch Skatol nachweisbar, dagegen gab die rückständige Flüssigkeit unverändert starke Reaction auf Skatolcarbonsäure.

Nun war es wohl denkbar, dass unter den Spaltpilzen der Fleischmaceration nur ganz bestimmte die Fähigkeit besitzen, die Skatolcarbonsäure zu spalten und dass diese die Bedingungen des Gedeihens in der Versuchsflüssigkeit nicht finden.

Gegen diese Annahme spricht nicht unbedingt, dass uns früher in derselben Mischung mit den Spaltpilzen der Fleischmaceration die Spaltung des Tyrosins (nach Baumann) leicht gelungen ist, denn es handelt sich beim Tyrosin um einen Körper von ganz anderer Constitution.

Es wurde daher dem oben erwähnten Gemisch nach Ablauf von 12 Tagen eine faulende Mischung, bestehend aus 100 gr. Fleisch, 400 cbcm. Wasser, 10 cbcm. concentrirte Natriumcarbonatlösung, die am Tage vorher mit faulender Fleischmaceration geimpft war, zugesetzt und die ganze Mischung bei 42° weiter digerirt. Die Untersuchung kleiner Antheile an den folgenden Tagen ergab geringe Mengen von Indol, jedoch so wenig, dass man es ohne Zwang auf das faulende Fleisch beziehen konnte, der Destillationsrückstand gab unverändert starke Reaction auf Skatolcarbonsäure. Nachdem das Gemisch noch weitere 15 Tage, im Ganzen also 27 Tage gestanden hatte, wurde es in der gewöhnlichen Weise verarbeitet.

Es wurde erhalten:

Indol 0,0280 gr.

Skatolcarbonsäure: erste Krystallisation über $\text{SO}_4 \text{H}_2$ getrocknet 0,161 gr., Schmelzpunkt 164° ; zweite Krystallisation 0,181 gr., Schmelzpunkt ungefähr 140° , noch stark oxyssäurehaltig. Die Mutterlauge enthielt noch reichlich Skatolcarbonsäure. Erwägt man, dass wiederholt Proben zur Untersuchung abgenommen, sowie dass man natürlich nicht darauf rechnen kann, die zugesetzte Säure quantitativ wiederzuerhalten, so wird man wohl mit Bestimmtheit schliessen müssen, dass die Säure überhaupt nicht zersetzt ist: Dementsprechend sind auch die erwarteten Zersetzungsprodukte, Skatol oder Indol nicht aufgetreten.

Es ist nun aber nicht zu verkennen, dass die Bedingungen dieses Versuches andere sind, als wenn die Skatolcarbonsäure aus dem Eiweiss selbst frei wird, sie kann im Zustande der Entstehung sehr wohl weiteren Zersetzungen unterliegen, auch wenn die fertige Säure nicht angegriffen wird. Ja es ist einigermassen unwahrscheinlich, dass ausser der Skatolcarbonsäure auch noch eine Skatol- und eine Indolgruppe im Eiweissmolekül präformirt ist, viel leichter kann man sich vorstellen, dass nur Skatolcarbonsäure präformirt ist, Indol und Skatol erst secundär daraus hervorgehen oder auch, dass der höher zusammengesetzte Atomcomplex, in welchem sowohl die Skatolcarbonsäure, als auch das Skatol, resp. Indol enthalten sind, eine Spaltung nach verschiedenen Richtungen erfährt. Irgendwelche ausschlaggebende Gründe für die eine oder andere Anschauung lassen sich bisher nicht geltend machen.

Der Umstand, dass die Skatolcarbonsäure geruchlos ist, legte die Möglichkeit nahe, dass die Säure vielleicht schon durch die Trypsinwirkung abgespalten wird. Allein die wiederholt hierauf gerichteten Versuche, bei denen sowohl das ausgeschiedene Tyrosin untersucht wurde, in dem sich möglicherweise Skatolcarbonsäure verbergen mochte, als auch die davon befreite Lösung, ergaben nur negative Resultate, sodass diese Möglichkeit wohl ausgeschlossen ist.

Die zur Untersuchung eingeschlagenen Wege ergeben sich aus den vorhergehenden Erörterungen von selbst, sodass wir

auf eine genaue Beschreibung derselben wohl verzichten können; allerdings muss hierzu noch bemerkt werden, dass diese Versuche zu einer Zeit angestellt wurden, in der wir mit den Reactionen der Skatolcarbonsäure (siehe die folgende Abhandlung) noch nicht genauer bekannt waren. Das Vorkommen minimaler Mengen von Skatolcarbonsäure in den Trypsin-Verdauungsgemischen wäre immerhin noch möglich, aus leicht ersichtlichen Gründen könnte aber auf solche Spuren wenig Werth gelegt werden.