

XV.

Ueber das Vorkommen von Methylmercaptan im menschlichen Harn nach Spargelgenuss.

Von

M. Nencki.

Seitdem ich gemeinschaftlich mit N. Sieber¹⁾ das Methylmercaptan bei der anaërobiotischen Gährung des Eiweisses aufgefunden habe, sind wir wiederholt diesem Gase²⁾ bei unseren Untersuchungen begegnet. Aus Eiweiss wird Methylmercaptan durch die Spaltpilze nicht allein bei Luftanschluss, sondern auch bei Luftzutritt gebildet. Es entsteht auch aus Leim³⁾ und ist ein Bestandtheil der menschlichen Dickdarmgase.⁴⁾ Herr Dr. Macfadyen hat es unter den flüchtigen Bestandtheilen des reifen Camembertkäses nachgewiesen. Gleich dem Indol oder Phenol ist Methylmercaptan ein constantes Product der Eiweissfäulniss und fortgesetzte Untersuchungen werden vielleicht auch andere dabei auftretende schwefelhaltige Producte aufdecken. Natürlich ist die Menge dieses Gases bei der Gährung eiweisshaltiger Stoffe nur gering, doch gestattet unser Verfahren selbst einige Milligramme davon nachzuweisen. Hat man wenig Methylmercaptan zu erwarten, so ist es zweckmässig nur etwa 30 ccm der 3 proc. Cyanquecksilberlösung zu verwenden. Der erhaltene und gut ausgewaschene Niederschlag des Quecksilbersalzes wird noch feucht mit wenig Salzsäure aus einem Reagensröhrchen destillirt und die entweichenden Dämpfe in einige Cubikcentimeter frisch bereiteter 3 proc. Bleizuckerlösung geleitet. Sobald die Flüssigkeit siedet, geht das

1) Wiener Monatshefte für Chemie. 1889. Maiheft.

2) Reines, nach der Vorschrift von Peter Klason (Berl. chem. Ber. 1887. S. 3407) dargestelltes Methylmercaptan siedet schon bei 5,8° bei 752 mm Barometerstand und ist somit bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas. In einem kürzlich erschienenen Leitfaden für die Darstellung chemischer Präparate von Dr. Hugo Amsel (Stuttgart 1891) citirt der Verf. S. 67 die Arbeit Klason's, sagt aber dabei: Methylmercaptan ist eine Flüssigkeit, welche bei 20° siedet.

3) Wiener Monatshefte für Chemie. 1889. Octoberheft.

4) Ebenda.

Methylmercaptan über und bildet, selbst wenn es nur in Spuren vorhanden ist, an dem Zuleitungsröhrchen, da wo es in die Bleilösung taucht, einen hellgelben, krystallinischen Beschlag. Gleichzeitig wird der charakteristische Geruch des Gases wahrnehmbar. Es ist rathsam, das Erhitzen nicht zu lange fortzusetzen, da später auch Salzsäure übergeht und das Bleimercaptid mit Chlorblei vermischt wird. Bei dem Versuche das $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{Hg}$ statt durch Salzsäure durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zu zersetzen, verflüchtigte sich das Methylmercaptan nicht.

Einen dem charakteristischen des Methylmercaptans ähnlichen Geruch hat auch der menschliche Harn nach Genuss der Spargelsprösslinge, welcher Umstand mich veranlasste, mittelst unserer Methode einen früheren Versuch von Hilger¹⁾ zu wiederholen. Hilger destillirte seinen Harn, nachdem er 3 Tage hindurch nur Spargelsprösslinge genossen, mit Fett oder Essig und Oel zubereitet, nebst wenig Brod. Das Destillat reagirte stark alkalisch und zeigte den charakteristischen Geruch des Spargelurins im höchsten Grade. Trotzdem gelang es ihm nicht durch wiederholte Fractionirung einen bestimmten Körper zu isoliren. Auf meine Bitte haben sich vier im Laboratorium arbeitende Herren bereit erklärt, statt ihrer Mittagsmahlzeit um 12 Uhr nur Spargel mit Butter, und zwar in der beträchtlichen Menge von 7 Kilo zu essen. Als Getränk wurde daneben Thee eingenommen. Der bis 8 Uhr Abends gelassene Harn wurde mit 10 g Oxalsäure angesäuert und auf dem Sandbade destillirt, wobei die entweichenden Gase ein Waschfläschchen mit 3 proc. Cyanquecksilberlösung passirten. Sobald der Harn zu sieden begann, trübte sich die Quecksilberlösung und nach einiger Zeit entstand in derselben in geringer Menge ein gelbgrünlicher Niederschlag. Die die Trübung bewirkenden flüchtigen Producte, die nicht den reinen Geruch des Methylmercaptans, sondern auch einen lauchartigen besaßen, entweichen gleich bei Beginn der Destillation, und als in der ersten Vorlage etwa 50 ccm des Destillates übergingen, vermehrte sich der Niederschlag in der Quecksilberlösung nicht mehr. Da die Menge des Quecksilberniederschlags für die weitere Verarbeitung mir zu gering schien, so wurde der Versuch 3 Tage später, jedoch nur mit 5 Kilo Spargel wiederholt. Der Quecksilberniederschlag von beiden Versuchen wurde jetzt abfiltrirt, ausgewaschen und mit etwa 4 ccm 5 proc. Salzsäure aus einem Reagensröhrchen destillirt. Das jetzt beim Aufkochen übergehende Gas hatte den reinen

1) Ann. Chem. Pharm. CLXXI. Bd. S. 208.

Geruch des Methylmercaptans und es entstand in der Bleilösung, sowohl an den Wänden des Zuleitungsröhrchens, wie auch am Boden ein gelber Niederschlag, der unter dem Mikroskope betrachtet, krystallinisch war. Für weitere Reactionen reichte die Menge des erhaltenen Bleisalzes nicht aus. Die angeführten Thatsachen genügen aber, um mit grösster Wahrscheinlichkeit das Methylmercaptan als die Ursache des eigenthümlichen Geruchs des Spargelurins anzusehen. Möglicherweise finden sich daneben noch Spuren anderer, schwefelhaltiger Producte. Es wird nun von Interesse sein, nach der Muttersubstanz des Methylmercaptans in den Spargelsprösslingen zu suchen. Mein verehrter Freund, Dr. O. Loew in München, dem ich über diesen Befund schrieb, theilte mir in seiner Antwort eine von ihm gemachte und hierauf bezügliche interessante Beobachtung mit, die ich nach eingeholter Erlaubniss aus seinem Briefe hier citire: „Seit längerer Zeit mit dem Studium der Wirkungen des Platinmohrs beschäftigt, hatte ich einmal versucht, ob Sulfate bei Gegenwart von Zucker durch Wirkung des Platinmohrs nicht zur Reduction gebracht werden könnten. Da damals ein positives Resultat nicht erhalten wurde, versuchte ich Asparagin und Sulfate und war nicht wenig erstaunt, als ich schon nach $\frac{1}{2}$ Stunde Digestion mit Platinmohr im Sulfate eine schöne Rhodanreaction mit FeCl_3 erhielt. Die Reaction war nicht zu verwechseln mit der durch Acetate oder Formiate hervorgebrachten; denn sie war gegen verdünnte HCl beständig und hatte dieselbe Nuance wie Rhodanreaction bei 1:200—300 Verdünnung von CNSK.“

„Vor Kurzem nun wollte ich diese Reaction näher studiren, wo möglich eine quantitative Bestimmung machen und das Product isoliren. Zunächst aber galt es, Controlversuche zu machen und da war ich nun nicht wenig erstaunt, als ich sah, dass Asparagin allein mit Platinmohr behandelt dieselbe Reaction giebt. Da aber das Asparagin frei von Sulfaten war, musste es somit einen organischen S-haltigen Körper enthalten und in der That wurde nach Verbrennen mit Soda und Salpeter ein, wenn auch geringer Niederschlag mit BaCl_2 erhalten. Ich schätze die Menge des BaSO_4 auf höchstens 0,1 Proc. des Asparagins. Asparaginsaures Natron aus demselben Asparagin dargestellt, gab bei Behandlung mit Platinmohr die Reaction mit FeCl_3 nicht.“

„Es scheint mir nun die Folgerung gerechtfertigt, dass beim Eiweisszerfall bei der Keimung (das Asparagin wird aus Lupinenkeimlingen dargestellt) nicht aller Schwefel in Sulfate verwandelt wird, sondern ein Theil in Form einer einfach constituirten organi-

sehen S-Verbindung abgespalten wird, aus der sich leicht bei Oxydation die Rhodangruppe bildet — und vielleicht bei Reduction durch Spaltpilze das Methylmercaptan.“¹⁾

Der Gedanke liegt nahe, dass ähnliche Vorgänge im Thierkörper, wo Rhodansalze im Speichel und Harn nachgewiesen wurden, stattfinden. Der von uns verarbeitete Harn nach Spargelgenuss gab direct geprüft keine Rhodanreaction; doch wird es nöthig sein, bei Wiederholung des Experimentes die Schwefelsäuren und den nicht oxydirten Schwefel im Harn zu berücksichtigen.

Bern, im November 1890.

1) Inzwischen veröffentlicht O. Loew (Berl. chem. Ber. XXIII. Bd. S. 3125) die Beobachtung, dass oxymethylsulfonsaures Natron in alkalischer Lösung mit Platinmohr erwärmt, zu Schwefelnatrium reducirt wird, wobei ein lauchartiger Geruch, wahrscheinlich von Spuren des $(\text{CH}_2\text{S})_3$ herrührend, auftritt. Vermehrt man bei diesem Versuche die Menge des Platinmohrs und des sulfonsauren Salzes, so erinnert der auftretende Geruch auf das Deutlichste an faulende Eiweissstoffe und es liegt nahe, zu vermuthen, dass hier eine Spur Methylmercaptan gebildet wird.