

setzung meiner schon seit längerer Zeit begonnenen Arbeit zu sichern, zu folgender vorläufiger Veröffentlichung.

Paratolylharnstoff, $\text{CO} \begin{cases} \text{NH C}_7\text{H}_7 \\ \text{NH}_2 \end{cases}$, aus cyansaurem Kali

und Paratoluidinchlorhydrat. Von Sell wurde er schon in ähnlicher Weise erhalten. Schmelzpunkt 172°. Sell gibt den Schmelzpunkt bei 158° an¹). Krystallisiert in dicken Nadeln.

Metatolylharnstoff, $\text{CO} \begin{cases} \text{NH C}_7\text{H}_7 \\ \text{NH}_2 \end{cases}$, auf analoge Weise

dargestellt. Krystallisiert aus Wasser in Blättchen und schmilzt bei 142°.

Metaditolylharnstoff, $\text{CO}(\text{NH C}_7\text{H}_7)_2$, aus Metatoluidin und Chlorkohlensäureäther, bei welcher Reaction einstweilen nur diese Verbindung gewonnen wurde.

$2\text{C}_7\text{H}_7\text{NH}_2 + \text{CO}_2\text{ClC}_2\text{H}_5 = \text{CO}(\text{NH C}_7\text{H}_7)_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HCl}$. Derselbe wurde aus heißem Alkohol in schönen, farblosen, seideglänzenden Nadeln erhalten, die bei 217° schmelzen.

Orthotolylurethan, $\text{CO} \begin{cases} \text{NH C}_7\text{H}_7 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{cases}$, aus Orthotoluidin und

Chlorkohlensäureäther. Durch Umkrystallisiren aus Ligroin gereinigt, bildet es farblose Tafeln, die bei 42° schmelzen. Lachmann gibt den Schmelzpunkt 46° an, während Merz es als ölige Flüssigkeit beschrieben hat. (Diese Berichte VI, 444.)

Kiel, neues chemisches Institut.

366. E. Baumann: Ueber die Bildung von Hydroparacumarsäure aus Tyrosin.

[Aus der chem. Abtheilung des physiol. Institutes in Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor einigen Jahren machte ich in der Verfolgung von Untersuchungen über die Entstehung aromatischer Substanzen im Thierkörper die Beobachtung, dass unter den Produkten der Eiweissfaulniss unter gewissen Bedingungen Phenol gefunden wird. Die nahe liegende Vermuthung, dass dieses Phenol, das kein direktes Spaltungsprodukt von Eiweiss sein konnte, von dem Tyrosin abstamme, habe ich indessen durch meine damals angestellten Versuche nicht erweisen können²). Vor Kurzem habe ich in Gemeinschaft mit Hrn.

¹) Sell, Ann. Chem. Pharm. 126, 158.

²) Zeitschr. physiol. Chem. 1, S. 60.

L. Brieger¹⁾ gezeigt, dass das bei der Fäulniss gebildete Phenol zum grössten Theile aus Parakresol besteht, und nur verhältnissmässig wenig Phenol (C_6H_5O) enthält; auf der anderen Seite ist es Hrn. Th. Weyl²⁾, welcher auf meine Veranlassung die Zersetzung des Tyrosins bei der Fäulniss von Neuem untersuchte, gelungen, nachzuweisen, dass das Tyrosin in der That durch Fermente unter Bildung flüchtiger Phenole zerlegt werden kann; unter diesen wurde gleichfalls Parakresol vorwiegend gefunden.

Durch Fütterungsversuche an Hunden habe ich vor Kurzem gezeigt, dass das Parakresol, das zum grössten Theil als Parakresolschwefelsäure im Harn erscheint³⁾, im Organismus zu einem kleineren Theile zu Paroxybenzoësäure⁴⁾ oxydirt wird. Die Paroxybenzoësäure aber zerfällt im Thierkörper theilweise⁴⁾, vollständig bei der Fäulniss⁵⁾, in Phenol und Kohlensäure.

Nach den bis jetzt vorliegenden Versuchen erscheint die Entstehung von Phenol aus Parakresol im Thierkörper und bei der Fäulniss in einfacher Weise verständlich, dagegen bedurfte der Vorgang der Abspaltung von Parakresol aus Tyrosin noch weiterer Aufklärung. Ich stellte daher Versuche an, um wenn möglich das erste Produkt, welches aus Tyrosin bei der Fäulniss gebildet wird, in die Hände zu bekommen.

6 g reines Tyrosin wurden fein zerrieben in einer Flasche mit 5 l Wasser und einigen Flocken von faulem Pankreas zusammengebracht; diese Mischung wurde unbedeckt 2 Tage in den Brütsen gestellt. Das Tyrosin, welches sich Anfangs zum Theil ungelöst am Boden abgesetzt hatte, war alsdann vollständig in Lösung übergegangen. Beim Eindampfen der abfiltrirten Flüssigkeit schieden sich keine Tyrosinkristalle mehr ab; nachdem dieselbe auf $\frac{1}{10}$ ihres ursprünglichen Volumens verdunstet war, wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether wiederholt extrahirt. Der syrupöse Rückstand der Aetherauszüge wurde durch Lösen in wenig Wasser von unlöslichen Fettsäuren getrennt. Durch Bleizucker werden aus dem Filtrat in Lösung gegangene höhere Fettsäuren abgeschieden; nach Entfernung des Bleis aus dem Filtrate wird die nunmehr farblose Flüssigkeit wieder zum Syrup verdunstet, der nach kurzer Zeit zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt, die beim Umkristallisiren aus wenig Wasser farblose, wohl ausgebildete Krystalle einer Säure liefert. Diese Säure krystallisiert wasserfrei, ist in Alkohol, Aether

¹⁾ Zeitschr. physiol. Chem. 3, S. 149.

²⁾ Diese Berichte XII, 354. Die ausführlichere Publication erfolgt demnächst in der Zeitschr. für physiol. Chemie.

³⁾ Baumann und Herter, Zeitschr. physiol. Chem. 1, S. 244.

⁴⁾ Zeitschr. physiol. Chem. 3, S. 250.

⁵⁾ Zeitschr. physiol. Chem. 1, S. 60.

und Wasser ziemlich leicht löslich, schmilzt bei 125° und besitzt die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Hydroparacumarsäure

Gefunden	Berechnet
C 64.93	65.06 pCt.
H 6.09	6.02 - .

Die Hydroparacumarsäure ist demnach das nächste Zersetzungprodukt des Tyrosins durch die Fäulnissfermente und entsteht aus dem Tyrosin in derselben Weise wie die Bernsteinsäure aus der Asparaginsäure.

Diese Zersetzung des Tyrosins ist auch von Interesse für die Frage nach der Constitution desselben. Barth¹⁾ hat schon vor einer Reihe von Jahren nachgewiesen, dass das Tyrosin der Paroxybenzoësäurerreihe angehört und hat ferner aus seinen Versuchen geschlossen, dass das Tyrosin Paraoxyphenylamidopropionsäure (Amido-hydroparacumarsäure) sei. Indessen hatten die Versuche Barth's²⁾ das Tyrosin synthetisch darzustellen zu einem befriedigenden Resultate nicht geführt. Aus diesem Grunde erhält die von Barth dem Tyrosin zugeschriebene Constitution: $C_6H_4C_2H_3$ ^{OH}, NH_2COOH eine weitere wesentliche Stütze durch die Abspaltung der Hydroparacumarsäure aus dem Tyrosin.

Die Hydroparacumarsäure gibt mit Millon'schem Reagens die Plugge'sche Phenolreaction³⁾ schon in der verdünntesten Lösung. Extrahirt man faulendes Eiweiss nach dem ersten Tage der Fäulniss, nach dem Ansäuern, mit Aether, so nimmt der Aether eine Säure auf, welche die Plugge'sche Reaction gleichfalls noch bei grosser Verdünnung zeigt. Nach den Versuchen von O. Nasse⁴⁾ geben alle im Benzolkern einfach hydroxylirten aromatischen Verbindungen beim Erwärmen mit Millon'schem Reagens eine rothe Färbung bzw. einen rothen Niederschlag. Von der allgemeinen Anwendbarkeit, welche Nasse dieser Reaction zuschreibt, habe ich mich vielfach überzeugt, und die Angaben von Nasse vollkommen bestätigt gefunden. Es scheint mir danach nicht zweifelhaft, dass die bei der Eiweissfäulniss nach einem Tage gebildete Säure eine aromatische Oxysäure ist, die wahrscheinlich mit der Hydroparacumarsäure identisch ist.

Auch aus frischem eingedampftem menschlichem Harn wird durch Aether nach Ansäuern mit Essigsäure eine Säure aufgenommen, welche die vorzügliche Reaction von Plugge zeigt. Wiederholt man die Extraction des Harns mit Aether so lange als dieser noch etwas

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 136, 110; 152, 96.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 168, 296.

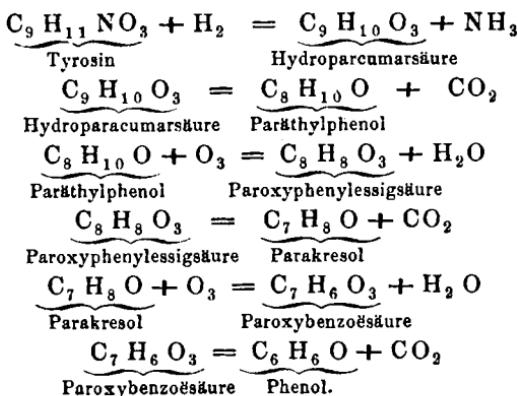
³⁾ Zeitschr. anal. Chemie. 1872. S. 178.

⁴⁾ Sitzungsber. d. Naturf. Ges. zu Halle 8. März 1879.

aufnimmt, und destillirt man den nunmehr erschöpften Harn mit Salzsäure so lange noch Phenol im Destillate nachweisbar ist, so geht bei erneuter Extraction des Destillationsrückstandes mit Aether wieder eine aromatische Säure in den Aether über, welche die Plugge'sche Phenolreaction zeigt. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass die erst nach dem Erwärmen des Harns mit Salzsäure in den Aether übergehende Säure im Harn selbst in einer gepaarten Verbindung, vielleicht als Aetherschwefelsäure, enthalten ist. Ob die aus dem Harn gewonnenen Säuren identisch sind mit der Hydroparacumarsäure oder in einer Beziehung zu derselben stehen, muss durch weitere Versuche erwittelt werden.

Die Reihe der bis jetzt bei der Fäulniss von Eiweiss bezw. Tyrosin gefundenen Phenolderivate wird in willkommener Weise ergänzt durch die Beobachtung von E. Salkowski und H. Salkowski, (s. dieses Heft, S. 1438), dass unter den Fäulnissprodukten des Horns auch Paroxyphenylessigsäure gefunden wird.

Aus dem Tyrosin kann durch allmäßige Spaltung und Oxydation theoretisch folgende Reihe von Verbindungen abgeleitet werden:



Mit Ausnahme des Paräthylphenols und der Paroxybenzoësäure sind alle diese Produkte im Thierkörper oder bei der Fäulniss von Eiweiss bezw. Tyrosin nachgewiesen worden. Die Paroxybenzoësäure aber entsteht im Thierkörper aus Parakresol (l. c.), sie wird ohne Zweifel unter normalen Verhältnissen nur desshalb im Harn nicht gefunden, weil die Mengen von Parakresol, die in einer bestimmten Zeit im Thierkörper gebildet werden, sehr gering sind.

Wenn wir die Entstehung der vom Tyrosin abgeleiteten Verbindungen bei der Fäulniss oder im Organismus auf das Tyrosin zurückführen dürfen, so ergibt sich damit eine Kette von Processen, von denen der erste fermentativ verläuft und bei welcher abwechselnd mit Oxydationsvorgängen Spaltungen stattfinden; zugleich zeigen uns

diese Processe ein einfaches Beispiel für die Auffassung, welche Hoppe-Seyler¹⁾ über die Gährungen und ihre Beziehungen zu den Lebensprocessen entwickelt hat.

Auch künstlich sind ähnliche Spaltungen und Oxydationen, wie sie uns hier durch die Gährungsprocesse vorgeführt werden, von F. Tiemann²⁾ in der Protocatechusäurererie an Abkömmlingen der Phenylpropionsäure ausgeführt worden.

367. Jul. Post: Ueber die Zusammensetzung des „Weldonschlammes“ und einiger ähnlichen Verbindungen³⁾.

(Eingegangen am 19. Juli.)

Uebersicht. Bekanntlich behauptet Weldon, dass das bei dem nach ihm benannten Verfahren der Braunsteinregeneration aus den Marganchlorürlaugen der Chlorfabrikation entstehende Mangandioxyd nicht als solches vorhanden sei, sondern gebunden an Kalk zu MnO_2 , CaO , bezw. $(MnO_2)_2 CaO$. — Ausser dem Weldonschlamm sind noch andere Mangandioxyd enthaltende Stoffe als salzartige Verbindungen der oben besprochenen Art aufgefassst worden. Gorgeu (Annales de Chemie et de Physique Ser. 3 LXVI, 153) beschreibt ein von ihm „acide manganeux“ genanntes Mangandioxyd, welches er durch wiederholte Behandlung des „rothen“ Oxyds mit kochender concentrirter Salpetersäure erhielt. Diese Verbindung röthete blaues Lackmuspapier, löste beträchtliche Mengen Kalk und Baryt, entband Kohlendioxyd aus den entsprechenden Carbonaten, ja sogar aus Marmorstückchen. Neutrale Calcium-, Barium-, Magnesium-, Silbersalze, Natriumchlorid, Kaliumsulfat wurden durch Zusatz der „manganigen Säure“ sauer. Gorgeu hat eine Reihe salzartiger Verbindungen dieser Säure beschrieben, deren Analysen ihn zu der Auffassung führte, es sei das Verhältniss von Base zu Säure in jenen Verbindungen 1:5. Z. B. $(MnO_2)_5 MnO$, $(MnO_2)_5 CaO$, $(MnO_2)_5 K_2O$. — Es ist möglich, dass sich ausser den mitgetheilten auch noch andere hierher gehörige Beobachtungen in der Literatur versteckt finden; die eben besprochenen, namentlich die von Gorgeu haben in manchen Lehrbüchern z. B. den von Graham-Otto Aufnahme gefunden.

Der Umstand, dass diesen Verbindungen ähnliche bisher nicht beobachtet sind, dass durch die genaue Feststellung der Zusammensetzung des „Weldonschlammes“ ein Gewinn für die Technik erwar-

¹⁾ Pflüger's Arch. 12, S. 1.

²⁾ Diese Berichte XI, 659.

³⁾ Da ich in Kurzem a. a. O. eine ausführliche Abhandlung über diesen Gegenstand nebst den analytischen Belegen veröffentlichen werde, so seien hier nur die vorläufigen Hauptergebnisse kurz mitgetheilt.