Temperatur der Fall sein. Dieses Resultat hat Nichts Ueber-
raschendes, wegen der grossen Beständigkeit der Oxyde
der Alkoholradicale.

Beitrag zur Kenntniss des Tyrosins;

von *R. Schmitt* und *O. Nasse*.

Die von Wicke *) und Städeler **) untersuchten Verbindungen des Tyrosins mit Säuren und Basen haben es mehr als wahrscheinlich gemacht, dass das Tyrosin ebenso wie sein gewöhnlicher Begleiter, das Leucin, zu der Klasse der Amidosäuren zu zählen ist. Weitere bestimmte Aufschlüsse über die chemische Constitution desselben haben wir aber in den bis jetzt vorliegenden Thatsachen nicht. Besonders ist es noch ganz unentschieden, von welcher Säure das Tyrosin in derselben Weise derivirt, wie das Glycocoll von der Essigsäure, das Leucin von der Capronsäure u. s. w. Von den vielen Hypothesen, die in dieser Beziehung aufgestellt sind ***), hat besonders diejenige viel Wahrscheinlichkeit für sich, nach welcher das Tyrosin als Abkömmling der Salicylsäure aufgefasst wird. Für diese Auffassung sprechen hauptsächlich die grösstentheils von Städeler beobachteten Thatsachen: 1) die Bildung von Chloranil bei der Einwirkung von Chlor auf Tyrosin, 2) das reichliche Auftreten von Phenylalkohol bei der trockenen Destillation des Tyrosins, 3) die Reaction von Eisenchlorid auf Tyrosinschwefelsäure

*) Diese Annalen CI, 314.

**) Dasselbst CXVI, 67.

***) Vgl. Kolbe, Lehrb. d. organ. Chem. II, 306.

(Piria), welche ganz gleich ist mit der auf Sulfosalicylsäure, 4) die Eigenschaft des Tyrosins, ganz wie die Salicylsäure selbst zwei Reihen von Salzen mit den Metallbasen zu bilden *).

Nimmt man, gestützt auf diese Thatsachen, das Tyrosin wirklich als ein Derivat der Salicylsäure an, so muß man es als eine Salicylsäure betrachten, in der ein Wasserstoffatom im Radical durch Aethylamid vertreten ist. Es würde demnach das Tyrosin zur Salicylsäure in derselben Beziehung stehen wie das Sarkosin zur Essigsäure, nur mit dem Unterschied, daß bei letzterem Methylamid für Wasserstoff in das Radical eingetreten ist, wie folgende Formeln veranschaulichen :

Diese Hypothese würde vollständig zu beweisen sein, wenn es gelänge, auf dieselbe Weise wie Volhard **) die Synthese des Sarkosins aus Monochloressigsäure und Methylamin ausgeführt hat, Chlor- oder Jodsalicylsäure durch Aethylamin in Tyrosin überzuführen. Wir haben dahin einschlagende Versuche, freilich bis jetzt ohne Resultat, auf folgende Art angestellt : Jodsalicylsäure wurde mit concentrirter wäs-

*) Die Beobachtungen von Fröhde (J. pr. Chem. LXXIX, 483), daß Tyrosin bei Behandlung mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure Bittermandelöl, Essigsäure und Ameisensäure liefert, scheinen freilich mit dieser Hypothese nicht in Einklang zu stehen. Bei einer Wiederholung dieses Versuches haben wir indeß das Auftreten von Bittermandelöl (oder Benzoesäure) nicht beobachten können.

**) Diese Annalen CXXIII, 261.

seriger Aethylaminlösung in einer zugeschmolzenen Röhre bei höherer Temperatur längere Zeit erhitzt. Bei 120° C. erfolgte keine Reaction; steigerten wir die Temperatur auf 130° C., so war die Einwirkung zu weit gegangen; wir fanden beim Oeffnen der Röhre, in der eine starke Spannung war, eine dunkelbraune Masse, stark nach Jodphenyl riechend, in der keine Spur von Tyrosin nachzuweisen war. Verschiedene Versuche, die Temperatur so zu regeln, daß diese tiefer eingreifende Zersetzung vermieden wurde, schlugen fehl. Wir sind im Augenblick damit beschäftigt, in derselben Weise Chlorsalicylsäure mit Aethylamin zu behandeln, und hoffen, da die Chlorsalicylsäure sich weniger leicht zerlegt, mit derselben zu einem besseren Resultat zu gelangen.

Ein anderer Versuch, durch Erhitzen von Amidosalicylsäure mit Jodäthyl, das mit absolutem Alkohol verdünnt war, in einer zugeschmolzenen Röhre die äthylirte Amidosalicylsäure darzustellen, — ein Verfahren, das Schilling *) mit Erfolg zur Darstellung des äthylirten Glycocolls angewendet hat, — führte ebenfalls nicht zum Ziel. Obgleich wir die Temperatur bis zu 140° C. steigerten, fand sich die Amidosalicylsäure ganz unverändert.

Nachdem es dem Einen von uns gelungen **), die Amidosalicylsäure durch Erhitzen bei höherer Temperatur in Kohlensäure und Oxyphenylamin zu spalten, und damit der Beweis geliefert war, daß dieselbe sich hierbei gerade so verhält, wie die Salicylsäure und alle übrigen Derivate derselben, so muß auch das Tyrosin, wenn es wirklich äthylirte Amidosalicylsäure ist, sich beim Erhitzen direct in Kohlensäure und

*) Diese Annalen CXXVII, 97.

**) R. Schmitt, über einige neue Derivate der Salicylsäure, Habilitation-Abhandlung, Marburg 1864.

äthylirtes Oxyphenylamin spalten lassen, wie folgendes Schema zeigt :

Von dieser Voraussetzung ausgehend verfahren wir zunächst mit dem Tyrosin in gleicher Weise, wie es mit der Amidosalicylsäure geschieht, um Oxyphenylamin zu erhalten. Es wurde eine gröfsere Menge Tyrosin, mit Bimsstein gemengt, in einer hinten zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt. Man erhält so, wie Städeler bereits angegeben (s. o.), neben kohlsaurem Ammoniak ein stark nach Phenylalkohol riechendes, öliges Destillat. Wenn man dagegen ganz kleine Mengen von Tyrosin in dünnwandigen Probirröhrchen im Oelbad bei 270° C. oder mit äufserster Vorsicht über der Gaslampe erhitzt, so schmilzt das Tyrosin, bläht sich auf, und es setzt sich in dem kälteren Theile des Röhrchens eine gelblich-weiße, krystallinische, harte Kruste an, während eine geringe Menge von brauner glänzender Substanz auf dem Boden zurückbleibt. Bei Anwendung von ganz minimalen Mengen Tyrosin und möglichst behutsamer, sehr allmäliger Erhitzung derselben gelingt es wohl, das Tyrosin vollständig zu zerlegen, so dafs man nur ein schneeweißes Sublimat erhält.

In 100 Reagenzröhrchen wurden mittelst einer an beiden Seiten offenen, etwas engeren Röhre (um das Beschmutzen der Wände durch Tyrosin zu vermeiden) circa 6 Grm. Tyrosin vertheilt und auf die eben angegebene Weise

zerlegt. Der untere Theil der Probirröhren, welcher den braunen Rückstand enthält, wurde abgesprengt, das Sublimat selbst, das in kaltem Wasser schwer löslich ist, durch Eintauchen der Gläser in ein mit kochendem Wasser gefülltes Becherglas zur Lösung gebracht. Die so erhaltene, sehr alkalische, gelbliche Flüssigkeit konnte durch Eindampfen nicht weiter concentrirt werden, da hierbei eine Verflüchtigung und der immer zunehmenden Bräunung und Flockenbildung nach zu schliessen gleichzeitig eine Zersetzung der in ihr gelösten Substanz eintrat. Wir zogen es deshalb vor, die Flüssigkeit mit Salzsäure zu neutralisiren und dann im Wasserbad einzudampfen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren und Entfärben durch Thierkohle wurde die Substanz schliesslich ganz farblos. Diese salzsaure Verbindung krystallisirt in schönen langen Nadeln, ist leicht in kaltem Wasser und Alkohol löslich. Mit Platinchlorid bildet sie ein schön krystallisirendes, schwach gelbliches Doppelsalz. Durch Uebergiessen mit Schwefelsäure läst sie sich leicht in die schwerer lösliche und daher schnell auskrystallisirende schwefelsaure Verbindung überführen. Die letztere krystallisirt in prachtvollen, langen, weissen Nadeln. Durch die entsprechenden Barytsalze kann man leicht aus ihr die ebenfalls schön krystallisirenden salpeter- und essigsauren Verbindungen erhalten.

Aus der salzsauren Verbindung wiederum die freie Base darzustellen, hat Schwierigkeiten, welche wohl hauptsächlich auf der leichten Zersetzbarkeit der letzteren beruhen. Wir haben daher zur Feststellung der Zusammensetzung bis jetzt nur die erstere analysirt und sind dabei zu folgenden Resultaten gelangt.

- I. 0,185 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelagtem metallischem Kupfer 0,3745 Grm. Kohlensäure und 0,1224 Grm. Wasser.

II. 0,344 Grm. lieferten bei der Bestimmung des Stickstoffs nach Dumas 21,86 CC. Stickgas bei 0° C. und 760 MM. Quecksilberdruck.

III. 0,324 Grm. mit Aetzkalk geglüht gaben 0,2707 Grm. Chlorsilber.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $C_{16}H_{11}NO_3 \cdot HCl$.

berechnet			gefunden		
			I.	II.	III.
C ₁₆	96	55,33	55,20	—	—
H ₁₁	12	6,91	7,35	—	—
N	14	8,07	—	7,92	—
Cl	35,5	20,46	—	—	20,66
O ₃	16	9,23	—	—	—
	178,5	100,00.			

Durch diese Spaltung ist also ein weiterer Stützpunkt für die Auffassung des Tyrosins als Aethylamidosalicylsäure gewonnen, denn wir nehmen an, dass die Spaltung nach der oben angegebenen Gleichung verlaufen ist.

Wir sind noch mit der specielleren Untersuchung dieser Base beschäftigt und hoffen bald durch weitere Mittheilungen die jetzigen Angaben ergänzen zu können.

Diese Arbeit wurde in dem chemischen Laboratorium des Herrn Prof. Kolbe und mit Unterstützung der Gesellschaft zur Beförderung der gesammten Naturwissenschaften in Marburg ausgeführt.