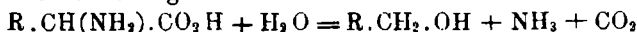


18. Felix Ehrlich: Über die Vergärung des Tyrosins zu *p*-Oxyphenyl-äthylalkohol (Tyrosol).

[Aus dem Landwirtschaftlich-technologischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 29. Dezember 1910)

Schon vor längerer Zeit habe ich in diesen Berichten¹⁾ vorläufig mitgeteilt, daß der Abbau der Aminosäuren zu Alkoholen bei der Gärung nicht auf die Fuselölbildung allein beschränkt ist, sondern scheinbar eine allgemein gültige Reaktion der α -Amino-monocarbonsäuren darstellt, die durch gärende Hefe im wesentlichen nach dem Schema der Gleichung

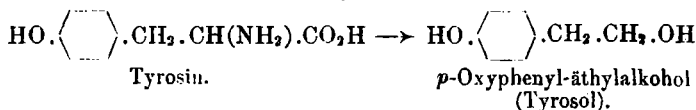


in die um ein Kohlenstoff-Atom ärmeren Alkohole verwandelt werden. Nebenher treten bei dieser Spaltung in sehr geringer Menge die entsprechenden Aldehyde und Säuren auf. Abweichend dagegen verläuft die Vergärung der α -Amino-dicarbonsäuren, bei der offenbar, wie das Beispiel der glatten Umwandlung von Glutaminsäure in Bernsteinsäure durch Hefegärung zeigt²⁾, eine weitergehende Oxydation des intermediär entstandenen Alkohols oder Aldehyds erfolgt.

Äußere Umstände haben mich längere Zeit an der Fortsetzung dieser Arbeiten gehindert, so daß ich erst jetzt wieder nähere Mitteilungen über den Gegenstand machen kann.

Die weiteren Untersuchungen, die mit den meisten natürlich vorkommenden Aminosäuren angestellt wurden, ergaben mehrere neue Abbaubsubstanzen, deren Entstehung über die Bildung von Nebenprodukten der Gärung wesentlichen Aufschluß gewährt und auch für die Vorgänge des pflanzlichen und tierischen Eiweißstoffwechsels von Interesse sein dürfte. Näher studiert wurden bisher in dieser Richtung Tyrosin, Phenylalanin, Phenylaminoessigsäure, Histidin³⁾, Cystin und Tryptophan.

Da die Vergärung des Tyrosins zu einer chemisch bisher unbekanntem Verbindung, dem *p*-Oxyphenyl-äthylalkohol, führt:



¹⁾ B. 40, 1047 [1907]. Vergl. ferner F. Ehrlich, Bio. Z. 1, 8 [1906]; 2, 52 [1906]; 8, 438 [1908] sowie »Über die chemischen Vorgänge des pflanzlichen Eiweißstoffwechsels und ihre Bedeutung für die alkoholische Gärung und andere pflanzenphysiologische Prozesse« (Thiel-Festschrift), Landw. Jahrb. 1909, Ergänzungsbd. V, 289—327.

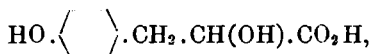
²⁾ F. Ehrlich, Bio. Z. 18, 391 [1909].

³⁾ Gemeinsam mit Hrn. cand. chem. L. Zamkow.

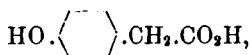
einer Substanz, die offenbar bei jeder Gärung lebender Hefe entsteht und wegen ihrer nahen chemischen Beziehungen zu dem in jüngster Zeit so gründlich untersuchten *p*-Oxyphenyl-äthylamin besonders interessant erscheint, so sei ihre Darstellungsweise, die allgemein als Prototyp für die Gewinnung von Alkoholen aus Aminosäuren durch Gärung gelten kann, zunächst beschrieben. Über die Gärungsprodukte anderer Aminosäuren werde ich späterhin hier und an anderer Stelle berichten.

Die Umwandlung von Tyrosin in den entsprechenden Alkohol durch gärende Hefe vollzieht sich derartig leicht und mit so günstiger Ausbeute, daß man die Vergärung bequem zur präparativen Darstellung der neuen Substanz benutzen kann, die ich der Abkürzung halber und im Hinblick auf ihre natürlichen Beziehungen zum Tyrosin mit dem Namen Tyrosol bezeichnen möchte.

Das Tyrosol bildet sich sowohl, wenn man Hefe in Tyrosinlösungen, die mit Zucker und Nährsalzen versetzt sind, wachsen läßt als auch bei Vergärung von Tyrosin mit viel Hefe und Zucker und läßt sich aus den vergorenen, von der Hefe abfiltrierten Flüssigkeiten stets leicht in kristallisierter Form gewinnen. Nach beiden Verfahren erhält man aus Tyrosin ungefähr 60—80% der theoretisch berechneten Ausbeute an reinem Tyrosol. Nebenher entstehen dabei ätherlösliche, die Millonsche Reaktion gebende Säuren, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist, unter denen sich aber vermutlich ein Zwischenprodukt der Reaktion, die *p*-Oxyphenyl-milchsäure,



oder ein Oxydationsprodukt des Alkohols, die *p*-Oxyphenyl-essigsäure,



befindet. Daß das Tyrosol ein normales Stoffwechselprodukt der Hefe darstellt, geht unter anderem daraus hervor, daß Hefe imstande ist, bei Vergärung von reinen Zuckerlösungen ohne Zusatz von Stickstoffsubstanzen aus ihrem eigenen Körpereweiß resp. dem hieraus abgespaltenen Tyrosin in ähnlich geringer Menge wie Fuselöl usw. auch Tyrosol zu bilden.

Am einfachsten gewinnt man Tyrosol durch Vergärung des Tyrosins mit viel Zucker und viel reiner Preßhefe nach folgendem Verfahren:

In großen Glaskolben wird 15 g reines *l*-Tyrosin (aus Seide) in eine Lösung von 1200 g Rohrzucker (Raffinade) in 10 l Leitungswasser eingetragen und das Ganze solange gekocht, bis sich die Aminosäure vollständig gelöst hat. Nach schnellem Abkühlen und Überfüllung in eine geräumige mit Gärver-

schluß versehene Glasflasche versetzt man die Flüssigkeit mit 600 g frisch bezogener obergäriger Brennereipreßhefe¹⁾, die durch Verreiben und Schütteln gut in der Lösung verteilt wird. Die Gärung beginnt nach kurzer Zeit und wird bei gewöhnlicher Zimmertemperatur so lange fortgesetzt, bis in der Lösung kein Zucker mehr nachweisbar ist (3—4 Tage). Die Flüssigkeit wird nunmehr von der Hefe durch Tonkolben oder große Papierfilter filtriert und das klare Filtrat auf dem Wasserbade zum Sirup eingedampft. Den Sirup verrührt man mit 5—6 Tln. Alkohol, filtriert vom Ungelösten ab, vertreibt aus der alkoholischen Flüssigkeit auf dem Wasserbade den Alkohol, nimmt den braunen sirupösen Rückstand mit 100—200 ccm Wasser auf, macht die Lösung durch Zusatz von Natriumbicarbonat schwach alkalisch und extrahiert nun das Tyrosol in einem Extraktionsapparat nach Zelmanowitz oder von der Heide erschöpfend mit Äther. Der ätherische Auszug wird mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und aus dem Filtrat der Äther vorsichtig verdunstet. Es hinterbleibt ein gelblich bis rotbraun gefärbtes, aromatisch nach Honig und Wachs riechendes Öl, das beim Abkühlen nach kurzer Zeit zu einer strahligen, eisblumenähnlichen Krystallmasse erstarrt. Von einer öligen Verunreinigung läßt sich die Masse durch Abpressen auf Ton befreien. Das schließlich erhaltene, schwach gelblich gefärbte Krystallmehl (9.5 g) wird aus Chloroform unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, wobei man ungefähr 8.5 g reines Tyrosol (aus 15 g Tyrosin) gewinnt. Zur völligen Reinigung kann der Körper auch in Äther gelöst und die mit Kohle geschüttelte und filtrierte Lösung mit Petroläther gefällt werden. Die hierbei zuerst entstehende Emulsion verwandelt sich nach kurzer Zeit in ein Haufwerk von Krystallen. Aus der in den Ton eingezogenen und mit Wasser wieder daraus entfernten Mutterlauge läßt sich noch eine kleine Menge Tyrosol in Form des Dibenzoats gewinnen (siehe unten).

Das reine Tyrosol ist farblos und krystallisiert in länglichen, glänzenden Nadelchen und Stäbchen von rhombischem Habitus²⁾, die aus gesättigter Lösung in Form von Büscheln und Rosetten anschießen. Für die Analyse wurde die zweimal aus Chloroform umkrystallisierte Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1596 g Sbst.: 0.4064 g CO₂, 0.1048 g H₂O. — 0.1034 g Sbst.: 0.2629 g CO₂, 0.0690 g H₂O.

C₈H₁₀O₂. Ber. C 69.56, H 7.25.
Gef. » 69.45, 69.34, » 7.35, 7.47.

Tyrosol schmilzt bei 93° zu einer klaren Flüssigkeit, die beim Abkühlen wieder krystallinisch erstarrt. Bei gewöhnlichem Luftdruck siedet es fast unzersetzt gegen 310°, das übergelohende Destillat wird nach kurzer Zeit wieder fest.

¹⁾ Gewöhnlich wurde Rasse XII und II des Instituts für Gärungsgewerbe, Berlin, benutzt.

²⁾ Die krystallographische Bestimmung hat Hr. Geheimrat Prof. Hintze freundlichst übernommen.

Die Substanz ist leicht löslich in Wasser, Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol, Äther, Essigester, Aceton und Eisessig, weniger leicht in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich dagegen in Ligroin und fast unlöslich in Petroläther.

Tyrosol besitzt einen stark bitteren Geschmack. Seinen Phenolcharakter zeigt es unter anderem dadurch, daß man den Körper aus sauren und carbonatalkalischen, nicht aber aus ätzalkalischen Lösungen mit Äther extrahieren kann. Die Lösungen des reinen Tyrosols reagieren gegen Lackmus und Phenolphthalein neutral. Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung werden von Tyrosol nicht reduziert.

Die Verbindung gibt entsprechend der Anwesenheit der Hydroxylgruppe im Benzolkern eine Anzahl charakteristischer Farbenreaktionen. Bei gelindem Erhitzen von Tyrosol mit konzentrierter Schwefelsäure erhält man eine bordeauxrote Färbung. Versetzt man eine wäßrige Tyrosol-Lösung mit einigen Tropfen neutraler Eisenchlorid-Lösung, so färbt sie sich sofort indigoblau. Mit Millonschem Reagens geben selbst sehr verdünnte Tyrosol-Lösungen schon in der Kälte nach kurzem Stehen, sehr schnell beim Erwärmen eine tiefdunkelrote Färbung, die kochbeständig ist. Diazobenzolsulfosäure-Lösung wird ebenfalls durch Tyrosol stark gerötet. Zum Unterschied von Tyrosin gibt Tyrosol die Piriasche Reaktion nicht, dagegen fällt die Denigès-Moernersche Probe mit Formaldehyd und Schwefelsäure positiv aus unter Bildung einer intensiv gelbgrün gefärbten Lösung. Verdünnt man diese Lösung mit viel Wasser, so fällt ein grasgrüner Niederschlag, von dem das Filtrat vollkommen farblos abläuft. Unter gleichen Bedingungen liefert Tyrosin eine blaugrün gefärbte Flüssigkeit, die beliebig mit Wasser verdünnt werden kann, ohne daß sich ein Niederschlag abscheidet. Wäßrige Tyrosol-Lösungen färben frische Rüben- und Kartoffelschnitte nach kurzer Zeit rosa, während Tyrosin bei gleicher Behandlung Schwarzfärbung bewirkt.

Das Tyrosol wird durch Permanganat in alkalischer Lösung vollständig unter Aufspaltung des Benzolkerns oxydiert. Aus den Oxydationsrückständen ließen sich mit Äther nur Spuren eines braunen Harzes isolieren, das die Millonsche Reaktion nicht mehr gab. Phosphorpentachlorid wirkt auf Tyrosol sehr heftig ein. Es bildet sich dabei ein gelbliches, nicht krystallisierendes Öl, das beim Erhitzen über 100° Salzsäure abspaltet und sich weitgehend zersetzt.

Mit Essigsäureanhydrid im Schießrohr auf 150° erhitzt, gibt das Tyrosol ein öliges Acetat, das bisher nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte.

Zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung des Tyrosols sehr geeignet ist das in Wasser unlösliche Tyrosol-dibenzoat von der Formel $(C_6H_5CO)O \cdot \left\langle \quad \right\rangle \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O(COC_6H_5)$. Man erhält es leicht und in quantitativer Ausbeute nach dem Schotten-Baumannschen Verfahren durch Schütteln der verdünnten Tyrosol-Lösungen mit einem großen Überschuß von Benzoylchlorid und Natronlauge. Das sich schnell abscheidende flockig-körnige Rohprodukt wird abfiltriert, mit viel Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umgelöst. Das Dibenzoat krystallisiert in feinen, weißen, verfilzten Nadelchen, die im Vakuum, über Schwefelsäure getrocknet bei 111° schmelzen. Aus 1 g Tyrosol wurden gewöhnlich 2.3 g reines Dibenzoat erhalten (theoretisch 2.5 g).

Zur Analyse wurde die zweimal aus Alkohol gereinigte und im Vakuum getrocknete Substanz benutzt.

0.1715 g Sbst.: 0.4780 g CO_2 , 0.0824 g H_2O .

$C_{22}H_{18}O_4$. Ber. C 76.30, H 5.20.

Gef. » 76.02, » 5.38.

Das Tyrosol-dibenzoat löst sich sehr leicht in Aceton, Essigester, Chloroform, Äther, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff. In kaltem Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol, Ligroin und Eisessig ist es schwer, in den warmen Solvenzien dagegen leicht löslich. Von Petroläther wird es sehr schwer, von Wasser gar nicht aufgenommen.

Ebenso leicht wie mit obergäriger Hefe vollzieht sich die Umwandlung des Tyrosins in Tyrosol mit untergäriger Bierhefe.

Eine Lösung von 15 g Tyrosin und 850 g Zucker in 10 l Wasser wurde bei Zimmertemperatur mit 425 g untergäriger Bierpreßhefe¹⁾ vergoren. Die Gärung war in 6 Tagen beendet. Aus der klar filtrierten, vergorenen Flüssigkeit wurden beim Eindampfen 4 g Tyrosin unverändert zurückgewonnen. Die übrige Lösung ergab nach dem Einengen einen Sirup, aus dem sich nach dem oben beschriebenen Verfahren durch Extraktion mit Äther eine Substanz von vollkommen gleichen Eigenschaften isolieren ließ. Die Menge des Rohproduktes betrug 6.8 g, die Ausbeute an reinem Tyrosol vom Schmp. 93° 6.35 g, d. h. 75 % der theoretischen Ausbeute, bezogen auf 11 g vergorenes Tyrosin.

Das Tyrosol ist ein normales Eiweißstoffwechselprodukt der Hefe. Denn es entsteht nicht allein, wenn man Tyrosin mit viel fertig gebildeter Hefe und Zucker vergären läßt, sondern auch in gleich günstiger Ausbeute beim Wachsen von Hefezellen in Lösungen von Tyrosin als

¹⁾ bezogen von der Brauerei Haase-Breslau. Für die Überlassung der Hefe bin ich Hrn. Kommerzienrat Haase zu großem Danke verpflichtet.

einzigster Stickstoffnahrung, die außerdem mit den üblichen Nährsalzen versetzt sind. Die Versuche wurden außer mit Brennerei- und Brauereihefe auch mit Weinhefe angestellt.

Eine Lösung von 1 g Tyrosin, 100 g Rohrzucker, 0.75 g K_2HPO_4 , 0.1 g $MgSO_4$, 0.01 g NaCl und einigen Tropfen Eisenchlorid-Lösung in 1 l Wasser wurde in einem weithalsigen, mit Wattebausch verschlossenen Jenenser Erlenneyer-Kolben durch mehrmaliges Aufkochen sterilisiert und die abgekühlte Flüssigkeit mit einer Platinöse einer Reinkultur der obergärigen Heferasse XII geimpft. Die anfangs bei 25°, später bei ca. 18° aufbewahrte, hin und wieder geschüttelte Lösung trübte sich allmählich, und schon nach einigen Tagen trat lebhaftere Kohlensäure-Entwicklung ein, die ungefähr 4 Wochen lang anhielt. Nach dieser Zeit hatte sich am Boden des Kolbens eine beträchtliche Hefemenge fast klar abgesetzt. Am 34. Tage nach der Impfung wurde die entstandene Hefe durch ein gewogenes doppeltes Filter quantitativ abfiltriert und mit viel Wasser gründlich ausgewaschen. Der Heferückstand wurde nach dem Trocknen bei 110° gewogen und der Stickstoffgehalt nach Kjeldahl darin bestimmt. Im ganzen waren 0.996 g Hefetrockensubstanz entstanden, die 0.06024 g Stickstoff enthielt. Diese Stickstoffmenge entspricht 0.78 g assimiliertem Tyrosin. Das Filtrat von der Hefe wurde gesammelt und auf dem Wasserbade zum Sirup eingedampft, wobei kein Tyrosin zurückgewonnen wurde. Aus der carbonatalkalischen Lösung des Sirups ließ sich durch Extraktion mit Äther ein schnell erstarrendes Öl erhalten, das beim Umkrystallisieren aus Chloroform 0.50 g reines Tyrosol vom Schmp. 93° lieferte (d. h. 66% der Theorie, auf angewandtes Tyrosin berechnet). Die Differenz in der Stickstoffbilanz rührt hauptsächlich daher, daß ein Teil des bei der Gärung entstandenen Hefeeiweißes infolge autolytischer Prozesse wieder in Lösung gegangen ist, ähnlich, wie ich es früher bei der Leucin-Gärung beobachtet habe¹⁾.

Eine Lösung von 1 g Tyrosin und 50 g Zucker in 1 l Wasser, die im übrigen mit der gleichen Menge von Nährsalzen versetzt und genau so wie oben behandelt war, wurde mit einer Reinkultur von Weinhefe²⁾ Johannisberger Schloß geimpft. Wachstumsdauer 5 Wochen. Hefeernte trocken 0.615 g, enthaltend 0.0398 g Stickstoff. Das Filtrat von der Hefe zeigt eine Acidität entsprechend 2.8 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge in 100 ccm gegen Phenolphthalein. Ausbeute an reinem Tyrosol 0.32 g.

0.1197 g Subst.: 0.3037 g CO_2 , 0.0796 g H_2O .

$C_8H_{10}O_2$. Ber. C 69.56, H 7.25.

Gef. » 69.20, » 7.44.

1 l einer gleich zusammengesetzten Tyrosin-Zucker-Lösung wie die vorige wurde mit einer Reinkultur von Weinhefe Liebfrauenmilch geimpft.

¹⁾ F. Ehrlich, B. 40, 1039 [1907].

²⁾ Diese und die übrigen Weinhefen wurden mir in freigebigster Weise von der Kgl. Lehr- und Versuchsanstalt für Weinbau in Geisenheim a. Rh. zur Verfügung gestellt, wofür ich auch an dieser Stelle Hrn. Geh. Reg.-Rat Prof. Wortmann und Hrn. Dr. Bierberg meinen besten Dank ausspreche.

Wachstumsdauer 4 Wochen. Acidität von 100 ccm der vergorenen Lösung entsprechend 1.4 ccm $\frac{1}{1}$ -Natronlauge. Hefeernte trocken 0.824 g, enthaltend 0.0497 g Stickstoff. Gesamtausbeute an reinem Tyrosol 0.38 g.

Schließlich ließ sich noch zeigen, daß bei der Vergärung von reinem Zucker mit reiner Hefe, gleichgültig welcher Herkunft, die Bildung von Tyrosol stets zu beobachten ist. Man kann dasselbe nach einfachem Verfahren regelmäßig aus den Gärprodukten in Substanz isolieren. Seine Entstehung hierbei erklärt sich leicht dadurch, daß bei der Gärung mit viel Hefe eine große Anzahl der Mutterhefezellen abstirbt und der Autolyse unterliegt, wobei sich aus dem Hefeeiweiß unter anderem auch das in beträchtlichen Mengen darin enthaltene Tyrosin abspaltet. Dieses Tyrosin wird von den lebenskräftigen Tochterzellen als Stickstoffnahrung verwendet und dabei genau in der gleichen Weise zu Tyrosol abgebaut, als wenn von vornherein der Lösung Tyrosin zugesetzt war. Die Entstehung von Tyrosol bei der Hefegärung reiner Zuckerlösungen ist also ebenso eine notwendige Folge des Eiweißstoffwechsels der Hefe, wie die dabei gleichzeitig erfolgende Bildung von Fuselöl, Bernsteinsäure usw.¹⁾

Eine Lösung von 1 kg Zucker (beste Raffinade) in 10 l Wasser wurde mit 500 g frisch bereiteter, abgepresster, obergäriger Hefe Rasse XII in 7 Tagen vollständig bis zum Verschwinden der Zuckerreaktion vergoren. Darauf wurde die Hefe durch Tonfilter abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und das gesammelte Filtrat zum Sirup eingedampft. Es wurden 43 g eines zähen, braungefärbten, sauer reagierenden Sirups erhalten, der, zu 250 ccm aufgefüllt, nach Klärung der Lösung im 200-mm-Rohr eine Rechtsdrehung von $+2.0^{\circ}$ Sacch. zeigte²⁾. Die Lösung wurde mit Natriumbicarbonat im Überschuß versetzt und im Apparat erschöpfend mit Äther extrahiert. Der Ätherauszug wurde nach scharfem Trocknen mit geglühtem Natriumsulfat eingedunstet und der ölige Rückstand (ca. 0.4 g), der, mit Millon'schem Reagens erwärmt, starke Rotfärbung zeigte, im Exsiccator längere Zeit aufbewahrt. Nach einigen Tagen krystallisierten daraus die typischen Blättchen des Tyrosols, die schließlich auf Ton von der Mutterlauge befreit wur-

¹⁾ F. Ehrlich, a. a. O.

²⁾ Derartig rechtsdrehende (rohrzucker- und dextrosefreie) Lösungen habe ich bei vollständiger Vergärung von Zucker mit Hefe schon vor Jahren regelmäßig bei Anwendung des Hefespaltungsverfahrens auf racemische Aminosäuren beobachtet (F. Ehrlich, Bio. Z. 1, 8 [1906]). Vergl. die neuere Mitteilung von C. Neuberg, Bio. Z. 24, 430 [1910], in der auch von Linksdrehungen der vergorenen Lösungen berichtet wird. Den Nachweis, daß bei der Hefezuckergärung stets auch Nucleinsubstanzen aus der Hefe in Lösung gehen, konnte ich bereits früher (B. 40, 1039 [1907]) mit Hilfe verschiedener Reaktionen führen.

den. 0.15 g. In Äther gelöst und mit Ligroin gefällt, wurden Krystallnadeln vom Schmp. 92° erhalten. Der Rest der Substanz wurde in das Dibenzoat verwandelt, das, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 110° schmolz (0.2 g rein).

0.0973 g Sbst.: 0.2705 g CO₂, 0.0468 g H₂O.

C₂₂H₁₈O₄. Ber. C 76.30, H 5.20.

Gef. » 75.82, » 5.38.

In ähnlicher Weise wurde Tyrosol bei Vergärung von Zuckerlösungen mit untergäriger Bierhefe aus den Endprodukten isoliert. Die Ausbeuten schwanken naturgemäß stark, je nach den Mengenverhältnissen von Hefe und Zucker, je nach dem Alter der Hefe, der Dauer der Gärung, je nach der Temperatur und allen übrigen Faktoren, welche die Autolyse der Hefezellen beeinflussen.

Aus den oben angeführten Gründen ist es auch erklärlich, daß Tyrosol ein weitverbreitetes, bei jeder Art Hefegärung entstehendes Nebenprodukt bildet. Wie ich an anderer Stelle näher mitteilen werde, findet sich Tyrosol in den meisten gegorenen Getränken, besonders im Bier und Wein, in denen es offenbar wesentlichen Anteil an der Geschmacksbildung nimmt¹⁾. Beachtenswert ist noch, daß Tyrosin ebenso wie Leucin, Glutaminsäure usw. von der Hefe nur angegriffen wird, wenn Zucker zugegen ist, dessen Zerfall die Energie für den Abbau der Aminosäure zu Tyrosol liefert.

In jedem Falle, in dem Tyrosol bei einer Gärung mit oder ohne Zusatz von Tyrosin zu isolieren war, ließen sich nach dem Ansäuern der ausgeätherten, vergorenen Flüssigkeit mit Äther stets noch geringe Mengen nicht krystallisierender Säuren extrahieren, welche die Milloussche Reaktion gaben und zum Teil mit neutralem und basischem Bleiessig fällbar waren. Über ihre Untersuchung wird später berichtet.

Ferner wurden eine ganze Reihe verschiedenartigster Heferassen, Schimmelpilze usw. auf Tyrosin zur Einwirkung gebracht, wobei von den obigen zum Teil recht abweichende Resultate erhalten wurden, über die demnächst weitere Angaben gemacht werden.

Zum Schlusse danke ich Hrn. cand. pharm. K. A. Jacobsen für die eifrige und geschickte Mithilfe, die er mir bei einigen Gärversuchen geleistet hat.

¹⁾ Über das physiologische Verhalten des Tyrosols und sein Schicksal im Tierkörper werde ich gemeinsam mit Hrn. Prof. J. Biberfeld-Breslau an anderer Stelle berichten.