Spaltung von Tyrosin durch Fäulniss 1).

Von Dr. Th. Weyl, Assistenten am physiolog. Institut zu Erlangen.

(Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts zu Berlin.) (Der Redaction zugegangen am 10. Juli.)

Herr Professor E. Baumann²) fand nach sechstägiger Digestion von Fibrin mit Wasser und Pankreas bei 40° im Destillate der faulenden Flüssigkeit eine Substanz, welche er nach ihrem Verhalten gegen Eisenchlorid, gegen Ammoniak und Chlorkalk, endlich gegen Bromwasser als «Phenol» bezeichnete. Es lag der Gedanke nahe, dass dies «Phenol» nicht primär aus dem Eiweissmolecül, sondern erst secundär durch weitere Zerlegung des bei der Fäulniss der Eiweisskörper gebildeten Tyrosins abgespalten sei. Für die Richtigkeit dieser Anschauung, welche indessen durch die damaligen Versuche keine Bestätigung³) fand, sprach die Constitution des Tyrosins und die Möglichkeit aus Tyrosin beim Erhitzen mit Aetzkali Phenol abzuspalten.

Ich habe daher auf Vorschlag des Herrn Prof. Dr. E. Baumann und mit gütiger Unterstützung desselben diese Frage von Neuem aufgenommen. Meine Versuche, deren Bedingungen von denen, welche Herr Baumann früher gewählt hatte, durchaus verschieden waren, haben zu einem positiven Resultate geführt.

Als Fäulnisserreger (Ferment) diente mir Cloakenschlamm⁴), den ich aus der Panke, einem Nebengewässer der Spree, bezog.

Derselbe erwies sich bei oftmaliger Prüfung vor dem Gebrauche frei von Indol und Phenol. Auch nachdem er verschieden lange Zeit (2—14 Tage) mit Wasser bei Körper-

¹⁾ Nach einer d. med. Fak. zu Erlaugen vorgel. Habilitationsschr.

²) Zeitschr, f. physiol. Chemie I, 63 (1877).

^{*)} A. a. O., I, 65 (1877).

^{&#}x27;4) Vgl. Popoff: Pflügers Archiv X, 116 (1875) und Brieger: Zeitschr. f. physiolog. Chemie III, 136 (1879).

temperatur gestanden hatte, liessen sich in ihm die obengenannten Stoffe nicht nachweisen.

Das angewandte Tyrosin stellte ich mir theils selbst durch Kochen von Hornspähnen mit verdünnter Schwefelsäure nach bekannten Methoden dar, theils bezog ich es, ein reines, schneeweisses Präparat, von Sittel in Heidelberg.

Um nun zu ermitteln, ob aus Tyrosin in Folge eines fermentativen Processes, wie wir ihn im Darmé voraussetzen, durch den Schlamm bei Brutwärme «Phenol» abgespalten würde, stellte ich zwei Versuchsreihen an.

In der ersten hatte die Luft freien Zutritt zur faulenden Flüssigkeit, in der zweiten blieb letztere vor Luftzutritt geschützt.¹)

a) Tyrosin-Fäulniss bei Luftzutritt.

Das abgewogene Tyrosin wurde mit einer bestimmten. Menge Schlamm und Wasserleitungswasser in grosse eiserne, innen emaillirte Töpfe von 35 Cm. Durchmesser gebracht. Dieselben befanden sich in einem Wasserbade, dessen Temperatur zwischen 30 und 35° schwankte.

Das Versuchsergebniss zeigt folgende Tabelle:

Versuchs- Tag.	I. Versuch. 1 gr. Tyrosin. 25 gr. Schlamm 1,5 l. Wasser.	20 gr. Schlamm	III. Versuch. 0,25 gr. Tyrosin. 10 gr. Schlamm. 450 gr. Wasser.	2 gr. Tyrosin	
	Bromfällung.	Bromfällung.	Bromfällung.		
1-4 5 6 7 8 9 10 11 12 13	0 deutlich. * * * Versuch abgebr.	unwägbar*) nicht geprüft. 0**) 0	0 nicht geprüft, Spuren*) Spuren**) nicht geprüft. Spuren? 0 0 0		
14		Versuch abgebr.	Versuch abgebr.	Vers abgebr	

¹⁾ Weder bei Luftzutritt noch bei verhindertem Luftzutritt habe ich im Destillate der faulenden Flüssigkeit Indol nachweisen können.

*) Etwas frischen Schlamm zugefügt.

**) Etwas frischen Schlamm und Fibrinflocken zugefügt.

^{***) 5} gr. Leim, etwas Schlamm und 500 Gc. Wasser zugefügt.

2) Sämmtliche Niederschläge wurden erst nach eirea 48 stündigem Stehen unter Bromwasser filtrirt.

Bei der Fäulniss von Tyrosin unter Luftzutritt wird am fünften oder sechsten Versuchstage eine geringe Menge von «Phenol» erhalten.

Zum Nachweis des «Phenols» destillirte ich 50 Cc. der faulenden Flüssigkeit unter Zusatz verdünnter Schwefelsäure bis das Destillat durch Bromwasser nicht mehr getrübt wurde. Das tiltrirte Destillat wurde dann mit Bromwasser ausgefällt. Nur wenn der hierbei erhaltene Niederschlag nach einigen Stunden krystallinisch geworden war, habe ich auf die Anwesenheit von «Phenol» geschlossen.

Da ich in Versuch II. am sechsten Versuchstage aus 50 Cc. Faulflüssigkeit 0,0056 Bromfällung erhielt, geben 1500 Cc. Flüssigkeit 0,0056 30 = 0,168 Bromfällung.

Vorausgesetzt, dass der Bromniederschlag aus reinem Tribromphenol bestände, betrug die Menge desselben 9,3% der theoretisch möglichen Ausbeute, da 1 gr. Tyrosin bei einem vollständigen Uebergange in C₆ H₅ OH 1,83 gr. Tribromphenol liefern würde.

War nun etwa in Versuch II. der grösste Theil des Tyrosins unzersetzt geblieben? Hatte vielleicht in Versuch III. und IV., in welchen nur Spuren von «Phenol» erhalten wurden, das Ferment seine Wirkungen überhaupt nicht entfaltet?

Beides kann ich in Abrede stellen!

Weder in der genügend eingedampften Faulflüssigkeit noch in dem ammoniakalischen Extrakte des Schlammes liess sich mit Hoffmanns Reaction Tyrosin nachweisen.

Das Tyrosin wurde also durch den Schlamm bei Sauerstoffzutritt zerstört, ohne zuvor in «Phenol» verwandelt worden zu sein. Der hierbei entstehende Körper ist, wie es scheint, eine in Wasser unlösliche, in Aether lösliche Säure. Es gelang jedoch bisher nicht sie vollständig von beigemengten fetten, flüchtigen Säuren, welche aus dem Schlamm stammten, zu befreien. 1)

¹) Anmerk. Um mir eine Vorstellung zu verschaffen, in welcher Weise das Tyrosin bei Luftzutritt verändert werden könnte, liess ich auf eine alkalische Lösung dieses Körpers ein frisch mit Wasserstoff

Es bliebe noch übrig mit wenig Worten auf die Schicksale des bei der Fäulniss des Tyrosins unter Luttzutritt gebildeten «Phenols» einzugehen.

Wie die Tabelle I. zeigt, nimmt die Phenolmenge mit der Zeit ab. In Versuch II. lieferten 50 Cc. Flüssigkeit am 8. Versuchstage 0,0052 Bromniederschlag. Die gesammte Flüssigkeit würde also 30·0,0052 = 0,156 gr. Bromniederschlag ergeben haben. Nach zwei Tagen war der aus 50 Cc. destillirter Flüssigkeit erhaltene Bromniederschlag unwägbar. Am 12. Versuchstage enthielt die Flüssigkeit überhaupt kein «Phenol» mehr, obgleich durch Hinzufügung von neuem Schlamm und von Fibrin die Bedingungen zur Bildung von Phenol günstigere geworden waren.

Im Verlaufe von 4 Tagen war also eine Menge¹) «Phenol,» welche 0,156 Bromniederschlagentsprach aus der Flüssigket verschwunden.

Die gewählte Versuchsanordnung gestattet nicht zu entscheiden, ob das aus dem Tyrosin abgespaltene »Phenol» durch den Sauerstoff der Luft und durch den Schlamm chemisch verändert — vielleicht oxydirt — wurde, oder nur ver-

beladenes Palladiumblech einwirken. Nach Hoppe-Seylers wichtigen Versuchen wird ja beim Zusammentreffen des vom Palladium gebundenen Wasserstoffes mit einem Molecul Sauerstoff das eine Atom Sauerstoff activirt. Ich durfte also erwarten, bei dieser Versuchsanordnung ein Oxydationsprodukt des Tyrosins zu erhalten. Diese Annahme wurde durch den Versuch gerechtfertigt. - Zuerst liess ich das Palladiumblech 5 Stunden auf ca. 0,12 Tyrosin einwirken. Dasselbe war in 100 Cc. einer sehr schwachen Sodalösung gelöst. Nach Ablauf dieser Zeit war durch Hoffmann's Probe in der Flüssigkeit kein Tysosin mehr nachweisbar. Ich säuerte darauf die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure an, fand aber im Destillate kein «Phenol.» - In einem zweiten Versuche wirkte das Palfadiumblech ca. 20 Stunden auf eine Lösung von 0,25 Tyrosin in 35 Cc. einer sehr verdünnten Kalilösung ein. Tyrosin war nach dieser Zeit noch deutlich nachweisbar. Phenol war nicht gebildet worden. Dagegen konnte ich durch Schütteln der sauren Flüssigkeit mit Aether eine organische Säure isoliren, welche sich gegen Eiseachlorid und gegen Bromwasser wie Paroxybenzoësäure verhielt.

^{&#}x27;) 0,044 C. H. OH für den Fall, dass der Bromniederschlag aus reinem Tribromphenol bestanden hätte.

dampft war. Die Verdampfung spielt jedenfalls eine Rolle hierbei. Die gewählte Temperatur und die grosse Oberfläche der Gefässe mussten sie begünstigen.

Dass aber «Phenol» durch den Fäulnissprocess selbst verändert wird, beweisen L. Briegers kürzlich publichte¹) und meine eigenen später (S. 318) zu erwähnenden Versuche.

Die «Phenolmenge» wurde nicht gesteigert, als der faulenden Flüssigkeit Stoffe zugesetzt waren, welche wie Leim und Fibrin die Intensität der Fäulniss erhöhen.²)

Ausserdem erwiess sich die Menge des zugesetzten Schlammes ohne Einfluss auf die erhaltene Phenolmenge (Vers. II.—IV.), wenn dieselbe ein gewisses Minimum (ca. 5 gr. Schlamm [feucht gewogen] auf 450 gr. Wasser und 0,25 gr. Tyrosin) überschritten hatte.

b) Tyrosin-Fäulniss bei verhindertem Luftzutritte.

Eine bedeutend reichlichere Abspaltung von «Phenol» aus Tyrosin beobachtete ich, als ich das Gemisch von Tyrosin, Schlamm und Wasser vor dem Zutritte der Luft schützte.

Die Versuchsanordnung war folgende:

Ein Kolben wurde mit 0,25 gr. Tyrosin, Schlamm und 450 Cc. Wasser beschickt und dann durch einen doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen. Durch die eine Bohrung desselben ging ein nach abwärts gebogenes Glasrohr. Es endete unter Quecksilber. Die zweite Bohrung nahm eine gerade Glasröhre auf, welche bis zum oberen Niveau der Flüssigkeit reichte. Dieselbe war durch einen kurzen Schlauch mit einem Trichter verbunden und konnte durch einen Quetschhahn verschlossen werden.

War der Kolben gefüllt und mit dem Stopfen verschlossen, so wurde durch den Trichter im langsamen Strome ohne den Bodensatz im Kolben aufzurühren, so lange Wasser nachgegossen, bis dieses den Kolben und das Gasentbindungs-

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. III, 140 (1879).

^{*)} Versuche II., III. und IV. und einige ähnliche, nicht besonders erwähnte.

rohr vollkommen erfüllte und aus dessen Spitze ein Strahl hervorspritzte.

111

Jetzt verschloss ich das Ende des nach abwärts gebogenen Rohres durch Quecksilber, den Kautschukschlauch durch den Quetschhahn.

Bei dieser Anordnung konnten die während des Versuches entwickelten Gase entweichen, ohne dass Luft in den Apparat eintrat. Dagegen war eine etwaige Wirkung des von der Flüssigkeit absorbirten Sauerstoffes auch in diesen Versuchen nicht ausgeschlossen.

Eine Verdampfung des abgespaltenen «Phenols» war unmöglich gemacht.

Der ganze Apparat befand sich, durch ein Stativ getragen, im Brütofen.

Die Dimensionen der Kolben zu vergrössern und in gleichem Verhältnisse die Menge des Tyrosins, des Schlamms und des Wassers zu vermehren, erwiess sich als unpraktisch. Wahrscheinlich stört eine grössere Menge von «Phenol», welche aus grösseren Mengen von Tyrosin abgespalten wird, den weiteren Fortgang der Fermentation. Da die Kolben während des Versuches nicht gut umgeschüttelt werden können, wird das gebildete «Phenol» nur langsam in die höheren Schichten der Flüssigkeit vom Boden aus diffundiren.

Sollte nun die Menge des zu einer bestimmten Zeit im Kolben befindlichen «Phenols» bestimmt werden, so schüttelte ich den Kolben um, entnahm, sobald sich die Flüssigkeit wieder geklärt hatte, eine gemessene Menge Flüssigkeit mit der Pipette und verschloss dann den Kolben von Neuem, nachdem ich ihn in oben geschilderter Weise mit Hülfe des am Schlauche befindlichen Trichters gefüllt hatte.

Zwischen dem Oeffnen des Kolbens und der Füllung verstrichen kaum 5 Minuten.

Zur Bestimmung der Menge des gebildeten «Phenols» benutzte ich stets 50 Cc. Flüssigkeit. Dieselben wurden, wie oben (S. 314) beschrieben ist, behandelt.

Die erhaltenen Werthe sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle II.

Jeder Kolben enthielt: 0,25 Tyrosin, Schlamm¹), 450 Cc. Wasser.

	Versuch I.		Versuch II.		Versuch III.	
Versuchs- Tag.	Bromfäll. in 50 Cc.	0/0.2)	Bromfäll. in 50 Gc.	"/o ²)	Bromfäll. in 50 Cc.	0,02)
6 9	0,0274	53,96	0,0162	31.9	0,0082	16,1
12 26	0,0412	87,13)	0,0042	11,8*)	0,0052	12,0°)

Die Tabelle zeigt, dass bei verhindertem Luftzutritt aus gleichen Mengen Tyrosin in gleicher Zeit mehr «Phenol» gebildet wird, als bei freiem Luftzutritt.

Während ich (S. 314) bei freiem Luftzutritt am 6. Versuchstage nur 9,3% des der Rechnung nach zu erwartenden Bromniederschlages erhielt, gewann ich bei verhindertem Luftzutritt im ungünstigsten Falle (Tab. II. Vers. III.) 16% Tribromphenol.

Der hohe Werth von 87% in Versuch I. (Tab. II.) lässt auf eine fast quantitative Zersetzung des der Fäulniss unterworfenen Tyrosins durch das Schlammferment schliessen⁴).

Ferner ist aus den angeführten Werthen zu entnehmen, dass im weiteren Verlaufe der Fermentation das einmal gebildete «Phenol» theilweise verschwindet, d.h. chemisch verändert wird.

^{&#}x27;) Ungleiche, nicht gewogene Mengen.

²) des der Rechnung nach zu erwartenden C₆ H₅ Br₅ OH. Es ist vorausgesetzt, dass 1 Molecül Tyrosin 1 Molecül Tribromphenol liefert, und dass der als Bromfällung bezeichnete Niederschlag wirklich aus reinem Tribromphenol besteht.

Tyrosin gelieferten Bromniederschlages an. Es wurde also die Menge des aus 50 Cc. Flüssigkeit erhaltenen Bromniederschlages mit 9 multiplicirt und dazu der in einem früheren Versuche erhaltene Menge Bromniederschlag addirt. Z. B. in Versuch II: $0.0042 \cdot 9 + 0.0162 = 11.8^{\circ}$

⁴⁾ Die niedrigen Werthe in Versuch II. und III. sind wohl dadurch veranlasst, dass ich die Flüssigkeit, nachdem die erste Probe genommen war, nicht wie in Versuch I., neuen Schlamm hinzufügte, — Auch das 4Schlammferment» hat wie jedes Ferment eine begrenzte Wirkungskraft.

Nachdem so die Bedingungen gefunden waren, unter denen der Schlamm aus Tyrosin eine reichlichere Menge von Phenol abspaltet, kam es darauf an, Material für eine genauere

chemische Untersuchung des bisher als «Phenol» bezeichneten Körpers

zu gewinnen.

Dies gelang, indem ich das Tyrosin in Portionen von 0,25 gr. mit 500 Cc. Wasser und einer genügenden Menge frischen Schlammes in gut verschlossenen Flaschen bei Bluttemperatur stehen liess. Die Gefässe wurden mehrmals täglich umgeschüttelt und ein Mal auf kurze Zeit geöffnet. Am 6. Versuchstage goss ich die faulende, neutral reagirende Flüssigkeit vom Bodensatze¹) ab und destillirte sie unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, so lange sich das Destillat mit Bromwasser noch trübte.

Das erhaltene Destillat machte ich mit kohlensaurem Natron alkalisch und schüttelte es mit Aether, so lange dieser noch etwas aufnahm.

Nach vorsichtiger Verdunstung des Aethers blieb ein gelbliches Oel zurück.

Seine wässerige Lösung ergab:

- 1) mit Bromwasser einen gelben, bald crystallinisch werdenden Niederschlag;
 - 2) mit Eisenchlorid eine schwache Blaufärbung.

Der durch diese Reactionen als ein Phenol erkannte Körper konnte aber ausser C₆ H₅ OH auch Kresol oder ein höheres Homologes dieser Reihe sein.

Gegen das Vorhandensein von C₆ H₅ OH sprach, dass der Schmelzpunkt des getrockneten Bromniederschlages bei ca. 112¹⁶ lag. Reines Tribromphenol schmilzt aber bei 95°. Ausserdem bestanden die erhaltenen Crystalle aus Blättchen, während Tribromphenol in Nadeln crystallisirt. In Blättchen crystallisirt aber die aus Parakresol durch Bromwasser gefällte Bromverbindung²).

¹⁾ Zu dem Bodensatze fügte ich von neuem Tyrosin, Schlamm und Wasser und liess das Gemisch weiter faulen.

²⁾ Vergl. Baumann und Brieger Ber. 1879, 804.

Ob nun in der That bei der Tyrosinfäulniss ein höheres Homologes des Phenols gebildet worden war, musste sich durch die Kalischmelze ermitteln lassen.

Die unter vorsichtigem Schmelzen erhaltene Masse löste ich nach dem Erkalten in Schwefelsäure-haltigem Wasser und filtrirte. Das mit Kali zur Bindung der erhaltenen aromatischen Oxysäuren alkalisch gemachte Filtrat wurde so lange mit Aether geschüttelt, bis derselbe nichts mehr aufnahm.

Jetzt wurde die wässerige Flüssigkeit von Neuem mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mehrmals mit kleinen Portionen Aether geschüttelt. Nach Verdunstung des Aethers hinterblieb ein crystallinischer Rückstand. Seine wässerige Lösung reagirte sauer, gab mit Bromwasser einen bald crystallinisch werdenden Niederschlag, mit Eisenchlorid einen gelben, amorphen, im Ueberschusse des Fällungsmittels löslichen Niederschlag.

Zur weiteren Reinigung wurde die wässerige Lösung der Säure mit einigen Tropfen Bleiacetat entfärbt. Das Filtrat ergab nach Zerlegung mit Schwefelwasserstoff, Filtration des Schwefelbleies eine farblose Lösung, welche beim Eindampfen und Erkalten über Schwefelsäure zu einem Breie farbloser Krystalle erstarrte.

Für eine genaue Crystallwasserbestimmung war das gewonnene Material nicht ausreichend.

Die Säure schmolz bei 208° (uncorrig.) Reine Paroxybenzoësäure schmilzt bei 210°.

Die Crystalle lieferten nach mehrstündiger Erhitzung mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre bei 210--215° Phenol. Dies wurde im Destillate durch Bromwasser nachgewiesen.

Durch die angegebenen Reactionen ist die Säure als:

$$C_6 H_4$$
 $OH COOH (1,4)$

Paroxybenzoësäure charakterisirt.

Die chemische Untersuchung, soweit sie bis jetzt geführt ist, hat ergeben:

Bei der Spaltung des Tyrosins durch den Schlamm wird ein Phenol erhalten, welches beim Schmelzen mit Kali Paroxybenzoësäure liefert.

Aus diesem Befunde folgt:

- 1) Das Phenol, welches beim Schmelzen mit Kali Paroxybenzoësäure lieferte, kann nicht C₆ H₅ (OH), sondern nur ein in der Seitenkette substituirtes Phenol sein;
- 2) Das Phenol, welches Paroxybenzoësäure lieferte, ist gleichfalls eine Paraverbindung.

Nachdem dies festgestellt war, verwandelte ich das Phenol in die Sulphosäure.

Die eine Portion des gelben Oels wurde auf dem Wasserbade zur möglichsten Entfernung des Aethers und des Alkohols erwärmt und dann mit concentrirter Schwefelsäure längere Zeit erhitzt. Die erhaltene Flüssigkeit versetzte ich mit kohlensaurem Baryt, filtrirte und erhielt nach dem Eindampfen glänzend weisse Crystalle eines Barytsalzes. Dasselbe wurde noch zweimal aus heissem Wasser umkrystallisirt.

0.7881 des bei 150° getrockneten Salzes ergaben 0.4539 Ba $\mathrm{SO_4} = 33.87^{\circ}/_{\circ}$ Ba.

Dies spricht für parakresoldisulphosaures Baryum

welches 34,01% Ba verlangt.

Der Rest des Oeles wurde mit concentrirter Schwefelsäure kurze Zeit auf ca. 40° erwärmt.

Die in concentrirter Lösung erhaltene Sulphosäure versetzte ich mit einem Ueberschusse von gesättigtem Barytwasser. Hierdurch erhielt ich einen Niederschlag von basisch parakresolsulphosaurem Barium¹)

$$C_6$$
 H_4 $\begin{cases} CH_3 \\ O \\ SO_3 \end{cases}$ B_a

¹⁾ Engelhardt und Latschinoff. Vergl. Baumann und Brieger, Zeitschr. f. physiol. Chem. III., 151 (1879.

Der Niederschlag wurde mit Barytwasser gewaschen und mit der Filterpumpe abgesaugt. Darauf löste ich ihn in Wasser, zersetzte das basische Salz durch Kohlensäure und erhielt nach dem Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure weisse, glänzende Crystalle. Dieselben enthielten Crystallwasser.¹)

0,4133 gr. des Salzes ergaben 0,1895 Ba $SO_4=26,9\%$ Ba. Parakresolsulphosaures Baryum

$$\left(\begin{array}{c}
\text{C}_{6} \text{ H}_{3} \\
\text{C}_{13} \\
\text{SO}_{3}
\end{array}\right)_{2} \text{Ba}$$

verlangt 26,8% Ba.

Hierdurch ist das «Phenol» als Parakresol erkannt.

Die Untersuchung hat gezeigt:

- 1) Dass der Kloakenschlamm aus dem Tyrosin am 5. Versuchstage bei Luftzutritt und bei verhindertem Luftzutritt «Phenol» abspaltet.
- 2) Dass bei Luftabschluss eine grössere Menge dieses Körpers gebildet wird als bei verhindertem Luftzutritt.
- 3) Dass der aus dem Tyrosin bei verhindertem Luftzutritt gebildete Körper — jedenfalls zum grössten Theil — aus Parakresol besteht.

Unter den angegebenen Bedingungen entsteht also aus dem Tyrosin derselbe Körper, welchen Baumann und Brieger²) bei der Fäulniss von Pferdelebern mit Schlamm und Wasser erhielten und welchen Baumann³) im Pferdeharne als Aetherschwefelsäure auffand.⁴)

¹) Von dem parakresolsulphosaurem Baryum scheint, je nachdem seine Lösung schneller oder langsamer verdunstet ein wasserfreies und ein wasserhaltiges Salz zu existiren

²⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. III., 154 (1879).

³) Ber. 1876, 1389.

^{&#}x27;) Vermuthlich ist auch der aus Tyrosin bei Luftzutritt abgespaltene Körper Parakresol.