

Über das Auftreten von p-Oxyphenyläthylamin im Emmentaler Käse.

IV. Mitteilung.

Über die Bestandteile des Emmentaler Käses.

Von

E. Winterstein und **Alb. Küng.**

(Aus dem agritektur-chemischen Laboratorium des Eidgen. Polytechnikums in Zürich.)
(Der Redaktion zugegangen am 4. März 1909.)

Bei der Untersuchung verschiedener Emmentaler Käse fand E. Winterstein¹⁾ und E. Winterstein und W. Bissegger,²⁾ daß die Menge des Tyrosins im Verhältnis zur Menge des zersetzten Paracaseins in manchen reifen Käsen eine sehr geringe war. In einigen abnormen Emmentaler Käsesorten, in welchen sekundäre Eiweißzersetzungsprodukte nachgewiesen werden konnten, wurden nur sehr kleine Mengen von Tyrosin vorgefunden.

Emmerson³⁾ fand, daß bei der Autolyse von Pankreas das Tyrosin in Oxyphenyläthylamin übergeht, und Langstein⁴⁾ beobachtete die Bildung dieser Base bei der peptischen Verdauung von Hühnereiweiß. Auf Grund dieser Versuchsergebnisse neigt man zur Ansicht, daß Fermente eine Abspaltung von Kohlensäure aus Aminosäuren bewerkstelligen können. E. Winterstein und W. Bissegger⁵⁾ konnten bei langandauernder Verdauung von Casein allerdings keine sekundären Eiweißzersetzungsprodukte nachweisen; auch E. Fischer und E. Abderhalden verneinen die Einwirkung von Verdauungsfermenten auf die primären krystallinischen Spaltungsprodukte. Daß aber Bakterien und Fermente solche Spaltungen hervorrufen können, ist nicht ausgeschlossen. Da nun die Menge des Tyrosins im Käse hinter derjenigen zurückbleibt, welche sich aus der Menge des zersetzten Paracaseins berechnen läßt, so lag der Gedanke nahe, daß auch bei der Käsereifung unter Mitwirkung der in

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XLI, S. 485.

²⁾ Ibid., Bd. XLVII, S. 28.

³⁾ Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie, Bd. I. S. 501.

⁴⁾ Ibid., Bd. I, S. 229.

⁵⁾ Ibid.

der Milch und im Lab vorhandenen Bakterien und Fermente eine Spaltung des Tyrosins in p-Oxyphenyläthylamin erfolgt.

Es ist uns nach langem Bemühen gelungen, die genannte Base aus einem abnormen Käse zu isolieren. Hierzu benützten wir das entfettete Käsepulver (ca. 2 $\frac{1}{2}$ kg), extrahierten es mit Wasser und befreiten den wässerigen Extrakt mit Hilfe von Bleiessig von den gelösten Eiweißstoffen. Die von Blei mit Hilfe von Schwefelsäure befreite Lösung füllten wir mit Phosphorwolframsäure aus und trennten die daraus abscheidbaren Basen nach Kossel und Kutscher mit Silbernitrat und Baryt, nachdem Ammoniak ausgetrieben worden war. Die vom Silberniederschlag getrennte Lösung wurde nach Entfernung des Silbers mit Schwefelsäure und Phosphorwolframsäure wieder gefällt und die Basen mit Baryt in Freiheit gesetzt. Die durch Schwefelsäure vom Baryt vollständig befreite Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und zum Sirup eingedunstet, welcher nach längerem Stehen über Natronkalk krystallinisch erstarrte. Die Krystalle wurden mit wenig verdünntem Alkohol zerrieben und auf diese Weise vom Sirup getrennt. Die Krystalle, welche nur noch Spuren von Ammonchlorid einschlossen, wurden mit Methylalkohol behandelt, wobei ein großer Teil in Lösung ging. Die methylalkoholische Lösung wurde eingedunstet, die trockene Masse mit kaltem, absolutem Alkohol behandelt, diese alkoholische Lösung wurde wieder eingedunstet und der Verdampfungsrückstand abermals mit kaltem, absolutem Alkohol behandelt, die vom Unlöslichen getrennte Flüssigkeit wurde zur Trockene verdampft, der Rückstand in sehr wenig kochendem Wasser gelöst, die mit Salzsäure gesättigte Lösung wurde stark abgekühlt. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden von der geringen Menge Flüssigkeit getrennt. Die nochmals aus Wasser umkrystallisierten Krystalle wurden in wenig kochendem Wasser gelöst und mit einer konzentrierten alkoholischen Platinchloridlösung behandelt, wobei nach einiger Zeit die Ausscheidung von Krystallen begann, die bei Betrachtung unter dem Mikroskop aus Nadeln und sechsseitigen Blättchen bestanden. Sie wurden abfiltriert. Aus der Flüssigkeit schieden sich dann auf Zusatz von etwas Alkohol und Äther noch mehr Krystalle aus, die

ihrem Aussehen und Verhalten nach mit dem Lysinplatinchlorid übereinstimmten. Die erste Ausscheidung wurde nun wieder in wenig kochendem Wasser gelöst und vorsichtig Alkohol zugesetzt. Es krystallisierten alsbald Blättchen aus, welche nochmals in gleicher Weise gereinigt wurden. Bei der Analyse des so gewonnenen Platindoppelsalzes erhielten wir folgende Werte:

0,1100 g Substanz gaben	0,0313 g Pt
0,1050 g " "	0,0299 g Pt.

Beide vom Platinsulfid getrennten Filtrate wurden vereinigt, mit Silbernitrat gefällt und somit der Chlorgehalt von 0,2150 g Substanz bestimmt. Es wurde 0,2690 g AgCl gefunden: daraus berechnet sich ein Chlorgehalt von 30,94^o/_o.

	Pt	Cl
Berechnet für $(C_8H_{11}NOHCl)_2PtCl_4$:	28,49 ^o / _o	31,10 ^o / _o
Gefunden:	28,45 und 28,48 ^o / _o	30,94 ^o / _o

Das aus dem Platinsalz dargestellte Chlorid gab die Millon'sche Reaktion. Auf Zusatz von Bromwasser entstand eine weißgelbliche Fällung. Durch diese Versuche ist nachgewiesen, daß im reifen, abnormen Emmentaler Käse kleine Mengen von p-Oxyphenyläthylamin auftreten können, welche in die «Lysinfraktion» gelangen. Ob das p-Oxyphenyläthylamin durch rein bakterielle oder fermentative Wirkung aus dem Tyrosin gebildet wird, das kann im vorliegenden Falle nicht entschieden werden, da Fermente und Bakterien bei der Käsureifung den Zerfall des Caseins bewirken.

E. Fischer und Abderhalden kommen auf Grund ausgedehnter Abbauprobungen, wo Bakterienwirkung sorgfältig ausgeschaltet wurde, zu der Ansicht, daß weder reiner Pankreassaft, noch Magensaft eine Kohlensäure abspaltende Wirkung auszuüben imstande sei. Daß aber Fäulnisbakterien in diesem Sinne wirken, hat Ellinger¹⁾ durch Fäulnisversuche (l. c.) bewiesen, wobei Ornithin in Putrescin und Lysin in Cadaverin übergehen.

Das Auftreten von p-Oxyphenyläthylamin im Käse dürfte daher ebenfalls auf bakterielle Wirkung zurückzuführen sein.

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XXIV, S. 34.