

## **Notiz zur Darstellung von Tyrosin aus Seide.**

Von

**Emil Abderhalden und Yutaka Teruuchi**, Tokio.

(Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Berlin.)

(Der Redaktion zugegangen am 30. Juli 1906.)

Bei der allgemein angewandten Methode der Darstellung von Tyrosin aus Proteinen wird die Hydrolyse durch 10—16-stündiges Kochen des Eiweißkörpers mit verdünnter (25%iger) Schwefelsäure herbeigeführt. Die Schwefelsäure wird hierauf mit einer Lösung von Baryt quantitativ entfernt. Es entsteht hierbei je nach der Menge des angewandten Proteins und damit auch der Schwefelsäure ein mehr oder weniger umfangreicher Niederschlag von Baryumsulfat, der stets noch beträchtliche Mengen von Tyrosin einschließt. Um eine gute Ausbeute an Tyrosin zu erhalten, ist es nötig, den Baryumsulfatniederschlag mindestens zweimal gründlich auszukochen und abzupressen. Sehr gute Dienste leisten hierbei die Zentrifuge und die hydraulische Presse. Bei diesen Operationen erhält man große Flüssigkeitsmengen, deren Verarbeitung zeitraubend ist. Die Gewinnung von Tyrosin nach dieser Methode dauert mehrere Tage. Aus roher Seide erhielten wir durchschnittlich 30—40 g ganz reines Tyrosin.

Die Darstellung des Tyrosins läßt sich außerordentlich vereinfachen, wenn die Hydrolyse des Proteins mit rauchender Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19 herbeigeführt wird. Wir kochten 500 g Seide 6 Stunden mit 1,5 l rauchender Salzsäure am Rückflußkühler und dampften dann die Hydrolysenflüssigkeit sofort unter vermindertem Druck zur Trockene ein. Den Rückstand nahmen wir in 500 ccm Wasser auf und verdampften wiederum zur Trockene. Diesen Prozeß wiederholten wir nochmals, um möglichst viel Salzsäure zu entfernen. Schließ-

lich wurde der Rückstand in 1,5 l Wasser gelöst, mit 25 g Tierkohle energisch gekocht und dann filtriert. Das Filtrat war hellbraun gefärbt. Die abfiltrierte Tierkohle wurde mit Wasser ausgekocht und das Filtrat zur entfärbten Flüssigkeit hinzugefügt. Nun brachten wir die gesamte Flüssigkeit genau auf das Volumen von 2000 ccm und bestimmten in 5 ccm durch Titration den Gehalt an Salzsäure. Durch Zugabe der berechneten Menge von Natronlauge neutralisierten wir die Salzsäure: Es fiel sofort ein dichter Niederschlag von schon recht reinem Tyrosin. Nach einmaligem Umkrystallisieren war das Produkt vollständig rein. Durch Einengen der Mutterlauge lassen sich neue Abscheidungen erzielen. Man kann auch von vornherein das Volumen der Flüssigkeit kleiner wählen. Die Ausbeute an analysenreinem Tyrosin betrug durchschnittlich 50—65 g aus 1 kg roher Seide. Die Mengen schwanken natürlich etwas, je nach der Reinheit des angewandten Materiales. Sehr wichtig zur Erzielung einer guten Ausbeute ist das energische Auskochen der Tierkohle. Sie reißt selbst aus Lösungen auffallend große Mengen von Tyrosin mit. Ist die Entfernung der Hauptmenge der Salzsäure durch Eindampfen im Vakuum nicht möglich, so empfiehlt es sich, dieselbe mit Kupferoxydul aus verdünnter Lösung zu fällen und im Filtrat das gelöste Kupfer mit Schwefelwasserstoff zu entfernen. Auch hier müssen alle Niederschläge sorgfältig ausgekocht werden. Ein direktes Eindampfen der Hydrolysenflüssigkeit auf dem Wasserbade ist wegen der wohl eintretenden teilweisen Recemisierung des Tyrosins nicht zu empfehlen. Wir wollen noch erwähnen, daß es sich gleichfalls lohnt bei der Darstellung des Cystins, die Hauptmasse der Salzsäure durch Verdampfen zu entfernen und dann nach Feststellung des verbliebenen Salzsäuregehaltes mit der berechneten Menge Natronlauge zu neutralisieren. Wir werden auf diese Darstellungsweise des Cystins noch zurückkommen.

---