

sicher zu gehen, haben wir versucht, die Benzilsäure selbst aus der synthetischen Diphenylelessigsäure herzustellen und zwar mit günstigem Erfolg. Die Darstellung gelingt ziemlich leicht durch Behandeln der auf 140—150° erhitzten Säure mit dampfförmigem Brom und nachheriges Kochen des harzigen Produktes mit Wasser oder Barythydrat; einige Schwierigkeit bietet nur die Trennung der entstandenen Diphenylglycolsäure von unzersetzter Diphenylelessigsäure; lange fortgesetztes Umkrystallisieren der freien Säure und des Barytsalzes führen aber auch hier zum Ziel. Die auf die angegebene Weise erhaltene Diphenylglycolsäure zeigte sich in allen Eigenschaften und in ihrem Verhalten zu Reagentien vollkommen übereinstimmend mit der aus Benzil dargestellten Säure, und damit ist der letzte Beweis für die Constitution jener Säure geliefert.

Von grossem Interesse würde es jetzt sein, die Bildung der Benzilsäure aus dem Benzil, in welchem die Kohlenstoffgruppierung: $C_6 \text{---} C \text{---} C \text{---} C_6$ angenommen werden muss, aufzuklären; so lange jedoch Zweifel über die Stellung der Sauerstoffatome im Benzil und über die Constitution der bei jener Reaction entstehenden Nebenprodukte herrschen, dürften derartige Versuche wenig Aussicht auf Erfolg bieten. Möglicherweise ist die kürzlich von Radziszewski¹⁾ beobachtete Bildungsweise des Desoxybenzoin's geeignet, neues Licht auf die interessanten Körper der Benzoinreihe zu werfen, vorausgesetzt, dass der von Radziszewski erhaltene Körper wirklich Desoxybenzoin ist. Nach den vorliegenden Angaben stimmen nämlich Desoxybenzoin und Tolyphenylketon, welches sehr wohl bei jener Darstellungsweise gebildet werden kann, im Schmelzpunkt und in der Krystallform so überein, dass leicht eine Verwechslung beider möglich ist und selbst der Gedanke an Identität nicht ohne Weiteres von der Hand gewiesen darf. Wir sind augenblicklich beschäftigt, beide Körper zu vergleichen und werden darüber in nächster Zeit berichten.

335. E. Salkowski: Synthese der Taurocarbaminsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Ich habe vor einiger Zeit der Gesellschaft Mittheilung gemacht über die Veränderungen, welche das Taurin erfährt, wenn man es dem thierischen Organismus in grösserer Menge zuführt²⁾. Ich habe dabei namentlich betont, dass sich beim Menschen nach dem Einnehmen von Taurin im Harn eine Säure findet, die nach der

¹⁾ Diese Berichte VI, S. 489.

²⁾ Diese Berichte VI, S. 744.

Spaltung mit Barytwasser als eine Verbindung von Taurin mit Carbaminsäure betrachtet werden muss und deshalb von mir Taurocarbaminsäure genannt ist, dass bei Kaninchen dagegen, als Repräsentanten der Pflanzenfresser, eine solche Säure nicht nachzuweisen ist, sondern statt dessen Schwefelsäure und unterschweflige Säure. — Es fragte sich nun, ob die Zersetzung des Taurins bei Kaninchen in der That in einer ganz anderen Richtung erfolgt, oder ob sich anfangs auch Taurocarbaminsäure bildet, diese aber weiter zerfällt. Diese nicht unwichtige Frage erforderte zunächst Fütterungsversuche mit Taurocarbaminsäure an Kaninchen. Die Darstellung so grosser Quantitäten, wie diese Versuche sie erfordern, mit Zuhülfenahme des thierischen Organismus ist indessen so zeitraubend und mühsam, dass ich nothwendig bedacht sein musste, die synthetische Darstellung zu versuchen. Seit Griess gezeigt hat, dass nicht nur die aromatischen Amidosäuren, sondern auch das Glycocoll, als Repräsentant der fetten Amidosäuren, mit Harnstoff in der Weise reagiren, dass sie die Gruppe

$$\text{O} = \overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}} \text{---} \text{NH}_2,$$
 unter Bildung von Hydantoinensäure in letzterem Fall, gegen Wasserstoff austauschen¹⁾, lag es nahe, diesen Weg auch beim Taurin einzuschlagen. In der That erhielt ich beim Zusammenschmelzen von Taurin mit Harnstoff eine krystallisirende Säure von den Eigenschaften der Taurocarbaminsäure; allein ihre Menge war stets so gering, dass an eine Verwerthung der Reaction zur Darstellung grösserer Quantitäten nicht gedacht werden konnte; offenbar wurde der bei weitem grössere Theil der gebildeten Säure durch die Schmelztemperatur wieder zerstört. — Nicht viel besser war der Erfolg, als ich Taurin mit cyansaurem Kali zusammenschmolz, in der Erwartung, dass hierbei durch einfache Addition und Umlagerung das Kaliumsalz der Säure entstehen würde. Eine zufällige Beobachtung führte mich schliesslich auf den richtigen Weg. Als ich ein sehr inniges Gemisch von Taurin und cyansaurem Kali, annähernd in äquivalenten Mengen, in der Reibschale stehen liess, zog die Mischung zuerst Wasser an; nach 2 Tagen jedoch fand ich sie in eine strahlige Krystallmasse verwandelt, welche nichts Anderes ist, als das gewünschte Kaliumsalz. Um die Darstellung zu beschleunigen, reicht gelinde Erwärmung aus. Löst man gleiche Mol. Taurin und Kaliumcyanat in Wasser und dampft die gemischte Lösung zur Syrupsdicke ab, so erstarrt beim Erkalten der ganze Schaleninhalt zu einer festen Krystallmasse, die zu bei Weitem überwiegenden Theil aus taurocarbaminsaurem Kali besteht. Schüttelt man die concentrirte wässrige Lösung dieses Salzes mit absolutem Alkohol, so trübt sich die Flüssigkeit gleichmässig und wandelt sich in wenigen Minuten in

¹⁾ Diese Berichte II, S. 106.

einen Brei von Krystallnadeln um. Zur Darstellung der Säure aus dem Kaliumsalz wird dasselbe in Wasser gelöst, mit der entsprechenden Menge SO_4H_2 und Alkohol versetzt. Beim Verdunsten des alkoholischen Auszugs auf dem Wasserbad krystallisirt die Säure sofort aus. Sie ist durch Umkrystallisiren aus schwachem Alkohol von anhängendem schwefelsaurem Kali und etwaigen Spuren von Taurin zu befreien. Die Reaction ist eine ganz glatte, die Ausbeute kommt der theoretischen Menge sehr nahe.

Die synthetische Säure zeigt dieselbe empirische Zusammensetzung, wie die natürlich vorkommende, genau dasselbe Verhalten gegen Lösungsmittel, sie stimmt in ihrem äussern Habitus vollkommen mit ihr überein, sie spaltet sich beim Erhitzen mit Barytwasser wie diese in Taurin, CO_2 und NH_3 , ist also wahrscheinlich mit ihr identisch. Eine genauere Untersuchung der Salze wird voraussichtlich hierüber entscheiden. — Die Darstellung ist analog der Bildung der Hydantoinensäure aus schwefelsaurem Glycocoll und Kaliumcyanat, von der Wislicenus kürzlich berichtet hat.¹⁾ Sie ist ein neuer Beweis, wenn es dessen noch bedürfte, für die Richtigkeit der Ansicht Kolbe's, dass das Taurin kein Amid ist, wie Strecker meinte, sondern eine Amidosäure. — Das Sarkosin wird voraussichtlich dieselbe Reaction zeigen, und es wird sich so wenigstens der eine der von Schultzen erhaltenen Körper²⁾ mit Leichtigkeit darstellen lassen — leider steht mir dasselbe augenblicklich nicht zu Gebot. — Zu versuchen ist noch, ob das Sulfocyankalium, was allerdings nicht sehr wahrscheinlich, dieselbe Reaction zeigt. — Fütterungsversuche mit Taurocarbaminsäure werde ich demnächst anstellen.

Bei der grossen Leichtigkeit, mit der sich die Verbindung bildet, könnte vielleicht der Verdacht Raum gewinnen, dass die im Harn gefundene Taurocarbaminsäure sich erst beim Erwärmen durch Einwirkung des Harnstoffs auf das Taurin gebildet habe: das ist indessen nicht der Fall: Harnstoff und Taurin, in wässeriger Lösung abgedampft, wirken nicht auf einander ein.

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 165, S. 103.

²⁾ Diese Berichte VI, 578.