

Über das *p*-Tolyлтаурин

von

Ing. chem. **Hans Wolfbauer.**

Aus dem Laboratorium von Prof. Andreasch in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Mai 1904.)

In der Aminogruppe substituierte Taurine wurden zuerst von Dittrich¹ aus Chloräthansulfonsäure und Aminen, später auch in derselben Weise von James² und Leymann³ dargestellt.

Ein anderer Weg zur Darstellung von substituierten Taurinen wurde von Andreasch⁴ angegeben, der nachwies, daß das von Will⁵ dargestellte Diphenylhydrosulfhydan-toin bei der Oxydation mit chloresurem Kalium und Salzsäure in das Anhydrid der Diphenyltaurocarbaminsäure übergeht, aus welchem leicht Phenyltaurin durch Spaltung mit Barythydrat erhalten werden konnte. In ähnlicher Weise werden auch andere Thiazoline zu Taurinderivaten oxydiert, wie die Versuche von Gabriel,⁶ Pinkus,⁷ Bookman⁸ und Anderen ergeben haben. Es sollte nun versucht werden, ob sich obige Reaktionen nicht auch in der Tolyltreihe verwirklichen lassen.

¹ Journal für prakt. Chemie [2], 18, 63.

² Ibid. [2], 31, 414.

³ Ber. der Deutschen chem. Ges., 18, 871.

⁴ Monatshefte für Chemie, 4, 131.

⁵ Ber. der Deutschen chem. Ges., 14, 1490.

⁶ Ibid. 29, 2611.

⁷ Ibid. 26, 1079.

⁸ Ibid. 28, 3117.

**Oxydation des *p*-Tolylimino-*p*-tolylcarbaminthioäthylens;
Anhydrid der Di-*p*-Tolyлтаurocarbaminsäure.**

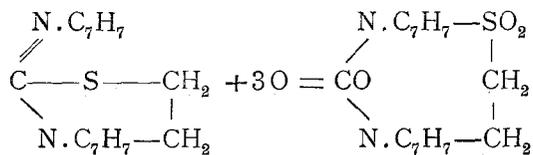
Als Ausgangspunkt wurde das von Will¹ aus symmetrischem Di-*p*-Tolyлthioharnstoff durch Erhitzen mit Äthylenbromid dargestellte Tolyliminotolylcarbaminthioäthylen benützt und genau nach den Angaben von Andreasch (l. c.) verfahren.

Je 5 g der freien Base wurden in 50 cm³ eines Gemisches aus gleichen Teilen rauchender Salzsäure und Wasser gelöst und in die Lösung die drei Atomen Sauerstoff entsprechende Menge feingepulverten Kaliumchlorats (2·17 g) in kleinen Anteilen eingetragen, wobei die Temperatur durch Erwärmen respektive Einstellen in kaltes Wasser zwischen 40 und 50° C. gehalten wurde. Nach kurzem schied sich das Oxydationsprodukt in Gestalt einer pflasterartigen oder harzigen, sich an die Wände des Kölbchens hängenden Masse aus. Nach beendeter Oxydation wurde mit Wasser verdünnt; nach einigem Stehen wurde die zähe Masse hell und kristallinisch und bröckelte sich von den Gefäßwänden ab.

Nachdem die Mutterlaugen durch Absaugen entfernt waren, kristallisierte man das Rohprodukt mehrere Male aus siedendem Alkohol um.

Es bildete danach atlasglänzende Blättchen vom Schmelzpunkte 204° C., welche in Wasser unlöslich waren, sich ziemlich leicht in siedendem Alkohol, ferner in Eisessig, sehr wenig aber in Äther lösten.

Eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung bewies, zusammengehalten mit der weiter unten beschriebenen Spaltung, daß das gesuchte Anhydrid der Ditolyлтаurocarbaminsäure vorlag, welches nach der Gleichung:



entstanden war.

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., 14, 1492.

Analyse:

0·2037 g bei 100° C. getrockneter Substanz gaben beim Verbrennen im offenen Rohr und Überschichten der Substanz mit einem Gemisch von Bleichromat und Kaliumbichromat 0·4618 g Kohlensäure und 0·1017 g Wasser, entsprechend 0·12593 g Kohlenstoff und 0·01137 g Wasserstoff.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{17}H_{18}O_3N_2S$	Gefunden
C	61·77	61·82
H	5·49	5·58

Spaltung des Ditolyлтаurocarbaminsäureanhydrids; *p*-Tolyлтаурин.

Zur Spaltung wurde das Anhydrid mit einem Überschuß von Barythydrat innig verrieben, der Brei in einen Kolben gespült und die Flüssigkeit unter Durchleiten von Wasserdampf zum Kochen erhitzt. Wie erwartet wurde, entwichen mit den Wasserdämpfen nicht unbeträchtliche Mengen von *p*-Toluidin, während sich gleichzeitig im Kolben Baryumcarbonat abschied.

Das aus dem Destillat abgeschiedene *p*-Toluidin konnte durch seinen Schmelzpunkt (45°) sowie durch Überführung in das in feinen gelben Schüppchen kristallisierende Platin-doppelsalz identifiziert werden.

Analyse:

0·3007 g Substanz hinterließen beim Glühen 0·094 g Platin.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $[C_7H_9N_2]_2H_2PtCl_6$	Gefunden
Pt.....	31·22	31·25

Aus der Einwirkungsflüssigkeit wurde der Barytüberschuß durch Kohlendioxyd entfernt, worauf das Filtrat beim Einengen leicht lösliche Kristalle eines Barytsalzes ergab, welche nach dem Behandeln mit Tierkohle und Umkristallisieren kleine silberglänzende Blättchen darstellten, die in Alkohol unlöslich waren.

Eine Barytbestimmung ergab für das Barytsalz des Tolyлтауринs stimmende Zahlen.

Analyse:

0·2198 *g* Substanz gaben beim Fällen mit Schwefelsäure 0·0906 *g* Baryumsulfat, entsprechend 0·05332 *g* Baryum.

In 100 Teilen:

	Berechnet für (C ₉ H ₁₂ O ₃ NS) ₂ Ba	Gefunden
Ba	24·29	24·26

Zur Darstellung des freien Taurins wurde das Barytsalz mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt, vom abgeschiedenen Baryumsulfat abfiltriert und das Filtrat eingengt.

Es wurden so nach dem Umkristallisieren dünne Blättchen oder kleine Täfelchen erhalten, die allerdings nicht ganz weiß waren, sondern einen schwach grünlichgelben Stich hatten. Der Körper reagierte stark sauer, zersetzte Carbonate unter Kohlendioxydentwicklung, war in Wasser, Alkohol und Eisessig sehr leicht, wenig dagegen in Äther löslich und schmolz bei 254° C. unter Zersetzung.

Die Analyse ergab für das *p*-Tolytaurin stimmende Werte.

Analyse:

- I. 0·2226 *g* Substanz gaben 0·4094 *g* Kohlensäure und 0·1211 *g* Wasser, entsprechend 0·11164 *g* Kohlenstoff und 0·01354 *g* Wasserstoff.
- II. 0·2022 *g* Substanz gaben 11·6 *cm*³ trockenen Stickstoff bei 18° C. und 732·6 *mm* Druck, entsprechend 0·01317 *g* Stickstoff.
- III. 0·2018 *g* Substanz gaben beim Schmelzen mit Natriumcarbonat und Kaliumchlorat 0·2213 *g* Baryumsulfat, entsprechend 0·03022 *g* Schwefel.

In 100 Teilen:

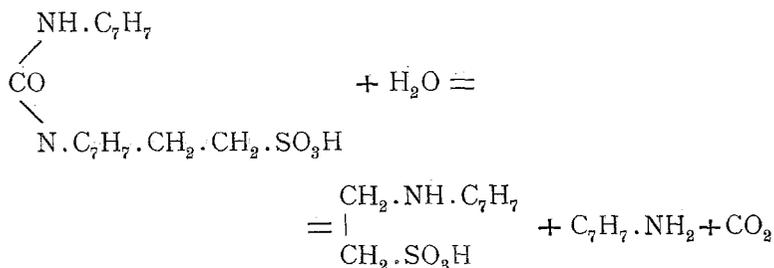
	Berechnet für C ₉ H ₁₃ NSO ₃	Gefunden		
		I.	II.	III.
C ₉ = 107·19	50·19	50·15	—	—
H ₁₃ = 13·00	6·08	6·08	—	—
N = 13·93	6·52	—	6·51	—
S = 31·83	14·62	—	—	14·97
O ₃ = 47·64	22·29	—	—	—
Mol. Gew. = 213·59	100·00			

Zur Feststellung der Molekulargröße wurde eine Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode ausgeführt.

0·4562 g Substanz bewirkten beim Auflösen in 14·11 g Wasser eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·27° C.

	Berechnet für C ₉ H ₁₃ O ₃ NS	Gefunden
Molekulargewicht	213·59	221·5

Es zerfällt mithin analog den bei der Diphenyltaurocarbaminsäure gemachten Erfahrungen auch die Ditylytaurocarbaminsäure respektive deren Anhydrid unter der hydrolytischen Wirkung des Baryhydrates nach der Gleichung:



in *p*-Tolytaurin, Kohlendioxyd und *p*-Toluidin.

Auch aus den Mutterlaugen, welche von der Oxydation des Tolyiminotolylylcarbaminthioäthylens herrührten, konnten nach der Fällung mit Bleiacetat, Entfernen des gelösten Bleis durch Schwefelwasserstoff und Einengen nicht unbeträchtliche Mengen von Tolytaurin dargestellt werden.

Die Versuche wurden auch mit dem *o*-Toluidin durchgeführt, doch scheinen die hier gebildeten Körper ölig zu sein und nicht zu kristallisieren, so daß mangels der genügenden Reinheit von einer Analyse und weiteren Verfolgung des Gegenstandes abgesehen wurde.