

3, 5 und 7 Moleküle nur selten auftreten. Auch die hohe Condensationswärme des Wasserdampfes deutet auf eine Condensation der Moleküle des Wasserdampfes beim Uebergang zum flüssigen Zustande.

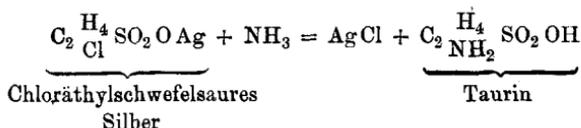
Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Juni 1878.

Ueber Methyltaurin und die Bildung von Methyltaurocyamin und Taurocyamin;

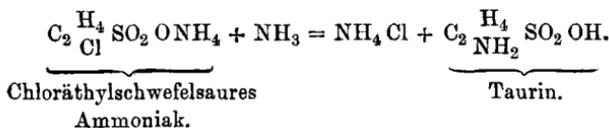
von

Dr. Eugen Dittrich.

Im Jahre 1862 hat Kolbe¹⁾ das Taurin künstlich erzeugt und dadurch dessen Constitution als Amidoäthylschwefelsäure unzweifelhaft festgestellt. Er ging bei der Darstellung von der Chloräthylschwefelsäure aus, deren Silber- resp. Ammoniaksalz er mit gesättigter wässriger Ammoniakflüssigkeit im Ueberschuss in zugeschmolzenen Röhren mehrere Stunden lang auf 100° erhitzte. Der Process verläuft hierbei nach folgenden Gleichungen:



und

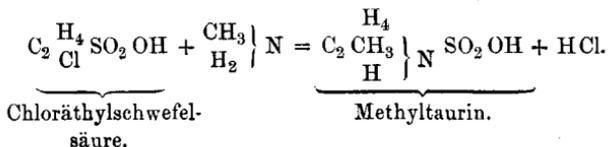


Die Chloräthylschwefelsäure verhält sich also analog der Monochloressigsäure, welche, mit Ammoniak behandelt, Amidoessigsäure (Glycocoll) liefert.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 120, 33.

Nachdem Volhard¹⁾ durch Einwirkung von Methylamin auf Monochloressigsäure die Methylamidoessigsäure (Sarkosin) erhalten hat, ist es später Lindenbergs²⁾ gelungen, durch Behandlung von Monochlorpropionsäure mit Methylamin die Methylamidopropionsäure darzustellen.

Diese Thatsachen berechtigen zu der Annahme, dass auch die Chloräthylschwefelsäure sich in gleicher Weise gegen Methylamin verhalten werde, wie die Monochloressig- und Monochlorpropionsäure, d. h. dass sich durch Einwirkung von Methylamin auf Chloräthylschwefelsäure die Methylamidoäthylschwefelsäure, d. i. Methyltaurin bilden werde, Aethylschwefelsäure, welche statt des einen Radikalwasserstoffatoms Methylamid $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array} \right) \text{N}$ enthält. Der Process würde in diesem Falle analog der Bildung des Taurins durch folgende Gleichung symbolisch ausgedrückt werden:



Ist es schon an und für sich lohnend, die Kenntniss der Abkömmlinge der Aethylschwefelsäure zu vervollständigen, so interessirte es mich besonders, weiter zu versuchen, ob sich das Methyltaurin mit Cyanamid zu einem, dem Kreatin analog zusammengesetzten Körper vereinige.

Erlenmeyer³⁾ fasst das Kreatin, gestützt auf die verschiedenen Zersetzungsweisen⁴⁾ und auf die Volhardsche Synthese desselben aus Cyanamid und Sarkosin, als Methyluramidessigsäure auf, als Essigsäure also, deren

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **123**, 261.

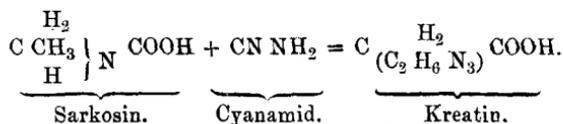
²⁾ Dies. Journ. [2] **12**, 244.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. **146**, 258.

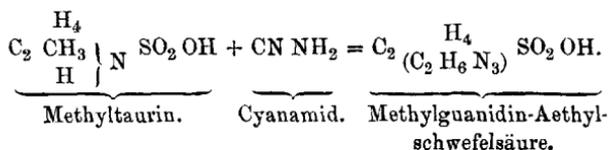
⁴⁾ Bekanntlich spaltet sich das Kreatin beim Kochen mit Barytwasser in Sarkosin, Kohlensäure und Ammoniak, und bei Behandlung mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure in Methylguanidin, Kohlensäure und Wasser.

eines Radikalwasserstoffatom durch das einwerthige Radikal des Methyluramin (Methylguanidin): $C_2H_7N_3 - H = C_2H_6N_3$ vertreten ist. Nach ihm wird also die Constitution des Kreatin durch die Formel $C \begin{matrix} H_2 \\ (C_2 H_6 N_3) \end{matrix} COOH$ veranschaulicht.

Volhard¹⁾ erhielt Kreatin dadurch, dass er ganz concentrirte alkoholische Lösungen von Sarkosin und Cyanamid längere Zeit im Wasserbade erhitzte. Die Bildung verläuft nach Erlenmeyer's Hypothese im Sinne der Gleichung:



Findet nun Einwirkung von Cyanamid auf Methyltaurin in diesem Sinne statt, so wird die Methylguanidin-Aethylschwefelsäure entstehen, eine Aethylschwefelsäure, deren eines Radikalwasserstoffatom durch das einwerthige Methylguanidinradikal ($C_2H_7N_3 - H = C_2H_6N_3$) substituiert ist. Der Process wird sich durch folgende Gleichung symbolisch darstellen lassen:



A. d. Strecker²⁾ hat die durch Vereinigung von Glycocoll und Cyanamid erhaltene Verbindung Glycoeyamin genannt. Nach ihm wird also das Kreatin Methylglycoeyamin und die durch Vereinigung von Methyltaurin und Cyanamid entstehende Methylguanidin-Aethylschwefelsäure Methyltaurocyamin genannt werden können.

Die vollkommene Unlöslichkeit des Taurins in Alkohol lässt erwarten dass sich auch das homologe Methyltaurin

¹⁾ Zeitschrift Chem. 1869, S. 318.

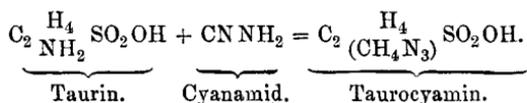
²⁾ Chem. Jahresber. 1861, S. 530.

in Alkohol nicht löse. Konnte demnach zur Darstellung des Methyltaurocyamins Volhard's Methode nicht angewendet werden, so blieb noch immer das von Strecker¹⁾ zur Darstellung des Glyocyamins gebrauchte Verfahren übrig, welches auch Lindenbergs²⁾ später zur Darstellung des Homokreatins mit gutem Erfolge in Anwendung gebracht hat.

Dieses Verfahren besteht darin, dass man concentrirte wässrige Lösungen äquivalenter Mengen von Glycocoll und Cyanamid, resp. von Methylamidopropionsäure und Cyanamid unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit sich selbst überlässt.

Sollte auch dieses Verfahren erfolglos sein, so war noch zu versuchen, ob eine Vereinigung beider Körper unter Druck und höherer Temperatur eintritt.

Lässt sich das Methyltaurocyamin auf die eine oder andere Weise gewinnen, so ist mit einiger Sicherheit anzunehmen, dass auch Taurin und Cyanamid auf einander einwirken, und eine dem Glyocyamin analoge Verbindung, das Taurocyamin (Guanidin-Aethylschwefelsäure), liefern werden nach der Gleichung:



Darstellung des chloräthylschwefelsauren Methylamins.

Zur Darstellung grösserer Mengen Methyltaurin verwendete ich das Methylaminsalz der Chloräthylschwefelsäure. Je reiner dieses ist, desto einfacher wird das weitere Arbeiten damit, desto grösser wird auch die Ausbeute an Methyltaurin.

Um das Salz chemisch rein zu gewinnen, erhitzt man

¹⁾ Chem. Jahresber. 1861, S. 530.

²⁾ Dies. Journ. [2] 12, 244.

das nach Kolbe¹⁾ dargestellte Chloräthylschwefelsäurechlorid über freiem Feuer in einer Schale mit Wasser so lange, bis alles Chlorid gelöst und in Chloräthylschwefelsäure übergeführt ist. Das verdampfende Wasser wird hierbei immer erneuert. Dieses Verfahren ist dem langwierigen Erhitzen des Chlorids mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 100° vorzuziehen.

Aus der so gewonnenen rohen Säure stellt man nach Kolbe's²⁾ Angaben das Silbersalz dar, zersetzt dieses durch Schwefelwasserstoff und neutralisirt die reine Säure, welche sich im Augenblicke der Neutralisation tief dunkelroth färbt, mit Methylamin. Das durch Abdampfen auf dem Wasserbade erhaltene dunkle Produkt löst man in wenig heissem Alkohol, woraus beim Erkalten das Methylaminsalz in prachtvollen, gelben Krystallblättchen ausfällt, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren ganz weiss werden.

Noch vortheilhafter neutralisirt man die rohe Säure mit kohlenurem Blei, da das Bleisalz, welches ich nie in guten Krystallen, sondern nur in warzenförmigen Anhäufungen erhielt, weit beständiger ist, als das Silbersalz, welches sich bekanntlich schon durch Licht und Wärme in der wässrigen Lösung zersetzt.

Ein chemisch reines Methylaminsalz in luftbeständigen Krystallen durch Neutralisiren der durch Zersetzung des Chlorids mit Wasser erhaltenen rohen Chloräthylschwefelsäure mit Methylamin zu gewinnen, gelang mir nur dann, wenn ich das Chlorid mehrmals rectificirt hatte. Da dies aber nicht ohne bedeutenden Verlust an Chlorid wegen dessen leichter Zersetzlichkeit bei der hohen Siedetemperatur geschehen kann, so ist diese Methode mit Vortheil nicht anzuwenden.

1) Ann. Chem. Pharm. **120**, 33.

2) Daselbst.

Einwirkung von Methylamin auf Chloräthylschwefelsäure.

Zehn Gramm chloräthylschwefelsaures Silber wurden mit 30 Gramm einer bei 0° gesättigten wässrigen Lösung von Methylamin, worin sich das Silbersalz klar löst, in eine Glasröhre eingeschmolzen und 5—6 Stunden lang auf 110—120° erhitzt. Dass eine Einwirkung beider Körper auf einander stattgefunden hatte, war an dem nach dieser Zeit in der gelb gefärbten Flüssigkeit ausgeschiedenen Chlorsilber zu erkennen.

Der Röhreninhalt wurde vom Chlorsilber abfiltrirt und auf dem Wasserbade unter beständiger Erneuerung des verdampfenden Wassers so lange erhitzt, bis alles freie Methylamin entfernt war. Der nun vollends zur Trockne gebrachte Rückstand, welcher noch viel Chlorsilber enthielt, wurde mit Wasser ausgezogen.

Eine Probe der Flüssigkeit, mit Natronlauge versetzt, liess sofort deutlich den Geruch nach Methylamin erkennen, während eine andere Probe mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag von Chlorsilber gab. Es hatte sich also ausser Chlorsilber auch salzsaures Methylamin gebildet.

Um das etwa entstandene Methyltaurin davon zu trennen, wurde die Flüssigkeit unter Erneuerung des verdampfenden Wassers mit Barythydrat so lange gekocht, bis auf neuen Zusatz davon kein Methylamingeruch mehr zu bemerken war. Durch genaues Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure wurde hierauf aller Baryt aus dem Filtrate entfernt, abermals filtrirt, das Filtrat eingedampft und zur Krystallisation hingestellt.

Da Krystalle so nicht zu erhalten waren, so wurde die Flüssigkeit zur Trockne verdampft und die erhaltene harzige, dunkelgelb bis braun gefärbte Masse mit absolutem Alkohol erhitzt, welcher sich dunkel färbte, während das Harz hellere Farbe annahm. Der Alkohol wurde abgegossen und die Operation so oft wiederholt, bis frischer Alkohol farblos blieb. Die auf dem Boden des Kochgefässes zurückbleibende, schmutzig weisse, körnige Masse

wurde in Wasser gelöst und zur Krystallisation eingedampft. Beim Erkalten schieden sich lange Prismen aus der nur noch schwach gelb gefärbten Flüssigkeit aus, in ihrer Form denen des Taurins ähnlich. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren sind sie vollkommen farblos und glasglänzend.

Salpetersaures Silber brachte in der wässrigen Lösung der Krystalle keinen Niederschlag hervor. Es hatte sich also nicht die salzsaure Verbindung des Methyltaurins gebildet.

Die Mutterlauge wurde mit absolutem Alkohol versetzt, um die letzten Reste des Methyltaurins auszufällen, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser gleichfalls chemisch rein wurden.

Die Ausbeute an Methyltaurin ist übrigens in Folge der entstehenden harzigen Zersetzungsprodukte eine sehr schlechte. Aus 20 Gramm chloräthylschwefelsaurem Silber wurden etwa 3 Gramm chemisch reiner Substanz erhalten, während die berechnete Ausbeute über 11 Gramm beträgt.

Bei dieser Darstellung des Methyltaurin ist ebenso, wie bei der aus dem Methylaminsalze, die ich weiter unten beschreiben werde, Ueberschuss an Methylamin ein unbedingt Erforderniss. Denn bei Anwendung äquivalenter Mengen von Methylamin und chloräthylschwefelsaurem Silber erhielt ich nie Methyltaurin, sondern isäthionsaures Methylamin.

Die Analysen der auf die angeführte Weise dargestellten und bei 110° getrockneten Substanz gaben folgende Resultate:

I. 0,5525 Grm. Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten 0,5258 Grm. Kohlensäure und 0,3205 Grm. Wasser.

II. 0,2775 Grm., auf dieselbe Weise verbrannt, lieferten 0,2645 Grm. Kohlensäure und 0,1639 Grm. Wasser.

III. 0,2938 Grm., mit Kalisalpeter verpufft, gaben 0,495 Grm. schwefelsauren Baryt.

IV. 0,2912 Grm., auf gleiche Weise behandelt, lieferten 0,492 Grm. schwefelsauren Baryt.

V. 0,2057 Grm., mit Kupferoxyd im Kohlensäurestrome verbrannt, lieferten 21,5 Cc. Stickstoff bei einer Temperatur von 23° und 661 Mm. Barometerstand.

70 Dittrich: Ueber Methyltaurin und die Bildung

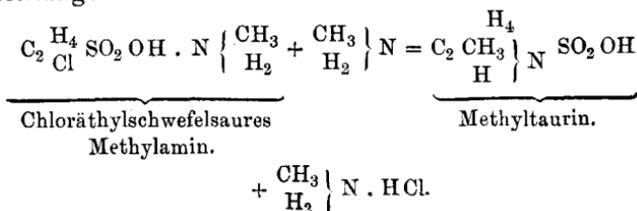
Die Formel des Methyltaurins $C_2 \begin{matrix} H_4 \\ CH_3 \\ H \end{matrix} \} N SO_2 OH$
 = $C_3 H_9 SO_3 N$ verlangt:

Berechnet.	Gefunden.				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C ₃ = 36 25,89 %	25,95	25,99	—	—	—
H ₉ = 9 6,47 „	6,44	6,56	—	—	—
S = 32 23,02 „	—	—	23,13	23,20	—
O ₃ = 48 34,50 „	—	—	—	—	—
N = 14 10,07 „	—	—	—	—	10,14

Diese Zahlen stimmen mit den berechneten recht gut überein.

Zur späteren Darstellung von Methyltaurin verwendete ich das Methylaminsalz der Chloräthylschwefelsäure. Von demselben wurden 20 Grm. mit 30 Grm. einer bei 0° gesättigten wässrigen Methylaminlösung in einer zugeschmolzenen Röhre gleichfalls 5 bis 6 Stunden auf 110—120° erhitzt. Der Röhreninhalt war nach dieser Zeit gelb gefärbt, die Röhre zeigte beim Oeffnen keinen Druck.

Die auf dem Wasserbade zur Verjagung alles freien Methylamins erhitzte Flüssigkeit liess beim Versetzen einer Probe derselben mit Natronlauge deutlich den Geruch nach Methylamin erkennen, während in einer anderen Probe salpetersaures Silber sofort einen Niederschlag von Chlorsilber gab. Es hatte sich also, wie erwartet, salzsaures Methylamin neben Methyltaurin gebildet nach der Gleichung:



Die Flüssigkeit wurde, wie früher zur Zerstörung des salzsauren Methylamins mit Barythydrat gekocht und in

gleicher Weise behandelt, wie bei der Darstellung des Methyltaurin aus dem Silbersalze ausführlich beschrieben worden. Die Ausbeute an Methyltaurin ist in diesem Falle besser: Aus 20 Gramm des Methylaminsalzes wurden gegen 9 Gramm chemisch reiner Substanz gewonnen. 15 Gramm ist die berechnete Ausbeute.

Zur Darstellung von Methyltaurin gleich das rohe Methylaminsalz zu verwenden, welches man erhält, wenn man die durch Zersetzung des Chloräthylschwefelsäurechlorids mit Wasser erhaltene rohe Chloräthylschwefelsäure, nachdem sie von der beigemengten Salzsäure befreit ist, mit Methylamin neutralisirt und zur Trockne verdampft, ist unvortheilhaft. Die Reinigung des Methyltaurins ist schwierig, die Ausbeute sehr gering.

Das Methyltaurin krystallisirt ohne Krystallwasser in grossen, harten, glasglänzenden Prismen des triklinen Systems. Ausser den vier Pinakoidflächen treten noch die Viertelpyramiden 'P, P, und P', ,P auf.

Die Krystalle sind in kaltem und heissem Wasser leicht löslich, unlöslich dagegen in Aether und Alkohol, weshalb absoluter Alkohol aus der wässrigen concentrirten Lösung alles Methyltaurin ausfällt. In Wasser von 0° ist es sieben und ein halb Mal leichter löslich als Taurin.

Der Schmelzpunkt des Methyltaurin liegt constant zwischen 241—242°. Die Schmelze erstarrt beim Erkalten wieder vollkommen krystallinisch und wasserhell. Erst weit über die Schmelztemperatur hinaus erhitzt, bräunt und zersetzt sich die Substanz.

Auf dem Platinbleche erhitzt, schmelzen die Krystalle und verbrennen dann unter Verbreitung des für die isäthion-sauren Salze charakteristischen Geruches. Kalihydrat macht erst beim Schmelzen unter völliger Zersetzung Methylamin daraus frei, während bei auch noch so lange andauerndem Kochen damit kein Methylamin nachgewiesen werden kann. Ebenso findet Entwicklung von Methylamin beim Erhitzen mit Natronkalk statt.

Bei Behandlung mit salpetriger Säure geht das Me-

thyltaurin unter reger Stickstoffentwicklung, gleich dem Taurin in Isäthionsäure über.

Seine wässrige Lösung reagirt sehr deutlich sauer. Trotzdem ist aber der Körper noch weit weniger mit sauren Eigenschaften begabt, als das Taurin. Das letztere wird bekanntlich in alkalischer Lösung durch Alkohol nicht gefällt, woraus man schliesst, dass sich ein in Alkohol lösliches Salz desselben bildet. Nicht allzu verdünnte alkalische Lösung von Methyltaurin dagegen trübt sich auf Alkoholzusatz sofort unter Ausscheidung unveränderten Methyltaurins.

In starken Säuren, Salzsäure und Salpetersäure, ist es leicht löslich, krystallisirt jedoch aus der eingeeengten Flüssigkeit wieder unverändert aus. Alle Versuche, durch Versetzen der salzsauren Lösung mit Platinchlorid ein Doppelsalz des salzsauren Methyltaurins zu erhalten, blieben erfolglos.

Einwirkung von Cyanamid auf Methyltaurin.

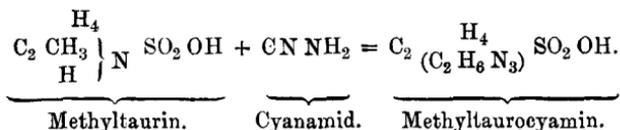
Das Methyltaurin lässt sich zwar ganz analog dem Sarkosin und der Methylamidopropionsäure gewinnen, weicht jedoch in seinem Verhalten gegen Säuren und Basen von beiden stark ab. Denn während die genannten Körper mit stark basischen Eigenschaften begabt sind, und sich auch mit Basen zu krystallisirbaren Salzen vereinigen, ist das Methyltaurin indifferent sowohl gegen Säuren, als gegen Basen.

Gaben mir diese Thatsachen auch nur wenig Hoffnung, dass sich dasselbe mit Cyanamid verbinden werde, so stellte ich gleichwohl Versuche in dieser Richtung an, die unerwartet zu den günstigsten Resultaten führten.

In dem einen Falle schloss ich 2 Grm. Methyltaurin mit 0,7 Grm. Cyanamid — äquivalente Mengen — mit soviel Wasser, dass beide Körper vollkommen gelöst wurden, in eine Röhre ein, und erhitzte dieselbe 4 bis 5 Stunden auf 110—120°. Nach dieser Zeit hatten sich Krystalle in der Röhre ausgeschieden, welche in ihrer Form sowohl

von denen des Methyltaurins, als auch des Dicyandiamids abwichen. Es hatte sich ein neuer, in Wasser weit schwerer löslicher Körper als das Methyltaurin gebildet.

In der Mutterlauge liessen sich, da etwas Cyanamid im Ueberschuss angewendet worden, ausser Cyanamid und Dicyandiamid — letzteres entstanden durch Erhitzen des Cyanamids mit Wasser — keine weiteren Stoffe nachweisen: Salpetersaures Silber gab sofort einen Niederschlag von gelbem Cyanamidsilber, während sich über demselben nach kurzer Zeit lange, weisse Nadeln von salpetersaurem Dicyandiamidsilber ausschieden. Der Process war also glatt nach der Gleichung verlaufen:



Die Krystalle wurden von der Mutterlauge befreit, mit absolutem Alkohol abgewaschen, bei 100° getrocknet, gepulvert und in Drechsel's Extractionsapparat mehrere Stunden lang mit absolutem Alkohol behandelt, um alles noch eingeschlossene Cyanamid und Dicyandiamid zu beseitigen. Das so behandelte Produkt wurde nochmals aus Wasser umkrystallisirt und, bei 115° getrocknet, der Analyse unterworfen:

I. 0,297 Grm. Substanz, mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten 0,2909 Grm. Kohlensäure und 0,167 Grm. Wasser.

II. 0,0945 Grm., mit Kalisalpeter verpufft, lieferten 0,121 Grm. schwefelsauren Baryt.

III. 0,453 Grm., in gleicher Weise behandelt, gaben 0,589 Grm. schwefelsauren Baryt.

IV. 0,266 Grm. Substanz, mit Kupferoxyd im Kohlensäurestrome verbrannt, lieferten 55 Cc. Stickstoff bei einer Temperatur von 24° und einem Barometerstand von 769 Mm.

Die Formel des Methyltaurocyamins $\text{C}_2 \text{C}_2 \text{H}_6 \text{N}_3 \text{ SO}_2 \text{OH}$
 $= \text{C}_4 \text{H}_{11} \text{N}_3 \text{ SO}_3$ verlangt:

74 Dittrich: Ueber Methyltaurin und die Bildung

		Gefunden.			
		I.	II.	III.	IV.
Berechnet.					
C ₄	= 48	26,52 %	26,66	—	—
H ₁₁	= 11	6,08 „	6,22	—	—
N ₃	= 42	23,20 „	—	—	23,41
S	= 32	17,67 „	—	17,57	17,85
O ₃	= 48	26,51 „	—	—	—

Danach steht es ausser Zweifel, dass das Methyltaurin sich mit Cyanamid ganz in derselben Weise vereinigt, wie das Glycocoll, das Sarkosin und die Methylamidopropionsäure.

Bei einem weiteren Versuche wurden nach Strecker's Verfahren 2 Grm. Methyltaurin und 0,7 Grm. Cyanamid in concentrirter wässriger Lösung, jedoch ohne Zusatz von Ammoniak, zur Krystallisation sich selbst überlassen. Nach ungefähr 10 Tagen hatten sich in der Flüssigkeit ganz gleiche Krystalle ausgeschieden, wie ich sie unter Druck und höherer Temperatur erhalten und als Methyltaurocyamin bereits festgestellt hatte. Die Krystalle wurden wie früher behandelt und der Analyse unterworfen:

0,235 Grm. Substanz, mit Natronkalk verbrannt, lieferten 0,3838 Grm. metallisches Platin, entsprechend 23,14 % Stickstoff statt 23,20 %

Die Identität des Körpers mit dem unter Druck erhaltenen ist hiernach wohl kaum mehr zu bezweifeln.

Die Ausbeute an Methyltaurocyamin war in beiden Fällen die gleiche: 2 Grm. Methyltaurin lieferten etwas mehr als 2 Grm. chemisch reiner Substanz.

Aus der Mutterlauge gewinnt man das Methyltaurocyamin, indem man dieselbe auf dem Wasserbade zur Trockne bringt und das Produkt in gleicher Weise behandelt, wie die ausgeschiedenen Krystalle.

Ein ungünstiges Resultat gab der zweite Versuch, als ich der concentrirten Lösung von 5,8 Grm. Methyltaurin und 2 Grm. Cyanamid einige Tropfen Ammoniak zusetzte. Selbst nach 18 Tagen begann in der Flüssigkeit noch keine Krystallbildung. Nachdem ich das Gefäss unter den Exsiccator über concentrirte Schwefelsäure gesetzt, schieden

sich Krystalle von Methyltaurin aus, wie ihre Form und Analyse ergab:

0,5015 Grm., im Kohlensäurestrome verbrannt, gaben 43 Cc. Stickstoff bei 7,25° und 747 Mm. Barometerstand, entsprechend 10,20% Stickstoff statt 10,07%.

Der Zusatz von Ammoniak scheint also auf die Bildung von Methyltaurocyamin störend zu wirken. Leider standen mir nicht mehr genügende Mengen Methyltaurin zur Verfügung, um diese Thatsache durch wiederholte Versuche unzweifelhaft zu erhärten.

Das Methyltaurocyamin krystallisirt in grossen, glasglänzenden Prismen des monoklinen Systems mit einem Moleküle Krystallwasser, welches es bei 110° verliert. Im Exsiccator über Chlorcalcium getrocknet, verlieren die Krystalle ihren Glasglanz und ihre Durchsichtigkeit. In kaltem Wasser sind sie ziemlich schwer, in heissem dagegen leicht löslich. Alkohol und Aether lösen sie absolut nicht. Alkohol fällt daher das Methyltaurocyamin aus concentrirten Lösungen vollständig aus.

Die Krystalle bräunen sich bei ungefähr 285°, ohne vorher zu schmelzen, und verbreiten, auf dem Platinbleche verbrannt, denselben Geruch wie das Methyltaurin.

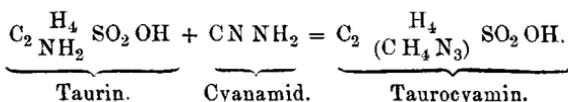
Bekanntlich bildet das Kreatin mit den Mineralsäuren sauer reagirende Salze, deren Lösung sich nur bei gewöhnlicher Temperatur unverändert zur Krystallisation bringen lässt, beim Erhitzen aber unter Verlust eines Moleküls Wasser in das neutral reagirende Kreatininsalz übergeht. Die salzsaure Verbindung des Kreatinins zeichnet sich besonders durch ihr prachtvolles Platindoppelsalz aus.

Das Methyltaurocyamin löst sich zwar auch in starken Säuren, scheint jedoch durch dieselben ebenso wenig afficirt zu werden, wie Taurin und Methyltaurin. Wiederholte Bemühungen, durch Abdampfen der salzsauren Lösung mit Platinchlorid ein Doppelsalz zu erhalten, waren vergeblich. Alkohol fällte aus der Lösung stets wieder einen weissen, krystallinischen Körper, welcher dem gefällten Methyltaurocyamin ganz gleich war. Es bleibt jedoch durch weitere Versuche zu erhärten, ob diese Sub-

stanz unverändertes Methyltaurocyamin oder die dem Kreatinin entsprechende Verbindung, Methyltaurocyamidin, ist. Mir fehlte hierzu das nöthige Material. Aus demselben Grunde konnte ich auch das Verhalten gegen Chlorzink nicht studiren. Sollte sich unter Wasserabspaltung wirklich Methyltaurocyamidin bilden, so ist durch die Nichtbildung des Platindoppelsalzes wenigstens vorläufig festgestellt, dass dasselbe den indifferenten Charakter des Methyltaurins bewahrt hat.

Einwirkung von Cyanamid auf Taurin.

Die leichte Bildung des Methyltaurocyamins liess erwarten, dass auch das Taurin sich mit Cyanamid vereinigen und das Taurocyamin (Guanidin-Aethylschwefelsäure) bilden werde nach der bereits Eingangs erwähnten Gleichung:



Zur Darstellung des Taurocyamins erhitzte ich äquivalente Mengen, 1,578 Grm. Taurin und 0,850 Grm. Cyanamid, mit einer zur Lösung beider Körper bei gewöhnlicher Temperatur nicht genügenden Menge Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre 4—5 Stunden auf 110—120°. In der Flüssigkeit war nach dieser Zeit keine Krystallausscheidung mehr wahrzunehmen. Das vorher ungelöste, schwer lösliche Taurin war verschwunden und ein leichter löslicher Körper entstanden.

Die wiederholt auf dem Wasserbade eingeengte Flüssigkeit erstarrte erst, als sie syrupartig geworden war, nach längerer Zeit strahlenförmig krystallinisch. Sie wurde vollkommen zur Trockne gebracht und, gepulvert, in gleicher Weise behandelt, wie das Methyltaurocyamin. Die Lösung in wenig heissem Wasser schied beim Erkalten prachtvolle weisse, kleine Prismen, haufenweise gruppirt, aus, welche bei 110° getrocknet und der Analyse unterworfen folgende Resultate gaben:

von Methyltaurocyamin und Taurocyamin. 77

I. 0,245 Grm., mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten 0,191 Grm. Kohlensäure und 0,121 Grm. Wasser.

II. 0,1614 Grm., mit Natronkalk verbrannt, gaben 0,2835 Grm. metallisches Platin.

III. 0,320 Grm., mit Kalisalpeter verpufft, lieferten 0,449 Grm. schwefelsauren Baryt.

Die Formel des Taurocyamins $C_3 \begin{matrix} H_4 \\ (CH_4 N_3) \end{matrix} SO_2 OH$
 $= C_3 H_9 N_3 O_3 S$ verlangt:

Berechnet.		Gefunden.		
		I.	II.	III.
C ₃ = 36	21,55 %	21,30	—	—
H ₉ = 9	5,38 „	5,48	—	—
N ₃ = 42	25,14 „	—	24,90	—
S = 32	19,15 „	—	—	19,20
O ₃ = 48	28,74 „	—	—	—

Diese Zahlen stimmen mit den berechneten ziemlich überein.

Die Ausbeute an Taurocyamin ist gleichfalls eine sehr gute: 1,578 Grm. Taurin lieferten 1,6 Grm. Substanz.

Das Taurocyamin krystallisirt in kleinen, harten Prismen des hexagonalen Systems, die sich in kaltem und heissem Wasser leicht lösen, in Alkohol und Aether aber vollkommen unlöslich sind. Sie können weit über 200° erhitzt werden, ehe sie sich zersetzen. Ihr Schmelzpunkt liegt zwischen 224—226°.

Eigenthümlich und deshalb besonders bemerkenswerth sind die Schmelzpunkte der Körper: Taurin, Methyltaurin, Taurocyamin und Methyltaurocyamin. Der des Taurins liegt so hoch, dass er sich mit dem Quecksilberthermometer nicht bestimmen lässt; der des Methyltaurins dagegen bei 241—242°. Dem analog sollte man erwarten, dass das Taurocyamin nicht, das Methyltaurocyamin dagegen leicht schmelzbar sei. In Wirklichkeit findet aber das Gegentheil statt.

Aehnlich verhält es sich auch mit der Löslichkeit dieser Körper in kaltem Wasser. Das Taurin ist schwer, das Methyltaurin dagegen leicht löslich; umgekehrt löst sich das Taurocyamin leicht, das Methyltaurocyamin schwer.

78 Morawski u. Stingl: Ueber Kaliumpermanganat

In starken Säuren ist das Taurocyamin gleichfalls löslich, doch gelang es mir auch hier nicht, ein Platin-doppelsalz zu erhalten.

Ich hoffe, mir grössere Mengen Taurocyamin und Methyltaurocyamin darstellen und über ihr Verhalten gegen Barythydrat, gegen Bleisuperoxyd und Schwefelsäure, ferner gegen Mineralsäuren, sowie über die Natur der etwa sich bildenden Körper Taurocyamidin und Methyltaurocyamidin später Näheres berichten zu können.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

Ueber das Kaliumpermanganat und dessen Zersetzungsprodukte bei Oxydationen;

von

Th. Morawski und Joh. Stingl,

Professoren an der k. k. Staatsgewerbeschule in Czernowitz.

In diesem Journal (Jahrgang 1877, S. 239), bei Gelegenheit der Untersuchung der Braunsteine der Bukowina, behielten wir uns vor, über die Manganverbindungen zu berichten, welche entstehen, wenn man verschiedene Körper mit Kaliumpermanganat unter Ausschluss einer freien Mineralsäure oxydirt.

Wir haben nun unter diesen Verhältnissen die Reactionen zwischen Kaliumpermanganat und Rhodankalium, Aethylalkohol, Glycerin, Oxalsäure, Manganchlorür, unter verschiedenen Umständen experimentell verfolgt, wobei wir die Mengenverhältnisse, die gegenseitig in Reaction treten, festsetzten, die entstehenden gelösten Produkte und den hierbei immer erhaltenen Niederschlag genauen quantitativen Untersuchungen unterzogen, um zum Schlusse die vollständigen Reaktionsgleichungen aufstellen zu können, und nicht, wie bisher, nur die Sauerstoffquantitäten in denselben zu berücksichtigen. Durch deren Kenntniss allein ist