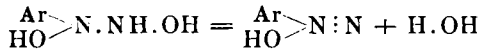
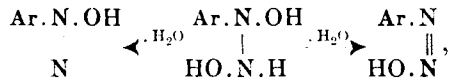


zuerst ein Additionsproduct gebildet wird, das dann nach seiner Formulirung



in Diazoniumhydrat übergeht, stimmt mit meinem Resultat, dass aus Nitrosobenzol und Hydroxylamin eine »normale« Diazolösung entsteht, vollständig überein. Denn in beiden Fällen ist primär dasselbe Product  $\text{Ar.N(OH).NH(OH)}$  anzunehmen, das ich bereits früher <sup>1)</sup> als Uebergangsglied zwischen Diazoniumhydrat und Syndiazohydrat bezeichnet habe; und ob man als dessen Anhydrid nach Angeli das Diazoniumhydrat oder, wie es oben geschehen, das Syndiazohydrat formulirt,



ist insofern gleichgültig, als, wie ich gezeigt habe, eine »normale« Diazolösung aus einem Gleichgewicht dieser Verbindungen besteht, und es eben nur darauf ankommt, dass in beiden Fällen eine normale und nicht eine Iso-Diazolösung entsteht.

Uebrigens hat auch Angeli gleich mir diesen Nachweis nur indirect, d. i. nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von  $\beta$ -Naphтол durch sofortige Ueberführung der Normal-Diazolösung in den Azofarbstoff erbringen können; er hält aber, sogar unter Berufung auf diese »von Bamberger selbst <sup>2)</sup> erfolgreich angewandte Methode«, ebenfalls mit Recht diesen Nachweis für völlig genügend.

### 357. St. Langguth: Ueber die Reduction aromatischer Aminosäuren zu den entsprechenden Alkoholen.

(Eingegangen am 17. Mai 1905; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

Im letzten Heft dieser Berichte veröffentlichte Hr. Carl Mettler <sup>3)</sup> eine Methode zur Reduction aromatischer Carbonsäuren zu den entsprechenden Alkoholen mit Hülfe des elektrischen Stromes.

Die interessante Mittheilung veranlasst mich zur Beschreibung eines Verfahrens zur Reduction von Carbonsäuren <sup>4)</sup>, das mir speciell zur Herstellung von *m*-Aminobenzylalkohol geeignet erscheint.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 1612 [1898]; s. auch »Hantzsch, die Diazoverbindungen«, 1902, S. 48.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 629 [1904].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 38, 1745 [1905].

<sup>4)</sup> Ausführlichere Mittheilungen werden in meiner Dissertation folgen.

*m*-Aminobenzoësäure wird in Wasser gelöst, unter Zugabe von Salzsäure, und mit 4-procentigem Natriumamalgam, unter fortwährendem Ersatz der verbrauchten Salzsäure, in heisser, saurer Lösung reducirt.

Der *m*-Aminobenzylalkohol lässt sich am besten mit Essigester extrahiren; aus Benzol krystallisirt er in langen Nadeln vom Schmp. 97° (nicht 92°, wie Mettler angiebt) in völliger Uebereinstimmung mit den Angaben von Ed. Lutter<sup>1)</sup>.

$C_7H_9ON$ . Ber. C 68.29, H 7.32, N 11.38.  
Gef. » 68.19, » 7.35, » 11.12.

Der *m*-Aminobenzylalkohol ist im Vacuum unzersetzt destillirbar.

Die Schwerzugänglichkeit des *m*-Aminobenzylalkohols hat bisher ein genaueres Studium dieses Körpers vereitelt; ich suchte die vorhandenen Lücken durch Darstellung einiger Abkömmlinge auszufüllen.

*m*-Aminobenzylalkohol diazotirt sich sehr glatt; das Diazoniumchlorid wurde mit alkalischer  $\beta$ -Naphthollösung gekuppelt zum *m*-Methylolbenzol-azo- $\beta$ -Naphthol; verzweigte, purpurrothe Nadeln aus Benzol und Petroläther. Schmp. 127°.

$C_{17}H_{14}O_2N_2$ . Ber. C 73.38, H 5.03, N 10.07.  
Gef. • 73.33, » 5.08, » 10.22.

Nach der Sandmeyer'schen Reaction erhält man aus der Diazoverbindung des *m*-Aminobenzylalkohols mit Hülfe von Jodkalium und Kupferpulver glatt den *m*-Jod-benzylalkohol, der unter 10 mm Druck bei 154° als farbloses Oel übergeht.

Ber. J 54.27. Gef. J 54.01.

Andererseits erhält man aus der Diazoverbindung durch Einwirkung von Kupfercyanürlösung das *m*-Methylol-benzylcyanid als ein farbloses Oel, welches unter 16 mm Druck bei 165° destillirt.

$C_8H_7NO$ . Ber. N 11.96. Gef. N 12.06.

Das *m*-Methylol-benzylcyanid lässt sich mittels Aetzkalilösung quantitativ in die *m*-Methylol-benzoësäure überführen. Im Vacuum destillirt diese Säure unter 11 mm Druck bei 190°; man erhält sie auf diese Weise als weisses Krystallpulver vom Schmp. 111°.

$C_8H_8O_3$ . Ber. C 63.03, H 5.28.  
Gef. » 63.15, » 5.26.

Die Reductionsmethode mittels Natriumamalgam in salzsaurer Lösung erweist sich für die Aminobenzoësäuren als eine allgemein anwendbare, indem sich auch *o*- und *p*-Aminobenzoësäure zu den entsprechenden Alkoholen reduciren lassen. Während die Reduction der

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 1065 [1897].

Anthranilsäure noch eine bequeme Darstellung für den *o*-Aminobenzylalkohol repräsentirt, verläuft die Reduction der *p*-Aminobenzoësäure mit nur sehr geringer Ausbeute.

Mit dem gleichen Reduktionsmittel gelang es Herrmann 1864<sup>1)</sup>, die Benzoësäure in nachweisbaren Mengen zum Benzylalkohol zu reduciren. Ich kann seine Beobachtung durchaus bestätigen.

Basel, Mai 1905, Universitätslaboratorium I.

### 358. J. Wohlgemuth: Ueber das Verhalten stereoisomerer Substanzen im thierischen Organismus. II. Die inactiven Monoaminosäuren.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Laboratorium des Pathologischen Instituts zu Berlin.]

(Eingegangen am 20. Mai 1905.)

Im Anschluss an meine Untersuchungen über das Verhalten stereoisomerer Kohlehydrate im Kaninchenleibe habe ich, entsprechend dem weit grösseren Interesse, Fütterungsversuche mit der inactiven Modification von Eiweisspaltproducten angestellt. In den Bereich dieser Untersuchung wurden gezogen *i*-Tyrosin, *i*-Leucin, *i*-Asparaginsäure und *i* Glutaminsäure. Sämmtliche Versuche hatten das gleichsinnige Resultat, dass die inactiven Säuren im thierischen Organismus zerlegt werden, so zwar, dass die im Körper selber vorkommende Componente annähernd entsprechend ihrer Assimilationsgrenze verbrannt, während die andere »körperfremde« Componente zum Theil oder fast völlig durch den Harn wieder unverändert ausgeschieden wird.

Die Darreichung der Substanzen geschah per os, subcutan und intravenös. Ich führe aus dem Protocoll hier nur je einen Versuch an. Die ausführliche Publication nebst den analytischen Daten erfolgt demnächst an anderer Stelle.

#### 1. Versuch mit *i*-Tyrosin.

Ein Kaninchen erhält auf ein Mal 8 g *i*-Tyrosin per os. Aus der 24-stündigen Urinmenge war schon beim Stehen eine Menge Tyrosin ausgefallen und liess sich beim Einengen noch ein weiteres Quantum ohne Schwierigkeit gewinnen. Im ganzen wurden 1.7 g Tyrosin isolirt, das nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Ammoniak analysenrein war.

Drehung. 1.0 g Tyrosin, gelöst in 20 ccm 21-proc. Salzsäure = + 0.6 pCt. Daraus berechnet sich *d*-Tyrosin = 0.72 g.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 132, 75.