

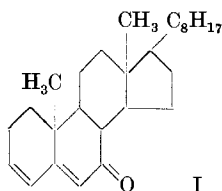
215. $\Delta^{3,5}$ -Cholestadien-7-on aus Rindsleber.

(Vorläufige Mitteilung)

von **P. Karrer** und **A. R. Naik**.

(24. VIII. 48.)

Im Laufe einer Untersuchung über Extraktivstoffe aus Rindsleber isolierten wir aus dieser $\Delta^{3,5}$ -Cholestadien-7-on (I), eine Verbindung, die unseres Wissens bisher in der Natur noch nicht gefunden worden war. Smp. 112° . Mischschmelzpunkt mit einem aus Cholesterin synthetisch hergestellten Präparat¹⁾ 112° . Absorpt.-Max. $280\text{ m}\mu^2$).



$\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}$	Ber. C 84,74	H 11,06%
	Gef. „ 85,10	„ 11,25%

Über die Isolierung dieser Verbindung aus der Leber sollen später in grösserem Zusammenhang Einzelheiten mitgeteilt werden.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

216. Die Reduktion von α -Aminocarbonsäureestern zu Aminoalkoholen mittels Lithiumaluminiumhydridvon **P. Karrer**, **P. Portmann** und **M. Suter**.

(24. VIII. 48.)

Vor vielen Jahren hat der eine von uns mit mehreren Mitarbeitern³⁾ aus verschiedenen α -Aminocarbonsäureestern durch Reduktion mit Natrium und Alkohol Aminoalkohole hergestellt. Das Verfahren hatte den Nachteil schlechter Ausbeuten und weitgehender Racemisierung der optisch-aktiven Verbindungen. Durch Verwendung acetylierter Aminocarbonsäureester zur Reduktion liessen sich die Ausbeuten etwas verbessern³⁾, blieben aber immer noch unbefrie-

¹⁾ Mauthner und Suida, M. 17, 579 (1896).

²⁾ Heilbron, Morton und Sexton, Soc. 1928, 47.

³⁾ P. Karrer, W. Karrer, H. Thomann, E. Horlacher und W. Mäder, Helv. 4, 76 (1921); P. Karrer, M. Gisler, E. Horlacher, F. Locher, W. Mäder und H. Thomann, Helv. 5, 469 (1922).

digend, und die gebildeten Aminoalkohole fielen auch in fast völlig racemisierter Form an. Durch Anwendung von absolutem n-Butanol statt Äthanol beim Reduktionsvorgang konnten *F. Barrow* und *G. W. Ferguson*¹⁾ die Ausbeuten an Aminoalkoholen weiter steigern; auch bei dieser Arbeitsweise trat aber Racemisierung ein. *P. A. Levene*²⁾ gelang später die Reduktion von α -Aminocarbonsäureestern zu Aminoalkoholen mit Wasserstoff und Kupferchromit-Katalysator bei höherer Temperatur (z. B. 175°) und hohen Drucken, wobei aber ebenfalls racemische Reaktionsprodukte erhalten wurden. Unter Anwendung von *Raney-Nickel* bei niedriger Temperatur liessen sich dagegen die Leucinester in optisch-aktive Leucinole überführen³⁾.

In der Absicht, optisch einheitliche α -Aminoalkohole zu gewinnen, haben *A. Stoll*, *J. Peyer* und *A. Hofmann*⁴⁾ racemische α -Benzylaminofettsäuren nach *Bouveault-Blanc* oder mittels des Kupferchromit-Katalysators und Wasserstoff zu racemischen α -Benzylaminoalkoholen reduziert, letztere durch optisch-aktive Säuren in optisch-aktive Formen gespalten und hierauf den Benzylrest durch katalytische Hydrierung entfernt. Auf diese Weise stellten sie *d*(-)-Alaninol, *l*(+)-Alaninol, (+)- sowie (-)-2-Aminobutanol-(1) und *l*(+)- sowie *d*(-)-Leucinol her.

Schliesslich haben *W. Enz* und *H. Leuenberger*⁵⁾ mitgeteilt, dass es ihnen durch Verbesserung des *Bouveault-Blanc*'schen Reduktionsverfahrens gelungen sei, Colamin, Leucinol, Tyrosinol, Histidinol und Tryptophanol in guten Ausbeuten aus den entsprechenden Aminosäuren zu gewinnen, und zwar in optisch-aktiven (partiell racemisierten?) Formen. Die Ausführung dieses Verfahrens ist unseres Wissens bisher nicht veröffentlicht worden.

Da Aminoalkohole als Naturstoffe vorkommen (Colamin, *l*(+)-Alaninol⁶⁾) und vielleicht weitere Vertreter dieser Gruppe später im Pflanzen- oder Tierreich gefunden werden, besteht ein Interesse, die optisch reinen Formen der von den Eiweiss-Aminosäuren sich ableitenden Aminoalkohole herzustellen. In dem von *Finholt*, *Bond Jr.* und *Schlesinger*⁷⁾ aufgefundenen Reduktionsverfahren mittels Lithium-aluminium-hydrid liegt eine Methode vor, die sich auch zur Reduktion der α -Amino-carbonsäureester ausgezeichnet eignet. Die Reduktionen sind in wenigen Minuten bei Zimmertemperatur be-

¹⁾ Soc. 1935, 410.

²⁾ C. C. Christman und P. A. Levene, J. Biol. Chem. 124, 453 (1938).

³⁾ G. Ovakimian, M. Kuna und P. A. Levene, Am. Soc. 62, 676 (1940); G. Ovakimian, C. C. Christman, M. Kuna und P. A. Levene, J. Biol. Chem. 134, 151 (1940).

⁴⁾ Helv. 26, 929 (1943).

⁵⁾ Helv. 29, 1048 (1946).

⁶⁾ Spaltstück des Ergobasins, W. A. Jacobs und L. C. Craig, Science 82, 16 (1935).

⁷⁾ A. E. Finholt, A. C. Bond Jr, H. J. Schlesinger, Am. Soc. 69, 1199 (1947); R. F. Nystrom, W. G. Brown, Am. Soc. 69, 1197, 2548 (1947).

endigt, und die gebildeten Aminoalkohole werden in sehr guter Ausbeute und meistens in optisch reiner Form erhalten.

Bisher haben wir auf diese Weise die folgenden Aminoalkohole gewonnen:

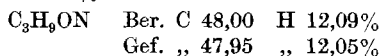
	$[\alpha]_D$	$[\alpha]$ des neutralen Oxalates	Smp. des neutralen Oxalates
D,L-Phenylalaninol	—	—	—
L(−)-Phenylalaninol	− 4,1°	schwach links	218°
L(−)-Tyrosinol	?		167°
			(Hydrochlorid)
L(+)-Alaninol	+ 20,1°	+ 18,1°	165—166°
L(+)-Leucinol	+ 4,2°	+ 6,67°	212—213°
L(+)-2-Oxymethyl-pyrrolidin (L(+)-Prolinol)	schwach rechts	+ 21,5°	159—160°
L(+)-2-Aminobutandiol-(1,4) (L(+)-Asparaginol)	+ 0,6°	+ 10,8°	103—104°
D,L-2-Aminobutandiol-(1,4) (D,L-Asparaginol)	—	—	114—116°
2-Amino-propandiol-(1,3)	—	—	200—202°

Experimenteller Teil.

L(+)-Alaninol.

In einem mit Rührer, Rückflusskühler und Tropftrichter versehenen Dreihalskolben wurden 5 g Lithiumaluminiumhydrid in 100 cm³ Äther gelöst und dazu langsam eine Lösung von 8 g L(+)-Alaninäthylester in 75 cm³ Äther zugetropft. Nachdem man weitere 15 Minuten gerührt hatte, zersetzte man das überschüssige Lithiumaluminiumhydrid durch Zugabe von 5 cm³ Wasser, trennte die Ätherschicht ab und kochte den festen Rückstand mit 200 cm³ absolutem Alkohol aus. Hierauf wurde der ungelöste Niederschlag anorganischer Verbindungen abgenutscht, nochmals mit Alkohol heiss extrahiert und die Alkoholextrakte im Vakuum zur Trockene eingedampft. Den Rückstand nahmen wir in 50 cm³ trockenem Alkohol auf, setzten dasselbe Volumen Äther hinzu und liessen über Nacht stehen. Dabei fiel ein wesentlicher Anteil des vorher in Lösung gewesenen Lithiumhydroxyds aus. Die filtrierte Lösung wurde wieder eingedampft und das zurückgebliebene Öl der Destillation in einer Kugelhöhre unterworfen (12 mm Druck).

Bei der zweiten Rektifikation ging das L(+)-Alaninol als farbloses Öl vom Sdp.₁₂ 78—80° über. Ausbeute über 50%.



$$[\alpha]_D^{17} = \frac{+ 5,70 \times 2,518}{1 \times 0,85 \times 0,839} = + 20,1^\circ \text{ (in Alkohol).}$$

Saures Oxalat Smp. 140—141° (unkorr.). (Dargestellt in Alkohol mit geringem Oxalsäureüberschuss.)

Neutrales Oxalat¹⁾ Smp. 165—166° (unkorr.). Dargestellt in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Oxalsäure. Umkrystallisation aus Alkohol.

¹⁾ *Stoll, Peyer und Hofmann* (Helv. **26**, 929 (1943)) geben für das neutrale Oxalat den Smp. 171°, für die spez. Drehung $[\alpha]_D + 18,8^\circ$ an.

$C_8H_{20}O_6N_2$	Ber. C 39,84	H 8,37%
	Gef. „ 40,21; 39,47	„ 8,26; 7,87%

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+0,82 \times 1,833}{1 \times 1 \times 0,083} = +18,1^0 \text{ (in Wasser)}$$

L(+)-Leucinol.

Zu der Suspension von 2,8 g Lithiumaluminiumhydrid in 60 cm³ trockenem Äther wurde die Lösung von 8 g L-Leucinäthylester in 60 cm³ Äther unter mechanischem Rühren zugetropft, das Reaktionsgemisch 15 Minuten weitergerührt und nach Zugabe von 100 cm³ Äther durch tropfenweisen Zusatz von 10 cm³ Wasser unter Rühren vorsichtig zersetzt. Man dekantierte die Ätherschicht vom Niederschlag, wusch letzteren zweimal mit Äther und extrahierte ihn hierauf mit Alkohol. Die vereinigten Ätherlösungen hinterliessen nach dem Verdampfen des Lösungsmittels 4,9 g eines farblosen Öles. Zum Alkohol-extrakt fügten wir so viel Äther zu, dass das gelöst gewesene Lithiumhydroxyd vollständig ausfiel und dampften das Filtrat hierauf ein. Der Rückstand bestand aus 0,3 g farblosem Öl.

Die vereinigten, öligen Rückstände wurden im Kugelrohr destilliert. Dabei erhielt man 5 g bei 95–100° (Luftbadtemperatur) unter 10 mm Druck überdestilliertes L(+)-Leucinol als farblose Flüssigkeit. Ausbeute 85% der Theorie. Es hatte nach nochmaliger Rektifikation folgende Eigenschaften:

$C_6H_{15}ON$	Ber. C 61,54	H 12,82	N 12,0%
	Gef. „ 62,20; 61,72	„ 12,80; 12,3	„ 12,09%

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+0,38 \times 100}{9,07 \times 1} = +4,2^0 \text{ (9,07-proz. alkoholische Lösung)}$$

α ohne Lösungsmittel in 1 dm Schicht = +1,44°.

Saures Oxalat: Dargestellt in alkoholischer Lösung mit geringem Überschuss an Oxalsäure, Krystallisation aus Alkohol. Smp. 186–187° (unkorr.).

$C_6H_{15}ON, C_2H_2O_4$	Ber. C 46,37	H 8,26%
	Gef. „ 46,59	„ 8,33%

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+0,19 \times 100}{3 \times 1} = +6,34^0 \text{ (3-proz. Lösung in Wasser).}$$

Neutrales Oxalat: Dargestellt aus 0,48 g L-Leucinol in 10 cm³ Äthanol und 0,258 g krystallisierter Oxalsäure in 5 cm³ Äthanol. Umkrystallisation aus Alkohol. Die Verbindung krystallisiert in Plättchen, die bei 212–213°¹⁾ (unkorr.) schmelzen und sich in Alkohol ziemlich schwer lösen.

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+0,2 \times 100}{3 \times 1} = +6,67^0 \text{ } ^1).$$

L(+)-2-Oxymethylpyrrolidin (L(+)-Prolinol).

2,7 g L-Prolinäthylester wurden in 10 cm³ trockenem Äther gelöst und diese Lösung zu einer solchen von 2,8 g Lithiumaluminiumhydrid in 50 cm³ Äther unter mechanischem Rühren zugetropft. Man rührte 15 Minuten weiter und zersetzte das Reaktionsgemisch hierauf durch tropfenweise Zugabe von 8 cm³ Wasser unter ständigem Turbinieren. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Äther gewaschen und mit Äthanol extrahiert. Das im Alkohol gelöste Lithiumhydroxyd haben wir durch Ätherzusatz ausgefällt und abfiltriert. Die vereinigten Auszüge hinterliessen nach dem Verdampfen der Lösungsmittel ein gelbliches Öl, das im Kugelrohr unter 9 mm bei 100–105° Luftbadtemperatur überdestillierte. Ausbeute 1,4 g (73% der Theorie). Der Siedepunkt, im Claisen-Kolben

¹⁾ Nach Stoll, Peyer und Hofmann (Helv. 26, 929 (1943)) schmilzt die Verbindung bei 216° (korr.) und besitzt in Wasser die spezifische Drehung +7,2°.

bestimmt, lag bei 98°/10 mm. *N. J. Putochin*¹⁾ gibt für 2-Oxymethylpyrrolidin den Siedepunkt 148–153°/12 mm an.

$C_{15}H_{11}ON$	Ber. C 59,40	H 10,89	N 13,87%
	Gef. „ 59,40	„ 10,42	„ 13,67%

Die Verbindung dreht in Alkohol sehr schwach nach rechts. Die Drehung konnte wegen ihrer Kleinheit nicht genau bestimmt werden. $[\alpha]_D$ liegt in der Grössenordnung von +1°.

Neutrales Oxalat: Dargestellt aus 0,304 g 2-Oxymethylpyrrolidin in 3 cm³ Äthanol und 0,189 g krystallisierte Oxalsäure in 5 cm³ warmem Äthanol. Umkrystallisation aus heissem Alkohol. Das Oxalat bildet feine, verfilzte Nadeln, die bei 159–160° schmelzen, und ist hygroskopisch.

$(C_5H_{11}ON)_2, C_2H_2O_4$	Ber. C 49,30	H 8,22	N 9,59%
	Gef. „ 48,99	„ 7,94	„ 9,67%

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+0,43 \times 100}{2 \times 1} = +21,5^\circ \text{ (in 2,0-proz., wässriger Lösung).}$$

L(+)-2-Amino-butandiol-(1,4), (L(+)-Asparaginol).

10 g L-Asparaginsäureäthylester wurden in 100 cm³ trockenem Äther gelöst und unter Rühren zu einer Lösung von 7 g Lithiumaluminiumhydrid in 100 cm³ Äther zutropft. Man rührte eine Viertelstunde weiter und liess hierauf unter Rühren 15 cm³ Wasser tropfenweise zufließen. Nach Beendigung der Zersetzung wurde während 5 Minuten kräftig durchgerührt, der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat eingedampft, wobei wenig gelbes Öl zurückblieb. Den Niederschlag der Lithium- und Aluminiumhydroxyde hat man mit heissem Alkohol extrahiert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde in wenig Methanol aufgenommen, wobei ein Teil des vorher gelöst gewesenen Lithiumhydroxyds ungelöst blieb. Dieses wurde abfiltriert und das Filtrat mit einer Lösung von Oxalsäure in Methanol schwach angesäuert. Dabei fiel Lithiumoxalat aus. Nach dessen Abtrennung durch Filtration hat man die Lösung im Vakuum eingedampft. Es blieb ein röthliches Öl zurück, das man durch Zugabe eines kleinen Überschusses wässriger Bariumhydroxydlösung zerlegte. Bariumoxalat fiel aus, wurde abfiltriert und die Lösung im Vakuum eingedampft. Der ölige Rückstand wog 5 g. Wir haben ihn im Kugelrohr unter 0,03 mm destilliert. Bei 120–150° Luftbadtemperatur destillierten 3,8 g eines hellgelben Öls, bestehend aus dem rohen 2-Amino-butandiol-(1,4). Ausbeute 70% der Theorie.

Zur Reinigung haben wir die 3,8 g 2-Amino-butandiol-(1,4) in 10 cm³ absolutem Alkohol gelöst und mit der Lösung von 2,28 g krystallisierte Oxalsäure in 10 cm³ absolutem Alkohol in das Oxalat verwandelt. Das zuerst ölige Oxalat erstarrte beim Stehen zu einer farblosen Krystallmasse. Es wurde aus wenig Methanol unter Zusatz von Äthanol umkrystallisiert und schmolz dann bei 101–102°. Ausbeute 5,2 g. Wir lösten diese 5,2 g in 30 cm³ Wasser und setzten die Lösung von 5,4 g krystallisiertem Bariumhydroxyd zu. Das ausgefallene Bariumoxalat wurde abfiltriert und die Lösung im Vakuum eingedampft. Den farblosen Rückstand destillierten wir im Hochvakuum im Kugelrohr. Das L(+)-2-Aminobutandiol-(1,4) ging unter 0,02 mm bei 130–135° Luftbadtemperatur über.

$C_4H_{11}O_2N$	Ber. C 45,7	H 10,5	N 13,34%
	Gef. „ 45,85	„ 10,58	„ 13,03%

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+0,03 \times 100}{4,658 \times 1} = +0,64^\circ \text{ (4,658-proz. äthylalkoholische Lösung).}$$

Die optische Drehung dieser Verbindung liegt fast innerhalb der Fehlergrenze der Messung und hat daher nur qualitativen Charakter.

¹⁾ *N. J. Putochin*, B. 56, 2216 (1923).

Neutrales Oxalat: Dieses wurde aus 1,39 g L(+)-2-Amino-butandiol-(1,4) und 0,83 g krystallisierter Oxalsäure in Alkohol dargestellt und aus Methanol unkristallisiert. Smp. 103—104°. Die Verbindung ist hygroskopisch.

$C_8H_{22}O_4N_2$, $C_2H_2O_4$	Ber. C 39,98	H 8,06	N 9,3 %
	Gef. „ 40,00	„ 7,98	„ 9,54%

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+0,54 \times 100}{5 \times 1} = +10,8^\circ \text{ (5,0-proz. wässrige Lösung).}$$

D,L-2-Amino-butandiol-(1,4).

Diese Verbindung wurde aus racemischem Asparaginsäureäthylester in gleicher Weise hergestellt wie L(+)-2-Aminobutandiol aus L-Asparaginsäureäthylester.

Schmelzpunkt des neutralen Oxalates 114—116°. Dessen Analyse ergab:

$C_8H_{22}O_4N_2$, $C_2H_2O_4$	Ber. C 39,98	H 8,06	N 9,33%
	Gef. „ 39,90	„ 7,93	„ 9,31%

2-Amino-propandiol-(1,3) aus D,L-Serinmethylester.

Wir lösten 4 g Serinmethylester-hydrochlorid in Methanol, gaben dazu die Lösung von 0,58 g Natrium in Methanol, filtrierten das ausgefallene Kochsalz ab und verdampften das Lösungsmittel im Vakuum. Der ölige Rückstand wurde mit 400 cm³ trockenem Äther ausgezogen, wobei 2,8 g Serinester in Lösung gingen. Rückstand 0,2 g. Die Ätherlösung wurde langsam zu der Lösung von 2,7 g Lithiumaluminiumhydrid in 50 cm³ Äther unter Rühren zugetropft und das Reaktionsgemisch zwei Stunden gerührt. Hierauf fügte man unter Rühren tropfenweise 10 cm³ Wasser hinzu und trennte Niederschlag und Ätherlösung. Letztere hinterliess nach dem Vertreiben des Lösungsmittels eine sehr geringe Menge gelblichen Öls. Den Niederschlag der Metallhydroxyde haben wir dreimal mit Alkohol ausgekocht, die Filtrate im Vakuum eingedampft und den Rückstand im Kugelrohr destilliert. Unter 0,02 mm Druck destillierte zwischen 100—140° Luftbadtemperatur ca. 1 g eines Öls, das bei wiederholter Rektifikation im Kugelrohr zwischen 100—110° (Luftbadtemperatur, Druck 0,03 mm) überging. Ausbeute 0,7 g.

Zur Reinigung wurde dieses 2-Amino-propandiol-(1,3) in Methanollösung in das neutrale Oxalat übergeführt. Die Fällung des Oxalates liess sich durch Ätherzusatz vervollständigen. Hierauf wurde es aus wenig Wasser unter Zugabe von Aceton umkristallisiert. Ausbeute 0,9 g. Zersetzungspunkt 200—202°¹⁾.

$C_6H_{18}O_4N_2$, $C_2H_2O_4$	Ber. C 35,3	H 7,35	N 10,2%
	Gef. „ 35,45	„ 7,10	„ 10,2%

Aus 0,82 g dieses Oxalates wurde mittels 0,95 g krystallisierten Bariumhydroxyds das 2-Amino-propandiol-(1,3) in wässriger Lösung in Freiheit gesetzt, nach der Abtrennung des Bariumoxalates die Lösung eingedampft und der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Das Amino-propandiol ging unter 0,06 mm bei 115—120° (Luftbadtemperatur) als farbloses Öl über.

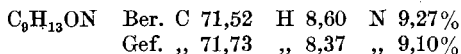
$C_3H_9O_2N$	Ber. C 39,55	H 9,90	N 15,38%
	Gef. „ 39,82	„ 9,91	„ 15,30%

L(-)-Phenylalaninol.

Zu einer Mischung von 40 cm³ trockenem Äther und 1,8 g Lithiumaluminiumhydrid, die sich in einem mit Rückflusskühler, Rührwerk und Tropftrichter versehenen Dreihalskolben befand, tropfte man die Lösung von 3,2 g L-Phenylalaninäthylester in 50 cm³ Äther langsam zu und rührte hierauf die Reaktionsmischung noch eine halbe Stunde. Dann wurden feuchter Äther und Wasser zugesetzt, die Flüssigkeit mit Natronlauge alkalisch gemacht und mehrmals ausgeäthert. Die getrockneten Ätherextrakte

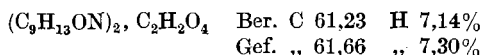
¹⁾ E. Schmidt und R. Wilkendorf geben für die Verbindung denselben Schmelzpunkt an; B. 52, 398 (1919).

hinterliessen nach dem Verdampfen des Lösungsmittels ein Öl, das nach dem Anreiben mit etwas kaltem Äther krystallisierte. Die Verbindung, das L(-)-Phenylalaninol, schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 85—86°. Ausbeute über 75% der Theorie.



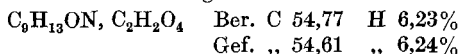
$$[\alpha]_{\text{D}}^{17} = \frac{-0,26 \times 1,679}{0,132 \times 0,79 \times 1} = -4,1^{\circ}.$$

Neutrales Oxalat: Darstellung aus L-Phenylalaninol und der berechneten Menge Oxalsäure in alkoholischer Lösung und Umkrystallisation aus heissem, mit Wasser verdünntem Alkohol. Die Verbindung löst sich in Wasser leicht, in Alkohol schwer und schmilzt bei 218°.



Die Substanz zeigt in Wasser sehr schwache Linksdrehung.

Saures Oxalat: Dieses stellte man in alkoholischer Lösung unter Verwendung eines geringen Überschusses von Oxalsäure her. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bildete die Verbindung farblose Nadeln vom Smp. 161—163°.

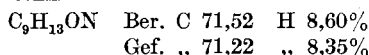


$$[\alpha]_{\text{D}}^{17} = \frac{-0,06 \times 11,311}{0,057 \times 1 \times 1} = -11,9^{\circ} \text{ (in Wasser).}$$

D, L-Phenylalaninol:

Die Darstellung dieser Verbindung aus D,L-Phenylalanin entsprach jener des L-Phenylalaninols aus L-Phenylalaninäthylester.

D,L-Phenylalaninol schmilzt bei 67—68°.



L(-)-Tyrosinol:

Die Herstellung dieser Verbindung erfolgte durch Reduktion des L-Tyrosinäthylesters mit Lithiumaluminiumhydrid in Äther-Dioxanlösung. Da die Reaktionsbedingungen zur Erzielung besserer Ausbeuten noch verbessert werden müssen, sollen genauere Angaben über die Darstellung auf später verschoben werden.

Den Schmelzpunkt des L-Tyrosinols fanden wir bei 94°, ca. 2° höher als *Enz* und *Leuenberger*¹⁾, den Schmelzpunkt des Hydrochlorids in Übereinstimmung mit jenen Autoren bei 167° (unkorr.).

Zusammenfassung.

Durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid wurde aus den entsprechenden Estern von α -Aminocarbonsäuren die folgenden Aminoalkohole dargestellt:

D,L-Phenylalaninol, L(-)-Phenylalaninol, L(-)-Tyrosinol, L(+)-Alaninol, L(+)-Leucinol, L(+)-2-Oxymethylpyrrolidin (L(+)-Prolinol), L(+)-2-Aminobutandiol-(1,4) (L(+)-Asparaginol), D,L-2-Aminobutandiol-(1,4) (D,L-Asparaginol) und 2-Amino-propandiol-(1,3).

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Helv. **29**, 1048 (1946).