

$C_8H_7O_6Br$	Ber. C 34,41	H 2,52	Br 28,64	OCH_3 22,22%
(279)	Gef. „ 34,30	„ 2,65	„ 28,71	„ 22,11%

Die Substanz zeigt rote Eisen(III)-chloridreaktion.

Methylester eines Dimethoxy-brom-muconsäure-Lactons (Formel XIII oder XIIIa).

Die Verbindung XIII bzw. XIIIa wurde, verunreinigt durch ein öliges Nebenprodukt, durch Methylierung von XII bzw. XIIa mit Diazomethan erhalten.

$C_9H_9O_6Br$	Ber. C 36,86	H 3,09	Br 27,27	OCH_3 31,76%
(293)	Gef. „ 37,35	„ 3,35	„ 27,54	„ 31,92%

Methylester eines α -Methoxy-oxy-muconsäure- γ -Lactons (XIV oder XIVa).

560 mg der Verbindung XII bzw. XIIa (0,002) Mol wurden in 170 cm³ absolutem Alkohol gelöst und mit Platin katalytisch reduziert. Nach der Aufnahme eines Mols Wasserstoff trübte sich die Lösung unter Ausscheidung eines weissen, pulverigen Niederschlags. Nach eintägigem Stehen in der Kälte wurde dieser abfiltriert und aus Methanol umkrystallisiert. Zersetzungspunkt: 245°; Ausbeute: 70 mg, 18% der Theorie. Die Verbindung zeigt rote Eisen(III)-chloridreaktion und reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung, auch in der Hitze, nur schwach.

$C_8H_8O_6$	Ber. C 48,00	H 4,03	OCH_3 31,02%
(200)	Gef. „ 47,52	„ 4,40	„ 30,81%

Zusammenfassung.

Das durch Oxydation des Tetrabrom-o-benzochinons mit Perphthalsäure entstehende Tribrom-muconsäure-Lacton wurde als das α , β , δ -Tribrom-muconsäure- γ -Lacton (Ia) erkannt. Durch hydrolytische Prozesse liessen sich in dieser Verbindung die einzelnen Bromatome sukzessive durch OH-Gruppen ersetzen. Eine Reihe krystallisierter Umsetzungsprodukte dieser Art wurden aus dem Tribrom-muconsäure- γ -Lacton dargestellt und ihre wahrscheinlichen Konstitutionsformeln erörtert.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

136. Reduktion von L-Tryptophan-methylester mit $LiAlH_4$

von P. Karrer und P. Portmann.

(16. III. 49.)

In weiterer Verfolgung der Reduktionen natürlicher α -Aminocarbonsäureester zu Aminoalkoholen durch $LiAlH_4$ ¹⁾ haben wir aus L-Tryptophan L-Tryptophanol²⁾ dargestellt.

¹⁾ P. Karrer, P. Portmann und M. Suter, *Helv.* **31**, 1617 (1948); P. Karrer und P. Portmann, *Helv.* **31**, 2088 (1948).

²⁾ Tryptophanol wird in einer Abhandlung von W. Enz und H. Leuenberger (*Helv.* **29**, 1048 (1946)) erwähnt, aber nicht beschrieben.

Die Untersuchung wurde teilweise mit Mitteln ausgeführt, welche uns aus den Arbeitsbeschäftigungskrediten des Bundes zur Verfügung gestellt worden sind, wofür wir verbindlichst danken.

Experimenteller Teil.

Eine Lösung von 2,7 g L-Tryptophan-methylester in 200 cm³ trockenem Äther wurde unter Rühren zu einer Lösung von 1,5 g LiAlH₄ in 100 cm³ Äther zugetropft. Die Mischung wurde eine Stunde gerührt und dann mit 5 cm³ Wasser vorsichtig zersetzt. Die Ätherschicht wurde abfiltriert und eingedampft. Es blieb ein hellgelber, öliges Rückstand von 1,5 g zurück. Den Hydroxydniederschlag haben wir zweimal mit Methanol extrahiert, die Filtrate im Vakuum eingedampft, den Rückstand in wenig Methanol gelöst und mit Oxalsäure angesäuert. Der Niederschlag wurde abfiltriert und die Lösung mit Äther versetzt, wobei Tryptophanol-oxalat als rotbraunes Öl ausfiel, das bald erstarrte. Durch Bariumhydroxyd wurden daraus 0,6 g Tryptophanol als gelbes Öl erhalten, das mit dem Ätherrückstand vereinigt wurde. Die Ausbeute an rohem Tryptophanol betrug 2,1 g (90% der Theorie).

Die 2,1 g Tryptophanol wurden in wenig trockenem Äthanol gelöst und mit einer Lösung von 0,68 g krystallisierte Oxalsäure in Äthanol versetzt. Das Oxalat krystallisierte rasch als weisses Krystallpulver aus. Der Niederschlag (2,43 g) wurde in wenig heissem Methanol gelöst, ein kleiner schwerlöslicher Rückstand (0,22 g) abfiltriert und die Lösung mit 4 Volumen Äthanol vermischt. Das reine Tryptophanol-oxalat krystallisierte beim Stehen im Eisschrank aus und schmolz bei 170–171° unter Zersetzung.

(C ₁₁ H ₁₄ ON ₂) ₂ , C ₂ H ₂ O ₄	Ber. C 61,25	H 6,43	N 11,91%
(470,5)	Gef. „ 61,08	„ 6,22	„ 11,98%

$$[\alpha]_{\text{D}}^{18} = \frac{-0,76 \cdot 100}{1 \times 3} = -25,34^{\circ} \text{ (3,0-proz. wässrige Lösung)}$$

Das in Methanol schwerlösliche Oxalat (0,22 g) schmolz bei 204–205° unter Zersetzung und gab Analysenwerte, die gut auf die Formel (C₁₁H₁₄ON₂)₂, C₂H₂O₄ stimmten.

(C ₁₁ H ₁₄ ON ₂) ₂ , C ₂ H ₂ O ₄	Ber. C 55,72	H 5,71	N 10,0 %
(280,28)	Gef. „ 55,68	„ 5,51	„ 10,05%

Aus dem reinen Oxalat wurde das Tryptophanol durch die berechnete Menge Bariumhydroxyd, das in Methanol gelöst war, in Freiheit gesetzt. Nach Zugabe des gleichen Volumens Äther hat man den Niederschlag abfiltriert und die Lösung im Vakuum verdampft. Das zurückbleibende Öl wurde in einem Kugelrohr unter 0,035 mm Druck destilliert. Das reine L-Tryptophanol ging bei einer Luftbadtemperatur von 155–165° als viskoses Öl über.

C ₁₁ H ₁₄ ON ₂	Ber. C 69,44	H 7,42	N 14,73%
(190,24)	Gef. „ 69,80	„ 7,59	„ 14,89%

Optische Drehung des L-Tryptophanols in Äthanol:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{17} = \frac{-0,74 \cdot 100}{1 \times 2,67} = -2,77^{\circ} \text{ (2,67-proz. Lösung in Äthanol).}$$

Zürich, Chemisches Institut der Universität.