

## ERNST BIEKERT und HANS-DIETER HENNING

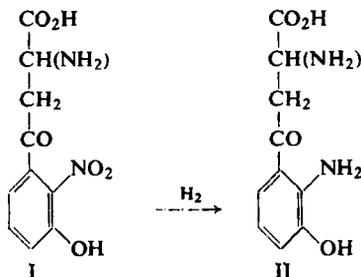
### Notiz zur Synthese des 3-Hydroxy-kynurenins

Aus dem Max-Planck-Institut für Biochemie, München

(Eingegangen am 20. Mai 1959)

Es wird eine wesentlich verbesserte Methode zur Hydrierung von 2-Nitro-3-hydroxy-benzoylalanin (I) zu 3-Hydroxy-kynurenin (II) beschrieben.

Nach einer in unserem Institut ausgearbeiteten Methode läßt sich das als Vorstufe der Ommochrome wichtige 3-Hydroxy-kynurenin (II) über 2-Nitro-3-hydroxy-benzoylacrylsäure und 2-Nitro-3-hydroxy-benzoylalanin (I) darstellen<sup>1)</sup>. Dessen Reduktion zu II mit Raney-Nickel in Wasser oder Äthanol verläuft jedoch, nach den jetzt vorliegenden Erfahrungen vieler Versuche, mit sehr wechselnden Ausbeuten zwischen 20 und 60 %.



Da wir laufend um Überlassung von 3-Hydroxy-kynurenin gebeten werden, möchten wir kurz über eine wesentliche Verbesserung der Hydrierungsbedingungen I  $\rightarrow$  II berichten. Wir führen die Hydrierung neuerdings in absol. salzsaurem Äthanol unter Verwendung eines Palladium/Tierkohle-Katalysators durch. Die mit dieser Methode erreichten Ausbeuten an völlig reinem 3-Hydroxy-kynurenin (II) liegen mit etwa 75 % wesentlich höher als die bisher erzielten und lassen sich gleichmäßig reproduzieren.

#### Arbeitsvorschrift

Etwa 50 mg Palladium/Tierkohle (1 g PdCl<sub>2</sub>, 4 g Tierkohle) werden in 5 ccm absol. Äthanol vorhydriert, dann mit der Lösung von 300 mg 2-Nitro-3-hydroxy-benzoylalanin (I) in 15 ccm absol. chlorwasserstoffhaltigem Äthanol (15 ccm Äthanol, 85 mg trockener Chlorwasserstoff) versetzt und bei 20° und Normaldruck mit Wasserstoff geschüttelt. Bei Aufnahme von etwa 95 % des berechneten Wasserstoff-Volumens kommt die Hydrierung regelmäßig zum Stillstand. Die Reaktionslösung wird filtriert, unter Eiskühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt und unter Stickstoff bei 25° i. Vak. auf etwa 1/3 eingengt. Dann wird erneut Chlorwasserstoff eingeleitet, absol. Äther zugegeben und das weiß-flockig ausfallende Hydrochlorid des 3-Hydroxy-kynurenins (II) abgesaugt. Es wird zur Entfernung von überschüss. Salzsäure über Ätzkali scharf getrocknet. Das sehr hygroskopische Hydrochlorid wird in wenig Wasser aufgenommen und die Lösung mit konz. Hydrogencarbonatlösung auf p<sub>H</sub> 6 eingestellt; es kristallisiert DL-3-Hydroxy-kynurenin (II) in goldgelben Nadeln. Nach Waschen mit wenig Eiswasser beträgt die Ausbeute an reinem II etwa 75 % d. Th.

<sup>1)</sup> A. BUTENANDT, G. HALLMANN und R. BECKMANN, Chem. Ber. 90, 1120 [1957].