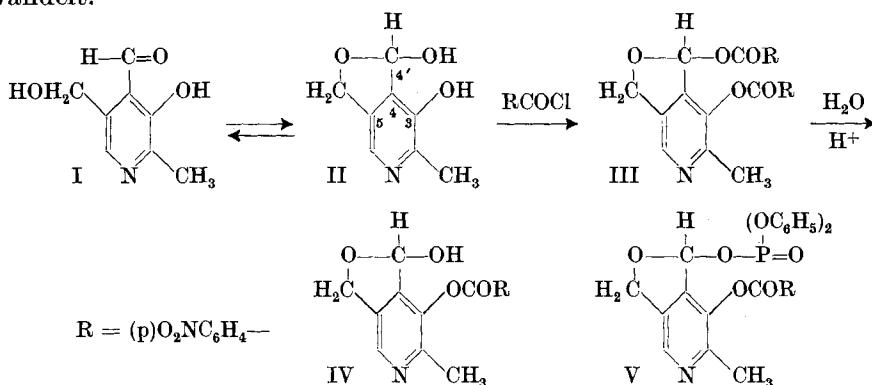


296. Über einige Derivate des Pyridoxals

von M. Viscontini, C. Ebnöther und P. Karrer.

(15. X. 51.)

Da Pyridoxal im Sinne der Formel II als Cyclohalbacetal reagieren kann, ist es möglich, aus ihm Verbindungen herzustellen, in welchen die Hydroxyle in den Stellungen 3 und 4' substituiert sind. Durch Einwirkung von p-Nitrobenzoylchlorid auf Pyridoxal in Pyridin gelang es uns, das 3,4'-Di-p-nitrobenzoyl-pyridoxal der Formel III darzustellen. Die Verbindung ist ziemlich empfindlich, indem sich die in 4'-Stellung befindliche p-Nitrobenzoyl-Gruppe schon unter milden Bedingungen verseifen lässt. Hierbei bildet sich 3-p-Nitrobenzoyl-pyridoxal (IV). Letztere Verbindung haben wir durch Behandeln mit dem Chlorid des ortho-Phosphorsäure-diphenylesters in das 3-p-Nitrobenzoyl-4'-diphenylphosphat des Pyridoxals (V) verwandelt.



Ein Ersatz des Hydroxyls 4' in der Verbindung IV durch Halogen ist uns bis jetzt nicht gelungen.

Die vorliegende Untersuchung wurde aus Mitteln der *Arbeitsbeschaffungskredite des Bundes* unterstützt, wofür wir bestens danken.

Experimenteller Teil.

3,4'-Di-p-nitrobenzoyl-pyridoxal (III). 3,5 g Pyridoxal-hydrochlorid wurden in 25 cm³ trockenem Pyridin gelöst und mit 9,7 g p-Nitrobenzoylchlorid versetzt. Die Lösung blieb 2 Std. bei Zimmertemperatur stehen, wurde hierauf 10 Min. auf dem Wasserbad erwärmt, abgekühlt, worauf man von einer 10-proz. wässerigen Lösung von Natriumcarbonat vorsichtig so viel hinzufügte, bis die nicht in Reaktion getretene p-Nitrobenzoesäure gelöst war. Dabei fiel ein Niederschlag aus, den man durch Dekantieren von der Hauptmenge der Flüssigkeit abtrennte und hierauf mehrmals mit verdünnter Sodalösung und Wasser auswusch. Der anfangs schleimige Niederschlag wurde dabei körniger und filtrierbar. Er wurde abgenutscht, getrocknet (7,2 g), in Aceton gelöst,

wobei eine geringe Menge beigemengter p-Nitrobenzoësäure ungelöst blieb, und die Acetonlösung bis zur Trübung mit Wasser versetzt. Nach einigem Stehen schieden sich aus der Lösung farblose Kristalle des 3,4'-Di-p-nitrobenzoyl-pyridoxals aus. Nach einer erneuten Kristallisation aus verdünntem Aceton schmolzen sie bei 99–102°.

$C_{22}H_{15}O_9N_3$	Ber. C 56,77	H 3,25	N 9,03%
(465,34)	Gef. , , 56,75	, , 3,54	, , 9,30%

Die Verbindung ist ziemlich zersetzblich; wenn man sie aus heißer wässriger-acetonischer Lösung umkristallisiert, tritt bereits eine teilweise Verseifung zum 3-p-Nitrobenzoyl-pyridoxal ein.

Zur Verseifung der Verbindung haben wir 150 mg in 5 cm³ n. NaOH bis zur vollständigen Lösung erwärmt. Aus dieser Lösung schieden sich nach dem Ansäuern 90 mg kristallisierte p-Nitrobenzoësäure ab (Smp. 238°), d. h. 85% der Theorie.

3-p-Nitrobenzoyl-pyridoxal. 2 g Dinitrobenzoyl-pyridoxal wurden im Minimum der notwendigen Menge wasserfreier Essigsäure gelöst; dazu gab man 20 cm³ mit Bromwasserstoff gesättigte Essigsäure und liess das Reaktionsgemisch während 1 Std., geschützt vor Feuchtigkeit, bei Zimmertemperatur stehen. Hierauf wurde es auf 0° abgekühlt und auf Eis gegossen. Dabei fiel ein Niederschlag von p-Nitrobenzoësäure aus, den man abnutsche (440 mg). Beim vorsichtigen Neutralisieren des Filtrates mit Natriumhydroxyd unter Kühlung fiel ein weiterer Niederschlag aus, der abgenutscht, mit Wasser gewaschen und getrocknet 1,05 g wog. Wir haben diese Verbindung, das 3-p-Nitrobenzoyl-pyridoxal, aus Aceton kristallisiert und sie dabei in gut ausgebildeten Kristallen vom Smp. 210–211° erhalten.

$C_{15}H_{12}O_6N_2$	Ber. C 57,0	H 3,82	N 8,86%
(316,25)	Gef. , , 57,32	, , 4,4	, , 8,82%

Bei der alkalischen Verseifung der Verbindung wurden aus 100 mg 45 mg p-Nitrobenzoësäure in kristalliner Form erhalten.

3-p-Nitrobenzoyl-pyridoxal-4'-diphenylphosphat (V). 100 mg 3-p-Nitrobenzoyl-pyridoxal wurden unter Erwärmen im Minimum der notwendigen Menge Eisessig gelöst. Nach dem Abkühlen gab man 500 mg Diphenyl-chlorphosphat und einen Tropfen Pyridin hinzu. Die Mischung erwärmt sich. Man liess sie während 15 Min. bei Zimmertemperatur stehen, setzte hierauf 3 cm³ Wasser hinzu und schüttelte sogleich mit Äther aus. In der wässrigen Phase bildeten sich feine Nadeln, die man abnutsche. Aus der ätherischen Schicht wurde nach dem Waschen mit Wasser eine weitere Fraktion derselben Substanz erhalten. Diese wog nach dem Waschen mit Wasser und Äther und nach dem Trocknen 100 mg. Ihr Smp. lag zwischen 130–140°.

Diese Verbindung, das 3-p-Nitrobenzoyl-pyridoxal-4'-diphenylphosphat, verliert leicht den Phosphorsäurerest und kann daher nur unter bestimmten Vorsichtsmaßnahmen umkristallisiert werden. Es gelang, kleine Mengen umzukristallisieren, indem man die Substanz in Äthanol löste und Wasser bis zur Trübung hinzufügte. Nach der Analyse enthielt die bei 100° im Hochvakuum getrocknete Substanz 2 Mol Kristallwasser.

$C_{27}H_{21}O_9N_2P$	2 H ₂ O	Ber. C 55,5	H 4,28	N 4,8	P 5,31%
(584,5)		Gef. , , 55,14	, , 4,36	, , 4,93	, , 5,47%

Zusammenfassung.

Aus Pyridoxal wurde durch Einwirkung von p-Nitrobenzoyl-chlorid in Pyridin 3,4'-Di-p-nitrobenzoyl-pyridoxal (III) dargestellt und aus diesem durch partielle Hydrolyse 3-p-Nitrobenzoyl-pyridoxal (IV). Aus der letzteren Verbindung liess sich durch Einwirkung des Chlorids des ortho-Phosphorsäure-diphenylesters das 3-p-Nitrobenzoyl 4'-diphenylphosphat des Pyridoxals (V) gewinnen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.