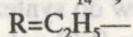
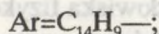
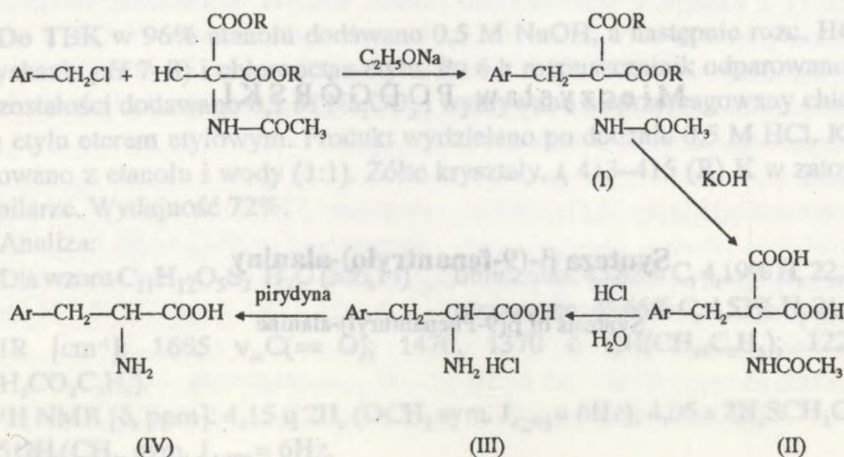


chlorowodoru wydzielono wolną β -(9-fenantrylo)-alaninę (IV) przez dodanie pirydyny.

Przebieg wykonanych doświadczeń przedstawia następujący schemat:

Schemat I



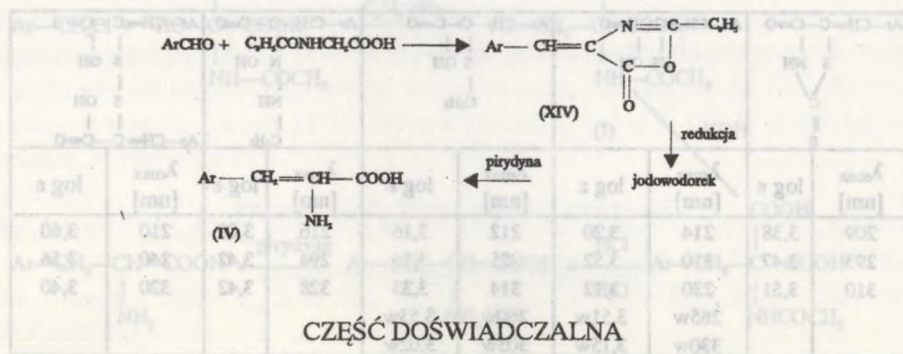
W drugiej metodzie jako produkt wyjściowy zastosowano 9-fenantryloaldehyd [9], który w reakcji z rodaniną w środowisku kwasu octowego w obecności octanu sodu przeszedł w 5-(9-fenantrylo)-rodaninę (V). Pod wpływem działania 10% wodorotlenku sodu ulega ona hydrolizie dając kwas β -(9-fenantrylo)- α -merkaptokrylowy (VIa), który może występować w roztworze w równowadze z formą tionową (VI b).

Widma absorpcji w ultrafiolecie kwasu β -(9-fenantrylo)- α -merkaptokrylowego wykazują maksima absorpcji przy 310 nm w etanolu i 330 nm w 0,5 N węglanie sodu, a więc mieszczące się w zakresie charakterystycznym dla formy tiolowej tego typu kwasów [5, 7]. Merkaptokwas reaguje z bezwodnikiem octowym (VII) oraz z halogenkami metylu (VIII), etylu (IX), benzylu (X) i chlorkiem benzoilu (XI) tworząc odpowiednie siarczki, jak również utlenia się do kwasu α, α' -ditioidi- β -(9-fenantrylo)-akrylowego [10] (XII).

Potwierdzeniem istnienia formy tionowej kwasu β -(9-fenantrylo)- α -merkaptokrylowego jest reakcja z fenylhydrazyną prowadząca do otrzymania kwasu α -fenylhydrazono- β -(9-fenantrylo)-propionowego (XIII). Fenylhydrazon zredukowany [5, 7], a następnie traktowany kwasem solnym daje β -(9-fenantrylo)-ala-

W trzeciej metodzie poddano kondensacji 9-fenantryloaldehyd [6, 9] z kwasem hipurowym. Otrzymany 9-fenantrylideno-4'-(2-fenyl-oksazon-5) (XIV) poddany redukcji za pomocą jodowodoru wobec czerwonego fosforu przechodzi w jodowodorek β -(9-fenantrylo)-alaniny.

Z wodnego roztworu jodowodoru aminokwasu, przez dodanie pirydyny, wydzielono wolną β -(9-fenantrylo)-alaninę. Przebieg wykonanych doświadczeń przedstawia następujący schemat:



Temperaturę topnienia (t_f) nie korygowano. Widma IR określono za pomocą spektrofotometru Unicam SP-200. Pomiary UV wykonano w 95% etanolu (lub 0,5 N węglanie sodu) spektrofotometrem Unicam SP-700.

1. Ester etylowy kwasu α -acetamido- α -karboetoksy- β -(9-fenantrylo)-propionowego (I)

Do roztworu etanolanu sodowego przygotowanego z 2,29 g (0,1 mola) sodu i 300 ml bezwodnego etanolu wprowadzono 21,70 g (0,1 mola) estru etylowego kwasu acetamidomalonowego. Następnie – podczas mieszania i ogrzewania do wrzenia – dodano 22,60 g (0,1 mola) 9-chlorometylofenantrenu. Mieszaninę reakcyjną utrzymywano przez 5 h w stanie łagodnego wrzenia. Wydzielony chlorek sodu odsączono, a rozpuszczalnik oddestylowano (do małej objętości). Wydzielony krystaliczny ester odsączono i wysuszono. Surowy związek (25,00 g) po krystalizacji z 96% etanolu (100 ml) ma wygląd długich sztabek o t_f 117–118°C. Wydajność 19,00 g.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{NO}_5$ (407,44)

obliczono: 70,69% C, 6,18% H, 3,43% N;

otrzymano: 70,52% C, 6,23% H, 3,50% N.

2. Kwas α -acetamido- α -karboksy- β -(9-fenantrylo)-propionowy (II)

Do gorącego roztworu 6,00 g KOH w 12 ml alkoholu metylowego i 6 ml wody dodano 6,00 g (0,015 mola) estru etylowego kwasu α -acetamido- α -karboetoksy-

β -(9-fenantrylo)-propionowego. Mieszaninę przez 2 h ogrzewano do wrzenia na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Następnie po dodaniu 95 ml wody roztwór oziębiono do temperatury 0°C i ekstrahowano (3 x 25 ml) eterem. Warstwę wodną oziębiono ponownie do temperatury 0°C i zakwaszono stężonym kwasem solnym (12 ml). Wydzielony produkt reakcji odsączono, przemyto dokładnie wodą i wysuszone. Związek przekrystalizowano z 96% etanolu (5,00 g z 60 ml). Wyd. 3,50 g. Igły o t_f 241–242°C.

Analiza:

Dla wzoru $C_{20}H_{17}NO_2$ (351,36) obliczono: 68,37% C, 4,87% H, 3,98% N;
otrzymano: 68,40% C, 4,60% H, 4,00% N.

3. 5-(9-Fenantrylo)-rodanina (V)

14,00 g (0,068 mola) 9-fenantryloaldehydu dodano w temperaturze 90°C w ciągu 5 min do roztworu 9,30 g (0,09 mola) rodaniny i 17,50 g (0,21 mola) bezwodnego octanu sodu w 60 ml kwasu octowego. Zawartość kolby przez 45 min ogrzewano do wrzenia. Następnie mieszaninę poreakcyjną wylano do 800 ml wody. Wydzielony osad odsączono, przemyto wodą i wysuszone. Związek przekrystalizowano z kwasu octowego (21 g z 1100 ml). Pomarańczowe igły o t_f 259–260°C. Wyd. 15,00 g.

Analiza:

Dla wzoru $C_{18}H_{11}NOS_2$ (321,40) obliczono: 67,26% C, 3,45% H, 4,35% N;
otrzymano: 67,20% C, 3,30% H, 4,50% N.

4. Kwas β -(9-fenantrylo)- α -merkaptokrylowy (VIa)

Do roztworu 60 ml 10% NaOH i 240 ml H_2O dodano 12,00 g (0,037 mola) 5-(9-fenantrylo)-rodaniny. Po 10 min zawartość kolby przeniesiono do 72 ml 10% NaOH i 960 ml wody w temp. 60°C. Mieszaninę reakcyjną utrzymywano przez 20 min w temperaturze 60–65°C. Po tym czasie odsączono nieprzereagowany osad, a przesącz zakwaszono 60 ml 18% kwasu solnego. Wydzielony związek odsączono i wysuszone. Surowy kwas β -(9-fenantrylo)- α -merkaptokrylowy przekrystalizowano z kwasu octowego (8,00 g z 85 ml). Ciemnobrązowe sztabki o t_f 203–205°C. Wyd. 5,00 g.

Analiza:

Dla wzoru $C_{17}H_{12}O_2S$ (280,33) obliczono: 72,11% C, 4,31% H;
otrzymano: 72,20% C, 4,40% H.

5. Kwas α -acetylotio- β -(9-fenantrylo)-akrylowy (VII)

Do roztworu 1,70 g (0,006 mola) kwasu β -(9-fenantrylo)- α -merkaptokrylowego w 60 ml 95% etanolu dodano 12 ml 20% wodorotlenku potasu i 1,90 g

(0,018 mola) bezwodnika octowego. Reagującą mieszaninę ogrzewano przez 1 h na wrzącej łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Następnie klarowny roztwór oziębiono do temperatury pokojowej, zadano 8 ml stężonego kwasu solnego i 45 ml wody. Wydzielony związek odsączono i po wysuszeniu przekrystalizowano z kwasu octowego (1,30 g z 20 ml). Żółte blaszki o t_f 206–207°C. Wyd. 1,00 g.

Analiza:

Dla wzoru $C_{19}H_{14}O_3S$ (322,37) obliczono: 70,79% C, 4,38% H;
otrzymano: 70,40% C, 4,10% H.

6. Kwas α -metylotio- β -(9-fenantrylo)-akrylowy (VIII)

Do roztworu 1,50 g (0,0054 mola) kwasu β -(9-fenantrylo)- α -merkptoakrylowego w 60 ml 95% etanolu dodano 8 ml 20% wodorotlenku potasu i 1,40 g (0,01 mola) jodku metylu. Reagującą mieszaninę ogrzewano przez 1 h na wrzącej łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Następnie klarowny roztwór oziębiono do temperatury pokojowej. Zadano 10 ml stężonego kwasu solnego i 50 ml wody. Wydzielony związek odsączono i po wysuszeniu przekrystalizowano z metanolu (1,60 g z 30 ml). Żółte blaszki o t_f 174–175°C. Wyd. 0,90 g.

Analiza:

Dla wzoru $C_{18}H_{14}O_2S$ (294,36) obliczono: 73,44% C, 4,79% H;
otrzymano: 73,56% C, 4,85% H.

7. Kwas α -etylotio- β -(9-fenantrylo)-akrylowy (IX)

1,50 g (0,0054 mola) kwasu β -(9-fenantrylo)- α -merkptoakrylowego i 1,60 g (0,01 mola) jodku etylu przeprowadzono w etylosiarczek w warunkach podanych w punkcie 6. Otrzymany związek (1,70 g) przekrystalizowano z 70% etanolu (50 ml). Żółte sztabki o t_f 171–172°C. Wyd. 1,20 g.

Analiza:

Dla wzoru $C_{19}H_{16}O_2S$ (308,38) obliczono: 74,00% C, 5,23% H;
otrzymano: 74,25% C, 5,40% H.

8. Kwas α -benzylotio- β -(9-fenantrylo)-akrylowy (X)

1,50 g (0,0054 mola) kwasu β -(9-fenantreno)- α -merkptoakrylowego i 1,30 g (0,01 mola) chlorku benzoilu przeprowadzono w benzylosiarczek w warunkach podanych w punkcie 6. Otrzymany związek (2,00 g) przekrystalizowano z benzenu (20 ml). Żółte blaszki o t_f 183–184°C. Wyd. 1,50 g.

Analiza:

Dla wzoru $C_{24}H_{18}O_2S$ (370,45) obliczono: 77,81% C, 4,90% H;
otrzymano: 77,75% C, 4,72% H.

9. Kwas α -benzoilolio- β -(9-fenantrylo)-akrylowy (XI)

1,70 g (0,006 mola) kwasu β -(9-fenantreno)- α -merkptoakrylowego i 2,50 g (0,018 mola) chlorku benzoilu przeprowadzono w benzoilosiarceczek w warunkach podanych w punkcie 5. Otrzymany związek (1,20 g) przekrystalizowano z benzenu (125 ml). Żółte blaszki o t_f 204–205°C. Wyd. 1,00 g.

Analiza:

Dla wzoru $C_{24}H_{16}O_3S$ (384,43) obliczono: 74,98% C, 4,20% H;
otrzymano: 74,80% C, 4,30% H.

10. Kwas α,α' -ditio-di- β -(9-fenantrylo)-akrylowy (XII)

Roztwór 1,20 g (0,005 mola) nadtlenku benzoilu w 30 ml bezwodnego benzenu dodano do 2,30 g (0,0082 mola) kwasu β -(9-fenantreno)- α -merkptoakrylowego w 120 ml bezwodnego benzenu. Reagującą mieszaninę pozostawiono na 72 h w ciemności, w temperaturze pokojowej. Następnie odsączono wydzielony produkt reakcji (1,60 g) i przekrystalizowano z kwasu octowego (85 ml). Żółte blaszki o t_f 297°C. Wyd. 0,90 g.

Analiza:

Dla wzoru $C_{34}H_{22}O_4S_2$ (558,68) obliczono: 73,09% C, 3,97% H;
otrzymano: 73,13% C, 3,86% H.

11. Kwas α -fenylohydrazono- β -(9-fenantrylo)-propionowy (XIII)

Do roztworu 2,30 g (0,0082 mola) kwasu β -(9-fenantrylo)- α -merkptoakrylowego w 30 ml 95% etanolu dodano 4 ml 20% wodorotlenku sodu i po ogrzaniu do wrzenia wprowadzono 1,43 g (0,01 mola) chlorowodoru fenylohydrazyny w 10 ml wody. Reagującą mieszaninę ogrzewano przez 3 h na wrzącej łaźni wodnej (pod chłodnicą zwrotną). Następnie klarowny roztwór oziębiono do temperatury pokojowej i zakwaszono 18% kwasem solnym. Wydzielony związek odsączono, przemyto dokładnie wodą i po wysuszeniu przekrystalizowano z etanolu (2,50 g z 30 ml). Żółte igły o t_f 185–186°C. Wyd. 1,50 g.

Analiza:

Dla wzoru $C_{23}H_{18}N_2O_2$ (354,39) obliczono: 77,95% C, 5,12% H, 7,90% N;
otrzymano: 77,80% C, 5,01% H, 7,82% N.

12. 9-Fenantrylideno-4'-(2-fenylo-oksazon-5) (XIV)

5,00 g (0,024 mola) 9-fenantryloaldehydu, 4,30 g (0,024 mola) kwasu hipurowego i 2,00 g bezwodnego octanu sodu w 30 ml bezwodnika octowego ogrzewano przez 2 h do wrzenia (pod chłodnicą zwrotną). Po ochłodzeniu wydzielony

produkt reakcji odsączone, wysuszone i przekrystalizowano z benzenu (5,00 g z 50 ml). Żółte igły o t_f 217–218°C. Wyd. 4,00 g.

Analiza:

Dla wzoru $C_{24}H_{16}NO_2$ (350,38) obliczono: 82,26% C, 4,60% H, 4,00% N;
otrzymano: 82,40% C, 4,70% H, 4,21% N.

13. Chlorowodorek β -(9-fenantrylo)-alaniny (III)

A. 1,50 g (0,0043 mola) kwasu α -acetamido- α -karboksy- β -(9-fenantrylo)-propionowego zawieszono w 50 ml stężonego kwasu solnego i ogrzewano przez 5 h do wrzenia (pod chłodnicą zwrotną). Po ochłodzeniu zawartości kolby do temperatury pokojowej wydzielony produkt reakcji odsączone i przekrystalizowano z wody (1,00 g ze 100 ml). Igły o t_f 252–253°C. Wyd. 0,80 g.

B. Do roztworu 1,00 g (0,0028 mola) kwasu α -fenylohydrazono- β -(9-fenantrylo)-propionowego w 40 ml 75% kwasu octowego dodano 1,50 g pyłu cynkowego i ogrzewano przez 10 h do wrzenia (pod chłodnicą zwrotną). Klarowny roztwór po odsączeniu zanieczyszczeń wysycono siarkowodorem. Wydzielony siarczek cynku odsączone, a przesącz odparowano do sucha z łaźni wodnej pod zmniejszonym ciśnieniem. Suchą pozostałość zadano 60 ml stężonego kwasu solnego. Wydzielony chlorowodorek odsączone i przekrystalizowano z wody (0,60 g z 60 ml). Igły o t_f 251–253°C. Wyd. 0,50 g. Związek okazał się identyczny z chlorowodorkiem otrzymanym metodą A. Mieszanina chlorowodorków otrzymanych metodą A i B nie wykazuje depresji temperatury topnienia.

IR (KBr), $[cm^{-1}]$ 3400–2900 (νOH i $\dot{N}H_3$), 1590 ($\delta_{asym} \dot{N}H_3$), 1497 ($\delta_{sym} \dot{N}H_3$), 1736 ($\nu C=O$ karboksy).

Analiza:

Dla wzoru $C_{17}H_{16}ClNO_2$ (301,76) obliczono: 67,66% C, 5,34% H, 4,64% N;
otrzymano: 67,48% C, 5,20% H, 4,50% N.

14. β -(9-Fenantrylo)-alanina (IV)

A. 2,00 g (0,0066 mola) chlorowodorku β -(9-fenantrylo)-alaniny rozpuszczono w 200 ml gorącej wody i zadano 5 ml pirydyny. Niezwłocznie wydzielił się drobnokrystaliczny osad wolnego aminokwasu. Związek odsączone, przemyto wodą, a następnie etanolem. Igły o t_f 254–255°C. Wyd. 1,30 g.

B. 1,50 g (0,0043 mola) 9-fenantrylideno-4'-(2-fenylo-oksazolonu-5), 15 ml bezwodnika octowego, 15 ml jodowodoru ($d=1,7$) i 0,50 g czerwonego fosforu ogrzewano przez 6 h do wrzenia (pod chłodnicą zwrotną). Po ochłodzeniu zawartości kolby fosfor odsączone, a przesącz zatężono do sucha na łaźni wodnej pod zmniejszonym ciśnieniem. Suchą pozostałość rozpuszczono w 150 ml wody i ekstrahowano (3x25 ml) eterem. Następnie warstwę wodną zadano 5 ml pirydyny.

Niezwłocznie wydzielił się drobnokrystaliczny osad wolnego aminokwasu. Związek odsączono, przemyto wodą, a następnie etanolem. Igły o t_f 254–255°C. Związek okazał się identyczny z aminokwasem otrzymanym metodą A. Mieszanina aminokwasów otrzymanych metodą A i B nie wykazuje depresji temperatury topnienia.

IR (KBr), [cm⁻¹] 3075–2570($\dot{N}H_3$, $\dot{C}H$), 2100($\delta_{asym}\dot{N}H_3$), 1603($\nu C=O$), 1530($\delta_{asym}\dot{N}H_3$), 1497($\delta_{sym}\dot{N}H_3$).

Analiza:

Dla wzoru C₁₇H₁₅NO₂ (265,29) obliczono: 76,96% C, 5,70% H, 5,28% N;
otrzymano: 76,80% C, 5,45% H, 5,10% N.

LITERATURA

- [1] Schreiber W., Lautsch W.: *Z. Physiol. Chem.*, **340**, 95 (1965).
- [2] Schlögl K., Fabitschonotz H.: *Monatsh.*, **86**, 233 (1955).
- [3] Morrison D. C.: *J. Org. Chem.*, **23**, 33 (1958).
- [4] Hamner C. L., Rebstock T. L.: *Science*, **119**, 217 (1954).
- [5] Podkościelny W., Podgórski M., Smulkowska E.: *Polish J. Chem.*, **52**, 245 (1978).
- [6] Podgórski M., Podkościelny W., Smulkowska E.: *Ann. UMCS, Sec. AA*, XXXVII, 5 (1983).
- [7] Podkościelny W., Kowalewska W.: *Ann. UMCS, Sec. AA*, XXIX/XXX, 289 (1974/1975).
- [8] Bodger G. M., Carruthers W., Cook J. W., Schoental R.: *J. Chem. Soc.*, 171 (1949).
- [9] *Org. Synth.*, **28**, 93 (1948).
- [10] Compaigne E., Cline E.: *J. Org. Chem.*, **21**, 32 (1956).

SUMMARY

In the paper three methods of synthesis of β -(9-phenanthryl)-alanine (IV) have been described and its fundamental physicochemical properties have been determined. The first method consists of the condensation of 9-chloromethylphenanthrene [8] with ethyl ester acetamidomalonic acid in the presence of sodium ethanolate. The obtained ethyl diester of α -acetamido- α -carboetoxy- α -(9-phenanthryl)-propionic acid (I) treated with water-alcohol solution of potassium hydroxide undergoes yielding α -acetamido- α -carboxy- β -(9-phenanthryl)-propionic acid (II) which on heating with concentrated hydrochloric acid yields hydrochloride (III) of β -(9-phenanthryl)-alanine. β -(9-phenanthryl)-alanine (IV) was isolated from an aqueous hydrochloride solution by adding pyridine.

In the second method 9-phenanthrylaldehyde [9] has been used which in reaction with rhodanine in the acetic acid medium in the presence of sodium acetate gave 5-(9-phenanthryl)-rhodanine (V). After being hydrolyzed with 10% sodium hydroxide phenanthryl-rhodanine changed into β -(9-phenanthryl)- α -mercaptoacrylic acid *Via) which may occur in the solution in equilibrium with the

thione form (VIb). UV spectra of β -(9-phenanthryl)- α -mercaptoacrylic acid showed absorption maxima 310 nm in ethanol and 330 nm in 0.5 N sodium carbonate which falls within the absorption maximum of one thiol form characteristic of this type of acid [5, 7]. This was the reason why mercaptoacid reacted easily with acetic anhydride (VII) as well as methyl (VIII), ethyl (IX), benzyl (X) halides and benzoic chloride (XI) and also easily oxidized to α -dithio-di- β -(9-phenanthryl)-acrylic acid [10] (XII). The existence of the thione form of β -(9-phenanthryl)- α -mercaptoacrylic acid was confirmed by the reaction with phenylhydrazine from which α -phenylhydrazine- β -(9-phenanthryl)- α -mercaptoacrylic acid was confirmed by the reaction with phenylhydrazine from which α -phenylhydrazine- α -(9-phenanthryl)-propionic acid (XIII) was obtained. Phenylhydrazone was reduced and then treated with hydrochloric acid to give α -(9-phenanthryl)-alanine (IV) which was separated in the form of hydrochloride (III). In the Table, UV absorption maxima and log of molar extinction coefficient of some compound obtained have been presented.

The third method consists of the condensation of 9-phenanthryl-aldehyde [9] with hipuric acid. The resulting 9-phenanthrylidene-4'-(2-phenyloxazolone-5) (XIV) was reduced with hydrogen iodide in the presence of red phosphorous afforded hydroiodide of β -(9-phenanthryl)-alanine. The water solution of hydroiodide of amino acid treated with pyridine resulted in free β -(9-phenanthryl)-alanine.

SUMMARY