

# Zur Darstellung von DL- $\beta$ -[Anthracenyl-(9)]- $\alpha$ -alanin-hydrochlorid<sup>1</sup>

Von

Wolfgang Schreiber und Willy Lautsch †

Aus dem Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin

(Der Schriftleitung zugegangen am 6. Februar 1965)

Im Laufe einiger Untersuchungen an Peptiden und Cyclopeptiden, die un- natürliche Aminosäuren als Bausteine enthalten<sup>2</sup>, haben wir die zum  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -alanin analoge Aminosäure  $\beta$ -[Anthracenyl-(9)]- $\alpha$ -alanin hergestellt. Als Dar- stellungsmethode wurde die auch bei der Synthese einiger Naphthyl-, Acenaphthyl- und Fluorenyl-alanine benutzte Umsetzung von Natrium-acetaminomalonester mit einer Halogenverbindung, hier 9-Chlormethyl-anthracen, gewählt<sup>3</sup>. Bei der Ausführung dieser Umsetzung in Methanol wurde als Nebenreaktion eine erhebliche Solvolyse des 9-Chlormethyl-anthracens beobachtet.

Die nach der Hydrolyse des erhaltenen Anthracenyl-(9)-methyl-acetamino- malonesters als Hydrochlorid anfallende Aminosäure verhält sich papierchromato- graphisch wie  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -alanin, in Wasser und verd. Salzsäure ist sie schwerer löslich als dieses. Ihr UV-Absorptionsspektrum läßt sich fast mit dem des 9-Methyl- anthracens<sup>4</sup> zur Deckung bringen, ihr Fluoreszenzspektrum in alkohol. Lösung (Banden bei 25000, 23750 und 22470  $\text{cm}^{-1}$ ) entspricht einem leicht verschobenen Fluoreszenzspektrum des Anthracens.

## Beschreibung der Versuche

Anthracenyl-(9)-methyl-acetaminomalonsäure-dimethylester: 9,45 g Acetaminomalonsäure-dimethylester<sup>5</sup> wurden in 75 ml absol. Me- thanol gelöst, mit einer Lösung von 1,15 g Natrium in 75 ml absol. Methanol ver- setzt und die Mischung kurz zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde eine Lösung von 11,3 g 9-Chlormethyl-anthracen<sup>6</sup> in 150 ml absol. Dioxan hinzu- gefügt und 15 Stdn. unter Rühren gekocht. Dann wurde das ausgeschiedene Koch- salz abfiltriert, das Filtrat zur Trockne eingeengt, der Rückstand in 50 ml heißem Benzol aufgenommen und die Lösung mit 250 ml Petroläther verdünnt. Der an- fallende Niederschlag wurde aus wenig Benzol oder Methanol umkristallisiert. Ausb. 4 g (26% d. Th.). Schmp. 201—203°\*.

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{NO}_5$  (379,4) Ber. C 69,65 H 5,58 N 3,69  
Gef. C 69,5 H 5,6 N 3,6

Anthracenyl-(9)-dimethyläther: Beim Einengen der Mutterlauge der vorstehenden Verbindung und Chromatographieren des in Benzol gelösten Rück-

\* In späteren Versuchen wurde ein Schmp. von 207,5—208,5° gefunden.

<sup>1</sup> Aus der Dissertat. W. Schreiber, Freie Universität, Berlin 1964.

<sup>2</sup> G. Schreiber, W. Schreiber u. W. Lautsch, Chem. Ber., im Druck.

<sup>3</sup> Vgl. J. P. Greenstein u. M. Winitz, Chemistry of the Amino Acids, Bd. II, S. 709ff., J. Wiley & Sons, New York-London 1961.

<sup>4</sup> B. P. Phillips u. J. Cason, J. Amer. chem. Soc. **74**, 2934 [1952].

<sup>5</sup> H. Hellmann u. T. Lingens, diese Z. **297**, 283 [1954].

<sup>6</sup> W. T. Hunter, J. S. Buck, F. W. Gubitz u. Ch. H. Bolen, J. org. Chemistry **21**, 1912 [1956].

standes an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral, Aktivität 1) wurden 5 g einer gelben, aus Methanol/Wasser in Nadeln kristallisierenden Substanz gewonnen, die auf Grund ihrer Analysendaten, ihres IR-Spektrums und ihres Mischschmelzpunktes mit der aus 9-Chlormethyl-anthracen<sup>6</sup> und Natriummethylat erhaltenen Verbindung als Anthracenyl-(9)-dimethyläther identifiziert wurde. Schmp. 89,5—90,5°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}$  (222,3) Ber. C 86,47 H 6,35  $\text{OCH}_3$  13,96  
Gef. C 85,6 H 6,3  $\text{OCH}_3$  13,9

DL- $\beta$ -[Anthracenyl-(9)]- $\alpha$ -alanin-hydrochlorid: 1 g Anthracenyl-(9)-methyl-acetaminomalonsäure-dimethylester wurde in 10 ml konz. Salzsäure und 10 ml Eisessig 6 Stdn. zum Sieden erhitzt. Die Lösung wurde eingeeengt und nach jeweiligem Zusatz von Wasser zweimal im Vak. zur Trockne eingedampft. Durch Umfällen aus Methanol-Äther resultierten grünlich-gelbe Nadeln, die sich ab etwa 230° zersetzten. Ausb. 0,36 g (45% d. Th.).  $R_F = 0,54$  (n-Butanol/Wasser/Eisessig 4:1:1).

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}_2 \cdot \text{HCl}$  (301,8) Ber. N 4,64 Cl 11,75  
Gef. N 4,6 Cl 11,7

### Zusammenfassung

Die Darstellung von DL- $\beta$ -[Anthracenyl-(9)]- $\alpha$ -alanin-hydrochlorid aus 9-Chlormethyl-anthracen und Acetaminomalonsäure-dimethylester wird beschrieben.

### Summary

DL- $\beta$ -[9-Anthracenyl]- $\alpha$ -alanine hydrochloride was synthesised from 9-Chloromethyl-anthracen and acetaminomalonic acid dimethylester.

*Dr. W. Schreiber, 1 Berlin 33, Arnimallee 34.*