

# **Beitrag zum Abbau der Erythrophleum-alkaloide**

**(Herstellung einiger Phenanthren-derivate)**

## **Synthesen einiger Succinyl-amino-säuren**

---

Von der  
Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich  
zur Erlangung der  
Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

genehmigte

**Promotionsarbeit**

vorgelegt von

**Kazimierz Berse**  
Dipl. Ingenieur-Chemiker  
aus Warszawa (Polen)

Referent: Herr Prof. Dr. Pl. A. Plattner

Korreferent: Herr Prof. Dr. L. Ruzicka

## Zusammenfassung

1. 2-Isopropyl-phenanthren (XII), 1-Methyl-2-isopropyl-phenanthren (XIV), 1-Isopropyl-2-methyl-phenanthren (XIX), 1,9-Dimethyl-2-isopropyl-phenanthren (XXXIV) und 1,7,8-Trimethyl-2-isopropyl-phenanthren (XXV) wurden synthetisiert, ihre physikalischen Daten, wie auch diejenigen ihrer Trinitrobenzolate bestimmt.
2. Der direkte Vergleich zwischen dem 1,7,8-Trimethyl-2-isopropyl-phenanthren (XXV) und dem 1,7,8-Trimethyl-x-isopropyl-phenanthren aus Cassansäure-methylester, ergab die Verschiedenheit beider Körper. Dies hat zur Folge, daß die Formulierung der Cassansäure mit der Carboxylgruppe am Kohlenstoffatom 2 des Phenanthrengerüstes fallen gelassen werden muß.
3. Die präparative Brauchbarkeit der Grignard'schen Methode zur gleichzeitigen Einführung der Methylgruppe in die Stellung 1 und der Isopropylgruppe in die Stellung 2 der Phenanthrene, wurde am Beispiel des 1-Oxo-9-methyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure-esters ( $\beta$ -Ketoester) (XXXI) untersucht. Es wurde festgestellt, daß die Methode präparativ nicht günstig ist, da sich die Ketogruppe durch Enolisierung dem Umsatz entzieht, wodurch die Ausbeute an gewünschten alkylierten Verbindungen nur mäßig ausfällt.

dukte auch sehr gut isolieren. Wir erhielten dabei das  $\beta$ -Carboxypropionyl-glycin (V), bzw. das  $\beta$ -Carboxypropionyl-d- $\alpha$ -alanin (VII), die sich mit Alkalien scharf titrieren ließen (Phenolphthalein).

Analoge Versuche, die wir mit dem l-Leucin-Derivat ausführten, blieben hingegen erfolglos, d. h. die erwartete Säure (IX) konnte nicht isoliert werden.

Bei der milden sauren Hydrolyse geht der Succinyl-glycinmethylester (IVb), unter Spaltung der Esterbindung in Succinyl-glycin (IV) über.

In analoger Weise gelang die Herstellung der freien Succinyl-aminosäuren bei den entsprechenden Alanin- und Leucin-Derivaten.

Allerdings findet beim Succinyl-d,l-leucin-methylester (VIIIa) schon unter den angewandten milden Bedingungen eine weitgehende Spaltung der Peptid-Bindung statt, weshalb hier die Ausbeuten an Succinyl-leucin recht gering waren.

Eine energischere saure oder alkalische Behandlung führt zur vollständigen Hydrolyse. Man erhält als Endprodukt Bernsteinsäure und Aminosäure.

### Zusammenfassung

1. Eine Reihe homologer Succinyl-aminosäuren wurde synthetisch hergestellt, die Verbindungen in racemischen, wie auch optisch aktiven Formen und als ihre Ester erhalten und ihre physikalischen Daten festgestellt.
2. Es wurde festgestellt, daß die Succinyl-aminosäuren und ihre Ester gegenüber Säuren und Alkalien empfindlich sind, wobei bei milden Bedingungen, durch Säuren nur Ester-, durch Alkalien Ester- und eine von zwei Peptidbindungen gespalten werden. Die Hydrolyse mit starken Säuren und Alkalien führt dagegen zur Bernsteinsäure und entsprechenden Aminosäuren.
3. Der Vergleich von Schmelzpunkten und Drehungen der natürlichen Substanz von C. R. Cramer (27) mit dem von uns synthetisierten Succinyl-l-leucin-methylester (VIIIa) ergab die Identität der beiden Verbindungen.