

Instytut Chemii UMCS
Zakład Syntezy Organicznej
Kierownik: doc. dr Wawrzyniec Podkościelny

Wawrzyniec PODKOŚCIELNY,
Wanda KOWALEWSKA

O syntezie β -(4-dwufenylo)-alaniny

О синтезе β -(4-дифенил)-аланин

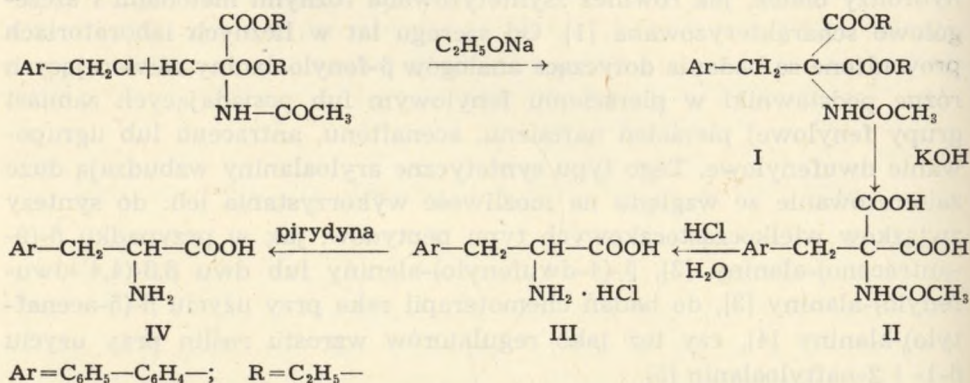
About the Synthesis of β -(4-Diphenyl)-Alanine

Fenylalanina, jeden z podstawowych aminokwasów występujących w organizmach żywych, została już dość dawno wyodrębniona na drodze hydrolizy białek, jak również zsyntetyzowana różnymi metodami i szczegółowo scharakteryzowana [1]. Od szeregu lat w licznych laboratoriach prowadzone są badania dotyczące analogów β -fenylalaniny zawierających różne podstawniki w pierścieniu fenylowym lub posiadających zamiast grupy fenylowej pierścień naftalenu, acenaftenu, antracenu lub ugrupowanie dwufenyłowe. Tego typu syntetyczne aryloalaniny wzbudzają duże zainteresowanie ze względu na możliwość wykorzystania ich: do syntezy związków wielkocząsteczkowych typu peptydów, jak w przypadku β -(9-antraceno)-alaniny [2], β -(4-dwufenylo)-alaniny lub dwu β , β -(4,4'-dwufenylo)-alaniny [3], do badań chemoterapii raka przy użyciu β -(5-acenafitylo)-alaniny [4], czy też jako regulatorów wzrostu roślin przy użyciu β -1- i 2-naftyloalanin [5].

Przedmiotem naszej pracy było opracowanie dogodnej syntezy β -(4-dwufenylo)-alaniny w celu wykorzystania jej do badań nad fizjologiczną aktywnością. V. Braun i Nelles [6] otrzymali po raz pierwszy przedmiotowy aminokwas metodą Fischera [7] bez podania wydajności produktu reakcji. W metodzie tej wykorzystano kwas dwufenylometylobromomalonowy, otrzymany uprzednio z estru etylowego kwasu malonowego przez kondensację z chlorometylodwufenylem, hydrolizę produktu kondensacji i bromowanie. Kwas dwufenylometylobromomalonowy poddany

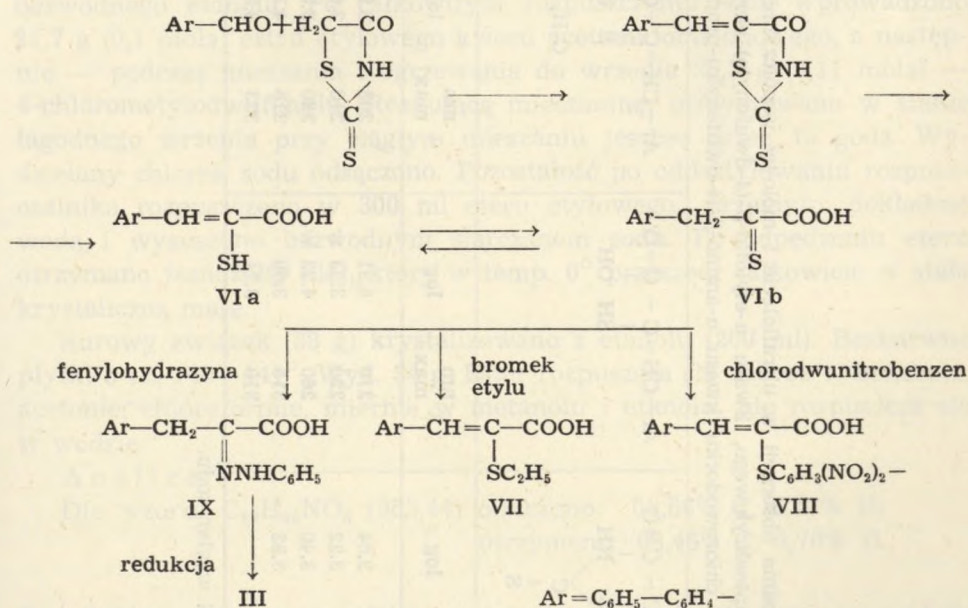
dekarboksylacji przechodzi w kwas α -bromo- β -dwufenylo-propionowy, a ten z kolei przez działanie amoniakiem w kwas β -dwufenylo- α -aminopropionowy. W ponad 50 lat później syntezy β -(4-dwufenylo)-alaniny dokonał Schlögl i Fabitschowitz [3] przez kondensację 4-bromometyldwufenylu z solą sodową estru etylowego kwasu formamidomalonowego. Otrzymany w wyniku reakcji ester etylowy kwasu 4-dwufenylometylo-formamidomalonowego, poddany hydrolizie stęż. kwasem solnym, dawał odpowiedni chlorowodorek, który dość łatwo i z dobrą wydajnością przechodził w β -(4-dwufenylo)-alaninę o t.t. 247—251°.

W pracy opisano syntezę β -(4-dwufenylo)-alaniny (IV) przeprowadzoną dwoma metodami. W pierwszej stosując metodę Albertsona [8] poddano kondensacji 4-chlorometyldwufenyl [9] z estrem etylowym kwasu acetamidomalonowego wobec alkoholanu sodu, otrzymując z dobrą wydajnością dwueter kwasu α -acetamido- α -karboksy- β -(4-dwufenylo)-propionowego (I). Dwueter poddany działaniu wodno-alkoholowego wodorotlenku potasu ulega hydrolizie, dając kwas α -acetamido- α -karboksy- β -(4-dwufenylo)-propionowy (II), który poddany działaniu stęż. kwasu solnego w temp. 150—160° ulega dekarboksylacji i odacetylowaniu, przechodząc w chlorowodorek kwasu α -amino- β -(4-dwufenylo)-propionowego (III). Z wodnego roztworu chlorowodoru wydzielono kwas α -amino- β -(4-dwufenylo)-propionowy [β -(4-dwufenylo)-alaninę] (IV) przez dodanie pirydyny.



W drugiej metodzie jako produkt wyjściowy zastosowano 4-dwufenyloaldehyd [9], który sposobem Juliana i Sturgisa [10] przez działanie rodaniną w środowisku kwasu octowego wobec octanu sodu przeprowadzono w 5-(4-dwufenylo)-rodaninę (V). Dwufenylrodanina pod wpływem działania 10-procentowego wodorotlenku sodu ulegała hydrolizie, dając kwas β -4-dwufenylo- α -merkptoakrylowy (VIa), który może występować w roztworze w równowadze z formą tionową (VIb). W r. 1956 Campaigne i Cline [11] na podstawie przeprowadzonej szczegółowej ana-

lizy widm w ultrafiolecie szeregu produktów zmydlenia 5-(arylometylo)-
-rodanin stwierdzili, że są to kwasy występujące głównie w formie tiolo-
wej, a więc α -merkaptokakrylowe posiadające charakterystyczne dla nich
pasmo absorpcji w przedziale 310—340 nm. Zdaniem autorów, reakcja
kwasu z fenylotydrazyną jest możliwa nawet w przypadku braku jego
formy tionowej. Badania widma absorpcji w ultrafiolecie otrzymanego
przez nas kwasu β -4-dwufenylo- α -merkaptokakrylowego i jego siarczku
etylowego wykazały, że posiadają charakterystyczne maksimum absorpcji
przy 315 nm w etanolu i 310 nm w 0,5N węglanie sodu dla kwasu oraz
odpowiednio 323 nm i 315 nm dla siarczku. Wielkości te mieszczą się w
przedziale absorpcji charakterystycznej dla kwasów α -merkaptokakrylo-
wych (310—340 nm). Merkaptokwas z bromkiem etylu i 2,4-dwunitrochlo-
robenzenem daje odpowiednie siarczki (VII i VIII), zaś w reakcji z fenyl-
otydrazyną prowadzi do otrzymania fenylotydrazonu (IX). Kwas α -fenyl-
otydrazono- β -(4-dwufenylo)-propionowy zredukowano w myśl wskazówek
Gaudry i McIvor [12] pyłem cynkowym w 75% kwasie octowym
do β -(4-dwufenylo)-alaniny, którą wyodrębniono z mieszaniny poreakcyj-
nej w postaci chlorowodoru. Związek ten jest identyczny z chlorowodo-
rem otrzymanym metodą pierwszą i nie daje depresji t.t.



Wstępne badania, przeprowadzone w Zakładzie Fizjologii Roślin Instytutu Przyrodniczych Podstaw Produkcji Roślinnej Wydziału Ogrodniczego Akad. Roln. w Lublinie pod kierunkiem doc. E. Gawrońskiego, wyka-

Tab. 1. Maksima absorpcji w ultrafiolecie i molowy współczynnik ekstynkcji 5-(4-dwufenylo)-rodaniny, kwasu β -4-dwufenylo- α -merkaptokrylowego, kwasu α -etylotio- β -(4-dwufenylo)-akrylowego, kwasu α -fenylohydrazono- β -(4-dwufenylo)-propionowego i chlorowodoru kwasu α -amino- β -(4-dwufenylo)-propionowego w 95% etanolu (albo w 0,5N węglanie sodu)

$\text{Ar}-\text{CH}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ $\begin{array}{c} \\ \text{S} \\ \\ \text{C}=\text{S} \end{array}$		$\text{Ar}-\text{CH}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ $\begin{array}{c} \\ \text{SH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$		$\text{Ar}-\text{CH}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ $\begin{array}{c} \\ \text{S} \\ \\ \text{OH} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$		$\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}=\text{O}$ $\begin{array}{c} \\ \text{N} \\ \\ \text{OH} \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$		$\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH}$ $\begin{array}{c} \\ \text{NH}_2 \cdot \text{HCl} \end{array}$	
nm λ max	log ϵ	nm λ max	log ϵ	nm λ max	log ϵ	nm λ max	log ϵ	nm λ max	log ϵ
205	3.64	210	4.31	208	3.92	207	4.51	210	4.23
243	3.22	220	3.83 w	210	3.67 w	260	4.23	255	4.06
290	3.40	260	4.23 w	230	3.85 w	320	4.14		
400	3.82	315	3.69	315	4.16 w				
		310	3.74	323	3.89				

w = 0,5 N węglan sodu.

zały, że chlorowodorek i wolny aminokwas posiadają wysoką aktywność fizjologiczną. Przejawem tej aktywności jest stymulowanie wzrostu korzeni sałaty Grand Rapids i ogórka odmiany Munastyrski w ciemności i na świetle.

W tab. 1 przedstawiono maksimum absorpcji w ultrafiolecie i molowy współczynnik ekstynkcji niektórych otrzymanych połączeń.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Pomiary UV wykonano w 95% etanolu (lub w 0,5N węglanie sodu) na spektrofotometrze Unicam SP-700. Widma IR określono za pomocą spektrofotometru Unicam SP-200.

1. Ester etylowy kwasu α -acetamido- α -karboetoksy- - β -(4-dwufenylo)-propionowego (I)

W kolbie trójszyjnej o pojemności 100 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną z rurką z chlorkiem wapnia, wkraplacz i mieszadło mechaniczne, przyrządzono roztwór alkoholu etylu z 2,3 g (0,1 mola) sodu i 300 ml bezwodnego etanolu. Po całkowitym rozpuszczeniu sodu wprowadzono 21,7 g (0,1 mola) estru etylowego kwasu acetamidomalonowego, a następnie — podczas mieszania i ogrzewania do wrzenia 22,3 g (0,11 mola) — 4-chlorometylodwufenyłu. Reagującą mieszaninę utrzymywano w stanie łagodnego wrzenia przy ciągłym mieszaniu jeszcze przez 15 godz. Wydzielony chlorek sodu odsączono. Pozostałość po oddestylowaniu rozpuszczalnika rozpuszczono w 300 ml eteru etylowego, przemyto dokładnie wodą i wysuszono bezwodnym siarczanem sodu. Po odpędzeniu eteru otrzymano jasnożółty olej, który w temp. 0° przeszedł całkowicie w stałą krystaliczną masę.

Surowy związek (38 g) krystalizowano z etanolu (200 ml). Bezbarwne płytki o t.t. 140—141°. Wyd. 34 g. Ester rozpuszcza się dobrze w benzenie, acetonie, chloroformie, miernie w metanolu i etanolu, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{22}H_{25}NO_5$ (383,44) obliczono: 68,66% C, 6,57% H;
otrzymano: 68,45% C, 6,70% H.

2. Kwas α -acetamido- α -karboksy- β -(4-dwufenylo)- -propionowy (II)

Gotący roztwór 25 g wodorotlenku potasu w 50 ml alkoholu metylowego i 25 ml wody zadano 25 g estru kwasu α -acetamido- α -karboetoksy-

β -(4-dwufenylo)-propionowego. Mieszaninę ogrzewano do wrzenia 2 godz. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Następnie dodano 150 ml wody, oziębiono do temp. 0° i ekstrahowano (3×75 ml) eterem. Warstwę wodną ponownie oziębiono do temp. 0° i zakwaszono stęż. kwasem solnym (35 ml). Wydzielony bezbarwny osad odsączono, przemyto starannie wodą i wysuszono. Związek (18 g) krystalizowano z etanolu (120 ml) i wody (60 ml). Bezbarwne płytki o t.t. $161-162^{\circ}$. Wyd. 15 g. Acetamidokwas dobrze rozpuszcza się w metanolu i etanolu, trudno w eterze etylowym i benzenie.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{18}H_{17}NO_5$ (327,34) obliczono: 66,05% C, 5,20% H;
otrzymano: 65,94% C, 5,24% H.

3. 5-(4-dwufenylo)-rodanina (V)

8 g (0,06 mola) rodaniny, 15 g (0,18 mola) bezwodnego octanu sodu i 40 ml lod. kwasu octowego ogrzewano do temp. 90° , a następnie podczas wstrząsania wprowadzano porcjami w ciągu 5 min. 12 g (0,066 mola) 4-dwufenyloaldehydu. Celem zakończenia reakcji mieszaninę ogrzewano do wrzenia przez 10 min. i na koniec przelano porcjami do 2 l zimnej wody. Wydzielony czerwony osad odsączono, przemyto starannie wodą i wysuszono. Związek (16 g) krystalizowano z dioksanu (100 ml) i etanolu (100 ml). Pomarańczowe igły o t.t. $239-240^{\circ}$. Wyd. 12 g. Dwufenylorodanina miernie rozpuszcza się w dioksanie, trudno w metanolu, etanolu, lod. kwasie octowym i benzenie, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{16}H_{11}NOS_2$ (297,39) obliczono: 4,71% N;
otrzymano: 4,61% N.

4. Kwas β -(4-dwufenylo)- α -merkaptokrylowy (VIa)

16 g dwufenylorodaniny zawieszono w 300 ml wody zalkalizowanej 26 ml 10% wodorotlenku sodu i wstrząsano mechanicznie 30 min. W miarę postępu reakcji już w pierwszej fazie wstrząsania czerwony osad rodanozwiązku przechodził w pomarańczową sól sodową kwasu merkaptokrylowego. Mieszaninę ogrzewano następnie na łaźni wodnej do całkowitego rozpuszczenia się produktu stałego i pozostawiono do krystalizacji w temp. pokojowej. Po 10 godz. wydzielony osad odsączono i w stanie surowym wprowadzono do roztworu 90 ml 10% wodorotlenku sodu w 1 l wody. Całość ogrzewano przez 20 min. w temp. 60° , a na koniec doprowadzono do wrzenia. Z odbarwionego węglem aktywnym roztworu po zakwaszeniu 18% kwasem solnym (65 ml) wydzielił się żółty osad. Związek (10 g) kry-

stalizowano z 95% etanolu (120 ml). Żółte igły o t.t. 210—211°. Wyd. 8 g. Merkaptokwas dobrze rozpuszcza się w dwumetyloformamidzie, miernie w etanolu i dioksanie, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{15}H_{12}O_2S$ (256,33) obliczono: 70,29% C, 4,71% H;
otrzymano: 70,53% C, 4,60% H.

5. Kwas α -etylotio- β -(4-dwufenylo)-akrylowy (VII)

Do roztworu 0,5 g merkaptokwasu w 20 ml 95% etanolu dodano 2 ml 20% wodorotlenku potasu, a następnie 4 ml bromku etylu. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano na łaźni wodnej (temp. łaźni 50—60°) pod chłodnicą zwrotną przez 20 min. Klarowny roztwór zadano 2 ml stęż. kwasu solnego, a następnie 20 ml wody. Wydzielony oleisty produkt po kilku godzinach zakrzepł. Związek (0,6 g) krystalizowano z metanolu (5 ml). Jasno-żółte blaszki o t.t. 158—160°. Wyd. 0,4 g.

Siarczek dobrze rozpuszcza się w kwasie octowym, miernie w metanolu i etanolu, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{17}H_{17}O_2S$ (285,39) obliczono: 71,55% C, 6,00% H;
otrzymano: 71,23% C, 5,74% H.

6. Kwas α -2',4'-dwunitrofenylotio- β -(4-dwufenylo)-akrylowy (VIII)

Do roztworu 0,5 g kwasu dwufenylo- α -merkaptokrylowego i 0,4 g 2,4-dwunitrochlorobenzenu w 15 ml bezwodnego etanolu dodano 2 ml 20% wodorotlenku potasu, po czym mieszaninę ogrzewano pod chłodnicą zwrotną na wrzącej łaźni wodnej przez 20 min. Mieszaninę poreakcyjną zadano 20 ml 50% kwasu octowego i wydzielony żółty osad odsączono. Produkt reakcji przemyto niewielką ilością etanolu i wysuszono. Związek (0,6 g) krystalizowano z lod. kwasu octowego (10 ml). Żółte igły o t.t. 257—259°. Wyd. 0,4 g. Siarczek dobrze rozpuszcza się w dwumetyloformamidzie i pirydynie, miernie w kwasie octowym, trudno w metanolu i etanolu, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{21}H_{14}N_2O_6S$ (422,40) obliczono: 6,63% N;
otrzymano: 6,88% N.

7. Kwas α -fenylohydrazono- β -(4-dwufenylo)-propionowy (IX)

Do roztworu 12,8 g (0,05 mola) kwasu dwufenylomerkaptokrylowego w 200 ml 95% etanolu dodano 25 ml 20% wodorotlenku sodu i po ogrza-

niu do wrzenia wprowadzono 8,6 g (0,06 mola) chlorowodorku fenylohydrazyny w 50 ml wody. Zawartość kolby ogrzewano 3 godz. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Następnie oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem ok. 140 ml etanolu, a pozostałość zakwaszono nadmiarem 18% kwasu solnego. Wydzielony żółty osad odsączono, przemyto wodą i wysuszono. Związek (12 g) krystalizowano z etanolu (120 ml). Jasnożółte igły o t.t. 158°. Wyd. 10 g. Fenylohydrazon dobrze rozpuszcza się w acetonie, kwasie octowym i dioksanie, miernie w etanolu i metanolu, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{21}H_{18}N_2O_2$ (330,39) obliczono: 8,48% N;
otrzymano: 8,55% N.

8. Chlorowodorek kwasu α -amino- β -(4-dwufenylo)-propionowego (III)

A. 12 g kwasu α -acetamido- α -karboksy- β -(4-dwufenylo)-propionowego zawieszono w 92 g stęż. kwasu solnego i ogrzewano 5 godz. pod chłodnicą zwrotną na łaźni olejowej do łagodnego wrzenia. Klarowny roztwór przeniesiono do porcelanowej parownicy umieszczonej na wrzącej łaźni wodnej i zagęszczono do sucha. Wydzielony w postaci bezbarwnej krystalicznej masy chlorowodorek (9 g) krystalizowano z wody (310 ml). Bezbarwne blaszki o t.t. 246—248°. Wyd. 7 g.

B. Do roztworu 5 g kwasu α -fenylohydrazono- β -(4-dwufenylo)-propionowego w 200 ml 75% kwasu octowego dodano 6 g wiórek cynkowych i ogrzewano łagodnie do wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez 15 godz. Klarowny roztwór po odsączeniu zanieczyszczeń wysycono siarkowodorem. Wydzielony siarczek cynku odsączono, a przesącz odparowano do sucha z łaźni wodnej pod zmniejszonym ciśnieniem. Suchą pozostałość zadano 150 ml 18% kwasu solnego i powstały chlorowodorek (3,5 g) odsączono. Związek po krystalizacji z wody przedstawia bezbarwne blaszki o t.t. 247—248°. Wyd. 2,5 g. Mieszanina chlorowodorków otrzymanych metodą A i B nie wykazywała depresji t.t. IR (Nujol): 3300—2700 ($\nu O-H$ i NH_3), 1610 ($\delta_{asym}^{+} NH_3$), 1495 ($\delta_{sym}^{+} NH_3$), 1720 ($\nu C=O$ karboksyl).

Analiza:

Dla wzoru: $C_{15}H_{16}NClO_2$ (277,75)

obliczono: 64,86% C, 5,81% H, 5,04% N;
otrzymano: 64,78% C, 5,90% H, 5,30% N.

9. Kwas α -amino- β -(4-dwufenylo)-propionowy [β -(4-dwufenylo)-alanina] (IV)

1 g chlorowodorku dwufenyloalaniny rozpuszczono w 40 ml wody i zadano podczas mieszania 0,5 ml pirydyny. Natychmiast wydzielił się

biały bezpostaciowy osad. Związek odsączono, starannie wymyło wodą, etanolem i wysuszono. Aminokwas (0,8 g) o t.t. 252—253° (lit. 3,6 t.t. 247—251°, 250°) nie rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych i wodzie. IR (Nujol): 3100—2600 (ν NH₃⁺⁺, CH), 2200 (δ_{asym} NH₃⁺), 1620 (δ_{asym} NH₃), 1515 (δ_{asym} NH₃), 1590 (ν C $\cdots$ O).

Analiza:

Dla wzoru: C₁₅H₁₅NO₂ (241,29)

obliczono: 74,67% C, 6,27% H, 5,80% N;

otrzymano: 74,51% C, 6,35% H, 5,81% N.

PIŚMIENNICTWO

1. Greenstein J. P., Winitz M.: Chemistry of the Amino Acids. 3, New York—London 1961, 2156.
2. Schreiber W., Lautsch W.: Z. Physiol. Chem. **340**, 95 (1965).
3. Schlögl K., Fabitschowitz H.: Monatsh. **86**, 233 (1955).
4. Morrison D. C.: J. Org. Chem. **23**, 33 (1958).
5. Hamner C. L., Rebstock T. L., Sell H. M.: Science **119**, 217 (1954).
6. v. Braun J., Nells J.: Ber. **66**, 1464 (1933).
7. Fischer E.: Ber. **37**, 3064 (1904).
8. Albertson N. F.: J. Am. Chem. Soc. **68**, 450 (1946).
9. Pat. włoski 600214 (1959); Chem. Abs. **55**, 16486.
10. Julian P. L., Sturgis B. M.: J. Am. Chem. Soc. **57**, 1126 (1935).
11. Campaigne E., Cline E.: J. Org. Chem. **21**, 32 (1956).
12. Gaudry R., McIvor R. A.: Can. J. Chem. **29**, 427 (1951).

РЕЗЮМЕ

В данной работе описан синтез β -(4-дифенило)-аланина (IV), проведённый двумя способами. В первом — использовали метод Albertsona [8], проводя конденсацию 4-хлорметилдифенила с этиловым эфиром ацетамидомолоновой кислоты в присутствии алкоголята натрия, получая с хорошей производительностью диэфир α -ацетамидо- α -карбокси- β -(4-дифенило)-пропионовой кислоты (II). На диэфир действовали водно-алкогольной гидроокисью калия, подвергая гидролизе, получили α -ацетамидо- α -карбокси- β -(4-дифенило)-пропионовую кислоту (III). Из водного раствора солянокислой соли выделили свободную аминокислоту (IV), добавляя пиридин.

Во втором способе использовали в качестве исходного продукта 4-дифенилоалдегид, который, методом Юльяна и Стургиса [10] — действуя роданином в условиях уксусной кислоты в присутствии

уксуснокислого натрия, переведено в 5-(4-дифенило)-роданин (V). Дифенилороданин под влиянием 10%-ной гидроокиси натрия, проходя гидролиз, образует β -4-дифенило- α -меркаптоакриловую кислоту (IVa). Меркаптоакриловая кислота с фенилогидразином даёт соответствующий фенилогидразон, который редуцируется методом Gaudry и Mc Ivor [12] пуссырой в уксусной кислоте, проходит в желательный дифенилоаланин. Вступительные исследования показали, что солянокислая соль и свободная аминокислота проявляют физиологическую активность, проявлением которой является рост корней Grand Rapids и огурцов сорта Munastyrski в темноте и в свете.

SUMMARY

β -(4-diphenyl)-alanine (IV) synthesis has been described in two ways. In the first one by means of Albertson [8] method 4-chloromethyl-diphenyl was condensed with an ethyl ester of acetamidomalonic acid in the presence of a sodium alcoholate giving a diester of α -acetamido- α -carboxy- β -(4-diphenyl)-propionic acid with a good yield. The diester treated with an aqueous alcoholic potassium hydroxide is hydrolyzed giving α -acetamido- α -carboxy- β -(4-diphenyl)-propionic acid (II). Then followed by treatment of a concentrated hydrochloric acid at 150—160°, it was decarboxyated and deacetylated, leading to the formation of α -amino- β -(4-diphenyl)-hydrochloride (III). α -Amino- β -(4-diphenyl)-propionic acid was isolated from an aqueous hydrochloride solution by adding pyridine. In the second method 4-diphenylaldehyde has been used.

After treatment with rhodanine (Julian and Strugis method) [10] in the acetic acid medium in the presence of sodium acetate it has been synthesized into 5-(4-diphenyl)-rhodanine (V). After being hydrolyzed with 10% sodium hydroxide diphenyl-rhodanine changed into β -4-diphenyl- α -mercaptoacrylic acid (VIa). Mercaptoacrylic acid treated with a phenylhydrazine gives the corresponding phenylhydrazone. Phenylhydrazone, after being reduced with zinc (Gaudry and Mc Ivor method [12]) in acetic acid solution, gives the desired β -(4-diphenyl)-alanine which was isolated in the hydrochloride form. Preliminary studies have shown that both hydrochloride and free amino acid are of high physiological activity which stimulates the root growth of Grand Rapids lettuce and Munaster cucumber, both in light and in darkness.