

Über Taxinin und Anhydrotaxinol

In der vorigen Mitteilung¹⁾ wurde gezeigt, dass sich Taxinin (I) beim Verseifen mit alkoholischer Kali-Lösung unter N₂-Atmosphäre in Essigsäure, Zimtsäure und in einen neutralen Alkohol vom Schmp. 215~216°, $[\alpha]_D^{21} -184.7^\circ$ (CHCl₃*¹), spaltet. Die Zusammensetzung des letzteren, C₂₀H₂₈O₄, wurde nun aufs neue durch Wiederholung der Analysen bestätigt und aus dem unten beschriebenen Grund als Anhydrotaxininol (II) bezeichnet.

Im Infrarot-Spektrum (KBr) von (II) sind ausser einer Hydroxyl-Bande bei 3480 cm⁻¹ noch Banden bei 895, 1640, 1660 (Schulter) cm⁻¹, sowie bei 1725 cm⁻¹ vorhanden, was auf das Vorliegen einer am Ende stehenden Methylengruppe sowie einer Carbonylgruppe hindeutet. In Übereinstimmung damit konnte man durch Ozon-Abbau von (II) ca. 0.67 Molen Formaldehyd als Dimedon-Kondensat erfassen und ferner aus (II) ausser dem schon erwähnten 2,4-Dinitrophenylhydrazon (Nadeln, Schmp. 268° u. Zers.) noch ein nadelförmiges Monoxim (C₂₀H₂₈O₃·NOH—Ber.: C, 69.13; H, 8.41; N, 4.03. Gef. (Mittel): C, 69.08; H, 8.32; N, 4.15) vom Schmp. 273~274° ableiten. (II) enthält keine Methoxygruppe sondern eine C-Methylgruppe, die nach der Methode von Karrer²⁾ als Essigsäure sogar papierchromatographisch festgestellt wurde. (II) blieb indifferent gegen den Angriff von Perjodsäure und bildete ein nadelförmiges Bis-4-nitrobenzoat (C₂₀H₂₆O₂(C₇H₄O₄N)₂—Ber.: C, 64.75; H, 5.43; N, 4.44. Gef. (Mittel): C, 64.93; H, 5.33; N, 4.52) vom Schmp. 167~168° (u. Zers.) sowie ein Bis-3,5-dinitrobenzoat (Blättchen, Schmp. 198~199°. C₂₀H₂₆O₂(C₇H₃O₆N₂)₂—Ber.: C, 56.68; H, 4.47; N, 7.78. Gef.: C, 57.16; H, 4.83; N, 7.70) und zwar wurde im Infrarot-Spektrum des letzteren keine Hydroxyl-Bande mehr beobachtet, sodass (II) nur zwei Hydroxylgruppen enthält, die acylbar und nicht α-ständig sind.

Die Bestimmung der ungesättigten Doppelbindung nach Tsuda und Sakamoto³⁾ in Äthanol-Lösung ergab den Wert 1 bzw. 2 je nachdem als Katalysator Pd-Kohle bzw. Platin-oxyd verwendet wurde. Der Vergleich der Infrarot-Spektren beider syrupösen Reduktionsprodukte zeigte, dass beim Reduktionsprodukt mit PtO₂ im Gegensatz zu demjenigen mit Pd-Kohle die Carbonyl-Bande bei 1725 cm⁻¹ verschwunden war. Ferner waren in beiden Fällen die Banden bei 896 und 1660 cm⁻¹ auch verschwunden und eine Bande bei 1645 bzw. 1630 cm⁻¹ blieb deutlich erhalten. Hieraus folgt, dass (II) nur eine ungesättigte Doppelbindung enthält und dass bei der katalytischen Reduktion mit PtO₂ nicht nur die am Ende stehende Methylengruppe, sondern auch die Carbonylgruppe reduziert wird. Eine gemeinsame Bande bei 1645~1630 cm⁻¹ deutet höchstwahrscheinlich auf eine gehin- derte Doppelbindung hin, die scheinbar mit der Carbonylgruppe konjugiert ist. Die Banden des Ultraviolette-Spektrums von (II) ($\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ mμ (log ε): 215(3.65), 270 (Schulter; 2.5)) sowie die rote bzw. orangerote Halochromie des letzteren mit konz. Schwefelsäure bzw. Perchlorsäure unterstützt diese Vermutung.

Diese Tatsachen zusammenfassend, kann man für Anhydrotaxininol die nachfolgende Teilformel angeben: C₁₅H₂₃O(C-CH₃)(C=CH₂)(C=O)(OH)₂.

Über das Grundskelett des Anhydrotaxininols ist noch kaum etwas sicheres zu sagen, obwohl in ihm ein diterpenoides Skelett denkbar ist. Um dies zu bestätigen wurde die Selen-Dehydrierung von (II) ausgeführt und zwei kristallinische Produkte je in kleiner Menge isoliert. Das eine vom Schmp. 121~122° (C₁₇H₂₀O—Ber.: C, 84.95; H, 8.39. Gef.: C, 85.11; H, 8.24), das noch als Trinitrobenzolat vom Schmp. 152~153° (C₁₇H₂₀O·C₆H₃O₆N₃—

*¹ Eine neu gemessene Drehung in Äthanol-Lösung, $[\alpha]_D^{16} -132.24^\circ$.

1) H. Kondo, J. Taga, M. Takahashi: Ann. Rept. ITSUU Lab., **10**, 43(1959).

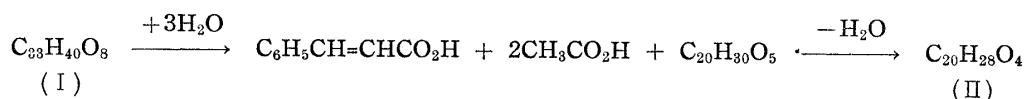
2) P. Karrer, C. F. Garbers, H. Schmid: Helv. Chim. Acta, **37**, 1336(1954).

3) K. Tsuda, S. Sakamoto: Yakugaku Zasshi, **57**, 1037(1937).

Ber. : C, 60.92; H, 5.11. Gef. : C, 60.97; H, 5.14) charakterisierbar war, zeigte ein Ultraviolette-Spektrum ($\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ m μ (log ϵ) : 257 (4.82), 297 (3.76), 355 (3.18)), das demjenigen eines β -Acylalkylnaphthalins⁴⁾ sehr ähnlich ist. Das andere vom Schmp. 142~143° bildet auch ein Trinitrobenzolat vom Schmp. 167~169° (C₂₂H₁₇O₆N₃—Ber. : C, 63.00; H, 4.09. C₂₁H₁₅O₆N₃—Ber. : C, 62.22; H, 3.73. Gef. : C, 62.37; H, 4.36) und sein Ultraviolette-Spektrum ($\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ m μ (log ϵ) : 382 (3.65), 364 (3.72), 347 (3.58), 332 (3.33), 316 (3.00), 259 (5.09), 252 (4.83)) zeigte, dass es ein Alkylanthracen ist.⁵⁾

Die Entstehung des Anhydrotaxininols unter gleichzeitiger Abspaltung von Essigsäure und Zimtsäure ist mit der früher angegebenen Taxinin-Formel von C₃₀H₃₄O₈⁶⁾ nicht vereinbar. Es wurde daher die Elementalanalyse sowie die Molekulargewichtsbestimmung des Taxinins (I) wiederholt nachgeprüft, deren Resultate mit der Formel C₃₃H₄₄O₈^{*2)} (C₃₃H₄₀O₈—Ber. : C, 70.19; H, 7.14; mol. Gew., 564. Gef. (Mittel) : C, 69.66; H, 7.03; mol. Gew. (Rast), 556.2) besser übereinstimmen, wenn man die Probe im Vakuum von 1 mm Druck bei 100° vollkommen trocknete. Das ferner durch katalytische Reduktion von (I) mit Pd-Kohle als Katalysator erhaltene Produkt vom Schmp. 234~235°, welches beim Verseifen mit alkoholischer Kali-Lösung Hydrozimtsäure, Essigsäure und (II) ergab, zeigte Analysenzahlen, die weder mit der C₃₀- noch C₃₁-Formel sondern mit C₃₃H₄₂O₈, d.h. mit dem Dihydroderivat von (I) (C₃₃H₄₂O₈—Ber. : C, 69.94; H, 7.47. C₃₀H₃₆O₈—Ber. : C, 68.68; H, 6.92. C₃₁H₄₂O₈—Ber. : C, 68.61; H, 7.80. Gef. : C, 70.15; H, 7.78) gut übereinstimmen. Die Doppelbindungsbestimmung von (I) nach Tsuda und Sakamoto³⁾ mit Pd-Kohle als Katalysator bestätigt auch diese Tatsache. Eine quantitative Messung der Verseifung von (I) ergab den Wert, der als C₃₃H₄₀O₈ den 3 Molen Säuren entspricht, von denen zwei Molen flüchtig und ein Mol nicht flüchtig sind. Die papierchromatographische Messung der flüchtigen Säure zeigte nur einen Fleck von Essigsäure.^{*3)}

Die Verseifung des Taxinins kann man sich daher in weiterer Bestätigung seiner C₃₃H₄₀O₈-Formel sowie derjenigen des Anhydrotaxininols wie folgt vorstellen :



Research Foundation ITSUU Laboratory,
Konno-cho, Shibuya-ku, Tokyo.

Jun-ichi Taga (多賀淳一)

den 15. September, 1960.

^{*2)} Diese Bruttoformel ist auch mit der von Takahashi und seiner Forschungsgruppe neulich korrigierten Taxinin Formel C₃₁H₃₃O₈ nicht vereinbar. Vgl. T. Takahashi, K. Ueda, Y. Maki, K. Minamoto : Dieses Bulletin, 8, 389(1960).

^{*3)} Ein anderer Fleck als 1-Methylglycidsäure, die Takahashi und seine Forschungsgruppe vermuteten, wurde nicht beobachtet. Vgl. T. Takahashi, *et al.* (*loc. cit.*).

4) R. A. Friedel, M. Orchin : "Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds," 239(1951). John Wiley & Sons, New York.

5) D. D. Phillips, J. C. Cason : J. Am. Chem. Soc., **74**, 2934(1952).

6) T. Takahashi : Yakugaku Zasshi, **51**, 411~414(1931).