

## Über Taxinin und Anhydrotaxinol

In der vorigen Mitteilung<sup>1)</sup> wurde gezeigt, dass sich Taxinin (I) beim Verseifen mit alkoholischer Kali-Lösung unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre in Essigsäure, Zimtsäure und in einen neutralen Alkohol vom Schmp. 215~216°,  $[\alpha]_D^{21} -184.7^\circ$  (CHCl<sub>3</sub><sup>21</sup>), spaltet. Die Zusammensetzung des letzteren, C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>, wurde nun aufs neue durch Wiederholung der Analysen bestätigt und aus dem unten beschriebenen Grund als Anhydrotaxinol (II) bezeichnet.

Im Infrarot-Spektrum (KBr) von (II) sind ausser einer Hydroxyl-Bande bei 3480 cm<sup>-1</sup> noch Banden bei 895, 1640, 1660 (Schulter) cm<sup>-1</sup>, sowie bei 1725 cm<sup>-1</sup> 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 (C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>·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 Methoxylgruppe sondern eine C-Methylgruppe, die nach der Methode von Karrer<sup>2)</sup> als Essigsäure sogar papierchromatographisch festgestellt wurde. (II) blieb indifferent gegen den Angriff von Perjodsäure und bildete ein nadelförmiges Bis-4-nitrobenzoat (C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>—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°. C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>—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 Sakamoto<sup>3)</sup> in Äthanol-Lösung ergab den Wert 1 bzw. 2 je nachdem als Katalysator Pd-Kohle bzw. Platinoxyd verwendet wurde. Der Vergleich der Infrarot-Spektren beider syrupösen Reduktionsprodukte zeigte, dass beim Reduktionsprodukt mit PtO<sub>2</sub> im Gegensatz zu demjenigen mit Pd-Kohle die Carbonyl-Bande bei 1725 cm<sup>-1</sup> verschwunden war. Ferner waren in beiden Fällen die Banden bei 896 und 1660 cm<sup>-1</sup> auch verschwunden und eine Bande bei 1645 bzw. 1630 cm<sup>-1</sup> blieb deutlich erhalten. Hieraus folgt, dass (II) nur eine ungesättigte Doppelbindung enthält und dass bei der katalytischen Reduktion mit PtO<sub>2</sub> nicht nur die am Ende stehende Methylengruppe, sondern auch die Carbonylgruppe reduziert wird. Eine gemeinsame Bande bei 1645~1630 cm<sup>-1</sup> deutet höchstwahrscheinlich auf eine gehinderte Doppelbindung hin, die scheinbar mit der Carbonylgruppe konjugiert ist. Die Banden des Ultravioletten-Spektrums von (II) ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$  mμ (log ε) : 215(3.65), 270(Schulter; 2.5) sowie die rote bzw. orangefarbene Halochromie des letzteren mit konz. Schwefelsäure bzw. Perchlorsäure unterstützen diese Vermutung.

Diese Tatsachen zusammenfassend, kann man für Anhydrotaxinol die nachfolgende Teilformel angeben : C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O(C-CH<sub>3</sub>)(C=CH<sub>2</sub>)(C=O)(OH)<sub>2</sub>.

Über das Grundskelett des Anhydrotaxinins 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°(C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O—Ber. : C, 84.95; H, 8.39. Gef. : C, 85.11; H, 8.24), das noch als Trinitrobenzolat vom Schmp. 152~153°(C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>—

\*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).

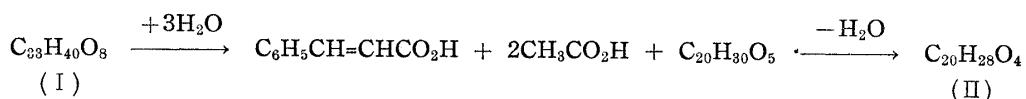
2) P. Karrer, C. F. Garbers, H. Schmid : Helv. Chim. Acta, **37**, 1336(1954).

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 $\mu$  (log ε) : 257(4.82), 297(3.76), 355(3.18)), das demjenigen eines β-Acylalkylnaphthalins<sup>4)</sup> sehr ähnlich ist. Das andere vom Schmp. 142~143° bildet auch ein Trinitrobenzolat vom Schmp. 167~169°( $C_{22}H_{17}O_6N_3$ —Ber. : C, 63.00; H, 4.09.  $C_{21}H_{15}O_6N_3$ —Ber. : C, 62.22; H, 3.73. Gef. : C, 62.37; H, 4.36) und sein Ultraviolette-Spektrum ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$  m $\mu$  (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.<sup>5)</sup>

Die Entstehung des Anhydrotaxininols unter gleichzeitiger Abspaltung von Essigsäure und Zimtsäure ist mit der früher angegebenen Taxinin-Formel von  $C_{30}H_{34}O_8$ <sup>6)</sup> nicht vereinbar. Es wurde daher die Elementalanalyse sowie die Molekulargewichtsbestimmung des Taxinins (I) wiederholt nachgeprüft, deren Resultate mit der Formel  $C_{33}H_{44}O_8$ <sup>\*2</sup> ( $C_{33}H_{40}O_8$ —Ber.: C, 70.19; H, 7.14; mol. Gew., 564. Gef. (Mittel): C, 69.66; H, 7.03; mol. Gew. (Rast), 556.2) besser übereinstimmten, 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 Analy senzahlen, die weder mit der  $C_{30}$ - noch  $C_{31}$ -Formel sondern mit  $C_{33}H_{42}O_8$ , d.h. mit dem Dihydroderivat von (I) ( $C_{33}H_{42}O_8$ —Ber.: C, 69.94; H, 7.47.  $C_{30}H_{36}O_8$ —Ber.: C, 68.68; H, 6.92.  $C_{31}H_{42}O_8$ —Ber.: C, 68.61; H, 7.80. Gef.: C, 70.15; H, 7.78) gut übereinstimmten. Die Doppelbindungsbestimmung von (I) nach Tsuda und Sakamoto<sup>3)</sup> mit Pd-Kohle als Katalysator bestätigt auch diese Tatsache. Eine quantitative Messung der Verseifung von (I) ergab den Wert, der als  $C_{33}H_{40}O_8$  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.<sup>\*3</sup>

Die Verseifung des Taxinins kann man sich daher in weiterer Bestätigung seiner  $C_{33}H_{40}O_8$ -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  $C_{31}H_{38}O_8$  nicht vereinbar. Vgl. T. Takahashi, K. Ueda, Y. Maki, K. Minamoto: Dieses Bulletin, 8, 389(1960).

\*<sup>3</sup> 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).