

gram the spot positive to the Elson-Morgan reaction¹⁶⁾ on hydrolysis with 0.1N H₂SO₄.

The quantity of each nucleotide in 1 L. of culture fluid of *Brevibacterium liquefaciens* novo sp. amounted to 400 μM of 5'-AMP (peak C), 90 μM of CDP (peak E), 68 μM of 5'-UMP (peak F₁) and 15 μM of UDPX (peak F₂).

The presence of UDP-peptides in cell wall of penicillin-inhibited bacteria has called much attention in connection with the biosynthesis of cell-wall material of bacteria.^{17,18)}

Recently, Gilbert, *et al.*¹⁹⁾ reported the occurrence of UDP-peptide that contains aspartic acid, glutamic acid, arginine, and alanine in exponentially growing *Torulopsis utilis*.

The presence of UDPX in the broth of *Brevibacterium liquefaciens* novo sp. is very interesting because it seems to offer the first evidence that UDP-peptide occurs in the culture fluid of microorganism.

A more thorough investigation of the nucleotides occurring in the culture fluids of various microorganisms is now in progress and an attempt is also being made to elucidate the structure of UDPX.

The authors are greatly indebted to Dr. Ken'ichi Takeda, Director of this Laboratory, Dr. Kentaro Tanaka of this Laboratory, and to Prof. Yōnosuke Ikeda of the Institute of Applied Microbiology, University of Tokyo, for their valuable advice and encouragement in this work. They also express their thanks to Dr. J. S. Gots, Department of Microbiology, School of Medicine, University of Pennsylvania, Philadelphia, for his kind gift of purine auxotroph of *Escherichia coli*, strain B-96.

Research Laboratory,
Shionogi & Co., Ltd.,
Imafuku, Amagasaki,
Hyogo-ken.

Tadashi Okabayashi (岡林 直)
Eitaro Masuo (増尾栄太郎)

December 11, 1959.

- 16) W. T. J. Morgan, L. A. Elson : Biochem. J., 28, 988(1934).
- 17) J. T. Park, J. L. Strominger : Science, 125, 99(1957).
- 18) J. L. Strominger : J. Biol. Chem., 234, 1520(1959).
- 19) D. A. Gilbert, E. W. Yemm : Nature, 182, 1745(1958).

UDC 581.19 : 582.471

Über Taxinin*

Früher gaben wir über die Reduktionsergebnisse des Taxinins mittels Lithiumaluminiumhydrid und Palladium-Schwarz einen kurzen Bericht.

Da seitdem die eingehenden Untersuchungen einige der vermutlichen Beschaffenheiten der im Taxinin enthaltenen Sauerstoffe ins Klare gebracht haben, möchten wir nun darüber in der vorliegenden Mitteilung in wenigen Worten Angaben machen.

Die Reduktionsprodukte des Taxinins mittels Lithiumaluminiumhydrid wurden näher verfolgt, dabei konnte ausser Äthanol, 3-Phenylpropanol, der ölige Kohlenwasserstoff von Sdp_{0.03} 215° und Taxinol, C₁₆H₂₆O₄, das bei 250° sintert und bei 263° scharf schmilzt, und eine als 1,1-Dimethyläthylenglykol vermutete Substanz, die vorher unbekannt war, isoliert werden.

* Mitteilung VII. von "Chemische Untersuchung der japanischen Eibenblätter." VI. Mitt. : Dieses Bulletin, 6, 728(1958).

Die Entstehung von Äthanol und 3-Phenylpropanol ist leicht daraus zu erklären, dass sich bei der alkalischen Hydrolyse des Taxinins Zimtsäure und Essigsäure ergeben, die nämlich in der Zusammensetzung des Taxinins als Estern sich vorfindend angenommen werden sollen.

Dass von den Reduktionsprodukten die wasserlöslichen Teile, ausgenommen Äthanol, mittels Bleitetraacetat bzw. Perjodsäure Formaldehyde sowie Aceton lieferten, lässt die Existenz des 1,1-Dimethyläthylenglykol stark vermuten.

Also vermuten wir, dass im Taxinin 1-Methylglycylsäureester enthalten ist. Bei der Einwirkung von Jodkalium und Essigsäure auf Taxinin isolierte Jod heftig und es liess sich ein durch Elementäranalyse für Desoxytaxinin, $C_{31}H_{58}O_7$, gehaltener Körper, der bei 262° schmolz, erhalten. Hieraus erfolgt mit höchster Wahrscheinlichkeit, dass sich im Molekül des Taxinins eine Epoxystruktur finden würde.

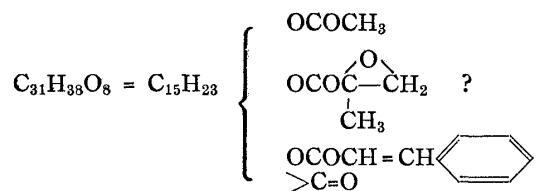
Die Hydroxylzahl des Taxinol, das wie die Grundstruktur des Taxinins aussieht, zeigte die Zahl 3 an, sowohl durch die nach Hochstein gearbeitete Messung der aktiven Wasserstoffe, als auch durch die Acetylierung des Taxinols mittels Essigsäureanhydrid und Pyridin, welches letztere nämlich einen mit Triacetat übereinstimmenden Körper, $C_{23}H_{32}O_7$, von Schmp. 188~189° gab.

Trotz der Tatsache, dass beide Taxinin ($\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}} 1670 \text{ cm}^{-1}$) und Taxinol ($\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}} 1690 \text{ cm}^{-1}$), eine der Ketongruppe entsprechende Infrarot-Absorptionsspektren anzeigen, können sie nicht mit Carbonyl-Reagenzien leicht in Einwirkung gebracht werden. Doch wurde beobachtet, dass Taxinol schnell und Taxinin sehr langsam Rottetraazonium-Reagenz, Tollen'sche bzw. Fehling'sche Reagenz reduzierten und dazu Taxinol mit Perjodsäure bzw. Bleitetraacetat Ameisensäure lieferte. Es kommt auch hinzu, dass Taxinol auf Dische'sche Reagenz, die als die Nachweisreagenz für Desoxyzuckern wohlbekannt ist, positiv reagierte.

Aus den oben erwähnten Ergebnissen dürfte wohl wahrscheinlich geschlossen werden, dass im Molekül des Taxinols eine α -Ketolgruppe existiert und überdies eine den Zuckern ähnliche Struktur, in der alle Hydroxylgruppen sich benachbart aufstellen.

Ferner liess Palladium-Schwarz-Reduktion vermuten, dass Taxinin zwei Doppelbindungen enthalte, eine auf der Zimmtsäureestergruppe und die andere auf dem Baustein, während durch das Ultraviolette-Spektrum keine Hinweise für die Konjugation erhalten wurden.

Aus den oben angeführten Erfahrungen würde das Taxinin durch die folgenden Schemata ersichtlich werden:



Vielleicht ist auf diese eigentümliche Epoxystruktur die Beziehung zwischen Taxinin und der Urbase Taxin zurückzuführen.

Die Struktererklärung des die spezielle Carbonylgruppe einschliessenden Bereichs und des durch Behandlung mit Lithiumaluminiumhydrid gewonnenen Kohlenwasserstoffs ist jetzt im Gang.

*Pharmazeutische Fakultät,
Universität Kioto,
Sakyo-ku, Kioto.*

Torizo Takahashi (高橋酉蔵)
Kan-ichi Ueda (上田寛一)
Yoshifumi Maki (牧 敬文)
Katsumaro Minamoto (源 勝麿)

den 1. März 1960