

[Chem. Pharm. Bull.]

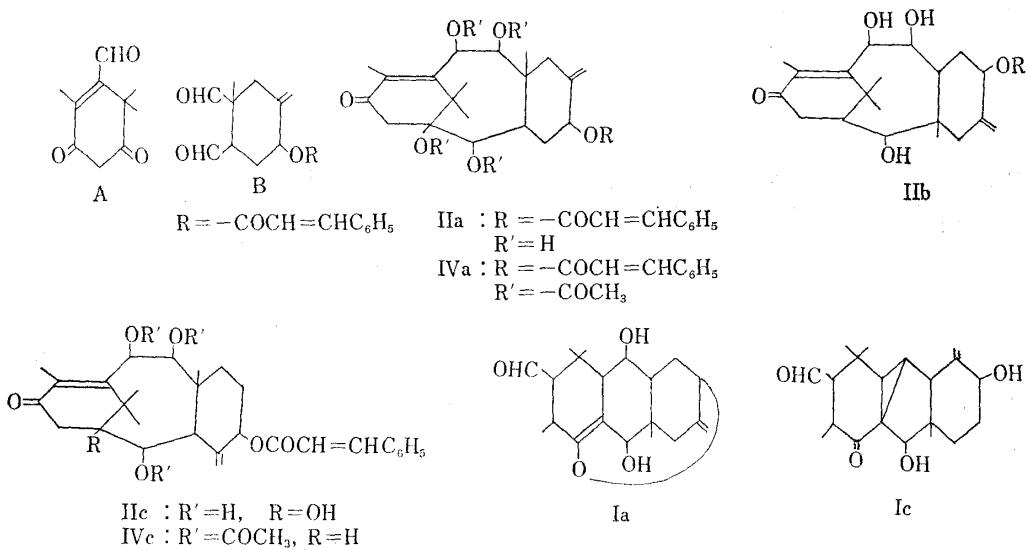
UDC 581.19 : 582.471

# Über die Konstitution des Anhydrotaxininols

Taxinin ergibt beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge unter Stickstoff-Atmosphäre außer Zimmtsäure und Essigsäure einen neutralen Alkohol vom Schmp. 215~216° und von der Zusammensetzung  $C_{20}H_{28}O_4$ ,<sup>1)</sup> der als Anhydrotaxininol (I) genannt und für ihn eine Teilformel  $C_{15}H_{23}O[(OH)_2(CO)(C=CH_2)(C-CH_3)]$  gegeben wurde.<sup>2)</sup> Gleichzeitig wurde ihm das Vorliegen einer mit der Carbonylgruppe konjugierten Doppelbindung vermutet und ferner durch Selendehydrierung von ihm wurden ein  $\beta$ -Acylalkynaphthalin vom Schmp. 121~122° (Trinitrobenzolat : Schmp. 152~153°) und ein Alkylanthracen vom Schmp. 142~143° (Trinitrobenzolat : Schmp. 167~169°) erhalten. Nakanishi und seine Forschungsgruppe,<sup>3)</sup> die diesen Versuch nachprüften, verneinten das Vorliegen einer  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Doppelbindung in I und Protonresonanz-spektrographisch feststellten, daß I eine Aldehydgruppe und 3 nicht gekuppelten Methylgruppen enthält.

Im Jahre 1962 veröffentlichten Lythgoe und seine Forschungsgruppe einen umfangreichen Versuch über Taxin<sup>4)</sup> und zeigten, daß es ein Gemisch ist, dessen Desdimethylaminoderivate durch Acetylierung in 3 kristallinischen acetylierten O-Cinnamoyltaxicin-I (II), -II (III) und -III trennen ließen. Sie vermuteten noch dabei, daß III mit dem Taxinin identisch sei. Ferner erfolgten sie II durch Perjodat-Oxydation in ein neutrales und ein säuriges Stück zu spalten und ihre Kostitution als (A) und (B) festzustellen, so daß für II die Formel (IIa) oder (IIb) zugeschrieben wurde.<sup>5)</sup> Gleichzeitig vermuteten sie, daß III, ausgenommen das Fehlen einer tertiären Hydroxylgruppe, dieselbe Konstitution wie II besitzte.

Kurz danach schlugen Nakanishis Forschungsgruppe<sup>6)</sup> hauptsächlich durch Proton-

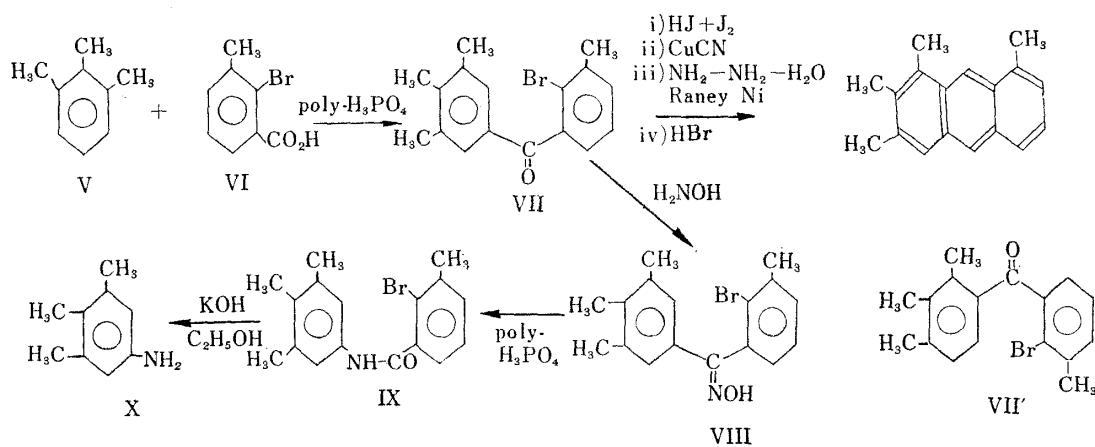


- 1) H. Kondo, J. Taga, M. Takahashi : Annual Rept. ITSUU Lab., **10**, 43 (1959).
  - 2) J. Taga : *Ibid.*, **11**, 1 (1960); dieses Bulletin, **8**, 934 (1960).
  - 3) M. Kurono, Y. Nakadaira, K. Sasaki, S. Konuma, K. Nakanishi : Abstrakte, 5. Symposium über die Chemie der Naturstoffe, Sendai, **1961**, p. 21-1.
  - 4) J. N. Baxter, B. Lythgoe, B. Scales, R. M. Scrowston : *J. Chem. Soc.*, **1962**, 2964.
  - 5) B. W. Langley, B. Lythgoe, B. Scales, R. M. Scrowston, S. Trippett, D. Wray : *Ibid.*, **1962**, 2972.
  - 6) M. Kurono, S. Konuma, K. Sasaki, K. Nakanishi : Abstrakte, 16. Jahrestagung der Jap. Chem. Gesellschaft, Tokio, **1963**, 81; K. Nakanishi, M. Kurono, S. Konuma, M. Ohashi, M. C. Woods, K. Sasaki : Abstrakte, 7. Symposium über die Chemie der Naturstoffe, Fukuoka, **1963**, 219.

resonanz-spektrographischen Versuch für die Konstitution von Taxinin (IV) und Anhydrotaxininol die Formel (IVa) und (Ia) vor.

Inzwischen korrigierten neulich Lythgoe und seine Forschungsgruppe<sup>7)</sup> auf Grund der Protonresonanz-spektrographischen Versuche die Formel von II und IV als IIc bzw. IVc. Fast gleichzeitig schlugen Uyeo und seine Forschungsgruppe<sup>8,9)</sup> hauptsächlich auf Grund der Protonresonanz-spektrographischen Versuche die Formel (IVc) für Taxinin und die Formel (Ic) für Anhydrotaxininol<sup>8,10)</sup> und die Nakanishis Forschungsgruppe<sup>11)</sup> für Taxinin auch dieselbe Formel (IVc) vor.

Andererseits unabhängig von diesen Versuchen setzte der Verfasser die Konstitutionsversuche des Alkylanthracens fort, das durch Selen-Dehydrierung von I erhalten wurde, um dadurch die Konstitution von I aufzuklären. Zuerst wurde gezeigt, daß das amorphe Reduktionsprodukt von I mit Lithiumaluminiumhydrid bei der Selendehydrierung kein  $\beta$ -Acylalkynaphthalin, sondern nur eine Fraktion von Alkylanthracen ergibt, die bis gaschromatographisch einheitlich gereinigt wurde. Das so erhaltene Alkylanthracen stellte Blättchen vom Schmp. 142~143° dar und bildete ein Trinitrobenzolat vom Schmp. 167~169°, welches sich mit dem oben beschriebenen Alkylanthracen vom Schmp. 142~143° als identisch erwies, und seine Zusammensetzung wurde durch wiederholten Analysen des Trinitrobenzolates ( $C_{18}H_{18} \cdot C_6H_3N_3O_6$ —Ber. C, 64.42; H, 4.73; N, 9.39. Gef. C, 64.78, 64.79; H, 4.76, 5.01; N, 9.26, 9.19.) als  $C_{18}H_{18}$  festgestellt. Seine Konstitution wurde im Berücksichtigung eines anderen Ultraviolet und Infrarot-spektrographischen Versuches, der die Beziehung zwischen den spektrographischen Daten und den Stellungen der Alkylsubstituenten auf dem Anthracenkern verfolgt,<sup>12)</sup> synthetisch untersucht und mit dem nachfolgend gezeigten Reaktionsstufen hergestellten 1,2,3,8-Tetramethylanthracen (Schmp. 142~143°: Trinitrobenzolat: Schmp. 167~168°:  $C_{24}H_{21}O_6N_3$ —Ber. C, 64.42; H, 4.73; N, 9.39. Gef. C, 64.38; H, 4.69; N, 8.97.) durch eine Mischprobe und durch direkten Vergleich der Infrarot-spektren identifiziert wurde. Ein Verdacht bei dieser Synthese, daß die Friedel-Craft'sche Kondensation von V und VI statt VII noch VII' ergebe, wurde dadurch beseitigt, daß sein Oxim bei der Beckmann'schen Umlagerung und darauffolgenden Verseifung mittels alkoholischer Kalilauge 3,4,5-



- 7) D. H. Eyre, J. W. Harrison, R. M. Scrowston, B. Lythgoe: Proc. Chem. Soc., **1963**, 271.
- 8) S. Uyeo, K. Ueda, Y. Yamamoto, K. Maki: Abstrakte, 7. Symposium über die Chemie der Naturstoffe, Fukuoka, **1963**, 226.
- 9) K. Ueda, S. Uyeo, Y. Yamamoto, K. Maki: Tetrahedron Letters, No. 30, 2167 (1963).
- 10) S. Uyeo: Private Mitteilung.
- 11) K. Kurono, Y. Nakadaira, S. Konuma, K. Sasaki, K. Nakanishi: Tetrahedron Letters, No. 30, 2153 (1963).
- 12) J. Taga: Ann. Rept. ITSUU Lab., **12**, 1 (1962) und eine unveröffentlichte Mitteilung.

Trimethylanilin ergab, das als Acetat vom Schmp. 164° mit dem nach Preobrazhenskii<sup>13)</sup> hergestellten Präparat identifiziert wurde. Die Entstehung von 1,2,3,8-Tetramethyl-anthracen bei der Selen-Dehydrierung von I stimmt mit der Formel von Uyeos Forschungsgruppe für I gut überein, in der Bestätigung der von ihm vorgeschlagenen Formel für Taxinin (IVc) sowie des Reaktionsmechanismus zur Entstehung von I aus IV.

Diese Arbeit wurde unter der gütigen Leitung von Herrn Prof. Emeritus E. Ochiai durchgeführt, wofür ich mich zu groszem Dank verpflichtet fühle.

*Research Foundation ITSUU Laboratory,  
Konnocho, Shibuya, Tokyo.*

Jun-ichi Taga (多賀淳一)

Eingegangen am 4. Februar, 1964

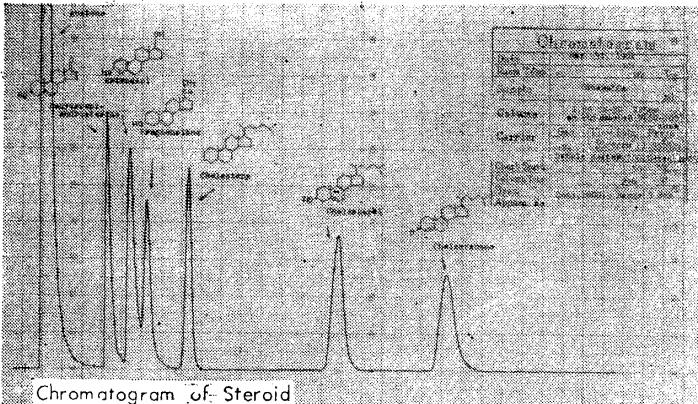
13) N. A. Preobrazhenskii: J. Gen. Chem., 21, 1163 (1951) (C. A., 46, 5006 (1952)).

*Shimadzu* \* *Top of Tops in Japan*

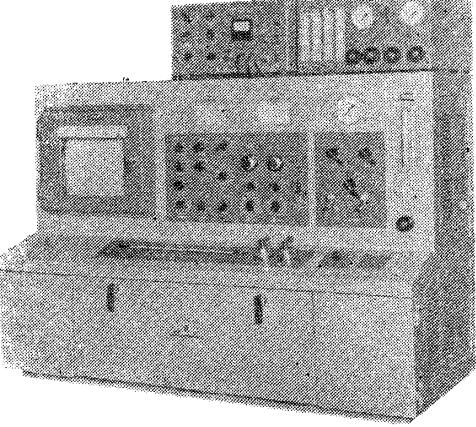
**SHIMADZU GAS CHROMATOGRAPH** Type GC-1B·H

attached with Hydrogen Flame Ionization Detector

Shimadzu Gas Chromatograph, most advanced Gas-Liquid-Solid Analyzer in Japan, plays a splendid role for rapid analysis of steroid, alkaloid, amino acid, bile acid, fatty acid, vitamin, saccharoid, phenothiazine derivatives, barbituric acid group, etc.



Chromatogram of Steroid



**SHIMADZU SEISAKUSHO LTD.**

FOREIGN TRADE DEPT: 2, kanda-Mitoshiro-cho, Chiyoda-ku, Tokyo  
Cable add. "SHIMADZU TOKYO"

HEAD OFFICE & PLANTS: KYOTO

BRANCHES: Tokyo, Osaka, Fukuoka, Nagoya, Hiroshima, Sapporo, Sendai