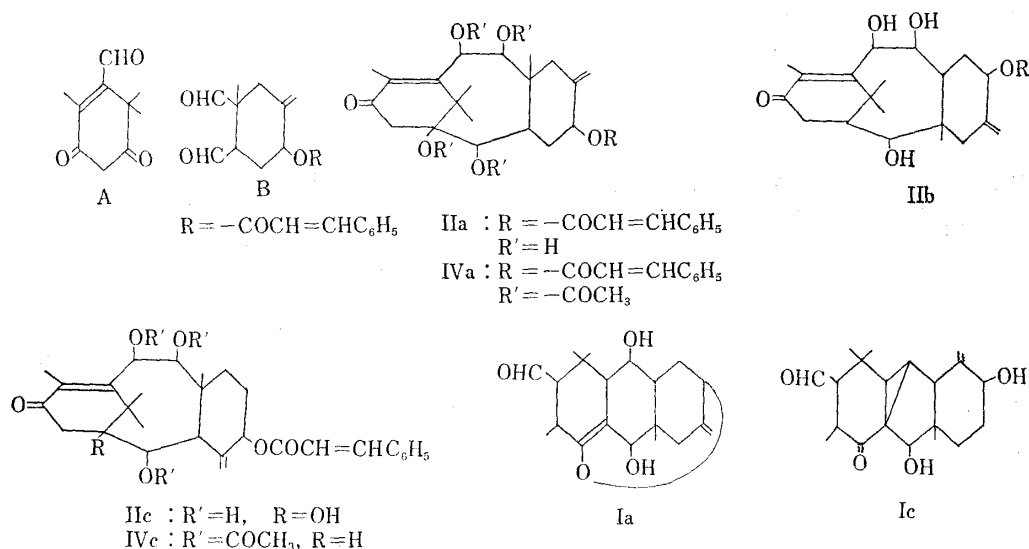


Über die Konstitution des Anhydrotaxininols

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 $C_{20}H_{28}O_4$,¹⁾ 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.²⁾ Gleichzeitig wurde ihm das Vorliegen einer mit der Carbonylgruppe konjugierten Doppelbindung vermutet und ferner durch Selendehydrierung von ihm wurden ein β -Acylalkylnaphthalin vom Schmp. 121~122° (Trinitrobenzolat : Schmp. 152~153°) und ein Alkylantracen vom Schmp. 142~143° (Trinitrobenzolat : Schmp. 167~169°) erhalten. Nakanishi und seine Forschungsgruppe,³⁾ die diesen Versuch nachprüften, verneinten das Vorliegen einer α,β -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 Taxin⁴⁾ 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 Konstitution als (A) und (B) festzustellen, so daß für II die Formel (IIa) oder (IIb) zugeschrieben wurde.⁵⁾ Gleichzeitig vermuteten sie, daß III, ausgenommen das Fehlen einer tertiären Hydroxylgruppe, dieselbe Konstitution wie II besitze.

Kurz danach schlugen Nakanishis Forschungsgruppe⁶⁾ hauptsächlich durch Proton-

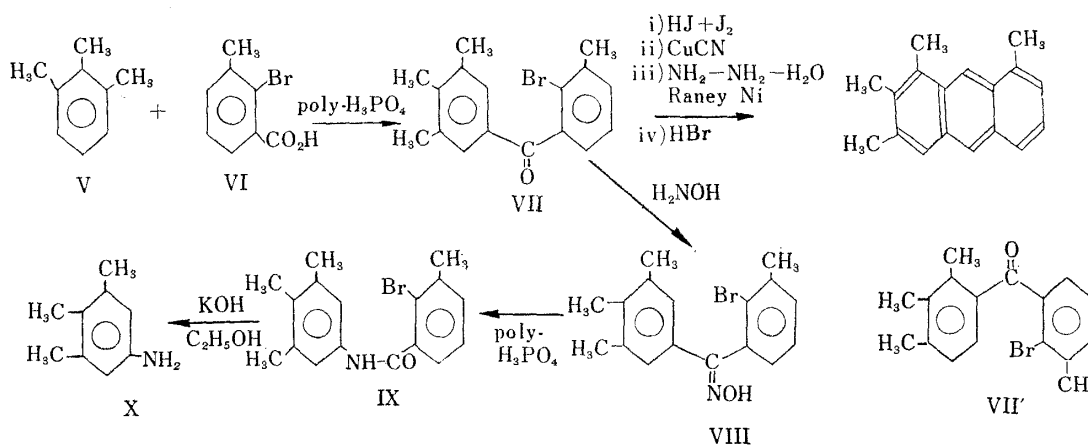


- 1) H. Kondo, J. Taga, M. Takahashi : Annual Rept. ITSUU Lab., **10**, 43 (1959).
- 2) J. Taga : *Ibid.*, **11**, 1 (1960); dieses Bulletin, **8**, 934 (1960).
- 3) M. Kurono, Y. Nakadaira, K. Sasaki, S. Konuma, K. Nakanishi : Abstrakte, 5. Symposium über die Chemie der Naturstoffe, Sendai, **1961**, 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 (IVa) vor.

Inzwischen korrigierten neulich Lythgoe und seine Forschungsgruppe⁷⁾ auf Grund der Protonresonanz-spektrographischen Versuche die Formel von II und IV als IIc bzw. IVc. Fast gleichzeitig schlugen Uyeo und seine Forschungsgruppe^{8,9)} hauptsächlich auf Grund der Protonresonanz-spektrographischen Versuche die Formel (IVc) für Taxinin und die Formel (IVc) für Anhydrotaxininol^{8,10)} und die Nakanishis Forschungsgruppe¹¹⁾ für Taxinin auch dieselbe Formel (IVc) vor.

Andererseits unabhängig von diesen Versuchen setzte der Verfasser die Konstitutionsversuche des Alkylantracens 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 β -Acylalkylnaphthalin, 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,¹²⁾ synthetisch untersucht und mit dem nachfolgend gezeigten Reaktionsstufen hergestellten 1,2,3,8-Tetramethylanthracen (Schmp. 142~143° : Trinitrobenzolat : Schmp. 167~168° : $C_{24}H_{24}O_6N_3$ —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 Preobrazhenskii¹³⁾ hergestellten Präparat identifiziert wurde. Die Entstehung von 1,2,3,8-Tetramethylanthracen 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 (Vc) sowie des Reaktionsmechanismus zur Entstehung von I aus N.

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

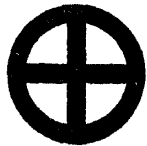
13) N. A. Preobrazhenskii: J. Gen. Chem., 21, 1163 (1951) (C. A., 46, 5006 (1952)).

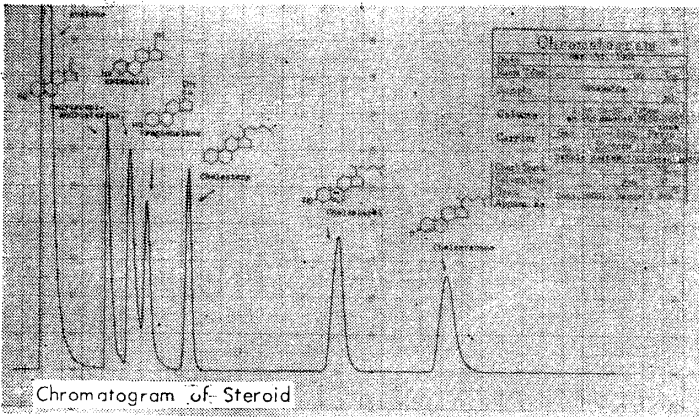
Shimadzu * Top of Tops in Japan

SHIMADZU GAS CHROMATOGRAPH

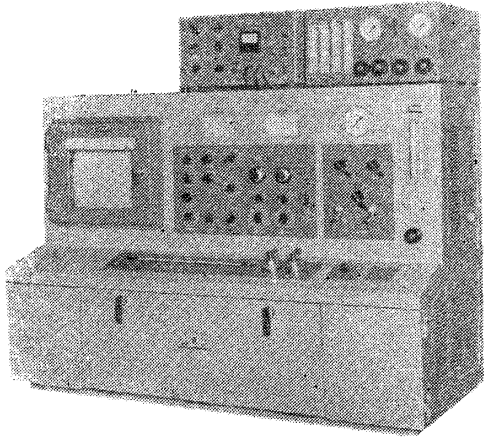
Type GC-1B-H
attached with Hydrogen Flame Ionization Detector

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



- dual column system adopted (patented)
- thermal conductivity cell, hydrogen flame ionization detector, thermister detector changeable

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