

Moreover, the yield of IV is highly effected by the different molar ratios of mercuric chloride and by the nature of the solvent as summarized in Table I, which shows that IV is obtained in maximum yield when three or four moles of mercuric chloride are used for every mole of I in acetonitrile, which is the most suitable solvent for this reaction as it dissolves mercuric chloride easily.

TABLE I. Yield of IV Using Various Ratios and Different Solvents (after 7 hr. of reflux)

Molar ratios			Solvent	Yield of IV (%)
Ia	:	HgCl ₂		
1	:	1	CH ₃ CN	24
1	:	2	"	55
1	:	3	"	83
1	:	4	"	86
1	:	3	benzene	56
1	:	4	"	56

This is quite a surprising and interesting reaction, we are currently carrying out experiments on various types of thioamides.

Faculty of Pharmaceutical Sciences,
University of Tokyo,
Bunkyo-ku, Tokyo

Shun-ichi Yamada

Abdul-Mohsen M. E. Omar

(山田 俊一)
(アブドール・モハッセン・)
(エム・イー・オマール)

Received February 13, 1964

[Chem. Pharm. Bull.]
12 (6) 739 ~ 741

UDC 581.19 : 582.23

Photochemische Reaktion von Ubichinon (35). II.*¹ Über Ubichromenol (35) und Isoubichinon (35)

Wenn Ubichinon (35) (I) der direkten Sonnenbestrahlung ausgesetzt wird, wandelt es sich im Laufe der Zeit in einige Substanzen um. Das Reaktionsgemisch wurde an Kieselsäure-Hyflo Super Cel (Diatomeenerde) (2:1) chromatographiert und mit der Hilfe der Papierchromatographie in 9 Fraktionen (A-I) getrennt (Tabelle I). Dabei wurde von dem einen (I. I.)*¹ der Autoren gezeigt, daß die Fraktion H aus Demethylubichinon (35) besteht, in der eine der zwei Methoxy-Gruppen in I durch Hydroxyl substituiert ist.

In dieser Mitteilung wird über die Fraktionen A und D geschrieben.

Fraktion A

Nach einer nochmaligen Chromatographie der Fraktion A an Florisil (Magnesiumsilikat) wurde die für R_f-Wert 0.65 verantwortliche Substanz aus der mit Hexan-Chloroform (8:2) eluierten Fraktion als fast farbloses Öl rein erhalten, C₄₄H₆₆O₄ (Ber. : C, 80.19; H, 10.10. Gef. : C, 80.30; H, 10.03), UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ m μ ($E_{1\%}^{1\text{cm}}$): 332 (49), 282 (121), 275 (126), 230 (Schulter), IR $\nu_{\max}^{\text{Liquid}}$ cm⁻¹: 3050, 2950, 1605, 1490 (aromat. Ring); 3560 (OH); 1280, 1110 (OCH₃); 1385, 1370, 1155 (Seitenkette), NMR (Tabelle II), optisch inaktiv,

*¹ I. Mitteil., I. Imada : Dieses Bulletin, 11, 815 (1963).

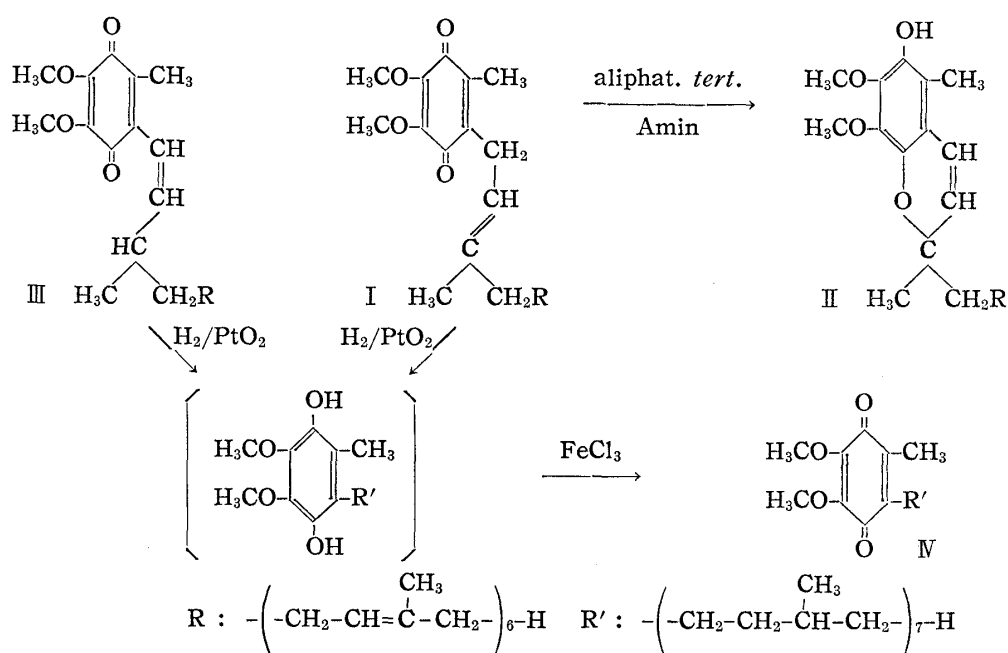


TABELLE I. Säulenchromatographie und Rf-Wert

Fraktion- Name	Fließmittel Hexan-CHCl ₃	Farbe des Bandes	Rf-Wert auf mit Silicon imprägniertem Papier ^{a)}			
A	20:1	farblos	0.65			
B	20:1	gelb	0.47			
C	20:1	"	(0.47)	0.78		
D	20:1	orange	0.56			
E	20:1	"	(0.56)	0.73		
F	10:1	hell gelb	0.65	(0.71)		
G	10:1	"	0.71		(0.86)	
H	5:1	violett			0.86	
I	1:1	braun	0.92			

a) Fließmittel: PrOH-H₂O (4:1)
 Papier: mit Silicon (Dow-Corning Corp.) imprägniertes Whatman-Nr. 1
 Anfärbereagenz: 0.2% ige KMnO₄-Lösung
 Absteigende Methode
 Rf-Wert von I: 0.47
 Klammer bedeutet Rf-Wert des Nebenproduktes.

FeCl₃·K₃Fe(CN)₆-Reaktion (positiv),¹⁾ Eisen (III)-chlorid-Reaktion (positiv) (phenol. OH). Auf Grund dieser Daten kamen die Autoren zu dem Schluß, daß das letztere Ubichromenol (35) (II)²⁾ ist. Die Autoren unternahmen es auch, auf andere Weise II festzustellen. Dabei war ihnen die Überführung von I in II unter der Einwirkung eines aliphatischen, tertiärenamins, z. B. von Triäthylamin, N-Äthylpiperidin, N-Methylpiperidin, mit einer ausgezeichneten Ausbeute gelungen. Die beiden Präparate von II erwiesen sich durch physikalisch-chemische Daten als identisch.

Fraktion D

Die für Rf-Wert 0.56 verantwortliche Substanz wurde nach einer nochmaligen Chromatographie der Fraktion D an Florisil aus der mit Hexan-Chloroform (1:1) eluierten Fraktion als rotes Öl erhalten, C₄₄H₆₆O₄ (Ber.: C, 80.19; H, 10.10. Gef.: C, 79.82; H,

- 1) G. M. Barton, R. S. Evans, J. A. F. Gardner: *Nature*, **170**, 249 (1952).
- 2) D. L. Laidman, R. A. Morton, J. Y. F. Paterson, J. F. Pennock: *Chem. & Ind. (London)*, **1959**, 1019; *Idem*: *Biochem. J.*, **74**, 541 (1960); J. Links: *Biochim. Biophys. Acta*, **38**, 193 (1960); D. McHale, J. Green: *Chem. & Ind. (London)*, **1962**, 1867; B. O. Linn, C. H. Shunk, E. L. Wong, K. Folkers: *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 239 (1963).

9.92), UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ m μ ($E_{1\text{cm}}^{1\%}$): oxidierte Form 314(110); reduzierte Form 255 (150), IR $\nu_{\text{max}}^{\text{Liquid}}$ cm⁻¹: 1580 (mit Chinon-Ring konjugierte >C=C<); außerdem ähnlich mit denjenigen in I, NMR (Tabelle II), optisch inaktiv. Auf Grund dieser Daten wurde dem letzteren die Konstitution (III) zugeschrieben, in der eine Doppelbindung der Polyisoprenseitenkette von I in Konjugation mit dem Chinon-Ring steht. III wurde in Äthanol-Cyclohe-

TABELLE II. Protonresonanz-Spektrum bei 60 MHz bezogen auf Tetramethylsilan (Varian-A-60)

Proton-Typ	τ -Wert	Anzahl der Protonen	
		Ubichromenol (35) (II)	Isoubichinon (35) (III)
=C-CH=	{ 3.50, 3.65 3.78	1 —	— 1
=CH-C-O-C=	4.45, 4.60	1	—
-OH	4.70	1	—
-CH= (Kette)	{ 4.92 5.00	6 —	— 7
-OCH ₃	{ 6.10, 6.20 6.10	6 —	— 6
=C-CH ₃ (Ring)	{ 7.88 7.98	3 —	— 3
=C-CH ₂ -	8.00	24	22
=C-CH-	8.00	—	1
=C-CH ₃ (Kette)	8.40	21	21
-O-C-CH ₃	8.65	3	—
{ =C-C-CH ₂ - =C-C-CH ₃ }	8.70~8.80	—	5

xan-Eisessig (1:1:1) mit Platinoxid als Katalysator hydriert. Das hydrierte Reaktionsprodukt wurde ohne isoliert zu werden in Äthanol mit Eisen (III)-chlorid zu Perhydrobichinon (35) (IV) oxidiert und erwies sich mit dem von I abgeleiteten Produkt (IV) als identisch. Daher wurde der Name Isoubichinon (35) für III von diesen Autoren vorgeschlagen. III wurde auf seine Wirksamkeit zur Wiederherstellung der Succinoxidase-Aktivität an Aceton-extrahierten Rinderherz-Mitochondrien geprüft.³⁾ Die Aktivität zeigte etwa 30% der Wirksamkeit des Ubichinon (35).

Diese Arbeit wird ausführlich in diesem Bulletin veröffentlicht.

Die Autoren möchten Herrn N. Matsumoto in diesem Laboratorium für seine grosse Mithilfe, sowie Damen und Herren, die die Elementaranalysen und die Messung der physikalischen Konstanten durchgeführt haben, an dieser Stelle herzlich danken.

Forschungslaboratorien,
Takeda Chemische Industrien A.G.,
Juso-nishino-cho, Higashiyodogawa-ku, Osaka

Hiroshi Morimoto (森本 浩)
Isuke Imada (今田伊助)

Eingegangen am 9. März 1964

3) R.L. Lester, S. Fleischer: Biochim. Biophys. Acta, 47, 358 (1961).