

Beiträge zur Konstitutionsaufklärung des Taxins.

Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule
in Zürich

zur Erlangung der
Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

genehmigte
Nr. 407. Promotionsarbeit

vorgelegt von

Jakob Danuser

aus Pontresina und Mastrils (Graubünden).

Referent: Herr Prof. Dr. E. Winterstein.

Korreferent: Herr Prof. Dr. H. Staudinger.

Weida i. Thür. 1925.

Druck von Thomas & Hubert.
Spezialdruckerei für Dissertationen.

Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.

Erneute Versuche zur Herstellung kristallisierter Salze des Alkaloides ergaben ebensowenig wie früher ein positives Resultat. Nachdem die Synthese der von Guyer¹ aus dem Taxin als Abbauprodukt erhaltenen β -Dimethylamino-hydrozimtsäure auf verschiedene Arten vergeblich versucht worden war, gelang es, aus der β -Phenyljodpropionsäure und Dimethylamin eine Aminosäure zu gewinnen, die mit der aus dem Taxin gewonnenen in Eigenschaften und analytischen Daten übereinstimmte. Dieser Baustein des Taxins ist damit eindeutig identifiziert.

Bei der Hydrierung des stickstofffreien Körpers bei 60—70° werden 4 Mole Wasserstoff angelagert, der Körper reagiert auch dann noch mit Permanganat und entfärbt Bromlösung.

Taxin wird durch Chlorwasserstoff auch bei Abwesenheit von Wasser zersetzt. Es entsteht in diesem Fall ein kristallisierter Neutralkörper, der infolge der geringen Menge von Substanz nicht näher untersucht wurde.

Ein Versuch, das Alkaloid in saurer Lösung mit Wasserdampf zu destillieren, ergab im Filtrat Essigsäure, im Rückstand wurden die Abbauprodukte, die stets bei der sauren Verseifung entstehen, isoliert. Eine quantitative Zimtsäurebestimmung im stickstofffreien Körper ergab, in Übereinstimmung mit anderen quantitativ verfolgten Spaltungen, bedeutend weniger als ein Mol Zimtsäure auf ein Mol Taxin.

Die Zersetzung durch Pilze lieferte neben Essigsäure und Spuren eines Phenols den größten Teil des Alkaloides unverändert zurück.

Bei einem Abbau mit Zink und Salzsäure in Eisessiglösung erhält man neben Zimtsäure und amorphen Spaltprodukten eine kristallisierte Base $C_{19}H_{21}O_6N$.

Die geringe Ausbeute verunmöglichte vorläufig eine genaue Charakterisierung. Daneben wurden Spuren

¹ loc. cit.

eines Phenoles erhalten, das bei der Barytspaltung auch wieder erhalten werden konnte. Ein wohlriechendes Öl, das einige der Aldehydreaktionen zeigte, lieferte bei der Oxydation keinen definierbaren Körper. Auch aus dem wässrigen Rückstand konnten keine identifizierten Produkte gewonnen werden. Als Nebenreaktion entdeckten wir die Umwandlung von Zimtsäure in Isozimtsäure unter dem Einfluß von Zink und Salzsäure in Eisessig. Weitere Versuche ergaben, daß Hydrozimtsäure als Endprodukt der Reaktion entsteht.

Die Barytspaltung ergab: Im Ätherextrakt, neben der erwähnten, kristallisierten Base, $C_{19}H_{21}O_6N$, ein amorphes Phenol von der Zusammensetzung $C_7H_{10}O_2$. Reaktionen und Analyse deuten auf ein hydriertes Dioxybenzol hin.

Ferner wurde ein stickstofffreier Körper gewonnen, der mit dem von Guyer¹ aus dem Jodmethyltaxin dargestellten identisch ist. Im Essigester-Auszug waren vorhanden: ein Phenol mit ähnlichen Eigenschaften wie das aus dem Ätherextrakt erhaltene. Die zwei Körper unterscheiden sich jedoch deutlich in den Löslichkeitsverhältnissen. Einige Versuche zur Herstellung kristallisierter Derivate des Phenols führten nicht zum Ziel. Ein, wahrscheinlich kristallisierter Neutralkörper konnte bisher von den öligen Beimengungen nicht ganz befreit werden. Im wasserlöslichen, äther- und essigesterunlöslichen Anteil, der in sehr eingehender Weise untersucht wurde, konnte durch das Nitrobenzoylderivat vom Fp. 96—98° Dimethylamin nachgewiesen werden. Dieses bisher noch nicht bekannte Derivat des Amins wurde auf üblichem Wege hergestellt und durch Mischschmelzpunkt die Identität der zwei Substanzen bestätigt.

Andere charakterisierbare Produkte, außer schon bekannten Körpern wie Essigsäure und Zimtsäure, konnten trotz Aufarbeitungsversuchen verschiedenster Art nicht gewonnen werden.

¹ loc. cit.