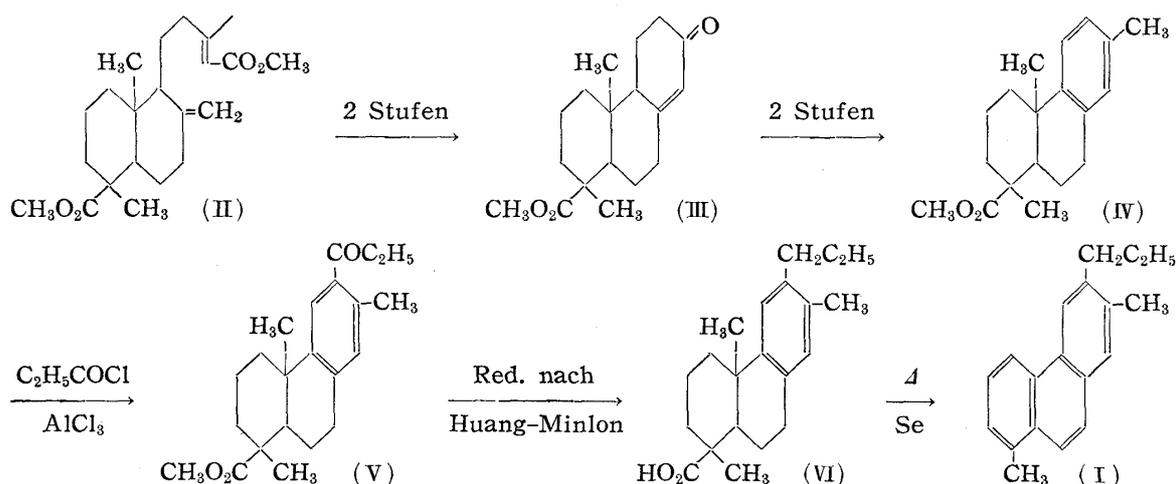


Über die Konstitution des Alkylphenanthrens vom Schmp. 89~90°, eines Dehydrierungsprodukts des Anhydroignavinols bzw. Hypognavinols

Bei der Selen-Dehydrierung des Anhydroignavinols¹⁾ sowie des Hypognavinols²⁾ wurde ein Alkylphenanthren, C₁₉H₂₀, vom Schmp. 89~90° (A) in geringer Menge erhalten, welches noch als das Pikrat vom Schmp. 142~144° und das Trinitrobenzolat vom Schmp. 156~158° charakterisiert wurde. Die vergleichende Untersuchung seines UV- und IR-Spektrums mit denjenigen verschiedener Alkylphenanthrene, die meistens von neu hergestellt wurden,^{3~5)} haben gezeigt, dass (A) höchstwahrscheinlich ein 1,6,7-trialkylphenanthren darstellt.⁶⁾ Zum Vergleich wurden dabei 1,7-Dimethyl-6-isopropyl- und 1,6-Dimethyl-7-isopropylphenanthren neu hergestellt.⁵⁾ Sie waren aber mit (A) nicht identisch. Die dabei angefangene und Umstände halber lange unterbrochene Synthese des 1,7-Dimethyl-6-propylphenanthrens (I) wurde nun durchgeführt und festgestellt, dass das letztere mit (A) tatsächlich identisch ist.

Die Synthese von (I) wurde ganz analog wie bei der Synthese des entsprechenden 6-Isopropylderivates⁵⁾ nach unten angegebenen Reaktionsstufen ausgeführt.



Ausgehend von Agathendisäure-dimethylester (II) und über das ungesättigte Cycloketon (III)⁷⁾ wurde der Methyltrienester (IV) nach Ruzicka, *et al.*⁵⁾ dargestellt. (IV) wurde nun durch die Friedel-Crafts'sche Reaktion mit Propionylchlorid in *sym*-Tetrachloräthan-Lösung in ein Propionylderivat (V) übergeführt. Es bildet Prismen vom Schmp. 94~95° (Ber. für C₂₂H₃₀O₃: C, 77.15; H, 8.83. Gef.: C, 77.17; H, 9.38). U.V. $\lambda_{\text{max}}^{\text{E.OH}}$ m μ (log ϵ): 255(4.04), 290(3.20). Dass die Propionylgruppe in (V) auf die 6-Stellung eintrat, konnte man ganz analog wie bei der Acetylierung⁵⁾ aus der vergleichenden Betrachtung seines UV-Spektrums mit demjenigen des *o*- und *o,o'*-alkylierten Acetophenons feststellen. Das UV-Spektrum von (V) ist nämlich mit demjenigen eines *o,o'*-disubstituierten Arylalkylketons nicht vereinbar. Die Stellung 8 ist also ausgeschlossen, 5 ist sterisch

- 1) E. Ochiai, T. Okamoto, T. Sugawara, S. Sakai: Dieses Bulletin, **2**, 388(1954).
- 2) S. Sakai: Yakugaku Zasshi, **76**, 1054(1956).
- 3) E. Ochiai, T. Okamoto, M. Sekijima, M. Nishikawa: Dieses Bulletin, **5**, 48(1957).
- 4) E. Ochiai, T. Okamoto, M. Natsume: *Ibid.*, **2**, 108(1957).
- 5) E. Ochiai, M. Natsume: *Ibid.*, **5**, 53(1957).
- 6) E. Ochiai, T. Okamoto, S. Sakai, M. Natsume: *Ibid.*, **5**, 113(1957).
- 7) Herrn Dr. K. Kitahōnoki der Shionogi A. G. in Osaka danken wir verbindlichst, der dieses Präparat als Ausgangsmaterial zur Verfügung gestellt hat.
- 8) L. Ruzicka, E. Bernold, A. Tallichet: Helv. Chim. Acta, **24**, 223(1941).

sehr gehindert und die einzige mögliche Stellung ist nur 6.

(IV) wurde dann durch die Wolff-Kischner'sche Reduktion nach Huang-Minlon in das 6-Propylderivat (VI) übergeführt. Das rohe kristallinische säurige Reduktionsprodukt, aus dessen UV-Spektrum ($\lambda_{\max}^{\text{H}^+\text{OH}}$: 271, 280 m μ) das Verschwinden der Carbonylgruppe gesichert wurde, wurde sofort der Selen-Dehydrierung unterworfen. Das Dehydrierungsprodukt wurde dann über das Trinitrobenzolat (Nadeln, Schmp. 159~160°. Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_6\text{N}_3$: C, 65.07; H, 5.02. Gef.: C, 65.35; H, 5.30) gereinigt und man konnte 1,7-Dimethyl-6-propylphenanthren (I) in ziemlich guter Ausbeute erhalten. Das letztere bildet Blätter vom Schmp. 89~90° (U. V. $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ m μ (log ϵ): 259(4.81), 281(4.16), 290(4.09), 302.5(4.21), 319(2.64), 334(2.70), 351(2.51); I. R.: 11.40, 12.46, 13.25 μ). Sowohl der freie Kohlenwasserstoff wie sein Trinitrobenzolat wurde durch direkten Vergleich mit dem entsprechenden Präparat von (A) identifiziert. Die IR-Spektren beider Kohlenwasserstoffe stimmten auch miteinander völlig überein.

Pharmazeutische Fakultät
Universität Tokyo
Hongo, Tokyo.

Eiji Ochiai (落合 英二)
Toshihiko Okamoto (岡本 敏彦)
Shoji Hara (原 昭二)
Shin-ichiro Sakai (坂井進一郎)
Mitsutaka Natsume (夏目 充隆)

10. Mai, 1958

UDC 547.824.02

Studies on Cycloheximide and its New Stereoisomeric Antibiotic

Two anti-yeast and anti-phytopathogenic fungal antibiotics were isolated from the fermentation broth of a *Streptomyces* (Strain No. TW 305-a) which differed morphologically from *Strept. griseus* WAKSMAN ET HENRICI and other cycloheximide-producing strains. They were named naramycin A and B, respectively. Naramycin A (I) was identified as cycloheximide (Actidione) discovered by Leach, *et al.*¹⁾ Naramycin B (II) came as colorless, dextrorotatory ($[\alpha]_D^{25} + 48.8^\circ$ (c=1, H₂O)) plates of m.p. 109~110° (from H₂O), and its analytical data showed that (II) had a formula $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}$ (Anal. Calcd. for $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}$: C, 64.03; H, 8.24; N, 4.90; mol. wt., 281.34. Found: C, 64.30; H, 7.80; N, 4.90; mol. wt. (Micro-Rast), 281.8). U. V.: $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ 292.5 m μ (log ϵ , 1.49) and shoulder at

TABLE I. Physical Properties of Naramycins and their Acylates

Compound	Series	m.p. (°C)	$[\alpha]_D$ (in MeOH)	$[M]_D$
Naramycin	A ^{c)}	116.5~117	- 0.73 (c=10) ^{a)}	- 2.1
	B	109 ~110	+50.2 (c= 2) ^{a)}	+141.0
Acetate	A ^{a)}	147 ~147.5	+24.56 (c= 2) ^{a)}	+ 80.0
	B	150.5~152	+62.15 (c= 2) ^{a)}	+201.0
Benzoate	A	162.5~163	+10.0 (c= 1) ^{b)}	+ 38.5
	B	159.5~160.5	+54.6 (c= 1) ^{b)}	+210.0
3,4-Dichlorobenzoate	A	175 ~176	+13.4 (c= 1) ^{b)}	+ 61.0
	B	146.5~147.5	+53.2 (c= 1) ^{b)}	+242.0

a) Measured at 12.5°.

b) Measured at 11°.

c) Authentic Actidione (Upjohn Co.), m.p. 116.5~117°. No depression in m.p. on admixture with Naramycin A. Reported m.p. 115.5~117°,²⁾ 119.5~121°.³⁾ $[\alpha]_D^{25} - 3.0^\circ$ (c=10, MeOH),²⁾ +6.8° (c=2, H₂O)²⁾ $[\alpha]_D^{20} - 3.38^\circ$ (c=9.47, EtOH)³⁾

d) Reported., m.p. 148~149°,²⁾ 150~152°,³⁾ $[\alpha]_D^{25} + 22^\circ$ (c=2.3, MeOH).²⁾

1) B. E. Leach, J. H. Ford, A. J. Whiffen: J. Am. Chem. Soc., **69**, 474(1947).