

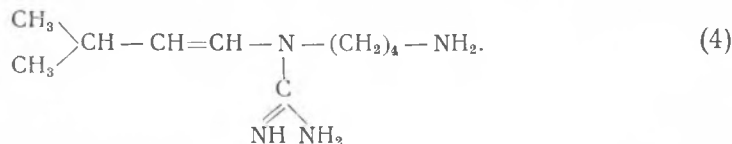
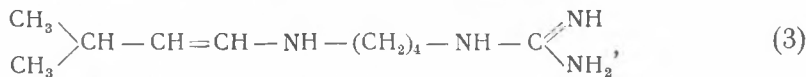
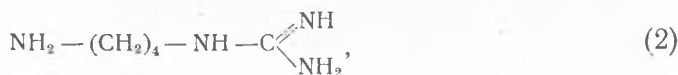
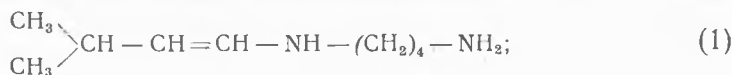
А. А. РЯБИНИН

О СТРОЕНИИ АЛКАЛОИДА ИЗ *SMIRNOVIA TURKESTANA* ВВЕ

(Представлено академиком А. И. Опариным 19 IV 1948)

Мы уже сообщили⁽¹⁾ о найденном нами в надземных частях растения *Smirnovia turkestanica* сопутствующем сферофизину алкалоиде. Свободное основание и соли, образованные им с обычными кислотами, представляют собой твердые, аморфные вещества, и лишь пикрат прекрасно кристаллизуется в крупных золотистых иглах, плавящихся при 153—154° (испр.). Результаты нашей работы, изложенные в этом сообщении, показывают, что алкалоид является новым, не описанным в литературе веществом, и поэтому в дальнейшем мы называем его смирновином.

Элементарная формула пикрата смирновина, основанная на определении молекулярного веса⁽¹⁾, элементарного состава и нитрогрупп, $C_{12}H_{24}N_4O \cdot C_6H_3N_3O_7$. Гидролизом смирновина в растворе гидроокиси бария мы получили с хорошим выходом изопропилвинилпутресцин (1), строение которого было установлено М. М. Рубинштейном и Г. П. Меньшиковым⁽²⁾. По иному пути идет распад алкалоида в кислой среде. В продуктах гидролитического распада смирновина при нагревании его растворов в слабых минеральных кислотах мы обнаружили значительные количества агматина (2).



Сопоставляя результаты этих опытов с формулой элементарного состава смирновина, мы заключаем, что этот алкалоид является моноацетильным производным сферофизина (3) или изосферофизина (4). Эти предположения подтверждаются также тем, что сферофизин и дигидроизосферофизин получены в виде дипикратов, в то время как смирновин дает соль лишь с одной молекулой пикриновой кислоты.

Для установления строения основного скелета смирновина было необходимо отщепить ацетильную группу, сохранив при этом остальную часть молекулы алкалоида. Однако гидролиз смирновина в кислой и щелочной средах приводит к глубокому распаду. Поэтому, учитывая устойчивость гуанидиновой группировки в кислой среде, мы решили прогидрировать двойную связь, расположенную в середине цепи, и затем, гидролизом кислотами, получить дигидросферофизин или его изомер.

Приготовленный нами дигидросмирновин был выделен в виде пикрата, имевшего вид крупных желтых игл с т. пл. 148,5—149,5° (испр.). Элементарная формула пикрата $C_{12}H_{26}N_4C \cdot C_6H_3N_3O_7$. Нагреванием в водном растворе кислоты дигидросмирновин был расщеплен на дигидросферофизин и уксусную кислоту. Оба эти продукта мы получили в количествах, близких к теоретическим. Дигидросферофизин мы идентифицировали плавлением смеси пикратов оснований — образовавшегося при гидролизе и полученного гидрированием сферофизина.

Таким образом, смирновин является одним из четырех возможных изомеров моноацетильного производного сферофизина. Положение ацетильной группы остается неизвестным. Интересно, что в исследованных нами ранее растениях, собранных в Ферганской долине в конце августа 1939 г., мы нашли смесь приблизительно равных количеств смирновина и сферофизина; заготовленный же в середине мая 1947 г. в Каракумах материал, использованный в этой работе, содержал только один смирновин.

Среди продуктов гидролитического распада смирновина в присутствии минеральных кислот мы обнаружили, кроме агматина, еще одно основание, пикрат которого кристаллизуется в желтых табличках, плавящихся при 184—185,5° (испр.). По своему элементарному составу $C_{10}H_{22}N_4(C_6H_3N_3O_7)_2$ он является изомером дипикрата сферофизина.

Мы считаем вероятным два предположения о строении этого вещества. Оно может быть изомером сферофизина, у которого двойная связь перемещена к атому азота. Предположение о такой изомеризации молекулы алкалоида в условиях гидролиза объясняет особенность последующего распада, идущего не по месту расположения двойной связи в смирновине, что является обычным для этиленовых производных, а между атомами углерода и азота. Случаи подобной изомеризации известны и относятся к явлениям энамино-иминной таутомерии. Возможно также, что наш изомер является продуктом вторичной конденсации образующегося при гидролизе изовалерианового альдегида с первичной аминогруппой гуанидинового остатка агматина. Условия гидролиза допускают возможность подобной конденсации.

Экспериментальная часть

1. Выделение и анализ пикрата смирновина. Для выделения пикрата смирновина мы применили иной, чем ранее, более удобный метод. Мы многократно извлекали ацетоном сгущенный в вакууме водный экстракт надземных частей растения, добавляя, по мере загустевания экстракта, небольшие количества воды. Из полученных вытяжек, после отгонки ацетона, осадили алкалоид пикриновой кислотой и перекристаллизовали пикрат из спирта. Из 8 кг сухих растений мы получили 43 г чистого пикрата смирновина.

0,1545 г	вещества:	0,2589 г	CO ₂ ;	0,0786 г	H ₂ O
0,1547 г	»	: 0,2618 г	CO ₂ ;	0,0809 г	H ₂ O
0,0681 г	»	: 12,48 мл	N ₂ (18°, 750 мм)		
0,0704 г	»	: 12,50 мл	N ₂ (15°, 765 мм)		

$C_{12}H_{24}N_4O \cdot C_6H_3N_3O_7$	Найдено	%:	C 45,70,	46,15;	H 5,69,	5,85;	N 20,79,	20,82
	Вычислено	%:	C 46,05;		H 5,75;		N 20,89	

Количество нитрогрупп мы определили по Лимприхту, но несколько видоизменили этот метод, введя определение избытка SnCl_2 по Шлюттигу (титрованием раствором FeCl_3). В таком виде метод дает точные результаты для пикриновой кислоты.

0,2270 г вещества: 8,91 мл 0,1 N раствора FeCl_3
 0,0176 г » : 6,93 мл 0,1 N раствора FeCl_3
 Найдено %: NO_2 30,10 30,15
 $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$. Вычислено %: NO_2 29,43

2. Гидролитический распад смирновина мы осуществили нагреванием растворов этого алкалоида в 10% серной и 20 и 5% соляной кислотах. Во всех опытах получили одни и те же продукты — агматин и изомер сферофизина.

2 г пикрата смирновина нагревали с 200 мл 5% HCl в течение 2 час. на кипящей водяной бане. Гидролизат выпарили досуха в вакууме, смочили водой и вновь высушили в вакууме. Кристаллизацией сухого остатка из спирта было получено 0,85 г пикрата агматина. После нескольких перекристаллизаций из кипящей воды пикрат имел вид крупных, темножелтых игл с т. пл. 241,5—242,5° (разл.). По Хейлю⁽³⁾, пикрат агматина разлагается между 235 и 240°.

0,1502 г вещества: 0,1916 г CO_2 ; 0,0464 г H_2O
 0,1513 г » : 0,1936 г CO_2 ; 0,0464 г H_2O
 0,0734 г » : 15,12 мм N_2 (18°, 763 мм)
 Найдено %: C 34,79, 34,90; H 3,46, 3,43; N 23,78
 $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_4 (\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7)_2$. Вычислено %: C 34,69; H 3,40; N 23,81

Количество нитрогрупп мы определили описанным выше способом, но предварительно извлекли пикриновую кислоту взбалтыванием подкисленного серной кислотой водного раствора пикрата агматина с эфиром.

0,0210 г вещества: 12,60 мл 0,1 N раствора FeCl_3
 Найдено %: NO_2 46,01
 $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_4 (\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7)_2$. Вычислено %: NO_2 46,94

3. Выделение изомера сферофизина. Спиртовые и водные маточники после выделения агматина высушили, растворили в минимальном количестве спирта и осадили эфиром. Выпавшее масло растворили в кипящем спирте, добавили пикриновую кислоту и осадок пикрата (0,21 г) перекристаллизовали из спирта.

0,0711 г вещества: 0,1048 г CO_2 ; 0,0276 г H_2O
 0,0649 г » : 0,0951 г CO_2 ; 0,0253 г H_2O
 0,0682 г » : 12,91 мл N_2 (17,5°, 750 мм)
 0,0785 г » : 12,87 мл N_2 (16°, 755 мм)
 Найдено %: C 40,20, 40,38; H 4,34, 4,36; N 21,51, 21,64
 $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_4 (\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7)_2$. Вычислено %: C 40,24; H 4,27; N 21,34

4. Получение дигидросмирновина. 5 г пикрата смирновина растворили в небольшом количестве спирта, содержащего серную кислоту, и, добавив эфир, осадили сульфат, выпавший в виде густого сиропа. Раствор сульфата нейтрализовали гидроокисью бария и в течение 2 час. гидрировали по Адамсу (0,7 г PtO_2). Алкалоид осадил пикриновой кислотой и перекристаллизовали из спирта. Выход 4,2 г.

0,1264 г вещества: 0,2110 г CO_2 ; 0,0688 г H_2O
 0,1229 г » : 0,2046 г CO_2 ; 0,0683 г H_2O
 0,0727 г » : 12,85 мл N_2 (18°, 779 мм)
 Найдено %: C 45,53, 45,40; H 6,09, 6,22; N 20,81
 $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$. Вычислено %: C 45,86; H 6,16; N 20,81

5. Гидролитический распад дигидросмирновина. 3,7 г пикрата дигидросмирновина освободили от пикриновой кислоты

способом, описанным выше, и довели концентрацию серной кислоты в водном растворе сульфата до 10%. Раствор кипятили, пропуская пар, в течение 9 час. Отгон содержал 7,2 миллиэквивалента летучей кислоты, из которой обычным способом получили 0,47 г кристаллической серебряной соли. Содержание серебра определено прокаливанием.

0,0600 г вещества: 0,0387 г Ag
0,1230 г » : 0,0794 г Ag
Найдено %: Ag 64,50, 64,55
C₂H₃O₂Ag. Вычислено %: Ag 64,65

Соль дает отчетливую реакцию образования этилацетата. Из гидролизата, нейтрализованного гидроокисью бария, осадили основание пикриновой кислотой. Пикрат перекристаллизовали из спирта и получили 4,6 г игольчатых желтых кристаллов, плавящихся при 153,5—154,5°. Для идентификации гидрированием карбоната сферофизина (по Адамсу) был получен дигидросферофизин с т. пл. 153,5—154,5°. Смешанная проба плавилась при 153,5—154,5°.

Ботанический институт
им. В. Л. Комарова
Академии Наук СССР

Поступило
14 IV 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. А. Рябнин, ЖОХ, 17, 2265 (1947). ² М. М. Рубинштейн и Г. П. Меньшиков, ЖОХ, 14, 172 (1944). ³ F. W. Neul, J. Am. Chem. Soc., 41, 681 (1919).