Доклады Академии Наук СССР
1949. Том LXVI, № 3

БИОХИМИЯ

Н. Ф. ПРОСКУРНИНА, В. В. ШПАНОВ и Р. А. КОНОВАЛОВА

ОБ АЛКАЛОИДАХ GENTIANA KIRILOWI

СТРОЕНИЕ ГЕНЦИАНИНА

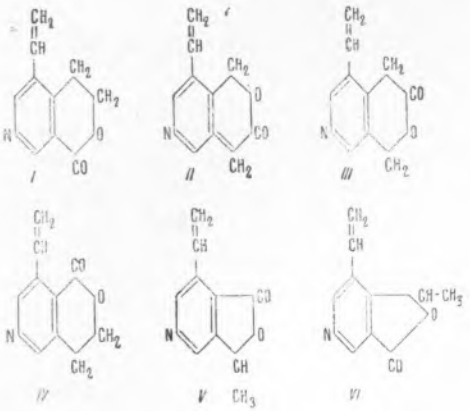
(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 14 III 1949)

В 1944 г. одним из нас ([1]) было сообщено о выделении из растения Gentiana Kirilowi (сем. Gentianaceae) нового алкалоида $C_{10}H_9NO_2$, названного генцианином. Одновременно этот же алкалоид был выделен из нескольких других видов Gentiana, а именно: G. aurea, G. Olivieri и Swertia lactea. В 1946 г. этот же алкалоид был получен М. С. Рабинович и Р. А. Коноваловой ([2]) из растения Dipsacus azureus (сем. Dipsacaceae).

Генцианин — однокислотное, третичное основание, обладающее лактонным характером. При действии щелочей он дает соли генциановой кислоты, которую в свободном виде выделить не удается вследствие ее большой склонности к замыканию лактонного кольца.

Генцианин имеет ненасыщенный характер и при каталитическом гидрировании присоединяет 2 атома водорода, давая основание состава $C_{10}H_{11}NO_2$, обладающее насыщенным характером.

Окисление генцианина перманганатом в мягких условиях приводит к образованию насыщенной лактонокислоты $C_9H_7NO_4$, названной генцианиновой. Генцианиновая кислота содержит на один углеродный атом меньше, чем генцианин, и получается, повидимому, при окислении винильной группы, находящейся в генцианине. Дальнейшее окисление генцианиновой кислоты приводит к получению βγβ′-пиридинтрикарбоновой кислоты. Перегонка генцианина с пылью, приводящая к образованию пиридина, также подтверждает наличие в нем пиридинового ядра. Таким образом, генцианин, являясь производным винилпиридина и имея лактонную группировку, должен соответствовать одной из шести возможных структурных формул I—VI:



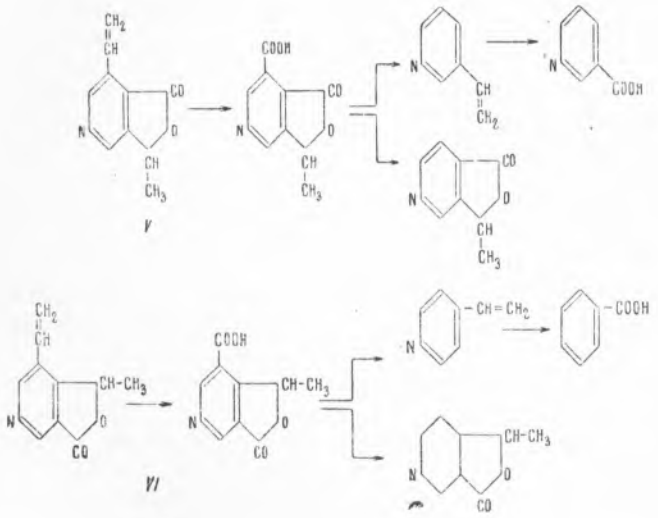
В настоящей статье мы излагаем результаты работы по окончательному установлению строения генцианина. При окислении генцианина по Куну ([3]) было обнаружено в его молекуле наличие С-метильной группы. На этом основании из 6 возможных для генцианина структурных формул первые 4 отпадают, как не содержащие С-метильной группы, и остается выбор только между формулами V и VI.

Далее нами было установлено, что при декарбоксилировании генцианиновой кислоты в присутствии медной бронзы получаются

два основания. Первое основание представляет собою, повидимому, продукт неполного декарбоксилирования генцианиновой кислоты, так как оно содержит еще 2 атома кислорода и обладает лактонным характером. Следовательно, при декарбоксилировании генцианиновой кислоты в первую стадию происходит отщепление только одного карбоксила, и именно того, который был получен окислением винильной группы в генцианине.

Второе основание, полученное при декарбоксилировании генцианиновой кислоты, обладая ненасыщенным характером, совершенно не содержит кислорода и является, следовательно, продуктом полного декарбоксилирования, в котором отсутствует также и карбоксильная группа, входящая в лактонное кольцо.

Таким образом, первое основание, полученное при декарбоксилировании генцианиновой кислоты, представляет собою генцианин, лишенный винильной группы, второе же основание может быть только β- или γ-винилпиридином, в зависимости от того, какой из структурных формул выражается строение генцианина — V или VI:



Из вышеприведенной схемы видно, что для окончательного решения вопроса о строении генцианина вполне достаточно установить, является ли продукт полного декарбоксилирования генцианиновой кислоты β- или γ-винилпиридином.

Для этого нами было проведено его окисление перманганатом, которое привело к образованию изоникотиновой кислоты, чем вопрос о строении генцианина и был решен однозначно в пользу VI.

Интересно отметить, что генцианин содержит винильную группу, которая до сих пор была обнаружена лишь в хинных алкалоидах.

Генцианин по своей структуре не имеет среди известных алкалоидов близко родственных веществ.

Всесоюзный научно-исследовательский
химико-фармацевтический институт
им. Серго Орджоникидзе

Поступило
11 III 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. Ф. Проскурнина, ЖОХ, 14, 1148 (1944). [2] М. С. Рабинович и Р. А. Коновалова, ЖОХ, 18, 1510 (1948). [3] R. Kuhn u. L'Orsa, Z. ang. Chem., 44, 847 (1931)