

Л. Я. АРЕШКИНА

N-ОКСИДЫ АЛКАЛОИДОВ РАСТЕНИЯ *SENECIO PLATYPHYLLUS*

(Представлено академиком А. И. Опариным 16 II 1949)

Нами было показано⁽¹⁾, что превращение аминофункции ($\equiv N$) алкалоидов в аминоксидную ($\equiv N=O$) тесно увязано с жизненным циклом растения. Поэтому в дальнейших исследованиях мы поставили себе задачу в условиях *in vitro* выяснить, возможно ли участие алкалоидов *Senecio platyphyllus* в окислительно-восстановительных процессах растения.

Первые попытки в этом направлении сводились к выяснению поведения легко окисляемых органических соединений, находящихся в смеси с аминоксидами.

В настоящем сообщении дается описание опытов, где в качестве окисляемого субстрата испытывались индигокармин и кислоты аскорбиновая и лимонная. Известно, что эти соединения легко окисляются, тогда как аминоксиды алкалоидов способны легко восстанавливаться.

Учитывая эти свойства, нам представлялось, что в смеси с подобными донаторами водорода группа ($\equiv N=O$) в аминоксиде алкалоидов может брать на себя функции акцептора водорода, в связи с чем должно идти восстановление аминоксидов и окисление указанных веществ.

Реакции велись в водной среде, при температуре 25—30°, в присутствии антисептика — толуола.

Опыты, где в качестве окисляемого вещества были взяты аскорбиновая кислота или индигокармин, велись при $pH=4,7-5$ (ацетатный буфер) в присутствии N-оксида платифиллина в 2% растворе.

При окислении лимонной кислоты аминоксидами было обнаружено, что условия, при которых шло окисление аскорбиновой кислоты и индигокармина, в данном случае оказались недостаточными. Реакция шла только в присутствии следов железа и солнечной иррадиации. В данном опыте испытывались N-оксиды алкалоидов: платифиллина, сенецифиллина и смесь их в том виде, как она выделялась нами из растения.

Характеристика алкалоидов с учетом ($\equiv N$)- и ($\equiv N=O$)-форм проводилась в контрольных и опытных пробах двумя последующими друг за другом экстракциями эфиром и хлороформом. Первым растворителем извлекалась ($\equiv N$)-форма, хлороформом ($\equiv N=O$)-форма.

В первых трех опытах в качестве окисляемого вещества была взята аскорбиновая кислота в количестве 5, 15, 50% по отношению к количеству аминоксида. Реакция между аминоксидом и аскорбиновой кислотой устанавливалась также и определением содержания аскорбиновой кислоты в контрольных и опытных пробах до и после опыта. Определение велось индофенольным методом. Результаты

ряда опытов, приведенные в табл. 1, показывают, что в опытных пробах в присутствии аминоксида наблюдается окисление аскорбиновой кислоты. В контрольных пробах, где отсутствует аминоксид, на протяжении опыта содержание аскорбиновой кислоты оставалось постоянным.

Таблица 1

№ опыта	Экспозиция опыта в часах	Аскорбиновая кислота к концу опыта в %	
		опыт	контроль
1	20	15,3	100,0
2	23	42,8	100,0
	48	0,97	100,0
3	120	28,1	66,2

О ходе реакции в смеси можно было судить и по внешнему виду растворов. Контрольные пробы в продолжение опыта оставались бесцветными и прозрачными, опытные смеси за время опыта приобретают бурю окраску с последующим выпадением буроокрашенного осадка.

Все отмеченные выше явления при окислении аскорбиновой кислоты N-оксидом платифиллина не имели места в опытах с самим платифиллином.

В опыте с индигокармином, взятым в количестве 50% по отношению к аминоксиду, течение реакции устанавливалось по изменению окраски индигокармина.

Как известно, при переходе восстановленной формы индикатора в дегидрированную форму цвет краски меняется от синего к желто-красному. Такой переход мы наблюдали в наших опытах.

Содержание в опытных и контрольных пробах алкалоидов в ($\equiv N$)- и ($\equiv N=O$)-формах приводится в сводной табл. 2.

Таблица 2

Окисляемое вещество	Экспозиция опыта в часах	Выделено алкалоида после опыта, в %	
		($\equiv N$)	($\equiv N=O$)
Аскорбиновая кислота (опыт 3)	120	10,0	26,2
Индигокармин	120	16,1	26,5
Контроль (отсутствует окисляемое вещество)		2,5	88,0

Данные табл. 2 показывают, что по окончании опытов, помимо алкалоида, взятого в N-оксидной форме, мы обнаруживаем в обоих случаях восстановленную форму. Кроме того, большой процент алкалоида из опытных растворов выделить обычным способом не удалось. В контрольной пробе, где при всех равных условиях отсутствовала аскорбиновая кислота или индигокармин, алкалоид был извлечен почти полностью в N-оксидной форме.

Данные, приведенные в табл. 3 и 4, характеризуют состав алкалоидов в опытах, где в качестве окисляемого вещества был взят лимоннокислый натрий в количестве 10,20% по отношению к смеси аминоксидов.

Таблица 3

№ опыта		Экспозиция опыта в часах	рН среды		Алкалоиды в %	
			в начале опыта	к концу опыта	(≡ N)	(≡ N=O)
1	Опыт	8,0			3,2	80,6
	Контроль (без лимоннокислого натра)					
2	Опыт	8,0	7,38	6,6	7,1	65,27
	Контроль (без облучения)		7,38	7,22	—	96,41
	Контроль (без следов FeCl ₃)		7,38	7,33	—	100,0

В опытных пробах, наряду с аминоксидами, найдены восстановленная форма и алкалоиды в форме, неизвестной нам. В контрольной пробе, где при всех равных условиях отсутствовала лимонная кислота, алкалоиды извлечены были полностью в аминоксидной форме.

Кроме того, во втором опыте, по показаниям потенциометра Бэкмана, мы констатировали изменения рН среды в кислую сторону, тогда как в контрольных пробах рН среды остается без изменения.

Следует отметить также, что внешне течение реакции в полной системе выражается теми же признаками, что и в опытах с аскорбиновой кислотой. Вначале, после получасового облучения, опытный раствор приобретает буро-вишневую окраску. Далее наблюдается выпадение буроокрашенных веществ. В контрольных пробах, где отсутствовал тот или иной компонент смеси (следы FeCl₃, лимонная кислота, аминоксид) или фактор облучения, реакции не происходит и раствор остается бесцветным и прозрачным.

В опыте 3 с лимоннокислым натрием в количестве 50% по отношению к аминоксидам испытывались аминоксиды: платифиллина, сенецифиллина и смесь указанных алкалоидов. Экспозиция опыта 4 часа.

Показания потенциометра в отношении изменения рН среды, характеристика алкалоидного состава и описание внешних признаков реакции приведены в табл. 4.

Как видно из данных табл. 4, изменение рН среды в опытных растворах вызывается не за счет образования восстановленной формы алкалоидов (опыт 3), а за счет получения нового соединения, сохранившего положительную реакцию с кремневольфрамовой кислотой, но водный раствор которого имеет кислую реакцию и титруется 0,1 N NaOH. Отгонка его с паром в присутствии избытка 40% NaOH дает дистиллят с алкалоидной реакцией. Получен кристаллический хлорплатинат с т. пл. 203—204° (с разложением).

Аналогичный продукт был выделен нами из надземных частей растения *Senecio platyphyllus* (0,03%) при дистилляции с паром в присутствии избытка щелочи.

Хлорплатинат его при перекристаллизации из 5% HCl имел т. пл. 205—207° (с разложением).

Найдено %: Pt 27,96

Для хлорплатината ретронеколола. Вычислено %: Pt 28,19

Смешанная проба двух вышеуказанных продуктов не давала депрессии.

№ опыта		рН		Алкалоиды в %		
		в начале опыта	к концу опыта	(≡ N)	(≡ N=O)	не выделено
1	N-оксид: сенецифиллина . . .	7,33	5,35	23,4	6,6	70,0*
2	смеси	7,33	6,60	11,0	51,0	38,0**
3	платифиллина	7,33	7,35	16,8	83,2	0***
4	Контроль (смесь без облучения)	7,33	7,20	0	100,0	0****
5	Контроль (без N-оксидов, с облучением)	7,33	7,35			

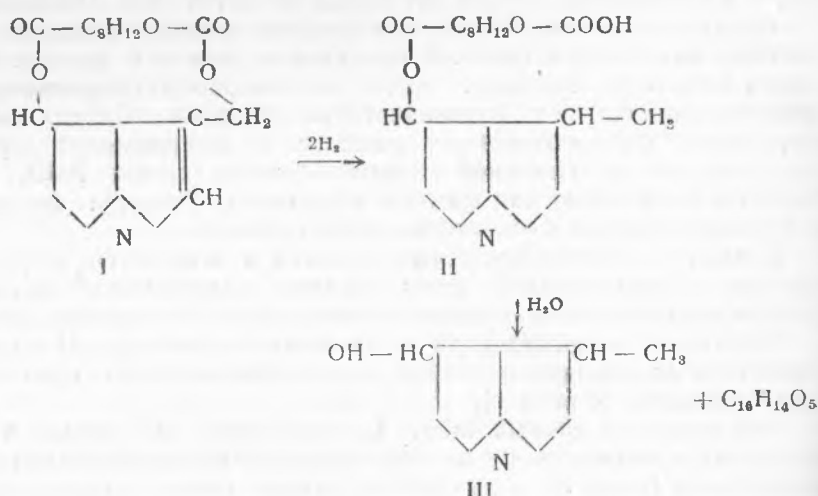
* Буро-вишневая окраска, имевшая место в начале опыта, в продолжение опыта исчезает, раствор становится бесцветным и, наряду с этим, отмечается обильное выпадение бурого осадка.

** Буро-вишневая окраска и выпадение бурого осадка.

*** Буро-вишневая окраска, осадка нет.

**** Сохраняется прозрачность и бесцветность растворов.

Получение ретронеканола (III) в лабораторных условиях имеет место при каталитическом гидрировании сенецифиллина (I) и при последующем щелочном гидролизе гидрированного продукта (II)-соединения, имеющего свойства аминокислоты (2). Реакция приводит к следующим продуктам:



Нам представляется, что в наших опытах с участием сенецифиллина мы имеем дело с продуктом каталитического гидрирования названного алкалоида и что в растении образование его может быть результатом фотохимических реакций.

Таким образом, в своих опытах нам удалось показать взаимодействие аминоксидов алкалоидов *Senecio platyphyllus* с легко окисляемыми органическими соединениями, столь широко распространенными в растительной клетке.

Институт биохимии им. А. Н. Баха
Академии наук СССР

Поступило
14 II 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. Я. Арешкина, ДАН, 61, № 3 (1948). ² Р. Коновалова и А. Данилова, ЖОХ, 3, 1198 (1948).