

А. А. РЯБИНИН и Е. М. ИЛЬИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ АЛКАЛОИДА РАСТЕНИЯ
SALSOLA SUBAPHYLLA C. A. M. VAR. ARENARIA DROB.

(Представлено академиком А. И. Опариным 23 V 1949)

Чогон (*Salsola subaphylla* C. A. M. var. *arenaria* Drob.) представляет собой кустарник до 2 м высоты, распространенный в песчаных пустынях Средней Азии.

Наличие алкалоидов в *Salsola subaphylla* установлено А. П. Ореховым⁽¹⁾. По наблюдениям М. М. Ильина⁽²⁾, алкалоиды содержат лишь песчаные расы.

В поисках физиологически активных веществ, близких к сальсолину и сальсолидину — алкалоидам *Salsola Richteri*, мы исследовали зеленые части чогона, собранные в Каракумах в конце мая, но не нашли в них каких-либо органических оснований, кроме бетаина. В стволах и ветвях растений того же сбора были обнаружены бетаин и новый алкалоид, выделенный в количестве 0,087% и названный нами субафиллином.

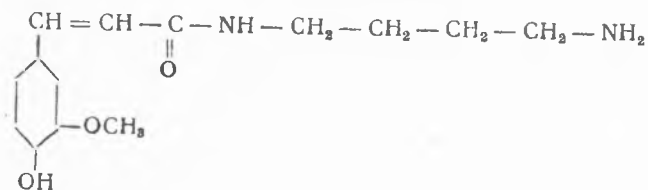
Элементарная формула этого алкалоида $C_{14}H_{20}N_2O_3$. По внешнему виду он представляет собою палевые, быстро желтеющие при хранении иглы, не имеющие определенной температуры плавления. Субафиллин не растворим или трудно растворим в большинстве органических растворителей, но растворяется в спирте и горячей воде. Он образует монопикрат, кристаллизующийся в виде крупных красных игл или желтых призм. Обе формы кристаллов плавятся при 218,5° (с разложением). При нагревании или сушке красная форма превращается в желтую. Хлоргидрат субафиллина, имеющий вид желтоватых игл, и мелкокристаллический моногидрат плавятся в большом интервале температур.

Алкалоид содержит метоксильную группу и при гидрировании по Адамсу присоединяет одну молекулу водорода. Монопикрат дигидросубафиллина кристаллизуется в желтых иглах, плавящихся при 174,6 — 175°; хлоргидрат образует палевые иголки с т. пл. 139 — 140°.

Субафиллин представляет собою однокислотное основание, и поэтому следует считать, что один из атомов азота этого алкалоида не обладает основными свойствами. Водный раствор субафиллина обесцвечивает перманганат на холоду, причем продукты окисления имеют сильный запах ванилина.

При нагревании с раствором едкого кали субафиллин разрушается. Продукты гидролиза также имеют запах ванилина. При исследовании их нам удалось выделить 4-окси-3-метоксикоричную (феруловую) кислоту $C_{10}H_{10}O_4$ и путресцин $C_4H_{12}N_2$. Сочетанием молекулярных формул этих веществ и отщеплением молекулы воды получается элементарная формула субафиллина. Мы считаем поэтому, что изо-

браженная ниже структура, образованная молекулой феруловой кислоты, связанной с путресцином по типу замещенного амида, является довольно вероятной для нашего алкалоида.



С этой формулой согласуются данные элементарного анализа, результаты гидрирования и гидролитического распада и отсутствие основных свойств у одного из атомов азота субафиллина. Образование ванилина при окислении и гидролизе такого соединения также вполне вероятно. Гидролитический распад коричной кислоты на бензальдегид и уксусную кислоту наблюдали М. М. Шемякин и И. А. Редькин⁽³⁾. Однако даже в примененных авторами жестких условиях (20% KOH, 190 — 200°) гидролиз протекал медленно. В нашем опыте были получены, повидимому, лишь следы ванилина — мы могли обнаружить его только по запаху.

Мы считаем, что окончательное решение вопроса о строении субафиллина должен дать синтез.

Экспериментальная часть

1. Выделение оснований. 12,9 кг размолотых веток и стволов чогона исчерпывающе экстрагировали спиртом; из полученного экстракта под вакуумом отгоняли спирт и оставшийся водный раствор был отделен от смолистого осадка. Осадок растворяли в небольшом количестве спирта и осаждали водой, повторяя эту операцию до полного извлечения алкалоидов. Водные вытяжки были соединены и выпариванием под вакуумом полностью освобождены от спирта.

В водный раствор оснований добавляли небольшими порциями, тщательно растирая, сухую пикриновую кислоту. Первые фракции выпадавшего кристаллического осадка состояли главным образом из пикрата субафиллина. После полного осаждения этого алкалоида начинает кристаллизоваться почти чистый пикрат бетаина. Выход пикрата субафиллина после многократной перекристаллизации из 50% спирта 20,9 г.

2. Идентификация бетаина. Соли бетаина были получены растворением пикрата в подкисленном спирте, осаждением эфиром и перекристаллизацией. Температуры плавления солей: пикрата 184,5° (в литературе 184°⁽⁴⁾), хлоргидрата 229,5° с разложением (в литературе 227 — 228° с разложением⁽⁵⁾), бромгидрата 218° с разложением (в литературе 225°, 233° с разложением⁽⁴⁾).

Впервые нами получен бисульфат с т. пл. 143,5° (с разложением) и определена температура плавления сульфата 236° (с разложением).

Результаты элементарного анализа пикрата бетаина следующие:

Найдено %: С 38,00, 38,03; Н 4,19, 4,07; N 16,09
 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$. Вычислено %: С 38,15; Н 4,05; N 16,19

При определении H_2SO_4 в кислом сульфате весовым способом:

Найдено %: H_2SO_4 45,01, 45,10
 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Вычислено %: H_2SO_4 45,58

3. Получение и анализ субафиллина. 2 г пикрата субафиллина растворили при нагревании в 98° спирте и осадили пикриновую кислоту рассчитанным количеством спиртового раствора едкого кали. Фильтрат был высушен под вакуумом и осадок многократно перекристаллизован из кипящей воды. Выход субафиллина 0,51 г. Полученный из этого основания пикрат оказался идентичным с исходным. Высушенный под вакуумом над P_2O_5 субафиллин чрезвычайно гигроскопичен. Приводим его анализ.

Найдено %: С 63,66, 63,36; Н 7,44, 7,56; N 10,47, 10,40. Экв. вес 267
 $C_{14}H_{20}N_2O_3$. Вычислено %: С 63,64; Н 7,57; N 10,61. Мол. вес 264

Эквивалентный вес определен титрованием 0,1 N H_2SO_4 по бромфенолблау.

4. Получение и анализ солей субафиллина. Хлоргидрат и иодгидрат субафиллина приготовлены способом, описанным в п. 2. В иодгидрате осаждением в виде серебряной соли был определен НJ.

Найдено %: НJ 32,94
 $C_{14}H_{20}N_2O_3 \cdot HJ$. Вычислено %: НJ 32,66

Анализ пикрата субафиллина дал следующие результаты:

Найдено %: С 48,27, 48,32; Н 4,74, 4,79; N 13,90; CH_3O 6,67
 $C_{14}H_{20}N_2O_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Вычислено %: С 48,68; Н 4,67; N 14,17; CH_3O 6,29

Метоксильные группы определены по Цейзелю.

5. Получение и анализ солей дигидросубафиллина. Гидрированием хлоргидрата субафиллина в абсолютном спирте по Адамсу получили хлоргидрат дигидрооснования. Часть этой соли превратили в пикрат. Данные элементарного анализа пикрата дигидросубафиллина следующие.

Найдено %: С 48,46; Н 5,18
 $C_{14}H_{22}N_2O_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Вычислено %: С 48,48; Н 5,05

6. Гидролитический распад субафиллина. 2 г пикрата субафиллина освободили от пикриновой кислоты описанным в п. 3 способом, растворили в 10 мл 30% КОН и в течение 5 час. кипятили, отгоняя с паром летучее основание. Конденсат был нейтрализован пикриновой кислотой и выпарен. После перекристаллизации из воды получили 0,69 г пикрата путресцина.

Гидролизат подкислили соляной кислотой и извлекли эфиром. Из эфирного экстракта после длительной очистки от смолистых примесей выделили 0,22 г феруловой кислоты с т. пл. 169 — 170° (в литературе 169 — 170°⁽⁵⁾).

7. Анализ и идентификация феруловой кислоты.

Найдено %: С 62,18; Н 5,30
 $C_{10}H_{10}O_4$. Вычислено %: С 61,85; Н 5,15

Получено ацетильное производное с т. пл. 197 — 198° (в литературе 196 — 197°⁽⁵⁾).

8. Анализ и идентификация путресцина. При анализе дипикрата:

Найдено %: С 35,07; Н 3,35; N 20,56, 20,57
 $C_4H_{12}N_2 (C_6H_3N_3O_7)_2$. Вычислено %: С 35,17; Н 3,30; N 20,51

Температуры плавления полученных производных: дипикрата 257 — 258° с разложением (в литературе 260° с разложением⁽⁶⁾), дипикролоната 265° с разложением (в литературе 263° с разложением⁽⁷⁾), дибензоильного производного 177,6° (в литературе 177°⁽⁸⁾). Продукты сухой перегонки солей дают пиррольную реакцию с сосновой лучинкой, что является характерным для путресцина⁽⁷⁾ (образование пирролидина).

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

Поступило
14 V 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. П. Орехов, Журн. хим.-фарм. пром., (1), 9 (1935). ² М. М. Ильин, Сов. бот., (1), 138 (1938). ³ М. М. Шемякин и И. А. Редькин, ЖОХ, 11, 1163 (1941). ⁴ A. Stempel and R. C. Elderfield, Journ. Org. Chem., 7, 432 (1942). ⁵ J. M. Heilbron and H. M. Bunbery, Dict. of Org. Comp., 1943. ⁶ F. K. Beilstein, Handb. d. org. Chem., 2 Erg., 1941—1944. ⁷ G. Klein, Handb. d. Pflanzenanalyse, 3, S. 244, 1932. ⁸ G. Ciamician и C. Zanetti, Ber., 22, 1970 (1889).