

А. В. ДАНИЛОВА и Р. А. КОНОВАЛОВА

О СТРОЕНИИ ПЛАТИНЕЦИНОВОЙ И СЕНЕЦИОНИНОВОЙ КИСЛОТ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 15 V 1950)

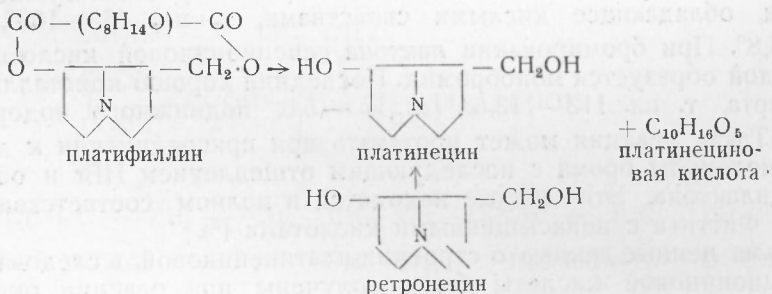
Из крестовника широколистного (*Senecio platyphyllus*) ранее выделено два алкалоида — сенецифиллин и платифиллин⁽¹⁾.

Оба алкалоида имеют свойства сложного эфира. Платифиллин при гидролитическом расщеплении распадается на аминокислоту — платинецин и кислоту, названную платинециновой.

Платинecin представляет собой производное 1-метил-пирролизидина и содержит две гидроксильные группы. Положение и характер этих групп установлены на основании их различной реакционной способности и на основании их легкого взаимодействия с водоотнимающими реагентами.

Окончательно доказано строение платинецина тем, что его удалось получить путем восстановления аминоспирта — ретронецина, полученного при гидролизе сенецифиллина и многих других алкалоидов^(2,3).

Гидролиз платифиллина и переход ретронецина в платинецин протекают по схеме:



При дальнейшем изучении платифиллина нами был установлен факт образования двух кислот в зависимости от условий гидролиза.

При спиртово-щелочном распаде платифиллина получается ненасыщенная кристаллическая кислота с т. пл. 151—152° и $[\alpha]_D = -8; -11^\circ$, состава $C_{10}H_{16}O_5$, оказавшаяся идентичной с сенециониновой кислотой, полученной при гидролизе сенеционина (3).

При водно-щелочном распаде платифиллина* выделена другая кислота с более низкой температурой плавления ($127-130^\circ$), значительно легче растворимая в воде. После многократной перекристаллизации из воды т. пл. $133-135^\circ$. Смешанная проба с сенециониновой кислотой дает явную депрессию температуры плавления. Полученная кислота имеет такой же состав $C_{10}H_{16}O_5$ и $[\alpha]_D = -8,5; -11^\circ$, как сенециониновая кислота, и обладает явно ненасыщенными свойствами. Для этой кислоты мы оставили название платинециновой кислоты. Обе кислоты содержат две карбоксильные и одну спиртовую группу;

при нагревании с 10% соляной кислотой они переходят в одну и ту же лактонокислоту состава $C_{10}H_{14}O_4$ с т. пл. 155—156° и $[\alpha]_D = +43^\circ$.

Лактонокислота также образуется при нагревании обеих оксикислот до температуры плавления. При нагревании лактонокислоты со щелочью она переходит в сенециониновую кислоту, тогда как платинециновая кислота при этом не получается. Повидимому, сенециониновая кислота является более устойчивой, чем платинециновая. При гидрировании обе кислоты поглощают 1 моль водорода и дают одно и то же чрезвычайно трудно кристаллизующееся дигидропроизводное. При нагревании дигидрокислоты с 10% соляной кислотой образуется дигидролактонокислота с т. пл. 128—130°. После перекристаллизации из воды т. пл. 133—134°.

Полученный лактон оказался идентичным с дигидролактоном, полученным восстановлением лактона сенециониновой кислоты. Свойства сенециониновой и платинециновой кислот позволяют предположить наличие геометрической изомерии. Платинециновая кислота с более низкой температурой плавления, более легко растворимая в воде и более лабильная, является цис-формой, сенециониновая кислота — транс-формой. Свойства полученных изомерных кислот находятся в полном соответствии со свойствами изомерных сенецифиллиновой и изосенецифиллиновой кислот, выделенных при омылении сенецифиллина⁽⁴⁾.

Разница в поведении изомерных кислот, полученных из платифиллина и сенецифиллина, заключается в том, что изосенецифиллиновая кислота при нагревании с 10% соляной кислотой переходит в сенецифиллиновую; при такой же обработке платинециновая кислота образует лактонокислоту.

Дальнейшее изучение строения кислот проводилось нами с лактоном сенециониновой кислоты. Ненасыщенный характер лактона подтвердился реакцией бромирования.

При нагревании лактона с бромом в хлороформном растворе образуется дибромлактон. Вещество, хорошо кристаллизующееся из бензола, обладающее кислыми свойствами, т. пл. 162—163°, $[\alpha]_D = -64,8^\circ$. При бромировании лактона сенециониновой кислоты бромной водой образуется монобромид. Последний хорошо кристаллизуется из спирта, т. пл. 113—113,5°, $[\alpha]_D = -5,6$, подвижного водорода не имеет. Такая реакция может протекать при присоединении к двойной связи молекулы брома с последующим отщеплением HBr и образованием дилактона. Эти данные находятся в полном соответствии с работами Фиттига с ненасыщенными кислотами⁽⁵⁾.

Весьма ценные данные о строении платинециновой, а следовательно, и сенециониновой кислоты были получены при реакции окисления лактонокислоты перманганатом калия в ацетоновом растворе и азотной кислотой. При этом удалось выделить из сложной смеси четыре кислоты: уксусную, щавелевую и две неописанные. Последние чрезвычайно трудно поддавались очистке и разделению. Одна из них была охарактеризована в виде диамида с т. пл. 164—165°, другая — в виде трудно растворимой серебряной соли.

Обе кислоты, отличающиеся физико-химическими свойствами, имеют один и тот же состав $C_6H_{10}O_5$. Кислота, образующая кристаллический диамид, представляет собой густое вязкое вещество, оптически активное ($[\alpha]_D = -7,1; -10^\circ$). Кислота, выделенная из серебряной соли, является кристаллическим веществом с т. пл. 98—100° и $[\alpha]_D = -30,6^\circ$.

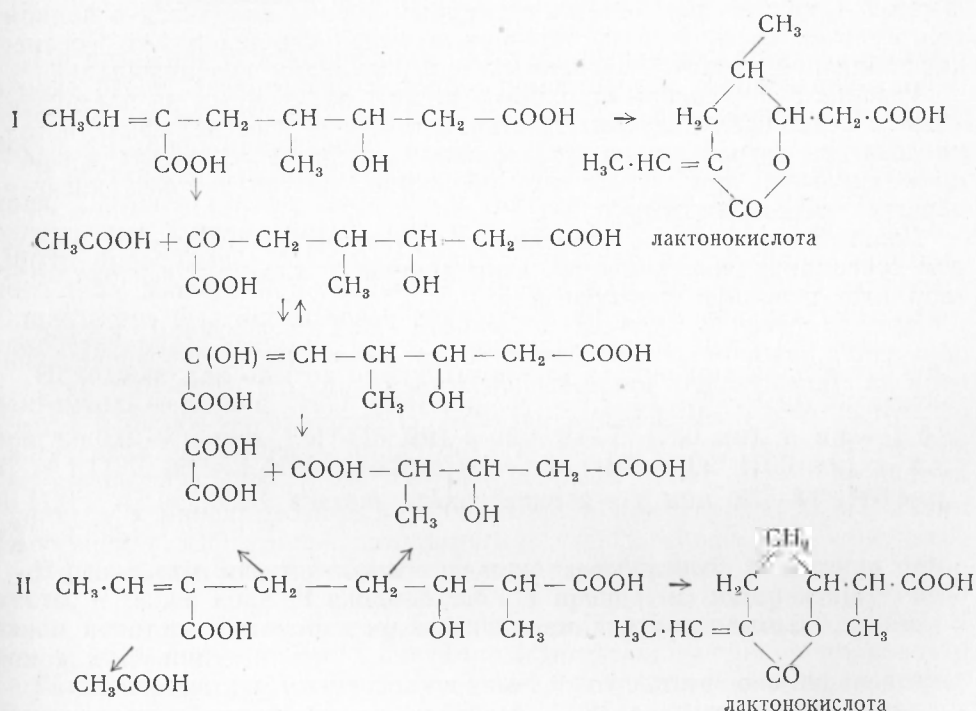
Эти две кислоты, повидимому, являются диастереомерными. Обе содержат две карбоксильные и одну гидроксильную группу, но, в противоположность сенециониновой кислоте, не образуют лактона. Повидимому, при окислительном распаде отщепляется карбоксильная

группа, участвующая в образовании лактона. Было установлено, что полученные кислоты не являются α -оксикислотами, так как не дают характерной реакции с перекисью свинца в растворе фосфорной кислоты.

Учитывая, что в сенециониновой кислоте определено наличие двух или трех $C-CH_3$ -групп (⁶), причем одна из них находится в этиленовой связи и образует при окислении уксусную кислоту, другая $C-CH_3$ -группа должна быть в кислоте $C_6H_{10}O_5$.

На основании наличия двух диастереомерных форм кислоты $C_6H_{10}O_5$ она должна иметь не менее двух асимметрических центров. Учитывая также тот факт, что кислота $C_6H_{10}O_5$ не образует лактона, и принимая во внимание все вышеуказанные данные, можно предложить для кислоты $C_6H_{10}O_5$ формулу α -метил- β -оксиглutarовой кислоты.

Изложенные данные, еще недостаточны для окончательного установления строения платинециновой и сенециониновой кислот и их лактона и пока для них можно предложить две ориентировочные формулы, достаточно хорошо объясняющие свойства этих кислот и течение реакции окисления:



Как видно из указанной схемы, обе формулы ведут к одним и тем же продуктам окислительного распада. Поэтому окончательный выбор между ними не может быть пока сделан.

Дальнейшее изучение этих кислот продолжается.

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

Поступило
28 III 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Р. Коновалова и А. П. Орехов, ЖОХ, 3, 273 (1938). ² Р. Коновалова и А. П. Орехов, ЖОХ, 3, 391 и 396 (1938). ³ Р. А. Коновалова, Изв. АН СССР ОХН, 961 (1936). ⁴ Р. А. Коновалова и А. В. Данилова, ЖОХ, 1198 (1948). ⁵ R. Fittig, Ber., 27, 2676 (1894). ⁶ R. Manske, Can. Journ. Res., 17, 1 (1939).