

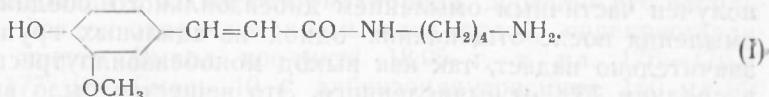
ХИМИЯ

А. А. РЯБИНИН и Е. М. ИЛЬИНА

О СТРОЕНИИ АЛКАЛОИДА СУБАФИЛЛИНА

(Представлено академиком А. И. Опариним 19 XII 1950)

Ранее мы предположили (1), что выделенный нами из растения *Salsola subaphylla* C. A. M. var. *agenearia* Drob. алкалоид субафиллин имеет строение 4-окси-3-метоксициннамил-тетраметилендиамина (I)



Правильность формулы (I) подтверждало поведение вещества в ряде опытов и в особенности гидролитический распад его на феруловую 4-окси-3-метоксиоричную кислоту и путресцин. Однако это расщепление удается осуществить лишь в жестких условиях (кипячение в 30% растворе едкого кали) и с небольшим выходом продуктов, что несколько снижает достоверность выводов.

В исследовании, описанном в настоящем сообщении, мы изучали гидрологический распад дигидросубафиллина и синтезировали N-4-бензокси-3-метоксициннамил-N'-бензоилтетраметилендиамин, оказавшийся идентичным дибензоильному производному субафиллина. Результаты этой работы доказывают, что строение субафиллина действительно соответствует формуле (I).

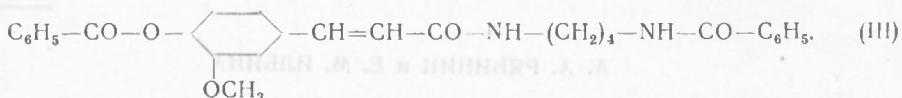
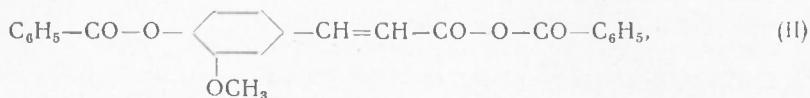
Субафиллин, использованный в настоящей работе, был выделен в количестве 0,12% из стволов и ветвей растений августовского сбора. Получение и свойства дигидросубафиллина описаны нами ранее. Следует лишь отметить, что при гидрировании субафиллина с платиновым и палладиевым катализаторами присоединение водорода происходит в нескольких направлениях. Поглощение водорода значительно превышает необходимое для насыщения одной двойной связи и, прерывая реакцию на разных стадиях, удается выделить лишь от 38 до 63% теоретического количества дигидросубафиллина.

Дигидросубафиллин гидролизуется значительно легче, чем ненасыщенный алкалоид, при кипячении в растворе едкого барита. Реакция приводит к образованию дигидроферуловой кислоты и путресцина в количествах, близких к теоретическим.

Вследствие ряда особенностей строения субафиллина оказалось более удобным синтезировать не природный алкалоид, а его дибензоильное производное. Бензоилированием субафиллина мы получили вещество, имеющее молекулярную формулу $C_{28}H_{28}N_2O_5$, кристаллизующееся в листочках с т. пл. 197–198°. Оно нерастворимо в щелочах, не образует солей с кислотами и имеет, очевидно, строение субафиллина,

в котором бензоильная группа связана с фенольным гидроксилом и с конечным атомом азота (III).

Синтез вещества такого строения был осуществлен реакцией между монобензоилпутресцином и смешанным ангидридом бензойной и бензоферуловой кислот (II)



Монобензоилпутресцин был ранее получен С. И. Каневской и Дудлеем и Торпом (3); нами разработан другой метод его синтеза.

Действием бромной щелочи на диамид адипиновой кислоты, приготовленный по В. В. Коршаку и И. И. Пахомову (4), мы получили путресцин* и бензоилировали его, не выделяя из реакционной смеси. При этом выделился кристаллический дигидробензоилпутресцин (выход чистого вещества 64% от вычисленного). Монобензоилпутресцин был получен частичным омылением дигидробензоильного соединения. Скорость омыления после отщепления одной из ацильных групп, повидимому, значительно падает, так как выход монобензоилпутресцина составляет в среднем 73% от вычисленного. Это вещество было выделено в виде кристаллического хлоргидрата, по свойствам одинакового с описанным С. И. Каневской.

Феруловую кислоту мы синтезировали из ванилина и малоновой кислоты по литературным указаниям (6). Смешанный ангидрид бензоилферуловой и бензойной кислот неизвестен в литературе. Мы получили его действием бензоилхлорида на раствор калиевой соли феруловой кислоты в присутствии бикарбоната. Ангидрид имеет молекулярную формулу $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_6$ и кристаллизуется в призмах, плавящихся при 221—222°.

Можно было предполагать, что реакция между смешанным ангидридом и монобензоилпутресцином будет протекать в двух направлениях с образованием дигидробензоилпутресцина и дигидробензоилсубафиллина. Опыт показал, что осуществляется преимущественно последняя реакция, дигидробензоилсубафиллин был выделен нами с выходом 57% от вычисленного. Синтетический дигидробензоилсубафиллин по форме кристаллов, температуре плавления и составу не отличается от полученного из субафиллина. Смешанная проба плавилась без депрессии.

Экспериментальная часть

1. Гидролиз дигидросубафиллина осуществлялся кипячением его в 27% растворе $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в течение $7\frac{1}{2}$ час. Остальные условия те же, что и при гидролизе субафиллина (1). Из 1,67 г пикрата дигидросубафиллина получено 1,75 г дипикрата путресцина и 0,48 г дигидроферуловой кислоты с т. пл. 90° (в литературе 89—90° (7)). Образование путресцина при гидролизе субафиллина было доказано в предыдущем исследовании, поэтому мы ограничились идентификацией с синтетическим препаратом посредством смешанной пробы. Дигидроферуловая кислота проанализирована.

* Получение путресцина из диамида адипиновой кислоты описано в патенте (5).

Найдено %: С 61,35; Н 6,32
С₁₀H₁₂O₄. Вычислено %: С 61,21; Н 6,17

Смешанной пробой установлена идентичность ее с препаратом, полученным гидрированием синтетической феруловой кислоты с палладиевым катализатором.

2. Бензоилирование субафиллина. Раствор 2,7 г хлоргидрата субафиллина в 50 мл 8% KOH взбалтывался с 6,1 мл бензоилхлорида. Осадок отделялся, промывался водой, высушивался на воздухе и несколько раз перекристаллизовывался из метанола. Кристаллизация идет медленно, необходимо выпаривать раствор до появления на стенках кристаллов. Выход дibenzoilсубафиллина с т. пл. 197—198° 2,35 г.

Найдено %: С 71,07, 71,01; Н 6,11, 6,08; N 6,21
С₂₈H₂₈N₂O₅. Вычислено %: С 71,17; Н 5,97; N 5,93

3. Получение монобензоилпутресцина. В 200 мл воды, содержащей 32 г NaOH, растворили последовательно, добавляя небольшими порциями и поддерживая температуру 14°, 32 г Br₂ и 14,4 г диамида адипиновой кислоты. В течение 15 мин. нагревали при 80°, охладили, влили раствор KOH, доведя концентрацию последнего до 10%, и взбалтывали с 32 мл бензоилхлорида, добавляя его небольшими частями. Осадок отделялся, промывался водой, перекристаллизовывался из спирта. Выход продукта 18,95 г, т. пл. 176—176,5° (в литературе 177°⁽³⁾). Смесь 10 г дibenzoilпутресцина, 150 мл 89° спирта и 50 мл 50% раствора KOH кипятилась 4 часа. После охлаждения офтальтировано 6,86 г выпавшего исходного вещества. Спирт отогнан под вакуумом и водный раствор извлечен хлороформом. Высущенный Na₂SO₄ хлороформенный раствор был выпарен. Оставшееся масло растворено в спирте, подкислено спиртовым раствором HCl и осаждено эфиrom. Получено 1,76 г кристаллов хлоргидрата монобензоилпутресцина с т. пл. 165°. После перекристаллизации из спирта с эфиrom вещество плавится при 166—167°.

4. Получение смешанного ангидрида бензоилферуловой и бензойной кислот. Встряхивали раствор 25 г KHSO₃ и 1 г синтетической феруловой кислоты в 100 мл воды с 1 мл бензоилхлорида до прекращения выделения CO₂. Извлекли бензолом и высущенную Na₂SO₄ вытяжку выпарили под вакуумом. Полученное масло смешали с несколькими миллилитрами метанола. Выпавший осадок отделен и перекристаллизован из метанола. Выход ангидрида 0,89 г.

Вычислено %: С 72,13; Н 4,49
С₂₄H₁₈O₆. Найдено %: С 71,64; Н 4,51

5. Синтез N-4-окси-3-метоксицинамил-N' бензоилтетраметилендиамина. 0,23 г хлоргидрата монобензоилпутресцина растворялось в нескольких миллилитрах воды, подщелачивалось и извлекалось хлороформом. Хлороформенный раствор высушивался Na₂SO₄ и смешивался с раствором 0,4 г смешанного ангидрида в нескольких миллилитрах хлороформа. Хлороформ выпаривался и сухой остаток перекристаллизовался из метанола. Особенности кристаллизации те же, что указаны в п. 2. Выход вещества с т. пл. 195° 0,27 г. После перекристаллизации получено 0,20 г продукта с т. пл. 195,5—196,5°.

Найдено %: С 71,14; Н 6,11
С₂₈H₂₈N₂O₅. Вычислено %: С 71,17; Н 5,97

Смесь с дибензоилсубафиллином, полученным из алкалоида, плавится при 196—197°.

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

Поступило
19 XII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Рябинин и Е. М. Ильина, ДАН, **67**, 513 (1949). ² С. И. Каневская, ЖРФХО, ч. хим., **59**, 639 (1927). ³ Н. В. Dudley and W. V. Thorpe, Biochem. Journ., **19**, 845 (1925). ⁴ В. В. Коршак и И. И. Пахомов, ЖПХ, **14**, 632 (1941). ⁵ F. Bayer, Chem. Zbl., **1911**, I, 938. ⁶ R. Adams, Organic Reactions, 1942. ⁷ I. M. Heilbron and H. M. Bawden, Dictionary of Organic Compounds, 1943.