

А. ДАНИЛОВА, Р. КОНОВАЛОВА, П. МАССАГЕТОВ и М. ГАРИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ АЛКАЛОИДОВ ИЗ КРЕСТОВНИКА КОСОЗУБЧАТОГО (*SENECIO SARRACENIUS*)

(Представлено академиком В. М. Родионовым 16 II 1953)

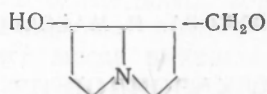
В нашей лаборатории исследовались разные виды крестовника, произрастающего главным образом на Кавказе и в Средней Азии. Изучение алкалоидов, выделенных из разных видов крестовника (1), представляет теоретический и практический интерес. Достаточно указать на платифилин (2), выделенный из крестовника широколистного, применяющийся в медицинской практике как средство, понижающее кровяное давление, и как спазмолитическое. Поэтому представляло интерес изучение видов крестовника, произрастающих и в других районах нашего Союза.

В 1949 г. экспедицией ВНИХФИ, руководимой П. С. Массажетовым, собраны на Алтае наземные части крестовника косозубчатого *Senecio sarraceni* в фазе цветения. Растение собрано на берегу р. Бухтармы в августе. Это многолетнее травянистое растение, распространенное вблизи водных бассейнов; встречается в Западной Европе, Европейской части СССР и в Сибири.

Изученный нами крестовник косозубчатый содержит значительное количество алкалоидов — от 0,8 до 0,9%. Выделение алкалоидов проводилось обычным путем, а именно экстракцией дихлорэтаном растения, предварительно смоченного аммиаком, и извлечением оснований эфиром из щелочного раствора. При этом получилась смесь алкалоидов в виде густой массы. После обработки последней спиртовой винной кислотой удалось выделить кристаллический битартрат основания с т. пл. 177—179°. Из полученного битартрата было выделено безводное основание в виде густой бесцветной жидкости, быстро желтеющей на свету. При растирании с несколькими каплями воды основание превращалось в порошок. После перекристаллизации из воды получено кристаллическое основание с т. пл. 51—52°, $[\alpha]_D = -129,7^\circ$. Состав безводного основания $C_{18}H_{27}O_5N$. По составу выделенное основание изомерно платифиллину, но не идентично с ним. По своим свойствам, а также свойствам солей этот алкалоид отличается от ранее описанных оснований и назван нами саррацином. Саррацин хорошо растворим в спирте, эфире, хлороформе, плохо растворим в воде, образует кристаллический пикрат с т. пл. 140—141°. Содержит гидроксильную группу не содержит метилимидной. Легко обесцвечивает раствор $KMnO_4$ и является ненасыщенным основанием.

Подобно другим алкалоидам, выделенным из разных видов крестовника, саррацин имеет свойства сложного эфира. При нагревании со щелочью он распадается на аминокспирт и органические кислоты. Ами-

носпирт представляет собой кристаллическое вещество с т. пл. 151—152° и удельным вращением $[\alpha]_D - 57^\circ$, в хлороформе. Он легко растворится в воде, спирте, трудно растворим в хлороформе и почти не растворим в эфире и петролейном эфире, дает пикрат с т. пл. 184—185°. Эти свойства аминоспирта, а также его солей точно совпадают со свойствами платинецина, полученного Р. А. Коноваловой и А. П. Ореховым при гидролизе платифиллина. При непосредственном сравнении обоих оснований мы установили полную их идентичность. Смещанная проба обоих аминоспиртов не дала понижения температуры плавления. Отсюда следует, что аминоспирт, полученный при гидролизе саррацина, является платинецином (², ³), для которого установлено строение:



Ненасыщенные свойства саррацина можно объяснить наличием двойных связей в этерифизирующих кислотах. Таким образом, саррацин отличается от платифиллина только природой этерифизирующих кислот.

Учитывая, что алкалоиды, выделенные из крестовника, и близкие к ним алкалоиды из гелиотропиум находятся часто в растениях в N-окисной форме, можно было предположить, что и в крестовнике косозубчатом имеются N-окиси алкалоидов. Действительно, при извлечении алкалоидов из растения хлороформом без предварительного смачивания аммиаком мы выделили вещество, обладающее почти нейтральным характером, тогда как алкалоиды, обладающие основными свойствами, находящиеся в растении в виде солей, не извлекались хлороформом. Таким путем был выделен второй алкалоид состава $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{O}_6\text{N}$, содержащий на один кислород больше, чем саррацин. Этот новый алкалоид после перекристаллизации из ацетона имеет т. пл. 123—124° и $[\alpha]_D = -81,6^\circ$. Легко растворяется в воде и спирте, очень трудно в эфире. Дает кристаллический пикрат с т. пл. 107,5—108,5° и хлораурат с т. пл. 153—155°. При восстановлении цинковой пылью в сернистой среде он переходит в саррацин. Все указанные свойства вновь выделенного алкалоида позволили нам предположить, что в его молекуле имеется атом кислорода, непосредственно связанный с азотом и что он является, следовательно, N-окисью саррацина.

Для окончательного подтверждения правильности нашего предположения мы синтезировали N-окись саррацина, действием перекиси водорода на саррацин. Непосредственное сравнение синтетически полученного вещества с N-окисью саррацина показало полную их идентичность.

Дальнейшие работы по выяснению строения саррацина продолжаются.

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

Поступило
27 I 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Коновалова, А. Данилова, ЖОХ, 18, 1198 (1948); А. Данилова, Р. Коновалова, ЖОХ, 20, 1921 (1950). ² Р. Коновалова, А. Орехов, ЖОХ, 8, 273 (1938). ³ R. Adams, J. Am. Chem. Soc., 63, 537 (1941).