

Н. Ф. ПРОСКУРНИНА

ОБ АЛКАЛОИДАХ GALANTHUS WORONOWI.
СТРОЕНИЕ ГАЛАНТИНА

(Представлено академиком В. М. Родионовым 13 IV 1953)

В работе (1) было описано выделение из луковиц кавказского подснежника (*Galanthus Woronovi* сем. *Amaryllidaceae*) двух алкалоидов: галантина, для которого была дана формула $C_{16}H_{23}O_4N$, и галантидина $C_{14}H_{17}O_3N$. При более глубоком изучении этих алкалоидов было установлено на основании анализов их производных, что в первоначальных формулах этих алкалоидов была допущена ошибка. На основании новых данных для галантина была установлена формула $C_{18}H_{23}O_4N$, а для галантидина $C_{16}H_{17}O_4N$.

Принимая во внимание состав галантидина, а также его свойства, я пришла к выводу, что галантидин идентичен с описанным уже ранее Кондо алкалоидом ликорином (2). Исследование продуктов метилирования галантидина иодистым метилом вполне подтвердило это предположение. Последовательной кристаллизацией из спирта и из воды продукта метилирования галантидина удалось выделить два различных иодметилата: α -иодметилат с т. пл. 245—246° и $[\alpha]_D^{20} -46,9^\circ$ и β -иодметилат с т. пл. 270—273° и $[\alpha]_D^{20} +136^\circ$, который при кристаллизации из воды дает гидратную форму с т. пл. 198—199° $[\alpha]_D^{20} +129,3^\circ$. При высушивании или при перекристаллизации из абсолютного спирта гидратная форма переходит в безводную с т. пл. 270—273°. Все эти данные вполне согласуются с полученными Кондо при метилировании ликорина (3). Далее при разложении по Гофману (с влажной окисью серебра) как α -, так и β -иодметилаты галантидина, в соответствии с литературными данными для ликорина (3), дают один и тот же продукт распада с т. пл. 97—98°. При разложении же α - и β -иодметилатов по Эмде был получен продукт распада с т. пл. 67—70°, описанный Кондо под названием ликоринангидрогидрометина (4).

Сравнительные данные для ликорина и галантидина собраны в табл. I.

Таблица 1

	Ликорин $C_{18}H_{19}O_4N$ $C_{18}H_{19}N(OH)_2(CH_2O_2)$		Галантидин $C_{16}H_{17}O_4N$ $C_{16}H_{17}N(OH)_2(CH_2O_2)$	
	т. пл. в °	$[\alpha]_D^{20}$ в °	т. пл. в °	$[\alpha]_D^{20}$ в °
Основание	276	—129	260—262	—128
Хлоргидрат	217	+ 43	215—216	+ 42,3
α -иодметилат	247	— 46,1	245—246	— 46,9
β -иодметилат, гидратная форма	198	—128,1	198—199	—129
β -иодметилат, безводная форма	281		270—273	—132
Продукт распада по Гофману	98,5		97—98	
Продукт распада по Эмде	71,5		69—70	

Таким образом, идентичность ликорина и галантидина, повидимому, можно считать установленной.

Исследование второго алкалоида из луковиц кавказского подснежника — галантина — показало, что гофманский распад его иодметилата идет очень сложно в нескольких направлениях с образованием целого ряда продуктов распада.

Восстановительный распад по Эмде для галантина проходит только в одном направлении с образованием продукта распада состава $C_{18}H_{21}O_2N$ с т. пл. 69—71°, дающего кристаллический бромгидрат с т. пл. 197—199°. Полученный продукт распада имеет только две метоксильные группы и не содержит гидроксильной группы, что приводит к следующей развернутой формуле: $C_{15}H_{12}(NCH_3)(OCH_3)_2$.

Таким образом, распад иодметилата галантина по Эмде сопровождается отщеплением одной метоксильной и одной гидроксильной групп, что должно привести к ароматизации одного из колец основного ядра этого алкалоида. Эта особенность распада галантина, характерная для алкалоидов фенантридинового ряда, а также и то, что наряду с галантином из кавказского подснежника был выделен ликорин, заставило сделать предположение о принадлежности галантина к алкалоидам этого типа.

Сравнивая развернутые формулы ликорина $C_{15}H_{13}N(OH)_2(CH_2O_2)$ и галантина $C_{15}H_{13}N(OH)(CH_3O)_3$, легко видеть, что эти алкалоиды имеют одинаковое основное ядро, и если в основе галантина лежит фенантридиновый скелет, то они должны отличаться только замещающими группами, а также, возможно, их положением. Поэтому при омылении метоксильных групп в галантине и метилendioксигруппы в ликорине можно было рассчитывать получить идентичные вещества в случае одинакового положения замещающих групп в этих алкалоидах.

Принимая во внимание, что при окислении галантина была получена метагемининовая кислота, в то время как окисление ликорина дает гидрастовую кислоту (3), можно сделать вывод, что метоксильные группы в галантине (IV) и метилendioксигруппа в ликорине (I) занимают одно и то же положение в ароматическом кольце А обоих алкалоидов. Поэтому для сравнения этих алкалоидов особенно удобно было воспользоваться продуктами распада по Эмде, в которых гидрированное кольцо В после его ароматизации не содержит уже замещающих групп (II).

При нагревании с конц. соляной кислотой продукта распада иодметилата галантина по Эмде был получен хлоргидрат с т. пл. 233—237°. Соль эта легко гидролизуеться водой, причем свободное основание можно извлечь эфиром из водного раствора соли без подщелачивания его.

Выделенное таким образом основание имеет т. пл. 159—161° и состав $C_{16}H_{17}O_2N$; оно является чрезвычайно нестойким. При попытках его очистки кристаллизацией из спирта оно темнеет, причем его температура плавления после каждой кристаллизации понижается и становится более расплывчатой. Очистка этого вещества возможна только в виде его солей.

Т а б л и ц а 2

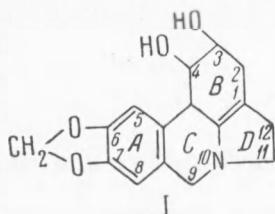
Продукт распада	Т. пл. в °	
	основа- ния	хлоргид- рата
Ликорина	159—161	233—237
Галантина	159—161	233—237

Для сравнения с этим продуктом распада галантина был получен соответствующий продукт распада ликорина. Вещество это при омылении метилendioксигруппы с хлористым алюминием дает хлоргидрат с т. пл. 233—237°, из которого было выделено основание с т. пл. 159—

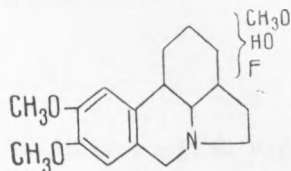
161°. При сравнении полученного вещества с соответствующим производным галантина была установлена их идентичность.

Результаты сравнений приведены в табл. 2.

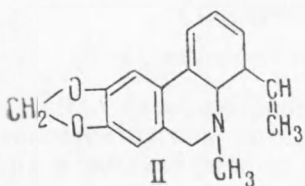
На этом основании для галантина можно дать частичную формулу строения (IV), а распад его по Эмде с последующим омылением метоксильных групп можно изобразить следующей схемой.



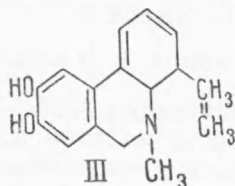
I
Ликорин



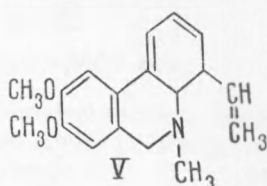
IV
Галантин



II
Ликорин-ангидро-гидро-
метин



III



V
Продукт распада
галантина

Таким образом, на основании сравнения продуктов распада галантина и ликорина удалось доказать, что галантин в своей основе содержит фенантридиновый скелет и построен по типу ликорина, отличаясь от него замещающими группами, которые в кольце А обоих алкалоидов занимают одно и то же положение 6 и 7.

Что же касается кольца В, то для галантина положение в нем замещающих групп, а также и положение двойной связи пока еще не установлено.

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

Поступило
7 III 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Ф. Проскурнина, Л. Я. Арешкина, ЖОХ, 17, 1216 (1947).
² Н. Kondo, K. Tomimura, Zbl., 11, 157 (1928). ³ Н. Kondo, H. Katsura, Ber., 71, 1529 (1938). ⁴ Н. Kondo, H. Katsura, Ber., 73, 1424 (1940).
⁵ К. Kondo, S. Усо, Zbl., 11, 3111 (1935).