

Б. К. РОСТОЦКИЙ и А. И. БАНЬКОВСКИЙ

О КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ АНАБАЗИНА

(Представлено академиком В. М. Родионовым 24 XII 1953)

Многочисленные исследователи (¹⁻⁶), характеризуя физические свойства анабазина, отмечали, что это — жидкое (замерзает при $+9^\circ$ (⁷)) оптически активное вещество, перегоняющееся в виде бесцветного масла. В природе анабазин встречается в виде *l*-формы, в лабораторных условиях получена и изучена *d*-форма. Оба оптических антипода, так же как и рацемат, до последнего времени были известны только в жидком состоянии. Нам удалось обнаружить и доказать существование кристаллического состояния анабазина при обычном давлении и температуре $25-30^\circ$.

При хранении в закупоренной пробирке анабазин-основания, полученного из технического анабазин-сульфата в тех же условиях, как проводится определение анабазина по методу П. С. Массаетова (⁸), выше уровня жидкого основания образуется небольшой тонковолокнистый налет, оказавшийся кристаллическим веществом (см. рис. 1). Характерной особенностью этих белоснежных шелковистых кристаллов является то, что они имеют чрезвычайно большую длину (до 2 см) при очень незначительной толщине (около 5 μ). вследствие чего гнутся, как волокна.

Неизвестное кристаллическое вещество давало обычные реакции на алкалоиды (с кремневольфрамовой кислотой и реактивом Майера) и обладало высокой гигроскопичностью. Кристаллы, помещенные в бюкс, расплавились с образованием капли темнубурого цвета, такого же как и цвет исходного вещества. Позднее из этой капли вновь начали расти волокнистые кристаллы, при этом подобные лучистые кристаллы были обнаружены на крышке бюкса, что указывало на процесс сублимации. В закупоренной пробирке кристаллы сохранялись при температуре до $25-30^\circ$.

Из-за незначительного количества имевшегося в нашем распоряжении кристаллического основания природу его нам удалось установить на основании изучения полученных производных, константы которых полностью совпали с константами производных анабазина.

Экспериментальная часть

Получение хлораурата кристаллического основания. Около 0,05 г хлорного золота растворены в 1 мл H_2O и полученный раствор тщательно профильтрован через бумажный фильтр. В раствор

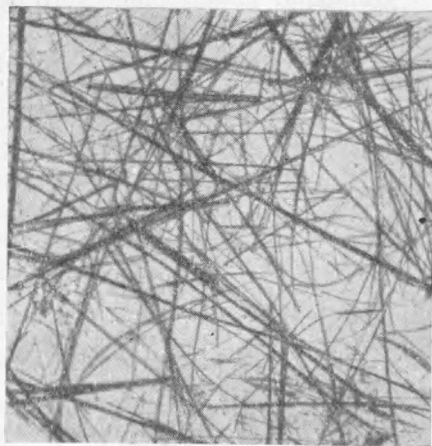


Рис. 1

хлорного золота помещен небольшой пучок совершенно чистых волокнистых кристаллов, рассмотренных в лупу на отсутствие мельчайших капелек жидкого основания. При взаимодействии реагирующих частей раствор сначала помутнел, но уже через несколько минут выпали очень мелкие золотисто-желтые кристаллы, и раствор просветлел. Полученные кристаллы хлораурата отсосаны на стеклянном фильтре 4, несколько раз промыты водой (по 1—2 мл) и высушены в вакуум-термостате при 100° и остаточном давлении 50—60 мм в течение 4 час. Получено 8 мг хлораурата.

Т. пл. хлораурата кристаллического вещества 187—189°, т. пл. хлораурата анабазина 187—189°, т. пл. смешанной пробы 186—188°.

Получение пикрата кристаллического вещества. Небольшое количество чистого кристаллического основания растворено в 1,5 мл 96° спирта. К полученному раствору (в маленьком бюксе) прилито 1,5 мл насыщенного спиртового (96°) раствора пикриновой кислоты. При соединении растворов возникла муть, которая быстро разошлась, а на дне бюкса образовались густые желтые капли пикрата. Через 1½ суток образовавшиеся капли закристаллизовались в виде небольших шарообразных кристаллических скоплений. Пикрат отфильтрован на стеклянном фильтре 4, промыт 1 мм спирта и высушен в термостате при 70°. Получено 11,3 мг пикрата. Пикрат перекристаллизован из спирта.

Т. пл. пикрата кристаллического вещества 201—204°, т. пл. дипикрата анабазина 198—199°, т. пл. смешанной пробы 198—199,5°. Температура плавления дипикрата анабазина по литературным данным: (1) 200—205°; (4) 201—204°; (5) 212—214°; (9) 198—199,5°.

Микроанализ дипикрата кристаллического основания. Определение углерода и водорода проводилось по Либиху.

Найдено %: С 42,71; Н 3,31
C₁₀H₁₄N₂·2C₆H₂OH(NO₂)₃. Вычислено %: С 42,58; Н 3,25

Дипикрат кристаллического основания вращает вправо, так же как и дипикрат жидкого анабазина.

Таким образом, на основании результатов микроанализа на углерод и водород и установления температур плавления хлораурата и пикрата доказано существование кристаллического состояния анабазина при обычном давлении и температуре 25—30°.

Поступило
12 XI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. П. Орехов, Г. П. Меньшиков, Бюлл. НИХФИ, № 1 (1931); № 2, 33 (1931); Ber., 64, 266 (1931). ² A. Pictet, A. Rotsehy, Ber., 34, 696 (1901). ³ А. Садыков, Химия алкалоидов, Докт. дисс., САГУ, Ташкент, 1945. ⁴ M. Ehrenstein, Arch. Pharm., 269, 627 (1931); Zbl., 1, 1932, 3447. ⁵ C. Smith, J. Am. Chem. Soc., 53, 277 (1931); Zbl., 1, 1931, 1767; J. Am. Chem. Soc., 54, 397 (1932); 1932, 1, 1668. ⁶ O. A. Nelson, J. Am. Chem. Soc., 56, 1986 (1934); Zbl., 1935, 402. ⁷ R. H. F. Manske, H. L. Holmes, The Alkaloids, 1, N. Y., 1950. ⁸ П. С. Маскагетов, Тр. ВИЛАР, в. 10, 257 (1950). ⁹ E. Späth, F. Keszler, Ber., 70, 70 (1931).