Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 4

ХИМИЯ

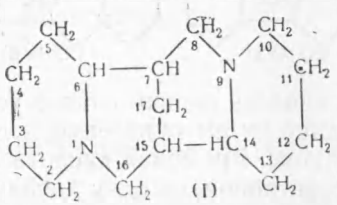
Действительный член АН Уз.ССР А. С. САДЫКОВ и Р. Н. НУРИДДИНОВ

О СТРОЕНИИ АФИЛЛИДИНА

Афиллидин $C_{15}H_{22}N_2O$ был выделен, наряду с афиллином, А. П. Ореховым и Г. П. Меньшиковым ([1]) из высококипящей фракции смеси алкалоидов Anabasis aphylla L. Установлением строения афиллидина занимались А. П. Орехов и С. С. Норкина ([2]).

Афиллидин является однокислотным третичным основанием и, подобно многим алкалоидам ряда C_{15}, содержит один неактивный азот в виде $>N-CO$-группы. Наличие этой группы было доказано получением этилового эфира афиллидиновой кислоты взаимодействием основания со спиртовым раствором хлористого водорода.

Каталитическое гидрирование афиллидина позволило получить из него афиллин, а электрохимическое восстановление — пахикарпин (I) (*d*-спартеин). Таким образом, показана структурная связь афиллидина с афиллином и алкалоидами группы спартеина.



(I)

Ввиду того что афиллидин отличается от пахикарпина наличием одной двойной связи и $>N-CO$-группы, дальнейшая работа сводилась к доказательству положений этих структурных групп. Как было отмечено выше, афиллин является продуктом гидрирования афиллидина; значит, положение — CO-группы в обоих алкалоидах должно быть одинаково. На основании сопоставления физико-химических свойств афиллина, лупанина и матрина и стереохимических соображений А. П. Орехов ([3]) предложил для этой группы положение 16.

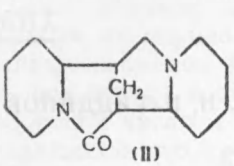
Голиновский и Яриш ([4]), подробно изучив продукты превращения афиллина, причем особое внимание было обращено на доказательство месторасположения — C-группы, подтвердили правильность формулы афиллина, предложенной Ореховым.

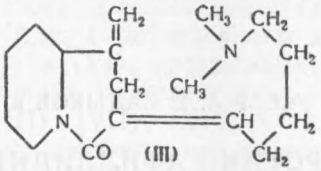
Положение двойной связи в афиллидине было установлено на основании изучения оптической активности самого основания и продуктов его гофманского распада.

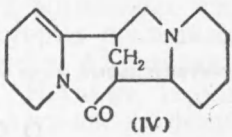
Как видно из формулы (I), в скелете афиллидина имеются 4 асимметрических углеродных атома (6, 7, 14 и 15). Афиллидин после второй стадии гофманского распада дает оптически неактивный дес-N-диметилафиллидин (III). Это свойство обусловливается появлением двойных связей между углеродными атомами 7,8 и 14,15, в результате чего происходит исчезновение асимметрии у углеродных атомов 7 и 14,15; при этом необходимо заметить, что асимметрический центр в положении 6 остается незатронутым.

Образование продукта (III), по мнению Орехова, может иметь место только при наличии двойной связи в скелете афиллидина между углеродными атомами 5 и 6.

На основании всего изложенного Орехов предложил для афиллина (II) и для афиллидина (IV) наиболее вероятные формулы строения:

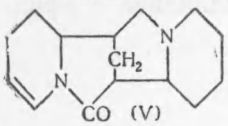

(II)

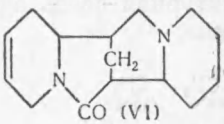

(III)

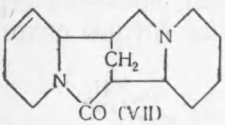

(IV)

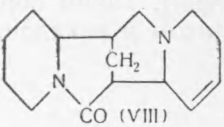
Предложенные Ореховым формулы, несмотря на их большую вероятность, оставались гипотетическими. В частности, исчезновение оптической активности дес-N-диметилафиллидина могло произойти в результате рацемизации полученного дес-основания и в том случае, если двойная связь находится между углеродными атомами 2,3; 3,4; 4,5 или 12,13 (формулы (V), (VI), (VII) и (VIII)). Остальные положения для двойной связи исключаются, так как в противном случае гофманский распад афиллидина не мог бы проходить гладко с отщеплением, в конечном счете, триметиламина и образованием геми-афиллидена [2].

Подобная рацемизация наблюдается при гофманском распаде иодметилата дигидро-дес-N-метилафиллидина [3]. Аналогичный случай имел место и в работе Мариона и Леонарда [5].


(V)


(VI)


(VII)


(VIII)

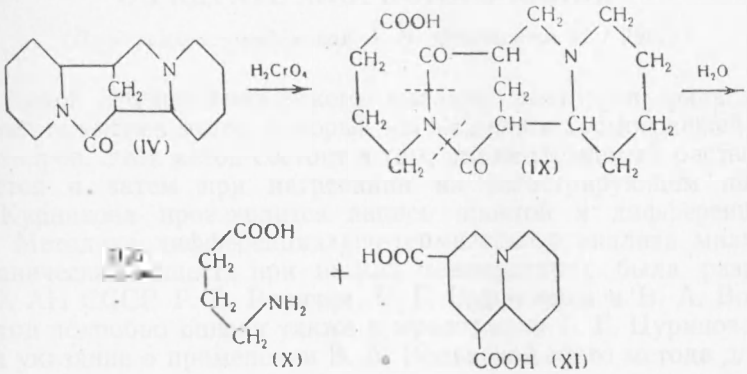
Целью нашей работы явилось окончательное установление положения двойной связи в афиллидине путем окисления последнего хромовой кислотой в сернокислом растворе. Хромовая кислота бралась в строго определенном количестве, рассчитанном на одну двойную связь.

В результате тщательного изучения продуктов окислительного расщепления афиллидина нам удалось выделить и доказать две кислоты, из которых одна с т. пл. 290—292°, $(\alpha)_D^{13} = +22{,}5$ (в водном растворе) показывает кислую реакцию на конго. Данные элементарного анализа согласуются с формулой $C_{11}H_{17}O_4N$. Кислота образует соли: хлоргидрат с т. пл. 268—270°, $(\alpha)_D^{18} = +26{,}1°$ (в метаноле); бромгидрат с т. пл. 260—262°, $(\alpha)_D^{22} = +21{,}4°$ (в метаноле) и диэтиловый эфир состава $C_{15}H_{25}O_4N$, перегоняется в вакууме (7 мм) при 180° (температура бани). Определение эквивалента титрованием щелочью показывает, что она титруется как одноосновная кислота. В литературе нам не удалось найти указаний на такую кислоту. Вероятно, мы имеем дело с новым веществом; мы предлагаем для нее название хинолизидин-7,9-дикарбоновая кислота.

Вторая кислота также является кристаллическим веществом с т. пл. 201—203°, с атмосферным характером. Данные анализа согласуются с составом $C_4H_9O_2N$. Дает хлоргидрат с т. пл. 135—137°. При нагревании до 240—250° она отщепляет одну молекулу воды и дает известное соединение пирролидон с т. пл. 25°, т. кип. 245°, n_D^{20} 1,4796. Последний при стоянии на воздухе образует гидрат с т. пл. 29,5—30°. Все данные, полученные нами для второй кислоты, хорошо согласуются с литературными данными [6] для γ-аминомасляной кислоты. На основании приведенных выше фактов мы пришли к выводу, что в качестве второго продукта окислительного расщепления образуется γ-аминомасляная кислота.

Внимательное рассмотрение всех приведенных формул для возможного расположения двойной связи показывает, что только формула (IV) (предложенная Ореховым) может дать при окислительном расщеплении наши кислоты.

Образование хинолизидин-7,9-дикарбоновой и γ-аминомасляной кислот из афиллидина можно объяснить следующим образом: афиллидин (IV), окисляясь по месту двойной связи, образует соединение (IX), которое под действием серной кислоты подвергается омылению с образованием γ-аминомасляной (X) и хинолизидин-7,9-дикарбоновой кислоты (XI) по схеме:



Образование этих кислот окончательно подтверждает, что в афиллидине двойная связь находится между углеродными атомами в положении 5 и 6 и —CO-группа — в положении 16.

Химический институт
Академии наук Уз.ССР

Поступило
15 I 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. П. Орехов, Г. П. Меньшиков, Ber., **65**, 2, 234 (1932). [2] А. П. Орехов, С. С. Норкина, Ber., **67**, № 11, 1845, № 12, 1974 (1934). [3] А. П. Орехов, ЖОХ, **7**, 15, 2048 (1937). [4] F. Galinovsky, E. Jarisch, Monatsh. f. Chem., **84**, № 1, 199 (1953). [5] L. Marion, L. Leonard, Canad. J. Chem., **29**, 5, 355 (1951). [6] I. Tafel, M. Stern, Ber., **33**, 2, 2224 (1900). [7] Словарь органических соединений, **1**, 67; **3**, 563 (1949).