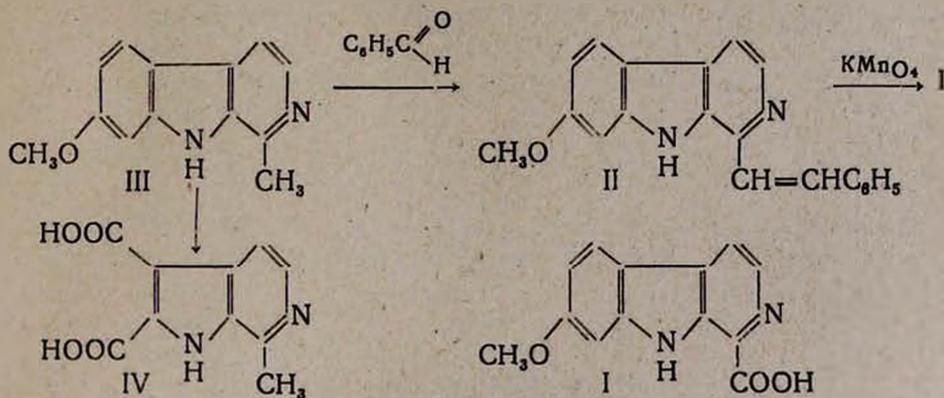


А. Л. Мнджоян и С. Г. Агбальян

Синтезы на основе гармина и тетрагидрогармина

Сообщение I. Окисление гармина селенистым ангидридом

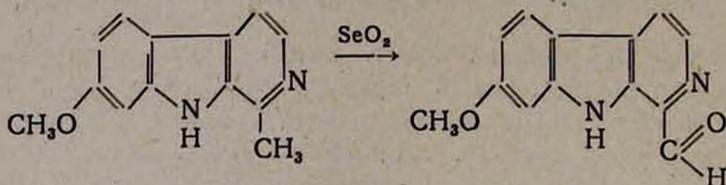
Синтезы производных норгарминовой кислоты и норгарминового альдегида могут представить определенный интерес в аспекте получения препаратов гипотензивного, седативного и, возможно, туберкулоостатического действия. Норгарминкарбоновая кислота (I) была получена впервые Перкинсом и Робинзоном при окислении бензиленгармина (II) перманганатом калия [1]. Непосредственное окисление гармина (III) приводит к расщеплению его молекулы: например, при окислении гармина хромовой кислотой образуется гарминовая (IV) кислота [2]. Альдегид норгарминкарбоновой кислоты неизвестен.



С целью получения альдегида и, возможно, норгарминкарбоновой кислоты нами была изучена реакция окисления гармина селенистым ангидридом.

Известно, что окисление азотсодержащих гетероциклических соединений, имеющих алкильные группы в α-положении к атому азота, с помощью селенистого ангидрида является хорошим методом получения альдегидов. Так, Родионов с сотрудниками получили из изомерных метилхинолинов и метилизохинолинов соответствующие хинолинальдегиды [3]. Однако с помощью селенистого ангидрида можно окислить метилпиридины и до соответствующих кислот [4]. Поскольку мы не располагали литературными данными относительно окисления алкильных групп в таких системах, как пиридинол, трудно было заранее предрешить, в каком направлении будет протекать реакция — в сторону образования кислоты или альдегида. Однако на основании литературных данных [5], мы предполагали, что селенистый

ангидрид достаточно мягкий окислитель и, по всей вероятности, не вызовет расщепления гармина. Попытки получения норгарминкарбонной кислоты окислением α -метильной группы гармина не увенчались успехом: в сравнительно мягких условиях, в диоксане, гармин не окислился; при сплавлении же гармина с селенистым ангидридом произошло осмоление. Лишь при применении растворителя с довольно высокой точкой кипения (нитробензола) удалось окислить гармин до альдегида норгарминкарбонной кислоты:



Полученный альдегид был охарактеризован в виде фенилгидразона и семикарбазона. Получены пикрат и хлоргидрат альдегида норгарминкарбонной кислоты. Наличие альдегидной группы подтверждено также данными инфракрасной спектроскопии: присутствием характерной для альдегидной группы полосы поглощения с частотой 1680 см^{-1} .

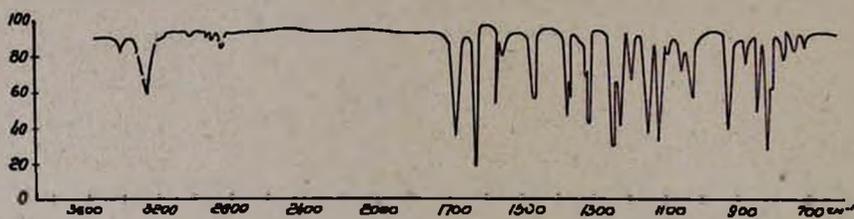


Рис. 1.

Экспериментальная часть

Альдегид норгарминкарбонной кислоты. В однолитровую колбу, снабженную механической мешалкой, холодильником, капельной воронкой и термометром, погруженным в жидкость, помещают 6,66 г (0,06 моля) селенистого ангидрида в 200 мл нитробензола. Через капельную воронку прибавляют при 180° и энергичном перемешивании раствор 6,36 г (0,03 моля) гармина в 450 мл горячего нитробензола. После окончания прикапывания, которое длится четверть часа, нагревают реакционную смесь еще 0,5 часа при 180° .

Убрав металлическую баню, дают охладиться реакционной смеси до 35° , затем экстрагируют 4 раза 10%-ным раствором соляной кислоты, порциями по 150 мл каждая. Образовавшуюся эмульсию несколько раз экстрагируют водой. Соединенные кислые вытяжки взбалтывают с эфиром для удаления следов нитробензола, а затем осаждают продукт концентрированным раствором аммиака. По охлаждении отфильтровывают выпавший альдегид желтого цвета, промывают

его холодной водой и высушивают при 80° ; т. пл. сырого вещества 190° , выход 2,6 г или 35,3% теоретического количества. Для очистки продукт растворяют в холодном диоксане (гармин не растворяется в этих условиях) и отфильтровывают, к фильтрату приливают эфирный раствор хлористого водорода. Образовавшийся хлоргидрат осаждают сухим эфиром и отфильтровывают, затем для перевода в основание растворяют в воде и осаждают аммиаком. Т. пл. высушенного при 80° альдегида 193° . Выход 2,2 г или 32,4%. Альдегид норгарминкарбоновой кислоты—кремовый порошок, растворимый в диоксане, трудно—в спиртах и других органических растворителях.

Найдено %: С 69,20; Н 4,29; N 12,38

$C_{13}H_{10}O_3N_3$. Вычислено %: С 69,02; Н 4,45; N 12,39.

Фенилгидразон. В колбе, снабженной обратным холодильником, кипятят 2 часа раствор 0,45 г норгарминкарбонового альдегида—в 30 мл диоксана и 0,5 г фенилгидразина. Выпадает желтый осадок фенилгидразона. Выход 0,5 г, т. пл. $301-302^{\circ}$.

Найдено %: С 73,15; Н 5,48; N 17,65

$C_{18}H_{16}ON_4$. Вычислено %: С 73,00; Н 5,22; N 17,72.

Хлоргидрат семикарбазона получен кипячением 0,45 г альдегида, растворенного в 30 мл диоксана, с 0,25 г солянокислого семикарбазида в 1,5 мл воды. Через час оседают оранжевые кристаллы хлоргидрата семикарбазона, т. пл. 220° (с разложением).

Найдено %: Cl 11,30

$C_{14}H_{14}O_3N_5Cl$. Вычислено %: Cl 11,11.

Основание семикарбазона плавится при $238-239^{\circ}$ также с разложением.

Гикрат, полученный взаимодействием спиртового раствора пикриновой кислоты с диоксановым раствором альдегида, представляет собою желтые кристаллы, нерастворимые в диоксане, спирте, эфире и воде. Т. пл. $218-219^{\circ}$.

Найдено %: С 49,95; Н 3,03; N 15,31

$C_{19}H_{13}O_6N_5$. Вычислено %: С 50,15; Н 2,88; N 15,47.

Хлоргидрат получен при действии эфирного раствора хлористого водорода на раствор альдегида в диоксане. Выпавший желтый осадок отфильтровывают и сушат в эксикаторе. Т. пл. $212-214^{\circ}$ (с разложением).

Найдено %: Cl 13,30

$C_{13}H_{11}ON_2Cl$. Вычислено %: Cl 13,52.

В ы в о д

Окислением гармина в нитробензоле селенистым ангидридом получен неизвестный в литературе альдегид норгарминкарбоновой кислоты и охарактеризован в виде фенилгидразона и семикарбазона.

Институт тонкой органической химии

АН АрмССР

Поступило 4 II 1960

Ս. Լ. Մնջոյան և Ս. Գ. Աղբալյան

ՍԻՆՅԵԶՆԵՐ ՀԱՐՄԻՆԻ ԵՎ ՏԵՏՐԱԶԻԴՐՈՂԱՐՄԻՆԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Հաղոդում I. Հարմրելի օքսիդացումը սելենի օքսիդով

Ա մ փ ո փ ու մ

Նորհարմինկարբոնաթթվի (1) և նորհարմինակարբոնաթթվական ալդեհիդի ածանցյալների սինթեզը կարող է որոշակի հետաքրքրություն ներկայացնել հիպոտենզիվ, սեդատիվ և, հավանական է, տուրբերկուլոստատիկ ազդեցություն ունեցող միացությունների տեսակետից:

Նորհարմինկարբոնաթթուն ստացել են Պերկինը և Ռորինզոնը՝ նորհարմինաթթվական ալդեհիդը չի նկարագրված:

Այս ալդեհիդը և, գուցե, նորհարմինկարբոնաթթուն ստանալու նպատակով մենք ուսումնասիրել ենք հարմինի օքսիդացման ուսակցիան սելենի օքսիդով:

Հարմին α -մեթիլ խումբը սելենի օքսիդով նիարոբենզոլի միջավայրում օքսիդանում է մինչև ալդեհիդ, որը բնորոշված է որպես ֆենիլդրազոն, սեմիկարբազոն և օքսիմ: Ստացված են նաև քլորհիդրատը և պիրատը:

Ալդեհիդային խմբի ներկայությունը հաստատված է նաև ինֆրակարմիր սպեկտրի տվյալներով ($\lambda = 1680$ սմ⁻¹):

Սելենի օքսիդով հարմինի օքսիդացմամբ նորհարմինկարբոնաթթու ստանալ չի հաջողվել:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. H. Perkin, R. Robinson, J. Chem. Soc. **101**, 1775 (1912).
2. O. Fischer, Ber. **30**, 2482 (1897).
3. В. М. Родуонов, М. Берквезейм, ЖОХ **14**, 330, 501 (1944).
4. M. Henze, Ber. **67**, 750 (1934); M. Henze, C. Henze, герм. пат. 697,759 [С. А. **35**, 6270^o (1941)].
5. A. Chatterjee, S. Pakrashi, J. Indian Chem. Soc. **31**, 25 (1954).