

## β-ЦИАНЭТИЛОВЫЙ ЭФИР ЛУПИНИНА

В. А. МНАЦАКАНЯН и Л. С. АРУТЮНЯН

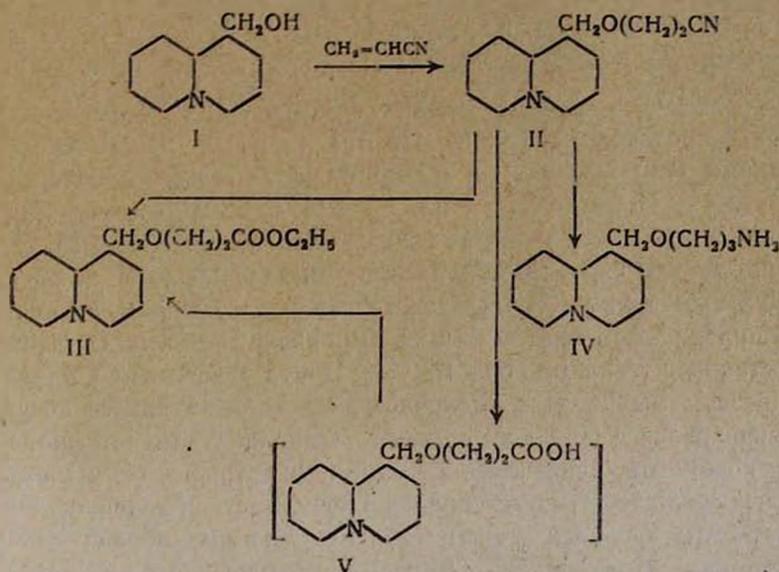
Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 30 XII 1970

В поисках возможностей направленной модификации структуры лупинина I изучено цианэтилирование этого алкалоида разными количествами акрилонитрила в присутствии катализатора (твердое едкое кали и его водный раствор) и растворителей (эфир, бензол, тетрагидрофуран) при нагревании и без нагревания. Наилучший результат был получен при кипячении I с несколько большим, чем эквимолярное, количеством акрилонитрила в тетрагидрофурановом растворе в присутствии 40%-ного едкого кали. Учитывая, что реакция спирта с акрилонитрилом — обратимый процесс, лимитируемый стадией присоединения аннона спирта к акрилонитрилу, протекающей во времени [1], мы контролировали реакцию тонкослойной хроматографией. Установлено, что максимальное образование β-цианэтилового эфира лупинина II, судя по соотношению площадей и интенсивности окраски пятен I и II на ТСХ, происходит к концу 8-часового кипячения. Выход II не повышался при более продолжительном нагревании и увеличении количества акрилонитрила.

Осуществлен ряд превращений II. Так, при алкоголизе II в этанольно-сернохислом растворе происходит образование β-карбэтоксигэтилового эфира лупинина III, а восстановление II алюмогидридом лития приводит к γ-аминопропиловому эфиру IV. Эфир III был получен также посредством солянокислого гидролиза II и этерификации образовавшегося β-карбэтоксигэтилового эфира лупинина V.

Попытки щелочного гидролиза II до V были малоэффективны, так как даже непродолжительное нагревание спиртовых растворов II с 50%-ным едким кали и 5%-ным едким натром приводили, в основном, к лупинину. Децианэтилирование наблюдалось частично, также при алкоголизе и восстановлении, и в несколько большей степени — при солянокислом гидролизе β-цианэтилового эфира.



### Экспериментальная часть

ТСХ проводилась в тонком слое окиси алюминия II степени активности в системе хлороформ-этанол (30:1). Проявитель—пары йода. Оптическая активность определялась на круговом поляриметре СМ-1.

***β*-Цианэтиловый эфир лупинина (II).** Смесь 25,4 г (0,15 моля) I (с т. пл. 69—70° [2]), 30 мл тетрагидрофурана, 3 мл 40%-ного раствора едкого кали и 10,6 г (0,2 моля) акрилонитрила кипятилась при перемешивании 8 часов. Раствор декантировался с выпавшего осадка, последний промывался эфиром. Эфирно-тетрагидрофурановый раствор сушился над едким кали. Растворитель отгонялся и остаток фракционировался в вакууме. Получено 6,3 г фракции с т. кип. 132—158°/4 мм (ТСХ, интенсивное пятно с  $R_f$  0,34—I и слабое пятно с  $R_f$  0,45—II) и 23,0 г фракции с т. кип. 160—164°/4 мм (ТСХ, одно пятно с  $R_f$  0,45).

Выход II—69% (85,5%, считая на вступивший в реакцию I). Т. пл. 52—53°;  $[\alpha]_D^{21} - 28^\circ \pm 1,5^\circ$  (С 3,65, ацетон). Найдено %: С 70,74; Н 10,10; N 12,79.  $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}$ . Вычислено %: С 70,23; Н 9,97; N 12,60. В ИК спектре имеется полоса при  $2250 \text{ см}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) и отсутствует полоса активного водорода. Йодметилат, т. пл. 134—135,5° (из ацетона).

***β*-Карбэтоксипропиловый эфир лупинина (III).** а) Получен по аналогии с [3]. Раствор 20 г (0,09 моля) II в 50 мл абсолютного этанола и 30 г концентрированной серной кислоты кипятился при перемешивании 12 часов, охлаждался, разбавлялся 100 мл воды, подщелачивался содой и экстрагировался эфиром. Эфирный раствор сушился над сульфатом натрия, эфир отгонялся. Остаток (ТСХ,  $R_f$  0,47—III и

0,32 — I) фракционировался в вакууме. Выход фракции с т. кип. 170—174°/6 мм,  $n_D^{23}$  1,4855, составил 18,1 г (74,5%). На ТСХ  $R_f$  0,47;  $[\alpha]_D^{23} - 22 \pm 1^\circ$  (С 7,25, ацетон). Найдено %: С 67,27; Н 10,45; N 5,05.  $C_{15}H_{27}NO_3$ . Вычислено %: С 66,86; Н 10,12; N 5,19. В ИК спектре имеется полоса 1730 ( $COOC_2H_5$ ) и отсутствует полоса в интервале 2200—2300  $cm^{-1}$ . Йодметилат, т. пл. 115—117° (из ацетон—эфира).

б) Раствор 5 г (0,0225 моля) II в 20 мл концентрированной соляной кислоты кипятился 6 часов, охлаждался, промывался эфиром, подщелачивался 10%-ным едким натром и экстрагировался эфиром. Эфирный раствор сушился над сульфатом натрия, выпаривался досуха. Остаток — белые кристаллы с т. пл. 67—68°,  $R_f$  0,33. Проба смешения с I плавится без депрессии. Выход 2,1 г. Щелочной раствор выпаривался досуха. Остаток смешивался с 50 мл абсолютного этанола. Смесь насыщалась хлористым водородом, кипятилась 5 часов и фильтровалась. Фильтрат выпаривался, сухой остаток растворялся в воде. Раствор подщелачивался содой и экстрагировался эфиром. Эфирный экстракт обрабатывался как в пункте «а». Получено 2,5 г бесцветного масла с т. кип. 171—173°/6 мм;  $n_D^{20}$  1,4858;  $R_f$  0,47; выход III 44%.

γ-Аминопропиловый эфир лупинина (IV). Раствор 10 г (0,045 моля) II в 50 мл абсолютного эфира прибавлялся к суспензии 4,2 г (0,11 моля) алюминогидрида лития в 100 мл абсолютного эфира. Смесь перемешивалась и кипятилась в атмосфере азота 10 часов, разлагалась при охлаждении 6 мл воды и 6 мл 20%-ного едкого натра. Эфирный слой отделялся. Осадок фильтровался, промывался эфиром. Эфирный раствор сушился над едким кали и выпаривался. Остаток перегонялся. Выход фракции с т. кип. 120—125°/2 мм составил 7,1 г (70%);  $n_D^{22}$  1,5012;  $R_f$  0,19;  $[\alpha]_D^{22} - 21^\circ \pm 1^\circ$  (С 6,29, ацетон). Найдено %: С 69,47; Н 11,42; N 12,70.  $C_{13}H_{26}N_2O$ . Вычислено %: С 68,98; Н 11,60; N 12,37.

γ-Аминопропиловый эфир лупинина — бесцветное масло, сильно поглощающее углекислоту из воздуха. Карбонат, т. пл. 87—88°.

Фракция с т. кип. 109—1118°/2 мм составила 0,7 г и на ТСХ показала пятна с  $R_f$  0,19—IV, 0,33—I и 0,43.

Взаимодействие II со щелочью. а) Смесь 1 г (0,006 моля) II, 5 мл этанола, 0,5 г едкого кали в 0,5 мл воды кипятилась 1 час. На ТСХ реакционная смесь показала пятна с  $R_f$  0 и 0,33—I. Спирт отгонялся, остаток разбавлялся 20 мл воды и экстрагировался эфиром. Из эфирного раствора после сушки над сульфатом натрия и выпаривания досуха получили 0,61 г (80,2%) I с т. пл. 67—68°,  $R_f$  0,33.

Водно-щелочной раствор подкислялся соляной кислотой и выпаривался досуха. Остаток смешивался с 25 мл 3%-ного этанольного раствора хлористого водорода и кипятился 2 часа. Смесь выпаривалась досуха, растворялась в 10 мл воды, подщелачивалась содой и экстрагировалась эфиром. Из эфирного раствора после сушки и выпаривания получили 0,2 г масла с  $R_f$  0,47. Выход III 12%.

б) Смесь 1 г II, 20 мл метанола и 3 мл 5%-ного едкого натра кипятилась 1 час и обрабатывалась, как выше. Получено 0,62 г (81,5%) I и 0,24 г (15%) III.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. Wronski, J. Bogdanski, С. А., 62, 3903с (1965).
2. А. Л. Минджоян, В. А. Мнацаканян, Л. С. Арутюнян, М. С. Мурадян, Арм. хим. ж., 24., 271 (1971).
3. И. Н. Назаров, Г. А. Швехгеймер, ЖОХ, 24, 165 (1954).