

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

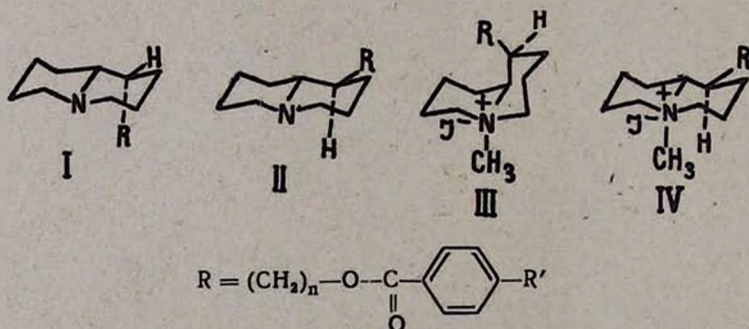
УДК 547.94

К СТЕРЕОХИМИИ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЛУПИНАНА
 И ЭПИЛУПИНАНА

Ранее сообщалось [1,2] о синтезе ряда аминоспиртов—гомологов и производных лупинина и эпилупинина и лупининовых и гомолупининовых эфиров *n*-алкоксибензойных кислот I.

С целью сравнительного исследования фармакологических свойств эфиров ряда лупинана и эпилупинана нами получены эпилупининовые и гомоэпилупининовые эфиры *n*-метокси- и *n*-этоксibenзойных кислот II. Синтез II осуществлен взаимодействием эпилупинина и гомоэпилупинина с хлорангидридами кислот в бензольном растворе по [2].

Получены II: $n = 1$, $R' = OCH_3$, выход 83%, $[\alpha]_D^{18} = 18 \pm 1^\circ$, R_f (в тонком слое окиси алюминия II степени активности в системе $CHCl_3 : C_2H_5OH$ (30:1) R_f 0,52, гидрохлорид с т. пл. $179-181^\circ$; $n = 2$, $R' = OCH_3$, выход 98%, $[\alpha]_D^{18} = 45,5^\circ$, R_f 0,52, гидрохлорид с т. пл. $164-165^\circ$; $n = 1$, $R' = OC_2H_5$, выход 80,5%, $[\alpha]_D^{18} = 7,8^\circ \pm 0,5$, R_f 0,4, гидрохлорид с т. пл. $167-169^\circ$; $n = 2$, $R' = OC_2H_5$, выход 97,5%, $[\alpha]_D^{18} = 28 \pm 1^\circ$, R_f 0,42, гидрохлорид с т. пл. $146-147^\circ$.



Учитывая решающее значение пространственного строения для фармакологической активности, мы изучили конфигурацию хинолизидиновой системы йодметилатов соединений I и II. В основаниях I и II, как и в лупинине (I, $R = CH_2OH$) и эпилупинине (II, $R = CH_2OH$), хинолизидиновая система имеет *транс*-сочленение колец, что подтверждается наличием характеристических «больмановских» полос поглощения в их ИК спектрах в области $2700-2800 \text{ см}^{-1}$. Введение CH_3 группы при пере-

ходе к йодметилатам должно приводить к сильному 1,3 диаксиальному взаимодействию в случае йодметилатов I, препятствующему сохранению *транс*-конформации.

Работами Гроу [3] и Садыкова с сотрудниками [4] было показано, что йодметилат лупинина имеет *цис*-сочленение колец хинолизидина, в то время как йодметилат эпилупинина сохраняет *транс*-конфигурацию, причем оксиметильные группы в обоих соединениях занимают экваториальные положения. Эти конфигурационные отличия четко отражаются в ПМР спектрах различием химических сдвигов протонов N—CH₃ групп.

Подобные же отличия в химических сдвигах сигналов N—CH₃ групп обнаружены нами в ПМР спектрах йодметилатов I и II (см. табл). Отсюда естественно полагать, что и молекулы йодметилатов I стабилизируются переходом *транс*-хинолизидиновой системы в *цис*-хинолизидиновую и, следовательно, йодметилаты I и II должны иметь строение III и IV.

Таблица

Сигналы протонов N—CH₃ в ПМР спектрах йодметилатов III и IV

Соединения	n	R	R'	Химические сдвиги, м. д.
III	1		4-OCH ₃	3,70*
IV	1		4-OCH ₃	3,34*
III	2		4-OCH ₃	3,60*
IV	2		4-OCH ₃	3,24*
III	1		4-OC ₂ H ₅	3,68*
IV	1		4-OC ₂ H ₅	3,34*
III	2		4-OC ₂ H ₅	3,58*
IV	2		4-OC ₂ H ₅	3,24*
III		CH ₂ OH (лупинин)		3,00**; 3,22***
IV		CH ₂ OH (эпилупинин)		2,75**; 3,03***
III		(CH ₂) ₂ OH		3,22***
IV		(CH ₂) ₂ OH		3,03***
III		(CH ₂) ₃ OH		3,22***
IV		(CH ₂) ₃ OH		3,04***

* Спектр снят в CDCl₃; ** по данным [4]; спектр снят в HCl;
*** спектр снят в D₂O.

Сравнение спектров ПМР йодметилатов III и IV с n=1 со спектрами йодметилатов III и IV с n=2 выявляет факт смещения резонансных сигналов протонов N—CH₃ в последних на 0,1 м. д. в более сильное поле. Это, очевидно, объясняется экранирующим действием бензоильной группировки вследствие ее большей пространственной близости к N—CH₃ группе в эфирах гоморядов, что подтверждается также отсутствием сме-

щения сигнала протонов $N-CH_3$ при переходе от йодметилатов лупинина и эпилупинина к йодметилатам их высших гомологов.

Л. С. АРУТЮНЯН,
К. С. ЛУСАРАРЯН,
В. А. МНАЦАКАНЯН

Институт тонкой органической химии
им. А. Л. Мнджояна АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 30 II 1972

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. А. Мнацаканян, Л. С. Арутюнян, Р. А. Алексанян, Э. С. Марашян, Арм. хим. ж., 25, 66 (1972).
2. А. Л. Мнджоян, В. А. Мнацаканян, Л. С. Арутюнян, М. С. Мурадян, Арм. хим. ж., 24, 271 (1971).
3. W. Grow, Austral. J. Chem. 11, 336 (1958).
4. Т. К. Юнусов, Т. К. Касымов, Ф. Г. Камаев, В. Б. Леонтьев, А. И. Ишбаев, А. С. Садыков, ХПС, 1971, 448.