

О ВЫДЕЛЕНИИ НОНАКОЗАНОЛА ИЗ МАКОВЫХ

Т. А. ЦУЛИКЯН, М. П. УНАНЯН, С. С. МАРКОСЯН, Г. А. ДАШЬЯН
 и В. А. МНАЦАКАНЯН

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

Поступило 31 VII 1973

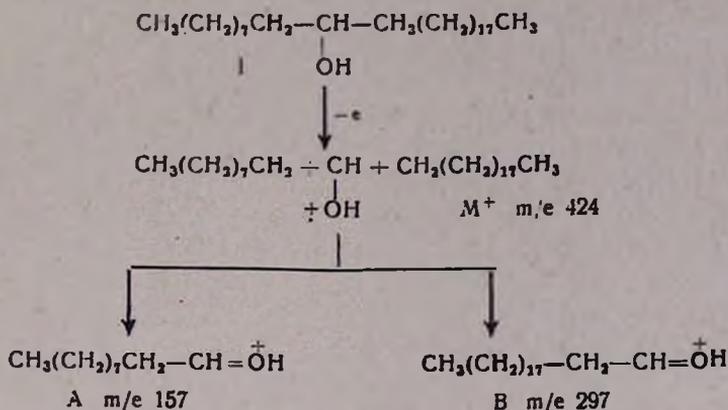
При обработке хлороформных экстрактов нейтральных веществ *Fumaria schleicheri* Soy.-Will., *Papaver fugax* Poir., *P. commutatum* F. et M., *P. dubium* L., *P. orientale* L., *P. macrostomum* Boiss., остающихся после выделения алкалоидов, нами получено одно и то же вещество I состава $C_{29}H_{50}O$ с т. пл. 81—82,5°. Наличие широкой полосы поглощения ассоциированного гидроксила (при 3210—3320 $см^{-1}$) в ИК спектре I, ацелирование его, окисление до соответствующего кетона указали на спиртовую природу I. Вместо гидроксильной полосы в ИК спектре ацетата наблюдается полоса поглощения ацетильного (1745 $см^{-1}$), а в спектре кетона—кетонного карбонила (1710 $см^{-1}$).

Характер ЯМР спектра I, а именно, отсутствие сигналов протонов вторичных и третичных метильных групп, указывает на нормальную углеродную цепь. В ЯМР спектрах как I, так и ацетата и кетона наблюдается интенсивный «метиленовый горб» с центром при 1,3 м. д., соответствующий 52 (или 48) протонам, и неразрешенная шестипротонная мультиплетная группа от двух первичных метилов в области 0,85—1 м. д. В спектре ацетата есть также трехпротонный синглет от метила ацетильной группы (при 2,0 м. д.) и однопротонный мультиплет в области 4,55—5,0 м. д., который в спектре I наблюдается в области 3,37—3,67 м. д. Этот сигнал, относимый к протону, геминальному гидроксилу и ацетилену, соответственно, отсутствует в ЯМР спектре кетона, где вместо него имеется четырехпротонный триплет от двух метиленов, соседних с карбонилем (при 2,38 м. д.).

Приведенные данные показали, что I представляет собой *n*-нонакозанол вторичноспиртового характера. Сравнив температуры плавления I и продуктов его превращений с таковыми для описанных в литературе нонакозанолов, мы пришли к выводу об идентичности I с *n*-нонакозан-10-олом.

Анализ масс-спектра I показал справедливость такого вывода. Наряду с пиками молекулярного иона M^+ , иона продукта дегидратации и серий характерных пиков углеводородных фрагментов, в масс-спектре

имеются два высокоинтенсивных пика ионов А и В. Важность этих двух фрагментарных ионов, образовавшихся при α -разрывах молекулярного иона, в том, что они однозначно определяют местонахождение гидроксильной группы.



Обнаружение нами *n*-нонакозан-10-ола в вышеприведенных растениях—не первый случай нахождения этого спирта в представителях семейств маковых и дьямянковых.

Ранее I был выделен также из *Papaver somniferum* L. [1, 2, 3], *P. rhoeas* L. [4, 5] *Chelidonium majus* L. [6] из видов кордиалиса—*Corydalis pallida* Pers., *C. incisa* Pers., *C. platycarpa* Mak. [7, 8] и из *Fumaria indica* [9]. Этот факт в сочетании с нашими данными дает основание полагать, что *n*-нонакозан-10-ол характерен для растений семейств маковых и дьямянковых.

Экспериментальная часть

Выделение *n*-нонакозан-10-ола (I). Сухую измельченную надземную часть растения после смачивания 10% водным раствором аммиака исчерпывающе экстрагировали хлороформом. Хлороформный раствор промыли 10% раствором серной кислоты до отрицательной реакции на алкалоиды, сгустили до 1/100 первоначального объема и оставили на 16 час. при 0—5°. Выпавший коричневый осадок отфильтровали, промыли эфиром и перекристаллизовали несколько раз из метанола, затем из хлороформа. Получили белые кристаллы с т. пл. 81—82,5°. По [10], т. пл. 81—82°, R_f 0,48 (ТСХ Al_2O_3 III степени активности в системе хлороформ—бензол, 3:7. Проявитель—0,05% водный раствор родамина В). На ГЖХ—один пик с временем удерживания 14,8 мин. (Хроматограф «Цвет-4», колонка 1 м x 4 мм, фаза—хроматон N-AW-HMDS с 10% силиконового эластомера E-301, газ—гелий, 70 мл/мин, детектор—катарометр, температура термостата 252°).

Найдено %: С 81,94; Н 13,82; М 424 (масс-спектрометрически). $\text{C}_{29}\text{H}_{60}\text{O}$. Вычислено %: С 82,08, Н 14,12; М 424,8.

Масс-спектр (МХ 1303, 40 эв) пики с m/e 424 (0,5%), 406 (20%), 378 (1,5%), 297 (85%), 278 (5%), 252 (1%), 250 (1%), 238 (1%), 236 (1%),

224(1%), 222(2%), 210(2%), 196(2%), 194(2,5%), 182(3%), 180(5%), 168(3%), 166(7%), 157(100%), 154(4%), 152(8%), 140(4%), 139(10%), 138(8%), 127(7%), 126(8%), 125(15%), 124(9%) и далее главные пики 111(25%), 97(60%), 83(80%).

Выход I (в %) составил из *P. fugax* 0,5, *P. orientale* 0,2, *P. macrostomum* 0,35, *P. commutatum* 0,38, *P. dubium* 0,3 и *F. schleicheri* 0,55 от веса сухой надземной части.

Ацетат n-нонакозан-10-ола. Получили аналогично [1]—ацетилированием уксусным ангидридом в пиридине в виде бесцветных чешуйчатых кристаллов с т. пл. 42—44°. По [11], т. пл. 43—43,5°. Выход 98%. R_f 0,9. Найдено %: С 79,71, Н 13,04. $C_{31}H_{62}O_2$. Вычислено %: С 79,82; Н 13,3.

n-Нонакозан-10-он. Получили аналогично [1] с 98,5% выходом—окислением I хромовой кислотой в уксуснокислой среде. Т. пл. 73—75°, по [10], 74—75°. R_f 0,88. На ГЖХ—один пик с временем удерживания 13,6 мин. М 422 (масс-спектрометрически).

Оксим n-нонакозан-10-она. Получен с 95% выходом, по [11]. Т. пл. 47—49,5, по [11], 49—50°. R_f 0,15.

ИК спектры веществ сняты в вазелиновом масле на спектрофотометре UR-10, ЯМР спектры—в растворе четыреххлористого углерода на спектрометре Varian 60 мгц.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. Bentley, J. Henry, D. Irvine, D. Mukeyl, F. Spring, J. Chem. Soc., 1955, 596.
2. K. Matsui, S. Akagi, F. Ugai, Chem. Pharm. Bull., 10, 872 (1962); [C. A., 59, 702 (1963)].
3. B. Borkowski, B. Drozd, W. Janiszewski, Diss. Pharm., 16 (3), 311 (1964), [C. A., 62, 12155 (1965)].
4. B. Drozd, Z. Kowalewski, Diss. Pharm., 17 (4), 527 (1965), [C. A., 64, 18029 (1966)].
5. J. Suszko, R. Wala, W. Antkowiak, Roczn. Chem., 42 (11), 1887 (1968). [C. A., 70, 112404 (1969)].
6. E. Seoane, Chem. and Ind., 1080 (1961).
7. B. Tani, N. Takao, N. Nagakura, J. Nishijo, K. Iwasa, Yakugaku Zasshi, 90 (10), 1327 (1970), [C. A., 74, 20391 (1971)].
8. H. Kaneko, S. Naruto, Yakugaku Zasshi, 91 (1), 101 (1971), [C. A., 74, 142108 (1971)].
9. S. Sattish, D. Bhakuni, Phytochemistry, 11 (9), 2888 (1972), [C. A., 77, 111560 (1972)].
10. J. Kawamura, Jap. J. Chem., 3, 89 (1928). [C. A. 23, 382 (1929)].
11. U. Kaminska-Thiel, R. Ludwiczak, Roczn. Chem., 44 (1), 103 (1970). [C. A. 73, 63222 (1970)].