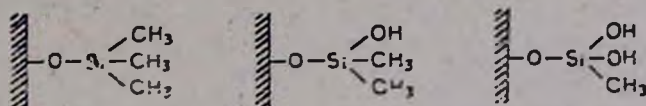


групп (за счет гидролиза атомов хлора, не участвовавших в образовании связи с перлитом),



дополнительно способствующих адсорбции ПВС путем образования водородных связей:

Экспериментальная часть

Аппретирование вспученного перлитового песка проводили по ранее описанной методике [1].

Кинетику распада ПК (3-кратно перекристаллизованного [7]) исследовали методом йодометрического титрования [8]. Условия проведения экспериментов приводятся под рисунком.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Акопян, Э. В. Покрикян, С. М. Айрапетян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 35, 754 (1982).
2. Л. А. Акопян, Э. В. Покрикян, А. Е. Сардарян, И. С. Цатурян, С. Г. Мацоян, С. М. Айрапетян, Арм. хим. ж., 36, 262 (1983).
3. Н. М. Бейлерян, А. Л. Самвелян, О. А. Чалтыкян, Л. А. Варданян, Арм. хим. ж., 20, 338 (1967).
4. А. Л. Самвелян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, ДАН Арм. ССР, 43, 32 (1966).
5. Y. Jochito, N. Jasuko, S. Ichiro, J. Polym. Sci., Polym. chim. Ed., 12, 1829 (1974); РЖХим., 4С235 (1975).
6. A. S. Dunn, C. J. Tonge, Nuova chim., 49, 77 (1973).
7. А. М. Торопцева, В. М. Белгородская, В. М. Бондаренко, Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений, Изд. «Химия», Л., 1972, стр. 83.
8. С. А. Мапиро, М. А. Шапиро, Аналитическая химия, Изд. «Высшая школа», М., 1963, стр. 288.

Армянский химический журнал, т. 37, № 8, стр. 527—530 (1984 г.)

УДК 547.94

МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУР АЛКАЛОИДОВ

Х. ГИДРИРОВАННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ФУГАПАВИНА

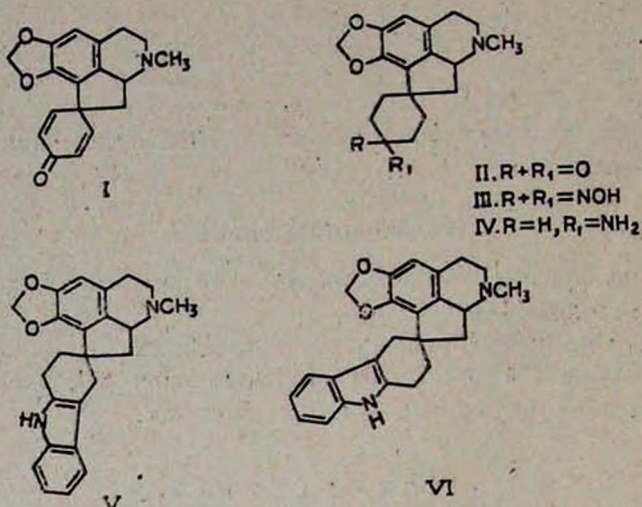
В. А. МНАЦАКАНЯН и М. А. МАНУШАКЯН

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

Поступило 3 VIII 1983

Алкалоид проапорфинового типа—фугапавин (I) [1, 2] (синоним — мекамбрин) [3], одно из главных оснований мака легучего, обладает антинаркотической активностью и относительно высокой токсичностью

[4]. С целью понижения токсичности и изучения биологической активности нами получены гидрированные производные этого алкалоида II—VI.



Ранее было показано, что гидрирование фугапавина (I) над палладием на угле приводит к тетрагидрофугапавину II [5]. Исходя из последнего нами получен оксим III, восстановление которого боргидридом натрия привело к амину IV. Конденсацией тетрагидрофугапавина (II) с фенилгидразином получена почти с количественным выходом примерно равная смесь двух изомерных карбазольных соединений V и VI. Образование V и VI однозначно доказано методами ПМР и масс-спектрографии, однако имеющиеся данные не позволяют однозначно отнести синтезированные изомеры к конкретным структурам V и VI.

Исследование соединений II—VI в отделе биологии ИТОХ АН АрмССР показало, что гидрирование I приводит к понижению токсичности (в 2—5 раз), появлению слабой антикоразоловой активности, потенцирующего влияния на действие резерпина (у соединений II и III) и проводниковой анестезии (у соединений II и IV).

Экспериментальная часть

Температуру плавления определяли на микронагревательном столике Боэциус. ИК спектры снимали на приборе UR-20 в $CHCl_3$, спектры ПМР—на приборе «Varian 60—A» в $CDCl_3$, масс-спектры—на приборе MX-1320. ТСХ проводили на незакрепленном слое Al_2O_3 II ст. активности (по Брокману) в системе растворителей $CHCl_3$ —EtOH 25 : 2, проявление—парами йода. Фугапавин получили обработкой мака летучего, собранного в Севанском районе в фазе цветения.

Тетрагидрофугапавин (II) получили по [5] с выходом 99%, т. пл. 144—146°. Найдено %: C 72,62; H 7,01; N 5,10. М 299 (масс-спектрометрически). $C_{18}H_{21}NO_3$. Вычислено %: C 72,21; H 7,07; N 4,67. М 299,35. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1710 (C=O); ПМР спектр, δ , м. д.: 6,45 с (1H), 5,82 м (2H), 2,42 с (3H), 3,50—1,50 (15H). R_f 0,75.

Добавлением к 10% спиртовому раствору II последовательно конц. H_2SO_4 до pH 4—3, затем эфира получена сернокислая соль с т. пл. 207—209°.

Оксим тетрагидрофугапавина (III). К 1,2 г (0,004 моля) II и 0,46 г (0,0065 моля) солянокислого гидроксилamina в 15 мл этанола и 5 мл воды прибавили 0,6 г (0,15 моля) едкого натра. Смесь кипятили с обратным холодильником 20 мин, растворитель отогнали при пониженном давлении, остаток разбавили 50 мл воды и экстрагировали CHCl_3 . Хлороформный раствор сушили Na_2SO_4 и растворитель отогнали. Остаток перекристаллизовали из смеси CHCl_3 -эфир (3 : 1). Получили 1,1 г (87%) III с т. пл. 220—222°. Найдено %: С 68,55; Н 6,69; N 9,26. М 314 (масс-спектрометрически). $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено %: С 68,76; Н 7,05; N 8,91. М 314,37. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3200—3400 (ОН). R_f 0,25.

При добавлении к 5% спиртовому раствору III насыщенного спиртового раствора шавелевой кислоты до pH 4 выпал кристаллический оксалат, т. пл. 219° (с разл.) (из смеси спирт-эфир, 4 : 1).

Амин IV. К раствору 0,94 г (0,003 моля) III в 30 мл метанола прибавили 2,5 г (0,065 моля) NaBH_4 . Смесь перемешивали 3 ч, оставили на ночь, разбавили 100 мл воды, упарили до объема 50 мл (при пониженном давлении) и экстрагировали CHCl_3 . Хлороформный раствор сушили Na_2SO_4 , хлороформ отогнали. Остаток растворили в 20 мл хлороформа и хроматографировали на колонке с Al_2O_3 (50 г, II ст. активности). Колонку элюировали смесью CHCl_3 —EtOH 30 : 1. Фракции, содержащие одно вещество с R_f 0,18, объединили, упарили. Получили 0,36 г (40%) IV в виде светло-кремового аморфного порошка. Найдено %: С 72,22; Н 8,14; N 8,89. $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено %: С 71,96; Н 8,05; N 9,32. М 300,39. Масс-спектр, m/z (% относительной интенсивности): 300 (65), 299 (100), $(\text{M}^+ - \text{H})$, 235 (15), $(\text{M}^+ - \text{CH}_3)$, 283 (15) $(\text{M}^+ - \text{NH}_3)$, 257 (52) $[\text{M}^+ - \text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]$, 240 (45) $[283 - \text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]$, 203 (40).

При добавлении к спиртовому раствору IV эфирного раствора HCl выпадает легко растворимый в воде аморфный гидрохлорид.

Конденсация II с фенилгидразином. К раствору 2,09 г (0,007 моля) II в 7 мл ледяной AcOH прибавили 0,84 г (0,007 моля) фенилгидразина. Смесь кипятили 1 ч, охладили, разбавили 200 мл воды, подщелочили 8% раствором NaOH и экстрагировали эфиром. Эфирный раствор сушили Na_2SO_4 , эфир отогнали, остаток растворили в 10 мл хлороформа и хроматографировали на колонке Al_2O_3 (100 г), элюируя хлороформом. Получили 1,22 г (47%) вещества с R_f 0,70 и 1,28 г (49%) вещества с R_f 0,45.

Вещество с R_f 0,70, т. пл. 146—148° (из CH_3OH), $[\alpha]_D^{25} = -113,6^\circ \pm 1$ (с 5,1; CHCl_3). Найдено %: С 77,75; Н 6,20; N 7,11. $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2$. Вычислено %: С 77,39; Н 6,49; N 7,52. М 372,45. ПМР спектр, δ , м. д.: 8,4 с (1H), 7,5—6,9 ш. м. (4H), 6,5 с (1H), 5,8 с (2H), 2,5 с (3H). Масс-спектр, m/z (% относительной интенсивности): 372 (100) (M^+) , 329 (50) $[\text{M}^+ - \text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]$, 228 (25), 203 (20), 186 (15), 143 (20). Гидрохлорид, полученный прибавлением к спиртовому раствору вещества эфирного

раствора HCl, т. пл. 232—235° (из смеси спирт-эфир, 2:1). Найдено %: Cl 9,1. $C_{24}H_{25}ClN_2O_2$. Вычислено %: Cl 8,7.

Вещество с R, 0,45, т. пл. 264—267° (из CH_3OH). $[\alpha]_D^{25} = -112,4^\circ \pm 2$ (с 5,0: $CHCl_3$). Найдено %: C 77,07; H 6,21; N 7,85. ПМР спектр, δ , м. д.: 7,90 с (1H), 7,4—6,8 ш. м. (4H), 6,4 с (1H), 5,7 с (2H), 2,3 с (3H). Масс-спектр, m/z (% относительной интенсивности): 372 (100) (M^+), 329 (40), 228 (20), 203 (40), 186 (15), 143 (15). Растворимую в воде сернокислую соль получили прибавлением к раствору вещества в смеси спирт-эфир (1:1) конц. H_2SO_4 до pH 4—3, т. пл. 200° (с разл.).

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Ю. Юнцов, В. А. Мнацаканяна, С. Т. Акрамов, ДАН Узб.ССР, № 7, 43 (1961).
2. В. А. Мнацаканян, А. Р. Мкртчян, Арм. хим. ж., 19, 466 (1966).
3. J. Slavik, Z. Slavikova, Coll., 28, 1720 (1963).
4. С. Ф. Фахрутдинов, М. К. Камбаров, в сб. «Фармакология алкалоидов», Изд. АН Уз. ССР, Ташкент, 1962, стр. 29.
5. T. Nakasato, Sh. Asada, Yakugaku Zasshi, 86, 1205, 1966; [С. А., 66, 65671 (1967)].

Армянский химический журнал, т. 37, № 8, стр. 530—531 (1984 г.)

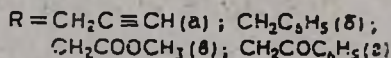
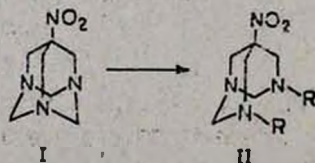
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.859.5.07(088.8)

РАСКРЫТИЕ КОЛЬЦА 1,3,5-ТРИАЗААДАМАНТАНА АЛКИЛГАЛОГЕНИДАМИ

Известно, что 7-нитро-1,3,5-триазаадамантан (I) с йодистыми алкилами образует соответствующие йодалкилаты [1—3].

Нами установлено, что при взаимодействии I в водно-щелочной среде с соединениями, содержащими в α -положении к галоиду кетонную, сложноэфирную, фенильную группы или тройную углерод-углеродную связь, имеет место раскрытие кольца 1,3,5-триазаадамантана с образованием соответствующего 3,7-диалкильного производного 1,3,7-триазабицикло[3.3.1]нонана.



Реакция проведена в смеси диоксан-вода (3:1) в присутствии $NaHCO_3$ при 70—80° в течение 4—8 ч с постепенным добавлением ал-