

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Чумаченко М. Н., Левина Н. Б. — ДАН СССР, 1968, т. 180, № 4, с. 894.
2. Чумаченко М. Н., Вардересян Г. Ц., Егорушкина М. В. — ЖАХ, 1976, т. 31, № 8, с. 1533.
3. Чумаченко М. Н., Зульфугаров Э. А., Гусейн-Заде С. М. — ЖАХ, 1981, т. 36, № 2, с. 321.
4. Осадчий В. Д. — РЖХим, 1986, 3Г 430.
5. Kozłowski E., Sićowska-Zyskowska E. — Microchim. acta, 1980, v. 1, № 1—2, p. 51.
6. Филипович М. Н. — Вестн. Киев. политех. ин-та, хим. машиностр. и технол., 1980, № 17, с. 22.
7. Kozłowski E. — Chem. Anal., 1971, v. 19, № 1, p. 99, 835.
8. Абрамян А. А., Шамалян Э. Г., Аташян С. М. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 1, с. 39.
9. Чумаченко М. Н., Твердюкова Л. Б. — ДАН СССР, 1962, т. 142, № 3, с. 612.
10. Пахомова И. Е., Чумаченко М. Н. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, т. 11, № 7, с. 1138.

Армянский химический журнал, т. 42, № 2, стр. 128—130 (1989 г.)

УДК 547.92

МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУР АЛКАЛОИДОВ

XI. НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ СОЛАСОДИНА

Н. С. КАМАЛЯН и В. А. МНАЦАКАНЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР, Ереван

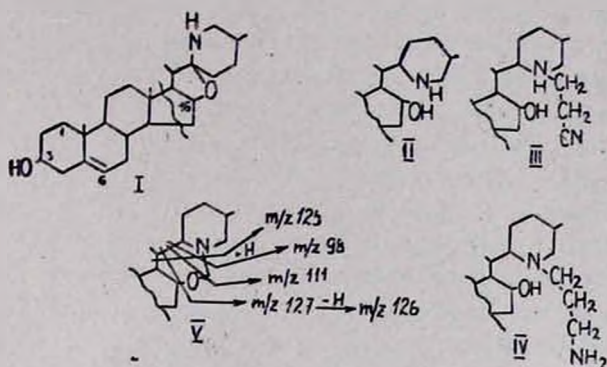
Поступило 27 I 1987

Соласодин (I)—продукт кислотного гидролиза гликоалкалоидов соласонина, соламаргина, соласодамина [1]—проявляет противовоспалительную активность [2], является сырьем для производства кортизона [3] и синтезов в ряду стероидных алкалоидов [4—7].

Нам представлялось целесообразным получение N-замещенных производных соласодина для сравнительной оценки противовоспалительных свойств. С целью облегчения замещения при атоме азота и устранения инактивирующего влияния геминального к нему кислородного атома мы осуществили восстановление соласодина алюмогидридом лития до дигидросоласоденола (II) по известному методу [8]. Необходимый для этого исходный соласодин был выделен нами из надземной части паслена дольчатого (*Solanum laciniatum* Ait.), выращенного гидропонически в Институте агрохимических проблем и гидропоники АН Арм.ССР.

Дигидросоласоденол легко взаимодействовал с акрилонитрилом с образованием N-β-цианэтилдигидросоласоденола (III); последний был восстановлен алюмогидридом лития до соответствующего γ-аминопропилдигидросоласоденола (IV). Попытки конденсации дигидросоласоденола с формальдегидом и вторичными аминами (диэтиламинном, пиперидином, морфолином, пирролидином) в условиях реакции Манниха привели к одному и тому же продукту V состава C₂₈H₄₅NO₂, образу-

шему при ацетилировании моноацетат. В спектре ПМР продукта V наблюдается двойной дублет в интервале 4,14—4,56 м. д. от протонов метиленовой группы, в масс-спектре вещества наиболее интенсивными являются ионы с m/z 427 (M^+ , 30), 127(100), 126(100), 125(90), 111(30), 98(40). Приведенные данные показывают, что структура продукта реакции соответствует формуле V. Образование такого продукта, очевидно, обусловлено предпочтительностью внутримолекулярной дегидратации промежуточного метилольного соединения.



Полученные новые производные соласодина III—V заметной противовоспалительной активностью не обладают.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле, спектры ПМР—на приборе Varian—A 60 в растворе $CDCl_3$, масс-спектры—на MX-1320 с системой прямого ввода в источник ионов. Соласодин выделяли по методу [9], ТСХ веществ проводили на пластинках с тонким слоем силикагеля марки КСК, вещества выявляли реактивом Драгендорфа и йодом.

N-β-Цианэтилдигидросоласоденол (III). Смесь 1,0 г (2,4 ммоль) дигидросоласоденола (II), 5 мл акрилонитрила и 20 мл метанола кипятили 12 ч с обратным холодильником. Растворитель отогнали, остаток перекристаллизовали из смеси спирт—эфир. Получили 0,98 г (87, 5%) вещества с R_f 0,74 (в системе $CHCl_3$ —EtOH 10:1), т. пл. 166—168°. Найдено %: С 76,80; Н 10,61; N 5,96. $C_{30}H_{48}N_2O_2$. Вычислено %: С 76,64; Н 10,30; N 5,98. ИК спектр, cm^{-1} : 2260 ($C\equiv N$). Масс-спектр, m/z (относительная интенсивность иона, %): 468 (0,6 M^+), 441(2, $M^+ - HCN$), 151(100, β-цианэтил-3-метилдегидропиперидин), 98 (95, 3-метилдегидропиперидин).

N-γ-Аминопропилдигидросоласоденол (IV). Раствор 0,9 г (1,9 ммоль) III в 20 мл тетрагидрофурана (ТГФ) прибавили по каплям при перемешивании к суспензии 1 г алюмогидрида лития в 50 мл ТГФ. Смесь кипятили 5 ч, охладили, прибавили по каплям 20 мл 10% раствора гидроксида калия, отфильтровали и осадок на фильтре промыли ТГФ. Фильтрат упарили, остаток растворили в 20 мл $CHCl_3$ и хроматографировали на колонке с 40 г Al_2O_3 (III ст. акт.). Продукт с колонки

смыли смесью $\text{CHCl}_3\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (10 : 1). Получили 0,51 г (56,9%) IV с т. пл. 124—125° (из смеси спирт—эфир), R_f 0,40 ($\text{CHCl}_3\text{--MeOH}$, 3 : 1). Масс-спектр, m/z (%) : 472 (0,5; M^+), 444 (1), 197 (15), 155 (100, γ -аминопропил-3-метилдегидропиперидин), 98 (50).

Продукт конденсации дигидросоласоденола с формальдегидом. V. К раствору 1 г (2,4 ммоль) дигидросоласоденола (II) в 30 мл 40% этанола прибавили 0,14 г параформальдегида и 3 ммоль вторичного аммина. Смесью кипятили с обратным холодильником 12 ч. Растворитель отогнали, остаток растворили в 10% растворе серной кислоты, подщелочили содой и экстрагировали хлороформом. Хлороформный раствор сушили сернокислым натрием, хлороформ отогнали и остаток перекристаллизовали из смеси спирт—эфир. Получили 0,5—0,7 г (50—70%) продукта с т. пл. 224—225°, R_f 0,71 ($\text{CHCl}_3\text{--MeOH}$, 7 : 1). Найдено %: N 3,52. $\text{C}_{28}\text{H}_{45}\text{NO}_2$. Вычислено %: N 3,27. ПМР спектр (дифференцируемые сигналы), δ , м. д.: 5,39 м. (1H, $\text{C}_6\text{--H}$), 4,66 м. (1H, $\text{C}_{18}\text{--H}$), 4,42 д. и 4,28 д. (по 1H, $\gamma=10$ Гц, $\text{--O--CH}_2\text{--N}$), 3,7—3,3 м (2H).

Моноацетильное производное (получили обычным способом—выдерживанием смеси V, пиридина и уксусного ангидрида)—аморфное вещество; в ПМР спектре есть 3H с. при 2,0 м. д. (CH_3CO).

ЛИТЕРАТУРА

1. Bolt H. H. — Ergebnisse der Alkaloid-Chemie bis 1960. Akad.-Verlag, Berlin, 1961 S. 787.
2. А. Д. Турова — Лекарственные растения СССР и их применение. М., Медицина, 1967, с. 396.
3. Суворов Н. Н., Ярославцева З. А., Соколова Л. В., Морозовская Л. М., Овчинникова Ж. Д., Мурашова В. С., Лейбельман Ф. Л., Воробьева М. А. — Мед. пром. СССР, 1958, т. 2, с. 7.
4. Романченко Г. И., Горяев М. И., Ирисметов М. П. — Казах. хим. ж., 1972, т. 22, с. 67.
5. Горяев, М. Н., Ирисметов М. П., Романченко Г. Н. — Казах. хим. ж., 1973, т. 23, с. 70.
6. Хатамкулова Г. С., Горяев М. И., Ирисметов М. П. — Казах. хим. ж., 1974, т. 24, с. 71.
7. Толстиков Г. А., Юрьев В. П., Горяев М. И. — ХПС, 1967, с. 286.
8. Briggs L. H., Locker R. H. — J. Chem. Soc., 1950, p. 3020.
9. Лазурьевский Г. В., Терентьева И. В., Шамшури А. А. — Практические работы по химии природных соединений. М., Высшая школа, 1961, 192 с.

Армянский химический журнал, т. 42, № 2, стр. 130—132 (1989 г.)

УДК 541.64+542.944

О ГАЛОИДИРОВАНИИ БУТАДИЕННИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

В. А. ПЕТРОСЯН, С. А. АРУСТАМЯН и С. А. ГРИГОРЯН

ОНИЛКП МЛП Армянской ССР при ПКО им. Ст. Шаумяна, Ереван
Научно-производственное объединение «Полимерклея», Кировакан

Поступило 3 VI 1987

Ранее проведенный сравнительный анализ процесса галогенирования стирола в среде дизамещенных амидов галогеном или его комплек-