

ИССЛЕДОВАНИЕ АЛКАЛОИДОВ PEGANUM HARMALA

Фарход Хамраевич Аллабердиев

термезский государственный университет, доцент

f_allaberdiyev@mail.ru

Мафтуна Фарходовна Хамраева

Термезский государственный университет, студент 3 курса

АННОТАЦИЯ

На основании данных УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектром установлено строение пегамина. Предложена схема фрагментации пегамина при масс-спектрометрировании.

Ключевые слова: Peganum harmala, алкалоид, пегамин, ацетилпегамин, омыление ацетилпеганина,

ВЫВЕДЕНИЕ

Продолжив изучение алкалоидов Peganum harmala [1,2,3,4], мы исследовали растение в ранней стадии его вегетации (Собрано 30. III - 5. IV 2021 г. в окрестностях сел Шерабадского района Сурхандарьинской области).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Суммы алкалоидов составили 2.17 %. При разделении ее по растворимости, через соли и по силе основности выделили известные основания (% от суммы): пеганина 43.5, вазичинона 1.2, гармина 0.07, дезоксипеганина 2.1, дезоксивазичинона 5.4 и 0.005 нового основания с т. пл. 160-161°C, названного нами пегамином. УФ-спектр последнего [λ_{\max} 226, 266, 306, 318 мкм (lgε 4.27; 3.74; 3.35; 3.21)] близок спектру хиनाзолиноновых алкалоидов [5]. На хиназолиноновую структуру пегамина указывает и его масс-спектр. В области низких масс он напоминает масс-спектр вазичинона (119, 92, 90, 77, 76 m/e), однако молекулярный ион в пегамине по сравнению с вазичиноном сдвинут на 2 единицы в сторону высоких масс. Это дает нам возможность предположить, что пятичленный цикл находится в разомкнутом состоянии. О 4 (3Н – хиназолиноновой структуре основания свидетельствуют также полосы поглощения в ИК-спектре при 1618 и 1695 см⁻¹ [5,6,7.

В ИК- спектре пегамина имеются полосы поглощения активного водорода в области $2700-3700\text{ см}^{-1}$. Наличие пиков ионов М-17, М-18, М-19 показывает присутствие спиртового гидроксила в боковой цепи. Это подтверждается получением ацетильного производного пегамина при действии уксусного ангидрида. В ИК- спектре ацетилпегамина сохраняется ряд полос поглощения в области $2700 - 3200\text{ см}^{-1}$; в области карбонильной группы появляется дополнительная полоса поглощения при 1740 см^{-1} , а в ЯМР – спектре – трехпротонный синглет при $1.72\ \delta$.

В ЯМР – спектре пегамина в области $7.5-8.3\ \delta$ отмечаются сигналы четырех ароматических протонов. Следовательно, бензольное кольцо хиназолиновой части – незамещенное. Однопротонный дублет в наиболее слабом поле при $8.15\ \delta$ ($J=7\text{ гц}$) относится к протону в пери-положении к карбонильной группе, триплет с центром при $7.47\ \delta$ – к C_7 протону [2,3].

Для выяснения положения заместителя мы сняли масс-спектр продукта дейтерирования пегамина в CD_3OD . Пик M^+ оказался сдвинутым на 2 массовые единицы, что указывает на отсутствие заместителя в положении 3. Таким образом, единственным местом присоединения боковой цепи, представляющей оксипропильный радикал, будет положение 2. Структура оксипропильного заместителя установлена на основании данных ЯМР и масс-спектров. Отсутствие характерных пиков для протонов CH_3 - и CH_3-CH_2 - групп, а также пиков ионов М-15, М-29 позволяет исключить все возможные варианты, кроме одного, - прямая цепь с первичной спиртовой группой. Отсюда пегамин должен иметь структуру I.

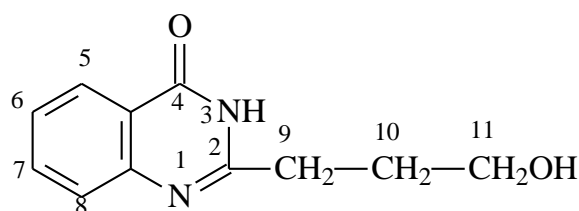


Рисунок 1. Структура пегамина

В ЯМР-спектре I наблюдаются сигналы протонов трех метиленовых групп (триплет при $\delta\ 3$, мультиплет при 2.14 , триплет при 4.2), отнесенные нами к 9, 10, 11-метиленовым группам соотв.

В масс-спектре пегамина максимальным является пик иона с $m/e\ 160$, образование которого из M^+ подтверждено метастабильным переходом; пики ионов с $m/e\ 187, 185, 173, 174, 119$, вероятно, образуются по следующей схеме фрагментации:

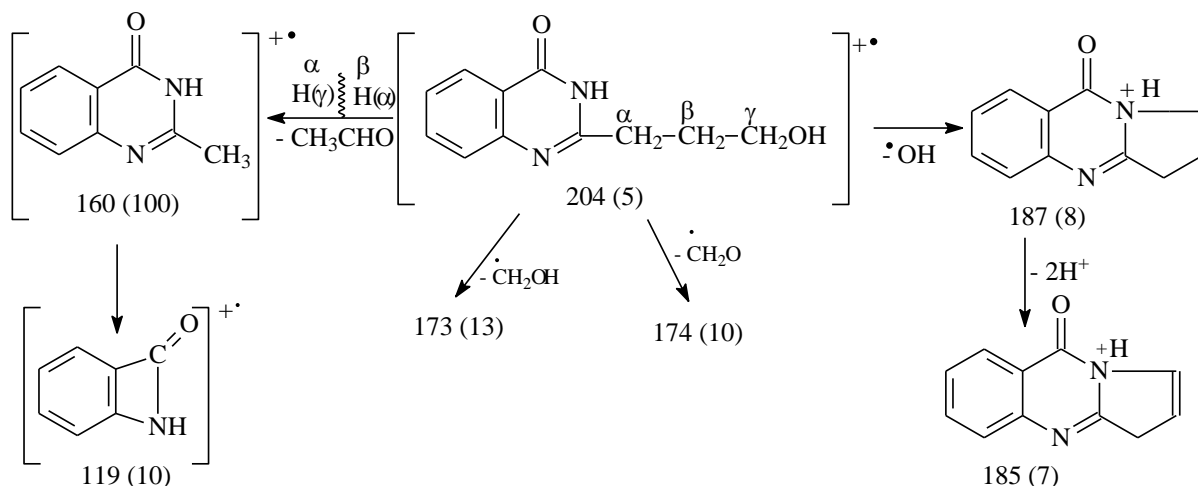


Рисунок 2. Фрагментация пеганина по масс-спектрометрии

ЭКСПЕРЕМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Выделение алкалоидов. 85 кг измельченной воздушно-сухой надземной части смачивали 85%-ным раствором аммиака и исчерпывающе экстрагировали хлороформом. Хлороформные экстракты обрабатывали 10%-ной серной кислотой. Кислые вытяжки подщелачивали газообразным аммиаком. Выпало 1100 г осадка (фракция А). Водный щелочной маточник взбалтывали с эфиром и затем с хлороформом. Получили 420 и 324 г смеси оснований (соотв. Фракции Б и В).

Фракцию А (400 г) перетирали с ацетоном. Выделили 280 г пеганина. Маточник после удаления ацетона растворяли в хлороформе, хлороформный раствор последовательно обрабатывали 5%-ной уксусной, 0.2 м. лимонной и 10%-ной серной кислотами. Кислые растворы подщелачивали аммиаком, исчерпывающе экстрагировали эфиром и хлороформом (фракции 1-3). Из Фракции 2 при обработке смесью спирт – ацетон отделили 1.45 л ацетона. Получили 245 г нерастворимой части (фракция Г) и 175 г растворимой в ацетоне части (фракция Д). Из фракции Г по растворимости в спирте и метаноле через хлоргидрат выделили 91 г пеганина и 14 г вазизинона; из фракции Д – 111 г хлоргидрата, из которого получили 30 г дезоксивазицинона, 8 г дезоксипеганина и 14.7 г пеганина. Маточники из фракций Г и Д объединяли, растворяли в 500 мл 0.6 н. H_2SO_4 и подщелачивали 500 мл 0.6 н. NaOH порциями по 50 мл. Основания извлекли хлороформом. Из фракции 1 отделили 44 г дезоксивазицинона, из фракции 2 и 3 после обработки спиртом – 2.36 г вазизинона. Фракция 5 при перекристаллизации из спирта дала 0.38 г пеганина, а из спиртового маточника при добавлении азотной кислоты выделили 5.13 г нитрата

дезоксипеганина. Маточники после получения нитрата перевели в основание. Выпало 0.21 г гармина, плохо растворимого в эфире. Из фракции 6-10 по растворимости в спирте и через нитрат выделили 7 г дезоксипеганина и 4.3 г пеганина.

Из маточника хлоргидратов фракции Д получили смесь оснований, которую разделили по силе основности на девять фракций, аналогично вышеописанному. Из первой и второй фракций выделили 22.75 г дезоксивазицинона, из третьей – 0.65 г вазицинона, из четвертой – 1 г вазицинона, из шестой – восьмой – 9 г дезоксипеганина, из пятой фракции – 1.11 г гармина. Девятую фракцию растворяли в спирте. К спиртовому раствору добавляли хлорную кислоту. Через день отделяли 0.22 перхлората с т. пл. 192-193°. Основание, полученное из перхлората с т. пл. 160-161°, оказалось пегамином.

Ацетилпегамин. 50 мг основания, 1.5 мл уксусного ангидрида и 0.5 мл пиридина встряхивали и оставляли на сутки. Выпавший осадок отсасывали и промывали спиртом. Выход 50 мг, т. пл. 173-174°.

Омыление ацетилпеганина. 50 мг вещества нагревали с 10 мл 15%-ной метанольной щелочи 3 часа. После охлаждения реакционную смесь обработали эфиром. Растворитель упарили. Остаток перекристаллизовали из спирта – ацетона. Полученное вещество не дало депрессии температуры плавления (160-161°) с пегамином.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основании данных УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектром установлено строение пегамин.
2. Предложена схема фрагментации пегамин при масс-спектрометрировании.

REFERENCES

1. Генри Т.А. Химия растительных алкалоидов – М.: Госхимиздат – 1956, -С. 318-337
2. Орехов А.П. Химия алкалоидов – М.: АН СССР. 1955. С. 275-321;
3. Юнусов С.Ю. Алкалоиды. Т.: “Фан”, Изд. 2-е.-1974, С. 318-320; Алкалоиды. Т.: “Фан”, Изд. 3-е. -1981, С.118
4. Хашимов Х.Н., Тележенецкая М.В., Юнусов С.Ю. Химия природ. соедин., 1969, № 5, С. 599

5. Parkashi S.C., Bhattacharyya J., Johnson L.F., Budzikiewicz H., Tetrah., 1963, № 19, P.1011
6. Arndt R.R., Eggers S.H., Jordann A. Tetrah., 1967, № 23, P.3521
7. Hagiwara Y., Kurihara M., Yoda N. Tetrah., 1969, №25, P.783

