

М. К. ЮСУПОВ, Д. А. АБДУЛЛАЕВА, Х. А. АСЛАНОВ,
академик А. С. САДЫКОВ

СТРОЕНИЕ ЙОЛАНТАМИНА

В одной из наших предыдущих работ ⁽¹⁾ сообщалось о выделении из *Merendera jolantae* E. Czerniak нового основания состава $C_{19}H_{23}O_3N$, т.пл. 215–216° и $[\alpha]_D + 112^\circ$ (в хлороформе), обозначенного через MJ-1. Это основание мы назвали йолантамином. По характеру у.-ф. спектра (рис. 1) йолантамин напоминает соединения ряда гомопротопорфина ⁽²⁾ и андродимбина ⁽³⁾, биогенетически взаимосвязанных с трополоновыми алкалоидами ^(4, 5). И.-к. спектр (рис. 2) показывает содержание в йолантамине карбонильной группы, сопряженной с двойной связью (1650, 1630, 1600 cm^{-1}), гидроксильной группы (3350 cm^{-1}) и метиленовых групп (1460 cm^{-1}).

В спектре я.м.р. основания обнаруживаются сигналы ароматической метоксильной группы (3,78 м.д.), N-метиловой группы (2,38 м.д.), одного

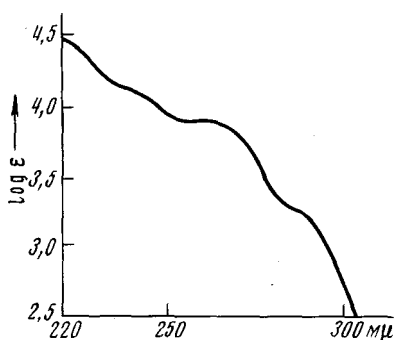


Рис. 1. У.-ф. спектр йолантамина (в метаноле)

ароматического протона (6,45 м.д.), АВ-квартет двух олефиновых протонов с центрами при 6,82 и 5,85 м.д. По масс-спектру йолантамин очень близок к бульбокодину ^(6, 7), что позволяет отнести его к группе гомопротопорфиновых алкалоидов. Действительно, сравнение физических констант и спектральных данных йолантамина и бульбокодина показывает на большую их структурную близость.

Положение метоксильной группы в ароматическом кольце йолантамина было изучено методом двойного резонанса. При этом получен положительный внутримолекулярный ядерный эффект Оверхаузера ⁽⁸⁾; при насыщении сигнала ароматического протона амплитуда трехпротонного синглетта при 3,78 м.д. увеличивается с одновременным уменьшением его ширины на полувысоте. Это говорит о расположении этой метоксильной группы в α -положении по отношению к ароматическому протону. Поскольку в гомопротопорфиновых алкалоидах и родственных им других тетрагидроизохинолиновых основаниях ароматический протон находится лишь у C_3 -ато-

ма, метоксильной группе йолантамина соответствует C_2 -положение, фенольной гидроксильной группе — C_1 -положение.

Сигнал в спектре я.м.р. с центром дублета при 6,82 м.д. можно отнести к протону у C_{10} - или C_{12} -атомов, соседних с электроотрицательной (карбонильной) группой. Значения сигналов олефиновых протонов H_A , соседних с карбонильной группой, в йолантамине и бульбокодине очень близки, но значения сигналов олефиновых протонов H_B в них заметно различаются. Последнее можно объяснить влиянием на этот протон близко расположенной гидроксильной группы кольца А и изменением влияния коль-

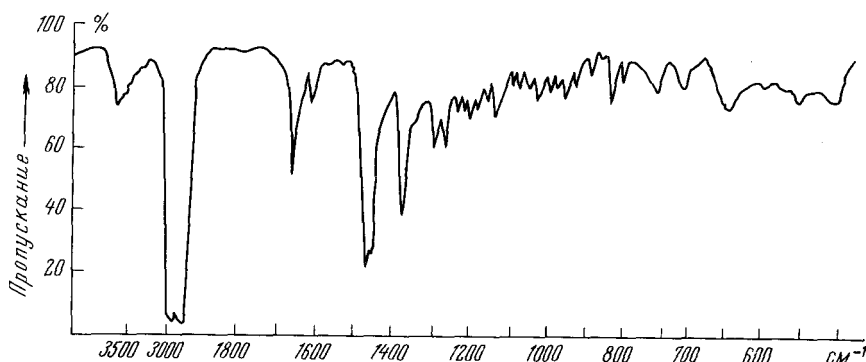
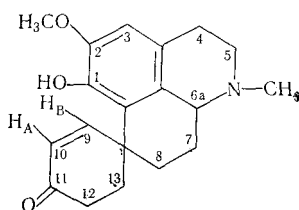


Рис. 2. И.-к. спектр йолантамина (в вазелиновом масле)

цевого тока фенольного радикала, так как H_A - и H_B -протоны в бульбокодине и йолантамине ориентированы по-разному относительно его плоскости. Вследствие этого сигнал H_B -протона в йолантамине несколько смещается в слабое поле. Исходя из этого, можно сделать заключение о нахождении H_B -протона у C_9 -атома, и соответственно H_A -протона — у C_{10} -атома, т. е. олефиновая связь в йолантамине расположена у C_9 — C_{10} -атомов кольца D.

Значительное различие в химических сдвигах протонов $N-CH_3$ -группы в указанных двух соединениях может быть обусловлено их различной конфигурацией.

Исходя из изложенного выше для йолантамина нами предложено наиболее вероятное строение как 1-окси-2-метокси-12,13-дигидрогомпроапорфина:



Совпадение знака и величины удельного вращения в йолантамине и бульбокодине можно объяснить близостью этой константы в подобных соединениях (^{9, 10}).

На основании положительного знака удельного вращения и по аналогии с другими нетрополоновыми основаниями колхицинсодержащих видов растений, в частности с бульбокодином, можно сделать заключение, что йолантамин при C_{6a} -атоме имеет R-конфигурацию.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. Чоммадов, М. К. Юсупов, А. С. Садыков, Хим. природн. соед., № 5, 457 (1969). ² B. K. Moza, H. Potesilova, F. Santavy, Planta Med., 10, 152 (1962). ³ K. L. Stuart, Chem. Rev., 71, 47 (1971). ⁴ F. Santavy, Planta Med., 16, 46 (1968). ⁵ D. Gross, Biosynthese d. Colchicingruppe, K. Mothes, H. R. Schütte, Biosynthese der Alkaloide, Berlin, 1969. ⁶ T. Reichstein, G. Snatzke, F. Santavy, Planta Med., 16, 357 (1968). ⁷ F. Santavy, P. Sedmera et al., Helv. chim. acta, 54, 1084 (1971). ⁸ F. A. Anet, A. I. R. Bourn, J. Am. Chem. Soc., 87, 5250 (1965). ⁹ L. J. Haynes, K. L. Stuart, J. Chem. Soc., 1963, 1784, 1787. ¹⁰ L. J. Kaynes, K. L. Stuart, et al., Chem. Commun., № 3, 141 (1965).