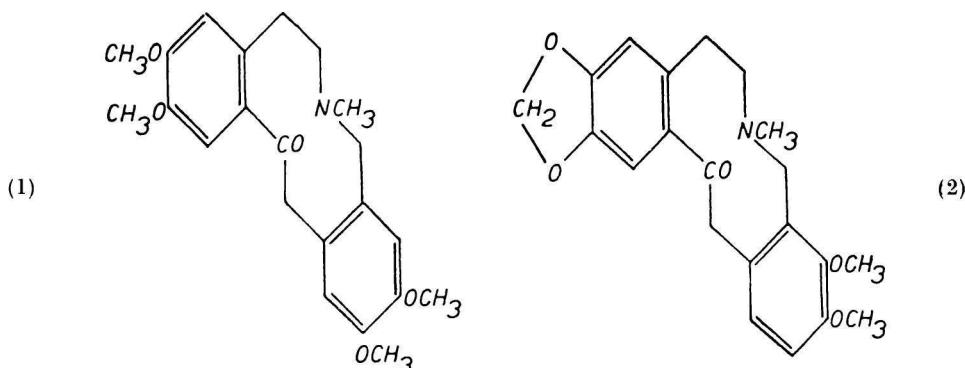


SYNTÉZA NIEKTORÝCH DERIVÁTOV ALKALOIDOV (I)

K. BABOR, I. JEŽO, A. RYBÁR

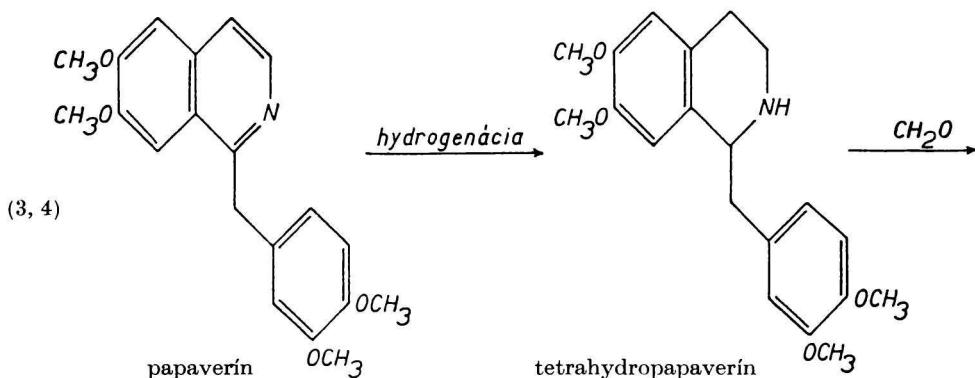
Ústav chemickej technológie organických látok Slovenskej akadémie vied v Bratislave

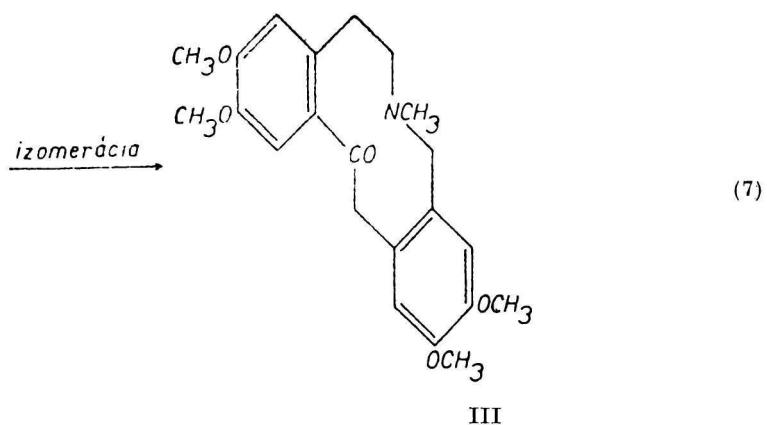
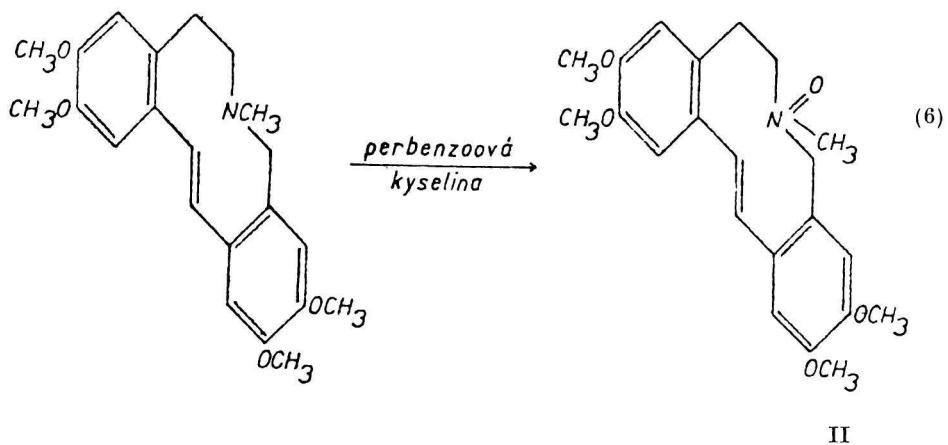
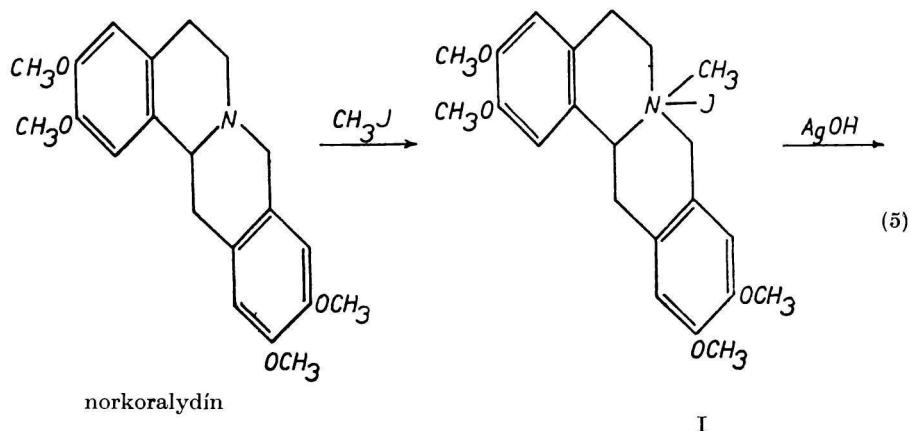
Farmakologické vlastnosti α -alokryptopínu [1,2,3,4] sú také zaujímavé, že sme sa okrem iného pokúsili aj o syntézu jeho derivátov pomerne ľahšie prístupných, aby sme mohli vyskúšať ich farmakodynamické pôsobenie. Jedna z látok, ktorú sme pripravili synteticky, má štruktúru (1), kým α -alokryptopín má štruktúru (2).



Pri syntéze tejto zlúčeniny sme postupovali takto:

Redukeiou papaverínu [5] získaný tetrahydropapaverín dá pôsobením methylalu norkoralydín [6], ktorý varom s methyljodidom prechádza na príslušný metojodid. Varom norkoralydínmetojodidu s hydroxydom strieborným nastáva odštiepenie HJ za tvorby anhydrotetrahydrometyl- Ψ -pamatínu, ktorý pôsobením kyseliny perbenzoovej prechádza na príslušný amínoxyd a konečne izomeráciou na Ψ -kryptopamatín. Schematicky možno reakčný postup znázorniť takto:





Pokusná časť

Všetky body topenia sú nekorigované.

Norkoralydínmetojodid (I):

3 g norkoralydín-hydrochloridu pridáme do roztoku 0,18 g Na v 60 ml absolútneho etanolu. Po 10-minútovom zahrievaní na vodnom kúpeli pridáme 10 ml CH_3J a reakčnú zmes varíme 5 hodín pod spätným chladičom. Po vychladnutí nerozpustný podiel odsajeme, premyjeme etanolom a vodou. Zvyšok na filtri dá po prekryštalovaní z etanolu 2,86 g, t. j. 75,1% požadovaného metojo-didu bledožltých ihlíc s b. t. = 248° C(r) (etanol).

Pre $C_{22}H_{28}NO_4J$ je teoreticky nájdené $J = 25,57\%$, $J = 25,41\%$.

Anhydrotetrahydromethyl- Ψ -palmatín-N-oxyd:

2,86 g I rozpustíme v 60 ml vrúcej vody a do roztoku pridáme AgOH, prípravený z 1,16 g AgNO₃. Reakčnú zmes pol hodiny varíme, potom za horúca prefiltrujeme a vo filtre zistujeme prítomnosť iónov J' dusičnanom strieborným. Ak sú tieto prítomné, opäť pridáme suspenziu AgOH a celý proces opakujeme. Po úplnom odstránení iónov J' filtrát vákuove odparíme do sucha a odparok ešte 1 hodinu zahrievame vo vákuu na 100° C. Takto získame surový anhydrotetrahydrometyl- Ψ -palmatín (1,5 g, t. j. 70,6%), ktorý bez čistenia rozpustíme v 5 ml suchého chloroformu a do roztoku pridáme roztok 2,2 g kyseliny perbenzoovej v 10 ml chloroformu tak, aby teplota neprekročila 5° C. Reakčnú zmes necháme 12 hodín stáť a potom ju vytrepejme 10%-ným NaOH, z ktorého vykryštaluje 0,3 g, t. j. 14% požadovaného amínoxydu s b. t. = = 138—140° C (r) (chloroform).

Pre $C_{22}H_{27}O_5N$ je teoreticky $N = 3,63\%$, nájdené $N = 3,48\%$.

ψ -Kryptopalmatín:

300 mg III pridáme do zmesi 3 ml ľadovej kyseliny octovej a 1,5 ml koncentrovenej HCl a reakčnú zmes zahrievame 1 hodinu na vodnom kúpeli. Po vy-chladnutí vykryštaluje 80 mg, t. j. 26,7% hydrochloridu požadovanej látky s b. t. = 200—201° C(r) (zried.HCl).

Pre $C_{22}H_{27}O_5N \cdot HCl$ je teoreticky $N = 3,32\%$ Cl = 8,40%, nájdené N = 3,41% Cl = 8,36%.

Súhrn

Opísali sme syntézu Ψ -kryptopalmatínu z papaverínu cez tetrahydropapaverín, norkoralydín, norkoralydínmetojodid, anhydrotetrahydrometyl- Ψ -palmatín a jeho oxyd.

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АЛКАЛОИДОВ

К. БАБОР, И. ЕЖО, А. РИБАР

Институт химической технологии органических соединений Словацкой Академии Наук Братислава

Выходы

Описан синтез 3,4,7,8-бис(3',4'-диметоксибенз)-N-метил-6-оксононаметилен-иммина из папаверина через промежуточные тетрагидропапаверин, норкоалидин, норкоалидинметонодид, 3,4,7,8-бис(3',4'-диметоксибенз)-N-метил-нанаметилен- $\Delta^{5,6}$ -эн-иммин и его окись.

Получено в редакции 30-го сентября 1953 г.

SYNTHESE EINIGER ALKALOID-DERIVATEN (I)

K. BABOR; I. JEŽO, A. RYBÁR

Institut für chemische Technologie organischer Stoffe der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

Zusammenfassung

Es wird die Synthese von Ψ -Kryptopalmatin aus Papaverin über Tetrahydropapaverin, Norkoralydin, Norkoralydinmetojodid, Anhydrotetrahydromethyl- Ψ -Palmatin und sein Oxyd beschrieben.

In die Redaktion eingelangt den 30. IX. 1953

LITERATÚRA

1. Moisset de Espagnes E., Navarro B., Rec. soc. argentina biol. 12, 137—147 (1936).
2. Moisset de Espagnes E., Navarro B., Compt. rend. soc. biol. 127, 510—512 (1938).
3. Moisset de Espagnes E., Rec. soc. argentina biol. 14, 523—527 (1938).
4. Deulofeu V., Labriola R., Orias O., Moisset de Espagnes E., Taquini A., Science 102, 69—70 (1945).
5. Pyman F. L., Soc. 95, 1614.
6. Pictet A., Chou T. Q., Ber. 49, 371 (1916).

Došlo do redakcie 30. IX. 1953