

**ALKALOIDY Z *VERATRUM ALBUM* SUBSP. *LOBELIANUM* (BERNH.)  
SUESSENGUTH (IV)**

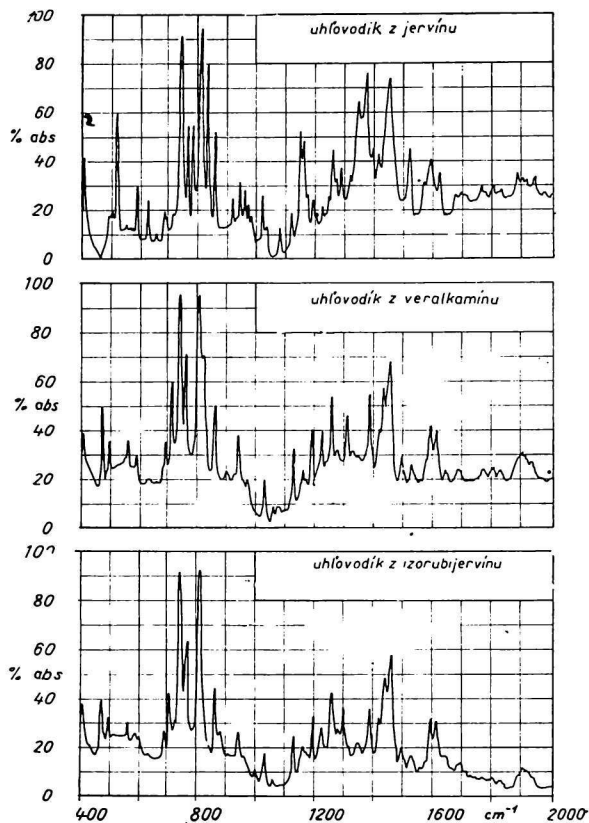
**SELÉNOVÁ DEHYDROGENÁCIA VERALKAMÍNU**

J. TOMKO, J. SUCHÝ, I. BENDÍK

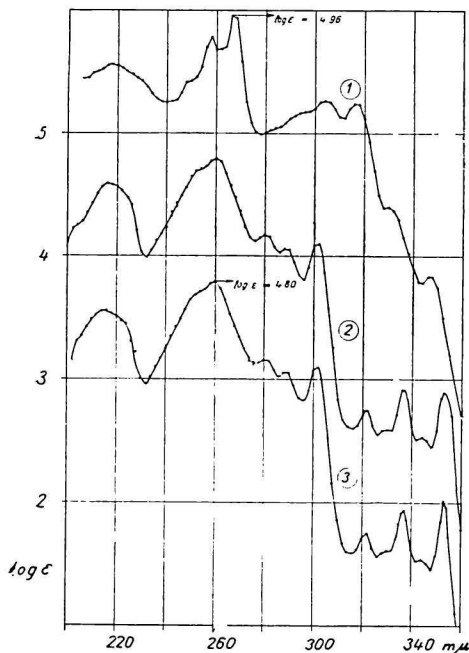
ČSAV, Oddelenie chémie alkaloidov Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied  
v Bratislave

Sekundárne alkamíny (jervín a veratramín), izolované z rastlín rodu *Veratrum*, patria medzi *C*-nor, *D*-homosteroidy, naproti tomu terciárne alkamíny (rubijervín a izorubijervín) patria medzi alkaloidy s normálnym steroidným skeletom [1, 2].

Pri veralkamíne — sekundárnom amíne [3] — sme preto predpokladali perhydrobenzfluorénový skelet, avšak na infračervenom spektre (obr. 1) uhľovodíka získaného selénovou dehydrogenáciou veralkamínu chýbajú pásy pri  $1120\text{ cm}^{-1}$ ,  $1155\text{ cm}^{-1}$ ,  $1165\text{ cm}^{-1}$ ,  $1350\text{ cm}^{-1}$ ,  $1380\text{ cm}^{-1}$ ,  $1455\text{ cm}^{-1}$  a  $1520\text{ cm}^{-1}$ , ktoré sú charakteristické pre Jacobsov uhľovodík (7-etyl-8-metyl-1,2-benzfluorén) [4—6]. Z porovnania intenzity a polohy pásov [7] v oblasti  $700\text{ až }900\text{ cm}^{-1}$  (pásy  $709\text{ cm}^{-1}$ ,  $745\text{ cm}^{-1}$ ,  $774\text{ cm}^{-1}$ ,  $811\text{ cm}^{-1}$  a  $866\text{ cm}^{-1}$ ) naopak vyplýva, že ide skôr o 1,2-substituovaný fenantrén, pravdepodobne o 1,2-cyklopentenofenantrén [8]. Podobné závery vyplývajú aj z ultrafialového spektra (obr. 2) [9]. Aby sme toto dokázali, pripravili sme selénovou dehydrogenáciou izorubijervínu 1,2-cyklopentenofenantrén. Z porovnania ultrafialových a infračervených spektier dehy-



Obr. 1. Infračervené spektrá uhľovodíkov.



Obr. 2. 1. Ultrafialové spektrum 7-etyl-8-metyl-1,2-benzfluorénu (Jacobsovhovho uhľovodíka) získaného selénovou dehydrogenáciou jervínu; 2. ultrafialové spektrum 1,2-cyklopentenofenantrénu získaného selénovou dehydrogenáciou veralkamínu; 3. ultrafialové spektrum 1,2-cyklopentenofenantrénu získaného selénovou dehydrogenáciou izorubijervínu.

drogenačných produktov veralkamínu, izorubijervínu a jervínu (obr. 1 a 2) a z ďalších fyzikálno-chemických údajov vyplýva, že dehydrogenačný produkt veralkamínu je 1,2-cyklopentenofenantrén, a preto veralkamín, hoci je sekundárny amín, nepatrí medzi *C*-nor, *D*-homosteroidy, ale medzi alkaloidy s normálnym steroidným skeletom.

### Experimentálna časť

Body topenia sa stanovili na Koflerovom bloku a sú korigované. Látky pre analýzu sa sušili pri 110 °C vo vákuu 0,1 mm Hg 3 hodiny nad  $P_2O_5$ . Infračervené spektrá sa merali v tablete z KBr (3 mg látky + 0,7 g KBr) na prístroji UR-10 Zeiss a ultrafialové spektrá v etanolických roztokoch o koncentracii  $10^{-3}$  až  $10^{-5}$  mól/l na univerzálnom spektrofotometri Zeiss.

#### *Selénová dehydrogenácia veralkamínu*

1 g veralkamínu sa dehydrogenoval v evakuovanej zatavenej sklenej trubici s 2 g práškového čierneho selénu 2 hodiny pri 300 °C a ďalšie 2 hodiny pri 320 °C. Po ochladiení a otvorení trubice vzniknuté plynné produkty sa odsali vo vákuu vodnej pumpy pri 45 °C. Zvyšok sa rozpustil v 100 ml éteru a nerozpustná časť sa extrahovala  $2 \times 100$  ml éteru za varu pod spätným chladičom. Spojené éterové extrakty sa premyli  $2 \times 50$  ml 2 *N*-HCl,  $2 \times 50$  ml 2 *N*-NaOH a  $2 \times 50$  ml  $H_2O$ . Premytý éterový extrakt sa vysušil bezvodým síranom sodným a po prefiltrovaní sa éter oddestiloval. Zvyšok 514 mg (neutrálna časť) po prenosení do límcovej banky sa destiloval vo vákuu, pričom sa zachytávala frakcia

od 100 °C do 200 °C pri 0,05 mm Hg. Destilát o váhe 400 mg sa prečistil chromatografiou na stĺpci  $Al_2O_3$ . Na elúciu sa použilo 20 ml frakcie, a to pentán, éter a chloroform. Z pentánových frakcií kryštalovala z pentánu látka o váhe 191 mg. Po dvojnásobnom prekrýštalovaní z metanolu látka mala b. t. 122—125 °C. Zmesný bod topenia s uhľovodíkom, získaným selénovou dehydrogenáciou *izorubijervínu*, nejavil nepresiu.

Pre  $C_{17}H_{14}$  ( $M = 218,28$ ) zistená  $M = 220,8$ ; 223,3 (rast v exaltone)

vypočítané	C = 93,54 %	H = 6,46 %
zistené	C = 93,47 %	H = 6,71 %

#### *Selénová dehydrogenácia izorubijervínu*

1 g *izorubijervínu* sa dehydrogenoval rovnakým spôsobom ako veralkamín. Spracovanie bolo obdobné, pričom sa získalo 114 mg surového uhľovodíka, ktorý po kryštalizácii z metanolu mal b. t. 118—121 °C.

Pre  $C_{17}H_{14}$  ( $M = 218,28$ )

vypočítané	C = 93,54 %	H = 6,46 %
zistené	C = 93,22 %	H = 6,48 %

#### *Selénová dehydrogenácia jervínu*

1 g jervínu s 2 g práškového čierneho selénu sa 24 hodín dehydrogenoval pri teplote 290—315 °C. Po spracovaní neutrálnej časti (428 mg) obdobným spôsobom ako pri veralkamíne sa získalo 139 mg surového uhľovodíka, ktorý prekryštalizáciu z metanolu poskytol 45 mg látky o b. t. 148—152 °C.

Pre  $C_{20}H_{18}$  ( $M = 258,35$ )

vypočítané	C = 92,88 %	H = 7,02 %
zistené	C = 93,34 %	H = 6,94 %

*Elementárne analýzy v mikromeradle urobila A. Pufflerová z analytického laboratória nášho ústavu (vedúci inž. C. Peciar), za čo jej vyslovujeme vďaka.*

### Súhrn

Selénovou dehydrogenáciou veralkamínu vzniká uhľovodík, ktorého ultrafialové a infračervené spektrá sme porovnali so spektrami uhľovodíkov získaných selénovou dehydrogenáciou jervínu a *izorubijervínu*. Na základe zhody spektier sme zistili, že ide o 1,2-cyklopentenofenantrén, z čoho vyplýva, že veralkamín patrí medzi alkaloidy s normálnym stereoidným skeletom.

### АЛКАЛОИДЫ ИЗ *VERATRUM ALBUM* SUBSP. *LOBELIANUM* (BERNH.) *SUESSENGUTH* (IV) СЕЛЕНОВАЯ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ВЕРАЛКАМИНА

Й. ТОМКО, Я. СУХИИ, П. БЕНДИК

ЧСАН, Отдел химии алкалоидов Химического института  
Словацкой академии наук в Братиславе

Селеновой дегидрогенизацией вералкамина возникает углеводород, которого ультрафиолетовые и инфракрасные спектры мы сравнили с спектрами углеводов, приобретенных селеновой дегидрогенизацией иервина и *изорубиервина*. На основании

согласия спектров мы определили, что идет о 1,2-циклопентенофенантрен, из чего вытекает, что вералкамин принадлежит к алкалоидам нормальным стероидным скелетом.

Поступило в редакцию 18. 9. 1961 г.

ALKALOIDE AUS *VERATRUM ALBUM SUBSP. LOBELIANUM*  
(BERNH.) *SUESSENGUTH* (IV)  
SELENDEHYDRIERUNG DES VERALKAMINS

J. TOMKO, J. SUCHÝ, I. BENDÍK

ČSAV, Abteilung für Chemie der Alkaloide des Chemischen Instituts an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

Durch Selendehydrierung des Veralkamins entsteht ein Kohlenwasserstoff, dessen UV- und IR-Spektren mit den Spektren von Kohlenwasserstoffen verglichen wurden, die durch Selendehydrierung des Jervins und *Isorubijervins* erhalten wurden. Auf der Grundlage der Übereinstimmung der Spektren haben die Autoren festgestellt, dass es sich um 1,2-Cyclopentenophenanthren handelt, woraus hervorgeht, dass Veralkamin unter die Alkaloide mit einem normalen Steroid-Skelett gehört.

In die Redaktion eingelangt den 18. 9. 1961

LITERATÚRA

1. Manske R. H. F., Holmes H. L., *The Alkaloids III*, New York 1953, 277. — 2. Kerstan W., *Pharm. Zentralhalle* 96, 251 (1957). — 3. Tomko J., Bendík I., Mokřý J., Bauer Š., *Pharm. Zentralhalle* 99, 373 (1960). — 4. Jacobs W. A., Craig L. C., Lavin G. I., *J. Biol. Chem.* 141, 51 (1941). — 5. Jacobs W. A., Sato Y., *J. Biol. Chem.* 181, 55 (1949). — 6. Keller K., Tamm Ch., Reichstein T., *Helv. Chim. Acta* 41, 1633 (1958). — 7. Daunenbergh H., Schiedt U., Steidle W., *Z. Naturforsch.* 8b, 269 (1953). — 8. Jacobs W. A., Craig L. C., *J. Biol. Chem.* 148, 41 (1943). — 9. Friedel R. A., Orchin H., *Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds*, New York 1951.

Do redakcie došlo 18. 9. 1961

*Adresa autorov:*

*Dr. inž. Jozef Tomko, C. Sc., inž. Ján Suchý, inž. Ivan Bendík, Bratislava, Mlynské nivy 37, Chemický ústav SAV*