



БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

том 6 • № 6 • 1980

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

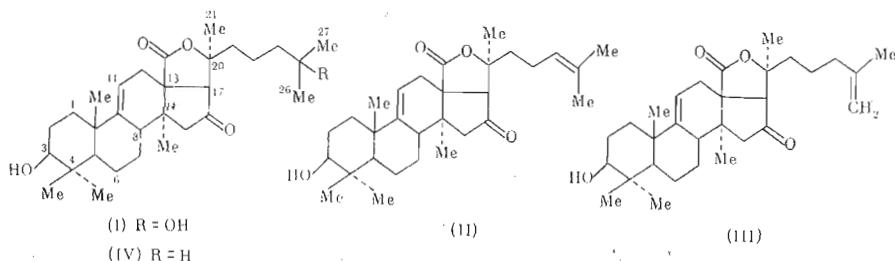
УДК 547.996.02+593.96

СТРУКТУРА НАТИВНОГО АГЛИКОНА СТИХОПОЗИДА А ГОЛОТУРИИ *STICHOPORUS JAPONICUS* SELENKA

Калиновский А. И., Шарыпов В. Ф., Стоник В. А.,
Еляков Г. Б.

Тихоокеанский институт биоорганической химии ДВНЦ
Академии наук СССР, Владивосток

Структурному изучению гликозидов дальневосточной голотурии *Stichopus japonicus* посвящено несколько работ [1–4]. Эти гликозиды при кислотном расщеплении дают смесь генинов голостанового ряда (I)–(III), причем нативным считался генин (I) [2], содержащий оксигруппу при C25.



Колоночной хроматографией на силикателе [1] из спиртового экстракта голотурии мы выделили стихопозид А (V), также образующий соединения (I)–(III) при гидролизе. Однако тщательное изучение спектров ^{13}C -ЯМР этого гликозида не показало присутствия сигнала четвертичного C25. Более того, в спектрах имелись четыре сигнала sp^2 -гибридизированных атомов углерода вместо двух, ожидаемых для гликозида, построенного на основе агликона (I). Сигналы при 151,0 (с) * и 110,0 (д) м.д. указывали на наличие 9,11-двойной связи [5, 6], а при 145,6 (с) и 110,6 (т) м.д.— на 25,26-двойную связь. Отсюда следует, что нативным для стихопозида А является генин (III), а 25-оксиоединение (I) образуется в процессе гидролиза гликозида (V).

Из аналогичных сигналов состоит спектр ^{13}C -ЯМР ацетата стихопозида А (VI), что свидетельствует о неизменности агликона при ацетилировании гликозида (таблица). Сигнал при 110,3 м.д. при увеличении температуры съемки спектра до 70° С распался на два сигнала: 110,0 (т) и 110,35 (д) м.д. Гидрирование ацетата (VI) в условиях восстановления двойных связей в боковой цепи (Pd/C, 22° С) дало производное (VII), в спектре которого исчезали сигналы 145,2 и 110,0 м.д. (70° С). В ПМР-спектре ацетата

* с — синглет, д — дублет, т — триплет при неполной развязке от протонов.

**Спектры ^{13}C -ЯМР агликоновых частей ацетилированных гликозидов
(VI) и (VII) (в CDCl_3 , внутренний стандарт – ТМС, 23° С)**

Атом	(VI)	(VII)	Атом	(VI)	(VII)	Атом	(VI)	(VII)
C1	36,0	35,9	C11	110,3	110,35	C21	26,9	26,8
C2	26,4	26,3	C12	32,2	32,2	C22	38,4	38,7
C3	90,1	90,1	C13	55,6	55,5	C23	22,3	21,8
C4	39,5 *	39,4 *	C14	42,0	41,9	C24	37,8	39,05
C5	52,7	52,6	C15	51,9	51,9	C25	145,2	27,75
C6	21,0 **		C16	212,6	212,7	C26	110,3	22,55
C7	28,5	28,4	C17	61,6	61,6	C27	22,3	22,55
C8	38,6	38,5	C18	176,0	176,0	C30	27,8	27,75
C9	151,35	151,2	C19	21,7	21,6	C31	17,55	17,5
C10	39,6 *	39,6 *	C20	83,05	83,2	C32	20,7	

* Перекрывается с сигналами ацетильных групп, значение взято из спектра неацетилированного гликозида в $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$.

** Отнесение сигналов неоднозначное.

(VI) при гидрировании исчезает сигнал метильной группы при двойной связи (δ 1,69 м.д.). Соответственно кислотный гидролиз производного (VII) давал только генин (IV).

Экспериментальная часть

Стихопозид А (V): т. пл. 219–221° С, $[\alpha]_D^{20} - 64,7^\circ$ (c 0,8, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) выделен по методу [1]. Ацетат стихопозида А (VI) – аморфный порошок, $[\alpha]_D^{20} - 81^\circ$ (c 0,5, CHCl_3) получен ацетилированием гликозида (V) уксусным ангидридом в пиридине при 22° С. ИК-спектр: отсутствие OH-групп. Гидролиз стихопозида А (V) проводили 2 н. HCl при 100° С в течение 4 ч. Генин (I) имеет т. пл. 238–240° С, $[\alpha]_D^{20} - 97^\circ$ (c 0,6, CHCl_3), лит. данные: т. пл. 238–241° С, $[\alpha]_D^{20} - 97,6^\circ$ [4]. Спектрометр ЯМР: HX-90E Bruker. Отнесение сигналов скелета агликонов гликозидов сделано с помощью экспериментов с селективной и неполной развязкой от протонов и предварительного изучения спектров ЯМР соединений (I), (IV) [6], сигналов боковой цепи соединений (V), (VI) – с использованием данных по спектру 2-метил-1-гептена [7] в качестве модели.

ЛИТЕРАТУРА

- Еляков Г. Б., Кузнецова Т. А., Васильевский В. Е. (1968) Химия природн. соедин., 253–254.
- Kitagawa I., Sugawara T., Yosioka I., Kuriyama T. (1976) Chem. Pharm. Bull., 24, 266–274.
- Kitagawa I., Sugawara T., Yosioka I. (1976) Chem. Pharm. Bull., 24, 275–284.
- Tan W. L., Djerassi C. (1975) J. Org. Chem., 40, 466–470.
- Стоник В. А., Шарыпов В. Ф., Калиновский А. И., Еляков Г. Б. (1979) Докл. АН СССР, 245, 1133–1134.
- Калиновский А. И., Шарыпов В. Ф., Стоник В. А., Дзизенко А. К., Еляков Г. Б. (1980) Биоорган. химия, 6, 86–89.
- Breitmaier E., Voelter W. (1974) ^{13}C NMR-Spectroscopy, Verlag Chemie, p. 127.

Поступило в редакцию
3.XII.1979

STRUCTURE OF NATIVE AGLYCONE OF STICHOPOSIDE A FROM *STICHOPUS JAPONICUS* SELENKA

KALINOVSKY A. I., SHARYPOV V. F., STONIK V. A., ELYAKOV G. B.
Pacific Institute of Bioorganic Chemistry, Academy of Sciences of the USSR,
Vladivostok

Using ^{13}C NMR spectroscopy and hydrogenation data, 16-oxo- $\Delta^9(11),25$ -holostadien- β -ol was found to be the native genin for stichoposide A of holothurian *Stichopus japonicus* Selenka.