



УДК 547.925:593.93

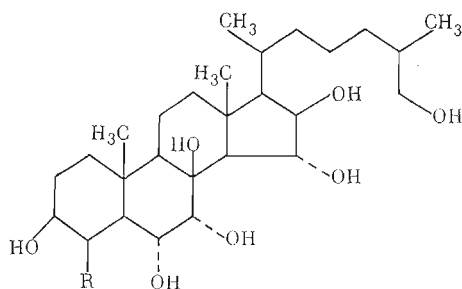
ПОЛИГИДРОКСИЛИРОВАННЫЕ СТЕРОИДЫ
ИЗ ПИЩЕВАРИТЕЛЬНЫХ ОРГАНОВ МОРСКОЙ ЗВЕЗДЫ
*PATIRIA PECTINIFERA*Евца А. А., Калининский А. И., Левина Э. В.,
Стойник В. А., Еляков Г. В.Тихоокеанский институт биоорганической химии ДВНЦ
Академии наук СССР, Владивосток

Из экстракта пищеварительных органов морской звезды *Patiria pectinifera* выделены полигидроксилированные стероиды, которым на основании спектральных данных приписано строение 5 α -холестан-3 β , 6 α , 7 α , 8 β , 15 α , 16 β , 27-гептаола и 5 α -холестан-3 β , 4 β , 6 α , 7 α , 8 β , 15 α , 16 β , 27-октаола.

Во всасывании компонентов пищи через стенки кишечника у высших позвоночных принимают участие желчные кислоты, а у низших — желчные спирты. Однако неясно, есть ли подобные соединения у беспозвоночных.

Изучая экстракты из пищеварительных органов морской звезды *Patiria pectinifera*, мы обнаружили в них группу стероидных полиолов, имеющих некоторые черты структурного сходства с желчными спиртами рыб и амфибий [1] и обладающих эмульгирующими свойствами.

В настоящей работе мы приводим структуры двух таких соединений — (I) и (II).



R = H (I) R = OH (II)

Ранее мы описали строение аналогичного производного [2]. Строение стероидов (I) и (II) определяли главным образом спектральными методами. По данным ^{13}C -ЯМР-спектров (табл. 1), соединения (I) и (II) имеют по 27 атомов углерода и соответственно семь (I) и восемь (II) оксигрупп. Отнесение сигналов в ^{13}C -ЯМР-спектрах сделано с помощью работ [3, 4]. Положительная реакция Либермана — Бурхарда и масс-спектры полиолов свидетельствовали о наличии у соединений холестанового скелета. Взаимное расположение оксигрупп в соединениях (I) и (II) определено с помощью ^1H -ЯМР-спектров высокого разрешения (Bruker WM-250). Из двух возможных положений для первичной спиртовой группы (C-21 или C-27) было выбрано C-27, так как при разностном декаплинге получили один и тот же мультиплет H-25 (1,80 м.д.), исходя как из сигналов H-27 (3,61; 3,73 м.д.), так и из сигналов 26-CH $_3$ (1,058 м.д.), тогда как гомодекаплинг на 1,80 м.д. дал для них АВ-квартет и синглет соответ-

Спектры ^{13}C -ЯМР стероидов (I) и (II)
Пиридин- d_5 , δ , м.д., TMC

Атом	(I)	(II)	Атом	(I)	(II)	Атом	(I)	(II)	Атом	(I)	(II)
C1	37,2 т	39,5 т	C8	77,2 с	77,3 с	C15	79,5 д	79,7 д	C22	36,4 т	36,6 т
C2	32,7 т	26,8 т	C9	50,6 д	51,7 д	C16	81,7 д	81,9 д	C23	24,3 т	24,4 т
C3	71,2 д	73,0 д	C10	37,2 с	37,6 с	C17	60,8 * д	60,9 * д	C24	34,3 т	34,4 т
C4	31,7 т	69,8 д	C11	18,8 т	18,2 т	C18	17,0 к	17,2 к	C25	36,4 д	36,6 д
C5	44,4 д	48,1 д	C12	42,4 т	42,4 т	C19	14,0 к	17,2 к	C26	17,4 к	17,5 к
C6	68,2 д	65,7 д	C13	44,9 с	45,0 с	C20	29,8 д	29,9 д	C27	67,4 т	67,5 т
C7	76,3 д	76,9 д	C14	59,4 * д	59,6 * д	C21	18,2 к	18,2 к			

* Отнесение сигналов неоднозначное.

Таблица 2

Спектры ^1H -ЯМР стероидов (I) и (II)
Пиридин- d_5 , δ , м.д., TMC

Соединение	18-CH ₃	19-CH ₃	21-CH ₃	26-CH ₃	H-3	H-6	H-7	H-15	H-16
(I)	1,730 с	1,420 с	1,114 д	1,058 д	3,97 м	4,48 дд	4,68 д	5,02 дд	4,71 дд
(II)	1,743 с	1,897 с	1,122 д	1,064 д	3,90 дт	5,15 дд	4,76 д	5,09 дд	4,72 дд
Соединение	H-27	H-27'	H-4a	H-4e	H-5	H-14	H-17	H-20	H-25
(I)	3,61 Адд	3,73 Вдд	1,85 тд	2,98 дм	2,201 м	2,19 д	1,56 дд	2,37 м	1,80 м
(II)	3,61 Адд	3,72 Вдд		5,10 т	2,12 дд	2,21 д	1,57 дд	2,36 м	1,80 м

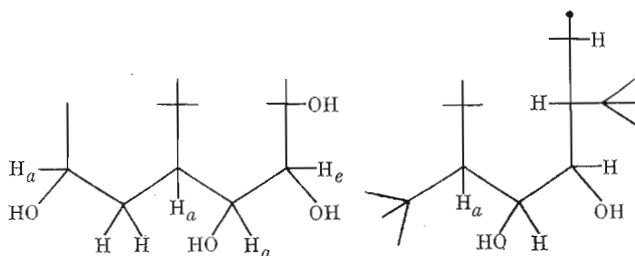
Таблица 3

Константы спин-спинового взаимодействия (Гц)

Тип взаимодействия	(I)		Тип взаимодействия	(I)		Тип взаимодействия	(II)		Тип взаимодействия	(I)		(II)	
	(I)	(II)		(I)	(II)		(I)	(II)		(I)	(II)		
3,4a	10,8		4e,5	2,75	2,5	15,16 *	1,9	1,8	27,25	6,5	6,6		
3,4e		3,7	5,6 *	11,4	11,6	16,17	7,2	7,3	27,25	5,3	5,7		
4a,4e	12,4		6,7 *	3,1	3,4	17,20	10,9	10,9	27,27	10,2	10,4		
4a,5	12,4		14,15	10,9	11,0	20,21	6,6	6,5	25,26	6,9	6,8		

* Константы были измерены в смеси $\text{C}_6\text{D}_6\text{N}$ и CD_3OD (4 : 1).

ственно. Методом разностного декаплинга мы обнаружили присутствие следующих структурных фрагментов в стероиде (I):



Соответствующие химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия приведены в табл. 2 и 3. Из этих данных следует, что стероид (I) является 5 α -холестан-3 β ,6 α ,7 α ,8 β ,15 α ,16 β ,27-гептаолом.

Аналогичным путем определили строение (II). Дополнительное подтверждение конфигураций гидроксильных групп при С-15 и С-6 получили с помощью спектра дифференциального ЯЭО для соединения (II), который содержал в слабом поле только сигналы: Н-15 при облучении 18-СН₃ и Н-6 при облучении 19-СН₃.

Ранее, насколько нам известно, в морских беспозвоночных не находили столь высоко гидроксильрованных стероидов. Лишь недавно итальянские химики сообщили о выделении стероидного пентаола из звезды *Halcelia attenuata* [5].

Экспериментальная часть

5 α -Холестан-3 β ,6 α ,7 α ,8 β ,15 α ,16 β ,27-гептола (I), т. пл. 261–263° С, $[\alpha]_D^{20} +29,7^\circ$ (с 2,3; метанол), выделен с выходом 0,1% из этанольного экстракта органов пищеварения *Patiria pectinifera* хроматографией на полихром-1, силикагеле и флорисиле; масс-спектр, m/z (%): 466 (15), 448 (67), 430 (60), 412 (49), 301 (38), 293 (86), 136 (89), 109 (98), 107 (100).

5 α -Холестан-3 β ,4 β ,6 α ,7 α ,8 β ,15 α ,16 β ,27-октола (II), т. пл. 283–285° С, $[\alpha]_D^{20} +22,5^\circ$ (с 0,5; метанол), выделен аналогично с выходом 0,02%; масс-спектр, m/z (%): 482 (93), 464 (45), 446 (50), 428 (33), 317 (49), 299 (41), 293 (46), 263 (49), 225 (31), 152 (100), 109 (98).

ЛИТЕРАТУРА

1. Tammer A. R. Chemical Zoology/Eds Florkin M., Scheer B. T. N. Y.: Acad. Press, 1974, v. 8, p. 595–598.
2. Кича А. А., Калиновский А. И., Левина Э. В., Стоник В. А. Химия природн. соедин., 1981, № 5, с. 669–670.
3. Eggert H., Van Antwerp C. L., Bhacca N. S., Djerassi C. J. Org. Chem., 1976, v. 41, № 1, p. 71–78.
4. Van Antwerp C. L., Eggert H., Meakins G. D., Miners J. O., Djerassi C. J. Org. Chem., 1977, v. 42, № 5, p. 789–793.
5. Minale L., Pizza C., Zollo F., Riccio R. Tetrahedron Lett., 1982, v. 23, № 7, p. 1841–1844.

Поступила в редакцию
3.II.1983

POLYHYDROXYLATED STEROLS FROM THE STARFISH *PATIRIA PECTINIFERA*

KICHA A. A., KALINOVSKY A. I., LEVINA E. V.,
STONIK V. A., ELYAKOV G. B.

*Pacific Institute of Bioorganic Chemistry, Far East Science Center
of the Academy of Sciences of the USSR, Vladivostok*

Polyhydroxylated sterols isolated from the pyloric caecum and cardiac stomach of the starfish *Patiria pectinifera*, have been shown by spectral data to be 5 α -cholestane-3 β ,6 α ,7 α ,8 β ,15 α ,16 β ,27-heptol and 5 α -cholestane-3 β ,4 β ,6 α ,7 α ,8 β ,15 α ,16 β ,27-octol.