



УДК 547.926.022:577.19

ФИТОЭКДИСТЕРОИДЫ: СТРУКТУРА, ИСТОЧНИКИ И ПУТИ БИОСИНТЕЗА В РАСТЕНИЯХ

© 2000 г. У. А. Балтаев

Институт нефтехимии и катализа АН Республики Башкортостан и УНЦ РАН,
450075, Уфа, просп. Октября, 141

Поступила в редакцию 06.05.99 г. Принята к печати 03.07.2000 г.

В обзоре приведены данные по исследованию растительных источников на содержание экдистероидов. Обсуждены биосинтез и роль экдистероидов в растениях.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение

Основные этапы развития исследований экдистероидов

Структуры экдистероидов

Растительные источники экдистероидов и основные направления биосинтеза фитоэкдистероидов

Заключение

ВВЕДЕНИЕ

Открытие экдистероидов – веществ, ответственных за протекание линьки и метаморфоза насекомых, изучение их химического строения и активности имеет, помимо чисто научного интереса, большое значение для практической деятельности человека. Экдистероиды можно использовать как для контроля за численностью популяций вредных насекомых, так и для стимулирования развития полезных особей.

Специальный интерес вызывает воздействие экдистероидов на млекопитающих. Эти соединения, проявляющие значительный анаболический эффект [1, 2], кроме того обладают общетонизирующими свойствами [3].

Изучение фитоэкдистероидов получило бурное развитие с середины 60-х годов благодаря работам японского ученого К. Наканиси и сотр. [4, 5]. Проводя поиск противораковых препаратов, они впервые выделили экдистероиды из растительного источника. Вслед за ними ученые многих стран интенсивно начали поиск экдистероидов растительного происхождения.

В Советском Союзе изучение экдистероидов было начато в 70-х годах, когда Я.К. Яцюк и Г.М. Сегаль сообщили о выделении экдистерона из серпухи (*Serratula inermis*) [6].

Тел.: (3472) 312750; факс: (3472) 312750; e-mail: ink@anrb.ru.

ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ЭКДИСТЕРОИДОВ

Большинство экдистероидов, представляющих собой группу близких по химическому строению полигидроксилированных стероидов, являются естественными гормонами членистоногих, регулирующими процессы линьки и метаморфоза [7–11]. Первый представитель этого класса соединений был назван экдизоном (от греческого "экдизис" – линька). Поэтому вначале вещества такого рода объединяли под собирательным названием "экдизоны". Термин "экдистероиды" был предложен в 1976 г. Карлсоном [12]. В настоящее время в научной литературе встречаются оба названия.

В 1939 г. Беккер и Плагге [13] впервые получили из личинок и куколок мясной мухи *Calliphora erythrocephala* экстракты, обогащенные гормонами линьки. Затем Бутенандт и Карлсон [14] из 500 кг сухих куколок тутового шелкопряда *Bombyx mori* выделили 25 мг кристаллического гормона, впоследствии названного α -экдизоном.

Наличие стероидного скелета у α -экдизона было доказано получением из него при дегидрировании углеводорода Дильса [15]. На основании суммарной формулы $C_{27}H_{44}O_6$, физико-химических исследований и данных химических превращений было определено местонахождение и установлен характер функциональных групп [15, 16]. Рентгеноструктурный анализ выявил стереохимию гормона и однозначно показал, что α -экди-

зон представляет собой $2\beta,3\beta,14\alpha,22(R),25$ -пента-гидрокси- 5β -холест-7-ен-6-он [17, 18].

Другой представитель этого класса гормонов – β -экдизон, или экдистерон, также был выделен из куколок *B. mori* [19]. Это соединение, строение которого было определено сравнением с α -экдизоном, содержало дополнительную OH-группу в положении 20 и являлось ($20R$)-гидроксиэкдизоном [20–23].

После установления строения и стереохимии первых представителей экдистероидов появились сообщения об обнаружении у различных видов насекомых и ракообразных аналогов α -экдизона – веществ с активностью гормонов линьки [24–31].

Впервые экдистероиды в растительном объекте обнаружил в 1966 г. Наканиси [5]. При изучении химического состава листьев растения *Podocarpus nakaii* Hay. были выделены четыре экдизоноподобных вещества – понастероны A, B, C и D. Биологические испытания показали, что они обладают активностью гормона линьки (МН-активность). В том же году австралийские химики Гэлбрайт и Хорн [32] выделили экдистерон из *Podocarpus elatus* R. Br. Экдистерон также был выделен в 1967 г. из *Polypodium vulgare* [33] и *Achyranthes fauriei* [34].

Так в зависимости от источника выделения появились термины зооэкдизоны и фитоэкдизоны. Названные работы положили начало интенсивному исследованию растительных объектов в качестве источников фитоэкдистероидов. Первые исследования показали, что экдистероиды довольно широко распространены в растительном мире. Обследование с помощью Chilo-теста (наиболее простой тест на МН-активность, использующий личинки рисовой огневки *Chilo suppressalis*) флоры Японии [35] показало, что из 1056 видов (738 родов, 186 семейств) МН-активностью обладали экстракти растений, относящихся к 77 семействам. Однако последующие исследования обнаружили, что к биологическому тестированию надо относиться с осторожностью. Так, из *Ajuga decumbens* наряду с гормоном линьки – экдистероном в значительном количестве выделили аюгаликтон [36], демонстрирующий в Chilo-тесте антиэкдизонную активность.

Обнаружение экдистероидов в растительном объекте также проводят методом ТСХ на силикагеле [37–39]. Фитоэкдистероиды проявляются в виде желто-зеленых пятен при опрыскивании хроматограмм раствором ванилина в серной кислоте и последующем нагревании. Предварительные данные о наличии экдистероидов могут быть получены с помощью современных физико-химических методов: ГЖХ [40–45], ЖХ [46] и хроматомасс-спектрометрии [47]. Для обнаружения экдистероидов в настоящее время наиболее подходящим является сочетание биологического тестирования с радиоиммунным анализом и высокотехнологичными методами.

эффективной жидкостной хроматографией. Так, используя эти методы, Л. Дайнан [48] за короткое время исследовал 3000 растений и разработал эффективный метод выделения экдистероидов.

Содержание фитоэкдистероидов в растительных объектах обычно составляет десятые или сотые доли процента от воздушно-сухого веса растений. Исключением явилось выделение экдистерона из соцветий *Serratula inermis* с выходом 2% [6]; в корнях *Cyanothis arachnoides* и в стеблях *Diploclisia glaucescens* содержится 2.9 [49] и 3.2% [50] экдистерона соответственно.

Большее структурное разнообразие и более высокое содержание фитоэкдистероидов ставит растение в привилегированное положение по сравнению с животными организмами в качестве источника экдистероидов.

Экдистерон – самый распространенный фитоэкдистероид, он обнаружен в 147 видах растений.

СТРУКТУРЫ ЭКДИСТЕРОИДОВ

К настоящему времени известны структуры более 166 экдистероидов и экдистероидоподобных веществ, выделенных из растений (табл. 1).

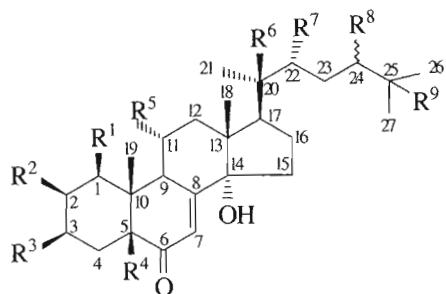
Ранее, в зависимости от количества углеродных атомов, экдистероиды относили к C_{27} , C_{28} и C_{29} -стероидам. Рубростерон и дегидробробостерон, а также постстерон и дегидропостстерон, принадлежащие к C_{19} - и C_{21} -стероидам, соответственно, рассматривали в качестве метаболитов, образующихся в результате расщепления боковой цепи экдистероидов [51, 52]. Однако к настоящему времени число обнаруженных C_{19} - и C_{21} -экдистероидов увеличилось, а недавно из *Silene dioica* выделили новый экдистероид – сидистерон, содержащий 24 углеродных атома [53].

Для экдистероидов, обладающих активностью гормона линьки, характерны следующие общие структурные элементы: Δ^7 -б-кетогруппировка в кольце B; цис-сочленение колец A/B, гидроксильные группы в стероидном ядре в положениях 1, 2, 3, 5, 11 и 14, а также боковая цепь, преимущественно содержащая (R)-C22-OH-группу. В большинстве случаев фитоэкдистероиды выделяют в свободном виде, но к настоящему времени обнаружены многие их производные – простые и сложные эфиры, а также гликозиды.

РАСТИТЕЛЬНЫЕ ИСТОЧНИКИ ЭКДИСТЕРОИДОВ И ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ БИОСИНТЕЗА ФИТОЭКДИСТЕРОИДОВ

После того как мы ознакомились со структурным разнообразием фитоэкдистероидов, необходимо перейти к рассмотрению вопроса о содержании этих соединений в различных семействах

Таблица 1. Структуры экдистероидов



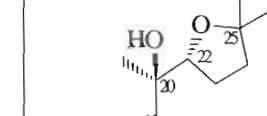
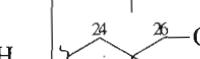
№ п/п	Название экдистероида	Заместители в кольцах А, В и С					Заместители в боковой цепи				Литера- тура	
		R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
		C₂₇-Экдистероиды										
1	Абутастерон	H	OH	OH	H	H	OH	OH	OH	OH	[54]	
2	Аюгастерон С	H	OH	OH	H	OH	OH	OH	H	H	[55]	
3	Аюгастерон D	H	OH	OH	OH	OH						[49]
4	Блехнозид А (Силенеозид Е)	H	H	GlcO	H	H	H	OH	H	OH	[56, 57]	
5	Блехнозид В	H	H	OH	H	H	H	OH	H	GlcO	[56]	
6	Брагуйстерон	H	H	OH	OH	H	H	OH	H	OH	[58]	
7	Виперидинон	H	H	OH	H(α)	H, C9OH(α)	H	H	H	H	[61]	
8	Виперидон	H	H	OH	H(α)	H, C9OH(α), C14H	H	H	H	H	[61]	
9	Витексирон	H	OH	OH	H	OH	OH	OH			[62]	
10	Витикостерон Е	H	OH	OH	H	H	OH	OH	H	OCOCH ₃	[59]	
11	Витикостерон Е, 22-бензоат	H	OH	OH	H	H	OH	OCOC ₆ H ₅	H	OCOCH ₃	[60]	
12	20-Гидрокси-2-дезокси- экдизон, 22-ацетат	H	H	OH	H	H	OH	OCOCH ₃	H	OH	[77]	
13	20-Гидрокси-2-дезокси- экдизон, 3-O-гликозид	H	H	GlcO	H	H	OH	OH	H	OH	[78]	
14	24α-Гидрокси-22-дезокси- экдистерон	H	OH	OH	H	H	OH	H	OH(α)	OH	[68]	
15	24β-Гидрокси-22-дезокси- экдистерон	H	OH	OH	H	H	OH	H	OH(β)	OH	[68]	
16	20-Гидрокси-2-дезокси- 3-эпи-α-экдизон	H	H	OH(α)	H	H	OH	OH	H	OH	[140]	
17	20-Гидрокси-22-оксо- экдизон	H	OH	OH	H	H	OH	=O	H	OH	[66]	
18	14α-Гидроксипиннаст- рол, 2-ацетат	H	OCOCH ₃	OH(α)	Δ ⁴⁽⁵⁾	H	OH	OH	H	H	[93]	
19	14α-Гидроксипиннаст- рол, 3-ацетат	H	OH	OCOCH ₃ (α)	Δ ⁴⁽⁵⁾	H	OH	OH	H	H	[93]	
20	26-Гидроксиполипо- дин В	H	OH	OH	OH	H	OH	OH			[69]	

Таблица 1. Продолжение

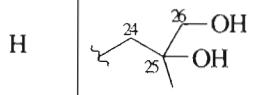
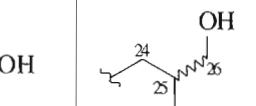
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
21	20-Гидрокси-5 α -экди- зон	H	OH	OH	H(α)	H	OH	OH	H	OH	[63]
22	20-Гидрокси-5 α -экди- зон, 22-бензоат	H	OH	OH	H(α)	H	OH	OCOC ₆ H ₅	H	OH	[64]
23	20-Гидроксиэкдизон, 2,20-диацетат	H	OCOCH ₃	OH	OH	H	OCOCH ₃	H	H	OH	[66]
24	20-Гидроксиэкдизон, 22,25-дibenзоат	H	OH	OH	H	H	OH	OCOC ₆ H ₅	H	OCOC ₆ H ₅	[67]
25	20-Гидроксиэкдизон, 2-циннамат	H	OCOC ₂ H ₂ C ₆ H ₅	OH	H	H	OH	OH	H	OH	[65]
26	14 α -Гидрокси-22- эпипиннастерол, 2-ацетат	H	OCOCH ₃	OH(α)	$\Delta^{4(5)}$	H	OH	OH(S)	H	H	[93]
27	Дакрихайнанстерон	H	OH	OH	H	$\Delta^{9(11)}$	OH	OH	H	H	[70]
28	Дезоксивиперидон	H	H	OH	H(α)	H, C14H	H	H	H	H	[61]
29	(20R)-22-Дезокси- 20,21-дигидроксиэк- дизон	H	OH	OH	H	H	OH, C21OH	H	H	OH	[79]
30	22-Дезокси-20,26-ди- гидроксиэкдизон	H	OH	OH	H	H	OH	H			[69, 71]
31	2-Дезоксиинтегристе- рон A	OH	H	OH	H	H	OH	OH	H	OH	[69]
32	22-Дезоксиинтегрис- терон A	OH	OH	OH	H	H	OH	H	H	OH	[69]
33	22-Дезокси-5 α -интег- ристерон A	OH	OH	OH	H(α)	H	OH	H	H	OH	[69]
34	Дезокси-5 α -каладас- терон	H	OH	OH	H(α)	$\Delta^{9(11)}$	OH	OH	H	H	[69]
35	2-Дезоксиэкдизон	H	H	OH	H	H	H	OH	H	OH	[72]
36	2-Дезоксиэкдизон, 3-ацетат	H	H	OCOCH ₃	H	H	H	OH	H	OH	[73]
37	2-Дезоксиэкдизон, 22-ацетат	H	H	OH	H	H	H	OCOCH ₃	H	OH	[69]
38	2-Дезоксиэкдизон, 22-бензоат	H	H	OH	H	H	H	OCOC ₆ H ₅	H	OH	[74]
39	2-Дезоксиэкдистерон	H	H	OH	H	H	OH	OH	H	OH	[72, 75]
40	2-Дезоксиэкдисте- рон, 3-ацетат	H	H	OCOCH ₃	H	H	OH	OH	H	OH	[76]
41	2-Дезоксиэкдисте- рон, 22-бензоат	H	H	OH	H	H	OH	OCOC ₆ H ₅	H	OH	[69]
42	2-Дезокси-3-эпиэк- дизон	H	H	OH(α)	H	H	H	OH	H	OH	[139]
43	Инокостерон	H	OH	OH	H	H	OH	OH			[34]
44	Интегристерон A	OH	OH	OH	H	H	OH	OH	H	OH	[81]
45	Интегристерон B	OH	OH	OH	OH	H	OH	OH	H	OH	[82]
46	Каладастерон	H	OH	OH	OH	$\Delta^{9(11)}$	OH	OH	H	H	[83]

Таблица 1. Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
47	Калонистерон						OH	OH	H	OH	[84]
48	Картамостерон А	H	OH	OH	OH	H	OH	OH			[85]
49	Картамостерон В	H	OH	OH	H	H	OH	OH			[86]
50	Лестерон	H	OH(α)	OH(α)	H	OH(β)	OH	OH	H	OH	[87]
51	Муристерон А	H	OH	OH	OH	OH	OH	OH	H	H	[88]
52	Нусилстерон	OH	OH	OH	H	H	OH	OH			[89]
53	Осладин										[90]
54	Паристерон	H	OH(α)	OH	H	H	OH	OH	H	OH	[91]
55	Пиннастерол	H	OH	OH(α)	$\Delta^{4(5)}$	H, C14H(α)	OH	OH	H	H	[93]
56	Пиннастерол, 2-ацетат	H	OCOCH ₃	OH(α)	$\Delta^{4(5)}$	H, C14H(α)	OH	OH	H	H	[94]
57	Пиннатастерон, 24ξ-(пиррол-2-карбоксилат)	H	OH	OH	H	H	OH	H		OH	[92]
58	Подэкдизон В	H	OH	OH	H	$\Delta^{8(9),14(15)}$	H	OH	H	OH	[95]
59	Подэкдизон В, 25-O-β-D-гликозид	H	OH	OH	H	$\Delta^{8(9),14(15)}$	H	OH	H	GlcO	[96]
60	Подэкдизон С	H	OH	OH	H	H	OH	OH	H		[97]
61	Полиподин В	H	OH	OH	OH	H	OH	OH	H	OH	[99]
62	Полиподин В, 22-бензоат	H	OH	OH	OH	H	OH	OCOC ₆ H ₅	H	OH	[100]
63	Полиподин В, 3-O-β-D-гликозид	H	OH	GlcO	OH	H	OH	OH	H	OH	[101]

Таблица 1. Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
64	Полиподин В, 2-циннамат	H	OCOC ₂ H ₂ C ₆ H ₅	OH	OH	H	OH	OH	H	OH	[99]
65	5 α -Полиподин В	H	OH	OH	OH(α)	H	OH	OH	H	OH	[101]
66	5 α -Полиподин В, 3-O- β -D-гликозид	H	OH	GlcO	OH(α)	H	OH	OH	H	OH	[101]
67	Полиподоауреин	H	OH	OH	H	H	OH	OH	H	OCH ₃	[102]
68	Полиподосапонин	H	H	OH	H(α)	H, C14H(α)					[102]
69	Понастерозид А	H	OH	GlcO	H	H	OH	OH	H	H	[106, 107]
70	Понастерон А	H	OH	OH	H	H	OH	OH	H	H	[103]
71	Понастерон В	H	OH(α)	OH(α)	H	H	OH	OH	H	H	[104]
72	Понастерон С	H	OH	OH	OH	H	OH	OH	OH(ξ)	H	[104]
73	Понастерон С, 2-циннамат	H	OCOC ₂ H ₂ C ₆ H ₅	OH	OH	H	OH	OH	OH(ξ)	H	[105]
74	Премиксистерон	H	H	OH	H	H, $\Delta^{8(9)}$	H	OH	H	OH	[108]
75	Птеростерон	H	OH	OH	H	H	OH	OH	OH(ξ)	H	[109]
76	Птеростерон, 24-O- β -D-глико- зид	H	OH	OH	H	H	OH	OH	GlcO(ξ)	H	[96]
77	Пунистерон	H	OH	OH	H	OH	OH	OH	OH(ξ)	H	[110]
78	Рапистерон В	H	OH	OH	H	OH	OH	OH	OH(ξ)	H	[111]
79	Рапистерон D	H	OH(α)	OH(α)	OH	H	OH	OH	H	OH	[112]
80	Рапистерон D, 20-ацетат	H	OH(α)	OH(α)	OH	H	OCOCH ₃	OH	H	OH	[113]
81	Силенеозид А	H	OH	OH	H	H	OH	GlcO	H	OH	[114]
82	Силенеозид В	H	OH	GlcO	H	H	OH	GlcO	H	OH	[115]
83	Силенеозид С	OH	OH	OH	H	H	OH	GlcO	H	OH	[116]
84	Силенеозид D	H	OH	GlcO	H	H	OH	OH	H	OH	[117]
85	5 α -Силенеозид Е	H	H	GlcO	H(α)	H	H	OH	H	OH	[119]
86	Силеностерон	H	H	O=	H	H	H	OH	H	OH	[118]
87	Согдистерон	H	OH	OH	H, C19OH	H	OH	OH	H	OH	[120]
88	Стахистерон А	H	OH	OH	H	H, $\Delta^{12(13)}$, C14CH ₃ (β)	OH	OH	H	OH	[121]
89	Стахистерон В	H	OH	OH	H	H, $\Delta^{14(15)}$	OH	OH	H	OH	[121]
90	Стахистерон С	H	OH	OH	H	H	OH	OH	$\Delta^{24(25)}$	—	[122]
91	Стахистерон D (Шидастерон)	H	OH	OH	H	H	OH				[122]
92	Таксистерон (22- дезоксиэкдисте- рон)	H	OH	OH	H	H	OH	H	H	OH	[123, 124]
93	Томентостерон А	H	H	OH	H(α)	H	H	OCOCH ₃	H	OCOC ₆ H ₅	[125]
94	Томентостерон В	H	H	OH	H(α)	H	H	OH	H	OCOC ₆ H ₅	[126]
95	Туркестерон	H	OH	OH	H	OH	OH	OH	H	OH	[127]

Таблица 1. Продолжение

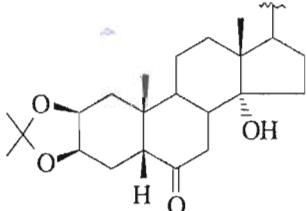
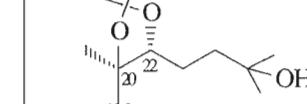
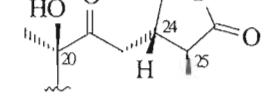
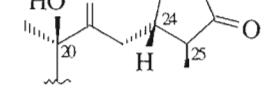
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
96	Хейлантон А	H	OH	OH	H, C7H ₂ , C8H	H	H	OH	H	OH	[128]
97	Хейлантон В	H	OH	OH	H, C7H ₂ , C8H	H	H	OH	H	H	[128]
98	α-Экдизон	H	OH	OH	H	H	H	OH	H	OH	[14, 129]
99	α-Экдизон, 22-сульфат, Na-соль	H	OH	OH	H	H	H	OSO ₃ Na	H	OH	[131]
100	Экдистерозид	H	OH	Gal α (1-6)-Gal α	H	H	OH	OH	H	OH	[138]
101	Экдистерон	H	OH	OH	H	H	OH	OH	H	OH	[130]
102	Экдистерон, 2-ацетат	H	OCOCH ₃	OH	H	H	OH	OH	H	OH	[132]
103	Экдистерон, 3-ацетат	H	OH	OCOCH ₃	H	H	OH	OH	H	OH	[37, 133]
104	Экдистерон, 22-ацетат	H	OH	OH	H	H	OH	OCOCH ₃	H	OH	[135, 136]
105	Экдистерон, 2,3-ацетонид						OH	OH	H	OH	[141]
106	Экдистерон, 20,22-ацетонид	H	OH	OH	H	H					[141]
107	Экдистерон, 20-бензоат	H	OH	OH	H	H	OCOC ₆ H ₅	OH	H	OH	[134]
108	Экдистерон, 22-бензоат	H	OH	OH	H	H	OH	OCOC ₆ H ₅	H	OH	[137]
109	Экдистерон, 22-бензоат, 25-O-β-D-гликозид	H	OH	OH	H	H	OH	OCOC ₆ H ₅	H	GlcO	[69]
110	Экдистерон, 25-O-β-D-гликозид	H	OH	OH	H	H	OH	OH	H	GlcO	[96]
111	Экдистерон, 3,22-диацетат	H	OH	OCOCH ₃	H	H	OH	OCOCH ₃	H	OH	[66]
112	Экдистерон, 3-n-кумарат	H	OH	OCOC ₂ H ₂ C ₆ H ₄ OH	H	H	OH	OH	H	OH	[105]
113	Экдистерон, 2-циннамат	H	OCOC ₂ H ₂ C ₆ H ₅	OH	H	H	OH	OH	H	OH	[65]
					C ₂₈ -Экдистероиды						
114	12β-Гидрокси-22-дегидро-29-норсенгостерон	H	OH	OH	OH	H, C12OH					[148]
115	12β-Гидрокси-22-дегидро-29-норциастерон	H	OH	OH	H	H, C12OH					[148]

Таблица 1. Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
116	25-Гидроксипануостерон	H	OH	OH	H	H	OH	OH			[149]
117	Дакристерон	H	OH	OH	OH	H	OH	OH	CH ₃ (α)	OH	[142]
118	24(28)-Дегидромакистерон А	H	OH	OH	H	H	OH	OH	CH ₂ =	OH	[143]
119	Каштастерон	H	OH(α)	OH(α)	OH(α)	H, C ₇ H ₂ , C ₈ H	H	OH, C ₂₃ OH	CH ₃ (α)	H	[144]
120	Макистерон А	H	OH	OH	H	H	OH	OH	CH ₃ (α)	OH	[145]
121	Макистерон В	H	OH	OH	H	H	OH	OH	CH ₃ (α)		[145]
122	29-Норсенгостерон	H	OH	OH	OH	H					[146]
123	29-Норциастерон	H	OH	OH	H	H					[146]
124	29-Норциастерон, 2-ацетат	H	OCOCH ₃	OH	H	H					[147]
125	29-Норциастерон, 3-ацетат	H	OH	OCOCH ₃	H	H					[147]
126	Паксиллостерон	H	OH	OH	H	OH	OH	OH			[149]
127	Пануостерон	H	OH	OH	H	H	OH	OH			[149]
128	Сидастерон А	H	OH	OH	H	H	OH	OH			[150, 151]
129	Сидастерон В	H	OH	OH	H	H	OH	OH			[150, 151]
130	24-Эпимакистерон А	H	OH	OH	H	H	OH	OH	CH ₃ (β)	OH	[152]
C ₂₉ -Экдистероиды											
131	Амарастерон А	H	OH	OH	H	H	OH	OH	C ₂ H ₅ (α)		[153]
132	Амарастерон В	H	OH	OH	H	H	OH	OH		H	[153]
133	Аюгалактон	H	OH	OH	H	H	OH				[154]

Таблица 1. Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
134	Аюгастерон В	H	OH	OH	H	H	OH	OH	$C_2H_5(\alpha)$		[155]
135	12 β -Гидрокси-22-дегидро- сенгстерон	H	OH	OH	OH	H, C12OH(β)	OH	=O		[159]	
136	12 β -Гидрокси-22-дегидро- циастерон	H	OH	OH	H	H, C12OH(β)	OH	=O		[148]	
137	23-Гидроксициастерон	H	OH	OH	H	H	OH	OH		[156]	
138	[Z]-24(28)-Дегидроамарас- терон В	H	OH	OH	H	H	OH	OH		[158]	
139	2-Дегидроаугалактон	H	=O	OH	H	H, C12=O	OH			[157]	
140	3-Дегидроаугалактон	H	OH	=O	H	H, C12=O	OH			[157]	
141	24-Дегидропрециастерон	H	OH	OH	H	H	OH			[160]	
142	5,29-Дигидроксикапитас- терон	H	OH	OH	OH	H	OH			[157]	
143	Изоциастерон (25-эпициа- стерон)	H	OH	OH	H	H	OH	OH		[161]	
144	Капитастерон	H	OH	OH	H	H	OH	OH		[162]	
145	Картамастерон	H	OH	OH	H	H	OH	OH		[163]	

Таблица 1. Продолжение

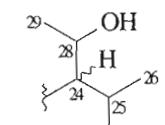
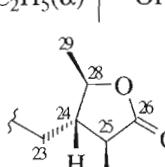
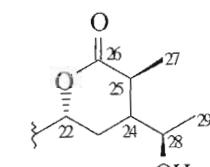
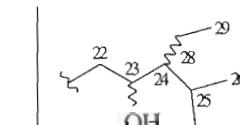
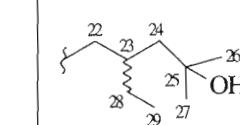
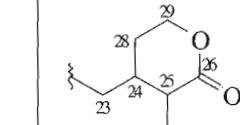
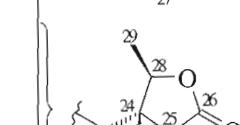
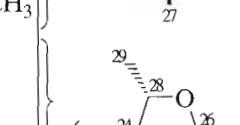
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
146	Макистерон D	H	OH	OH	H	H	OH	OH			[144]
147	Макистерон C	H	OH	OH	H	H	OH	OH	$C_2H_5(\alpha)$	OH	[144]
148	22-Оксоциастерон (22-Дегидроциастерон)	H	OH	OH	H	H	OH	=O			[160]
149	Прециастерон	H	OH	OH	H	H	OH				[164]
150	Рапистерон	H	OH	OH	H	H	OH	OH			[165]
151	Рапистерон C	H	OH	OH	H	H	OH	OH			[166]
152	Рептанстерон	H	OH	OH	H	H	OH	OH			[157]
153	Сенгостерон	H	OH	OH	OH	H	OH	OH			[167]
154	Циастерон	H	OH	OH	H	H	OH	OH			[168]
155	Циастерон, 3-ацетат	H	OH	$OCOCH_3$	H	H	OH	OH			[169]
156	Циастерон, 22-ацетат	H	OH	OH	H	H	OH	$OCOCH_3$			[170]
157	28-Эписенгостерон	H	OH	OH	OH	H	OH	OH			[157]
158	28-Эпициастерон	H	OH	OH	H	H	OH	OH			[161]
C_{19} -Экдистероиды											
159	5 β -Гидроксирубростерон	H	OH	OH	OH	H	$C17=O$				[66]
160	Дигидрорубростерон	H	OH	OH	H	H	$C17OH(\beta)$				[69]
161	Рубростерон	H	OH	OH	H	H	$C17=O$				[171]
162	3-Эпирубростерон	H	OH	$OH(\alpha)$	H	H	$C17=O$				[66]

Таблица 1. Окончание

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
							C ₂₁ -Экдистероиды				
163	Дигидропостстерон	H	OH	OH	H	H				[69]	
164	Постстерон	H	OH	OH	H	H				[51]	
165	3-Эпипостстерон	H	OH	OH(α)	H	H	C ₂₄ -Экдистероиды			[66]	
166	Сидистерон	H	OH	OH	H	H				[172]	

растений (табл. 2), сделать выводы о распространенности некоторых часто встречающихся экдистероидов (табл. 3) и попытаться проследить основные направления биосинтеза этого класса природных соединений.

К настоящему времени экдистероиды обнаружены в 176 видах растений, относящихся к 28 семействам и 66 родам. Из них экдистерон содержащими являются 27 семейств, 61 род, 147 видов растений. В табл. 3 приведены растения, содержащие α -экдизон, полиподин В и понастерон А. Следует отметить, что, если α -экдизон и экдистерон обнаружены в растениях от семейств Osmundaceae (отдел Polypodiophyta) до Compositae (отдел Magnoliophyta), то понастерон А обнаружен в растениях от семейств Osmundaceae до Taxaceae (отделы Polypodiophyta и Pinophyta соответственно), а полиподин В встречается в растениях от семейств Polypodiaceae до Compositae, охватывая отдельы Pinophyta и Magnoliophyta. Самый высокогидроксилированный экдистероид – интегристерон В, с восемью гидроксильными группами в молекуле, обнаружен только в семействе Compositae, иными словами, самый высокогидроксилированный экдистероид выделен у представителя растения, находящегося на самой высокой ступени таксономической иерархии цветковых растений.

То, что холестерин в растениях является непосредственным предшественником экдистероидов, доказано экспериментами с [¹⁴C]холестерином на растениях *Podocarpus elata* [244–246] и *Polypodium vulgare* [249]. Считается установленным, что на первых стадиях биосинтеза в молекулу холестерина вводится Δ^7 -6-кетогруппировка, возникает *цис*-сочленение колец A/B, после чего происходит гидроксилирование по 14 α -положению [250, 251]. Однако довольно часто среди экдистероидов встречаются соединения с *транс*-сочленением колец A/B. Такие экдистероиды обнаружены в семействах Cactaceae (дезоксивиперидон, виперидон, виперидинон), Caryophyllaceae (5 α -силенозид E, томентостероны А и В, 22-бензоат 5 α -экдистерона,

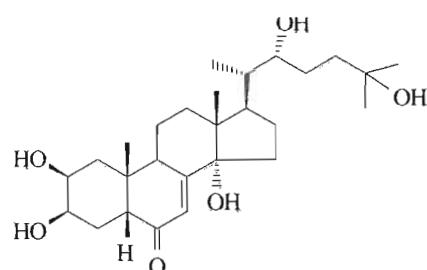
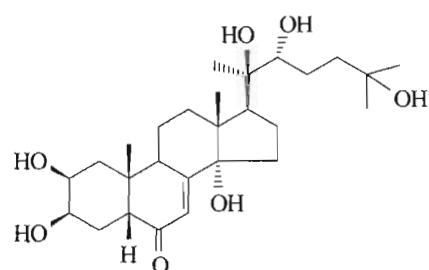
22-дезокси-5 α -интегристерон А), Amaranthaceae (5 α -экдистерон) и Compositae (5-дезокси-5 α -каладастерон). Вероятнее всего, образование соединений, обладающих *транс*-сочлененными кольцами A/B, результат ферментативной изомеризации экдистероидов с обычным *цис*-сочленением. То, что такая изомеризация C5-хиального центра, расположенного рядом с 6-кетогруппой, вполне возможна, было показано превращением экдистерона в 5 α -экдистерон под действием оснований [252].

Порядок последующего вхождения гидроксильных групп в стероидное ядро и в боковую цепь, а также алкилирования боковой цепи не является, по-видимому, строго определенным и может меняться от семейства к семейству, а возможно, и в растениях, принадлежащих к одному и тому же семейству.

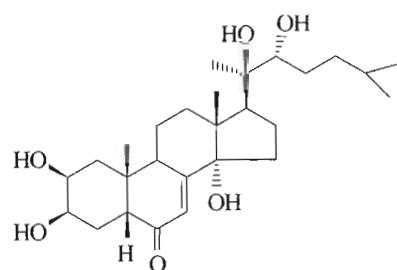
A. Гидроксилирование

Один из возможных вариантов окисления боковой цепи демонстрируют растения семейства Osmundaceae. Поскольку все выделенные в этом случае экдистероиды – α -экдизон, экдистерон и понастерон А – содержат гидроксильную группу при C22, то, скорее всего, первоначальное гидроксилирование боковой цепи происходит именно по этому положению и уже затем по C25 и C20 с образованием соответственно α -экдизона или понастерона А. Образование конечного продукта окисления – экдистерона может происходить либо путем гидроксилирования α -экдизона при C20, либо понастерона А при C25 (см. формулы).

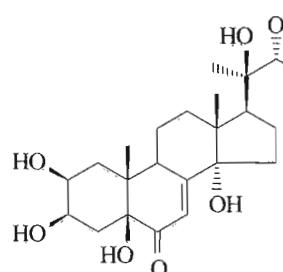
Строение такsistерона (сем. Taxaceae), содержащего гидроксильные группы при C20 и C25, указывает на возможность другой последовательности гидроксилирования боковой цепи, т.е. при C20 и C25, не затрагивая положение 22. В этом случае переход к экдистерону может осуществляться либо дальнейшим гидроксилированием такsistерона по C22, либо, как и в семействе Osmundaceae, гидроксилированием понастерона А

 α -Экдизон

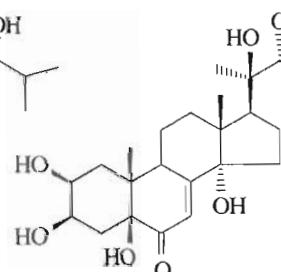
Эклистерон



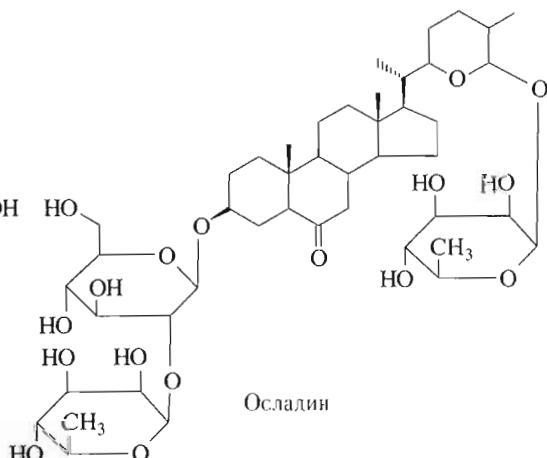
Понастерон А



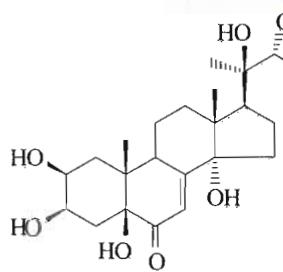
Понастерон С



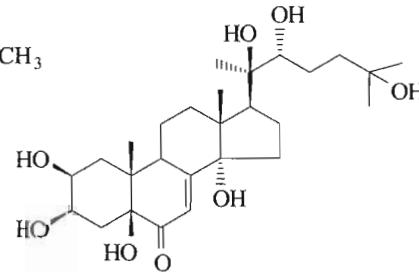
Дакристерон



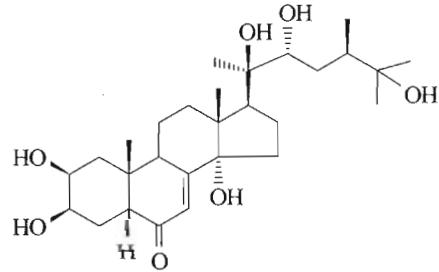
Осладин



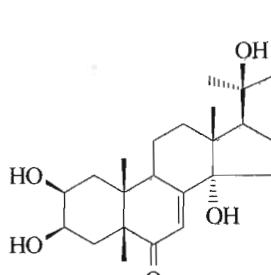
Картамостерон А



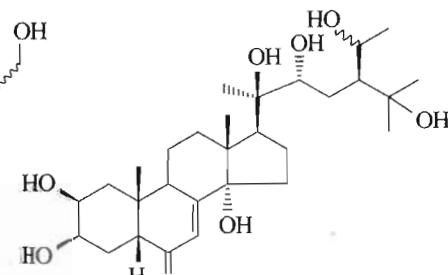
Полиподин В



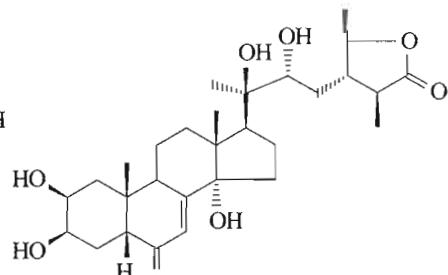
Макистерон А



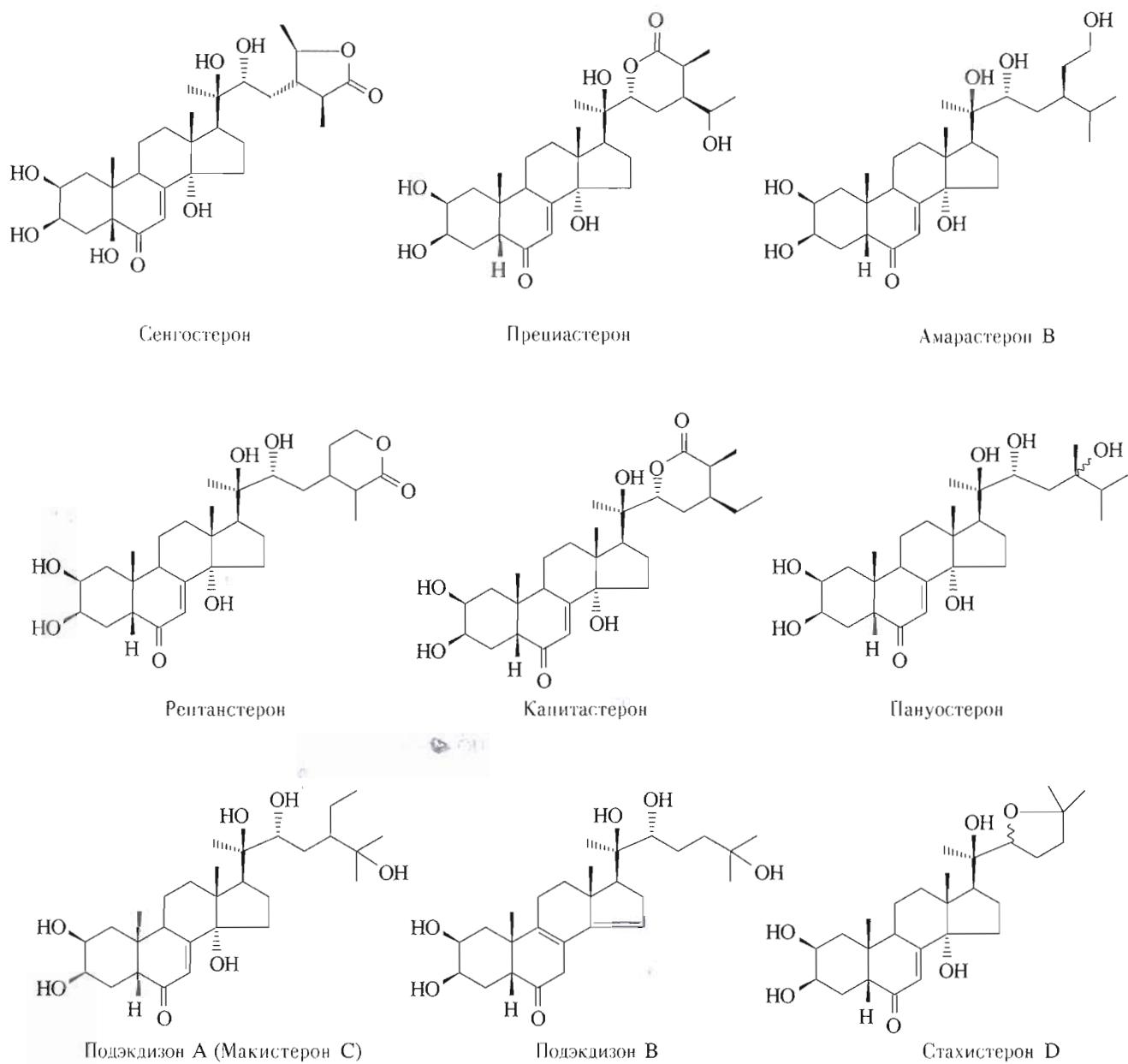
Макистерон В



Макистерон D



Цнастерон



по С25. Сходная последовательность гидроксилирования боковой цепи имеет место и в семействе Caryophyllaceae: выделение 24 α - и 24 β -гидрокси-22-дезоксиксистеронов показало, что положение 22 может оставаться неокисленным даже после того, как гидроксильные группы введены в положения 20, 24 и 25.

Возможность существования трех конкурирующих направлений гидроксилирования одного и того же субстрата демонстрирует семейство Schizaceae, где понастерон А превращается в эксистерон (окисление при С25 так же, как в сем. Osmundaceae), птеростерон (окисление при С24) или аюгастерон (окисление при С11 α).

Наиболее распространенным 24-гидроксиэксистероидом является птеростерон. Он обнаружен в растениях 8 семейств (Schizaceae, Pteridaceae, Aspidaceae, Polypodiaceae, Caryophyllaceae, Amaranthaceae, Verbenaceae, Compositae) и представляет собой 24 β (S)-гидроксипроизводное понастерона А.

Выделение из *Schizaea dichotoma* (сем. Schizaceae) эксистерона, птеростерона и понастерона А указывает на существование в этом случае двух конкурирующих направлений окисления последнего: с образованием эксистерона (по С25) или птеростерона (по С24). Помимо понастерона А, С24-гидроксилированию могут подвергаться и другие эксистероиды, например, эксистерон (при образовании абутастерона, сем. Menispermaceae).

Таблица 2. Растительные источники экдистероидов

Отдел, семейство, род, вид	Экдистероиды		Литература
	впервые выделенные	известные	
1	2	3	4
Thallophyta			
<i>Laurencia pinnata</i>	Пиннастерол, 2-ацетат 14 α -Гидроксипиннастерол 14 α -Гидроксипиннастерол, 2-ацетат 14 α -Гидрокси-22-эпипиннастерол, 2-ацетат 14 α -Гидроксипиннастерол, 3-ацетат Пиннастерол		[94]
Mycophyta			
<i>Paxillus atrotomentosus</i> (Batsch)	Паксиллостерон Пануостерон 25-Гидроксипануостерон	Экдистерон Понастерон А Малакостерон Туркестерон	[149]
<i>Tapinella panuoides</i> (Fr. Ex Fr.) Gilb.			
Polypodiophyta			
Osmundaceae			
<i>Osmunda asiatica</i> Ohwi		α -Экдизон Экдистерон Понастерон А	[173]
<i>O. japonica</i> Thunberg		Экдистерон	[173]
<i>Plenasium banksiifolium</i> (Pr.) Pr.		α -Экдизон Экдистерон	[174]
Schizaceae			
<i>Schizea dichotoma</i> (L.) Sm.		Экдистерон Понастерон А Птеростерон Аюгастерон С	[175]
Pteridaceae			
<i>Acrostichum aureum</i> L.		Понастерон А Птеростерон	[175]
<i>A. speciosum</i> Willd		α -Экдизон Экдистерон	[175]
<i>Pteridium aquilinum</i> Kuhn		α -Экдизон Экдистерон	[176]
»		Экдистерон Понастерон А	[177]
<i>P. aquilinum</i> Kuhn. var. <i>latiusculum</i> Underwood	Понастерозид А		[107]
»		Понастерон А	[106]
<i>Pteris cretica</i> L.		Экдистерон Циастерон	[35]
Sinopteridaceae			
<i>Cheilanthes myrsensis</i> Wall. ex Hooker		Хейлантон В	[178]

Таблица 2. Продолжение

1	2	3	4
<i>Ch. tenuifolia</i> (Burm.) Swartz <i>Ch. seiberi</i> Kze	Хейлантон А Хейлантон В	α-Экдизон α-Экдизон Экдистерон Понастерон А 2-Дезокси-α-экдизон 2-Дезоксиэкдистерон Экдистерон	[128] [175]
<i>Pellaea falcata</i> Gleicheniaceae <i>Gleichenia glauca</i> (Hooker) Cyatheaceae <i>Cyathea cooperi</i> (Hook. ex Muell) Donin Thelipteridaceae <i>Cyclosorus acuminatus</i> Nakai Aspidiaceae <i>Athyrium niponicum</i> Hance		Понастерон А Экдистерон Экдистерон	[175] [179] [175] [35]
<i>A. yokoscence</i> Chirst. <i>Diplazium donianum</i> Tardieu-Blot (syn. <i>Athyrium aphanoneuron</i> Ohwi)		Экдистерон Понастерон А Птеростерон Экдистерон Макистерон А Макистерон D Макистерон C Макистерон B Экдистерон	[35] [180] [181] [96] [35]
<i>D. sibiricum</i> <i>Lastrea thelypteris</i> »	Птеростерон	Экдистерон Понастерон А Экдистерон Понастерон А Экдистерон Птеростерон Понастерон А Экдистерон Экдистерон Птеростерон Понастерон А Экдистерон Экдистерон Понастерон А Экдистерон	[179] [109] [179] [96] [175]
<i>L. japonica</i> Copeland <i>Matteuccia struthiopteris</i> »		Экдистерон Понастерон А Экдистерон Понастерон А Экдистерон Понастерон А Экдистерон Понастерон А Экдистерон Понастерон А Экдистерон	[35] [35] [179] [182]
<i>Onoclea sensibilis</i> Hinne <i>Struthiopteris niponica</i> Nakai		Экдистерон Экдистерон Понастерон А α-Экдизон Экдистерон	[175]
<i>Tectaria</i> sp.			
Blechnaceae <i>Blechnum amabile</i> Makino		Экдистерон Понастерон	[182]
<i>B. minus</i> (R. Br.) Ettingsh. »	2-Дезокси-α-экдизон 2-Дезоксиэкдистерон Блехнозид А Блехнозид В	α-Экдизон	[72] [56]
<i>B. niponicum</i> Makino »		Экдистерон Понастерон А Шидастерон (Стахистерон D)	[182] [183]

Таблица 2. Продолжение

1	2	3	4
<i>B. vulcanicum</i>	2-Дезокси-3-эпи- α -экдизон	2-Дезокси- α -экдизон α -Экдизон α -Экдизон Экдистерон Экдистерон	[139]
<i>B. spicant</i> L.		Экдистерон	[184]
<i>Doodia aspera</i> R. Br.		Экдистерон	[175]
<i>Stenochlaena polustrus</i> (Burn) Bedd.		Экдистерон	[175]
<i>Woodwardia japonica</i> (L.) Smith		Инокостерон Понастерон А	[185]
Polypodiaceae			
<i>Cryosinus hostatus</i> Copel		Экдистерон	[179]
<i>Lemmaphyllum microphyllum</i> Presl.	Леммастерон (Макистерон С)	α -Экдизон Экдистерон Птеростерон α -Экдизон	[186]
»		Птеростерон	[187]
<i>Neocheiropteris ensata</i> Ching		α -Экдизон Экдистерон	[175]
<i>Phumatodes novaezelandiae</i>		α -Экдизон Экдистерон Полиподин В	[187]
<i>Pleopeltis thunbergiana</i> Kauff.		Экдистерон	[187]
<i>Polypodium aureum</i> L.		Экдистерон	[189]
»	Полиподоауреин		[102]
<i>P. japonicum</i> Makino		Экдистерон	[35]
<i>P. virginianum</i>		α -Экдизон Экдистерон α -Экдизон	[190]
<i>P. vulgare</i> Linne		Экдистерон	[129]
»	Полиподин В	Экдистерон	[33]
»	Осладин		[98]
»	Полиподосапонин		[191]
»		α -Экдизон	[102]
		Экдистерон	[192]
		Полиподин В	
		Осладин	
Pinophyta			
Podocarpaceae			
<i>Dacrydium intermedium</i> Kirk.	Экдистерон, 2-циннамат Полиподин В, 2-циннамат		[65]
»	Экдистерон, 3- <i>n</i> -кумарат Понастерон С, 2-циннамат	Экдистерон Понастерон С Полиподин В Экдистерон, 2-циннамат Полиподин, 2-циннамат Макистерон А	[105]
»	Дакристерон		[142]

Таблица 2. Продолжение

1	2	3	4
<i>D. pierrei</i>	Дакрихайнанстерон	Экдистерон Понастерон А Аюгастерон С	[70]
<i>Podocarpus amarus</i> Bl.		Экдистерон	[175]
<i>P. andina</i>		Экдистерон	[175]
<i>P. chinensis</i> Wall.		Экдистерон	[193]
<i>P. campactus</i>		Понастерон А	
<i>P. dacridioides</i>		Экдистерон	[175]
<i>P. dispermus</i> C. T. Wheite		Экдистерон	[175]
<i>P. drougianus</i> (= <i>gracilior</i>)		Понастерон А	
<i>P. elatus</i> R. Br.		Экдистерон	[175]
»	Подэкдизон А (Макистерон С)	Экдистерон	[32]
»	Подэкдизон В		[194]
»	Подэкдизон С		
<i>P. elongata</i>		Экдистерон	[195]
<i>P. falcata</i>		Экдистерон	[96]
<i>P. ferrugineus</i>		Экдистерон	[175]
<i>P. macrophyllus</i> Lamb.		Экдистерон	[175]
»	Макистерон А	Понастерон А	[193]
	Макистерон В	Экдистерон	
	Макистерон С	Понастерон А	
	(Подэкдизон А)		
	Макистерон D		
<i>P. nakaii</i> Hay	Понастерон А	Экдистерон	[145]
	Понастерон В	Понастерон	
	Понастерон С	A	
<i>P. neriifolius</i> D. Don ex Hamb.		Понастерон А	[5]
<i>P. nivalis</i>		Экдистерон	[102]
<i>P. sellowii</i>		Понастерон А	
<i>P. spinulosus</i> (Sm) R. Brex Mirb		Экдистерон	[196]
<i>P. totara</i>		Экдистерон	[175]
Taxaceae			
<i>Taxus baccata</i> Linne		Экдистерон	[175]
<i>T. cuspidata</i> (Seib. and Zucc.)		Экдистерон	[193]
		Понастерон А	
		Понастерон А	
Magnoliophyta	Tаксистерон		
Liliaceae			
<i>Trillium smallii</i> Maximowicz		Экдистерон	[123]
<i>T. tsconoski</i> Maximowicz		Экдистерон	
<i>Asparagus dumosus</i> Baker		Экдистерон	[35]
			[35]
			[199]

Таблица 2. Продолжение

1	2	3	4
Menispermaceae			
<i>Abuta velutana</i>	Абутастерон		[54]
<i>Diploclisia glaucescens</i>	24-Эпимакистерон A	Экдистерон Макистерон A 24(28)-Дегидромакистерон A	[152]
Ranunculaceae			
<i>Helleborus abchasicus</i> A. Braun		Экдистерон	[200]
<i>H. atrorubens</i> Hort		Экдистерон	[200]
<i>H. boottiae</i> Ten.		Полиподин В	
<i>H. cyclophyllus</i> Roiss.		Экдистерон	[200]
<i>H. dumentorum</i> ssp. <i>atrorubens</i> (Waldst and Kit)		Полиподин В	
<i>H. dumentorum</i> Waldst and Kit		Экдистерон	[200]
<i>H. guttatus</i> A. Braun		Полиподин В	
<i>H. multifidus</i> Vis.		Экдистерон	[200]
<i>H. multifidus</i> ssp. <i>serbicus</i> (Adamovic)		Полиподин В	
<i>H. niger</i> L.		Экдистерон	[35]
<i>H. orientalis</i> Hybrids		Экдистерон	[200]
<i>H. odorus</i>	5 α -Полиподин В	Полиподин В	
<i>H. purpureascens</i>		5 α -Полиподин В	[101]
<i>H. viridis</i> L. ssp. <i>occidentalis</i> (Reuter) Schiffner		Экдистерон	[101]
Trilliaceae		Полиподин В	[200]
<i>Paris quadrifolia</i> L.		Экдистерон	
<i>P. luquonensis</i>		Полиподин В	[201]
<i>P. tetraphylla</i> A. Cray		Экдистерон	
<i>P. formosana</i> Hayata		Экдистерон	[202]
<i>P. polyphylla</i>	Паристерон	Экдистерон	[35]
Moraceae		Экдистерон	[203]
<i>Morus</i> sp.		Инокостерон	[91]
Fagaceae		Экдистерон	
<i>Castanea</i> ssp.	Каштастерон	Инокостерон	[204]
Stachyuraceae			
<i>Stachyurus praecox</i>		Экдистерон	[144]
(Sieb. and Zucc.)			
»	Стахистерон C		
»	Стахистерон D		
	Стахистерон A		
	Стахистерон B		

Таблица 2. Продолжение

1	2	3	4
Commelinaceae			
<i>Cyanothis arachnoides</i> C. B. Clarke	Экдистерон, 2-ацетат	Экдистерон	[49]
<i>C. vaga</i> Schultes		Экдистерон	[205]
<i>C. vaga</i> (Leur) Schultes		Экдистерон	[206]
<i>Murdannia triquetra</i> (Wall) Bruckn		Экдистерон	[207]
Malvaceae			
<i>Sida carpinifolia</i> Linn. (<i>S. acuta</i>)		Экдистерон	[208]
<i>S. cordifolia</i>	Сидастерон А Сидастерон В		[150]
<i>S. rhombifolia</i>		Сидастерон А	[151]
<i>S. spinosa</i>		Сидастерон В	
		Сидастерон А	[151]
		Сидастерон В	
Aizoaceae			
<i>Sesuvium portulacastrum</i> Linn.		Экдистерон	[209]
<i>Trianthem galericulata</i>		α -Экдизон	[175]
		Экдистерон	
<i>T. portulacastrum</i> Linn.		2-Дезокси- α -экдизон	
Cactaceae		2-Дезоксиэкдистерон	
<i>Peniocercus greggii</i>	Дезоксивиперидон		[210]
<i>Wilcoxia viperina</i>	Виперидон		[61]
	Виперидинон		
Caryophyllaceae		Дезоксивиперидон	
<i>Lychnis chalcedonica</i> L.		Экдистерон	[35]
<i>L. miqueliania</i> Rohrb.		Птеростерон	
»	24 α -Гидрокси-22-дезоксиэкдистерон	Экдистерон	[35]
	24 β -Гидрокси-22-дезоксиэкдистерон	Инокостерон	
<i>L. fulgens</i>		Экдистерон	[68]
		Полиподин В	
		α -Экдизон	
		Экдистерон	[211]
		Полиподин В	
<i>L. flos-cuculi</i>	Дигидробростерон	Рубростерон	
	26-Гидроксиполиподин В	Экдистерон	[69]
		Полиподин В	
<i>Silene praemixta</i>	Силенестерон	Экдистерон	
		2-Дезокси- α -экдизон	[118]
		2-Дезоксиэкдистерон	
<i>S. dioica</i>	Сицистерон		[52]
»	Премиксистерон		[108]
	2-Дезоксиэкдистерон, 3-ацетат		[76]
		α -Экдизон	
		Витикостерон Е	[212]

Таблица 2. Продолжение

1	2	3	4
<i>S. brachycarpa</i>	Силенеозид А	Экдистерон Интегристерон А Витикостерон Е Полиподин В	[114]
»	Силенеозид В		[115]
»	Силенеозид С		[116]
»	Силенеозид D		[117]
»	Силенеозид Е	2-Дезокси- α -экдизон 2-Дезоксиэкдистерон	[57]
»	5 α -Силенеозид Е		[119]
»	α -Экдизон, 22-сульфат		[131]
»	Брагуйстерон		[58]
<i>S. wallichiana</i>	2-Дезоксиэкдизон, 22-бензоат		[74]
	Витикостерон Е, 22-бензоат		[60]
<i>S. scabridifolia</i>	Экдистерон, 22-бензоат	2-Дезоксиэкдизон Экдистерон	[137]
»	2-Дезокси- α -экдизон, 3-ацетат		[73]
»	5 α -Экдистерон, 22-бензоат		[64]
»	Экдистерон, 2,3-ацетонид		[141]
»	Экдистерон, 22-бензоат, 2,3-ацетонид		
»	Экдистерон, 22,25-дибензоат		[67]
<i>S. tatarica</i>	Экдистерон, 20-бензоат		[134]
»	2-Дезоксиэкдистерон, 22-бензоат		[69]
<i>S. tomentella</i>	Томентостерон А		[125]
»	Томентостерон В		[126]
<i>S. otites</i> L. Web	Экдистерон, 22-ацетат	2-Дезоксиэкдизон 2-Дезоксиэкдистерон Экдистерон 20,26-Дигидроксиэкдизон	[135, 136]
»	Дигидропостстерон	2-Дезоксиэкдизон	[69]
	2-Дезоксиэкдизон, 22-ацетат	20-Гидрокси-2-дезоксиэкдизон	
	2-Дезоксиинтегристерон А		
	20,26-Дигидрокси-22-дезоксиэкдизон	20-Гидроксиэкдизон, 22-ацетат	[77]
	20-Гидрокси-2-дезоксиэкдизон, 22-ацетат		[69]
	Экдистерон, 22-бензоат, 25-O- β -D-глюкозид		
	Экдистерон, 25-O- β -D-глюкозид	Постстерон Рубростерон Интегристерон А Экдистерон, 22-бензоат	[96]
<i>S. nutans</i>	Нусилстерон		[89]
»	22-Дезоксиэкдистерон (Таксистерон)		[124]
»	22-Дезоксиинтегристерон А		[69]
»	22-Дезокси-5 α -интегристерон А		[69]
»		Полиподин В Экдистерон 2-Дезоксиэкдизон	[213]

Таблица 2. Продолжение

1	2	3	4
<i>S. latifolia</i>		2-Дезоксиэкдистерон Экдистерон	
<i>S. longicalycina</i>		Экдистерон	[213]
<i>S. chamarensis</i>		Экдистерон	[214]
<i>S. graminifolia</i>		Экдистерон	[214]
<i>S. jenisensis</i>		Экдистерон	[214]
<i>S. multiflora</i>		Экдистерон	[214]
<i>S. sobolevskajae</i>		Экдистерон	[214]
Amaranthaceae			
<i>Achyranthes aspera</i> Linn.		Экдистерон	[215]
<i>A. bidentata</i> Blume		Экдистерон	[216]
<i>A. fauriei</i> Lev. and Van.	Инокостерон	Инокостерон Экдистерон Рубростерон 5α -Экдистерон Экдистерон Инокостерон	[34] [179] [38] [216]
<i>A. japonica</i> Nakai			
<i>A. japonica</i> var. <i>hachijoensis</i>	5α -Экдистерон		[38]
<i>A. longifolia</i> Makino		Экдистерон Инокостерон	[217]
<i>A. mollicola</i>		Экдистерон	[216]
<i>A. obtusifolia</i> Lamark		Экдистерон	[218]
»		Рубростерон	[179]
<i>A. ogatai</i>		Экдистерон	[216]
<i>A. rubrofusca</i> Wight		Рубростерон	[217]
»		Экдистерон Инокостерон	[171]
<i>Aerva tomentosa</i> Forsck.	Рубростерон		[219]
<i>Bosea yervamora</i> Linne		Экдистерон	[220]
<i>Cyathula capitata</i> Moquin-Tandon		Экдистерон	[168]
»	Циастерон		[153]
»	Амарастерон А		
»	Амарастерон В		
»	Капитастерон		[162]
»	Сенгостерон		[167]
»	Прециастерон		[164]
»	Постстерон	Капитастерон Циастерон Эпициастерон Изоциастерон Сенгостерон Амарастерон А	
»		Амарастерон В	
»		Изоциастерон	[179]
»		Эпициастерон	[161]
	Изоциастерон Эпициастерон		

Таблица 2. Продолжение

1	2	3	4
<i>C. prostrata</i> Blume		Экдистерон	[216]
<i>Gomphrena celosioides</i> Mart		Экдистерон	[209]
<i>Pandiaka involucrata</i> Benth. and Hook		Экдистерон	[219]
<i>Pfaffia iresinoides</i>	Экдистерон, 25-O-β-D-глюкопиранозид Птеростерон В, 25-O-β-D-глюкопиранозид Подэкдизон В, 25-O-β-D-глюкопиранозид	Экдистерон	[96]
<i>Chenopodiaceae</i>			
<i>Bassia quinquecuspis</i> F. Muell		α-Экдизон	[175]
<i>Chenopodium bonus-henricus</i>		Экдистерон	[221]
<i>C. album</i> L.		Экдистерон	[175]
<i>C. trigonon</i>		Экдистерон	[175]
<i>Rhagodia spinescens</i>	Пунистерон		[110]
»		Экдистерон	[175]
<i>Spinacia oleracea</i>		α-Экдизон	[221]
<i>Convolvulaceae</i>		Экдистерон	
<i>Ipomoea calonyction</i> (Choisy) Hallier f. sp. nova	Муристерон А		[88]
»	Калонистерон	α-Экдизон	[84]
»	Каладастерон	Экдистерон	[83]
<i>Verbenaceae</i>		α-Экдизон	
<i>Vitex megapotamica</i> Moldenke		Экдистерон	[222]
»		Инокостерон	[223]
»	Витикостерон Е	Птеростерон	[59]
		Полиподин В	
<i>V. rehmanni</i> Guerke		Экдистерон	[224]
<i>V. sereti</i> De Wild		Экдистерон	[224]
<i>V. glabrata</i>		Экдистерон	[225]
<i>V. thyrsiflora</i>		Туркестерон	
<i>V. pinnata</i>	Пиннатастерон	Экдистерон	[226]
<i>V. canescens</i>		Экдистерон	[227]
<i>V. fisherii</i>		Туркестерон	
Labiatae	Витексирон	Экдистерон	[92]
<i>Ajuga australis</i> R. Br.		Туркестерон	
<i>A. chia</i>		α-Экдизон	
»		Экдистерон	[175]
		Циастерон	
		Макистерон А	
		Циастерон	[228]
		Экдистерон	[229]

Таблица 2. Продолжение

1	2	3	4
<i>A. decumbens</i> Thunberg	Аюгастерон С		[55]
»		Экдистерон	[35]
»		Циастерон	
<i>A. incisa</i> Maximowicz	Аюгалактон		[154]
»	Аюгастерон В	Полиподин В	[155]
»		Полиподин В	[55]
<i>A. iva</i>		Циастерон	[35]
»		Экдистерон	
		Экдистерон	[230]
»		Экдистерон	[230]
		Макистерон А	
»	23-Гидроксициастерон	Циастерон	
	24-Дегидропрециастерон		[156]
			[160]
<i>A. remota</i>		Экдистерон	[232]
<i>A. japonica</i> Miguel		Экдистерон	[55]
		Циастерон	
<i>A. multiflora</i>		Аюгастерон С	
<i>A. nipponensis</i> Makino		Экдистерон	[175]
»		Экдистерон	[35]
»	Аюгастерон D	Циастерон	
		Экдистерон	[109]
		Экдистерон	[49]
		Стахистерон D	
<i>A. chamaepitidis</i>		Полиподин В	
		Экдистерон	[233]
		Макистерон А	
		Циастерон	
		Аюгаликтон	
<i>A. turkestanica</i> (Rgl) Brig.	Туркестерон	Экдистерон	[127]
»	Циастерон, 22-ацетат	Циастерон	[170]
<i>A. reptans</i>	29-Норциастерон	Циастерон	
	29-Норсенгостерон	Аюгаликтон	
»		Аюгастерон В	[146]
»		Аюгаликтон	
»		Циастерон	
		Полиподин В	
		Экдистерон	
		Сенгостерон	
	29-Норциастерон, 2-ацетат		[234]
	29-Норциастерон, 3-ацетат		[147]
	Рептанстерон		
	28-Эписенгостерон		
	5,29-Дигидроксикапитастерон		
	2-Дегидроаюгаликтон		
	3-Дегидроаюгаликтон		

Таблица 2. Продолжение

1	2	3	4
<i>A. reptans</i> var. <i>atropurpura</i>	12-Гидрокси-22-дегидроциастерон 12-Гидрокси-22-дегидросенгостерон 12-Гидрокси-22-дегидро-29-норциастерон 12-Гидрокси-22-дегидро-29-норсенгостерон 22-Оксоциастерон 28-Эпициастерон		[148]
<i>Lamiatum barbatum</i>		Экдистерон	[175]
Compositae			
<i>Serratula inermis</i> Crilb		Экдистерон	[6]
<i>S. sogdiana</i>		Экдистерон	[235]
»	Согдистерон	Витикостерон Е	[120]
<i>S. xeranthemoides</i> Bieb. (= <i>S. erucifolia</i> L.)		Экдистерон	[236]
<i>S. tinctoria</i> L.		Интегристерон А	
<i>S. coronata</i> L.		Экдистерон	[237]
		α -Эклизон	[238]
<i>S. centauroides</i>		Экдистерон	
		Витикостерон Е	[10]
<i>S. algida</i> Iljin		Экдистерон	[10]
<i>S. procumbens</i>		Экдистерон	[10]
		Витикостерон Е	[10]
<i>S. quenquefolia</i> Bieb.		Экдистерон	
<i>S. tinctoria</i>	Экдистерон, 2,22-диацетат	Экдистерон	[66]
	Экдистерон, 3,22-диацетат	Экдистерон, 2-ацетат	
	5 β -Гидроксиурбостерон	Экдистерон, 22-ацетат	
	3-Эпирубостерон	Экдистерон, 3-ацетат	
	3-Эпипостстерон	Макистерон С	
	20-Гидрокси-22-оксоэкдистерон	Полиподин В	
		Постстерон	
		Птеростерон	
		Рубростерон	
<i>Rhaponticum integrifolium</i>		Экдистерон	
C. Winkl.	Интегристерон А		[239]
»	Интегристерон В		[81]
»	24(28)-Дегидромакистерон А		[82]
»		Экдистерон	[143]
<i>R. carthamoides</i>			
(Willd) Iljin		Экдистерон	[240]
»		Экдистерон	
»	Рапистерон	Инокостерон	[241]
	Экдистерон, 2,3-ацетонид	Экдистерон	[242]
	Экдистерон, 20,22-ацетонид	Интегристерон А	
		Полиподин В	
		2-Дезоксиэкдистерон	
		24(28)-Дегидромакистерон А	[165]

Таблица 2. Окончание

1	2	3	4
»	Рапистерон В		[111]
»	Рапистерон С		[166]
»	Рапистерон D		[112]
»	Картамастерон А		[85]
»	Картамастерон В		[86]
»	Полиподин В, 22-бензоат		[100]
»	(Z)-24(28)-Дегидроамарастерон В		[158]
<i>Leuzea carthamoides</i> (= <i>Rhaponticum carthamoides</i>)	Картамастерон 5-Дезокси-5 α -каладастерон	Экдистерон 24(28)-Дегидромакистерон А Полиподин В Аюгастерон С	[163]
<i>Rh. nanum</i>	Лестерон Рапистерон D, 20-ацетат	Экдистерон Интегристерон А	[87] [113] [243]

Таблица 3. Распространенность отдельных экдистероидов в растительных источниках

Семейство	Род	Вид	Семейство	Род	Вид
α -Экдизон					
Osmundaceae	<i>Osmunda</i>	<i>asiatica</i>	Blechnaceae	<i>Struthiopteris</i>	<i>niponica</i>
	<i>Plenasium</i>	<i>banksifolium</i>		<i>Blechnum</i>	<i>amabile</i>
Pteridaceae	<i>Acrostichum</i>	<i>spesiosum</i>		»	<i>niponicum</i>
	<i>Pteridium</i>	<i>aquilinum</i>	Podocarpaceae	<i>Woodwardia</i>	<i>japonica</i>
Sinopteridaceae	<i>Cheilanthes</i>	<i>tenuifolia</i>		<i>Dacrydium</i>	<i>intermedium</i>
	<i>Cheilanthes</i>	<i>seiberi</i>		<i>Podocarpus</i>	<i>chinensis</i>
Aspidiaceae	<i>Struthiopteris</i>	<i>niponica</i>		»	<i>dispermus</i>
Blechnaceae	<i>Blechnum</i>	<i>minus</i>			<i>macrophyllus</i>
	»	<i>vulcanicum</i>	Taxaceae	<i>Struthiopteris</i>	<i>neriifolius</i>
	»	<i>spicant</i>		<i>Blechnum</i>	<i>sellowii</i>
Polypodiaceae	<i>Lemmaphyllum</i>	<i>microphyllum</i>			<i>cuspidata</i>
	<i>Polypodium</i>	<i>virginianum</i>		Taxaceae	
	»	<i>vulgare</i>		<i>Polypodin B</i>	
	<i>Phumatodes</i>	<i>vulgare</i>	Polypodiaceae	<i>Phumatodes</i>	<i>novae-zelandiae</i>
Caryophyllaceae	<i>Lychnis</i>	<i>fulgens</i>		<i>Polypodium</i>	<i>vulgare</i>
	<i>Silene</i>	<i>praemixta</i>			<i>intermedium</i>
	»	<i>otites</i>	Podocarpaceae	<i>Dacrydium</i>	<i>atrorubens</i>
Chenopodiaceae	<i>Bassia</i>	<i>quinquecuspis</i>		<i>Helleborus</i>	<i>boccanei</i>
	<i>Spinacia</i>	<i>oleracea</i>			<i>cyclophyllus</i>
Convolvulaceae	<i>Ipomoea</i>	<i>calonyction</i>			<i>dumentorum</i>
Labiatae	<i>Ajuga</i>	<i>australis</i>			<i>guttatus</i>
Compositae	<i>Serratula</i>	<i>coronata</i>	Trilliaceae	<i>Paris</i>	<i>multifidus</i>
	<i>Rhaponticum</i>	<i>carthamoides</i>		<i>Lychnis</i>	<i>orientalis</i>
	Понастерон А				<i>viridis</i>
Osmundaceae	<i>Osmunda</i>	<i>asiatica</i>	Caryophyllaceae	<i>quadrifolia</i>	
Schizaceae	<i>Schizea</i>	<i>dichotoma</i>		<i>miqueliana</i>	
Pteridaceae	<i>Acrostichum</i>	<i>aureum</i>		<i>fulgens</i>	
	<i>Pteridium</i>	<i>aquilinum</i>	Chenopodiaceae	<i>flos-cuculi</i>	
	»	<i>aquilinum kuhn var.</i>		<i>Silene</i>	
Sinopteridaceae	<i>Cheilanthes</i>	<i>latiusculum</i>		<i>brachuica</i>	
Gleicheniaceae	<i>Gleichenia</i>	<i>seiberi</i>		<i>bonus-henricus</i>	
		<i>glauca</i>		<i>oleracea</i>	
Aspidiaceae	<i>Athyrium</i>	<i>niponicum</i>	Verbenaceae	<i>megapotamica</i>	
	<i>Lastrea</i>	<i>thelypteris</i>	Labiatae	<i>incisa</i>	
	<i>Matteuccia</i>	<i>struthiopteris</i>		<i>nipponensis</i>	
				<i>reptans</i>	
			Compositae	<i>Rhaponticum</i>	<i>carthamoides</i>

Гидроксилирование по С24 не всегда происходит столь же стереоспецифично, как при образовании птеростерона. Так, из *Lychnis miquelianus* (сем. Caryophyllaceae) были выделены два эпимерных 24 β (S)- и 24 α (R)-гидрокси-22-дезоксиэкдистерона, при этом гидроксилированию, по-видимому, подвергался 22-дезоксиэкдистерон. Выделение из растения *Dacrydium intermedium* (сем. Podocarpaceae) понастерона С и дакристерона, 24-метилированного экдистероида, говорит о том, что в ходе биосинтеза возможна конкуренция за положение 24 между ферментами (ферментными системами), осуществляющими гидроксилирование или алкилирование.

Имеются свидетельства того, что гидроксилирование при С2 может происходить после окисления боковой цепи при С20, С22 и С25. Так, из растений семейств Sinopteridaceae, Blechnaceae, Aizoaceae и Caryophyllaceae, наряду с α -экдизоном и экдистероном, выделены их 2-дезоксипредшественники.

Строение паристерона (сем. Trilliaceae), С2-эпимера экдистерона, указывает на то, что С2-гидроксильная группа этого соединения имеет необычную для большинства экдистероидов α -конфигурацию. Соединения с α -конфигурацией гидроксильной группы при С3 выделены из семейств Blechnaceae (2-дезокси-3-эпизэкдизон), Compositae (3-эпипостстерон и 3-эпиурбостерон) и из красных водорослей *Laurencia pinnata* (пиннастерин). В семействах Podocarpaceae (понастерон В), Compositae (рапистерон D и лестерон) и семейства Fagaceae (каштастерон) обнаружены экдистероиды, обе гидроксильные группы которых при С2 и С3 обладают α -конфигурацией. Хотя экдистероиды с окисленными гидроксильными группами при С2 и С3 выделены из растений некоторых семейств, например, силеностерон (сем. Caryophyllaceae), 2- и 3-дегидроаугалактоны (сем. Labiateae) остается открытым вопрос, имеет ли место во всех случаях непосредственное 2 α - и 3 α -гидроксилирование или же в результате последовательных реакций окисления и восстановления происходит обращение конфигурации первоначально введенных 2 β - и 3 β -гидроксильных групп.

Важной стадией биосинтеза экдистероидов является гидроксилирование одной из концевых С25-метильных групп. Некоторые продукты такого гидроксилирования, иногда широко распространенные в растениях различных семейств, по-видимому, имеют для них самостоятельное значение. Так, инокостерон, являющийся гидроксипроизводным понастерона А, обнаружен в семействах Blechnaceae, Moraceae, Caryophyllaceae, Amaranthaceae, Verbenaceae и Compositae. Этот экдистероид представляет собой смесь 25(R)- и 25(S)-энантиомеров, что указывает на возможность гидроксилирования как 26-, так и 27-метильной группы. Другими примерами гидроксилирования конце-

вых С25-метильных групп являются 26-гидрокси-полиподин В (сем. Caryophyllaceae), подэкдизон С (сем. Podocarpaceae) и 22-дезокси-20,26-дигидроксиэкдизон (сем. Caryophyllaceae). Часто 26-гидроксилированные экдистероиды выполняют роль промежуточных соединений при более глубоком окислении боковой цепи. У возникающих первоначально 25-формилпроизводных альдегидная группа может образовывать с участием гидроксильной группы при С22 циклический полуацеталь (полиподосапонин и осладин, *Polypodium vulgare*, сем. Polipodiaceae). Дальнейшее окисление 25-формилпроизводных ведет к С25-карбоновым кислотам, выделяемым иногда в виде метиловых эфиров (картамостероны А и В, сем. Compositae), но гораздо чаще в виде γ - или δ -лактонов (см. ниже).

Как видно из табл. 3, наиболее распространенным экдистероидом, содержащим гидроксильную группу в 5 β -положении, является полиподин В. Однако встречаются 5 β -гидроксилированные экдистероиды, отличающиеся от полиподина В количеством или расположением гидроксильных групп. Так, в семействе Caryophyllaceae обнаружен брагуйстерон, который, в отличие от полиподина В, не содержит гидроксилов при С2 и С20. Из растений семейства Podocarpaceae выделен понастерон С (вместо гидроксильной группы при С25 имеется гидроксильная группа при С24), а из растений семейства Convolvulaceae – муристерон А (вместо гидроксильной группы при С25 – гидроксильная группа при С11 α). 5 α -Полиподин В (сем. Ranunculaceae) и каштастерон (сем. Fagaceae) представляют собой редкий тип экдистероидов, содержащих 5 α -гидроксильную группу. Очевидно, что субстратами 5 α -гидроксилирования, в отличие от 5 β -гидроксилирования, не могут являться соединения с *цикло*-сочленением колец А/В, так как при этом образование 5 α -гидроксиэкдистероидов невозможно без разрыва С–С-связи.

Б. Алкилирование

Растения обладают развитыми механизмами алкилирования боковой цепи стеринов, которые заключаются в одно- или двукратном метилировании Δ^{24} -стеринов с участием S-аденозилметионина в качестве донора метильных групп [253, 254]. По-видимому, в биосинтезе С₂₈- и С₂₉-экдистероидов действуют аналогичные механизмы алкилирования, причем в качестве субстратов первого метилирования могут выступать Δ^{24} -экдистероиды типа стахистерона С (сем. Stachyuraceae) и витексирона (сем. Verbenaceae), а субстратами второго метилирования – экдистероиды, содержащие $\Delta^{24(28)}$ -двойную связь. В результате алкилирования образуются С24 α (R)-метилпроизводные, например, дакристерон (сем. Podocarpaceae), каштастерон (сем. Fagaceae), макистероны А и В (сем. Aspidiaceae, Podocarpaceae, Menispermaceae,

Convolvulaceae, Verbenaceae, Labiateae) и C₂₄β(S)-метилпроизводные – 24-эпимакистерон A (сем. Menispermaceae), а также C₂₄α(R)-этилпроизводные, например, амарастерон A (сем. Amaranthaceae), аюгастерон B (сем. Labiateae). Помимо насыщенных соединений, в растениях обнаружены также C₂₈- и C₂₉-алкилэкдистероиды, содержащие двойные связи в боковой цепи, например, сидастероны A и B (сем. Malvaceae), а также аюгастерон B (сем. Labiateae), (Z)-24(28)-дегидроамарастерон B (сем. Compositae) и 24(28)-дегидромакистерон A (сем. Menispermaceae и Compositae); последний, в свою очередь, может служить исходным веществом для повторного метилирования. В качестве примера, когда выделенные из растения экдистероиды позволяют проследить за процессом C₂₄-метилирования, можно привести растение *Diploclisia glaucescens* (сем. Menispermaceae), в котором образующийся Δ²⁴⁽²⁸⁾-дегидромакистерон A восстанавливается в пару эпимерных 24-метилэкдистероидов – макистерон A и 24-эпимакистерон A.

B. Образование γ- и δ-лактонов

Как и другие положения боковой цепи, метильная группа при C₂₄ может подвергаться гидроксилированию, однако, C₂₈-фитоэкдистероиды со свободной C₂₄-гидроксиметильной группировкой до настоящего момента обнаружены не были. Как правило, образование C₂₄-гидроксиметильной группировки сопровождается окислением C₂₆-метильной группы в карбоксильную и замыканием (26 → 28)-γ-лактонного цикла. По-видимому, таким способом растения *Ajuga reptans* и *A. reptans* var. *atropurpurea* (сем. Labiateae) синтезируют 29-норциастерон и серию его производных, включая 29-норсенгостерон и 12β-гидрокси-22-дегидронорциастерон/норсенгостерон. Этильный заместитель при C₂₄ C₂₉-экдистероидов может окисляться либо по α(28)-, либо по β(29)-углеродному атому. Окисление по α-положению в одних случаях приводит к 28-гидроксипроизводным со свободной спиртовой группой, таким, как прециастерон (сем. Amaranthaceae), 24-дегидропрециастерон (сем. Labiateae), макистерон D (сем. Aspidiaceae, Podocarpaceae). В других случаях гидроксильная группа при C₂₈ принимает участие в образовании (26 → 28)-γ-лактонов – циастерона (сем. Pteridaceae, Amaranthaceae, Labiateae) и его эпимеров по C₂₅ (25-эпициастерон) и C₂₈ (28-эпициастерон) (оба сем. Amaranthaceae). Обнаружение C₂₅- и C₂₈-эпимеров циастерона указывает на возможность, во-первых, окисления любой из метильных групп при C₂₅ до карбоксильной, и во-вторых, образования в процессе гидроксилирования эпимерных по C₂₈ спиртов. Продуктами дальнейшего гидроксилирования и окисления циастерона являются сенгостерон (сем. Amaranthaceae, Labiateae), 23-гидроксициа-

стерон, 22-оксоциастерон и 12β-гидрокси-22-дегидроциастерон/сенгостерон (все сем. Labiateae).

Гидроксилирование C₂₄-этильного заместителя по β-углеродному атому, т.е. при C₂₉, в большинстве случаев приводит к соединениям со свободной β-гидроксиэтильной группировкой – амарастерону B (сем. Amaranthaceae), (Z)-24(28)-дегидроамарастерону B (сем. Compositae), 5,29-дигидроксикапитастерону (сем. Labiateae), и лишь в одном случае к замыканию (26 → 29)-δ-лактона – к рептанстериону (сем. Labiateae).

Таким образом, в образовании экдистероидных лактонов принимают участие 26-карбоксильные группы и гидроксильные группы при C₂₂, C₂₈ и C₂₉. Тип образующегося лактона зависит от особенностей строения боковой цепи.

Среди C₂₇-экдистероидов до сих пор не обнаружено (26 → 22)-лактонов. В этом ряду 26-карбоновые кислоты образуют метиловые эфиры; C₂₅-гидроксильная группа при этом не отщепляется (картамостероны A и B).

В ряду C₂₈-экдистероидов, имеющих C₂₄-гидроксиметильную группировку, синтезируются (26 → 28)-γ-лактоны (29-норциастерон и 29-норсенгостерон), но не обнаружено (26 → 22)-δ-лактонов (как и в случае C₂₇-экдистероидов).

C₂₉-Экдистероиды, обладающие α- или β-гидроксиэтильными заместителями при C₂₄, образуют соответственно (26 → 28)-γ-лактоны (сенгостерон, циастерон и их производные) и (26 → 29)-δ-лактоны (рептанстерион). Кроме того, только в ряду C₂₉-экдистероидов осуществляется синтез (26 → 22)-δ-лактонов. При этом образование (26 → 22)-δ-лактонов не зависит от характера заместителя при C₂₄. Им может оказаться этильная группировка (аюгалактон, капитастерон), α-гидроксиэтильная группировка (прециастерон) или β-гидроксиэтильная группировка (5,29-дигидроксикапитастерон). Вопрос о том, имеет ли место в последних двух случаях конкуренция между образованием (26 → 22)- и (26 → 28)-/(26 → 29)-лактонов или же гидроксилирование C₂₄-этильного заместителя происходит после замыкания (26 → 22)-δ-лактона остается открытым. В любом случае очевидно, что появление в молекуле экдистероида C₂₄-этильного (или гидроксиэтильного) заместителя стимулирует образование (26 → 22)-δ-лактонов. Следует также отметить, что этот процесс сопровождается отщеплением C₂₅-гидроксильной группы, приводящим к Δ²⁴⁽²⁵⁾-производным (аюгалактон, 24-дегидропрециастерон).

Г. Фитоэкдистероиды аномального строения

Отмеченный выше феномен конкуренции между C₂₄-гидроксилирующими и C₂₄-алкилирующими ферментными системами иногда уступа-

ет место редко встречающимся случаям согласованного введения метильной и гидроксильной групп в положение 24, приводящим к образованию таких эндистероидов, как паксиллостерон, пануостерон и 25-гидроксипануостерон, выделенных из *Paxillus atrotomentosus*.

Практически не встречающиеся у стеринов гидроксилирование и метилирование боковой цепи при C23 (исключение составляют несколько полиметилированных по положениям 22, 23 и 24 стеринов, выделенных из горгонид [255]) обнаружены у растения *Rhaponticum carthamoides* (сем. Compositae) и представлены рапистероном (23-гидрокси-24-этилэндистероид) и рапистероном С (23-этилэндистероид), а также 23-гидроксиастероном из *Ajuga iva* (сем. Labiatae) и каштастероном из *Castanea* ssp. (сем. Fagaceae).

Казалось бы, что обнаружение подэндизона В (*Podocarpus ellatus*, сем. Podocarpaceae), содержащего сопряженную систему $\Delta^{8,14}$ -двойных связей, постулированную для промежуточного продукта в процессе отщепления 14 α -метильной группы стеринов [256], должно указывать на возможность гидроксилирования боковой цепи до введения 14 α -гидроксила. Однако тот факт, что три других эндистероида, выделенных из того же растения, т.е. эндистерон и подэндизоны А и С (синоним 26-гидроксиэндистерон), обладают обычной для этого класса соединений 14 α -гидрокси- Δ^7 -6-кетосистемой, говорит, скорее, о том, что $\Delta^{8,14}$ -диеновая система подэндизона В образуется в результате отщепления 14 α -гидроксила и выхода Δ^7 -двойной связи из сопряжения с 6-кетогруппой. Возможность такого рода трансформации подтверждена и чисто химически: при обработке α -эндизона соляной кислотой образуется продукт, содержащий $\Delta^{8(9),14(15)}$ -диеновую систему [7]. В некоторых случаях отщепление 14 α -гидроксигруппы не сопровождается изомеризацией Δ^7 -двойной связи, что можно наблюдать на примере стахистерона В (*Stachyurus praecox*, сем. Stachyuraceae). По-видимому, образовавшийся стахистерон В частично подвергается аллильной перегруппировке с образованием стахистерона А – уникального эндистероида, обладающего метильной группой при C14 и $\Delta^{12(13)}$ -двойной связью. С другой стороны, Δ^7 -двойная связь может выходить из сопряжения с 6-кетогруппой, становясь изолированной тетразамещенной $\Delta^{8(9)}$ -двойной связью, и без отщепления 14-гидроксила, как это видно на примере премикстераона (*Silene praemixta*, сем. Caryophyllaceae).

Примером эндистероидов, обладающих сопряженной системой $\Delta^{7(8),9(11)}$ -двойных связей, являются дакрихайнанстерон (*Dacrydium pierrei*, сем. Podocarpaceae) и каладастерон (*Ipomoea calonyction*, сем. Convolvulaceae). Обнаружение в *Ipomoea calonyction* наряду с каладастероном муристерона А указывает на то, что, по крайней мере в данном

случае, $\Delta^{9(11)}$ -двойная связь может возникать за счет отщепления 11 α -гидроксигруппы. Калонистерон, выделенный из того же растения, содержит в кольце В енолизованную α -дикетонную группировку, образующуюся, по-видимому, в результате окисления $\Delta^{7(8),9(11)}$ -6-кетодиеновой системы.

Четыре эндистероида – каштастерон (*Castanea* spp., сем. Fagaceae), осладин (*Polypodium vulgare*, сем. Polypodiaceae) и хейлантоны А и В (*Cheilanthes myrsurensis* и *Ch. tenifolia*, сем. Sinopteridaceae) демонстрируют случай редко встречающейся у растений способности восстанавливать сопряженную Δ^7 -двойную связь.

Помимо упоминавшихся выше стахистеронов А и В, из растения *Stachyurus praecox* (сем. Stachyuraceae) выделены эндистерон и два продукта его дегидратации – стахистерон С, содержащий $\Delta^{24(25)}$ -двойную связь, и стахистерон D, боковая цепь которого замкнута в циклический эфир. Поскольку стахистерон С не обнаружен среди эндистероидов, выделенных из *Ajuga nipponensis* (сем. Labiateae) – другого растения, в котором найдены эндистерон и стахистерон D, напрашивается вывод о том, что циклическая эфирная группировка стахистерона D образуется без участия стахистерона С в качестве промежуточного соединения.

Из растений *Peniocercus greggii* и *Wlcoxia virerina* (сем. Cactaceae) выделены три эндистероида, строение которых, возможно, проливает свет на начальные стадии биосинтеза. Один из выделенных из этого растения эндистероидов – дезоксивиперидон содержит только C3-гидроксильную группу и Δ^7 -6-кетогруппировку. Аллильное гидроксилирование последней обычно приводит к 14 α -гидроксипроизводным, после чего имеют место гидроксилирование боковой цепи и другие превращения молекулы эндистероида. В растениях семейства Cactaceae гидроксилированию подвергаются оба аллильных положения, причем сначала окисление проходит по C9 (виперидон), а затем и по C14 (с образованием виперидиона). На этом трансформация молекулы заканчивается (никаких других эндистероидов, кроме указанных, из растений этого семейства выделено не было) и можно предположить, что введение 9 α -гидроксильной группы блокирует дальнейшие превращения как в боковой цепи, так и в циклической части эндистероида. В то же время отсутствие в молекуле гидроксила при C14 не становится, по крайней мере в некоторых случаях, препятствием для гидроксилирования боковой цепи (пиннастертин из *Laurencia pinnata*).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Физиологические функции эндистероидов в растениях пока еще недостаточно исследованы.

Вначале появились сообщения [257] о том, что растения в ходе их совместной с насекомыми эволюции выработали способность синтезировать эндистероиды, защищающие их от растительноядных насекомых. Позже было высказано предположение, что незаменимые стерины запасаются растением, а также транспортируются по гидрофильной системе растения в виде эндистероидов [258]. При изучении соотношения между свободными стеринами и C_{27} - и C_{29} -эндистероидами было установлено, что стерины типа холестана, как правило, достаточно быстро гидроксилируются и используются растениями в процессе развития. Эндистероиды же, по мнению авторов, представляют собой легко мобилизуемый источник восполнения стеринов [259]. Возражение против этой гипотезы состоит в том [260], что обратное превращение стероидов в стерины крайне маловероятно с биохимической точки зрения, так как для осуществления этого процесса требуются чрезвычайно высокие энергетические затраты, и что наиболее вероятным путем увеличения полярности стеринов с целью транспортировки является их гликозилирование или сульфатирование. Недавно появились сообщения [261, 262], что транспортными формами эндистероидов в растении являются их фосфатные производные.

Когда речь заходит о роли эндистероидов в растениях следует рассматривать эту проблему конкретно, хотя бы на уровне семейств, еще лучше на конкретном растении, так как не все растения одного и того же семейства содержат в своем составе эндистероиды. Эндистероидсодержащие растения, в свою очередь, различаются количеством эндистероидов. Даже в одном и том же растении (*Chenopodium*) содержание эндистероидов градиентно увеличивается в направлении его растущих частей [260]. Содержание эндистероидов в растениях меняется от следовых количеств до нескольких процентов. При этом растения, содержащие эндистероиды в следовых количествах, могут произрастать в жестких климатических условиях (*Kochia*, *Chenopodium*) [263], а растения с высоким содержанием эндистероидов произрастают только в мягких условиях (*Rhaponticum*, *Serratula*) [264]. Следовательно, и роль эндистероидов в разных растениях или семействах растений различна, если в растениях с малым содержанием эндистероидов они играют определяющую роль в росте и развитии, то в растениях с содержанием эндистероидов в несколько процентов они наверняка вовлечены в биохимические процессы хранения, транспортировки и метаболизма стеролов. В этом случае не исключено образование таких продуктов метаболизма, которые могут выступать в роли защиты от факторов вредного воздействия окружающей среды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Otaka T., Okui Z., Uchiama M. // Chem. Pharm. Bull. 1969. V. 17. P. 75–81.
2. Сыров В.Н., Курмуков А.Г. // Фармакол. и токсикол. 1976. № 6. С. 600–602.
3. Сыров В.Н., Курмуков А.Г. // Докл. АН УзССР. 1977. № 12. С. 27–30.
4. Nakanishi K., Koreeda M., Sasaki S., Chang M.L., Hsu H.Y. // 11th Pacific Science Congress. Abstracts. August 1966. Tokyo.
5. Nakanishi K., Koreeda M., Sasaki S., Chang M.L., Hsu H.Y. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1966. P. 915–917.
6. Яцюк Я.К., Сегаль Г.М. // Химия природн. соед. 1970. № 1. С. 28.
7. Nakanishi K. // Pure and Appl. Chem. 1971. V. 25. P. 167–195.
8. Ахрем А.А., Ковганко Н.В. // Эндистероиды: химия и биологическая активность. Минск: Наука и техника, 1989.
9. Ахрем А.А., Левина И.С., Титов Ю.А. // Эндизоны – стероидные гормоны личинки насекомых. Минск: Наука и техника, 1973.
10. Горовиц М.Б., Зацны И.Л., Абубакиров Н.К. // Раст. ресурсы. 1974. № 10. С. 261–274.
11. Slama K., Romanuk M., Sorm F. Insect Hormones and Bioanalogues. Vien; New York: Springer-Verlag, 1974. P. 303–305.
12. Karlson P. // Sem. Etude Theme Prod. Plant. 1976. V. 41. P. 17–28.
13. Becker E., Plagge E. // Biol. Zbl. 1936. V. 5. P. 326–329.
14. Butenandt A., Karlson P. // Z. Naturforsch. 1954. V. 96. P. 389–391.
15. Karlson P., Hoffmeister H., Hoppe W., Huber R. // J. Liebigs. Ann. Chem. 1963. V. 662. P. 1–14.
16. Karlson P., Hoffmeister H., Hummel H., Hocks P., Spitteler G. // Chem. Ber. 1965. V. 98. P. 2394–2403.
17. Hoppe W., Huber R. // Chem. Ber. 1965. V. 98. P. 2353–2361.
18. Huber R., Hoppe W. // Chem. Ber. 1965. V. 98. P. 2403–2418.
19. Karlson P. // Vitamins and Hormones. 1956. V. 14. P. 227–228.
20. Hocks P., Weichert R. // Tetrahedron Lett. 1966. № 26. P. 2989–2995.
21. Hoffmeister H., Grutzmacher H.F. // Tetrahedron Lett. 1966. № 33. P. 4017.
22. Hoffmeister H., Grutzmacher H.F., Dunnebeie B.K. // Z. Naturforsch. B. 1967. V. 22. P. 67–68.
23. Dammeier B., Hoppe W. // Chem. Ber. 1971. V. 104. P. 1660–1673.
24. Horn D.H.S., Middleton E.I., Wunderlich I.A., Hampshire F. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1966. P. 339–341.
25. Kaplanis I.N., Thompson V.I., Yamamoto R.T. // Steroids. 1966. V. 8. P. 605–623.
26. Thompson M.J., Kaplanis J.N., Robbins W.E., Yamamoto R.T. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1967. P. 650–653.

27. Kaplanis J.N., Robbins W.E., Thompson M.J., Dutky S.R. // *Science*. 1973. V. 180. P. 307–308.
28. Thompson M.J., Kaplanis J.N., Robbins W.E., Dutky S.R., Nigg H.N. // *Steroids*. 1974. V. 24. P. 359–366.
29. Faux A., Horn D.H.S., Middleton E.J., Fales H.M., Lowe E.M. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1969. P. 175–176.
30. Kaplanis J.N., Dutky S.R., Robbins E.W., Thompson M.J., Linquist E.L., Horn D.H.S., Galbraith M.N. // *Science*. 1975. V. 190. P. 681–682.
31. Ohnishi E., Mizuno T., Chatani F., Ikekawa N., Sakurai S. // *Science*. 1977. V. 197. P. 66–67.
32. Galbraith M.N., Horn D.H.S. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1966. P. 905–906.
33. Jizba J., Herout V., Sorm F. // *Tetrahedron Lett.* 1967. № 18. P. 1689–1691.
34. Takemoto T., Ogawa S., Nishimoto N. // *Yakugaku Zasshi*. 1967. V. 87. P. 325–327.
35. Imai S., Toyosata T., Sakai M., Sato Y., Fujioka S., Murata E., Goto M. // *Chem. Pharm. Bull.* 1969. V. 17. P. 340–342.
36. Koreeda M., Nakanishi K., Goto M. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1970. V. 92. P. 7512–7513.
37. Galbraith M.N., Horn D.H.S. // *Aust. J. Chem.* 1969. V. 22. P. 1045–1057.
38. Ogawa S., Nishimoto N., Okamoto N., Takemoto T. // *Yakugaku Zasshi*. 1971. V. 91. P. 916–919.
39. Mayer R.T., Svoboda I.A. // *Steroids*. 1978. V. 31. P. 139–150.
40. Morgan E.D., Woodbridge // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1971. P. 475–476.
41. Ikekawa N., Hattori F., Rubic-Lightbourn I., Miyazaki H., Ishibashi M., Mori C. // *J. Chromatogr. Sci.* 1972. V. 10. P. 233–234.
42. Miyazaki H., Ishibashi M., Mori C. // *Analyt. Chem.* 1973. V. 45. P. 1164–1168.
43. Borst D.W., O'Connor I.D. // *Steroids*. 1974. V. 24. P. 637–656.
44. Poole C.F., Morgan E.D., Bebbington P.M. // *J. Chromatogr.* 1975. V. 104. P. 172–174.
45. Morgan E.D., Poole C.F. // *J. Chromatogr.* 1976. V. 116. P. 333–341.
46. Ogawa S., Yoshida A., Kato R. // *Chem. Pharm. Bull.* 1977. V. 25. P. 904–908.
47. Lafont R., Somme-Martin G., Mauchamp B., Maume B.F., Delbeque J.P. Progress in Ecdysone Research. Amsterdam: Elsevier/North Holland, 1980. P. 45.
48. Дайнан Л. // Межд. совещание по фитоэкдистероидам. Тезисы. 2–6 сентября 1996. Сыктывкар. Россия.
49. Chou W.S., Lu M.S. // Progress in Ecdysone Research. Amsterdam: Elsevier/North Holland, 1980. P. 281.
50. Bandara R., Jayasinghe L., Karunaratne V. // *Phytochemistry*. 1989. V. 28. P. 1073–1075.
51. Hikino H., Nomoto K., Takemoto T. // *Steroids*. 1970. V. 16. P. 393–400.
52. Takemoto T., Hikino H. // *Tetrahedron*. 1969. V. 25. P. 1241–1248.
53. Girault J.P., Bathori M., Szendrei K., Lafont R. The Ecdysone Handbook. Amsterdam: Elsevier/North Holland, 1992. P. 355–356.
54. Pinheiro M.L.B., Filho W.W., Da Rocho A.I., Porter B., Wenkert E. // *Phytochemistry*. 1983. V. 22. P. 2320–2321.
55. Imai S., Murata E., Fujioka S., Koreeda M., Nakanishi K. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1969. P. 546–547.
56. Suksamrarn A., Wilkie J.S., Horn D.H.S. // *Phytochemistry*. 1986. V. 25. P. 1301–1304.
57. Саатов З., Абдуллаев Н.Д., Горовиц М.Б., Абубакиров Н.К. // Химия природн. соед. 1986. № 3. Р. 323–326.
58. Джухарова М.Х., Ташиходжаев Б., Саатов З., Абдуллаев Н.Д. // Химия природн. соед. 1993. № 4. С. 553.
59. Rimpler H. // *Tetrahedron Lett.* 1969. № 4. P. 329–333.
60. Саатов З., Горовиц М.Б., Абубакиров Н.К. // Химия природн. соед. 1987. № 6. С. 852.
61. Djerassi C., Knight J.C., Brockmann H. // *Chem. Ber.* 1964. V. 97. P. 3118–3130.
62. Kubo I., Asaka Y., Stout M.J., Nakatsu T. // *J. Chem. Ecol.* 1990. V. 16. P. 2581–2588.
63. Ogawa S., Nishimoto N., Okamoto N., Takemoto T. // *Yakugaku Zasshi*. 1971. V. 91. P. 916–920.
64. Саатов З., Горовиц М.Б., Абдуллаев Н.Д., Абубакиров Н.К. // Химия природн. соед. 1987. № 6. С. 678–681.
65. Russel G.B., Horn D.H.S., Middleton E.L. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1971. P. 71.
66. Rudel D., Bathori M., Gharbi J., Girault J.P., Racz I., Melis K., Szendrei K., Lafont R. // *Planta Med.* 1992. V. 58. P. 358.
67. Саатов З., Абдуллаев Н.Д., Горовиц М.Б., Абубакиров Н.К. // Химия природн. соед. 1990. № 3. С. 363–366.
68. Kozuka M., Takasaki M., Konoshima T., Shingu T., Saitoh M., Asaka Y., de Boer G., Kubo I. // 16th Intern. Symp. on the Chemistry of Natural Products (IUPAC). Abstracts. 1988. Kyoto, Japan.
69. Girault J.P., Bathori M., Varga E., Szendrei K., Lafont R. // *J. Nat. Products*. 1990. V. 53. P. 279–293.
70. Hou S., Wang G., Xia K. // *Zhiwu Xuebao*. 1982. V. 24. P. 347–354.
71. Buckmann D., Starnecker G., Tomaschko K.H., Wilhelm E., Lafont R., Girault J.P. // *J. Comp. Physiol.* 1986. V. 156. P. 759–765.
72. Chong Y.K., Galbraith M.N., Horn D.H.S. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1970. P. 1217–1218.
73. Саатов З., Горовиц М.Б., Абубакиров Н.К. // Химия природн. соед. 1986. № 3. С. 439.
74. Саатов З., Горовиц М.Б., Абубакиров Н.К. // Химия природн. соед. 1987. № 6. С. 852–855.
75. Galbraith M.N., Horn D.H.S., Middleton E.J., Hackney R.J. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1968. P. 83–85.
76. Саатов З., Горовиц М.Б., Абубакиров Н.К. // Химия природн. соед. 1984. № 1. С. 60–62.
77. Lafont R., Girault J.P., Beydon P., Bauthier A., Bathori M., Varga E., Szendrei K. // In Insects-Plants /Eds

- V. Labeyrie, G. Fabres, D. Lachaise. Dordrect: Dr. W. Junk Publishers, 1980. P. 400.
78. Song C., Xu R. // Chin. Chem. Lett. 1991. V. 2. P. 13–14.
79. Dinan L., Sarker S.D., Bourne P., Whiting P., Sik V., Rees H.H. // Archives of Insect Biochemistry and Physiology. 1999. V. 41. P. 18–23.
80. Sarker S.D., Sik V., Rees H.H., Dinan L. // Phytochemistry. 1998. V. 49. P. 2305–2310.
81. Балтаев У., Горовиц М.Б., Рашикес Я.В., Абубакиров Н.К. // Химия природн. соед. 1977. № 6. С. 813–819.
82. Балтаев У., Горовиц М.Б., Рашикес Я.В., Ягудаев М.Р., Абубакиров Н.К. // Химия природн. соед. 1978. № 4. С. 457–463.
83. Canonica L., Danieli B., Ferrari G., Haimova M.A., Krepinsky J. // Experientia. 1973. V. 29. P. 1062–1063.
84. Canonica L., Danieli B., Ferrari G., Krepinsky J., Rainoldi G. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973. P. 737–738.
85. Рамазанов Н.Ш., Максимов Е.С., Саатов З., Маматханов А.У., Абдуллаев Н.Д. // Химия природн. соед. 1997. № 3. С. 392.
86. Рамазанов Н.Ш., Максимов Е.С., Саатов З., Абдуллаев Н.Д. // Химия природн. соед. 1997. № 3. С. 395.
87. Боровикова Е.Б., Балтаев У.А. // Химия природн. соед. 1999. № 2. Р. 205–206.
88. Canonica L., Danieli B., Weisz-Vincze G., Ferrari G. // Chem. Commun. 1972. P. 1060–1061.
89. Балтаев У., Рашикес Я.В., Абубакиров Н.К. // Химия природн. соед. 1985. № 5. С. 522–525.
90. Jizba J., Dolejs L., Herout V., Sorm F. // Tetrahedron Lett. 1971. № 18. P. 1329–1332.
91. Singh S.B., Thakur R.S. // Tetrahedron. 1982. V. 38. P. 2189–2194.
92. Suksamrarn A., Somechai C., Charulpong P., Chitkul B. // Phytochemistry. 1995. V. 38. P. 473–476.
93. Fukuzawa A., Kumagai Y., Masamune T., Furusaki A., Katayama C., Matsumoto T. // Tetrahedron Lett. 1981. V. 22. P. 4085–4086.
94. Fukuzawa A., Miyamoto M., Kumagai Y., Masamune T. // Phytochemistry. 1986. V. 25. P. 1305–1307.
95. Galbraith M.N., Horn D.H.S., Middleton E.J. // Chem. Commun. 1969. P. 402–403.
96. Nishimoto N., Shiobara Y., Inoue S.S., Fujino M., Take moto T., Yeoh C.L., De Olivera F., Akisue G., Akisue M.K., Hashimoto G. // Phytochemistry. 1988. V. 27. P. 1665–1668.
97. Galbraith M.N., Horn D.H.S., Middleton E.J., Kaplanis J.N., Thomson M.J. // Experientia. 1973. V. 29. P. 782.
98. Jizba J., Herout V., Sorm F. // Tetrahedron Lett. 1967. № 51. P. 5139–5143.
99. Russel G.B., Horn D.H.S., Middleton E.J. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1971. P. 74.
100. Садыков З.Т., Рамазанов Н.Ш., Саатов З. // Химия природн. соед. 1997. № 6. С. 851.
101. Kizmer B., Wichtl M. // Arten. Arch. Pharm. (Weinheim) 1987. V. 320. P. 541–546.
102. Jizba J., Dolejs L., Herout V. // Phytochemistry. 1974. V. 13. P. 1915–1916.
103. Nakanishi K., Koreeda M., Sasaki S., Chang M.L., Hsu H.Y. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1966. V. 24. P. 915–917.
104. Nakanishi K., Koreeda M., Chang M.L., Hsu H.Y. // Tetrahedron Lett. 1968. № 9. P. 1105–1110.
105. Russel G.B., Fenemore P.G., Horn D.H.S., Middleton E.J. // Aust. J. Chem. 1972. V. 25. P. 1935–1941.
106. Takemoto T., Arihara S., Hikino T., Hikino H. // Chem. Pharm. Bull. 1968. V. 16. P. 762.
107. Takemoto T., Arihara S., Hikino H. // Tetrahedron Lett. 1968. № 39. P. 4199–4202.
108. Саатов З., Усманов Б.З., Абубакиров Н.К. // Химия природн. соед. 1979. № 6. С. 797–798.
109. Takemoto T., Hikino Y., Arai T., Kawahara M., Konno C., Arihara S., Hikino H. // Chem. Pharm. Bull. 1967. V. 15. P. 1816.
110. Sarker S.D., Dinan L.N., Girault J.P., Lafont R., Waterman P.G. // J. Natur. Prod. 1969. V. 59. P. 789–793.
111. Балтаев У.А. // Химия природн. соед. 1991. № 6. С. 806–808.
112. Baltaev U.A. // Phytochemistry. 1995. V. 38. P. 799–800.
113. Боровикова Е.Б., Шангареева Г.С., Балтаев У.А. // Химия природн. соед. 1999. № 2. С. 207–208.
114. Саатов З., Горовиц М.Б., Абдуллаев Н.Д., Усманов Б.З., Абубакиров Н.К. // Химия природн. соед. 1981. № 6. С. 738–744.
115. Саатов З., Горовиц М.Б., Абдуллаев Н.Д., Усманов Б.З., Абубакиров Н.К. // Химия природн. соед. 1982. № 6. С. 611–615.
116. Саатов З., Горовиц М.Б., Абдуллаев Н.Д., Усманов Б.З., Абубакиров Н.К. // Химия природн. соед. 1982. № 2. С. 211–214.
117. Саатов З., Абдуллаев Н.Д., Горовиц М.Б., Абубакиров Н.К. // Химия природн. соед. 1984. № 6. С. 741–744.
118. Саатов З., Усманов Б.З., Абубакиров Н.К. // Химия природн. соед. 1979. № 6. С. 793–797.
119. Джухарова М.Х., Саатов З., Абдуллаев Н.Д. // Химия природн. соед. 1995. № 2. С. 253.
120. Новосельская И.Л., Горовиц М.Б., Абубакиров Н.К. // Химия природн. соед. 1979. № 4. С. 429–430.
121. Imai S., Murata E., Fujioka S., Matsuoka T., Koreeda M., Nakanishi K. // J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. P. 7510–7512.
122. Imai S., Murata E., Fujioka S., Matsuoka T. // Chem. Commun. 1970. P. 352–353.
123. Nakano K., Nohara T., Tominatsu T., Nishikawa M. // Phytochemistry. 1982. V. 21. P. 2749–2751.
124. Балтаев У.А., Рашикес Я.В., Дармограй В.Н., Белов Ю.П., Абубакиров Н.К. // Химия природн. соед. 1985. № 1. С. 62–66.
125. Рамазанов Н.Ш., Максимов Е.С., Саатов З., Абдуллаев Н.Д. // Химия природн. соед. 1995. № 6. С. 714.
126. Рамазанов Н.Ш., Максимов Е.С., Саатов З., Абдуллаев Н.Д. // Химия природн. соед. 1996. № 1. С. 59.
127. Усманов Б.З., Горовиц М.Б., Абубакиров Н.К. // Химия природн. соед. 1975. № 4. С. 466–470.

128. Faux A., Galbraith M.N., Horn D.H.S., Midleton E.J., Thomson J.A. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1970. P. 243.
129. Heinrich G., Hoffmeister H. // *Experientia*. 1967. V. 23. P. 995.
130. Hocks P., Wiechert R. // *Tetrahedron Lett.* 1966. № 26. P. 2989–2993.
131. Саатов З., Абдуллаев Н.Д., Горовиц М.Б., Абубакиров Н.К. // *Химия природн. соед.* 1984. № 4. С. 467–470.
132. Nien S.L., Hsu H.Y., Ho M., Yo Y.C. // *Acta Chimica Sinica*. 1978. V. 36. P. 137–141.
133. Modde J.F., Lafont R., Hoffmann J. // *Int. J. Invert. Reprod. Devel.* 1984. V. 7. P. 161–183.
134. Балтаев У.А., Дармограй В.Н., Абубакиров Н.К. // *Химия природн. соед.* 1987. № 6. С. 850–852.
135. Garcia M., Girault J.P., Lafont R. // *Int. J. Invert. Reprod. Develop.* 1986. V. 9. P. 43–58.
136. Bathori M., Szendrei K., Herke I. // *Herba Hungarica*. 1986. V. 25. P. 105–117.
137. Саатов З., Горовиц М.Б., Мелибаев С., Абубакиров Н.К. // *Химия природн. соед.* 1986. № 1. С. 77–80.
138. Baltayev U.A. // *Phytochemistry*. 1998. V. 47. P. 1233–1235.
139. Russel G.B., Greenwood D.R., Lane G.A., Blunt J.W., Munro M.G.H. // *Phytochemistry*. 1981. V. 20. P. 2407–2410.
140. Song C., Xu R. // *Chin. Chem. Lett.* 1991. V. 2. P. 13–14.
141. Балтаев У.А., Абубакиров Н.К. // *Химия природн. соед.* 1987. № 5. С. 681–684.
142. Russel G.B., Fraser J.G. // *Aust. J. Chem.* 1973. V. 26. P. 1805–1807.
143. Балтаев У.А., Горовиц М.Б., Рашикес Я.В., Абубакиров Н.К. // *Химия природн. соед.* 1987. № 4. С. 463–465.
144. Yokota T., Arima M., Takahashi N. // *Tetrahedron Lett.* 1982. V. 23. P. 1275–1278.
145. Imai S., Hori M., Fujioka S., Murata E., Goto M., Nakanishi K. // *Tetrahedron Lett.* 1968. № 25. P. 3883–3886.
146. Camps F., Coll J., Cortel A. // *Chem. Lett.* 1982. P. 1313–1316.
147. Camps F., Coll J., Cortel A., Molins E., Miravittles C. // *J. Chem. Research (S)*. 1985. P. 14–15.
148. Pia Calcagno M., Camps F., Coll J., Mele E., Sanchez-Baeza F. // *Tetrahedron*. 1995. V. 51. P. 12119.
149. Vokasc K., Budensky M., Harmatha J. // Xth Ecdysone Workshop. 5–9 April, Liverpool, 1992.
150. Ghosal S. // 4th Indo-Soviet Symposium on the Chemistry and Pharmacology of Natural Products. Lucknow. 1976. Abstracts. P.142.
151. Prakash A., Ghosal S. // *J. Sci. Ind. Res.* 1979. V. 38. P. 632–647.
152. Miller R.W., Clardy J., Kozlowski J., Mikolajczak K.L., Plattner R.D., Powell R.G., Swith C.R., Weisleder D., Zhenng Q.T. // *Planta Medica*. 1985. V. 49. P. 40–42.
153. Takemoto T., Nomoto T., Hikino H. // *Tetrahedron Lett.* 1968. № 47. P. 4953–4956.
154. Koreeda M., Nakanishi K., Goto M. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1970. V. 92. P. 7512–7513.
155. Imai S., Fujioka S., Murata E., Otsuka K. // *Chem. Commun.* 1969. P. 82–83.
156. Nazmi Sabri N., Asaad A., Khafagy S. M. // *Planta Medica*. 1981. V. 42. P. 293–295.
157. Calcagno M. P., Camps F., Coll J., Mele E., Sanchez-Baeza F. // *Tetrahedron*. 1996. V. 52. P. 10137–10146.
158. Baltayev U.A., Dinan L., Girault J.P., Lafont R. // *Phytochemistry*. 1998. V. 46. P. 103–105.
159. Calcagno M.P., Camps F., Coll J., Mell E., Sanchez-Baeza F. // *Tetrahedron*. 1995. V. 51. P. 12119–12126.
160. Wessner M., Chapion B., Girault J.P., Kaouadji N., Saidi B., Lafont R. // *Phytochemistry*. 1992. V. 31. P. 3785–3788.
161. Hikino H., Nomoto K., Takemoto T. // *Chem. Pharm. Bull.* 1971. V. 19. P. 433–435.
162. Takemoto T., Nomoto K., Hikino Y., Hikino H. // *Tetrahedron Lett.* 1968. № 47. P. 4929–4932.
163. Girault J.-P., Lafont R., Varga E., Hajdu Z., Herke I., Szendrei K. // *Phytochemistry*. 1988. V. 27. P. 737–741.
164. Hikino H., Nomoto K., Ino R., Takemoto T. // *Chem. Pharm. Bull.* 1970. V. 18. P. 1078–1080.
165. Балтаев У.А., Абубакиров Н.К. // *Химия природн. соед.* 1987. № 5. С. 681–684.
166. Балтаев У.А. // *Химия природн. соед.* 1992. № 2. С. 231–233.
167. Hikino H., Nomoto K., Takemoto T. // *Tetrahedron Lett.* 1969. № 48. P. 1417–1420.
168. Hikino H., Hikino Y., Nomoto K., Takemoto T. // *Tetrahedron Lett.* 1968. № 47. P. 4895–4906.
169. Calcagno M.P., Camps F., Coll J., Mele E. // *Eur. J. Entomol.* 1995. V. 92. P. 287–294.
170. Усманов Б.З., Рашикес Я.В., Абубакиров Н.К. // *Химия природн. соед.* 1978. № 4. С. 466–470.
171. Takemoto T., Hikino Y., Hikino H. // *Tetrahedron Lett.* 1968. № 26. P. 3053–3056.
172. Girault J.P., Bathori M., Szendrei K., Lafont R. The Ecdysone Handbook. Amsterdam: Elsevier/North Holland, 1992. P. 355–356.
173. Takemoto T., Hikino Y., Jin H., Arai T., Hikino H. // *Chem. Pharm. Bull.* 1968. V. 16. P. 1636–1637.
174. Murakami T., Wada H., Tanaka N. // *Chem. Pharm. Bull.* 1980. V. 28. P. 3137–3139.
175. Bergamasco R., Horn D.H.S. Endocrinology of Insects. New York: Alan. R. Liss. Inc., 1983. P. 627.
176. Kaplanis J.N., Thompson M.J., Robbins W.E., Bryce B.M. // *Science*. 1967. V. 157. P. 1436.
177. McMorris T.C., Voeller B. // *Phytochemistry*. 1971. V. 10. P. 1436–1438.
178. Iyez R.T., Ayengar K.N.N., Rangaswami S. // *Indian J. Chem.* 1973. V. 11. P. 1136–1138.
179. Hikino H., Hikino Y. // *Prog. Chem. Org. Nat. Products*. 1970. V. 28. P. 256–312.
180. Hikino H., Mori K., Okuyana T. // *Steroids*. 1976. V. 28. P. 649–654.
181. Ревина Т.А., Гурьева И.И. // *Раст. ресурсы*. 1985. Т. 21. С. 75.
182. Takemoto T., Okuyama T., Arihara S. // *Chem. Pharm. Bull.* 1969. V. 17. P. 1973–1974.

183. Takemoto T., Hikino Y., Okuyama T., Arihara S., Hikino H. // Tetrahedron Lett. 1968. № 58. P. 6095–6098.
184. Pis J., Budesinsky M., Harmatha J. // Abstracts of Papers XIIth Conf. on Isoprenoids. Chechoslovakia, 1987.
185. Takemoto T., Ogawa S., Nishimoto H. // Япон. пат. 11667/РЖХим. 1972. 1Н296П1.
186. Takemoto T., Hikino Y., Arai T., Hikino H. // Tetrahedron Lett. 1968. № 16. P. 4061–4064.
187. Takemoto T., Hikino Y., Arai T., Hikino H. // Chem. Pharm. Bull. 1968. V. 16. P. 759–760.
188. Russel G.B. // Phytochemistry. 1972. V. 11. P. 1496.
189. Jizba J., Vasikova S., Herout V. // Coll. Czech. Chem. Commun. 1974. V. 39. P. 501–505.
190. Hikino H. // Lloydia. 1976. V. 39. P. 246–247.
191. Jizba J., Dolejs L., Herout V., Sorm F. // Tetrahedron Lett. 1971. № 18. P. 1329–1332.
192. Grzybek J. // Acta Pol. Pharm. 1983. V. 40. P. 259–263.
193. Imai S., Fujioka S., Nakanishi K., Koreeda M., Kurokawa T. // Steroids. 1967. V. 10. P. 557–565.
194. Galbraith M.N., Horn D.H.S., Porter G.N., Hackney R.J. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1968. P. 971–972.
195. Galbraith M.N., Horn D.H.S., Porter G.N., Hackney R.J. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1969. P. 402–403.
196. Sancher L., Wolfango E., Brown K.S.Jr. // Ann. Acad. Brasil. Ciens. 1970. V. 42. P. 7246.
197. Hoffmeister H., Heinrich G., Staal G.B., van der Burg W.J. // Naturwissenschaften. 1967. V. 54. P. 471.
198. Takemoto T., Hikino Y., Jin H., Hikino H. // Yakugaku Zasshi. 1968. V. 88. P. 359.
199. Ahmad V.U., Khaliq-uz-zaman S.M., Ali M.S., Perveen S., Ahmed W. // Fitoterapia. 1996. V. LXVII. P. 88.
200. Hardman R., Benjamin T.V. // Phytochemistry. 1976. V. 15. P. 1515–1516.
201. Новосельская И.Л., Горовиц М.Б., Абубакиров Н.К. // Химия природн. соед. 1981. № 3. С. 402–403.
202. Chen C., Zhou J., Zhand Y., Gao C. // Acta Bot. Yunanica. 1983. V. 5. P. 219. РЖХим. 1984. 4E65.
203. Yen P.H., Chiang H.C. // J. Chin. Chem. Soc. 1982. V. 29. P. 39. РЖХим. 1984. 15E54.
204. Takemoto T., Ogawa S., Nishimoto N., Hirayama H., Taniguchi S. // Yakugaku Zasshi. 1987. V. 87. P. 748.
205. Santos A.C., Chua M.T., Eufemio N., Abela C. // Experientia. 1970. V. 26. P. 1053–1054.
206. Chua M.T., Santos A.C., Abela C., Wagner V. // Philipp. J. Sci. 1982. V. 111. P. 1–15. РЖХим. 1989. 5E98.
207. Hou S., Wang G., Xia K. // Chim. Wu Hsuech. Pao. 1980. V. 22. P. 207–208.
208. Pandit S.S., Naik S.D., Jathar V.S., Kulkarni A.B. // Indian J. Chem. 1976. V. 14B. P. 907–908.
209. Banerji A., Chintalwar G.J., Joshi N.K., Chadha M.S. // Phytochemistry. 1971. V. 10. P. 2225–2226.
210. Knight J.C., Petit G.R. // Phytochemistry. 1969. V. 8. P. 477–482.
211. Балтаев У.А., Горовой П.Г., Абубакиров Н.К. // Химия природн. соед. 1986. № 6. С. 794.
212. Саатов З., Горовиц М.Б., Абдуллаев Н.Д., Усманов Б.З., Абубакиров Н.К. // Химия природн. соед. 1985. № 1. С. 60.
213. Абубакиров Н.К. // Химия природн. соед. 1981. № 6. С. 686.
214. Ревина Т.А., Ревушкина А.С., Ракитин А.В. // Растворы. 1988. Т. 24. С. 565.
215. Ikan R., Ravid U., Trosset D., Schulman E. // Experientia. 1971. V. 27. P. 504–505.
216. Takemoto T., Ogawa S., Nishimoto N. // Yakugaku Zasshi. 1968. V. 88. P. 1293–1297.
217. Takemoto T., Ogawa S., Nishimoto N., Taniguchi S. // Yakugaku Zasshi. 1967. V. 87. P. 1478–1479.
218. Takemoto T., Ogawa S., Nishimoto N. // Yakugaku Zasshi. 1967. V. 87. P. 1521–1523.
219. Hardman R., Mahar S.M.A. // Planta Medica. 1978. № 33. P. 278–279.
220. Takemoto T., Ogawa S., Nishimoto N. // Z. Naturforsch. B. 1967. V. 22. P. 681–682.
221. Bathory M., Toth I., Sendrei K., Reisch J. // Phytochemistry. 1982. V. 21. P. 236–238.
222. Rimpler H., Schultz G. // Tetrahedron Lett. 1967. № 22. P. 2033–2035.
223. Rimpler H. // Pharmaz. Ztg. 1969. V. 48. P. 1799.
224. Rimpler H. // Phytochemistry. 1972. V. 11. P. 2653.
225. Werawattanamet K., Podimand V., Suksamrarn A. // J. Nat. Prod. 1986. V. 49. P. 365.
226. Kubo I., Natsumoto N., Hanke J.A., Ayafor J.F. // J. Chromatography. 1985. V. 321. P. 246–248.
227. Suksamrarn A., Sommechai C. // Phytochemistry. 1993. V. 32. P. 303–306.
228. Ikan R., Rawid U. // Phytochemistry. 1971. V. 10. P. 1659–1661.
229. Усманов Б.З., Горовиц М.Б., Абубакиров Н.К. // Химия природн. соед. 1974. № 2. С. 256.
230. Ikan R., Rawid U. // Planta Medica. 1971. V. 20. P. 33–34.
231. Sabri N.N., Asaad A., Khafagy S.M. // Planta Medica. 1981. V. 42. P. 293–295.
232. Kubo I., Klocke J., Asano S. // Agr. Biol. Chem. 1981. V. 45. P. 1925–1927.
233. Kubo I., Klocke J., Ganjian I. // J. Chromatography. 1983. V. 257. P. 157–161.
234. Pia Calcagno M., Camps F., Coll J., Mele E., Messeguer J., Tomas J. // An. Quim. 1994. V. 90. P. 483.
235. Зацны И.Л., Горовиц М.Б., Абубакиров Н.К. // Химия природн. соед. 1973. № 2. С. 175–178.
236. Холодова Ю.Д., Балтаев У.А., Воловенко В.О., Горовиц М.Б., Абубакиров Н.К. // Химия природн. соед. 1979. № 2. С. 171.
237. Bathory M., Szendrei K. // Herba Hung. 1982. V. 21. P. 157–164.
238. Новосельская И.Л., Горовиц М.Б., Абубакиров Н.К. // Химия природн. соед. 1981. № 6. С. 668–669.
239. Балтаев У.А., Горовиц М.Б., Хамидходжаев С.А., Абубакиров Н.К. // Химия природн. соед. 1974. № 4. С. 406.
240. Маматханов А.У., Шамсутдинов М.-Р.И., Шакиров Т.Т. // Химия природн. соед. 1979. № 6. С. 667.

241. Абубакиров Н.К. // Химия и жизнь. 1975. № 11. С. 57–62.
242. Краснов Е.А., Саратиков А.С., Якунина Г.Д. // Химия природн. соед. 1976. № 5. С. 550.
243. Балтаев У.А., Горовиц М.Б., Абубакиров Н.К. // Химия природн. соед. 1987. № 6. С. 681–684.
244. Heftmann E., Sauer H.H., Bennett R.D. // Naturwissenschaften. 1968. V. 55. P. 37.
245. Sauer H.H., Bennett R.D., Heftmann E. // Phytochemistry. 1968. V. 7. P. 2027.
246. Joly R.A., Svahn C.M., Bennett R.D., Heftmann E. // Phytochemistry. 1969. V. 8. P. 1917.
247. Hikino H., Kohama T., Takemoto T. // Chem. Pharm. Bull. 1969. V. 17. P. 415.
248. Hikino H., Kohama T., Takemoto T. // Phytochemistry. 1970. V. 9. P. 367.
249. De Souza J.N., Ghisalberti E.L., Rees H.H., Godwin T.W. // Phytochemistry. 1970. V. 9. P. 1247.
250. Гудвин Т., Мерсер Э. Введение в биохимию растений. М.: Мир, 1986. Т. 2. С. 91.
251. Ахрем А.А., Ковганко Н.В. Экдистероиды. Химия и биологическая активность. Минск: Наука и техника, 1989. С. 148.
252. Ахрем А.А., Ковганко Н.В. Экдистероиды. Химия и биологическая активность, Минск: Наука и техника, 1989. С. 132.
253. Goad L.J. // Lipids. 1974. V. 98. P. 582–590.
254. Гудвин Т., Мерсер Э. Введение в биохимию растений. М.: Мир, 1986. Т. 2. С. 77.
255. Барбье М. Введение в химическую экологию. М.: Мир, 1978. С. 108.
256. Гудвин Т., Мерсер Э. Введение в биохимию растений. М.: Мир, 1986. Т. 2. С. 86.
257. Slama K. // Entomol. Exp. Appl. 1969. V. 12. P. 721–728.
258. Slama K. // Herbivores: Their Interaction With Secondary Plant Metabolites / Eds G.A. Rosenthal, D.H. Jansen. N.Y.: Acad. Press, 1979. P. 683–700.
259. Странски К., Немец В., Слама К. // Физиология растений. 1998. Т. 45. С. 390–396.
260. Дайнен Л. // Физиология растений. 1998. Т. 45. С. 347–359.
261. Adler J.H., Grebenok R.J. // Lipids. 1995. V. 30. P. 257–262.
262. Grebenok R.J., Venkatachari S., Adler J.H. // Phytochemistry. 1994. V. 36. P. 1399–1408.
263. Флора СССР. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1936. Т. 6. С. 41.
264. Флора СССР. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1963. Т. 28. С. 308.

Phytoecdysteroids: Structure, Sources, and Biosynthesis in Plants

U. A. Baltaev

Institute of Petroleum Chemistry and Catalysis, Academy of Sciences of Bashkortostan,
pr. Oktyabrya 141, Ufa, 450075 Russia

Data on the content of ecdysteroids in plant sources are given and the ecdysteroid biosynthesis and role in plants are discussed.

[#] To whom correspondence should be addressed; phone/fax +7 (3472) 31-2750; e-mail: ink@anrb.ru.

For the full text of English translation of this article, see *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 2000, vol. 26, no. 12. It is also available (free) in PDF format through the Web Site <http://www.maik.rssi.ru/>.