



УДК 547.597 : 543.422.25

ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ВОПРОСОВ СТЕРЕОХИМИИ АГЛИКОНОВ ГЛИКОЗИДОВ ГОЛОТУРИЙ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ^{13}C -ЯМР

*Калиновский А. И., Шарынов В. Ф., Афиятуллоев Ш. Ш.,
Кузнецова Т. А., Стоник В. А., Еляков Г. Б.*

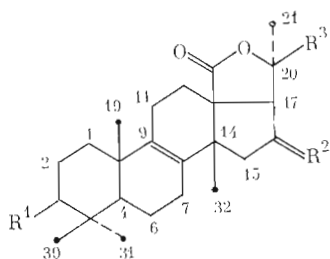
*Тихоокеанский институт биоорганической химии ДВНЦ
Академии наук СССР, Владивосток*

Изучены спектры ^{13}C -ЯМР ряда голостеновых производных, включающего три-терпеноиды с 8(9)-, 7(8)-, 9(11)- и 7(8)-, 9(11)-двойными связями. Выявлены спектральные характеристики, позволяющие судить о конфигурации С-9 в случае 7(8)-гоlostенов и С-12 в случае 12-окси-9(11)-гоlostенов. На основании полученных данных определена 9β -Н-конфигурация у агликонов гликозидов голотурий *Astichopus multifidus* и *Cucumaria fraudatrix*.

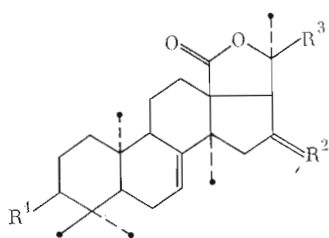
Ранее мы обсуждали спектры ^{13}C -ЯМР агликонов гликозидов с 9(11)-двойными связями и сообщали о выделении нативных агликонов с 7(8)- и 12-окси-9(11)-двойными связями [1-3]. Трансформации этих агликонов, происходящие при кислотном гидролизе, специфичны, и получающиеся продукты позволяют судить о структуре исходных агликонов.

Тем не менее изучение структур продуктов гидролиза дает ответ не на все вопросы, касающиеся структуры нативных агликонов. Так, в общем случае нет достаточной ясности в том, является ли наличие 9β -Н-конфигурации в нативном агликоне необходимым условием 7(8) \rightarrow 8(9)-перемещения двойной связи при гидролизе [4, 5]. Известно, что в этих же условиях образование 7(8), 9(11)-гоlostадиенов из 12-окси-9(11)-гоlostенов происходит в случае обоих С-12-эпимеров [6, 7].

Таким образом, существует необходимость выяснения этих конфигураций непосредственно в гликозидах. С целью выявления соответствующих спектральных характеристик нами были изучены спектры ^{13}C -ЯМР голостеновых производных (I) — (XVIII) (табл. 1, 2).

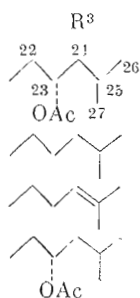


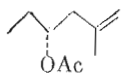
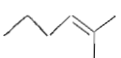
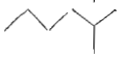
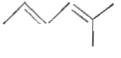
(I) — (III)

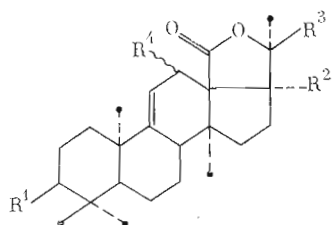


(IV) — (VIII)

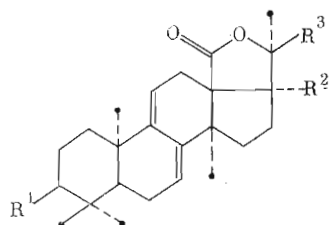
| | R ¹ | R ² |
|-------|----------------|------------------|
| (I) | ОН | H ₂ |
| (II) | ОАс | II, β -ОАс |
| (III) | ОАс | II, β -ОАс |
| (IV) | ОН | II, H |



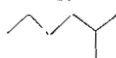
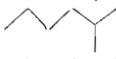



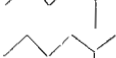

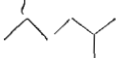
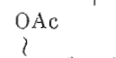
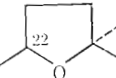
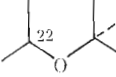
| | | | |
|--------|-----|-----------------|---|
| (V) | OH | H, H |  |
| (VI) | OAc | H, β -OAc |  |
| (VII) | OAc | H, β -OAc |  |
| (VIII) | OAc | H, β -OAc |  |



(IX)-(XII)



(XIII)-(XVIII)

| | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ |
|---------|----------------|----------------|---|-----------------|
| (IX) | OH | H |  | H, H |
| (X) | OH | H |  | H, α -OH |
| (XI) | OH | H |  | H, β -OH |
| (XII) | OH | OH |  | H, α -OH |
| (XIII) | OH | H |  | |
| (XIV) | OH | OH |  | |
| (XV) | OAc | OH |  | |
| (XVI) | OH | OH |  | |
| (XVII) | OAc | OH |  | |
| (XVIII) | OH | OH | (S)  | |
| (XIX) | OH | H | (S)  | |

Отнесение сигналов. Сигналы C-1—C-7, C-30, C-31, C-19, C-10, C-11 в спектре соединения (I) относили, пользуясь литературными данными для ланост-8(9)-ен-3 β -ола [8]. Сигналы атомов углерода кольца D и боковой цепи относили на основании данных работы [1]. Положения сигналов атомов углерода метильных групп C-21, C-30, C-32 уточняли селективной развязкой от протонов. При переносе двойной связи из положения 9(11) в положение 8(9) в случае ланостенов величина химического сдвига C-12 уменьшается на 6,2 м.д., а C-7 на 1,6 м.д. [8]. Допуская, что в спектрах ¹³C-ЯМР голостенов имеют место аналогичные закономерности, можно ожидать, что химические сдвиги для C-12 и C-7 будут иметь значения 27,0 и 26,2 м.д. (27,7 и 26,9 м.д., табл. 1). Сигналы в спектрах соединений (II) и (III) относили, используя спектры ¹³C-ЯМР, полученные в условиях неполной и селективной развязки от протонов и сопоставляя спектры этих

Химические сдвиги атомов углерода в соединениях (I)–(VIII)
Растворитель – CDCl_3 , $\delta_{\text{TMS}}=0$

| Атом | (I) | (II) | (III) | (IV) | (V) | (VI) | (VII) | (VIII) |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| C-1 | 35,8 | 35,4 | 35,4 | 35,9 | 35,9 | 35,5 | 35,5 | 35,5 |
| C-2 | 27,9 | 24,1 | 24,1 | 27,7 | 27,7 | 24,2 | 24,2 | 24,2 |
| C-3 | 78,9 | 80,9 | 81,0 | 79,5 | 79,4 | 81,2 | 81,2 | 81,2 |
| C-4 | 38,9 | 37,8 | 37,8 | 38,8 | 38,8 | 37,7 | 37,7 | 37,6 |
| C-5 | 50,6 | 50,6 | 50,6 | 47,5 | 47,5 | 47,7 | 47,6 | 47,5 |
| C-6 | 18,8 | 18,1 | 18,0 | 23,1* | 23,1* | 23,0* | 23,0* | 22,9* |
| C-7 | 26,9 | 27,0 | 26,8 | 120,1 | 120,0 | 120,3 | 120,3 | 120,3 |
| C-8 | 130,5 | 130,2 | 130,2 | 145,6 | 145,6 | 144,8 | 144,8 | 144,7 |
| C-9 | 135,4 | 135,4 | 135,4 | 47,0 | 47,0 | 46,7 | 46,7 | 46,8 |
| C-10 | 37,1 | 37,1 | 37,1 | 35,6 | 35,6 | 35,5 | 35,5 | 35,5 |
| C-11 | 21,1 | 21,0 | 20,9 | 22,7* | 22,7* | 22,4* | 22,5* | 22,4* |
| C-12 | 27,7 | 28,6 | 28,7 | 30,5 | 30,5 | 31,1 | 31,6 | 31,1 |
| C-13 | 58,7 | 59,6 | 59,6 | 58,5 | 58,5 | 59,1 | 59,1 | 58,8 |
| C-14 | 48,7 | 44,6 | 44,6 | 51,1 | 51,1 | 47,3 | 47,2 | 47,5 |
| C-15 | 32,9 | 41,0 | 41,0 | 34,0 | 34,0 | 43,3 | 43,3 | 42,8 |
| C-16 | 24,4 | 75,2 | 75,0 | 24,8 | 24,7 | 74,7 | 74,9 | 72,7 |
| C-17 | 51,3 | 52,3 | 52,1 | 53,8 | 53,8 | 54,9 | 54,9 | 56,2 |
| C-18 | 177,5 | 176,9 | 176,9 | 179,9 | 179,9 | 179,2 | 179,4 | 179,1 |
| C-19 | 18,3 | 18,7 | 18,7 | 23,6 | 23,6 | 23,5 | 23,6 | 23,5 |
| C-20 | 82,5 | 84,7 | 84,5 | 83,2 | 83,2 | 84,8 | 85,1 | 83,1 |
| C-21 | 27,5 | 28,6 | 28,7 | 27,0 | 27,1 | 28,2 | 28,2 | 30,2* |
| C-22 | 44,2 | 38,9 | 38,4 | 43,9 | 42,9 | 38,3 | 38,9 | 132,8 |
| C-23 | 67,9 | 22,5 | 23,5 | 68,4 | 67,9 | 23,5 | 22,7* | 122,4 |
| C-24 | 45,5 | 39,6 | 123,7 | 45,4 | 44,7 | 123,4 | 39,6 | 124,6 |
| C-25 | 24,4 | 28,1 | 132,2 | 24,4 | 140,9 | 132,2 | 28,1 | 135,1 |
| C-26 | 22,2 | 22,6 | 25,6 | 23,1 | 114,4 | 25,5 | 22,7* | 25,9* |
| C-27 | 23,2 | 22,6 | 17,8 | 22,2 | 22,3 | 17,7 | 22,5* | 18,4 |
| C-30 | 15,5 | 16,6 | 16,6 | 16,3 | 16,3 | 17,4 | 17,5 | 17,4 |
| C-31 | 27,8 | 28,1 | 28,0 | 28,9 | 28,8 | 28,8 | 28,8 | 28,7 |
| C-32 | 25,4 | 27,0 | 26,8 | 30,9 | 30,9 | 32,3 | 32,4 | 32,3 |
| OAc | 170,6 | 170,9 | 170,8 | 170,6 | 170,5 | 170,9 | 170,9 | 170,9 |
| | 21,3 | 170,2 | 170,1 | 21,3 | 21,4 | 169,9 | 170,1 | 21,3 |
| | | 21,4 | 21,4 | | | 21,2 | 21,3 | |
| | | 21,2 | 21,3 | | | | | |

* Отнесение сигналов неоднозначное.

соединений между собой и со спектром соединения (I). Сигналы, расположенные при 130,5 и 135,4 м.д. в спектре (I), приписали C-8 и C-9 соответственно, исходя из того что сигнал при 130,5 м.д. сдвинут в сильное поле в спектрах соединений с ацетатной группой при C-16 (соединения II, III), как это наблюдается для C-8 в спектрах агликонов с 7(8)-двойной связью (табл. 1).

Сигналы атомов углерода колец A, D и боковой цепи агликона (IV) относили, пользуясь данными спектра соединения (I) и величиной сдвигов при ацетилировании ОН-группы при C-3. Сигналы C-9, C-21, C-19, C-32 идентифицировали, используя селективную развязку от протонов. Метилепоные сигналы при 30,5; 32,1 и 23,7 м.д. должны быть отнесены к C-12, C-11 и C-6. При переходе от эргоста-7,9(11),22-триен-3 β -ола к эргоста-7,22-диен-3 β -олу сигнал C-6 сдвигается на величину $\sim 0,2$ м.д. [9]. Следовательно, учитывая, что в спектре лапост-7,9(11)-диен-3 β -ола сигнал C-6 расположен при 23,0 м.д. [10], химический сдвиг C-6 в случае соединения (IV) тоже должен быть около 23 м.д. (23,1; 22,7 м.д., табл. 1). Значение химического сдвига для сигнала C-12 можно оценить из спектра диацетата голост-9(11)-ен-3 β ,23(S)-диола [1], где он равен 33,2 м.д. Учитывая вклад двойной связи $\sim +2$ м.д., получаем для δ C-12 значение ~ 31 м.д. в спектре соединения (IV) (30,5 м.д.). Сигналы в спектрах соединений (V)–(VIII) относили с использованием описанных выше методов.

Отнесение сигналов в спектре производного (IX) (табл. 2) осуществляли по данным работы [1]. Сигналы метильных групп в спектрах ^{13}C -

Химические сдвиги атомов углерода в соединениях (IX)–(XVIII)
Растворитель – C₅D₅N, $\delta_{TMC}=0$

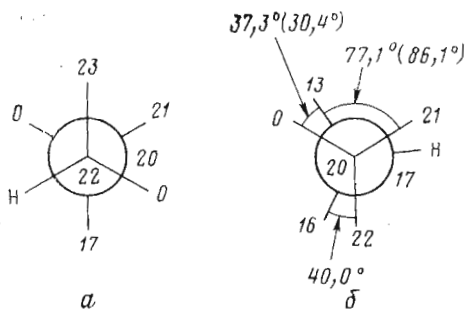
| Атом | (IX) | (X) | (XI) | (XII) | (XIII) | (XIV) | (XV) | (XVI) | (XVII) | (XVIII) |
|------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|
| C-1 | 36,2 | 36,7 | 36,6 | 36,6 | 36,5 | 36,6 | 35,9 | 36,6 | 35,8 | 36,6 |
| C-2 | 28,6 | 28,5 | 28,4 | 28,5 | 28,6 | 28,7 | 24,6 | 28,6 | 24,5 | 28,6 |
| C-3 | 78,2 | 78,0 | 78,0 | 77,9 | 78,0 | 78,2 | 80,7 | 78,2 | 80,6 | 78,1 |
| C-4 | 40,0 * | 40,0 * | 39,8 * | 40,0 * | 39,3 | 39,4 | 37,9 | 39,4 | 37,8 | 39,4 |
| C-5 | 53,0 | 52,8 | 53,0 | 52,6 | 49,8 | 50,2 | 49,9 | 50,1 | 49,8 | 50,1 |
| C-6 | 21,7 | 21,6 | 21,6 | 21,4 | 23,5 | 25,5 | 23,1 | 23,5 | 22,9 | 23,5 |
| C-7 | 28,6 | 28,8 | 28,1 | 28,5 | 120,9 | 120,0 | 119,4 | 119,9 | 119,6 | 119,9 |
| C-8 | 40,2 | 40,2 | 39,9 | 40,9 | 140,6 | 142,2 | 142,3 | 142,3 | 142,0 | 142,1 |
| C-9 | 151,1 | 153,3 | 151,5 | 154,3 | 148,1 | 147,9 | 147,3 | 147,9 | 147,3 | 147,9 |
| C-10 | 39,5 * | 39,8 * | 40,5 * | 39,6 * | 38,0 | 38,1 | 37,9 | 38,1 | 37,8 | 38,1 |
| C-11 | 111,4 | 116,1 | 119,2 | 115,4 | 112,4 | 112,7 | 113,1 | 112,7 | 112,7 | 112,6 |
| C-12 | 33,5 | 68,2 | 71,7 | 71,4 | 33,4 | 29,1 | 29,1 | 29,1 | 28,8 | 29,0 |
| C-13 | 58,4 | 64,1 | 65,8 | 58,5 | 57,5 | 57,8 | 57,8 | 58,2 | 57,8 | 57,8 |
| C-14 | 47,4 | 46,6 | 49,6 | 46,3 | 48,9 | 49,1 | 49,0 | 48,8 | 48,5 | 48,7 |
| C-15 | 36,9 | 37,2 | 36,6 | 36,6 * | 33,4 | 35,9 * | 35,9 * | 36,1 * | 36,0 * | 35,9 * |
| C-16 | 24,5 | 24,2 | 25,8 | 35,8 * | 24,3 | 24,1 * | 34,0 * | 34,2 * | 34,0 * | 34,2 * |
| C-17 | 51,7 | 46,9 | 51,5 | 89,2 | 51,0 | 86,4 * | 86,3 * | 86,4 | 85,7 * | 85,8 * |
| C-18 | 177,8 | 177,0 | 175,8 | 174,6 | 176,8 | 175,8 | 175,8 | 175,8 | 174,9 | 175,4 |
| C-19 | 22,3 | 22,6 | 21,8 * | 22,6 | 23,0 | 23,2 | 23,1 | 23,1 | 22,9 | 23,1 |
| C-20 | 84,2 | 84,7 | 84,3 | 87,0 | 83,7 | 86,2 * | 86,1 * | 86,4 | 86,2 | 85,5 * |
| C-21 | 27,0 | 26,4 | 26,4 | 22,9 | 26,6 | 23,2 | 23,1 | 18,5 | 20,1 | 18,1 |
| C-22 | 39,8 * | 39,4 | 39,6 * | 38,9 | 39,3 | 39,1 | 39,1 | 75,3 | 76,2 | 81,0 |
| C-23 | 22,3 | 22,2 | 22,6 * | 22,2 | 22,1 | 22,4 | 22,4 | 30,9 | 28,8 | 27,9 |
| C-24 | 39,5 * | 39,4 | 39,6 * | 39,6 | 39,3 | 39,8 | 39,8 | 36,1 | 35,4 | 38,5 |
| C-25 | 28,0 | 27,9 | 28,1 | 27,9 | 27,9 | 28,0 | 28,0 | 28,4 | 28,1 | 81,4 |
| C-26 | 22,7 | 22,6 | 22,7 | 22,6 | 22,6 | 22,7 | 22,7 | 22,9 | 22,7 | 28,6 |
| C-27 | 22,7 | 22,6 | 22,7 | 22,6 | 22,6 | 22,7 | 22,7 | 22,6 | 22,4 | 27,5 |
| C-30 | 16,6 | 16,5 | 16,5 | 16,4 | 16,6 | 16,7 | 17,2 | 16,6 | 17,1 | 16,6 |
| C-31 | 29,0 | 29,0 | 28,8 | 28,8 | 28,7 | 28,9 | 28,2 | 28,8 | 28,1 | 28,8 |
| C-32 | 20,1 | 22,0 | 21,6 | 20,0 | 26,3 | 25,3 | 25,3 | 25,5 | 25,1 | 25,3 |
| OAc | | | | | | | 170,5 | | 170,3 | |
| | | | | | | | 21,1 | | 170,0 | |
| | | | | | | | | | 21,1 | |

* Отнесение сигналов неоднозначное.

ЯМР соединений (X)–(XII), (XIV), (XVI), (XVIII) относили, используя селективную развязку от протонов. Положение сигналов атомов углерода колец *A*, *B* в спектрах диеновых производных определяли в соответствии с литературными данными по спектру ланост-7,9(11)-диен-3 β -ола [40].

При отнесении сигналов атомов углерода боковой цепи соединения (XVI) учитывали данные по спектрам ¹³C-ЯМР 22-оксистероидных производных [11]. β -Эффекты гидроксильных групп на вторичные углероды в пятичленных циклах составляют 9–10 м.д. для циклопентановых производных [12], 10–13,5 м.д. для кольца *D* в стероидах [13]. Таким образом, химический сдвиг C-16 в спектрах соединений (XII), (XIV)–(XVIII) должен быть между 33,0 и 37,7 м.д. Для углеродов 2,2-диметилтетрагидрофурана химические сдвиги равны для C-3 38,4 и для C-4 26,2 м.д. [14]. Из сравнения спектров соединений (XIV), (XVI), (XVIII) находим, что химический сдвиг C-24 в спектре (XVIII) составляет 38,5 м.д., а для C-15 равен одному из двух значений: 34,2 или 35,9 м.д. Для C-23 получаем значение 27,9 м.д.

В работе [15] опубликован спектр ¹³C-ЯМР соединения (XIII), снятый в CDCl₃. Разница в химических сдвигах углеродов в спектрах, снятых в CDCl₃ и C₅D₅N, для изучаемого ряда соединений, по нашим данным, не превышает 1 м.д. В связи с этим следует отметить, что ряд сигналов в работе [15] отнесен, по нашему мнению, ошибочно. К ним относятся сигналы C-1 (39,2 м.д.), C-2 (23,0 м.д.), C-4 (37,5 м.д.), C-10 (38,7 м.д.), C-21 (23,0 м.д.), C-22 (35,9 м.д.), C-23 (26,6 м.д.), C-31 (26,1 м.д.), C-32 (22,3 м.д.). В экспериментах с неполной развязкой от протонов нами была



Фрагменты структуры соединений (XVIII) (а) и (IV) или (XIX) (б). Значения торсионных углов для соединения (IV) и (XIX) (даны в скобках) приведены по данным работ [16, 17]

определена мультиплетность всех сигналов в спектре ^{13}C -ЯМР для этого соединения. Сигналы четвертичных углеродов С-4 и С-10 легко различаются по влиянию ацетилирования 3-ОН-группы на химический сдвиг С-4 производного (XV). Отнесение С-31 сделано нами для близких по структуре соединений (XIV) и (XVI) с использованием селективной развязки от протонов. На рисунке показан фрагмент структуры и приведены значения торсионных углов для соединений (IV) и (XIX) по данным работ [16, 17]. Из этих данных видно, что введение ОН-группы в положение С-17 должно приводить к сдвигу в сильное поле за счет γ -эффекта главным образом сигнала С-21, т.е. в спектре соединения (XIII) химический сдвиг С-21 должен на несколько м.д. превышать соответствующее значение для С-21 в спектре (XIV), где он равен 23,2 м.д. Из двух сигналов метильных групп с химическими сдвигами 26,6 и 26,3 м.д. первый имеет большее остаточное расщепление при неполной развязке от протонов. Поэтому в соответствии с ПМР-спектром соединения (XIII) [15] его отнесли к С-21. Ошибочность отнесения сигналов С-1, С-2, С-22, С-23 в работе [15] следует также из литературных данных по спектрам ланост-7,9(11)-диен-3 β -ола [10] и голост-9(11)-ен-3 β -олов [1].

Определение конфигурации агликонов. В спектре ^{13}C -ЯМР диацетата голост-9(11)-ен-3 β ,22(S)-диола химические сдвиги С-19 и С-32 найдены равными 21,8 и 19,9 м.д. соответственно [1]. Как видно из табл. 1, при переносе двойной связи из положения 9(11) в положение 8(9) и далее в 7(8) происходит сдвиг сигнала С-19 сначала в сильное (-3,5 м.д.), затем в слабое (+5,3 м.д.) поле. Таким образом, при переходе от диацетата голост-9(11)-ен-3 β ,22(S)-диола к соединению (IV) общий сдвиг С-19 составляет +1,8 м.д. Это явление не согласуется с тем, что мы наблюдаем в случае 7(8)-ненасыщенных изоимаровых производных (табл. 3). Как видно из табл. 3, при перемещении двойной связи из положения 9(11) в положение 7(8) сигнал С-19 сдвигается в сильное поле на величину около 6 м.д. Недавно аналогичные закономерности были отмечены для некоторых ненасыщенных стероидов [21], где их объясняли появлением одних и исчезновением других γ -взаимодействий. Наши данные также можно объяснить с этой точки зрения, если считать, что агликон (IV) имеет 9 β -Н-конфигурацию. Как следует из рассмотрения моделей, кольцо С в этом случае принимает форму валины и не появляется дополнительного γ -взаимодействия для С-19 со стороны Н-11. Поскольку 9 β -Н-конфигурация у агликона (IV) была подтверждена рентгеноструктурным анализом [17], то можно считать, что значение химического сдвига С-19 около 23 м.д. в рассматриваемом ряду соединений характерно для 9 β -Н-конфигурации. В случае 9 α -Н-конфигурации мы имели бы значение химического сдвига для С-19 около 16 м.д. Мы применили эти выводы к определению конфигурации С-9 в тех агликонах, для которых рентгеноструктурный анализ не был сделан. Так, соединения (VII) и (VIII) являются ацетатами по С-3 нативных агликонов голотурии *Cucumaria fraudatrix*. Из табл. 1 видно, что эти агликоны имеют 9 β -Н-конфигурацию. То же можно сказать о нативном агликоне голотурии *Astichopus multifidus* (V).

Спектры эписомов (XI), (XII) кроме химических сдвигов С-9, С-11, С-12 различаются величиной влияния γ -эффекта ОН при С-12 на химический сдвиг С-17 по отношению к соединению (X). Величина этого эффек-

Химические сдвиги углеродной метильной группы
при С-10 в спектрах ^{13}C -ЯМР некоторых терпеноидных
соединений
 $\delta_{\text{TMS}}=0$

| Соединения | δ , м. д. |
|---|------------------|
| Ланост-9(11)-ен-3 β -ол | 21,5 [8] |
| Ланост-8(9)-ен-3 β -ол | 18,3 |
| Ланостан-3 β -ол | 13,9 |
| Подокарп-9(11)-ен | 21,1 [48] |
| Подокарп-8(9)-ен | 19,3 |
| Подокарпан | 14,3 |
| $\Delta^{8(9)}$ -Изопимаровая кислота | 19,7 [19] |
| Изопимаровая кислота ($\Delta^{7,8}$) | 15,3 |
| Изопимарен-15,16-диол | 14,9 [20] |

та, как и следовало ожидать, больше для α -ОП-эпимера ($-4,8$ м.д.), чем для β -эпимера ($-0,2$ м.д.).

В случае агликона (XVIII) по спектрам ^{13}C -ЯМР может быть определен преобладающий вращательный изомер по связи С-20—С-22. Согласно работе [14], присоединение метильной группы к атому С-5 2,2-диметилтетрагидрофурана должно вызвать β -эффект на С-4 около $+8$ м.д., т. е. значение химического сдвига С-23 должно было бы быть около 34 м.д. (27,9 м.д. в спектре (XVIII)). Значения 23,2 и 22,4 м.д. для химических сдвигов сигналов С-21 и С-23 в спектре агликона (XIV) отражают наличие γ -взаимодействия между ними. Это следует из расчетных данных для химического сдвига С-23 в спектрах $\Delta^{9(11)}$ -голостеновых производных [1] и данных рентгеноструктурного анализа для 3 β ,25-диокси- $\Delta^{9(11)}$ -голостена [22], где показано *gosh*-расположение С-21 и С-23. Поэтому смещение сигнала С-21 в спектре соединения (XVIII) на $-5,1$ м.д. по сравнению с его положением в спектре (XIV) говорит о *gosh*-расположении углерода С-23 и эфирного кислорода боковой цепи относительно С-21 (рисунок).

Экспериментальная часть

Спектры ^1H - и ^{13}C -ЯМР снимали на приборе НХ-90Е Bruker. Соединения (I), (IV), (V) были выделены при кислотном гидролизе гликозидов голотурий: *Astichopus multifidus* (I, V) и *Stichopus chloronotus* (IV) [2], (III), (IV), (VIII) — голотурии *Cucumaria fraudatrix* [2, 23], (IX), (XI), (XIII) — голотурии *Bochadshia argus* [24], (XII), (XIV), (XVI) — голотурии *Holothuria edulis* [3, 25], (XVIII) — при гидролизе гликозидов голотурии *Holothuria floridana* [26]. Остальные соединения были получены из выделенных путем химических превращений и описаны в цитируемой литературе. В экспериментах по селективной развязке от протонов руководствовались следующими полученными нами значениями химических сдвигов метильных групп в спектрах ПМР.

(I): 1,43 (21- CH_3), 1,01 (19,31, 32- CH_3), 0,92 (26,27- CH_3), 0,83 (30- CH_3); (II): 1,46 (21- CH_3), 1,10; 1,06 (19,32- CH_3), 0,89 (30,31- CH_3), 0,87 (26,27- CH_3), 2,49 (17- H); (III): 1,50 (21- CH_3), 1,06; 1,11 (19,32- CH_3), 0,91 (30,31- CH_3), 1,69; 1,59 (26,27- CH_3); (IV): 1,42 (21- CH_3), 1,13 (32- CH_3), 1,03 (19,31- CH_3), 0,91 (26,27- CH_3), 0,88 (30- CH_3), 3,16 (9- H); (V): 1,42 (21- CH_3), 1,13 (32- CH_3), 1,03 (19,31- CH_3), 0,88 (30- CH_3), 1,76 (27- CH_3); (VIII): 1,51 (21- CH_3), 1,87 (26- CH_3), 1,76 (27- CH_3), 1,14 (32- CH_3), 1,07 (19- CH_3), 0,96; 0,90 (30,31- CH_3), 3,25 (9- H); (X): 1,59 (21- CH_3), 1,41 (19- CH_3), 1,29 (32- CH_3), 1,24 (31- CH_3), 1,09 (30- CH_3), 0,88 (26,27- CH_3); (XI): 1,92 (21- CH_3), 1,37 (19- CH_3), 1,00 (32- CH_3), 1,24 (31- CH_3), 1,07 (30- CH_3), 0,87 (26,27- CH_3); (XII): 1,75 (21- CH_3), 1,39 (19- CH_3), 1,66 (32- CH_3), 1,24 (31- CH_3), 1,09 (30- CH_3), 0,86 (26,27- CH_3); (XIV): 1,66 (21- CH_3), 1,44 (19- CH_3), 1,51 (32- CH_3), 1,24 (31- CH_3), 1,16 (30- CH_3), 0,81 (26,27- CH_3); (XVI): 1,71 (21- CH_3), 1,41 (19- CH_3), 1,54 (32- CH_3), 1,23 (31-

CH₃), 1,13 (30-CH₃); (XVII): 1,73 (21-CH₃), 1,32 (19-CH₃), 1,43 (32-CH₃), 0,91 (31-CH₃), 1,01 (30-CH₃), 0,81 (26,27-CH₃); (XVIII): 1,58; 1,50; 1,42 (21,32,19-CH₃), 1,22 (31-CH₃), 1,15 (30-CH₃), 1,15; 1,08 (26,27-CH₃). При снятии спектров соединений (I)–(V), (VIII) использовался растворитель CDCl₃, а при (X)–(XII), (XVI)–(XVIII) – C₅D₅N. Мощность облучения протонов при двойном резонансе позволяла различать сигналы метильных углеродов, химические сдвиги протонов которых различались на 0,1 м.д. или более.

ЛИТЕРАТУРА

1. Калиновский А. И., Шарыпов В. Ф., Стоник В. А., Дзизенко А. К., Еляков Г. Б. Биоорг. химия, 1980, т. 6, № 1, с. 86–89.
2. Стоник В. А., Еляков Г. Б., Афиятуллово Ш. Ш., Калиновский А. И., Шарыпов В. Ф., Коротких Л. Я. Докл. АН СССР, 1981, т. 259, № 6, с. 1367–1368.
3. Калиновская Н. И., Кузнецова Т. А., Калиновский А. И., Стоник В. А., Еляков Г. Б. Химия природн. соедин., 1982, № 3, с. 323–327.
4. Irie H., Uyeo S., Kuriyama K. Tetrahedron Lett., 1971, № 37, p. 3467–3470.
5. de Mayo P. В кн.: Терпеноиды. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 321–330.
6. Kitagawa I., Kobayashi M., Hori M., Kyogoku Y. Chem. Pharm. Bull., 1981, v. 29, № 1, p. 282–285.
7. Chanley J. D., Rossi C. Tetrahedron, 1969, v. 25, № 9, p. 1911–1920.
8. Beierbeck H., Saunders J. K., ApSimon J. W. Can. J. Chem., 1977, v. 55, № 15, p. 2813–2828.
9. Abraham R. J., Monstrosos J. R. J. Chem. Soc. Perkin Trans II, 1974, № 6, p. 662–665.
10. Knight S. A. Org. Magn. Res., 1974, v. 6, № 3, p. 603–611.
11. Letourneur Y., Qui Khuong-Huu, Gut M., Lukacs G. J. Org. Chem., 1975, v. 40, № 11, p. 1674–1675.
12. Christl M., Reich H. J., Roberts J. D. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, № 14, p. 3463–3468.
13. Eggert H., Van Antwerp C. L., Bhacca N. S., Djerassi C. J. Org. Chem., 1976, v. 41, № 1, p. 71–78.
14. Accary A., Infarnet Y., Nuet J., Duplan J. C. Org. Magn. Res., 1978, v. 11, № 2, p. 287–290.
15. Clastres A., Ahond A., Poupat C., Potier P., Intes A. Experientia, 1978, v. 34, № 4, p. 973–974.
16. Ильин С. Г., Тарнопольский Б. Л., Сафина З. И., Соболев А. И., Дзизенко А. К., Еляков Г. Б. Докл. АН СССР, 1976, т. 230, № 6, с. 860–861.
17. Ильин С. Г., Шарыпов В. Ф., Стоник В. А., Малиновская Г. В., Уварова И. И., Еляков Г. Б., Антикин М. Ю., Стручков Ю. Т. В сб.: III Всесоюзное совещание по органической кристаллохимии. Тез. докл. Горький, 1981, с. 145.
18. Wahiberg S., Almqvist I., Nishida T., Enzell C. Acta chem. scand., 1975, v. B29, № 10, p. 1047–1056.
19. Delmond B., Papillaud B., Valade J., Petraud M., Barbe B. Org. Magn. Res., 1979, v. 12, № 4, p. 209–211.
20. Wenkert E., Raju M. S. J. Org. Chem., 1980, v. 45, № 4, p. 741–744.
21. Tsuda M., Schroepfer G. J. Chem. Phys. Lipids, 1979, v. 25, № 1, p. 49–68.
22. Tan W. L., Djerassi C. J. Org. Chem., 1975, v. 40, № 3, p. 466–470.
23. Афиятуллово Ш. Ш., Стоник В. А., Калиновский А. И., Еляков Г. Б. Химия природн. соедин., 1983, № 6, с. 59–64.
24. Стоник В. А., Шарыпов В. Ф., Кузнецова Т. А., Калиновский А. И. Химия природн. соедин., 1982, № 6, с. 790.
25. Олейникова Г. К., Кузнецова Т. А., Калиновский А. И., Стоник В. А., Еляков Г. Б. Химия природн. соедин., 1982, № 4, с. 464–469.
26. Калинин В. И., Стоник В. А., Авилон С. А., Еляков Г. Б. Химия природн. соедин., 1982, № 2, с. 403.

Поступила в редакцию 24.I.1983
После доработки 13.V.1983

¹³C NMR APPROACH TO SOME PROBLEMS OF STEREOCHEMISTRY OF AGLYCONS OF HOLOTHURIAN GLYCOSIDES

KALINOVSKY A. I., SHARYPOV V. F., AFIYATULLOV Sh. Sh.,
KUZNETSOVA T. A., STONIK V. A., ELYAKOV G. B.

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

The ¹³C NMR spectra of some derivatives of holostane triterpenoids with 8(9)-, 7(8)-, 9(11)- and 7(8),9(11)-double bonds were studied. Spectral features were distinguished which allowed inferences on the C-9 or C-12 configuration for 7(8)-holostanes or 12-hydroxy-9(11)-holostanes, respectively. On this basis the 9β-H-configuration in aglycons of holothurians *Cucumaria fraudatrix* and *Astichopus multifidus* was established.