

研究简报

γ -麦胚甾醇的C₂₄的绝对构型*

黄维垣 徐锦文

(中国科学院有机化学研究所)

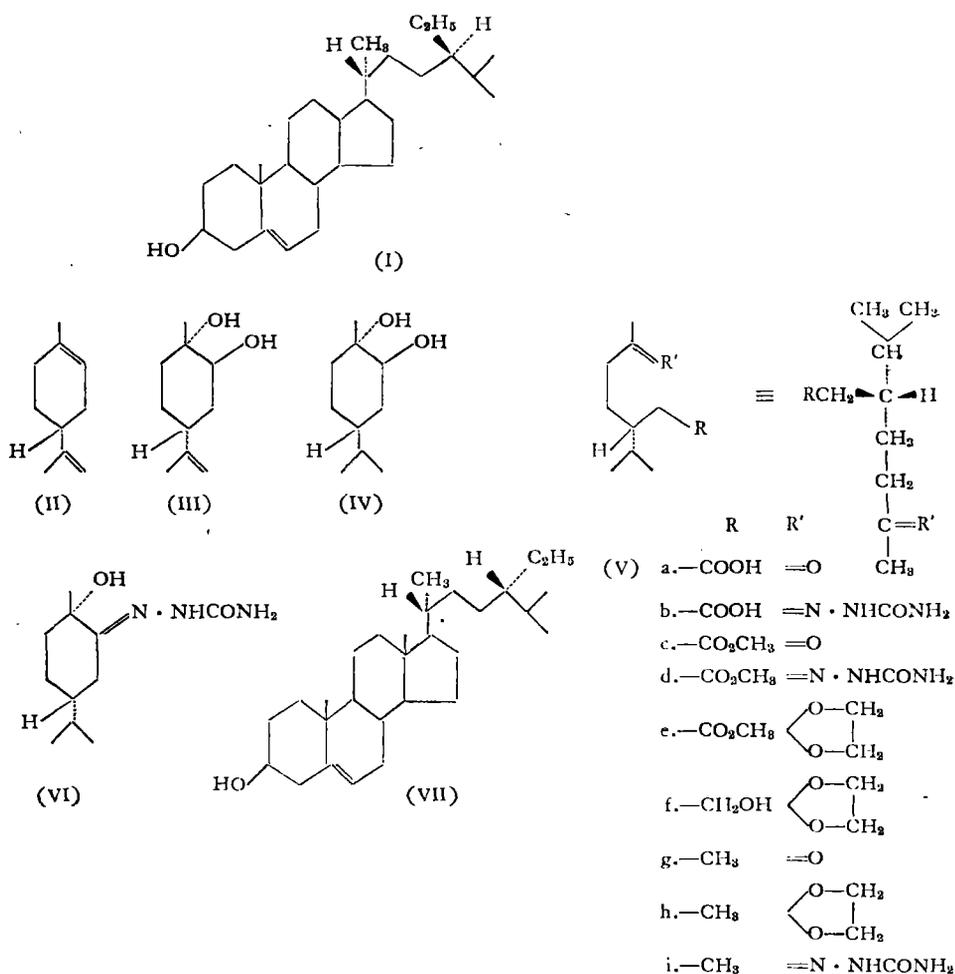
γ -麦胚甾醇(γ -sitosterol)是大豆甾醇的组分之一^[1],它的结构曾经从降解法测定为(I)^[2,3],其中C₂₄的绝对构型是根据氧化降解产物的分子旋光比较推定的^[4-6]。我们企图从化学方法直接测定 γ -麦胚甾醇的C₂₄的绝对构型,曾经进行了一些工作。最近有关植物性甾醇的支链的立体化学的工作受到其他工作者的注意,文献中已出现类似的工作^[7,8],所以特在本文报告我们的结果。

我们也选择(+)-蒎烯(limonene, II)为原料,利用其已知的不对称碳原子的绝对构型^[9],以与 γ -麦胚甾醇的支链氧化产物进行比较。所设计的路线基本上也与岸田^[8]不谋而合,不过所用的试剂略有不同,详细的反应过程如下:即(+)-蒎烯经单过邻苯二甲酸选择氧化成单环氧化物^[10],后者直接用1%硫酸水解成双羧化合物(III)^[11],熔点69—71°,其中支链上的双键经二氧化铂催化氢化,得化合物(IV)^[11],熔点86—88°, (IV)经重铬酸钠-乙酸氧化可得高产率的酮酸(Va)^[11], $\lambda_{\text{max}}^{\text{酮酸}}$ 2.78—4.00微米(宽谱),顶点约在3.2微米(羧基, OH), 5.82微米,强(羧基及酮基的C=O)。制成其缩氨脲衍生物(Vb)^[12],分离纯化,熔点160—161°;同时并获得副产物(VI),熔点168—170°, $\lambda_{\text{max}}^{\text{缩氨脲}}$ 227微米(13,200),元素分析: C₁₁H₂₁O₂N₃, 计算值: C, 58.16; H, 9.25; N, 18.50。实验值: C, 58.30; H, 9.67; N, 18.21。经已知方法^[12]水解缩氨脲(Vb),并用重氮甲烷酯化,得酮酸甲酯(Vc),沸点120.5°/5.3毫米, $[\alpha]_D^{25} + 1.39^\circ$ (液体), $d_{20}^{25} 0.9701$, $n_D^{25} 1.4276$, $\lambda_{\text{max}}^{\text{酮酸甲酯}}$ 5.73微米,强(酯及酮的C=O), 8.5微米,强(C—O—C),元素分析: C₁₁H₂₀O₃, 计算值: C, 65.97; H, 10.07。实验值: C, 66.18; H, 10.25。其缩氨脲衍生物(Vd),熔点108—109°, $[\alpha]_D + 19^\circ$ (c = 1.28, 甲醇), $\lambda_{\text{max}}^{\text{缩氨脲}}$ 226毫微米(12,700)。 $\lambda_{\text{max}}^{\text{游离N-H}}$ 2.88(游离N—H), 3.12(缩合N—H), 5.68(酯C=O), 5.85(酰氨C=O), 6.25(酰氨II), 8.59(C—O—C)微米。元素分析: C₁₂H₂₃O₃N₃, 计算值: C, 56.01; H, 9.01; N, 16.33。实验值: C, 56.32; H, 8.99; N, 16.07。(Vd)亦可自(Vb)直接酯化获得。(Vc)与乙二醇经对甲苯磺酸催化缩合而成化合物(Ve),沸点136.5°/6毫米, $[\alpha]_D^{20} + 4.38^\circ$ (液体), $d_{20}^{20} 1.0100$, $n_D^{20} 1.4338$, $\lambda_{\text{max}}^{\text{酯C=O}}$ 5.72(酯C=O), 7.9, 8.1(酯C—O—C), 8.5, 8.8, 10.4, 11.5(缩酮)微米。元素分析: C₁₃H₂₄O₄, 计算值: C, 63.90; H, 9.91。实验值: C, 64.14; H, 9.88。(Ve)经氯化锂

* 一九六〇年八月五日收到。本文的研究计划曾经在一九五六年有机化学研究所学术委员成立大会上讨论;初步结果曾于一九五七年三月在本所工作讨论会上报告。

鉛还原成伯醇 (Vf), 沸点 $150-152^{\circ}/7.2$ 毫米, $[\alpha]_D^{20} + 5.47^{\circ}$ (液体), $d_{20}^{25} 0.9906$, $n_D^{25} 1.4447$, $\lambda_{\text{吸收}}^{\text{红外}}$ 2.9 (OH), 7.95, 8.1, 9.35, 10.40, 11.42, 11.58 (縮酮, 及 C—O—H 变形) 微米。元素分析: $C_{12}H_{24}O_3$, 計算值: C, 66.62; H, 11.18。实验值: C, 66.65; H, 11.16。化合物 (Vf) 經对甲苯磺酸化后, 粗产品 $\lambda_{\text{吸收}}^{\text{红外}}$ 7.25, 8.4 (磺酸酯), 9.0, 9.5, 9.66, 10.80, 11.42 (縮酮) 微米。再用氯化鋰鉛还原即成 5-乙基 6-甲基庚酮-2 (Vg) 的乙二醇縮合物 (Vh)。化合物 (Vh) 經稀酸水解后制成縮氨脲衍生物 (Vi) 分离, 熔点 $148-149^{\circ}$, $[\alpha]_D^{25} -1.8 \pm 0.2^{\circ}$ ($c = 3.29$, 氯仿), $\lambda_{\text{吸收}}^{\text{红外}}$ 2.89 (N—H 游离), 3.12 (N—H 縮合), 5.82 (酰氨 C=O), 6.21 (酰氨 II) 微米, $\lambda_{\text{吸收}}^{\text{红外}}$ 2.83, 2.88 (N—H 游离), 2.92, 3.10 (寬) (N—H 縮合), 5.89 (酰氨 C=O), 6.30 (酰氨 II), 6.90 微米。元素分析: $C_{11}H_{23}ON_3$, 計算值: C, 61.93; H, 10.86; N, 19.70。实验值: C, 61.87; H, 10.61; N, 19.60。上述各种化合物的常数也基本上与岸田^[8]的相符。

化合物 (Vi) 的旋光率与文献所载从 γ -麦胚甾醇氧化降解所得的对应化合物的旋光率相同, 所以証明 γ -麦胚甾醇的 C_{24} 的絕對构型应如 (VII) 式所表示, 即为 24 β -乙基胆甾醇, 与从分子旋光法所得結果相反, 而与津田等的結果一致^[7,8]。



参 考 文 献

- [1] 丁宏勋、汪猷、丁维钰、黄耀曾, 化学学报 **22**, 288 (1956).
[2] R. V. Oppenauer, *Nature* **135**, 1039 (1935).
[3] W. Dirscherl u. H. Nahm, *Ann.* **555**, 57 (1943).
[4] W. Bergmann & E. M. Low, *J. Org. Chem.* **12**, 67 (1947).
[5] W. M. Stokes & W. Bergmann, *ibid.* **16**, 1817 (1951); **17**, 1194 (1952).
[6] W. Klyne & W. M. Stokes, *J. Chem. Soc.* 1979 (1954).
[7] K. Tsuda, R. Hayatsu & Y. Kishida, *Chem. and Ind.* 1411 (1959).
[8] Y. Kishida, *ibid.* 465 (1960).
[9] A. J. Birch, *Ann. Rept. Progr. Chem.* **47**, 191 (1950).
[10] E. E. Royals & L. L. Harrell, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3405 (1955).
[11] H. Meerwein, *J. prakt. Chem.* **113**, 9 (1926).
[12] V. Baeyer, *Ber.* **29**, 31 (1896).

THE ABSOLUTE CONFIGURATION OF γ -SITOSTEROL AT C₂₄

HUANG WEI-YUAN AND HSU JIN-WEN

(*Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The absolute configuration at C₂₄ of γ -sitosterol is now established by chemical method to be 24 β . The result is in contradiction to that deduced from molecular rotation comparison method but in complete agreement with that published recently and independently by Japanese workers.