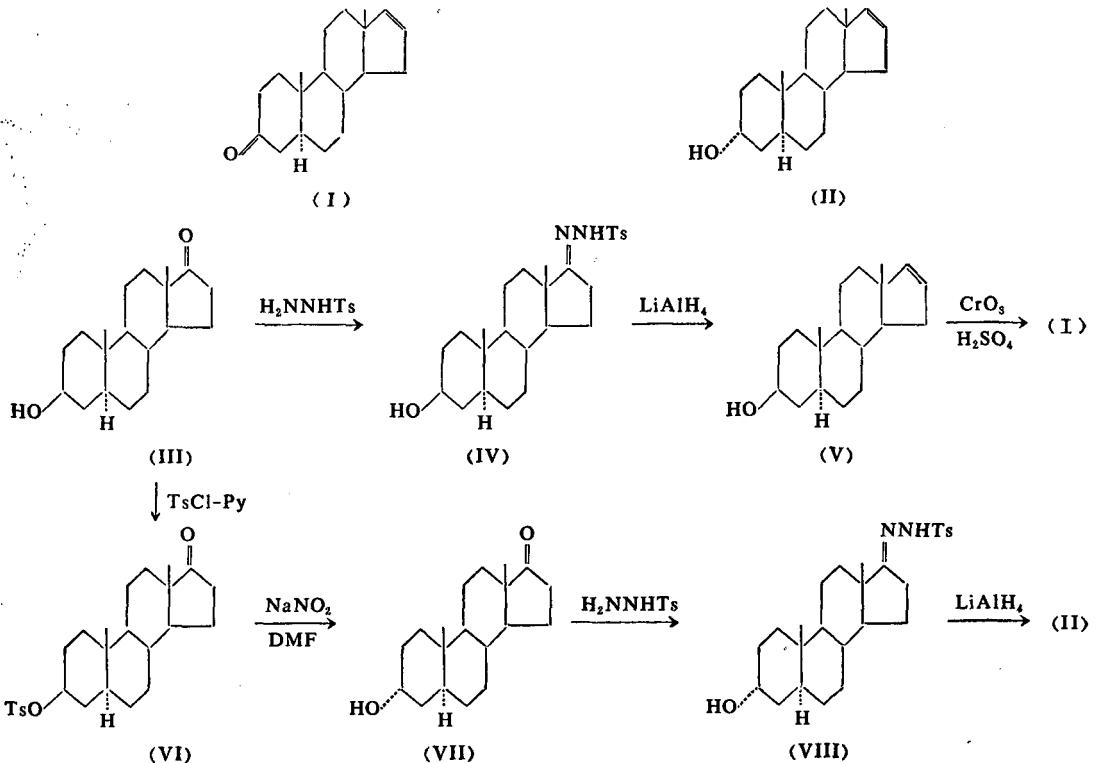


哺乳动物信息素 5 α -雄甾-16-烯-3-酮和 3 α -羟基-5 α -雄甾-16-烯的合成*

韩 广 甸 朱 莉 亚

(中国医学科学院药物研究所, 北京)

信息素是指动物用来传递信息, 使对方产生一系列反应而释放出来的物质, 制约着动物的许多行为和生理等生物学特征, 从而有效地调节群体机能。最近十多年来对昆虫信息素的研究已在防治虫害方面得到实际应用⁽¹⁾, 而对哺乳动物信息素则是正在开展的一个新领域。显然, 研究和阐明哺乳动物的信息传递作用不仅有助于了解哺乳动物本身的发展规律, 而且对农、林、牧、副诸方面的实际应用也有重要意义和广阔前景。最近范志勤等报道⁽²⁾, 他们利用公猪的尿液 (内含 5 α -雄甾-16-烯-3-酮(I)和 3 α -羟基-5 α -雄甾-16-烯) 来诱导母猪的性行为, 缩短动情周期, 促进猪的早日发情, 并在人工授精时可用于检测猪的配种反应。Kirk-Smith 等人考察 5 α -雄甾-16-烯-3-酮对人的信息素作用时, 也曾指出此甾体化合物存在于男子的腋下汗液中⁽³⁾。因此为了进一步深入研究这些甾体信息素的生物学效应, 我们对化合物(I)和(II)的合成方法进行了一些探讨。

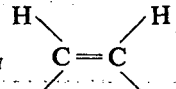


本文于 1982 年 1 月 28 日收到。

* 本文工作曾于 1981 年 11 月在广西召开的全国药物化学学术会议上报告过。

表雄甾酮(III)与对甲苯磺酰肼反应生成脞(IV), 熔点 204~205°C。然后用氢化锂铝还原⁽⁴⁾脞IV得3 β -羟基-5 α -雄甾-16-烯(V), 熔点 127~8°C, $[\alpha]_D^{21} + 13.14^\circ$ (c 0.75, CHCl₃), 红外光谱(KBr)3220, 3020, 710 cm⁻¹; 核磁共振谱(60 Mc, CDCl₃, TMS)ppm, δ 0.78 (s, 3 H, C₁₈-CH₃), 0.87 (s, 3 H, C₁₉-CH₃), 5.95 (m, 1 H, C₁₆-H), 6.12 (d, 1 H, C₁₇-H), [文献⁽⁵⁾, 熔点 125~7°C, $[\alpha]_D^{17} + 11.2^\circ$ (c 0.761, CHCl₃)]. 将3 β -羟基5 α -雄甾-16-烯(V)溶在丙酮中用铬酐-硫酸试剂氧化, 得5 α -雄甾-16-烯-3-酮(I), 熔点 140~141°C, $[\alpha]_D^{21} + 35.6^\circ$ (c 1.9, CHCl₃), 红外光谱(KBr)3020, 1695, 710 cm⁻¹; 核磁共振谱(60 Mc, CDCl₃, TMS) ppm, δ 0.78 (s, 3 H, C₁₈-CH₃), 1.16 (s, 3 H, C₁₉-CH₃), 5.86 (m, 1 H, C₁₆-H), 6.1 (d, 1 H, C₁₇-H), [文献⁽⁵⁾熔点 140~141°C, $[\alpha]_D^{17} + 38^\circ$ (c 2.079, CHCl₃)].

若将表雄甾酮(III)溶在吡啶中, 用对甲苯磺酰氯酯化, 可得表雄甾酮对甲苯磺酸酯(VI), 熔点 140~2°C; 红外光谱(KBr)1740, 1600, 1495, 1470, 1360, 1180, 670 cm⁻¹。然后将磺酸酯(VI)溶于二甲基甲酰胺中, 加亚硝酸钠, 在 100°C 左右加热 3 小时, 即可使 3 β -羟基转位⁽⁶⁾, 而得雄甾酮(VII), 熔点 178~180°C; 红外光谱(KBr)3520, 1720 cm⁻¹。将雄甾酮(VII)与对甲苯磺酰肼反应生成对甲苯磺酰脞(VIII), 熔点 225~227°C, 将脞(VIII)用氢化锂铝还原, 即得 3 α -羟基 5 α -雄甾-16-烯(II)。熔点 146~147°C, $[\alpha]_D^{21} + 10.20$ (c 0.925 CHCl₃); 红外光谱(KBr)3290, 3040 cm⁻¹; 核磁共振谱(60 Mc, CDCl₃, TMS) ppm, δ 0.8 (s,

3 H, C₁₈-CH₃), 0.88 (s, 3 H, C₁₉-CH₃), 5.5~5.7 (m, 2 H, C_{16,17} ); [文献⁽⁵⁾

熔点 143~144°C, $[\alpha]_D^{16} + 13.90$ (c 0.936, CHCl₃)]. 从 3 β -羟基 5 α -雄甾-16-烯(V)通过对甲苯磺酸酯转位成 3 α -羟基 5 α -雄甾-16-烯(II)的工作正在进行中。

关键词 5 α -雄甾-16-烯-3-酮; 3 α -羟基-5 α -雄甾-16-烯; 信息素; 表雄甾酮; 雄甾酮

致谢 光谱分析系本所仪器分析室测定, 特此致谢

参 考 文 献

1. 周维善: 昆虫激素和信息素化学以及昆虫的控制. 化学通报 31, 1975
2. 范志勤等: 化学通讯在动物性行为中作用的探讨. 动物学报 25:277, 1979
3. Kirk-Smith M D and Booth D A: Effect of androstenone on choice of location in others presence. *Proc Int Symp Olfaction Taste* 7th, 397, 1980; *CA* 94:115047 d, 1981
4. Cagliotic L, and Magi M: A new approach to Δ^{19} -androstenes. *Tetrahedron Lett* (26):1261, 1962
5. Prelog V, et al: Über die Herstellung der Beiden Möschusarting Reichenden Δ^{19} -Androstenole- (3) Und Verwandter Verbindungen. *Helv Chim Acta* 27:66, 1944
6. Raduchel B: Inversion of configuration of secondary alcohols in particular in the steroid and prostaglandin series. *Synthesis* (4):292, 1980

SYNTHESIS OF MAMMALIAN PHEROMONE 5 α - ANDROST-16-EN-3-ONE AND 5 α - ANDROST-16-EN-3 α -OL

HAN Guang-dian (Han Kuang-tien) and ZHU Li-ya

(*Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Medical Sciences, Beijing*)

ABSTRACT

The mammalian pheromone 5 α -androst-16-en-3-one(I) was synthesized from epiandrosterone(III) via tosyl hydrazone(IV) followed by reduction with lithium aluminum hydride and oxidation with CrO₃-H₂SO₄ reagent. 5 α -Androst-16-en-3 α -ol(II) was obtained with the same partial approach from androsterone (VII), which can be prepared from epiandrosterone(III) via the inversion of the configuration of the C₃-OH from its tosylate(VI) with sodium nitrite in DMF.

Key words 5 α -Androst-16-en-3-one; 5 α -Androst-16-en-3 α -ol; Pheromone; Epiandrosterone; Androsterone

«中国医学文摘——中医»扩大订户

为了广大医务工作者能够省时、迅速、全面地了解全国中医中药、中西医结合方面的研究动态、发展和成就，中医研究院主办了《中国医学文摘——中医》。本刊刊载了目前公开发行的所有定期医药刊物、医药院校学报及其他刊物中的有关文章的摘要。借助于本刊，只需化很短的时间就可以及时地、全面地掌握当前中医药新进展。对于广大临床、科研教学人员，尤其是基层医务工作者和医药院校的学生，本刊都不失为其良师益友，深受广大城乡医务工作人员和业余医学爱好者的热烈欢迎。

本刊为双月刊，64页，每册国内定价0.40元，全年2.40元。国内外公开发行，欲订阅请到当地邮局从速办理，国内期刊代号：2—633；国外读者请向中国国际书店(北京2820信箱)订阅，国外代号BM 299。