

Steroide aus *Asterias rubens*Steroids from *Asterias rubens*

GERHARD HABERMEHL und BERNHARD CHRIST

Institut für Organische Chemie,
Technische Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforsch. 28 c, 225–226 [1973]; eingegangen am 16. November 1972)

Steroids, *Asterias*

Seesterne besitzen in ihren Geweben toxische, saponinartige Substanzen¹. Untersuchungen hierüber wurden sowohl mit pazifischen als auch atlantischen Spezies unternommen^{2,3a-d}.

Aus der in der Nordsee heimischen Seesternart *Asterias rubens*, gefangen im Sommer 1971 in Sylt*, isolierten wir ein Rohsaponin, das dünnstschichtchromatographisch in fünf verschiedene Komponenten aufgetrennt wurde, von denen eine allerdings nur in geringer Menge aufgefunden wird. Die durch Hydrolyse mit Salzsäure daraus erhaltenen Genine der Hauptkomponenten ergaben massenspektrometrisch die folgenden Summenformeln:

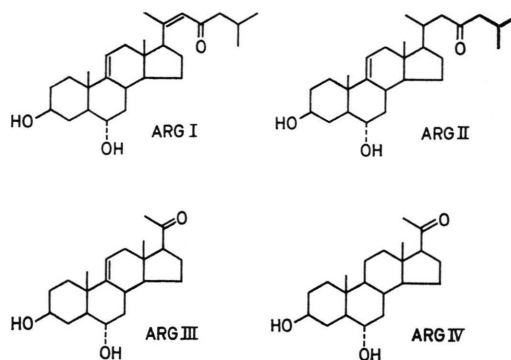
Asterias rubens — Genin I: $C_{27}H_{42}O_3$,
ARG II: $C_{27}H_{44}O_3$,
ARG III: $C_{21}H_{32}O_3$,
ARG IV: $C_{21}H_{34}O_3$.

Die Strukturen wurden durch IR-, UV- und massenspektrometrische Daten aufgeklärt. Die Genine I, II und III konnten als Substanzen identifiziert werden, die bereits aus anderen Seesternarten bekannt waren, nämlich $\Delta^{9(11),20(22)}$ -5 α -Cholestadien-3 β , 6 α -diol-23-on (ARG I) aus *Acanthaster planci*⁴, Dihydromarthasteron (ARG II) aus *Marthasterias glacialis*⁵ und $\Delta^{9(11)}$ 5 α -Pregnen-3 β , 6 α -diol-20-on (ARG III) aus *Asterias amurensis*⁶.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. HABERMEHL
Institut für Organ. Chemie d.T.H., D-6100 Darmstadt,
Schlossgartenstraße 2.

* Frau Dr. G. LUTHER, Meeresbiolog. Anstalt, List/Sylt, gilt unser herzlicher Dank für die Beschaffung der Tiere.

Das Genin IV ist dagegen mit keinem der bisher isolierten Asterogenine identisch. Aus eingehenden IR- und massenspektrometrischen Untersuchungen konnte die Struktur als 5 α -Pregnan-3 β , 6 α -diol-20-on bewiesen werden. Das Genin IV ist damit das erste Pregnderivat, das nicht die für die Asterogenine übliche $\Delta^{9(11)}$ -Doppelbindung besitzt.



Im Hinblick auf mögliche biogenetische Zusammenhänge haben wir daneben die nichtglycosidisch gebundenen Steroide durch Chloroform-Extraktion isoliert und durch präparative Schichtchromatographie gereinigt. Die Steroide wurden so als ein farbloses, kristallines Gemisch erhalten, das sich gaschromatographisch in sechs Komponenten auftrennen ließ. Die Identifizierung der einzelnen Komponenten erfolgte massenspektrometrisch. Die Ergebnisse sind in Tab. I wiedergegeben.

Sämtliche aus *Asterias rubens* isolierten Steroide waren schon früher auch in anderen pazifischen Asteroiden nachgewiesen worden^{7,8}.

Cholesterin, das grundsätzlich als biogenetische Vorstufe in Frage kommen könnte, wurde nicht gefunden. Man darf daher wohl annehmen, daß die aufgeführten Steroide direkt aus Lanosterin gebildet werden⁹, ohne daß die Cholesterin-Zwischenstufe durchlaufen wird. Ein unmittelbarer biogenetischer Zusammenhang zwischen den freien Steroiden und den Geninen besteht offenbar nicht. Ein Vergleich der Strukturen der

Tab. I. Freie Steroide aus *Asterias rubens*.

Peak	t_R^*	rel. Häufigkeit [%]	MG	C-Atome	M+TMSE	Substanz
1	1,03	1,5	384	27	456	$\Delta^{7,22}$ -Cholestadien-3 β -ol
2	1,15	43,5	386	27	458	Δ^7 -Cholesten-3 β -ol
3	1,28	29,5	398	28	470	24-Methyl- $\Delta^{7,22}$ -cholestadien-3 β -ol
4	1,49	1,5	400	28	472	24-Methyl- Δ^7 -cholesten-3 β -ol
5	1,57	19,0	398	28	470	24-Methylen- Δ^7 -cholesten-3 β -ol
6	1,80	5,0	412/ 414	29	484/ 486	Gemisch von 24-Äthyl- Δ^7 -cholesten-3 β -ol und 24-Äthyliden- Δ^7 -cholesten-3 β -ol

* t_R Relativ zu Cholesterin; % aus GC.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

beiden Substanzgruppen zeigt, daß neben der 6 α -Hydroxygruppe eine $\Delta^{9(11)}$ -Doppelbindung (mit Ausnahme des gesättigten ARG IV) für glycosidisch gebundene Steroide charakteristisch ist, während die freien Steroide sämtlich eine Δ^7 -Doppelbindung enthalten.

- ¹ B. W. HALSTEAD, *Poisonous and Venomous Marine Animals of the World* Vol. I, p. 537, U.S. Govt. Printing Office, Washington D. C. 1965.
- ² Y. HASHIMOTO u. T. YASUMOTO, *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.* **26**, 1132 [1960].
- ³ a. G. J. RIO, G. D. RUGGIERI, M. F. STEMPIEN JR. u. R. F. NIGRELLI, *Am. Zool.* **3**, 554 [1963].
b. T. YASUMOTO, M. TANAKA u. Y. HASHIMOTO, *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.* **32**, 673 [1966].

- c. A. M. MACKIE u. A. B. TURNER, *Biochem. J.* **117**, 543 [1970].
- d. L. J. GOAD, I. RUBINSTEIN u. A. G. SMITH, *Proc. Roy. Soc. [London]*, Ser. B **180**, 223 [1972].
- ⁴ Y. M. SHEIKH, B. TURSCH u. C. DJERASSI, *J. Amer. chem. Soc.* **94**, 3278 [1972].
- ⁵ A. B. TURNER, D. S. H. SMITH u. A. M. MACKIE, *Nature [London]* **233**, 209 [1971].
- ⁶ S. IKEGAMI, Y. KAMIYA u. S. TAMURA, *Tetrahedron Letters [London]* **1972**, 1601.
- ⁷ K. C. GUPTA u. P. J. SCHEUER, *Tetrahedron [London]* **24**, 5831 [1968].
- ⁸ M. KOBAYASHI, R. TSURU, K. TODO u. H. MITSUHASHI, *Tetrahedron Letters [London]* **1972**, 2935.
- ⁹ A. SMITH u. L. J. GOAD, *Biochem. J.* **123**, 671 [1971].

n-Paraffins from Japanese Ants

N. HAYASHI, H. KOMAE and H. HIYAMA

Department of Chemistry, Faculty of General Education,
Hiroshima University, Hiroshima, Japan

(Z. Naturforsch. **28 c**, 226 [1973]; received January 2, 1973)

P. lamellidens Smith, *F. japonica* Motschulsky, *C. obscuripes* Mayr, *C. japonicus* Mayr, *n*-Paraffins (C_{11} to C_{28})

There are numerous reports of the isolation and the identification of ants pheromone. The Japanese ants pheromone, however, has not been investigated. In the course of the systematic studies of ants pheromone, *n*-hexane extractives of four species of Japanese ants were investigated.

The whole bodies of the worker ants (*C. japonicus* Mayr, *P. lamellidens* Smith, *F. japonica* Motschulsky, *C. obscuripes* Mayr) obtained from Hiroshima Prefecture, Japan were macerated with *n*-hexane for 2 days at room temperature. The organic layer was separated and from the *n*-hexane solution, the solvent was removed under reduced pressure. The residue obtained was extracted with ether. The ether solution was dried with sodium sulfate, and concentrated, leaving oily matters.

The hydrocarbon fraction was obtained from the oily matters by column chromatography on silica gel with *n*-hexane. The oxygen-containing fraction which eluted after hydrocarbon fraction is investigated at present.

Requests for reprints should be sent to Dr. NANO HAYASHI, Department of Chemistry, Faculty of General Education, Hiroshima University, Hiroshima, Japan.

The following *n*-paraffins were isolated from hydrocarbon fraction by column chromatography and Molecular Sieve 5A treatment and detected by gas chromatography (SE-30 5% Chromosorb W, temperature programmed 70-300 °C, 5 °C/min, 150-300 °C, 2 °C/min). Among these constituents, *n*-undecane (main constituents of Japanese worker ants) was isolated by preparative gas chromatography (SE-30 10% at 130 °C) and identified by mass spectrometry (m/e 156 M^+ , 127, 113, 98, 85, 71, 57, 43, 41).

P. lamellidens: C_{11} 60.7%, C_{12} 0.1%, C_{13} 6.9%, C_{14} 0.2%, C_{15} 3.1%, C_{16} 0.2%, C_{17} 1.3%, C_{18} 0.8%, C_{19} 8.3%, C_{20} 0.8%, C_{21} 10.0%, C_{22} 0.2%, C_{23} 2.0%, C_{24} 0.2%, C_{25} 0.7%, C_{26} 1.2%, C_{27} 2.6%, C_{28} 0.7%.

C. obscuripes: C_{11} 96.8%, unknown 3.2%.

C. japonicus: C_{11} 96.2%, C_{13} 0.9%, C_{15} 3.1%, C_{17} 0.1%, C_{19} 0.3%, C_{21} 0.6%, C_{22} 0.1%, C_{23} 0.3%, C_{25} 0.6%.

F. japonica: C_{11} 53.0%, C_{12} trace, C_{13} 9.5%, C_{15} 2.7%, C_{17} 2.1%, C_{18} trace, C_{19} 3.3%, C_{20} trace, C_{21} 5.2%, C_{22} 2.2%, C_{23} 4.0%, C_{24} 3.0%, C_{25} 6.8%, C_{26} 2.2%, C_{27} 6.0%.

It is known that both *n*-undecane and *n*-tridecane were identified as an ants alarm and defense substance of *A. claviger* (Roger) by F. E. REGNIER^{1,2}. The main constituent of *C. japonicus* and *C. obscuripes* is *n*-undecane and other constituents are present to less than 4%. While considerable amount of *n*-tridecane were found in *P. lamellidens* (C_{13} 6.9%) and *F. japonica* (9.5%).

The authors thanks to Dr. M. KUBOTA (Odawara, Japan) for identification of the ants.

- ¹ J. W. JOHNSTON, D. G. MOULTON, A. TURK, *Advances in Chemoreception*, vol. I, Communication by Chemical Signals, pp. 161-195, Appleton-Century-Crofts, Meredith Corporation, New York 1970.
- ² F. E. REGNIER and E. O. WILSON, *J. Insect. Physiol.*, **14**, 955 [1968].