

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.824:542.91:548.737

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА МЕТИЛ 1-ИЗОПРОПЕНИЛ-5a,5b,8,8,11a-ПЕНТАМЕТИЛ-9-ОКСО-10-[(E)-1-ФЕНИЛМЕТИЛИДЕН]ПЕРГИДРОЦИКЛОПЕНТА[a]ХРИЗЕН-3a-КАРБОКСИЛАТА

© 2010 О.Б. Казакова^{1*}, Н.И. Медведева¹, Е.В. Салимова¹,
К.Ю. Супоницкий²¹УРАН Институт органической химии УНЦ РАН²Институт элементоорганических соединений им. Н.А. Несмеянова РАН, Москва

Статья поступила 15 июля 2009 г.

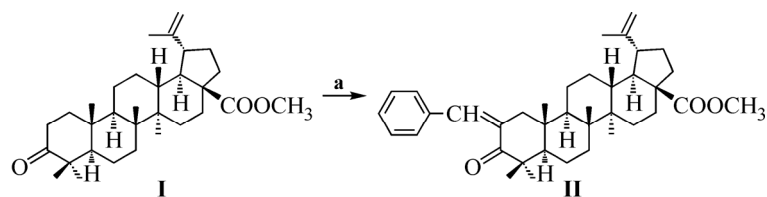
Определена молекулярная структура метил 1-изопропенил-5a,5b,8,8,11a-пентаметил-9-оксо-10-[(E)-1-фенилметилен]пергидроциклопента[a]хризен-3a-карбоксилата II. Соединение II C₃₈H₅₂O₃ кристаллизуется в нецентросимметричной пространственной группе P2₁ с параметрами ячейки: a = 11,4450(8), b = 11,1995(8), c = 12,5179(9) Å, β = 93,984(2)°.

Ключевые слова: метил 1-изопропенил-5a,5b,8,8,11a-пентаметил-9-оксо-10-[(E)-1-фенилметилен]пергидроциклопента[a]хризен-3a-карбоксилат, рентгеноструктурный анализ.

2-Бензилидентерпеноиды проявляют ценные фармакологические свойства, используются в синтезе гетероциклов, аннелированных с кольцом А [1, 2]. Через озонирование 2-бензилиденстероидов ряда андростана лежит короткий путь к 2,3-дикетонам [3]. Об установлении структуры 2-бензилидентерпеноидов и стероидов методом рентгеноструктурного анализа в литературе не сообщалось. В данной работе представлен синтез и молекулярная структура метил 1-изопропенил-5a,5b,8,8,11a-пентаметил-9-оксо-10-[(E)-1-фенилметилен]пергидроциклопента[a]хризен-3a-карбоксилата II.

Экспериментальная часть. Синтез метил 1-изопропенил-5a,5b,8,8,11a-пентаметил-9-оксо-10-[(E)-1-фенилметилен]пергидроциклопента[a]хризен-3a-карбоксилата II (рис. 1). К раствору 2 ммоль (0,88 г) метилового эфира бетулоновой кислоты I в 10 мл этанола при перемешивании и охлаждении (≤10 °С) прибавляли 2,6 ммоль бензальдегида и 5 мл 40 % раствора КОН в этаноле. Смесь выдерживали в течение 30 мин при данной температуре, сутки при комнатной, затем выливали в 50 мл 5%-го раствора HCl, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили на воздухе, очищали методом колоночной хроматографии на окиси алюминия, элюент—бензол, выход 0,97 г (87 %). Кристаллы для рентгеноструктурного исследования получали путем медленной кристаллизации вещества из бензола при комнатной температуре с последующим высушиванием в вакууме. Найдено, %: С 81,96, Н 9,30, C₃₈H₅₂O₃. Вычис-

Рис. 1. Схема синтеза метил 1-изопропенил-5a,5b,8,8,11a-пентаметил-9-оксо-10-[(E)-1-фенилметилен]пергидроциклопента[a]хризен-3a-карбоксилата II



Условия реакции: а) бензальдегид, 40 % КОН/ЕтОН

* E-mail: obf@anrb.ru

лено, %: С 81,97, Н 9,41. R_f 0,80. $T_{пл}$ 202—204 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 0,80, 0,93, 1,00, 1,12, 1,17 с (15H, 5CH_3), 1,20—1,90 м (17H, CH_2 , CH), 1,71 с (3H, H-30), 2,17—2,32 м (1H, H-1), 3,65 с (3H, OCH_3), 4,64 с (1H, H-28), 4,76 с (1H, H-28), 7,27—7,62 м (10H, H-аром.), 7,50 с (1H, H-32). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 14,5, 15,2, 15,6, 19,4, 20,2, 21,5, 22,2, 25,5, 29,3, 29,5, 30,5, 31,9, 32,9, 36,3, 36,7, 38,1, 40,4, 42,3, 44,3, 45,0, 46,7, 48,4, 49,2, 51,4, 52,7, 56,4, 109,4, 128,2, 128,2, 128,2, 130,1, 130,1, 134,1, 135,8, 137,1, 150,5, 176,4, 207,9.

Спектры ЯМР ^{13}C и ^1H регистрировали на спектрометре Bruker AM-300 (75,5 и 300 МГц соответственно), внутренний стандарт — ТМС. Рентгеноструктурное исследование провели на дифрактометре Bruker SMART APEX II. Температуру плавления определяли на нагревательном столике Voetius. ТСХ-анализ проводили на пластинках Silufol (Chemapol, Чехия), используя систему растворителей хлороформ—метанол, 25:1. Вещества обнаруживали 10%-м раствором фосфорно-вольфрамовой кислоты в этаноле с последующим нагреванием при 100—120 °С в течение 2—3 мин.

Рентгеноструктурный анализ соединения (II). Бесцветные призматические кристаллы $\text{C}_{38}\text{H}_{52}\text{O}_3$ ($M = 556,800$) моноклинные, при 100 К $a = 11,4450(8)$, $b = 11,1995(8)$, $c = 12,5179(9)$ Å, $\beta = 93,984(2)^\circ$, $V = 1600,6(2)$ Å³, пространственная группа $P2_1$, $Z = 2$, $d_{\text{выч}} = 1,155$ г/см³. Экспериментальный набор 21155 отражений получен на дифрактометре Bruker SMART APEX II при 100 К (λMoK_α -излучение, $\theta_{\text{max}} = 30,14^\circ$) с монокристалла размером 0,20×0,15×0,10 мм. Обработку исходного массива измеренных интенсивностей проводили по программам SAINT [4], SADABS [5]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов по F_{hkl}^2 . Атомы водорода помещали в геометрически рассчитанные положения и уточняли с использованием модели наездника ($U_{\text{iso}}(\text{H}) = nU_{\text{eq}}(\text{C})$, где $n = 1,5$ для атомов углерода метильных групп, $n = 1,2$ — для остальных атомов С). При уточнении использовали 4942 независимых отражения ($R_{\text{int}} = 0,0437$). Сходимость уточнения по всем независимым отражениям $wR_2 = 0,1113$ ($R_1 = 0,0424$ по 4278 отражениям с $I > 2\sigma(I)$). Все расчеты проводились на IBM PC с использованием программного комплекса SHELXTL [6]. Координаты атомов и температурные факторы депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC) № 731389; <http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd/request/>.

Результаты и их обсуждение. Синтез соединения II проводили взаимодействием метилового эфира бетулоновой кислоты I с бензальдегидом в спиртовом растворе щелочи. Продукт реакции очищали колоночной хроматографией на окиси алюминия с выходом 87 %. С использованием рентгеноструктурного анализа установлена молекулярная (рис. 2) и кристаллическая структура метил 1-изопропенил-5а,5b,8,8,11а-пентаметил-9-оксо-10-[(E)-1-фенилметилен]пергидроциклопента[а]хризен-3а-карбоксилата II

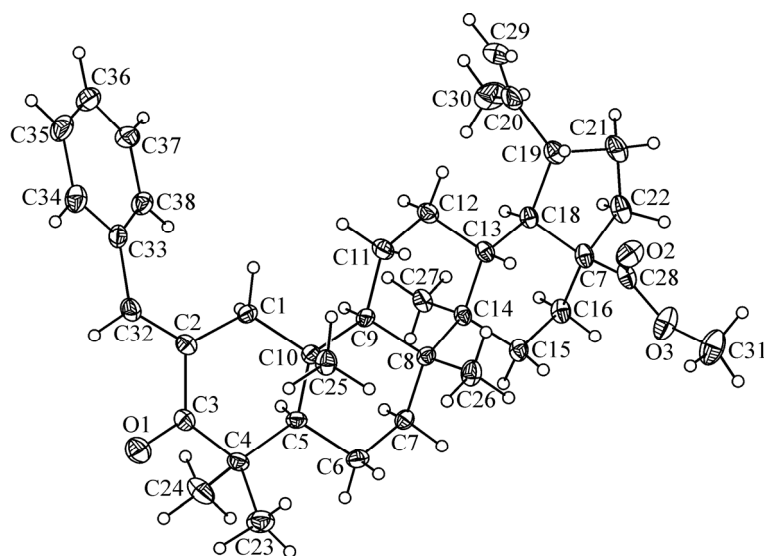


Рис. 2. Структура метил 1-изопропенил-5а,5b,8,8,11а-пентаметил-9-оксо-10-[(E)-1-фенилметилен]пергидроциклопента[а]хризен-3а-карбоксилата II

гидроциклопента[*a*]хризен-3а-карбоксилата **II**. Соединение **II** кристаллизуется в нецентросимметричной пространственной группе $P2_1$. Пятичленный цикл характеризуется конформацией конверта (с выходом атома C17 на 0,647(3) Å из плоскости остальных четырех атомов), а циклы *B*, *C* и *D* имеют конформацию кресла, т.е. обычную для соединений этого класса. Цикл *A* находится в конформации искаженной софы. Атомы C10 и C3 выходят из плоскости остальных четырех атомов C1, C2, C4, C5 в одинаковом направлении на 0,769(3) и 0,155(3) Å соответственно. Следует отметить, что циклы, аналогичные циклу *A*, т.е. имеющие заместители, образующие двойные связи с соседними атомами углерода цикла, характеризуются разнообразием конформаций от несколько искаженного кресла до искаженной софы [7], при этом выходы противоположных атомов углерода относительно плоского четырехугольного фрагмента (C1, C2, C4, C5 в случае молекулы **II**) возможны как в одинаковых, так и в противоположных направлениях. Длины связей и валентные углы в структуре **II** типичны для соединений данного класса [8], а кристаллическая структура стабилизируется обычными ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями.

Выводы. Впервые методом рентгеноструктурного анализа охарактеризована структура метил 1-изопропенил-5а,5b,8,8,11а-пентаметил-9-оксо-10-[(*E*)-1-фенилметилен]пергидроциклопента[*a*]хризен-3а-карбоксилата **II**.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 08-03-00868).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Толстиков Г.А., Балтина Л.А., Гранкина В.П. и др. Солодка: биоразнообразие, химия, применение в медицине. – Новосибирск: Изд-во "Гео", 2007.
2. Толстиков Г.А., Флехтер О.Б., Шульц Э.Э. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – № 1. – С. 1.
3. Wang C., Rath N.P., Covey D.F. // Tetrahedron. – 2007. – **63**. – P. 7977.
4. APEX2 and SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2005.
5. Sheldrick G.M. SADABS: A Program for Exploiting the Redundancy of Area-detector X-Ray Data, University of Göttingen. – Göttingen, Germany, 1999.
6. Sheldrick G.M. SHELXTL Program for Solution and Refinement of Crystal Structure, Version 5.10, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
7. Allen F.H. // Acta Crystallogr. – 2002. – **B58**. – P. 380; Cambridge Crystallographic Database (2008), version 5.30.
8. Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. et al. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. – 1987. – S1 – S19.