

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

547.914.2:547.89.2

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА 8-КАРБОКСИ-18-ХЛОР-14-ГИДРОКСИ-20-ИЗОПРОПИЛ-16-МЕТОКСИ-4,8-ДИМЕТИЛ-15-ОКСАОКТАЦИКЛО-[11.7.1.0<sup>3,12</sup>0<sup>4,9</sup>0<sup>12,19</sup>0<sup>14,18</sup>0<sup>16,21</sup>0<sup>17,20</sup>]ХЕНИКОЗАНА

© 2008 Р.Р. Фазлыев, Г.Ф. Вафина\*, Ф.З. Галин

Институт органической химии УНЦ РАН, Уфа

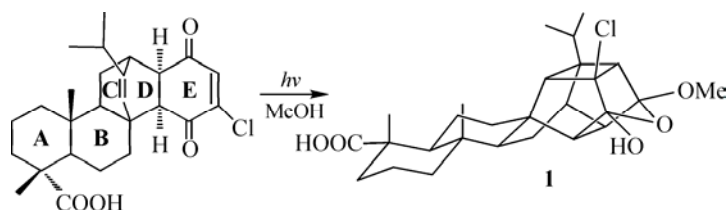
Статья поступила 15 февраля 2008 г.

С доработки — 25 марта 2008 г.

Методом рентгеноструктурного анализа определено строение 8-карбоксо-18-хлор-14-гидрокси-20-изопропил-16-метокси-4,8-диметил-15-оксаоктацикло-[11.7.1.0<sup>3,12</sup>0<sup>4,9</sup>0<sup>12,19</sup>0<sup>14,18</sup>0<sup>16,21</sup>0<sup>17,20</sup>]хеникозана.

**Ключевые слова:** каркасное соединение, фотоциклизация, структура, рентгеноструктурный анализ.

Значительный интерес, проявляемый к химии каркасных соединений, обусловлен использованием этих соединений для получения ряда ценных лекарственных препаратов, в том числе полихинонов природного происхождения, краун-эфиров нового поколения и так называемых Clefts молекул [1]. В этой связи работы, направленные на синтез производных дитерпенов, содержащих каркасный фрагмент, являются актуальными. В настоящем сообщении мы описываем кристаллическую структуру титульного соединения **1**, синтезированного фотоциклизацией в метаноле 3-хлорхинопимаровой кислоты. Реакция протекает с участием растворителя — метанола по механизму трансаннулярной циклизации. Спектральные характеристики синтезированного соединения не позволяют однозначно определить региоспецифичность трансаннулярной циклизации, что и предопределило его исследование методом РСА. Следует отметить, что структурные данные для подобных каркасных соединений в литературе не представлены.



**Экспериментальная часть.** 8-Карбоксо-18-хлор-14-гидрокси-20-изопропил-16-метокси-4,8-диметил-15-оксаоктацикло-[11.7.1.0<sup>3,12</sup>0<sup>4,9</sup>0<sup>12,19</sup>0<sup>14,18</sup>0<sup>16,21</sup>0<sup>17,20</sup>]хеникозан (**1**) синтезировали по методике, описанной ранее [2]. Для получения монокристаллов синтезированный порошок перекристаллизовали при комнатной температуре из метанола с последующим высушиванием на воздухе. Полученные бесцветные прозрачные призматические кристаллы использовали для РСА.

**Рентгеноструктурный анализ.** Кристаллы (**1**) MeOH (C<sub>28</sub>H<sub>41</sub>ClO<sub>6</sub>, M = 509,06) призматические, при 100 К  $a = 8,102(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 12,933(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 24,564(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 2573,9(6) \text{ \AA}^3$ , пространственная группа  $P2_12_12_1$ ,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{выч}} = 1,314 \text{ г/см}^3$ . Экспериментальный набор 16495 отражений получен на дифрактометре Bruker APEX2 CCD area detector [3] при 100 К ( $\lambda\text{MoK}\alpha$ -излучение,  $2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$ ) с монокристалла размером  $0,53 \times 0,20 \times 0,20$  мм. После усреднения эквивалентных

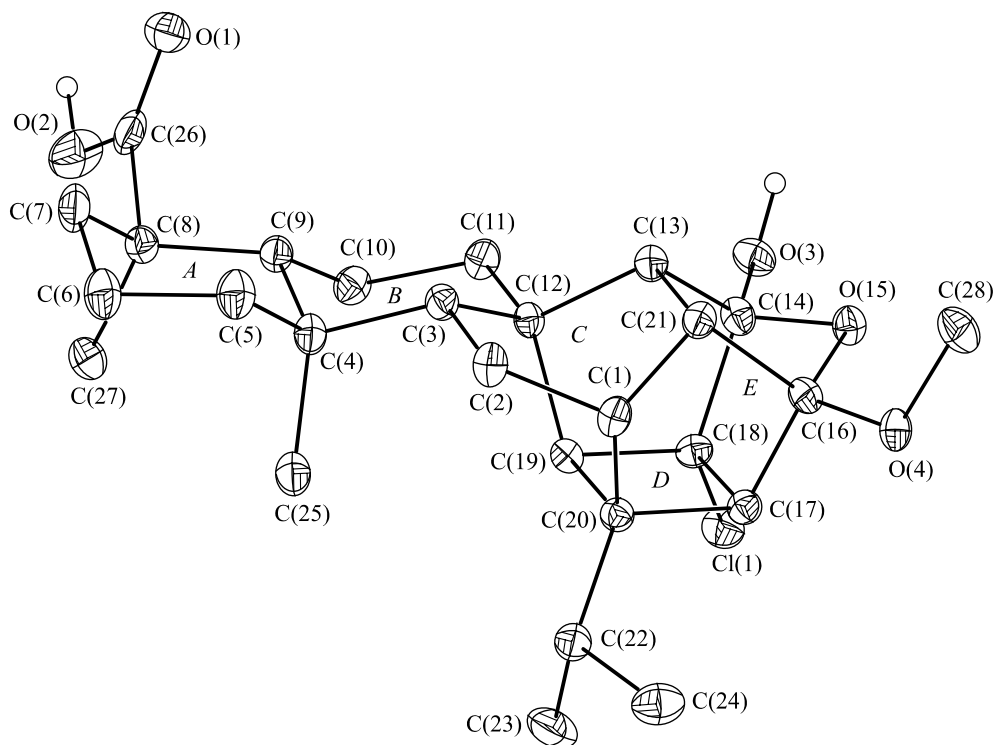
\* E-mail: Vafina@anrb.ru

отражений получено 7221 независимое отражение ( $R_{\text{int}} = 0,0390$ ), которые использованы для расшифровки и уточнения структуры. Поглощение ( $\mu = 0,190 \text{ мм}^{-1}$ ) учитывалось. Коэффициенты трансмиссии  $T_{\text{макс}}$  и  $T_{\text{мин}}$  определены с помощью программы SADABS [4] и равны 0,963 и 0,916 соответственно.

Структура расшифрована прямым методом, все неводородные атомы локализованы в разностных синтезах электронной плотности и уточнены по  $F_{hkl}^2$  в анизотропном приближении; все атомы водорода (кроме атомов OH-групп) помещены в геометрически рассчитанные позиции, атомы Н(О) локализованы в разностном синтезе электронной плотности. Все атомы водорода учтены при уточнении в модели "наездника" с  $U(\text{H}) = nU(\text{C})$ , где  $n = 1,2$  для OH-групп,  $n = 1,5$  для групп  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}_3$ -,  $U(\text{C})$  — эквивалентный температурный фактор атома, с которым связан соответствующий атом Н. Окончательное значение факторов недостоверности:  $R1 = 0,0464$  (вычислен по  $F_{hkl}$  для 6188 отражениям с  $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR2 = 0,1111$  (вычислен по  $F_{hkl}^2$  для 7221 отражения),  $\text{GOOF} = 1,042$ , 322 уточняемых параметра. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELXTL PLUS 5 [5]. CIF файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, депонирован в CCDC под номером 674984 (<http://www.ccdc.cam.ac.uk/deposit>).

**Результаты и их обсуждение.** По данным РСА установлено, что в молекуле **1** (общий вид молекулы приведен на рисунке, нумерация атомов автономная) длины связей и валентные углы имеют стандартные значения. Структура содержит молекулу растворителя.

На рисунке изображена относительная конфигурация асимметричных центров C(4), C(8), C(14), C(16), C(18) и C(20). Известно *транс*-декалиновое сочленение циклов A, B и C по связям C(4)—C(9), C(3)—C(12) дитерпеновой части молекулы. *Цис*-сочленение циклов D и E со взаимным расположением связей C(19)—C(20)—Pr<sup>i</sup> и Cl—C(18)—C(17) этих циклов происходит при присоединении 2-хлор-1,4-бензохинона к дитерпеновой части молекулы в процессе получения 3-хлорхинопимаровой кислоты [6] и сохраняется после реакции фотоциклизации.



Молекулярная структура соединения **1**

В структуре гидроксильные группы O(2)—H и O(3)—H образуют достаточно прочные межмолекулярные водородные связи O(3)—H...O(1) и O(2)—H...O(MeOH), молекула MeOH образует водородную связь Me—O—H...O(15). Параметры водородных связей: расстояния O...O и H...O соответственно равны 2,695(3) и 1,85 Å; 2,618(3) Å и 1,77; 2,731(3) и 1,90 Å, валентные углы O—H...O соответственно равны 175, 177, 168°.

Данные PCA позволяют сделать вывод о региоселективности трансаннулярной фотоциклизации относительно положения C(16).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для ведущих научных школ № НШ-1725.2008.3.

Авторы благодарят З.А. Старикову и К.А. Лысенко (ИНЭОС РАН) за проведение PCA кристалла **1**.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Marchand A.* // *Synlett.* – 1991. – **2**. – P. 73.
2. *Herz W., Blackstone R.C., Nair M.G.* // *J. Org. Chem.* – 1967. – **32**. – P. 2992.
3. *APEX2 software package*, AXS Inc., 5465, Bruker East Cheryl Parkway, Madison, WI 5317.
4. *Sheldrick G.M.* SADABS v.2.01, Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA, 1998a.
5. *Sheldrick G.M.* SHELXTL v. 5.10, Structure Determination Software Suite, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA, 1998.
6. *Третьякова Е.В.* Синтез азотсодержащих производных хинопимаровых кислот. Дис...канд. хим. наук. – Уфа: Ин-т органической химии УНЦ РАН, 2003.