



УДК 547.92:548.737

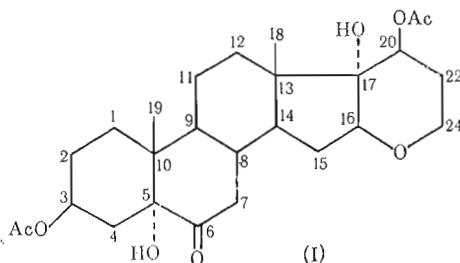
СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ 3 β ,20 β -ДИАЦЕТАТА 16 β ,23-ОКСИДО-21,24- ДИНОРХОЛ-3 β ,5 α ,17 α ,20 β -ТЕТРОЛ-6-ОНА

*Шкловер В. Е., Линдеман С. В., Стручков Ю. Т.,
Камерницкий А. В., Решетова И. Г.*

*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова
Академии наук СССР, Москва*

Проведено рентгеноструктурное исследование 3 β , 20 β -диацетата 16 β , 23-оксидо-21, 24-динорхол-3 β , 5 α , 17 α , 20 β -тетрол-6-она, полный синтез которого осуществлен ранее. Кристаллы моноклинные, a 11,636(1), b 9,970(1), c 14,0832(4) Å, γ 117,658(5)°, V 1447,2(3) Å³, Z 2, пространственная группа $P2_1$. Структура уточнена до R 0,13 (R_w 0,11) по 1879 отражениям. Геометрия молекулы обычна для соединений этого класса. Цикл E имеет искаженную конформацию кресла.

Синтез 3 β ,20 β -диацетата 16 β ,23-оксидо-21,24-динорхол-3 β ,5 α ,17 α ,20 β -тетрол-6-она (I) предпринят для изучения зависимости между структурой и биологическими свойствами полиоксистероидов. Известно, что введение 5 α -окси- и 6-кето-заместителей в кольцо B заметно влияет на биосинтез экдизонов в организме насекомых и на ингибирование Na⁺, K⁺-АТФ-азы. Синтез кетона (I) осуществлен по описанной ранее двумя из авторов схеме для ряда стероидных δ -лактонов [1].



Геометрия молекулы. Конформации циклов, образующих стероидный остов соединения (I) (рис. 1), очень близки к наблюдаемым в других стероидах с насыщенным скелетом, в том числе в родственной молекуле

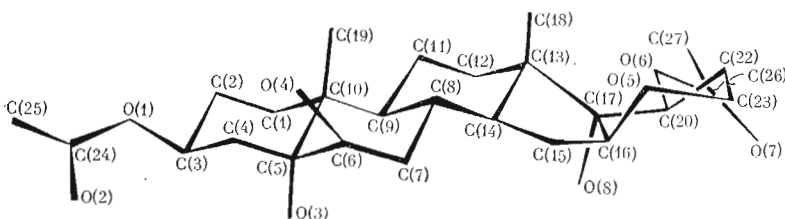
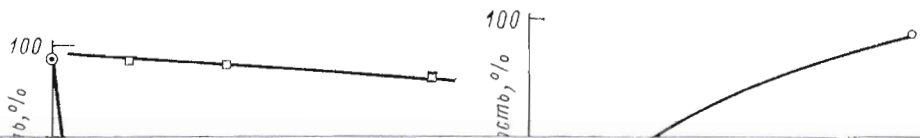


Рис. 1. Стандартная проекция [1] молекулы (I)

3 β ,17 α ,20 β -триметокси-16 β -23-оксидо-21,24-динор-5 α H-хол-6-она (II) [2, 3]. Циклы A , B и C имеют несколько искаженную конформацию кресла. Параметры асимметрии цикла A : $\Delta C_s^1 = 2,4^\circ$, $\Delta C_s^2 = 4,9^\circ$, $\Delta C_s^3 = 3,3^\circ$; цикла B : $\Delta C_s^5 = 6,3^\circ$, $\Delta C_s^6 = 2,1^\circ$, $\Delta C_s^7 = 3,9^\circ$; цикла C : $\Delta C_s^8 = 10,5^\circ$, $\Delta C_s^9 = 5,1^\circ$, $\Delta C_s^{11} = 5,6^\circ$. Цикл D имеет конформацию 13 β -конверта, $\Delta C_s^{13} = 3,8^\circ$ (в (II) $\Delta C_s^{13} = 4,1^\circ$). Как и в соединении (II), цикл E в ке-



Координаты неводородных атомов ($\times 10^3$)

Атом	x	y	z	Атом	x	y	z
C(1)	254(1)	86(2)	369(1)	C(2)	146(2)	43(2)	309(2)
C(3)	150(1)	3(2)	205(1)	C(4)	286(2)	64(2)	162(2)
C(5)	383(1)	178(2)	220(1)	C(6)	520(1)	241(2)	182(1)
C(7)	623(1)	378(2)	234(1)	C(8)	627(1)	337(2)	343(1)
C(9)	488(1)	267(2)	382(1)	C(10)	382(1)	131(2)	329(1)
C(11)	487(2)	239(2)	494(1)	C(12)	588(1)	377(2)	547(1)
C(13)	727(1)	430(1)	504(1)	C(14)	716(1)	468(1)	396(1)
C(15)	860(1)	567(2)	365(1)	C(16)	935(1)	648(2)	455(1)
C(17)	842(1)	595(2)	538(1)	C(18)	770(2)	307(2)	518(1)
C(19)	419(2)	0(2)	331(2)	C(20)	904(1)	608(2)	634(1)
C(22)	1027(2)	580(2)	635(1)	C(23)	1116(2)	678(3)	552(1)
C(24)	-10(2)	-114(2)	83(1)	C(25)	-110(1)	-259(1)	47(1)
C(26)	817(2)	552(2)	795(1)	C(27)	710(2)	443(2)	853(1)
O(1)	56(1)	-128(1)	159(1)	O(2)	23(1)	15(1)	53(1)
O(3)	357(2)	309(2)	229(2)	O(4)	547(1)	170(2)	119(1)
O(5)	1043(1)	612(1)	454(1)	O(6)	805(1)	506(1)	702(1)
O(7)	908(1)	680(1)	817(1)	O(8)	777(1)	691(1)	544(1)

тоне (I) имеет искаженную конформацию кресла (рис. 2): $\Delta C_s^{16} = 26,2^\circ$, $\Delta C_s^{17} = 8,4^\circ$, $\Delta C_s^{20} = 18,8^\circ$. Псевдоторсионный угол C(19)C(10)C(13)C(18), характеризующий скручивание молекулы (I) вокруг продольной оси, равен $-3,4(2)^\circ$, (в (II) $-3,5(1)^\circ$). Заместители MeO и MeOCO в тетрагидропирановом цикле имеют экваториальную ориентацию, как и в молекуле (II). В кристалле молекулы (I) объединены сетью слабых H-связей O(3)–H...O(8) 2,99 Å и O(8)–H...O(2) 2,76 Å.

Координаты атомов молекулы (I) даны в таблице, а геометрические параметры приведены на рис. 3.

Экспериментальная часть

Кристаллы (I) моноклинные, a 11,636(1), b 9,970(1), c 14,0832(4) Å, γ 117,658(5)°, V 1447,2(3) Å³, Z 2, C₂₆H₃₈O₈, пространственная группа $P2_1$.

Интенсивности 1899 независимых отражений измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Hilger-Watts (Англия). 1879 из них с $F^2 \geq 2\sigma$ использованы в последующих расчетах. Структура решена прямым методом по программе MULTAN и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. В кристалле (I) в области $x \approx 25$, $y \approx 0,15$, $z \approx 0,78$ присутствуют разупорядоченные молекулы растворителя, локализовать индивидуальные атомы которых не удалось, что и объясняет невысокую точность определения этой структуры, в частности невозможность локализации атомов H. Окончательное значение $R=0,13$, ($R_w=0,11$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Камерницкий А. В., Решетова И. Г., Чернобузова Е. И. Химия природн. соедин., 1983, № 2, с. 190–197.
2. Daax W. L., Norton D. A. Atlas of Steroid Structure, IFI / Plenum, 1975, v. 1.
3. Shklover V. E., Lindeman S. V., Struchkov Yu. T. Cryst. Struct. Commun., 1982, v. 11, p. 1873–1877.

Поступила в редакцию 27.VII.1983

MOLECULAR STRUCTURE

OF 3 β , 20 β -DIACETATE-16 β , 23-OXYDO-21,24-DINORCHOL-3 β , 5 α , 17 α , 20 β -TETROL-6-ONE

SHKLOVER V. E., LINDEMAN S. V., STRUCHKOV Yu. T., KAMERNITZKY A. V., RESHETOVA I. G.

A. N. Nesmeyanov Institute of Organo-Element Compounds, Academy of Sciences of the USSR, Moscow

The X-ray study was carried out on 3 β ,20 β -diacetate-16 β ,23-oxydo-21,24-dinorchol-3 β ,5 α ,17 α ,20 β -tetrol-6-one, earlier prepared by a total synthesis. The crystals are monoclinic, a 11,636(1), b 9,970(1), c 14,0832(4) Å, γ 117,658(5)°, V 1447,2(3) Å³, Z 2, space group $P2_1$. The structure was refined up to R 0,13 (R_w 0,11) using 1879 reflections. The molecular geometry is that typical for compounds of the same class. The E cycle has a distorted chair conformation.