

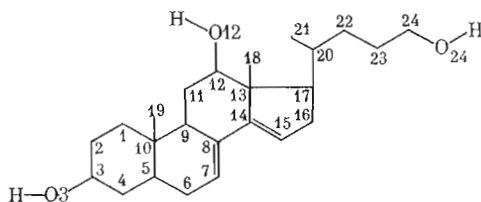


УДК 548.737

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА 5 $\beta$ -ХОЛА-7,14-ДИЕН-3 $\alpha$ ,  
12 $\beta$ ,24-ТРИОЛА*Линдеман С. В., Тимофеева Т. В., Чернов С. В.,  
Решетова И. Г., Стручков Ю. Т.**Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова  
Академии наук СССР, Москва*

Рентгеноструктурным исследованием доказано строение 5 $\beta$ -хола-7,14-диен-3 $\alpha$ , 12 $\beta$ ,24-триола. В кристалле обнаружено сосуществование двух различных, стерически напряженных конформеров. Конформационные различия и искажения геометрических параметров молекул проанализированы с использованием метода молекулярной механики.

В плане поиска подходов к синтезу тритерпеновых аналогов стероидов в последнее время как одно из перспективных направлений наметилось использование в качестве исходных производных холевой кислоты [1]. Так, обработкой 3 $\alpha$ -ацетокси-8,14 $\beta$ -эпокси-12-кетохолановой кислоты алюмогидридом лития ранее был получен 5 $\beta$ -хола-8,14-диен-3 $\alpha$ ,12 $\beta$ ,24-триол [2], охарактеризованный спектральными методами в виде триацетата. Наряду с ним удалось выделить и минорный продукт — изомерный 7,14-диен (I), исследованию которого посвящена данная статья:



Рентгеноструктурным исследованием установлено, что диен (I) представляет собой 5 $\beta$ -хола-7,14-диен-3 $\alpha$ ,12 $\beta$ ,24-триол. Соединения с таким типом стероидного каркаса ранее структурно не исследовались [3], и поэтому полученные данные представляют повышенный интерес. Кроме того, в кристалле (I) установлено сосуществование двух симметрически независимых молекул, А и В, с существенно различной конформацией (рис. 1). Таким образом, в данном случае наблюдается сравнительно редкое явление так называемой контактной конформации, дающее ценную информацию о конформационной гибкости молекул.

Стероидный каркас молекул соединения (I) является стерически напряженным. Это выражается, в частности, в скручивании двойной связи С14=С15 на 17,2° в молекуле А и на 15,7° в молекуле В (табл. 1). Наблюдаются и сильные искажения валентных углов (табл. 2), особенно заметные при атомах С9 и С14. Так, при  $sp^3$ -гибридизованном атоме С9 сумма валентных углов С—С—С увеличена до 348,1 и 353,2° (в молекулах А и В) относительно обычной для тетраэдрического атома (328°), а при  $sp^2$ -гибридизованном атоме С14 она уменьшена до 355,6 и 355,9° относительно 360°.

Экспериментальные значения длин связей и валентных углов в целом хорошо воспроизводятся в модели, рассчитанной методом молекулярной механики (среднее отклонение рассчитанных длин связей и валентных углов от экспериментально найденных — 0,018 Å и 1,5°), однако экспе-

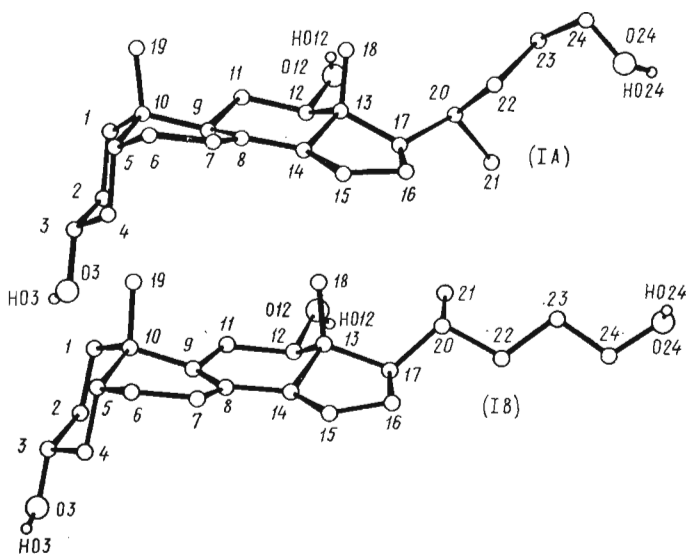


Рис. 1. Строение симметрически независимых молекул (IA) и (IB)

риментальная длина связи C9—C11 (1,448 и 1,438 Å в молекулах А и В) резко отличается от рассчитанной (1,537 Å). При этой связи также резко увеличены относительно рассчитанных валентные углы C8—C9—C10 (эксперимент — 116,4 и 116,3°, расчет — 113,3°), C8—C9—C11 (116,1 и 118,8°, расчет — 115,3°) и C9—C11—C12 (116,8 и 120,8°, расчет — 110,7°).

Следует отметить, что отклонения этих геометрических параметров от стандартных величин и от данных конформационного расчета хорошо воспроизводятся для обеих симметрически независимых молекул (среднее расхождение соответственных длин связей и валентных углов в молекулах А и В составляет 0,011 Å и 1,6°) и, таким образом, очевидно, имеют объективный характер. Указанные расхождения не могут быть вызваны разупорядоченностью молекул в кристалле, поскольку все атомы водорода, в том числе при атомах C7, C9, C11 и C15, уверенно локализованы в разпостном синтезе (см. «Экспериментальную часть»), а значения анизотропных тепловых параметров атомов углерода стероидного каркаса не превосходят 10 Å<sup>2</sup>.

Отчасти наблюдаемое укорочение связи C9—C11 может быть объяснено увеличением вклада в ее образование *s*-орбиталей атомов, обусловленным сильным увеличением валентных углов. Этот эффект недостаточно хорошо воспроизводится в конформационном расчете, очевидно, из-за того, что использованная параметризация, хотя и содержит составляющую, характеризующую корреляцию длины связи с величиной валентного угла, рассчитана лишь на сравнительно небольшое отклонение геометрических параметров от идеальных значений. Другим фактором, вызывающим наблюдаемое в обеих молекулах укорочение этой связи, является сравнительно интенсивное тепловое движение атомов C9 и C11 преимущественно в направлениях, перпендикулярных линии связи, в чем свидетельствует характер тепловых эллипсоидов этих атомов.

Как уже отмечалось, конформации молекул А и В существенно различаются, причем основные конформационные различия наблюдаются в 17β-боковых цепях, которые по-разному повернуты относительно стероидного каркаса (поворот вокруг связи C17—C20 различается на ~85°, табл. 1) и имеют различную ориентацию концевой ОН-группы относительно связи C23—C24 (*гош*- и *транс*-конформация соответственно) при одинаковом, плоскотрансоидном строении участка C17—C20—C22—C23—C24. Существенные различия наблюдаются и для стероидных каркасов. Так, цикл *D*, имеющий в молекуле (IA) конформацию, промежуточную между 13β-конвертом и 13β,17α-полукреслом ( $\Delta C_s^{13} = 5,6^\circ$ ,  $\Delta C_2^{13,17} = 9,5^\circ$ ), в молекуле (IB) имеет конформацию 13β-конверта ( $\Delta C_s^{13} = 1,5^\circ$ ).

Основные торсионные углы  $\varphi$  (град) по рентгеноструктурным ( $\varphi_X$ ) и расчетным ( $\varphi_{MM}$ ) данным для молекул (IA) и (IB)

Угол	(IA)		(IB)		Угол	(IA)		(IB)	
	$\varphi_X$	$\varphi_{MM}$	$\varphi_X$	$\varphi_{MM}$		$\varphi_X$	$\varphi_{MM}$	$\varphi_X$	$\varphi_{MM}$
Цикл А									
C1-C2-C3-C4	-57,6(4)	-55,8	-56,0(5)	-56,6	C13-C14-C15-C16	-17,2(5)	-7,5	-15,7(4)	-6,9
C2-C3-C4-C5	59,8(4)	54,4	56,8(5)	55,1	C14-C15-C16-C17	-4,3(5)	-15,7	-1,9(4)	-12,2
C3-C4-C5-C10	-57,5(4)	-53,9	-56,0(4)	-53,9	C15-C16-C17-C13	23,4(5)	31,4	17,7(4)	25,0
C4-C5-C10-C1	51,9(4)	52,5	53,1(5)	51,4	C16-C17-C13-C14	-32,1(5)	-35,7	-25,3(4)	-28,7
C5-C10-C1-C2	-52,3(4)	-34,9	-54,6(5)	-53,7	C17-C13-C14-C15	30,9(5)	27,2	26,0(5)	22,8
C10-C1-C2-C3	56,1(4)	57,9	56,9(5)	57,8	Цикл В				
Цикл В									
C5-C6-C7-C8	20,8(5)	6,8	19,5(4)	5,8	C18-C13-C17-C20	-49,5(5)	-53,7	-31,6(4)	-39,3
C6-C7-C8-C9	-0,6(5)	-6,1	-6,4(5)	-7,0	C13-C17-C20-C21	-142,4(7)	-138,0	-61,1(5)	-59,0
C7-C8-C9-C10	7,8(5)	31,2	17,6(5)	32,8	C13-C17-C20-C22	95,4(6)	97,5	175,4(6)	177,4
C8-C9-C10-C5	-34,2(4)	-55,4	-40,7(4)	-55,9	C16-C17-C20-C21	89,6(6)	97,0	177,9(6)	-178,6
C9-C10-C5-C6	53,6(5)	55,5	53,9(4)	54,0	C16-C17-C20-C22	-32,6(5)	-27,5	54,3(5)	57,8
C10-C5-C6-C7	-47,3(5)	-32,1	-43,6(5)	-30,1	C17-C20-C22-C23	-163,0(6)	-170,5	-170,2(6)	-167,8
Цикл С									
C8-C9-C11-C12	40,2(4)	38,5	16,8(4)	35,6	C21-C20-C22-C23	75,2(6)	65,2	63,2(5)	66,3
C9-C11-C12-C13	-49,5(5)	-59,9	-39,5(4)	-60,8	C20-C22-C23-C24	-168,6(7)	176,2	169,2(7)	172,6
C11-C12-C13-C14	51,3(5)	54,5	53,9(5)	57,2	C22-C23-C24-O24	62,7(5)	61,3	176,5(7)	179,2
C12-C13-C14-C8	-51,1(5)	-30,6	-54,4(4)	-33,8	17 $\beta$ -Боковая цепь •				
C13-C14-C8-C9	43,2(5)	10,3	34,7(4)	11,3	C18-C17-C20-C21	-49,5(5)	-53,7	-31,6(4)	-39,3
C14-C8-C9-C11	-35,9(5)	-14,0	-13,0(5)	-11,3	C13-C17-C20-C22	-142,4(7)	-138,0	-61,1(5)	-59,0
Скручивание каркаса									
C19-C10...C13-C18									
14,3(6)     0,3(6)									

Длины связей  $d$  (Å) и валентные углы  $\omega$  (град) для молекул (IA) и (IB)

Связь	$d$		Угол		$\omega$		Угол	$\omega$	
	(IA)	(IB)	Угол		(IA)	(IB)		(IA)	(IB)
			(IA)	(IB)					
C1-C2	1,534 (6)	1,519 (7)	C2-C1-C10	114,9 (4)	114,4 (4)	C11-C12-O12	109,4 (3)	107,3 (3)	
C1-C10	1,525 (6)	1,513 (6)	C1-C2-C3	109,6 (3)	109,9 (4)	C13-C12-O12	113,6 (3)	112,5 (3)	
C2-C3	1,505 (6)	1,510 (7)	C2-C3-C4	110,3 (3)	110,8 (4)	C12-C13-C14	107,8 (4)	105,0 (3)	
C3-C4	1,501 (5)	1,507 (6)	C2-C3-O3	112,3 (3)	109,1 (4)	C12-C13-C17	113,7 (4)	115,5 (3)	
C3-O3	1,431 (5)	1,422 (6)	C4-C3-O3	107,5 (3)	111,5 (4)	C12-C13-C18	112,0 (4)	110,7 (3)	
C4-C5	1,527 (6)	1,529 (6)	C3-C4-C5	111,3 (3)	111,6 (4)	C14-C13-C17	100,7 (4)	101,7 (3)	
C5-C6	1,576 (6)	1,528 (6)	C4-C5-C6	110,1 (4)	110,5 (3)	C14-C13-C18	109,8 (4)	110,7 (3)	
C5-C10	1,553 (6)	1,539 (6)	C4-C5-C10	112,1 (3)	112,0 (3)	C17-C13-C18	112,1 (4)	112,6 (3)	
C6-C7	1,479 (7)	1,486 (6)	C6-C5-C10	111,6 (4)	112,8 (3)	C8-C14-C13	118,0 (4)	118,6 (4)	
C7-C8	1,358 (6)	1,374 (6)	C5-C6-C7	113,0 (4)	113,3 (4)	C8-C14-C15	129,4 (4)	126,9 (4)	
C8-C9	1,483 (6)	1,460 (6)	C6-C7-C8	123,2 (5)	122,8 (4)	C13-C14-C15	108,2 (4)	110,4 (4)	
C8-C14	1,459 (6)	1,468 (5)	C7-C8-C9	122,6 (4)	122,0 (4)	C14-C15-C16	111,9 (5)	110,8 (4)	
C9-C10	1,534 (6)	1,537 (6)	C7-C8-C14	122,6 (4)	121,4 (4)	C15-C16-C17	104,0 (4)	106,2 (4)	
C9-C11	1,448 (6)	1,438 (6)	C9-C8-C14	116,1 (4)	116,6 (4)	C13-C17-C16	103,9 (4)	103,6 (3)	
C10-C19	1,536 (7)	1,550 (7)	C8-C9-C10	116,4 (3)	116,3 (4)	C13-C17-C20	119,8 (4)	120,0 (3)	
C11-C12	1,523 (6)	1,503 (6)	C8-C9-C11	116,1 (4)	118,8 (4)	C16-C17-C20	117,8 (4)	114,2 (3)	
C12-C13	1,521 (6)	1,543 (5)	C10-C9-C11	115,6 (3)	118,1 (4)	C17-C20-C21	108,4 (4)	114,4 (4)	
C12-O12	1,429 (5)	1,433 (5)	C1-C10-C5	108,1 (3)	108,4 (3)	C17-C20-C22	114,6 (4)	110,6 (3)	
C13-C14	1,537 (7)	1,535 (6)	C1-C10-C9	111,5 (3)	113,5 (4)	C21-C20-C22	109,2 (4)	109,1 (4)	
C13-C17	1,552 (7)	1,570 (5)	C1-C10-C19	107,6 (4)	108,3 (4)	C20-C22-C23	114,1 (4)	117,3 (4)	
C13-C18	1,542 (7)	1,533 (6)	C5-C10-C9	110,5 (3)	110,0 (3)	C22-C23-C24	113,8 (4)	111,2 (4)	
C15-C16	1,484 (7)	1,483 (6)	C5-C10-C19	109,5 (4)	109,2 (4)	C23-C24-O24	113,3 (4)	113,2 (4)	
C16-C17	1,544 (7)	1,548 (6)	C9-C10-C19	109,5 (4)	107,3 (4)	C3-O3-HO3	111 (4)	112 (3)	
C17-C20	1,547 (6)	1,543 (6)	C9-C11-C12	116,8 (4)	120,8 (4)	C12-O12-HO12	109 (5)	113 (4)	
C20-C21	1,540 (8)	1,546 (7)	C11-C12-C13	111,9 (4)	112,1 (3)	C24-O24-OH24	113 (2)	111 (3)	
C20-C22	1,511 (6)	1,525 (6)							
C22-C23	1,535 (7)	1,522 (6)							
C23-C24	1,502 (7)	1,482 (7)							
C24-O24	1,398 (7)	1,411 (6)							
O3-HO3	0,51 (4)	0,71 (4)							
O12-HO12	0,46 (4)	0,62 (4)							
O24-HO24	0,87 (4)	0,67 (4)							

Геометрические параметры водородных связей \*

Связь	O...O, Å	H...O, Å	O—H...O, град
O3—HO3...O24 (A; x, y, z) (A; x, y, z+1)	2,802	1,91	173
O12—HO12...O3 (A; x, y, z) (A; 1-x, y+1/2, 1-z)	2,800	1,93	162
O24—HO24...O24 (A; x, y, z) (B; x, y, z-1)	2,707	1,85	158
O3—HO3...O12 (B; x, y, z) (B; -x, y-1/2, -z)	2,828	1,93	174
O12—HO12...O12 (B; x, y, z) (A; x, y, z)	2,757	1,90	160
O24—HO24...O3 (B; x, y, z) (B; x, y, z+1)	2,753	1,87	169

\* Геометрические параметры рассчитаны для приведенных к величине 0,9 Å длин связей O—H при сохранении экспериментально найденной ориентации этих связей.

Конформация цикла *C* в молекуле (IA) близка к уплощенному креслу, а в молекуле (IB) — к 13β-софе. Цикл *B* в молекуле (IA) имеет форму, промежуточную между 5α-софой и 5α,10β-полукреслом ( $\Delta C_2^{5,10} = 9,5^\circ$ ,  $\Delta C_2^{5,10} = 13,1^\circ$ ), а в молекуле (IB) — форму почти неискаженного 5α,10β-полукресла ( $\Delta C_2^{6,10} = 2,5^\circ$ ). Цикл *A* в обеих молекулах имеет одинаковую конформацию симметричного кресла.

Оптимизация геометрии молекул A и B в конформационном расчете не привела к изменению наблюдаемой в кристалле конформации их 17β-боковых цепей (табл. 1), причем значения конформационной энергии оказались фактически равными (46,44 и 46,40 ккал/моль соответственно), что свидетельствует об одинаковой выгодности обоих конформеров. В то же время оптимизация привела к фактически совпадающей конформации стероидного каркаса для обеих молекул \*.

Различная ориентация 17β-боковой цепи в молекулах A и B вызывает, по данным расчета, небольшое расхождение торсионных углов в циклах *D*, не превышающее 7° (в остальных циклах различия не превышают 2—3°). В то же время наблюдаемое в кристалле различие торсионных углов в стероидных каркасах молекул A и B превосходит 20°, причем основные изменения наблюдаются в циклах *C*, а не *D*. Это приводит к заключению, что наблюдаемая различная конформация молекул A и B, особенно в области их стероидного ядра, обусловлена в первую очередь межмолекулярными взаимодействиями, т. е. неэквивалентностью окружения молекул A и B в кристалле.

Ранее было показано [4—6], что неэквивалентность окружения симметрически независимых молекул, имеющих разную конформацию, как правило, проявляется и в неэквивалентности интегральной энергии взаимодействия молекул с окружением. В случае кристаллической структуры соединения (I) этот вывод подтвердился, причем различие энергии межмолекулярного взаимодействия оказалось связанным в основном с различными энергиями образуемых молекулами A и B водородных связей. Действительно, оценка энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия с окружением (см. «Экспериментальную часть») дает различие ~0,2 ккал/моль, а оценка энергии образуемых водородных связей (табл. 3) ~2,3 ккал/моль. Таким образом, можно утверждать, что обнаруженная

\* Следует оговориться, что конформация стероидного каркаса, полученная в результате расчета, не совпадает с конформациями молекул A и B, найденными в кристалле, и не отвечает промежуточной между ними. Возможно, это следствие чрезмерной «жесткости» параметров потенциалов, которые определяют энергию скручивания вокруг связей C=C и C(sp<sup>2</sup>)—C(sp<sup>2</sup>) (расчет дает заниженные величины скручивания вокруг связей C8—C14 и C14—C15, табл. 1). Поэтому результаты конформационного расчета следует рассматривать как полуквантитативные.

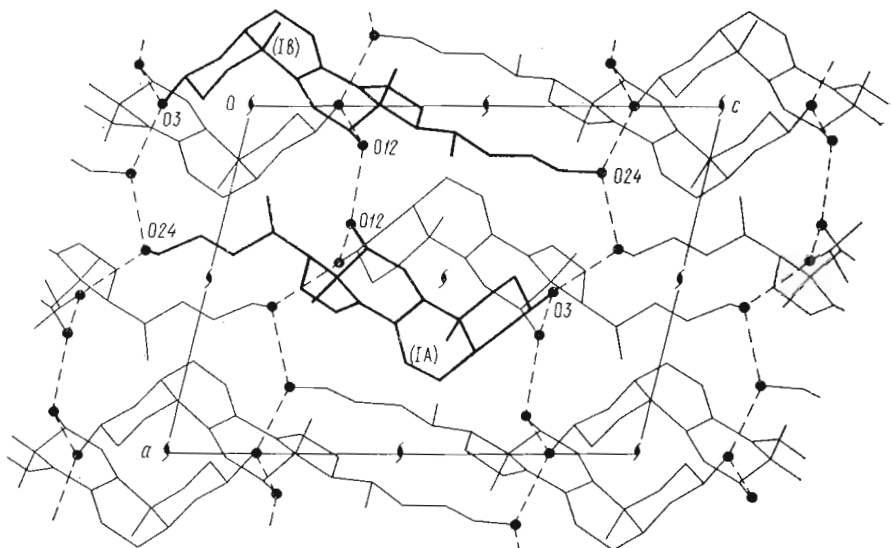


Рис. 2. Проекция кристаллической структуры соединения (I) на плоскость  $ac$ . Атомы водорода не показаны; штриховые линии — водородные связи. Выделены базисные молекулы (IA) и (IB)

в кристалле соединения (I) компактная конформерия обусловлена особенностями образующейся системы водородных связей, объединяющих молекулы в трехмерную сетку (рис. 2).

### Экспериментальная часть

Соединение (I) синтезировано по методике, описанной в работе [2].

Параметры элементарной ячейки и интенсивности отражений измерены на автоматическом четырехкружковом дифрактометре Hilger and Watts Y-290 ( $\lambda\text{MoK}\alpha$ , графитовый монохроматор,  $0/2\theta$ -сканирование,  $\theta_{\text{max}} = 26^\circ$ ). Кристаллы моноклинные,  $a = 12,174(1)$ ,  $b = 11,821(2)$ ,  $c = 15,699(2)$  Å,  $\beta = 103,03(1)^\circ$ , пространственная группа  $P2_1$ ,  $Z = 4$ ,  $C_{24}H_{38}O_4$ ,  $d_{\text{выч}} 1,179$  г/см<sup>3</sup>. Структура расшифрована прямым методом и уточнена блок-диагональным методом наименьших квадратов (МНК) в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода гидроксильных групп выявлены в разностном синтезе Фурье и включены в уточнение МНК в изотропном приближении с фиксированным  $B_{\text{изо}} = 5,0$  Å<sup>2</sup>. Положения остальных атомов водорода, которые также объективно локализованы в разностном синтезе, по методическим соображениям рассчитывали геометрически (для метильных групп — в скрещенной конформации) после каждого цикла МНК и не уточняли, учитывая вклад этих атомов водорода с  $B_{\text{изо}} = 5,0$  Å<sup>2</sup> значения  $F_{\text{выч}}$ . Окончательные значения факторов расходимости  $R = 0,046$ ,  $R_w = 0,055$  по 2798 независимым отражениям с  $I \geq 3\sigma$ . Координаты атомов приведены в табл. 4. Все расчеты проведены на ЭВМ Eclipse S/200 по программам INEXTL [7].

Конформационный расчет проведен по программе MM2 [8] на ЭВМ ЕС-1060 с использованием параметров потенциалов, содержащихся в оригинальной версии программы. Оптимизация геометрии проведена для молекул А и В по критерию минимума конформационной энергии с использованием в качестве начального приближения геометрических параметров этих молекул, найденных в кристалле.

Оценка энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия молекул А и В в кристалле проведена по приближенной формуле [9]  $U = 0,103 V_m$  ккал/моль, где  $V_m$  — объем молекулы в Å<sup>3</sup>, зависящий в общем случае от ее конформации. Энергия водородных связей оценена с использованием потенциала Липпинкота — Шредера [10].

### ЛИТЕРАТУРА

1. Aranda G., Fetizon M., Tayeb N. // Tetrahedron. 1986. V. 42. № 1. P. 329.
2. Камерницкий А. В., Решетова И. Г., Чернов С. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 12. С. 2815.
3. Cambridge Crystallographic Database. Release 1986.
4. Delettre J., Lepicard G., Sorkouf E., Mornon J. P. // Acta crystallogr. 1981. V. B37. № 9. P. 1712.
5. Mornon J. P., Delettre J., Lepicard G. // Acta crystallogr. 1982. V. B38. № 5. P. 1638.

Координаты атомов ( $\times 10^4$ , для H  $\times 10^3$ ) и их температурные параметры  $B_{\text{экв}}^{\text{HKB}}$  ( $\text{\AA}^2$ ) для молекул (IA) и (IB)

Атом	(IA)				(IB)			
	x	y	z	$B_{\text{экв}}^{\text{HKB}}$	x	y	z	$B_{\text{экв}}^{\text{HKB}}$
C1	5363(4)	6202(4)	6105(3)	4,6(1)	-1033(4)	5910(4)	-639(3)	5,2(1)
C2	4885(3)	5160(4)	6478(2)	4,2(1)	-223(4)	5235(4)	-1048(3)	5,2(1)
C3	5839(3)	4451(4)	6983(2)	4,1(1)	-824(3)	4225(4)	-1529(3)	5,0(1)
C4	6612(3)	4109(4)	6407(2)	4,1(1)	-1340(3)	3308(4)	-928(3)	4,5(1)
C5	7145(3)	5141(4)	6050(3)	4,7(1)	-2150(3)	4193(4)	-514(2)	4,3(1)
C6	7945(3)	4763(5)	5492(3)	6,1(2)	-2703(3)	3435(4)	57(3)	4,9(1)
C7	7370(3)	4375(5)	4608(3)	6,2(2)	-1991(4)	3256(5)	949(3)	6,0(2)
C8	6293(3)	4662(4)	4220(3)	4,2(1)	-1113(3)	3961(4)	1316(2)	4,1(1)
C9	5587(3)	5388(4)	4653(2)	3,9(1)	-743(3)	4874(4)	820(3)	4,6(1)
C10	6190(3)	5941(4)	5532(3)	4,3(1)	-1576(3)	5239(4)	-23(3)	4,2(1)
C11	4762(3)	6091(5)	4082(3)	4,9(1)	29(4)	5705(5)	1283(3)	5,4(1)
C12	4131(3)	5561(3)	3227(2)	3,6(1)	689(3)	5484(4)	2198(2)	4,1(1)
C13	4929(3)	5000	2736(2)	3,8(1)	-20(3)	4868(4)	2755(2)	4,0(1)
C14	5708(4)	4205(4)	3376(3)	5,1(1)	-484(4)	3814(4)	2223(3)	5,1(1)
C15	6008(5)	3329(4)	2909(3)	6,3(2)	-572(4)	2939(4)	2765(3)	6,0(2)
C16	5249(5)	3233(4)	2028(3)	6,2(2)	87(4)	3168(4)	3664(3)	5,0(1)
C17	4342(3)	4145(4)	2029(3)	4,7(1)	666(3)	4328(4)	3627(2)	4,0(1)
C18	5642(3)	5875(4)	2369(3)	4,4(1)	-986(3)	5624(4)	2898(3)	5,0(1)
C19	6729(4)	7064(4)	5349(3)	6,4(2)	-2482(4)	5993(5)	248(3)	6,1(2)
C20	3667(4)	4581(4)	1134(3)	5,3(1)	796(3)	4973(4)	4499(3)	4,4(1)
C21	2617(4)	3829(7)	838(4)	8,7(2)	1408(5)	6123(5)	4528(3)	6,5(2)
C22	3788(4)	4605(5)	423(3)	5,4(1)	1409(4)	4245(4)	5261(3)	5,3(1)
C23	3788(5)	5345(5)	-365(3)	6,9(2)	1439(4)	4675(5)	6180(3)	5,6(1)
C24	4307(4)	5189(5)	-1139(3)	6,1(2)	1864(5)	3794(5)	6844(3)	6,9(2)
O3	5449(3)	3437(3)	7317(2)	5,4(1)	-51(3)	3595(3)	-1897(2)	6,9(1)
O12	3409(2)	6388(2)	2721(2)	4,0(1)	1113(2)	6550(3)	2365(2)	4,5(1)
O24	4180(2)	4093(3)	-1483(2)	5,9(1)	1968(3)	4177(4)	7709(2)	8,2(1)
HO3	520(3)	353(3)	753(2)	5,0*	-28(3)	306(4)	-207(2)	5,0*
HO12	362(3)	669(4)	267(2)	5,0*	164(3)	656(4)	269(2)	5,0*
HO24	352(3)	398(3)	-182(2)	5,0*	149(3)	409(3)	784(2)	5,0*

\* Для атомов водорода приведены  $B_{\text{H,0}}$

6. Lindeman S. V., Timofeeva T. V., Shklover V. E., Struchkov Yu. T., Turuta A. M., Kamernitzky A. V. // Steroids. 1984. V. 43. № 2. P. 125.
7. Герр Р. Г., Яновский А. И., Стручков Ю. Т. // Кристаллография. 1983. Т. 28. № 5. С. 1029.
8. Буркерт У., Эллинджер Н. Молекулярная механика. М.: Мир, 1986. С. 30—94.
9. Gavezzotti A. // Nov. J. Chem. 1982. V. 6. № 10. P. 443.
10. Schroeder R., Lippincott E. R. // J. Phys. Chem. 1957. V. 61. № 7. P. 921.

Поступила в редакцию  
23.VI.1987

### THE MOLECULAR STRUCTURE OF 5 $\beta$ -CHOLA-7,14-DIENE-3 $\alpha$ , 12 $\beta$ , 24-TRIOL

LINDEMAN S. V., TIMOFEEVA T. V., CHERNOV S. V., RESHETOVA I. G.,  
STRUCHKOV Yu. T.

*Institute of Organo-Element Compounds, Academy of Sciences  
of the USSR, Moscow*

The X-ray study of 5 $\beta$ -chola-7,14-diene-3 $\alpha$ ,12 $\beta$ ,24-triol (I), a minor product of the LiAlH<sub>4</sub> reduction of 3 $\alpha$ -acetoxy-8,14-epoxy-12-ketocholanic acid, has been carried out. In a crystal of (I) two symmetrically independent molecules co-exist differing mainly by the 17 $\beta$ -side-chain conformation and, to a lesser extent, by the conformation of the steroid backbone. Different conformations of the side-chain, according to the molecular mechanics calculations, do not result in energy differences between the conformers. The differences in the polycyclic moiety's conformations are not inferred from the molecular mechanics calculations and are apparently caused by non-equivalence of hydrogen bonding of the molecules in crystal (evaluation of the energy of interaction of two independent molecules with their crystal environment yielded a difference of ca. 2 kcal/mole). Geometry of both molecules of (I) is significantly distorted, thus indicating their considerable steric strain: the C—C—C bond angles at C9 and C11 are substantially increased with C9—C11 bonds shortened) and the C14=C15 double bonds are noticeably twisted.