

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.824:542.91:548.737

МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА  
МЕТИЛ-18R-13-ИЗОПРОПИЛ-10a,7-ДИМЕТИЛ-4-ОКСО-1-ОКСАГЕКСАЦИКЛО  
[12.4.0.0<sup>5a,4a</sup>.0<sup>13,12</sup>.0<sup>1,1a</sup>.0<sup>10a,6a</sup>]ХЕНИКОЗАН-7-КАРБОКСИЛАТА© 2009 И.Е. Смирнова<sup>1</sup>, Е.В. Третьякова<sup>1</sup>, О.Б. Казакова<sup>1\*</sup>,  
З.А. Старикова<sup>2</sup>, И.В. Федянин<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт органической химии Уфимского НЦ РАН<sup>2</sup>Институт элементарных органических соединений им. Н.А. Несмеянова РАН, Москва

Статья поступила 20 мая 2008 г.

Осуществлен синтез и определена молекулярная структура метил-18R-13-изопропил-10a,7-диметил-4-оксо-1-оксагексацикло[12.4.0.0<sup>5a,4a</sup>.0<sup>13,12</sup>.0<sup>1,1a</sup>.0<sup>10a,6a</sup>]хеникозан-7-карбоксилата II. Соединение II C<sub>27</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub> кристаллизуется в орторомбической сингонии с параметрами ячейки:  $a = 11,9915(15)$ ,  $b = 12,1674(16)$ ,  $c = 15,8094(17)$  Å, пространственная группа  $P2_12_12_1$ ,  $Z = 4$ ,  $d = 1,234$  г/см<sup>3</sup>.

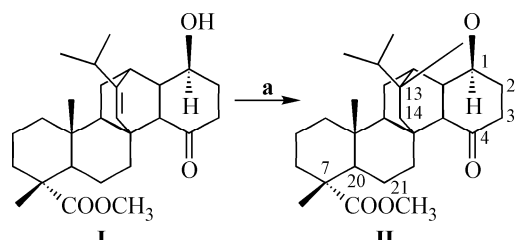
**Ключевые слова:** метил-18R-13-изопропил-10a,7-диметил-4-оксо-1-оксагексацикло[12.4.0.0<sup>5a,4a</sup>.0<sup>13,12</sup>.0<sup>1,1a</sup>.0<sup>10a,6a</sup>]хеникозан-7-карбоксилат, синтез, рентгеноструктурный анализ.

В продолжение работ по синтетическим трансформациям хинопимаровой кислоты — диенового аддукта левопимаровой кислоты и *n*-бензохинона [1, 2] нами осуществлен синтез метил-18R-13-изопропил-10a,7-диметил-4-оксо-1-оксагексацикло[12.4.0.0<sup>5a,4a</sup>.0<sup>13,12</sup>.0<sup>1,1a</sup>.0<sup>10a,6a</sup>]хеникозан-7-карбоксилата II, структура которого определена методами ЯМР спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

**Экспериментальная часть.** К раствору 1 ммоль (0,43 г) соединения I, полученного восстановлением метилового эфира дигидрохинопимаровой кислоты NaBH<sub>4</sub> в метаноле при комнатной температуре [3], в 15 мл сухого CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> добавляли каталитическое количество *p*-TsOH и кипятили 5 ч с обратным холодильником. Реакционную смесь выливали в 20 мл 5 % NaHCO<sub>3</sub>, экстрагировали CHCl<sub>3</sub>, промывали холодной водой (3×30 мл), органический слой сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, растворитель упаривали в вакууме. Выход 0,40 г (96 %). Кристаллы для рентгеноструктурного исследования получали путем медленной кристаллизации вещества из метанола в холодильнике с последующим высушиванием на воздухе. Найдено, %: C 75,01, H 8,94. C<sub>27</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: C 75,66; H 9,41,  $R_f$  0,65,  $T_{пл}$  165—166 °С.  $[\alpha]_D^{20} + 133,2^\circ$  (с 0,01, CHCl<sub>3</sub>). (Лит. [3]:  $T_{пл}$  170—171,5 °С,  $[\alpha]_D^{20} + 120,1^\circ$ ). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 0,86 с (3H, H-18), 0,89 и 0,93 оба д (2×3H,  $J$  7,11 Гц, H-16/H-17), 1,06 с (3H, H-19), 1,09-1,19 м (2H), 1,23-1,80 м (11H), 1,96-2,24 м (6H), 2,37-2,57 м (5H), 3,57 с (3H, H-21), 3,92 уш, с (1H, H-1). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 211,9 (C-4), 177,8 (C-20), 83,4 (C-13), 72,2 (C-1), 61,3, 54,9, 51,1, 49,2, 49,2 (C-7), 43,0, 40,5 (C-14), 38,0, 37,0, 37,1, 35,8, 35,5, 35,2, 32,9, 31,7, 27,6, 20,7, 17,7, 16,3, 15,9, 15,8, 15,7, 14,8.

Спектры ЯМР <sup>13</sup>C и <sup>1</sup>H регистрировали на спектрометре Bruker AM-300 (75,5 и 300 МГц соответственно), внутренний стандарт — TMS. Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре Bruker SMART 1000 CCD area detector. Температуру плавления определяли на нагревательном столике Voëtius. ТСХ анализ проводили на пластинках Silufol (Chemapol, Чехия), используя систему растворителей хлороформ—метанол, 20:1. Вещества обнаруживали 10%-м

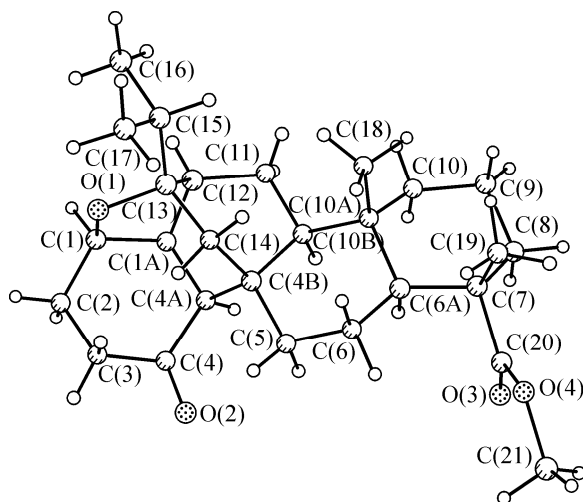
\* E-mail: obf@anrb.ru



Условия реакции **a**: *p*-TsOH, CH<sub>2</sub>Cl, Δ

Рис. 1 (слева). Схема синтеза соединения **II**

Рис. 2 (справа). Структура соединения **II** (некоторые длины связей (в Å): C(1)—O(1) 1,452(3), C(4)—O(2) 1,220(3), C(20)—O(3) 1,211(4), C(20)—O(4) 1,348(4), O(4)—C(21) 1,449(4))



раствором фосфорновольфрамовой кислоты в этаноле с последующим нагреванием при 100—120 °С в течение 2—3 мин. Оптическую плотность измеряли на поляриметре "Perkin-Elmer 241 MC" в трубке длиной 1 дм.

**Рентгеноструктурный анализ соединения II.** Желтые кристаллы в виде призм C<sub>27</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub> (*M* = 428,59) ромбические, при 120 К *a* = 11,9915(15), *b* = 12,1674(16), *c* = 15,8094(17) Å, *V* = 2306,7(5) Å<sup>3</sup>, пространственная группа *P*2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>, *Z* = 4, *d*<sub>выч</sub> = 1,234 г/см<sup>3</sup>. Экспериментальный набор 12729 отражений получен на дифрактометре Bruker SMART 1000 CCD area detector при 120 К (λMoK<sub>α</sub>-излучение, θ<sub>max</sub> = 28,00°) с монокристалла размером 0,21×0,18×0,16 мм. После усреднения эквивалентных отражений получено 3099 независимых отражений (*R*(int) = 0,0945), которые использованы для расшифровки и уточнения структуры. Поглощение (μ = 0,081 мм<sup>-1</sup>) не учитывалось.

Структура решена прямым методом, все неводородные атомы локализованы в разностных синтезах электронной плотности и уточнены по *F*<sub>hkl</sub><sup>2</sup> в анизотропном приближении; все атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные позиции. Окончательное значение факторов недоверности: *R*1 = 0,0434 (вычислен по *F*<sub>hkl</sub><sup>2</sup> для 1482 отражений с *I* > 2σ(*I*)), *wR*2 = 0,0552 (вычислен по *F*<sub>hkl</sub><sup>2</sup> для всех 3099 отражений), *GOOF* = 0,686, 285 уточняемых параметров. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELXTL-97 [4]. Структура зарегистрирована в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC 630829).

**Результаты и их обсуждение.** При работе с метиловым эфиром 1β-гидроксидигидрохинопимаровой кислоты **I** [1] в присутствии *p*-TsOH, HCl, HBr, SOCl<sub>2</sub> нами отмечено количественное образование простого эфира **II** (рис. 1). Согласно спектру ЯМР <sup>1</sup>H, характеристичный сигнал протона H-1 проявляется в виде уширенного сигнала при δ 3,92 м.д. Сигналы атомов C-1 и C-13 отмечены при δ 72,2 и 83,4 м.д. в спектре ЯМР <sup>13</sup>C. С использованием рентгеноструктурного анализа установлено молекулярное строение метил-18*R*-13-изопропил-10*a*,7-диметил-4-оксо-1-оксагексацикло[12.4.0.0<sup>5*a*,4*a*}.0<sup>13,12</sup>.0<sup>1,1*a*</sup>.0<sup>10*a*,6*a*</sup>]хеникозан-7-карбоксилата **II** (рис. 2).</sup>

**Выводы.** Впервые охарактеризована методами ЯМР и рентгеноструктурного анализа структура метил-18*R*-13-изопропил-10*a*,7-диметил-4-оксо-1-оксагексацикло[12.4.0.0<sup>5*a*,4*a*}.0<sup>13,12</sup>.0<sup>1,1*a*</sup>.0<sup>10*a*,6*a*</sup>]хеникозан-7-карбоксилата **II**.</sup>

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке фонда содействия отечественной науке (молодые доктора наук).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Третьякова Е.В., Флехтер О.Б., Галин Ф.З. и др. // Журн. орган. химии. — 2005. — **41**, № 6. — С. 849.
2. Третьякова Е.В., Флехтер О.Б., Галин Ф.З. и др. // Химия природ. соед. — 2004. — № 4. — С. 319.
3. Herz W., Blackstone R.C., Nair M.G. // J. Org. Chem. — 1967. — **32**, N 10. — P. 2992.
4. ShelDRICK G.M. SHELXTL v. 5.10, Sstructure Determination Software, 1998.