

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.824:542.91:548.737

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА МЕТИЛ-10,14,19,19-ТЕТРАМЕТИЛ-4-ОКСО-20-ОКСАГЕКСАЦИКЛО[15.3.1.1^{6,18}.0^{6,15}.0^{9,14}0^{17,21}]ДОКОЗАН-10-КАРБОКСИЛАТА

© 2010 И.Е. Смирнова, Е.В. Третьякова, О.Б. Казакова *

Учреждение Российской академии наук Институт органической химии Уфимского научного центра РАН

Статья поступила 14 января 2009 г.

С доработки — 4 августа 2009 г.

Осуществлен синтез и определена молекулярная структура метил-10,14,19,19-тетраметил-4-оксо-20-оксагексацикло[15.3.1.1^{6,18}.0^{6,15}.0^{9,14}0^{17,21}] докозан-10-карбоксилата **III**. Соединение **III** C₂₇H₄₀O₄ кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами ячейки: $a = 12,8081(11) \text{ \AA}$, $b = 7,0384(6) \text{ \AA}$, $c = 12,8904(12) \text{ \AA}$, $\beta = 105,828(2)^\circ$, пространственная группа $P2_1$, $Z = 2$, $d = 1,273 \text{ мг/м}^3$.

Ключевые слова: метил-10,14,19,19-тетраметил-4-оксо-20-оксагексацикло[15.3.-1.1^{6,18}.0^{6,15}.0^{9,14}0^{17,21}]докозан-10-карбоксилат, синтез, рентгеноструктурный анализ.

В продолжение работ по синтетическим трансформациям дигидрохинопимаровой кислоты [1] нами осуществлен синтез метил-10,14,19,19-тетраметил-4-оксо-20-оксагексацикло[15.3.1.1^{6,18}.0^{6,15}.0^{9,14}0^{17,21}]докозан-10-карбоксилата **III**, структура которого определена методами ЯМР спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Экспериментальная часть. Метил-10,14,19,19-тетраметил-4-оксо-20-оксагексацикло[15.3.1.1^{6,18}.0^{6,15}.0^{9,14}0^{17,21}]докозан-10-карбоксилат (**III**). К 2 ммоль (0,86 г) соединения **I**, полученного восстановлением метилового эфира дигидрохинопимаровой кислоты NaBH₄ в метаноле при комнатной температуре [2], в 30 мл ледяной AcOH добавляли 10 мл 35 % HCl и кипятили 5 ч с обратным холодильником. Реакционную смесь выливали в 100 мл H₂O, полученный осадок отфильтровывали, промывали холодной водой, сушили. После хроматографической очистки сырого продукта на колонке с Al₂O₃ (элюент хлороформ:этилацетат 10:1) выделены соединения **II** (0,6 г, 69 %) и **III** (0,15 г, 18 %). Кристаллы для рентгеноструктурного исследования получали путем медленной кристаллизации вещества **III** из метанола в холодильнике с последующим высушиванием на воздухе. Найдено, %: С 74,89; Н 8,89. C₂₇H₄₀O₄. Вычислено, %: С 75,66; Н 9,41, R_f 0,63. $T_{пл}$ 165—166 °С. $[\alpha]_D^{20} +16,0^\circ$ (с 0,4, CHCl₃). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 0,81—0,87 м (2H), 0,95 с (3H, CH₃), 1,01 и 1,15 оба с (2×3H, 2 CH₃), 1,25 с (3H, CH₃), 1,28—1,90 м (11H), 1,96—2,28 м (6H), 2,47—2,60 м (5H), 3,62 с (3H, H-21), 3,85 д (1H, J 2,67 Гц, H-1). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 212,8 (C-4), 179,1 (COOCH₃), 74,4 (C-1), 66,1 (C-19), 59,0, 54,8, 51,9, 50,2, 47,2 (C-10), 39,0, 38,6, 37,6, 37,4, 36,6, 35,9, 35,7, 29,6, 27,5, 27,4, 26,9, 26,6, 22,8, 21,3, 17,1, 16,4, 15,2, 14,4.

Спектры ЯМР ¹³C и ¹H регистрировали на спектрометре Bruker AM-300 (75,5 и 300 МГц соответственно), внутренний стандарт — TMS. 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 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.

* E-mail: obf@anrb.ru

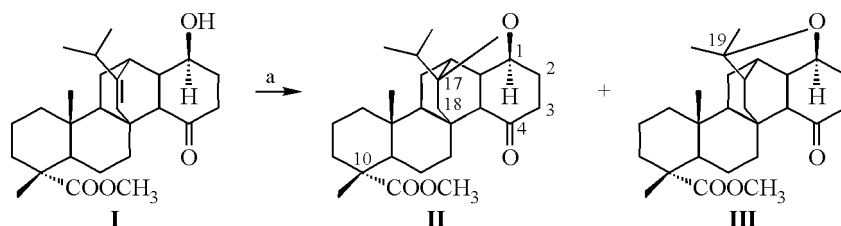


Рис. 1. Схема синтеза метил-10,14,19,19-тетраметил-4-оксо-20-оксагексацикло-[15.3.1.1.1^{6,18}.0^{6,15}.0^{9,14}0^{17,21}]докозан-10-карбоксилата III

Рентгеноструктурный анализ соединения III. Пластинчатые бесцветные кристаллы $C_{27}H_{40}O_4$ ($M = 428,59$) при 100 К $a = 12,8081(11)$, $b = 7,0384(6)$, $c = 12,8904(12)$ Å, $V = 1117,99(17)$ Å³, $\beta = 105,828(2)^\circ$, пространственная группа $P2_1$, $Z = 2$, $d_{\text{выч}} = 1,273$ г/см³. Экспериментальный набор 19341 отражения получен на дифрактометре Bruker Apex II CCD area detector при 100 К (λ MoK $_{\alpha}$ -излучение, $\theta_{\text{max}} = 30,00^\circ$) с монокристалла размером 0,35×0,18×0,03 мм. После усреднения эквивалентных отражения получено 3498 независимых отражений ($R(\text{int}) = 0,0376$), которые использованы для расшифровки и уточнения структуры. Поглощение ($\mu = 0,083$ мм⁻¹) не учитывалось.

Структура решена прямым методом, все неводородные атомы локализованы в разностных синтезах электронной плотности и уточнены по F_{hkl}^2 в анизотропном приближении; все атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные позиции. Окончательное значение факторов недостоверности: $R1 = 0,0355$ (вычислен по F_{hkl}^2 для 1482 отражений с $I > 2\sigma(I)$), $wR2 = 0,0810$ (вычислен по F_{hkl}^2 для всех 3498 отражений), GOOF = 1,007, 285 уточняемых параметров. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELXTL-98 [3]. Структура зарегистрирована в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC 708803).

Результаты и их обсуждение. Ранее мы сообщали, что воздействие *p*-TsOH на метиловый эфир 1β-гидроксидигидрохинопимаровой кислоты I в CH₂Cl₂ приводит к образованию соединения II [1]. При проведении реакции в других условиях (кипячение I в AcOH в присутствии HCl) образуется смесь соединений II и III, которые выделены в индивидуальном состоянии

методом колоночной хроматографии с выходом 69 и 18 % соответственно (рис. 1). Получение соединения III можно объяснить образованием классического карбокатиона в положении C-19 за счет 1,2-сигматропного гидридного сдвига. В спектре ЯМР ¹³C соединения III характеристичными являются сигналы углеродных атомов C-1 и C-19 при δ 74,4 и 66,1 м.д. В спектре ЯМР ¹H сигналы протонов изопропильной группы наблюдались при δ 1,01 и 1,15 м.д., в то время как в спектре соединения II указанные сигналы обнаруживались при δ 0,89 и 0,93 м.д. соот-

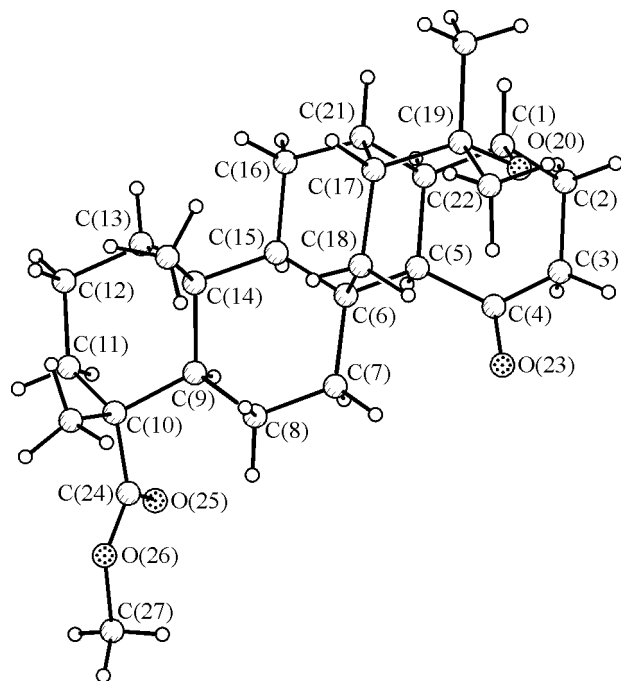


Рис. 2. Структура метил-10,14,19,19-тетраметил-4-оксо-20-оксагексацикло[15.3.1.1.1^{6,18}.0^{6,15}.0^{9,14}0^{17,21}]докозан-

10-карбоксилата III (некоторые длины связей (в Å): C(1)—O(20) 1,434(2), C(19)—O(20) 1,453(2), C(4)—O(23) 1,215(2), C(24)—O(25) 1,203(2), C(23)—O(26) 1,345(2), O(26)—C(27) 1,450(2)

ветственно. Методом РСА установлено молекулярное строение метил-10,14,19,19-тетраметил-4-оксо-20-оксагексацикло-[15.3.1.1^{6,18}.0^{6,15}.0^{9,14}0^{17,21}]докозан-10-карбоксилата **III** (рис. 2).

Впервые получен и охарактеризован методами ЯМР и рентгеноструктурного анализа метил-10,14,19,19-тетраметил-4-оксо-20-оксагексацикло-[15.3.1.1^{6,18}.0^{6,15}.0^{9,14}0^{17,21}]докозан-10-карбоксилат **III**.

Авторы выражают благодарность чл.-корр. РАН М.Ю. Антипину и к.х.н. К.Ю. Супоничкову за рентгеноструктурное исследование метил-10,14,19,19-тетраметил-4-оксо-20-оксагексацикло-[15.3.1.1^{6,18}.0^{6,15}.0^{9,14}0^{17,21}]докозан-10-карбоксилата **III**.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнова И.Е., Третьякова Е.В., Казакова О.Б. // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 2. – С. 379 – 381.
2. Herz W., Blackstone R.C., Nair M.G. // J. Org. Chem. – 1967. – **32**, N 10. – P. 2992.
3. Sheldrick G.M., SHELXTL-98 Version 5.10. Structure Determination Software Suite, Bruker AXS, Madison, WI, USA, 1998.