

Profile data from ω - 2θ scans $h = -10 \rightarrow 10$
 Absorption correction: none $k = -13 \rightarrow 12$
 4431 measured reflections $l = -13 \rightarrow 13$
 4377 independent reflections 3 standard reflections
 2741 reflections with frequency: 180 min
 $I > 2\sigma(I)$ intensity decay: 1.3%

Refinement

Refinement on F^2 $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.039$ $\Delta\rho_{\max} = 0.196 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
 $wR(F^2) = 0.113$ $\Delta\rho_{\min} = -0.133 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
 $S = 1.005$ Extinction correction: none
 4377 reflections Scattering factors from
 403 parameters *International Tables for*
 H atoms constrained *Crystallography* (Vol. C)
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0577P)^2$
 $+ 0.0792P]$
 where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

Table 1. Selected geometric parameters (\AA , $^\circ$)

C3—O3	1.429 (4)	C3'—O3'	1.415 (5)
C4—O4	1.213 (4)	C4'—O4'	1.209 (4)
C15—C16	1.540 (5)	C15'—C16'	1.532 (6)
C16—C17	1.509 (5)	C16'—C17'	1.501 (6)
C17—O17	1.214 (4)	C17'—O17'	1.218 (4)
C2—C3—C4	108.7 (3)	C4'—C3'—C2'	108.7 (3)
C5—C4—C3	114.6 (3)	C5'—C4'—C3'	114.5 (3)
C16—C17—C13	108.6 (3)	C16'—C17'—C13'	108.5 (3)

Table 2. Hydrogen-bonding geometry (\AA , $^\circ$)

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
O3—H28 \cdots O17'	0.82	2.04	2.813 (4)	158
O3'—H28' \cdots O17''	0.82	1.98	2.790 (4)	168

Symmetry code: (i) $x, y, 1 + z$.

Examination of the structure with *PLATON* (Spek, 1998) showed that there were no solvent-accessible voids in the crystal lattice.

Data collection: *CAD-4 Software* (Enraf–Nonius, 1989). Cell refinement: *CAD-4 Software*. Data reduction: *HELENA* (Spek, 1997). Program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 1990). Program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997). Molecular graphics: *ORTEPII* (Johnson, 1976). Software used to prepare material for publication: *SHELXL97*.

The authors are indebted to Dr J. C. Prata Pina for his invaluable assistance in the maintenance of the CAD-4 diffractometer, and to the Cultural Service of the German Federal Republic Embassy, the Deutscher Akademischer Austauschdienst (DAAD) and the German Agency for Technical Cooperation (GTZ) for the offer of the diffractometer which enabled the experimental work to be carried out. This work was supported by Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT).

Supplementary data for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: SK1300). Services for accessing these data are described at the back of the journal.

References

- Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G., Brammer, L., Orpen, A. G. & Taylor, R. (1987). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. S1–19.
- Altona, C., Geise, H. J. & Romers, C. (1968). *Tetrahedron*, **24**, 13–32.
- Campos Neves, A. S., Sá e Melo, M. L., Moreno, M. J. M., Tavares da Silva, E. J., Salvador, J. A. R., Costa, S. C. P. & Martins, R. M. (1999). *Tetrahedron*, **55**, 3255–3264.
- Duax, W. L. & Norton, D. A. (1975). In *Atlas of Steroid Structure*, Vol. 1. New York: Plenum.
- Enraf–Nonius (1989). *CAD-4 Software*. Version 5.0. Enraf–Nonius, Delft, The Netherlands.
- Hirano, M., Oose, M. & Morimoto, T. (1991). *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 1046–1047.
- Johnson, C. K. (1976). *ORTEPII*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- Kálman, A., Argay, G., Scharfenberg-Pfeiffer, D., Höhne, E. & Ribár, B. (1991). *Acta Cryst.* **B47**, 68–77.
- Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, 467–473.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXL97. Program for the Refinement of Crystal Structures*. University of Göttingen, Germany.
- Spek, A. L. (1997). *HELENA. Program for Reduction of CAD-4 Data*. University of Utrecht, The Netherlands.
- Spek, A. L. (1998). *PLATON. Molecular Geometry Program*. University of Utrecht, The Netherlands.
- Tavares da Silva, E. J. (1997). PhD dissertation, Universidade de Coimbra, Portugal.
- Tavares da Silva, E. J., Sá e Melo, M. L. & Campos Neves, A. S. (1996). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, pp. 1649–1650.
- Tavares da Silva, E. J., Sá e Melo, M. L., Campos Neves, A. S., Paixão, J. A., Andrade, L. C. R., Almeida, M. J. & Costa, M. M. R. (1997). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, pp. 3487–3489.

Acta Cryst. (1999). **C55**, 2151–2153

Triterpenoide. XVII.† 3,28-Dimethoxy-3,11,28-trioxo-2,3-seco-18 β -olean-12-en-2,9 α -olid

ANDRZEJ GZELLA

Lehrstuhl für Organische Chemie der K. Marcinkowski Universität der Medizinischen Wissenschaften Poznań, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Polen. E-mail: akgzella@eucalyptus.usoms.poznan.pl

(Eingegangen am 22. April 1999; angenommen am 5. Juli 1999)

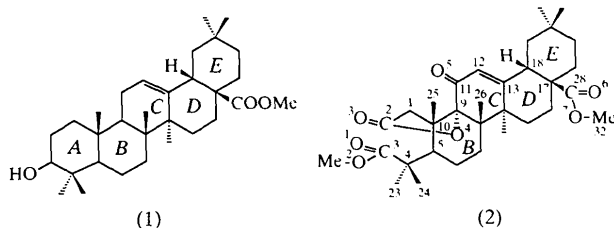
Abstract

The structure of the title compound, $C_{32}H_{46}O_7$, previously derived by spectroscopic methods, is confirmed. Steroidal ring *C* has a slightly distorted sofa form and all other six-membered rings have a chair conformation. Rings *B* and *C* are trans-fused, and rings *D* and *E* are cis-fused. The lactone ring has a conformation intermediate between envelope and half-chair.

† Teil XVI: Gzella (1999).

Kommentar

Die Herstellung der Titelverbindung (2) aus (1) wurde von Zaprutko (1994) beschrieben. Auf Grund spektroskopischer Untersuchungen (IR, MS, ¹H-, ¹³C-, ²D-NMR) hat Zaprutko (1994) für (2) die im Schema aufgeführte Struktur vorgeschlagen. In dieser Mitteilung wird diese Struktur durch die Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1) bestätigt.



Die Lactongruppe in (2) mit der mit dem C1 Atom benachbarten C2=O₃ Carbonylgruppe verbindet die Atome C1 und C9. Das O₄-Sauerstoffatom nimmt eine axiale Lage ein und ist α -orientiert. Die axiale C25 Methylgruppe am C10 Atom besitzt weiterhin β -Konfiguration.

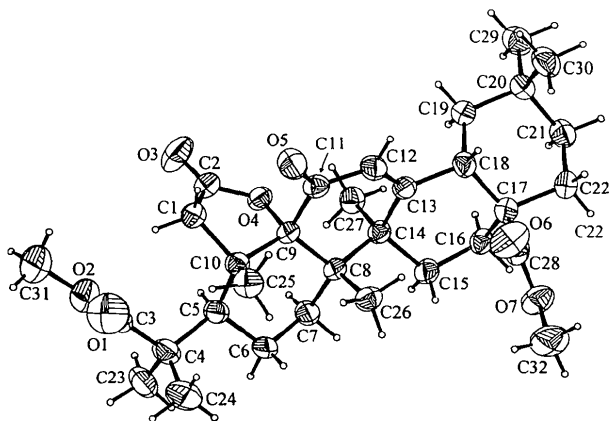


Abb. 1. Molekülstruktur von (2) (Wahrscheinlichkeitsniveau der Ellipsoide 50%).

Die am C5 gebundene Seitenkette liegt in der äquatorialen Lage vor. Die C3=O₁ Carbonylgruppe nimmt eine Mittellage zwischen synklinarer und antiklinarer Stellung zur C4—C5 Bindung ein. Der Torsionswinkel O₁—C3—C4—C5 beträgt $-103,3(2)^\circ$.

Die Atome C₂₈, C₃₂, O₆ und O₇ der C₁₇-Estergruppe sind koplanar. Die C₂₈=O₆ Carbonylgruppe weist eine Mittellage zwischen synperiplanarer und synklinarer Stellung zur C₁₇—C₁₈ Bindung auf. Der Torsionswinkel C₁₈—C₁₇—C₂₈—O₆ hat einen Wert von $-22,1(2)^\circ$. Ähnliche Beobachtungen haben wir bereits auch bei anderen 18 β -Oleanolsäurederivaten gemacht (Gzella, 1999; Gzella *et al.*, 1986, 1987, 1995, 1997, 1998, 1999).

Die Bindungslängen C₁₁=O₅ [1,217(2) Å] und C₁₂=C₁₃ [1,338(2) Å] bestätigen die Anwesenheit der

α,β -ungesättigten Carbonylgruppe im Ring C. Dieser nimmt eine gering deformierte Sofaform ein [$\Delta C_s^{12} = 1,8(2)$ (Duax & Norton, 1975); die Cremer & Pople (1975) Parameter: $Q = 0,492(2)$ Å, $\theta = 51,5(2)^\circ$, $\varphi = 357,4(2)^\circ$]. Aus der Analyse der Torsionswinkel geht hervor, daß die Ringe B, D und E in Sesselkonformation vorliegen. Die Ringe B/C sind *trans*, die Ringe D/E *cis* verknüpft. Die entsprechenden Interplanarwinkel betragen $9,36(8)$ und $56,14(5)^\circ$. Der fünfgliedrige Lactonring weist eine Mittellage zwischen Briefumschlag- und Halbsesselkonformation [$\Delta C_s^{10} = 7,2(2)$, $\Delta C_2^{9,10} = 9,5(2)$; die Cremer-Pople-Parameter: $q_2 = 0,394(2)$ Å, $\varphi_2 = 296,3(2)^\circ$] auf. Er bildet mit dem Ring B einen Interplanarwinkel von $71,45(6)^\circ$.

Es wurden, ähnlich wie bei anderen von uns untersuchten Oleanolsäurederivaten [Gzella *et al.*, 1986, 1987; Gzella, 1999] zwischen den axialen C₂₄, C₂₅ und C₂₆ Methylgruppen sterische Abstoßungen beobachtet, die zu starken Deformierungen der Bindungswinkel C₄—C₅—C₁₀ [$119,36(13)^\circ$] und C₈—C₉—C₁₀ [$118,35(12)^\circ$] führen. Die nicht-bindenden C-Atomabstände zwischen den erwähnten Methylgruppen betragen $3,221(3)$ Å (C₂₄/C₂₅) und $3,305(3)$ Å (C₂₅/C₂₆).

Im Kristallgitter liegen intra- und intermolekulare nicht-konventionelle C—H...O Wasserstoffbrückenbindungen vor (Tabelle 1 und Abb. 2).

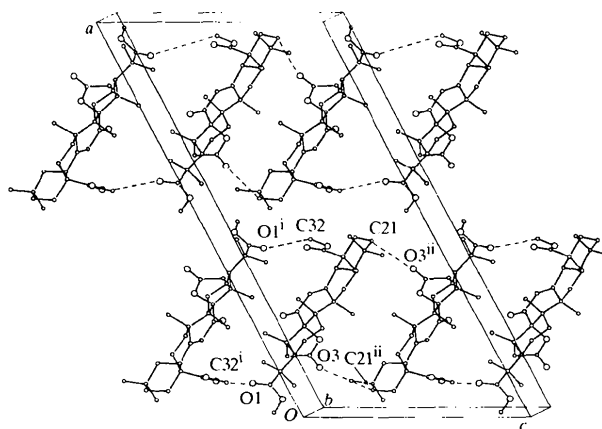


Abb. 2. Kristallstruktur von (2) (Die Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet; H-Atome der Klarheit wegen weggelassen).

Experimentelles

Die Titelverbindung (2) wurde aus (1) nach Zaprutko (1994) herstellen.

Kristalldaten

C₃₂H₄₆O₇
M_r = 542,69

Cu-K α Strahlung
 $\lambda = 1,54178$ Å

Monoklin	Gitterparameter aus 47
C2	Reflexen
$a = 29,143 (4) \text{ \AA}$	$\theta = 14,9\text{--}27,3^\circ$
$b = 7,456 (2) \text{ \AA}$	$\mu = 0,696 \text{ mm}^{-1}$
$c = 14,855 (2) \text{ \AA}$	$T = 293 (2) \text{ K}$
$\beta = 116,33 (2)^\circ$	Nadel
$V = 2893,0 (10) \text{ \AA}^3$	$0,52 \times 0,18 \times 0,06 \text{ mm}$
$Z = 4$	Farblos
$D_x = 1,246 \text{ Mg m}^{-3}$	
D_m nicht gemessen	
Datensammlung	
Kuma KM-4 Diffraktometer	$\theta_{\max} = 70,13^\circ$
ω -2 θ Abtastung	$h = -32 \rightarrow 31$
Absorptionskorrektur:	$k = -8 \rightarrow 8$
keine	$l = 0 \rightarrow 16$
5708 gemessene Reflexe	2 Kontrollreflexe
5109 unabhängige Reflexe	alle 100 Reflexen
4677 Reflexe mit	Intensitätsschwankung:
$I > 2\sigma(I)$	3,4%
$R_{\text{int}} = 0,065$	
Verfeinerung	
Verfeinerung auf F^2	$\Delta\rho_{\max} = 0,25 \text{ e \AA}^{-3}$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,033$	$\Delta\rho_{\min} = -0,16 \text{ e \AA}^{-3}$
$wR(F^2) = 0,095$	Extinktionskorrektur:
$S = 1,038$	SHELXL97 (Sheldrick, 1997a)
5109 Reflexe	Extinktionskoeffizient:
362 Parameter	0,00079 (12)
H atome: siehe unten	Atomformfaktoren aus
Berechnete Gewichten	International Tables for
$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0639P)^2 + 0,551P]$	Crystallography (Vol. C)
wobei $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	Absolute Konfiguration:
$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,002$	Flack (1983)
	Flack-Parameter = 0,09 (15)

Tabelle 1. Wasserstoff-Brücken-Geometrie (\AA , $^\circ$) für (2)

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
C1—H1A...O2	0,97	2,41	3,298 (2)	152
C1—H1B...O5	0,97	2,38	2,902 (2)	113
C25—H25C...O5	0,96	2,37	3,050 (2)	127
C32—H32B...O1'	0,96	2,40	3,124 (3)	132
C21—H21A...O3''	0,97	2,53	3,497 (2)	172

Symmetriebezeichnungen: (i) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, -z$; (ii) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, 1 - z$.

Alle H-Atome wurden aus Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt und mit Hilfe des Reitermodells verfeinert. Die H-Atome der Methylgruppen wurden als starre Gruppen betrachtet; $U(\text{H}) = 1,2U_{\text{äq}}(\text{C})$. Bei der Bestimmung der absoluten Konfiguration wurden 2238 Friedel-Reflexenpaare ausgewertet. Der Ursprung wurde nach der Methode von Flack & Schwarzenbach (1988) festgelegt.

Datensammlung: *Kuma KM-4 Software* (Kuma, 1991). Zellverfeinerung: *Kuma KM-4 Software*. Datenreduktion: *Kuma KM-4 Software*. Lösung der Strukturen: *SHELXS97* (Sheldrick, 1997b). Verfeinerung der Strukturen: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997a). Molekülgrafik: *ORTEPII* (Johnson, 1976) und *PLUTO* (Motherwell & Clegg, 1978). Programm für die Herstellung von Veröffentlichungsmaterialien: *SHELXL97*.

Ich danke Dr hab. L. Zaprutko für die Überlassung der untersuchten Verbindung.

Ergänzende Daten für diese Veröffentlichung können vom elektronischen Archiv des IUCr (Referenz: JZ1358) bezogen werden. Zugangsmöglichkeiten für diese Daten werden auf der dritten Umschlagseite beschrieben.

Literatur

- Cremer, D. & Pople, J. A. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1354–1358.
 Duax, W. L. & Norton, D. A. (1975). In *Atlas of Steroid Structures*. New York: Plenum Press.
 Flack, H. D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 876–881.
 Flack, H. D. & Schwarzenbach, D. (1988). *Acta Cryst.* **A44**, 499–506.
 Gzella, A. (1999). *Acta Cryst.* **C55**, 1730–1733.
 Gzella, A., Linkowska, E., Zaprutko, L. & Wrzeciono, U. (1999). *Acta Cryst.* **C55**, 1031–1034.
 Gzella, A., Wrzeciono, U. & Zaprutko, L. (1995). *Acta Cryst.* **C51**, 908–912.
 Gzella, A., Zaprutko, L. & Wrzeciono, U. (1997). *Acta Cryst.* **C53**, 261–264.
 Gzella, A., Zaprutko, L. & Wrzeciono, U. (1998). *Acta Cryst.* **C54**, 1309–1312.
 Gzella, A., Zaprutko, L., Wrzeciono, U. & Gdaniec, M. (1986). *Acta Cryst.* **C42**, 1859–1862.
 Gzella, A., Zaprutko, L., Wrzeciono, U. & Jaskolski, M. (1987). *Acta Cryst.* **C43**, 759–762.
 Johnson, C. K. (1976). *ORTEPII*. Bericht ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
 Kuma (1991). *Kuma KM-4 Software*. Kuma Diffraction, Wrocław, Polen.
 Motherwell, W. D. S. & Clegg, W. (1978). *PLUTO*. Program for Plotting Molecular and Crystal Structures. Universität Cambridge, England.
 Sheldrick, G. M. (1997a). *SHELXL97*. Program for the Refinement of Crystal Structures. Universität Göttingen, Deutschland.
 Sheldrick, G. M. (1997b). *SHELXS97*. Program for the Solution of Crystal Structures. Universität Göttingen, Deutschland.
 Zaprutko, L. (1994). *Pol. J. Chem.* **68**, 1753–1765.

Acta Cryst. (1999). **C55**, 2153–2156

Triterpenoide. XVIII.† Kristallstrukturen von 2-Oxo- und 3-Oxo-18 β -olean-12-en-28-säure-methylestern

ANDRZEJ GZELLA

Lehrstuhl für Organische Chemie der K. Marcinkowski Universität der Medizinischen Wissenschaften Poznań, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Polen. E-mail: akgzella@eucalyptus.usoms.poznan.pl

(Eingegangen am 24. Mai 1999; angenommen am 8. September 1999)

Abstract

The X-ray crystal structure analyses of 2-oxo-18 β -olean-12-en-28-oic acid methyl ester, $\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{O}_3$, (I)

† Teil XVII: Gzella (1999a).