

Triterpenoide. XIX.¹ 3 β -Hydroxy-11-oxo-18 α -olean-12-en-28-säure-methylester und 3,11-Dioxo-18 α -olean-12-en-28-säure-methylester

Andrzej Gzella

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

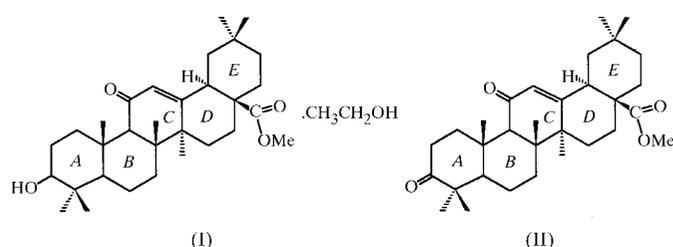
Eingegangen am 6. Juli 1999

Angenommen am 10. November 1999

The X-ray crystal structure analyses of 3 β -hydroxy-11-oxo-18 α -olean-12-en-28-oic acid methyl ester ethanol solvate, C₃₁H₄₈O₄·C₂H₆O, (I), and 3,11-dioxo-18 α -olean-12-en-28-oic acid methyl ester, C₃₁H₄₆O₄, (II), are described. These two compounds differ only in the structure of ring A. In (I), ring A has a chair conformation, while in (II), it has a twisted boat conformation. In both compounds, ring C has a slightly distorted sofa conformation, rings B, D and E are in chair conformations, and rings D and E are *trans*-fused. The asymmetric unit of (I) contains one molecule of ethanol linked by hydrogen bonds with two different molecules of (I).

Kommentare

Die Synthese der 3 β -Hydroxy-11-oxo-18 α -olean-12-en-28-säure-methylester, (I), und 3,11-Dioxo-18 α -olean-12-en-28-säure-methylester, (II), wurde von Zaprutko (1995) beschrieben. In dieser Mitteilung wird über die Kristallstrukturen dieser Verbindungen berichtet.



Beide untersuchten Verbindungen (Abb. 1 und Abb. 2) unterscheiden sich nur durch die Konformation des Ringes A. Die Oxydation der C3-Hydroxylgruppe in (I) zur Ketogruppe bewirkte eine Umwandlung der Sesselform [Verbindung (I)] in die Drehbootform [Verbindung (II)]. Die Ringe C mit der Doppelbindung C12=C13 [(I): 1,345 (2) Å; (II): 1,342 (2) Å] und C11=O2 α,β -ungesättigten Carbonylgruppe [(I):

¹ Teil XVIII: Gzella (1999c).

1,221 (2) Å; (II): 1,223 (2) Å] liegen in beiden Verbindungen in einer nur gering deformierten Halbboot-Konformation vor [die Cremer & Pople (1975) Parameter für (I): $Q = 0,544$ (2) Å, $\theta = 53,7$ (2)° und $\varphi = 356,2$ (2)°; für (II): $Q = 0,536$ (2) Å, $\theta = 52,0$ (2)° und $\varphi = 357,2$ (2)°]. Im Vergleich zu den schon von uns untersuchten 2-Oxo- und 3-Oxo-18 β -olean-12-en-28-säure-methylestern (Gzella, 1999c) läßt sich bei der Einführung der Ketogruppe in den ungesättigten C Ring der untersuchten 18 α -Oleanolsäurederivate (I) und (II) eine Deformierungsverringern der Halbboot-Form beobachten. Einen Einfluß auf die Konformation des Ringes C hat wahrscheinlich auch die *trans*-Verknüpfung der Ringe D/E [Interplanarwinkel für (I) und (II) 2,52 (11) und 2,57 (10)°].

In beiden Verbindungen sind die Atome C28, C31, O3 und O4 der C17-Estergruppe koplanar. Aus den Torsionswinkeln C18–C17–C28–O3 [(I): 0,7 (3)°; (II): –1,7 (3)°] geht hervor, daß die Carbonylgruppe eine synperiplanare Stellung zur C17–C18 Bindung einnimmt. Bei den meisten bis dahin untersuchten 18 β -Oleanolsäurederivaten (Gzella, 1999a,b,c; Gzella *et al.*, 1986, 1995, 1997, 1998, 1999; Zaprutko *et al.*, 1990) weist die erwähnte Carbonylgruppe eine Mittellage zwischen synperiplanarer und synklinaler Stellung auf. Ausnahmen bilden zumeist Oleanolsäurederivaten, in denen die C17-Estergruppe an der Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung beteiligt ist (Gzella, 1999c; Gzella *et al.*, 1995, 1998). Die Carbonylgruppe nimmt in diesen Fällen eine Mittellage zwischen antiklinaler und antiperiplanarer Stellung ein.

Ähnlich wie es auch bei allen anderen untersuchten Oleanolsäurederivaten der Fall war (Gzella, 1999a,c; Gzella *et al.*, 1986, 1987, 1995) werden auch bei (I) und (II) unabhängig von der Verknüpfungsart der Ringe D und E sterische

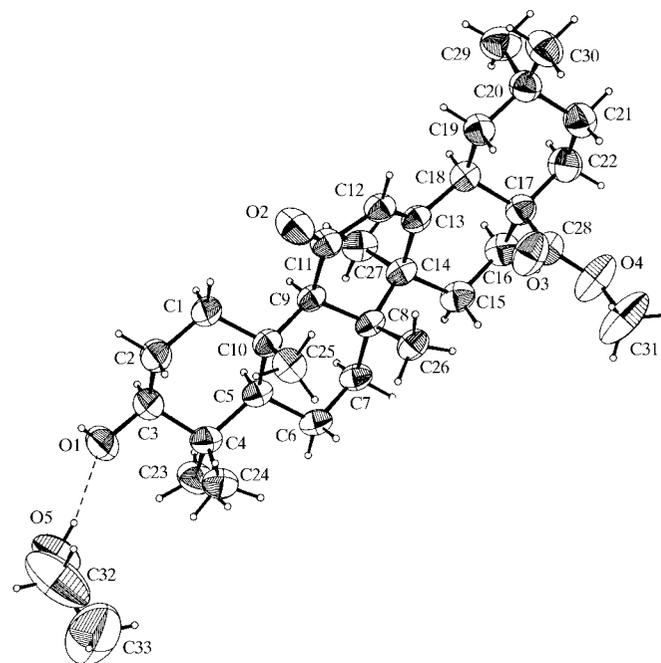


Abbildung 1
Molekülstruktur von (I) (Wahrscheinlichkeitsniveau der Ellipsoide 50%).

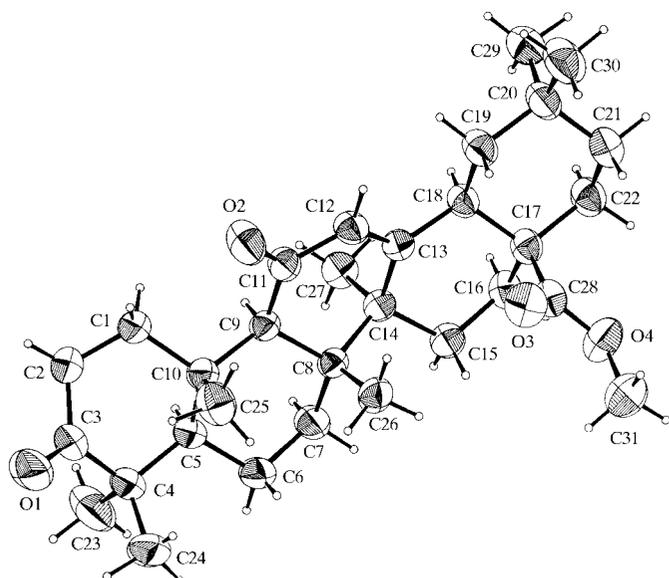


Abbildung 2
Molekülstruktur von (II) (Wahrscheinlichkeitsniveau der Ellipsoide 50%).

Abstoßungen zwischen den axialen Methylgruppen C24, C25 und C26 beobachtet. Davon zeugen die stark deformierten Bindungswinkel C4–C5–C10 und C8–C9–C10 [(I): 116,97 (14) und 117,96 (13)°; (II): 114,09 (14) und 118,18 (12)°] und nichtbindenden Atomabstände C24···C25 und C25···C26 [(I): 3,201 (3) und 3,196 (3) Å; (II): 3,308 (4) und 3,276 (3) Å]. Im nicht deformierten 1,3-Dimethylcyclohexan (beide Methylgruppen in axialer Stellung) betragen die Kohlenstoffatom-Abstände der Methylgruppen 2,52 Å (Spirlet *et al.*, 1980).

Die C3-Hydroxylgruppe in (I) ist β -orientiert.

In der unabhängigen Einheit von (I) befindet sich ein Kristallethanolmolekül. Letzteres beteiligt sich an der Bildung von zwei Wasserstoffbrückenbindungen O5–H5A···O1 und O1ⁱ–H1Aⁱ···O5 [Symmetrieeoperator: (i) $1 - x, \frac{1}{2} + y, 3 - z$; Tabelle 1]. Die oben erwähnten Wasserstoffbrücken binden die Moleküle im Kristallgitter in zickzackförmige Ketten, die in der Richtung [010] anwachsen (Abb. 3). In (I) und (II) wurden nicht-konventionelle C–H···O Wasserstoffbrückenbindungen aufgefunden.

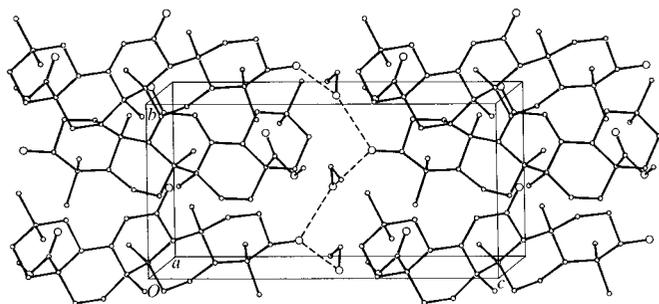


Abbildung 3
Packungsdiagramm von (I) (Die Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet; H-Atome der Klarheit wegen weggelassen).

Experimentelles

Verbindung (I)

Kristalldaten

$C_{31}H_{48}O_4 \cdot C_2H_6O$
 $M_r = 530,76$
Monoklin, $P2_1$
 $a = 13,425$ (3) Å
 $b = 7,4226$ (12) Å
 $c = 15,0382$ (17) Å
 $\beta = 91,881$ (13)°
 $V = 1497,7$ (4) Å³
 $Z = 2$

$D_x = 1,177$ Mg m⁻³
Cu-K α -Strahlung
Gitterparameter aus 49 Reflexen
 $\theta = 14,8$ – $29,3$ °
 $\mu = 0,604$ mm⁻¹
 $T = 293$ (2) K
Prisma, farblos
 $0,55 \times 0,45 \times 0,22$ mm

Datensammlung

Kuma Diffraction KM-4 Diffraktometer
 $\omega/2\theta$ Scans
Absorptionskorrektur: ψ Scan (North *et al.*, 1968)
 $T_{min} = 0,799$, $T_{max} = 0,876$
5417 gemessene Reflexe
5319 unabhängige Reflexe
5073 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$R_{int} = 0,030$
 $\theta_{max} = 70,13$ °
 $h = -16 \rightarrow 16$
 $k = -9 \rightarrow 9$
 $l = 0 \rightarrow 18$
2 Kontrollreflexe
alle 100 Reflexen
Intensitätsschwankung: 2%

Verfeinerung

Verfeinerung auf F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,042$
 $wR(F^2) = 0,124$
 $S = 1,067$
5319 Reflexe
360 Parameter
H-Atome: s.u.
 $(\Delta/\sigma)_{max} = 0,004$

Berechnete Gewichtungen
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0747P)^2 + 0,2129P]$
wobei $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $\Delta\rho_{max} = 0,190$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{min} = -0,241$ e Å⁻³
Absolute Konfiguration: Flack (1983)
Flack-Parameter = 0,1 (2)

Tabelle 1

Geometrie der Wasserstoffbrücken (Å, °) für (I).

D–H···A	D–H	H···A	D···A	D–H···A
O1–H1A···O5 ⁱ	0,76 (3)	2,03 (3)	2,785 (3)	172 (3)
O5–H5A···O1	0,79 (3)	2,01 (4)	2,766 (3)	160 (4)
C1–H11···O2	0,97	2,30	2,923 (2)	121
C19–H192···O3	0,97	2,48	3,064 (3)	118

Symmetrieeoperator: (i) $1 - x, \frac{1}{2} + y, 3 - z$.

Verbindung (II)

Kristalldaten

$C_{31}H_{46}O_4$
 $M_r = 482,68$
Orthorhombisch, $P2_12_12_1$
 $a = 6,6304$ (12) Å
 $b = 12,886$ (2) Å
 $c = 31,442$ (5) Å
 $V = 2686,4$ (8) Å³
 $Z = 4$
 $D_x = 1,193$ Mg m⁻³

Cu-K α -Strahlung
Gitterparameter aus 42 Reflexen
 $\theta = 14,8$ – $29,4$ °
 $\mu = 0,601$ mm⁻¹
 $T = 293$ (2) K
Prisma, farblos
 $0,55 \times 0,25 \times 0,23$ mm

Datensammlung

Kuma Diffraction KM-4 Diffraktometer
 $\omega/2\theta$ Scans
5157 gemessene Reflexe
4878 unabhängige Reflexe
4389 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $R_{int} = 0,015$

$\theta_{max} = 70,20$ °
 $h = -8 \rightarrow 8$
 $k = 0 \rightarrow 15$
 $l = 0 \rightarrow 38$
2 Kontrollreflexe
alle 100 Reflexen
Intensitätsschwankung: 3,6%

Verfeinerung

Verfeinerung auf F^2 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,036$ $wR(F^2) = 0,105$ $S = 1,049$

4878 Reflexe

325 Parameter

H-Atome: s.u.

Berechnete Gewichtungen

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0628P)^2 + 0,326P]$$

$$\text{wobei } P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

 $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,001$ $\Delta\rho_{\max} = 0,205 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ $\Delta\rho_{\min} = -0,136 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ Extinktionskorrektur: *SHELXL97*
(Sheldrick, 1997)

Extinktionskoeffizient: 0,00075 (17)

Absolute Konfiguration: Flack
(1983)Flack-Parameter = $-0,1(2)$

Alle H-Atome wurden in (I) und (II) aus Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt. Die (O1)H- und (O5)H-Atome in (I) wurden frei verfeinert. Die übrigen H-Atome in (I) und (II) wurden mit Hilfe des Reitermodells verfeinert; für alle CH-Atome $U(\text{H}) = 1,2U_{\text{aq}}(\text{C})$. Die H-Atome der Methylgruppen wurden als starre Gruppen betrachtet. Bei der Bestimmung der absoluten Konfiguration von (I) bzw. (II) wurden 2236 bzw. 1927 Friedel-Reflexpaare ausgewertet. Der Ursprung für Verbindung (I) wurde nach der Methode von Flack & Schwarzenbach (1988) festgelegt. Bei der Verbindung (I) weisen die erhöhten Auslenkungsparameter der Atome C31, C32 und C33 [$U_{\text{aq}} = 0,1325(17), 0,160(2)$ und $0,190(3) \text{ Å}^2$] in der Estergruppe und im Ethanol-Molekül möglicherweise auf Fehlordnung der erwähnten Atome hin.

Für beide Verbindungen, Datensammlung: *KM-4 Software* (Kuma Diffraction, 1991); Zellverfeinerung: *KM-4 Software*; Datenreduktion: *KM-4 Software*; Lösung der Strukturen: *SHELXS97* (Sheldrick, 1990); Verfeinerung der Strukturen: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); Molekülgrafik: *ORTEPII* (Johnson, 1976) und *PLUTO* (Motherwell & Clegg, 1978) für (I), *ORTEPII* für (II); Programm für die Herstellung von Veröffentlichungsmaterialien: *SHELXL97*.

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

Ergänzende Daten für diese Veröffentlichung können vom elektronischen Archiv des IUCr (Referenz: JZ1368) 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.
 Flack, H. D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 876–881.
 Flack, H. D. & Schwarzenbach, D. (1988). *Acta Cryst.* **A44**, 499–506.
 Gzella, A. (1999a). *Acta Cryst.* **C55**, 1730–1733.
 Gzella, A. (1999b). *Acta Cryst.* **C55**, 2151–2153.
 Gzella, A. (1999c). *Acta Cryst.* **C55**, 2153–2156.
 Gzella, A., Linkowska, E., Zaprutko, L. & Wrzeczono, U. (1999). *Acta Cryst.* **C55**, 1031–1034.
 Gzella, A., Wrzeczono, U. & Zaprutko, L. (1995). *Acta Cryst.* **C51**, 908–912.
 Gzella, A., Zaprutko, L. & Wrzeczono, U. (1997). *Acta Cryst.* **C53**, 261–264.
 Gzella, A., Zaprutko, L. & Wrzeczono, U. (1998). *Acta Cryst.* **C54**, 1309–1312.
 Gzella, A., Zaprutko, L., Wrzeczono, U. & Gdaniec, M. (1986). *Acta Cryst.* **C42**, 1859–1862.
 Gzella, A., Zaprutko, L., Wrzeczono, U. & Jaskólski, M. (1987). *Acta Cryst.* **C43**, 759–762.
 Johnson, C. K. (1976). *ORTEPII*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
 Kuma Diffraction (1991). *KM-4 Software*. Kuma Diffraction, Wrocław, Polen.
 Motherwell, W. D. S. & Clegg, W. (1978). *PLUTO*. Universität Cambridge, England.
 North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
 Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, 467–473.
 Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXL97*. Universität Göttingen, Deutschland.
 Spirlet, M. R., Dupont, L., Dideberg, O. & Kapundu, M. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 1593–1598.
 Zaprutko, L. (1995). *Pol. J. Chem.* **69**, 1003–1012.
 Zaprutko, L., Gzella, A. & Wrzeczono, U. (1990). *Liebigs Ann. Chem.* pp. 373–378.