

Triterpenoide. XX.¹ 3 β -Acetoxy-12-oxo-18 β -olean- und 3 β -Acetoxy-12,19-dioxo-9(11),13(18)-oleandien-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: akgzella@eucalyptus.usoms.poznan.pl

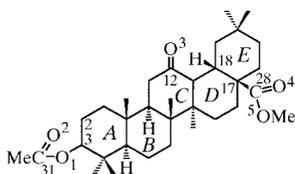
Eingegangen am 5. Januar 2000

Angenommen am 14. April 2000

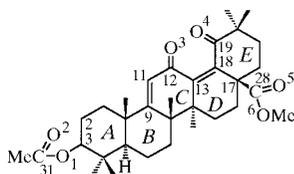
The structures of methyl 3 β -acetoxy-12-oxo-18 β -olean-28-oate [$C_{33}H_{52}O_5$, (I)] and methyl 3 β -acetoxy-12,19-dioxoolean-9(11),13(18)-dien-28-oate [$C_{33}H_{46}O_6$, (II)] are described. In (I), all rings are in the chair conformation, rings *D* and *E* are *cis* and the other rings *trans*-fused. In compound (II), only rings *A* and *E* are in the chair conformation, ring *B* has a distorted chair conformation, ring *C* a distorted half-boat and ring *D* an insignificantly distorted half-chair conformation.

Kommentar

Anknüpfend an vorangehende Publikationen (Gzella, 1999, 2000) über Kristallstrukturen von 2-, 3-, 11-Monooxo- und 3,11-Dioxo-Derivaten von Oleanolsäure-methylester-abkömmlingen, wird in dieser Mitteilung über Kristallstrukturen von zwei weiteren im Titel erwähnten Triterpenketonen, (I) und (II), mit Carbonylgruppen in 12- bzw. 12- und 19-Stellung berichtet.



(I)



(II)

In der unabhängigen Einheit der Elementarzelle von 3 β -Acetoxy-12-oxo-18 β -olean-28-säure-methylester, (I), befinden sich zwei Moleküle *A* und *B*, die sich gering voneinander unterscheiden. Mit Hilfe der kleinsten Quadrate-Anpassung (Spek, 1998) wurde eine gewogene r.m.s. Abweichung von 0,676 Å gefunden. Die maximalen Abweichungen beziehen sich auf die Atome der Acetylgruppen und betragen 0,962 (C31), 1,137 (O2) und 1,150 Å (C32).

¹ Teil XIX: Gzella (2000).

Bei Verbindung (I) weisen die erhöhten Auslenkungsfaktoren der Atome C31*B*, C32*B*, O1*B*, O2*B* (C3-Acetoxygruppe), C33*A*, O4*A*, O5*A*, C33*B*, O5*B* (C17-Estergruppe), C29*A*, C30*A*, C23*B*, C29*B*, C30*B* (Methylgruppen), C2*B*, C3*B* (Ring *A*) und C21*A*, C22*A* (Ring *E*) auf Fehlordnung und/ bzw. thermische Schwingungen der erwähnten Atome hin. Das betrifft besonders die Atome der C3-Acetoxygruppe [U_{aq} : 0,177 (3), 0,264 (6), 0,1455 (13) und 0,217 (2) Å²] und die Atome C33*A* und C33*B* [U_{aq} : 0,176 (3) und 0,148 (2) Å²]. Im Zusammenhang damit und wahrscheinlich auch infolge der nicht befriedigenden Kristallqualität treten größere Unterschiede in den geometrischen Parametern der Moleküle *A* und *B* von (I) auf (Tabelle 1, *Experimentelles*).

Die Atome C31, C32, O1 und O2 der β -orientierten Acetoxygruppe in C3-Stellung sind in beiden Verbindungen koplanar. Die Carbonylgruppe C31=O2 nimmt in beiden Fällen eine synperiplanare Stellung zur C3–O1 Bindung und eine Mittellage zwischen synklinaler und antiklinaler Stellung zur C2–C3 Bindung ein. Die Torsionswinkel C3–O1–C31–O2 und C2–C3···C31–O2 weisen in (I) folgende Werte auf: –2,1 (3), –7,9 (11) (Molekül *A* und *B*) und 71,1 (2), 87,5 (7)° (Molekül *A* und *B*), in (II) 1,1 (3) und 79,09 (18)°.

In (I) ist die C12=O3 Bindungslänge [Molekül *A*: 1,218 (3) und Molekül *B*: 1,209 (3) Å] der Carbonylgruppe im gesättigten *C* Ring mit entsprechenden Literaturdaten [1,211 (1) Å; Allen *et al.*, 1987] vergleichbar. Alle Ringe weisen in (I) Sesselkonformation auf, wobei sich eine Deformation des Ringes *C* [Cremer & Pople (1975) Puckering-Parameter: $Q = 0,580$ (3) Å, $\theta = 23,6$ (3)°, $\varphi = 334,3$ (6)°; $Q = 0,566$ (2) Å, $\theta = 23,9$ (3)°, $\varphi = 325,2$ (7)°; Molekül *A* und *B*] durch die oben erwähnte Carbonylgruppe beobachten läßt. Die Ringe *D/E* sind *cis* [Interplanarwinkel: 59,49 (13) und 59,44 (7)°; Molekül *A* und *B*], die übrigen *trans* verknüpft.

In den Ringen *C*, *D* und *E* von 3 β -Acetoxy-12,19-dioxo-9(11),13(18)-oleandien-28-säure-methylester, (II), befinden sich zwei α,β ungesättigte Carbonylgruppen C12=O3 und C19=O4. Im zentralen Teil des Moleküls von (II) sind drei konjugierte Fragmente zu berücksichtigen und zwar das gänzlich planare C9=C11–C12=O3 [r.m.s. = 0,0003 Å], das annähernd flache O3=C12–C13=C18 [r.m.s. = 0,0733 Å] und das stark gefaltete System C13=C18–C19=O4 [r.m.s. = 0,1813 Å]. Demzufolge beteiligt sich die C19=O4 Carbonylgruppe nicht an der Konjugation des zuletzt erwähnten Systems, die C12=O3 Carbonylgruppe dagegen stark an der Konjugation des ersten, aber nur schwach an der Konjugation des zweiten Systems. Übereinstimmend damit ist die Bindungslänge C18–C19 [1,503 (2) Å] mit den Literaturdaten für die Csp^2 – Csp^3 Bindung [1,509 (1) Å; Allen *et al.*, 1987] vergleichbar, die Bindungslänge C11–C12 [1,454 (2) Å] um etwa 5 σ kürzer und die Bindungslänge von C12–C13 [1,489 (2) Å] um etwa 11 σ länger als die Literatur-Einfachbindung vom Typ (C=C) Csp^2 – Csp^2 (=O) [1,465 (1) Å; Allen *et al.*, 1987]. Auch die Atomabstände in den beiden Carbonylgruppen weisen entsprechende Unterschiede auf. In der C19=O4 Gruppe [1,1918 (19) Å] ist dieser um etwa 11 σ kürzer als in der C12=O3 Gruppe [1,2202 (19) Å]. Im Fragment des Moleküls von (II) mit den Atomen O3, C12, C13,

C18, C19 und O4 weichen die endständigen Sauerstoffatome O3 und O4 von der beinahe flachen Ebene der übrigen erwähnten Kohlenstoffatome um 0,544(3) und $-1,011(2)$ Å ab. Der Torsionswinkel $O3-C12 \cdots C19-O4$ beträgt $84,25(16)^\circ$ und der $O3 \cdots O4$ Atomenabstand $2,935(2)$ Å.

Der Einfluß der hybridisierten Atome C9, C11, C12, C13, C18, C19, O3 und O4 im oben diskutierten Fragment auf die Konformation des Moleküls von (II) beschränkt sich auf die Ringe B, C und D. Der Ring B liegt in einer in Richtung zum sp^2 hybridisierten C9 Atom hin deformierter Sesselform vor [Cremer & Pople Puckering-Parameter: $Q = 0,542(2)$ Å, $\theta = 24,8(2)^\circ$, $\varphi = 13,5(4)^\circ$]. Der Ring C nimmt eine verzerrte Halbboot-Konformation [Cremer & Pople Puckering-Parameter: $Q = 0,489(2)$ Å, $\theta = 54,4(2)^\circ$, $\varphi = 309,2(2)^\circ$], der Ring D eine gering deformierte Halbsessel-Konformation ein [Cremer & Pople Puckering-Parameter: $Q = 0,458(2)$ Å, $\theta = 125,3(3)^\circ$, $\varphi = 326,3(2)^\circ$]. Der Ring E mit den sp^2 hybridisierten C18 und C19 Atomen zeigt, ähnlich wie der gesättigte Ring A, Sessel-Konformation [Cremer & Pople Puckering-Parameter: $Q = 0,543(2)$ Å, $\theta = 0,9(2)^\circ$, $\varphi = 212(9)^\circ$ (Ring E); $Q = 0,566(2)$ Å, $\theta = 8,3(2)^\circ$, $\varphi = 65,0(13)^\circ$ (Ring A)].

Die Atome C28, C33, O4 und O5 in (I) und C28, C33, O5 und O6 in (II) der am C17 haftenden Estergruppe sind koplanar. Aus den Torsionswinkeln $C18-C17-C28-O4$ [Verbindung (I): $-21,1(5)$, $-24,3(4)^\circ$, Molekül A und B] bzw. $C18-C17-C28-O5$ [Verbindung (II): $-136,23(18)^\circ$] geht hervor, daß die Carbonylgruppe $C28=O4$ in (I) eine Mittellage zwischen synperiplanarer und synklinaler, die Carbonyl-

gruppe $C28=O5$ in (II) eine Mittellage zwischen antiklinaler und antiperiplanarer Stellung zur $C17-C18$ Bindung einnimmt.

Aus den auffallend großen Interplanarwinkeln A/B $15,90(4)$, B/C $17,60(6)$, C/D $20,49(6)$ und D/E $25,89(7)^\circ$ von (II) kann gefolgert werden, daß das Molekül dieser Verbindung über die Ringe A bis E im Kristallnetz stark gefaltet ist.

In den Verbindungen (I) und (II) ließen sich intramolekulare kurze $H \cdots H$ und $C-H \cdots O$ Kontakte nachweisen. Im Molekül A von (I) wurden 12, im Molekül B derselben Verbindung 14 und in (II) acht $H \cdots H$ Kontakte aufgefunden. Die intramolekularen kurzen $C-H \cdots O$ Kontakte wurden in den Tabellen 2 und 3 als nicht konventionelle Wasserstoffbrückenbindungen zusammengestellt. In den Verbindungen (I) und (II) wurden außerdem intermolekulare kurze $C-H \cdots O$ Kontakte beobachtet, an denen sich die Carbonylgruppen $C31=O2$ von (I) (beide Moleküle), $C12=O3$ und $C19=O4$ von (II) beteiligen (Tabelle 2 und 3).

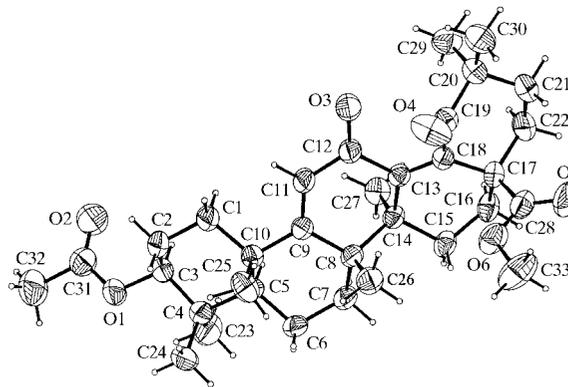


Abbildung 2
Molekülstruktur von (II); Wahrscheinlichkeitsniveau der Ellipsoide 50%.

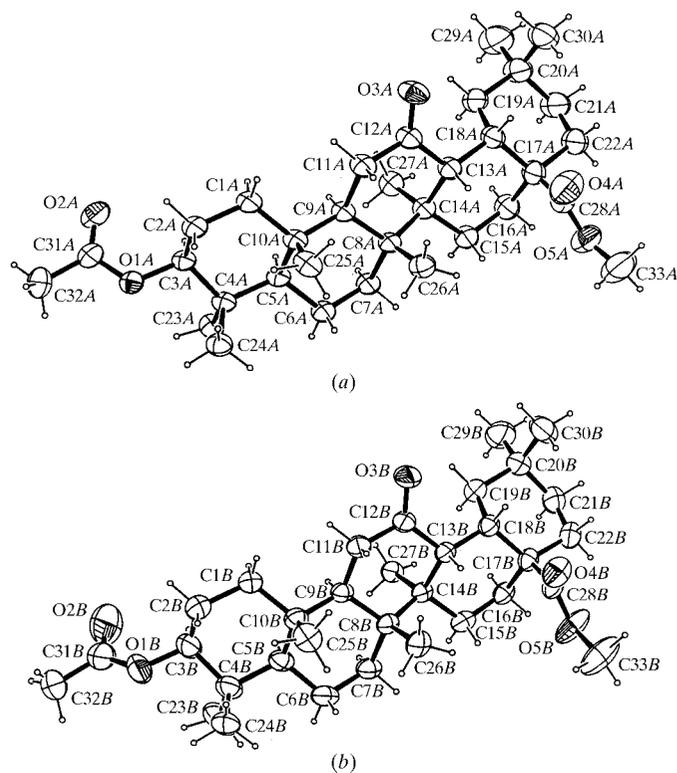


Abbildung 1
Molekülstruktur von (I), (a) Molekül A, (b) Molekül B; Wahrscheinlichkeitsniveau der Ellipsoide 30%.

Experimentelles

Die Herstellung der Titel Verbindungen, (I) und (II), wurde von Zaprutko (2000) beschrieben.

Verbindung (I)

Kristalldaten

$C_{33}H_{52}O_5$
 $M_r = 528,75$
 Orthorhombisch, $P2_12_12_1$
 $a = 7,0662(16)$ Å
 $b = 22,083(3)$ Å
 $c = 40,141(5)$ Å
 $V = 6263,7(18)$ Å³
 $Z = 8$
 $D_x = 1,121$ Mg m⁻³

Cu-K α -Strahlung
 Gitterparameter aus 46 Reflexen
 $\theta = 12,6-26,3^\circ$
 $\mu = 0,577$ mm⁻¹
 $T = 293(2)$ K
 Nadel, farblos
 $0,50 \times 0,14 \times 0,09$ mm

Datensammlung

Kuma Diffraction KM-4 Diffraktometer
 $\omega/2\theta$ -Scans
 10 738 gemessene Reflexe
 10 265 unabhängige Reflexe
 7013 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $R_{int} = 0,017$

$\theta_{max} = 65,1^\circ$
 $h = -7 \rightarrow 7$
 $k = 0 \rightarrow 25$
 $l = 0 \rightarrow 47$
 2 Kontrollreflexe
 alle 100 Reflexen
 Intensitätsschwankung: 11,3%

Verfeinerung

Verfeinerung auf F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,044$
 $wR(F^2) = 0,130$
 $S = 1,077$
 10 265 Reflexe
 704 Parameter
 H-Atome: s.u.
 Berechnete Gewichtungen
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0813P)^2]$
 wobei $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0,001$
 $\Delta\rho_{\max} = 0,195 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\min} = -0,179 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
 Extinktionskorrektur: *SHELXL97*
 (Sheldrick, 1997)
 Extinktionskoeffizient: 0,00025 (6)
 Absolute Konfiguration: Flack
 (1983)
 Flack-Parameter = 0,0 (2)

Verfeinerung

Verfeinerung auf F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,032$
 $wR(F^2) = 0,092$
 $S = 1,060$
 5362 Reflexe
 362 Parameter
 H-Atome: s.u.
 Berechnete Gewichtungen
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0534P)^2 + 0,1609P]$
 wobei $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,007$
 $\Delta\rho_{\max} = 0,156 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\min} = -0,153 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
 Extinktionskorrektur: *SHELXL97*
 (Sheldrick, 1997)
 Extinktionskoeffizient: 0,0059 (4)
 Absolute Konfiguration: Flack
 (1983)
 Flack-Parameter = 0,00 (15)

Tabelle 1

Geometrische Parameter (Å, °) für (I).

C8A—C14A	1,596 (3)	C8B—C14B	1,578 (3)
C9A—C11A	1,540 (3)	C9B—C11B	1,519 (3)
C17A—C22A	1,566 (4)	C17B—C22B	1,535 (4)
C20A—C21A	1,541 (5)	C20B—C21B	1,513 (4)
C21A—C22A	1,480 (6)	C21B—C22B	1,533 (5)
C31A—O1A—C3A	117,76 (19)	C31B—O1B—C3B	119,6 (4)
O1A—C3A—C2A	110,10 (18)	O1B—C3B—C2B	108,4 (3)
C6A—C5A—C10A	109,79 (18)	C6B—C5B—C10B	111,0 (2)
C7A—C8A—C14A	110,31 (19)	C7B—C8B—C14B	111,3 (2)
C12A—C11A—C9A	116,46 (19)	C12B—C11B—C9B	117,6 (2)
C12A—C13A—C14A	111,49 (19)	C12B—C13B—C14B	110,48 (19)
C27A—C14A—C15A	109,1 (2)	C15B—C14B—C27B	106,5 (2)
C28A—C17A—C16A	112,2 (3)	C28B—C17B—C16B	110,8 (2)
C18A—C17A—C22A	109,2 (2)	C22B—C17B—C18B	111,7 (2)
C19A—C18A—C17A	112,3 (2)	C17B—C18B—C19B	111,1 (2)
C19A—C20A—C21A	107,1 (3)	C21B—C20B—C19B	108,6 (2)
C21A—C22A—C17A	115,4 (3)	C21B—C22B—C17B	113,7 (2)
O2A—C31A—C32A	124,3 (3)	O2B—C31B—C32B	126,8 (6)

Tabelle 2

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

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
C11B—H11D...O2A ⁱ	0,97	2,45	3,336 (4)	152
C13A—H13A...O4A	0,98	2,50	3,155 (4)	124
C13B—H13B...O4B	0,98	2,53	3,187 (3)	124
C19A—H19A...O3A	0,97	2,42	3,051 (3)	122
C19B—H19D...O3B	0,97	2,40	3,038 (3)	123
C27B—H27E...O2A ⁱⁱ	0,96	2,53	3,357 (4)	145

Symmetrieeoperatoren: (i) $x, y - 1, z$; (ii) $1 + x, y - 1, z$.

Verbindung (II)

Kristalldaten

$\text{C}_{33}\text{H}_{46}\text{O}_6$
 $M_r = 538,70$
 Monoklin, $P2_1$
 $a = 7,9348 (8) \text{ Å}$
 $b = 15,8841 (10) \text{ Å}$
 $c = 12,1480 (8) \text{ Å}$
 $\beta = 99,041 (7)^\circ$
 $V = 1512,1 (2) \text{ Å}^3$
 $Z = 2$

$D_x = 1,183 \text{ Mg m}^{-3}$
 Cu-K α -Strahlung
 Gitterparameter aus 50
 Reflexen
 $\theta = 14,8\text{--}30,2^\circ$
 $\mu = 0,638 \text{ mm}^{-1}$
 $T = 293 (2) \text{ K}$
 Prisma, farblos
 $0,53 \times 0,40 \times 0,20 \text{ mm}$

Datensammlung

Kuma Diffraction KM-4 Diffraktometer
 $\omega/2\theta$ -Scans
 Absorptionskorrektur: ψ -Scan
 (North *et al.*, 1968)
 $T_{\min} = 0,769, T_{\max} = 0,880$
 5476 gemessene Reflexe
 5362 unabhängige Reflexe
 5157 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0,023$
 $\theta_{\max} = 70,15^\circ$
 $h = -9 \rightarrow 8$
 $k = -19 \rightarrow 19$
 $l = 0 \rightarrow 14$
 2 Kontrollreflexe
 alle 100 Reflexen
 Intensitätsschwankung: 1,7%

Tabelle 3

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

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
C15—H15A...O6	0,97	2,54	3,139 (2)	120
C25—H25B...O4 ⁱ	0,96	2,46	3,204 (2)	134
C33—H33A...O3 ⁱⁱ	0,96	2,58	3,290 (3)	131

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

In beiden Verbindungen wurden alle H-Atome aus Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt, ausgenommen die H-Atome der C33A- und C32B-Methylgruppen von (I). Letztere wurden geometrisch berechnet. Alle H-Atome wurden mit Hilfe des Reitermodells verfeinert; $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{äq}}(\text{C})$. Die H-Atome der Methylgruppen wurden als starre, rotierende Gruppen verfeinert. Bei der Bestimmung der absoluten Konfiguration von (I) bzw. (II) wurden 4353 bzw. 2445 Friedel-Reflexenpaare ausgewertet. Der Ursprung für Verbindung (II) wurde nach der Methode von Flack & Schwarzenbach (1988) festgelegt. Die minimalen H...H Atom-Abstände betragen 1,95 [Molekül A, (I)] bzw. 1,98 Å [Molekül B, (I); (II)].

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: *ORTEP-3* (Farrugia, 1997) für (I) und *ORTEPII* (Johnson, 1976) für (II); für beide Verbindungen.

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

Ergänzende Daten für diese Veröffentlichung können vom elektronischen Archiv des IUCr (Referenz: JZ1393) bezogen werden. Zugangsmöglichkeiten für diese Daten werden auf der dritten Umschlagseite beschrieben.

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.
 Cremer, D. & Pople, J. A. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1354–1358.
 Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 565.
 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**, 2153–2156.
 Gzella, A. (2000). *Acta Cryst.* **C56**, 505–507.
 Johnson, C. K. (1976). *ORTEPII*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
 Kuma Diffraction (1991). *KM-4 Software User's Guide*. Version 1991t. Kuma Diffraction, Wrocław, Polen.
 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.
 Spek, A. L. (1998). *PLATON*. Universität Utrecht, Niederlande.
 Zaprutko, L. (2000). *Pol. J. Chem.* Im Druck.