



УДК 542.91 : 547.92 : 548.737

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРЫ *син*- и *анти*-ИЗОМЕРОВ 20-КАРБЭТОКСИГИДРАЗОНА 3 β -АЦЕТОКСИ-16 α , 17 α -ЦИКЛОПРОПАНОПРЕГН-5-ЕН-20-ОНА

Линдеман С. В., Цапкина Е. Н., Стручков Ю. Т.,
Турута А. М.* , Камерницкий А. В.*

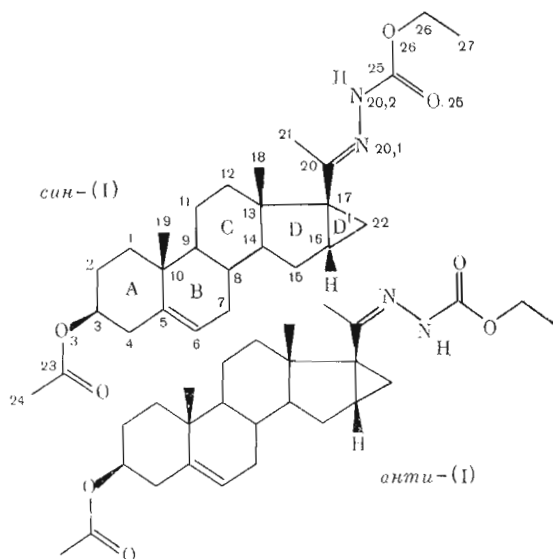
Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова
Академии наук СССР, Москва;

* Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР, Москва

Проведено рентгеноструктурное исследование *син*- и *анти*-изомеров 20-карбэтоксигидразона 3 β -ацетокси-16 α , 17 α -циклопропанопрегн-5-ен-20-она — исходных в синтезе биологически активных 16 α , 17 α -замещенных прегнанов. Горсионный угол τ (C16-C17-C20-N), определяющий взаимную ориентацию трехчленного цикла и 17 β -гидразонного заместителя, от которой зависит реакционная способность, составляет -16.2° в *син*- и 132.0° в *анти*-изомере. Наблюдаемые значения угла τ определяются, по-видимому, в основном стерическими факторами и свидетельствуют об ослаблении σ - π -сопряжения между трехчленным циклом и связью C=N по сравнению с ранее исследованными 20-кетоаналогами, в которых из-за указанного сопряжения взаимная ориентация трехчленного цикла и связи C=O близка к *s*-трансoidной ($\tau \sim -445^\circ$).

20-Карбэтоксигидразоны прегнанов с 16,17-конденсированным трехчленным циклом D' являются исходными соединениями в стереонаправленном синтезе биологически активных 16,17-замещенных 20-кетостероидов [1]. Очевидно, структурные характеристики гидразонного фрагмента должны заметно влиять на реакционную способность этих соединений. Однако в отличие от 20-кетоаналогов, стереохимия боковой цепи которых детально исследована различными методами [1–3], структурные данные для 20-гидразонов стероидов отсутствуют*.

Нами предпринято рентгеноструктурное исследование *син*- и *анти*-изомеров 20-карбэтоксигидразона 3 β -ацетокси-16 α , 17 α -циклопропанопрегн-5-ен-20-она (I):



* По данным Кембриджского банка структурных данных [4], известна структура всего лишь одного представителя карбалкоксигидразонов, а именно хлорида 1-(N-этоксикарбонилгидразино)фталазиния [5], в котором, однако, гидразонный фрагмент протонирован.

Торсионные углы τ (град) в молекулах *сил-(I)* и *анти-(I)*

Угол	τ		Угол	τ	
	сил-(I)			анти-(I)	
	—120°С	20°С		—120°С	20°С
C1-C2-C3-C4	60,7(4)	59(1)	C8-C9-C11-C12	45,7(4)	46,7(6)
C2-C3-C4-C5	-58,1(4)	-57(1)	C9-C11-C12-C13	-51,2(4)	-52,6(6)
C3-C4-C5-C10	51,4(4)	52(1)	C11-C12-C13-C14	58,7(5)	58,3(5)
C4-C5-C10-C1	-45,5(4)	-48(1)	C12-C13-C14-C8	-66,2(4)	-62,8(6)
C5-C10-C1-C2	48,2(4)	52(1)	C13-C14-C8-C9	60,4(4)	56,2(6)
C10-C1-C2-C3	-56,8(4)	-60(1)	C14-C8-C9-C11	-78,5(5)	-46,1(5)
C5-C6-C7-C8	11,8(4)	12(1)	Цикл D		
C6-C7-C8-C9	-42,0(4)	-45(1)	C13-C14-C15-C16	-36,2(4)	-36,7(6)
C7-C8-C9-C10	62,4(4)	64(1)	C14-C15-C16-C17	20,8(5)	19,1(5)
C8-C9-C10-C5	-49,0(4)	-46(1)	C15-C16-C17-C13	2,8(4)	4,8(5)
C9-C10-C5-C6	17,9(4)	14(1)	C16-C17-C13-C14	-24,6(5)	-26,6(5)
C10-C5-C6-C7	0,7(4)	3(1)	C17-C13-C14-C15	37,6(4)	39,3(6)
C2-C3-O3-C23	154,3(5)	165(1)	Струччивание каркаса		
C4-C3-O3-C23	-85,1(4)	-75(1)	C19-C10-C13-C18	7,3(4)	10,2(6)
C3-O3-C23-C24	178,7(5)	176(1)	20-члениковая группа		
C3-O3-C23-O23	1,4(4)	-6(1)	C17-C20-N20,1-N20,2	179,8(5)	3,1(6)
C13-C17-C20-C21	-60,4(4)	90,7(7)	C21-C20-N20,1-N20,2	2,8(4)	179,0(8)
C16-C17-C20-C21	161,1(5)	-43,8(6)	C20-N20,1-N20,2-C25	-162,5(5)	-172,6(8)
C22-C17-C20-C21	-411,3(8)	-112(1)	N-карбозоксигруппа		
C13-C17-C20-N20,1	122,3(5)	-91(1)	N20,1-N20,2-C25-O25	6,7(3)	6,0(5)
C16-C17-C20-N20,1	-16,2(4)	133(1)	N20,1-N20,2-C25-O26	-174,0(5)	-172,7(8)
C22-C17-C20-N20,1	-85,2(5)	64,4(7)	N20,2-C25-O26-C26	178,1(5)	-175,2(8)
			C25-C25-O26-C26	-2,5(4)	6,2(6)
			C25-O26-C26-C27	165,7(5)	81,9(7)
					101(3)

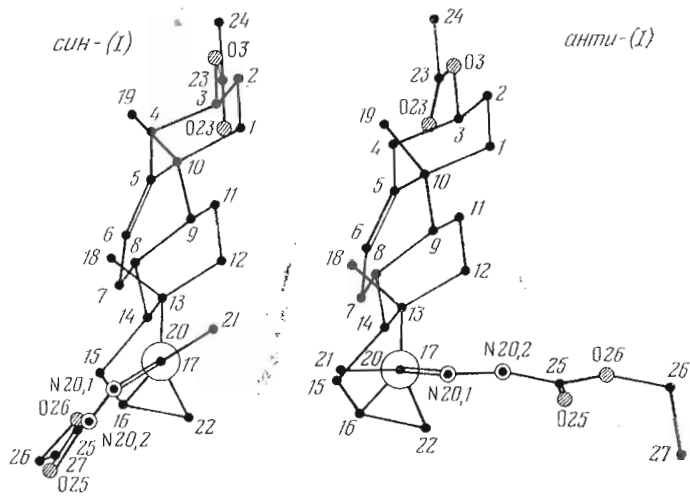


Рис. 1. Ньюменовские проекции молекул изомеров *син*-(I) и *анти*-(I) вдоль связи C20—C17

Особый интерес представляло сравнение ориентации 17β -боковой цепи относительно стероидного ядра в обоих изомерах, поскольку именно эта конформационная характеристика, по-видимому, определяет реакционную способность соединений данного ряда [4]. Следует отметить, что геометрическая изомерия — исключительно редкое явление в химии 20-гидразонов стероидов, наблюдавшееся еще лишь для 20-карбэтоксигидразонов прегна-5,16-диен-3 β ,21-диол-20-она [6]. Кроме того, для карбэтоксигидразонов можно было ожидать существования сравнительно устойчивых конформеров, отличающихся поворотом вокруг связей N—N и N—C, как это ранее наблюдалось, в частности, для *E*-изомера *N*-ацетилгидразона 2-формилтиофена (в кристалле существуют *цис*оидный и *транс*оидный конформеры, различающиеся поворотом вокруг связи C—N [7]).

Проведенное рентгеноструктурное исследование подтвердило правильность отнесения *син*- и *анти*-изомеров (I), выполненного ранее на основе данных ПМР [8], однако вместо ожидавшейся (по аналогии с 20-кетопроизводным (II) [9]) *s*-*транс*оидной ориентации связи C=N относительно трехчленного цикла (в идеальном случае характеризующейся углом τ (C16—C17—C20—N20,1) $\sim -145^\circ$; в (II) $\tau \sim -165^\circ$) найдены весьма отличные от нее и друг от друга ориентации с $\tau = -16,2^\circ$ для *син*-(I) и $132,0^\circ$ для *анти*-(I) (табл. 1, рис. 1). Иными словами, для изомера *син*-(I) в кристалле реализуется конформер с приблизительно заслоненным положением связей C16—C17 и C20=N20,1, а для изомера *анти*-(I) в кристалле наблюдается, по-видимому, наименее стерически затрудненный конформер с максимальным удалением боковой цепи от стероидного каркаса. Вероятно, в молекуле *анти*-(I) образование *s*-*транс*оидного конформера затруднено из-за возникающих при этом стерических препятствий, создаваемых *цис*-расположенными карбэтоксаминной группой и стероидным каркасом. Для *син*-изомера, в котором эти группировки имеют *транс*-расположение, стерические затруднения для *s*-*транс*оидного конформера должны быть не столь сильны и сравнимы с возникающими в 20-кетоаналоге (II). Поэтому стабилизация молекулы *син*-(I) в кристалле в конформации, заслоненной по связи C16—C17, а не в *s*-*транс*оидной, как в случае (II), по-видимому, свидетельствует о слабости σ - π -сопряжения трехчленного цикла со связью C=N в отличие от C=O-группы [10]. Этот вывод согласуется со сделанным ранее на основе УФ-спектральных данных [8]. Образование конформера с заслонением именно по связи C16—C17 определяется, вероятно, совокупностью стерических и поляризационных (стремление фрагмента C—C—C=X (X=O, N) к заслоненной конформации) факторов, совершенно аналогично 20-кетопреганам без дополнительного трехчленного цикла, для которых этот конформер наиболее предпочтителен [11].

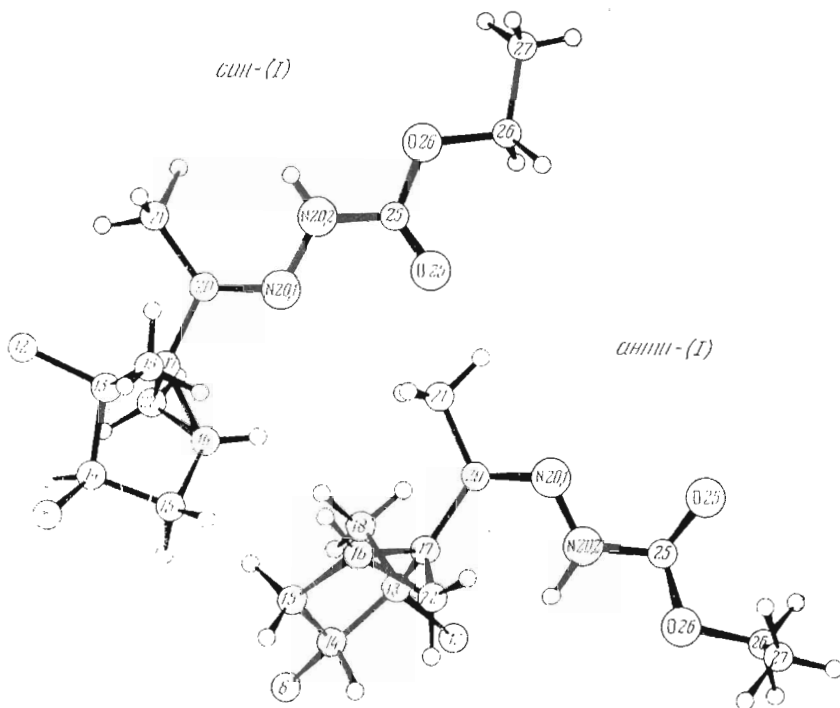


Рис. 2. Проекция части молекул *син*-(I) и *анти*-(I), включающей циклы D, D' и 17 β -боковую цепь, на плоскость гидразонной группы

Карбэтоксигидразонный заместитель в обоих изомерах имеет одинаковое, приблизительно плоско-трансoidное π -сопряженное строение (табл. 1, рис. 2), нарушаемое в молекуле *анти*-(I) выходом из общей плоскости только концевой метильной группы. Длины связей и валентные углы (табл. 2 и 3) этого фрагмента определены не вполне точно из-за больших тепловых колебаний, однако в целом хорошо согласуются с известными значениями [12].

Таблица 2

Длины связей d (Å) в молекулах *син*-(I) и *анти*-(I)

Связь	d			Связь	d		
	<i>син</i> -(I)	<i>анти</i> -(I)			<i>син</i> -(I)	<i>анти</i> -(I)	
		—120° С	20° С			—120° С	20° С
C1—C2	1,536 (5)	1,556 (7)	1,52 (1)	C14—C15	1,522 (6)	1,524 (6)	1,53 (1)
C1—C10	1,556 (5)	1,528 (7)	1,58 (1)	C15—C16	1,518 (5)	1,511 (8)	1,54 (1)
C2—C3	1,510 (5)	1,501 (7)	1,52 (1)	C16—C17	1,514 (5)	1,530 (6)	1,50 (1)
C3—C4	1,516 (6)	1,527 (7)	1,54 (1)	C16—C22	1,507 (6)	1,501 (7)	1,48 (1)
C4—C5	1,520 (5)	1,512 (7)	1,49 (1)	C17—C20	1,498 (5)	1,516 (8)	1,49 (1)
C5—C6	1,319 (5)	1,326 (6)	1,30 (1)	C17—C22	1,511 (5)	1,502 (7)	1,51 (1)
C5—C10	1,526 (5)	1,518 (6)	1,57 (1)	C20—C21	1,492 (6)	1,506 (9)	1,52 (1)
C6—C7	1,517 (5)	1,488 (7)	1,49 (1)	C20—N20,1	1,282 (5)	1,297 (6)	1,27 (1)
C7—C8	1,524 (5)	1,518 (8)	1,51 (1)	N20,1—N20,2	1,395 (4)	1,345 (7)	1,33 (1)
C8—C9	1,543 (5)	1,546 (6)	1,55 (1)	N20,2—C25	1,357 (5)	1,373 (6)	1,33 (1)
C8—C14	1,528 (5)	1,543 (7)	1,57 (1)	C25—O25	1,203 (5)	1,218 (8)	1,19 (1)
C9—C10	1,562 (5)	1,571 (7)	1,53 (1)	C25—O26	1,361 (4)	1,327 (8)	1,38 (1)
C9—C11	1,545 (5)	1,537 (7)	1,56 (1)	O26—C26	1,457 (5)	1,452 (6)	1,72 (2)
C10—C19	1,538 (5)	1,588 (7)	1,56 (1)	C26—C27	1,511 (5)	1,486 (8)	1,44 (3)
C11—C12	1,542 (5)	1,537 (7)	1,53 (1)	C3—O3	1,468 (4)	1,445 (6)	1,47 (1)
C12—C13	1,527 (5)	1,542 (6)	1,50 (1)	O3—C23	1,341 (4)	1,394 (7)	1,34 (1)
C13—C14	1,556 (8)	1,520 (7)	1,50 (1)	C23—C24	1,486 (5)	1,472 (8)	1,51 (2)
C13—C17	1,535 (5)	1,524 (6)	1,58 (1)	C23—O23	1,206 (5)	1,203 (6)	1,19 (1)
C13—C18	1,541 (5)	1,533 (7)	1,58 (1)				

Валентные углы ω (град) в молекулах *син*-(I) и *анти*-(I)

Угол	ω			Угол	ω		
	<i>син</i> -(I)	<i>анти</i> -(I)			<i>син</i> -(I)	<i>анти</i> -(I)	
		-120° С	20° С			-120° С	20° С
C10-C1-C2	114,4(3)	113,8(4)	114,0(8)	C14-C13-C18	113,5(2)	111,7(4)	111,7(7)
C1-C2-C3	108,8(3)	109,4(4)	109,0(8)	C17-C13-C18	106,0(3)	108,8(4)	104,8(7)
C2-C3-C4	111,0(3)	111,3(4)	110,4(8)	C8-C14-C13	112,3(4)	114,0(4)	113,8(7)
O3-C3-C2	107,1(3)	104,9(4)	106,0(7)	C8-C14-C15	119,9(4)	120,8(4)	121,2(8)
O3-C3-C4	109,9(3)	109,6(4)	110,5(7)	C13-C14-C15	104,3(4)	105,9(4)	107,4(7)
C3-C4-C5	110,7(3)	111,6(4)	112,4(8)	C14-C15-C16	103,8(3)	102,9(4)	102,1(7)
C4-C5-C6	120,3(3)	121,1(4)	123,5(9)	C15-C16-C17	108,0(3)	107,2(4)	109,1(8)
C4-C5-C10	116,4(3)	115,5(4)	115,4(8)	C15-C16-C22	116,5(3)	116,8(5)	117,3(8)
C6-C5-C10	123,3(3)	123,4(4)	121,1(9)	C17-C16-C22	60,0(3)	59,4(4)	60,7(7)
C5-C6-C7	124,7(4)	125,4(4)	127,5(9)	C13-C17-C16	106,9(3)	107,1(4)	106,1(7)
C6-C7-C8	112,9(3)	112,5(4)	110,2(8)	C13-C17-C20	119,8(3)	119,7(4)	120,8(8)
C7-C8-C9	109,4(3)	109,1(4)	111,5(8)	C16-C17-C20	121,8(3)	108,8(4)	120,6(8)
C7-C8-C14	110,5(3)	112,1(4)	112,0(8)	C13-C17-C22	118,5(3)	120,9(4)	118,0(8)
C9-C8-C14	108,6(3)	109,4(4)	109,4(7)	C16-C17-C22	59,8(3)	59,4(4)	58,8(6)
C8-C9-C10	111,5(3)	112,5(4)	110,4(7)	C20-C17-C22	115,8(3)	115,5(4)	116,6(8)
C8-C9-C11	113,4(3)	113,8(4)	115,1(7)	C17-C20-C21	117,4(3)	121,2(4)	122,2(8)
C10-C9-C11	112,6(3)	112,7(4)	113,6(7)	C17-C20-N20,1	115,8(3)	123,5(4)	123,5(9)
C1-C10-C5	109,3(3)	109,3(4)	107,0(7)	C21-C20-N20,1	126,7(3)	115,1(5)	114,3(9)
C5-C10-C9	109,3(3)	109,6(4)	110,2(7)	C20-N20,1-N20,2	116,1(3)	117,6(4)	117,4(8)
C1-C10-C9	108,2(3)	109,5(4)	109,0(7)	N20,1-N20,2-C25	117,1(3)	121,2(4)	119,2(9)
C1-C10-C19	109,2(3)	110,5(4)	109,2(7)	N20,2-C25-O25	126,8(4)	124,6(5)	130(1)
C5-C10-C19	109,2(3)	108,7(4)	108,1(7)	N20,2-C25-O26	108,7(3)	109,2(5)	107(1)
C9-C10-C19	111,7(3)	109,2(4)	113,1(7)	O25-C25-O26	124,5(3)	126,2(5)	123(1)
C9-C11-C12	114,7(3)	114,4(4)	114,9(8)	C25-O26-C26	114,9(3)	116,0(4)	120(1)
C11-C12-C13	110,8(3)	110,6(4)	110,0(8)	O26-C26-C27	106,3(3)	111,3(5)	85(1)
C12-C13-C14	106,4(3)	107,5(4)	110,4(7)	C3-O3-C23	115,8(3)	117,5(4)	116,0(7)
C12-C13-C17	118,5(3)	116,6(4)	116,8(7)	O3-C23-C24	112,6(3)	109,4(5)	109,4(9)
C14-C13-C17	102,3(3)	101,3(4)	102,1(7)	O3-C23-O23	122,9(4)	122,5(5)	125(1)
C12-C13-C18	110,2(3)	110,6(4)	110,7(7)	O23-C23-C24	124,4(4)	128,0(5)	126(1)

Конформация циклов А, В и С стероидного каркаса (табл. 1) обычна для Δ^5 -прегнанов [13]: циклы А и С имеют форму несколько искаженного кресла, а цикл В — $8\beta,9\alpha$ -полукресла ($\Delta C_{8,9}^{8,9} = 6,6^\circ$ в *син*-(I) и $3,0$ и $1,4^\circ$ в *анти*-(I) при -120 и 20° С). Присутствие $16\alpha,17\alpha$ -цис-конденсированного трехчленного цикла обуславливает конформацию 14α -конверта цикла D ($\Delta C_s^{14} = 2,9^\circ$ в *син*-(I) и $5,6$ и $2,9^\circ$ в *анти*-(I) при -120 и 20°). Ориентация плоской 3β -ацетоксигруппы относительно стероидного ядра (со смежными атомами O23 и N3 этих фрагментов) обычна для стероидов данного ряда [13].

Экспериментальная часть

Синтез соединений *син*-(I) и *анти*-(I) проведен по методике, описанной в работе [8].

Параметры элементарных ячеек и интенсивности отражений кристаллов *син*-(I) и *анти*-(I) измерены при -120° на дифрактометре Synthex P2₁ (λ Мо К α , графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование, $\theta_{\max} = 28^\circ$). Измерение интенсивностей для *анти*-(I) не удалось провести полностью из-за внезапного разрушения кристалла, что сделало невозможной расшифровку структуры. Поэтому эксперимент повторили при обычной температуре на дифрактометре Hilger and Watts Y/290 (λ Мо К α , графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование, $\theta_{\max} = 22^\circ$).

Кристаллы *син*-(I) моноклинные, пространственная группа P2₁, $a = 6,121(3)$, $b = 12,723(5)$, $c = 16,485(6)$ Å, $\beta = 99,85(3)^\circ$, $V = 1265(1)$ Å³, $Z = 2$, $d_{\text{выч}} = 1,199$ г/см³. Кристаллы *анти*-(I) ромбические, пространственная группа P2₁2₁, $a = 8,738(3)$ и $9,212(2)$, $b = 11,195(3)$ и $11,483(1)$, $c = 25,351(8)$ и $24,362(2)$ Å, $V = 2480(2)$ и $2577(1)$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 1,223$ и $1,177$ г/см³ при -120 и 20° С соответственно. Аномальная зависимость параметров элементарной ячейки от температуры (при понижении температуры на 140° С параметры a и b уменьшаются на $5,2$ и $2,5\%$, а параметр c возрастает на $4,1\%$) и, как следствие, сильная анизотропия коэффициента теплового расширения монокристалла *анти*-(I), очевидно, привели к возникновению в нем даже при осторожном ($1^\circ/\text{мин}$) охлаждении сильных механических напряжений, повлекших внезапное разрушение в процессе съемки.

Координаты ($\times 10^4$) атомов структур *сил-(I)* и *антн-(I)**

Таблица 4

Атом	сил-(I)						антн-(I)					
	—120° С			20° С			—120° С			20° С		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z
C1	-2886 (6)	5050 (3)	-1724 (2)	8010 (8)	7510 (4)	7219 (2)	7960 (11)	7546 (9)	7278 (4)	7960 (11)	7546 (9)	7278 (4)
C2	-3726 (7)	4938 (3)	-2652 (2)	9058 (8)	7309 (4)	6730 (2)	8945 (11)	7361 (8)	6786 (4)	8945 (11)	7361 (8)	6786 (4)
C3	-3190 (7)	5934 (3)	-3077 (2)	10015 (8)	6212 (4)	6816 (2)	4856 (10)	6277 (9)	6880 (4)	4856 (10)	6277 (9)	6880 (4)
C4	-709 (7)	6124 (3)	-2942 (2)	7940 (6)	5117 (4)	6920 (2)	8876 (11)	5209 (9)	6960 (4)	8876 (11)	5209 (9)	6960 (4)
C5	227 (6)	6194 (3)	-2028 (2)	7839 (7)	5320 (4)	7378 (2)	7823 (10)	5365 (9)	7418 (4)	7823 (10)	5365 (9)	7418 (4)
C6	1521 (7)	6985 (3)	-1738 (2)	7839 (7)	4538 (4)	7769 (2)	7658 (11)	4615 (9)	7814 (4)	7658 (11)	4615 (9)	7814 (4)
C7	2611 (7)	7110 (3)	-845 (2)	6763 (7)	4622 (4)	8222 (2)	6575 (10)	4654 (9)	8269 (4)	6575 (10)	4654 (9)	8269 (4)
C8	2460 (6)	6120 (3)	-337 (2)	5478 (8)	5507 (4)	8125 (2)	5437 (10)	5561 (8)	8151 (4)	5437 (10)	5561 (8)	8151 (4)
C9	123 (6)	5640 (3)	-568 (2)	6157 (8)	6666 (4)	7889 (2)	6123 (10)	6705 (8)	7940 (3)	6123 (10)	6705 (8)	7940 (3)
C10	-365 (6)	5296 (3)	-6978 (7)	6978 (7)	6448 (4)	7346 (2)	6884 (9)	6501 (8)	7392 (4)	6884 (9)	6501 (8)	7392 (4)
C11	-348 (6)	4757 (3)	-1491 (2)	5022 (7)	7713 (4)	7871 (2)	5093 (11)	7779 (9)	7940 (4)	5093 (11)	7779 (9)	7940 (4)
C12	350 (6)	5012 (3)	944 (2)	4120 (8)	7907 (4)	8384 (2)	4162 (10)	7913 (8)	8459 (4)	4162 (10)	7913 (8)	8459 (4)
C13	2750 (6)	5392 (3)	1125 (2)	3343 (7)	6737 (4)	8561 (2)	3395 (9)	6790 (8)	8581 (3)	3395 (9)	6790 (8)	8581 (3)
C14	2870 (6)	6382 (7)	581 (2)	4594 (7)	5809 (4)	8635 (2)	4476 (10)	5826 (8)	8668 (4)	4476 (10)	5826 (8)	8668 (4)
C15	5011 (7)	6924 (3)	908 (2)	3892 (8)	4823 (4)	8971 (2)	3700 (11)	4848 (8)	8978 (4)	3700 (11)	4848 (8)	8978 (4)
C16	3128 (7)	6739 (3)	1884 (2)	2879 (8)	5508 (4)	9348 (2)	2662 (11)	5532 (9)	9353 (4)	2662 (11)	5532 (9)	9353 (4)
C17	3667 (6)	5807 (3)	1991 (2)	2600 (7)	6740 (4)	9105 (2)	2478 (10)	6742 (8)	9130 (4)	2478 (10)	6742 (8)	9130 (4)
C18	4329 (6)	4504 (3)	960 (2)	2155 (7)	6335 (4)	8153 (2)	2278 (10)	6484 (9)	8113 (4)	2278 (10)	6484 (9)	8113 (4)
C19	968 (6)	4312 (3)	-1644 (2)	5722 (7)	6278 (4)	6899 (2)	5808 (10)	6385 (9)	6901 (4)	5808 (10)	6385 (9)	6901 (4)
C20	4243 (6)	5052 (3)	2693 (2)	1053 (7)	7327 (4)	9181 (2)	1051 (10)	7353 (8)	9171 (4)	1051 (10)	7353 (8)	9171 (4)
C21	2422 (7)	4378 (3)	2902 (2)	-409 (8)	6628 (5)	9119 (2)	-377 (11)	6747 (11)	9041 (5)	-377 (11)	6747 (11)	9041 (5)
C22	3012 (8)	6898 (3)	2220 (2)	3550 (8)	6608 (4)	9595 (2)	3273 (12)	6527 (9)	9660 (4)	3273 (12)	6527 (9)	9660 (4)
C23	-4512 (6)	6688 (3)	-4388 (2)	12052 (8)	5238 (4)	6327 (2)	11879 (10)	5400 (10)	6429 (4)	11879 (10)	5400 (10)	6429 (4)
C24	-5342 (7)	6489 (3)	-5278 (2)	12688 (9)	5147 (5)	5791 (2)	12631 (13)	5301 (11)	5880 (5)	12631 (13)	5301 (11)	5880 (5)
C25	8672 (7)	4588 (3)	4274 (2)	2081 (8)	10208 (4)	9617 (2)	2014 (12)	10026 (11)	9695 (5)	2014 (12)	10026 (11)	9695 (5)
C26	11062 (7)	3869 (3)	5427 (2)	3598 (8)	11877 (4)	9835 (2)	8709 (18)	11902 (14)	9863 (7)	8709 (18)	11902 (14)	9863 (7)
C27	10870 (8)	3062 (3)	6084 (2)	880 (6)	11756 (4)	10412 (2)	3858 (24)	11634 (12)	10312 (8)	3858 (24)	11634 (12)	10312 (8)
N20,1	6252 (5)	3073 (2)	3073 (2)	860 (6)	8425 (3)	9332 (1)	913 (9)	8396 (7)	8338 (3)	913 (9)	8396 (7)	8338 (3)
N20,2	6796 (5)	4386 (2)	3728 (2)	2151 (7)	9085 (3)	9401 (2)	2120 (10)	8973 (7)	9467 (3)	2120 (10)	8973 (7)	9467 (3)
O3	-4041 (5)	5800 (2)	-3959 (1)	10845 (5)	6052 (3)	6328 (1)	10760 (7)	6142 (6)	6386 (3)	10760 (7)	6142 (6)	6386 (3)
O23	-4278 (6)	7550 (2)	-4083 (2)	12407 (5)	4673 (3)	6712 (1)	12239 (8)	4929 (7)	6840 (3)	12239 (8)	4929 (7)	6840 (3)
O25	9825 (5)	5356 (2)	4294 (2)	927 (5)	10661 (3)	9798 (1)	966 (8)	10560 (8)	9834 (4)	966 (8)	10560 (8)	9834 (4)
O26	9049 (5)	3775 (2)	4816 (2)	3449 (6)	10717 (3)	9584 (1)	3413 (9)	10444 (7)	9754 (4)	3413 (9)	10444 (7)	9754 (4)

* Координаты атомов Н структуры *сил-(I)* и значения температурных параметров неводородных атомов для обмен структур могут быть получены у авторов.

Структуры расшифрованы прямым методом (программа MULTAN) и уточнены блок-диагональным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов. Расшифровка структуры *анти*-(I) проведена по экспериментальным данным, полученным при 20° С, а уточнение — по обоим массивам данных, причем в случае массива, измеренного при 20° С, атомы C1...C17 стероидного каркаса уточняли в изотропном приближении. Исходные положения атомов Н были рассчитаны* и уточнены МНК только для структуры *син*-(I). В структуре *анти*-(I) положения атомов Н перерассчитывали после каждого цикла МНК и использовали для расчета $F_{\text{выч}}$ при уточнении неводородных атомов. В структурах, исследованных при -120° С, всем атомам Н присвоено фиксированное значение $V_{\text{изо}}=3,0 \text{ \AA}^2$. В структуре *анти*-(I), исследованной при 20° С, атомам Н присвоено фиксированное значение $V_{\text{изо}}=5,0 \text{ \AA}^2$ (атомам Н при C21 и C24 — $8,0 \text{ \AA}^2$, атомам Н при C26 и C27 — $10,0 \text{ \AA}^2$).

Окончательные значения факторов расходимости составили: $R=0,038$ и $R_w=0,033$ по 1824 отражениям с $I \geq 3\sigma$ для структуры *син*-(I); $R=0,046$ и $R_w=0,042$ по 1269 отражениям с $I \geq 3,5\sigma$ (при -120° С) и $R=0,068$ и $R_w=0,058$ по 1044 отражениям с $I \geq 3\sigma$ (при 20° С) для структуры *анти*-(I). Координаты атомов приведены в табл. 4. Все расчеты выполнены на ЭВМ Eclipse S/200 по программам INEXTR[14].

ЛИТЕРАТУРА

1. Камерницкий А. В., Туруга А. М. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 9. С. 1516—1539.
2. Линдемман С. В., Стручков Ю. Т., Камерницкий А. В., Туруга А. М., Коршунов В. А., Чувилькин Н. Д., Снатцке Г. // Биооргани. химия. 1987. Т. 13. № 2. С. 252—259.
3. Goubitz K., Schenk H., Zeelen F. J. // Steroids. 1984. V. 44. № 2. P. 153—156.
4. Cambridge Crystallographic Database. Release 1986.
5. Stadnicka K., Lebioda L. // Acta crystallogr. 1979. V. B35. № 3. P. 767—769.
6. Камерницкий А. В., Туруга А. М., Истомина З. И., Коробов А. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 1. С. 177—181.
7. Domiano P., Predieri G., Lanfranchi M., Tarasconi P., Palla G. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1986. № 4. P. 521—524.
8. Камерницкий А. В., Туруга А. М., Нго Тхи Май Ань // Химия природн. соедин. 1980. № 4. С. 530—533.
9. Цейкинский В. М., Рыбаков В. Б., Симонов В. И., Камерницкий А. В., Игнатов В. И., Левина И. С. // Биооргани. химия. 1980. Т. 6. № 5. С. 752—756.
10. Walsh A. D. // Trans. Faraday Soc. 1949. V. 45. № 3. P. 179—184.
11. Duax W. L., Griffin J. F., Rohrer D. C. // J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. № 22. P. 6705—6712.
12. Китаев Ю. П., Бузькин Б. И., Тропольская Т. В. // Успехи химии. 1970. Т. 39. № 6. С. 961—989.
13. Duax W. L., Norton D. A. Atlas of steroid structure. V. 1. N. Y.: IFI/Plenum, 1975.
14. Герр Р. Г., Яновский А. И., Стручков Ю. Т. // Кристаллография. 1983. Т. 28. № 5. С. 1029—1030.

Поступила в редакцию
6.II.1987

THE CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURES OF *SYN*- AND *ANTI*-ISOMERS OF 3 β -ACETOXY-16 α , 17 α -CYCLOPROPANOPREGN-5-ENE-20-ONE 20-CARBETHOXYHYDRAZONE

LINDEMAN S. V., TSAPKINA E. N., STRUCHKOV Yu. T., TURUTA A. M.*,
KAMERNITZKY A. V.*.

*Institute of Organoelement Compounds;
*Institute of Organic Chemistry,
Academy of Sciences of the USSR, Moscow*

Crystal structures of *syn*- and *anti*-isomers of 3 β -acetoxy-16 α ,17 α -cyclopropanopregn-5-ene-20-one 20-carbethoxyhydrazone have been determined. The 17 β side chain in the isomers has two different orientations relative to cyclopropane moiety (torsion angle τ (C16-C17-C20-N) -16,2 and 132,0°, resp.), whereas in their 20-keto analogues a third, *s-trans*-orientation was observed (τ - 145°). Thus, no influence of σ - π -conjugation of hydrazone and cyclopropane groups on the 17 β side chain orientation is found.

* Положения атомов Н Me-групп задавали, исходя из предположения о скрещенной конформации вокруг связи C—C, а NH-групп — предполагая плоско-тригональную координацию атома N.