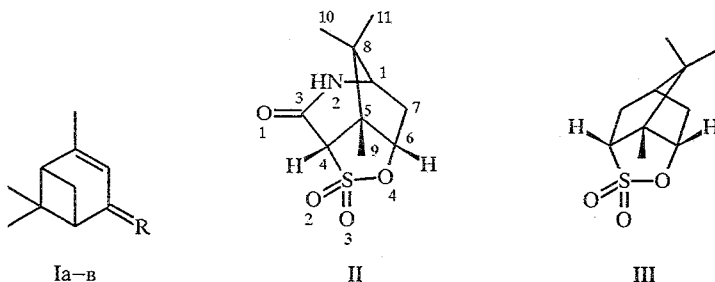


Ю. В. Гатилов, Л. В. Басалаева, Н. Г. Козлов,
М. М. Шакиров, В. А. Ралдугин

ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ
СТРУКТУРА НОВОГО МОНОТЕРПЕНОВОГО ПРОИЗВОДНОГО
С ТРЕМЯ РАЗНЫМИ ГЕТЕРОАТОМАМИ В МОЛЕКУЛЕ

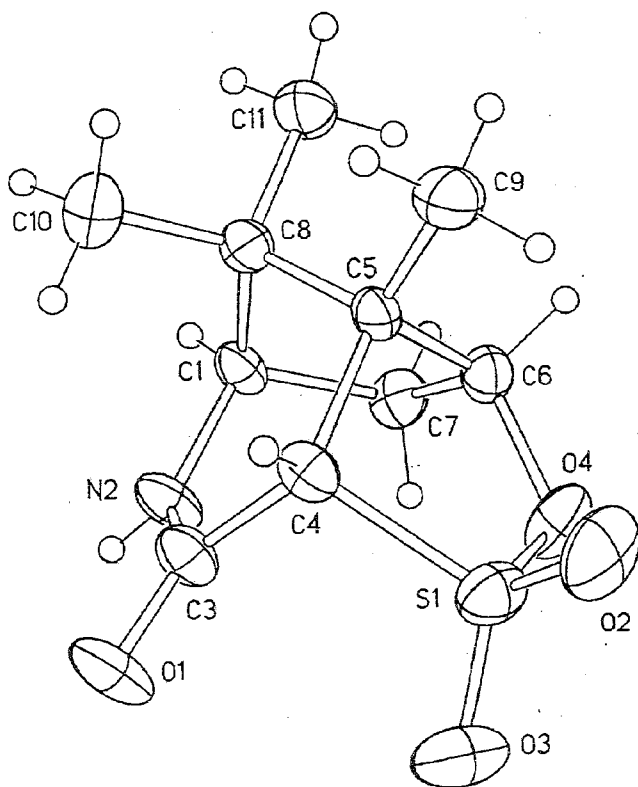
Показано, что при взаимодействии с серной кислотой в ацетонитриле оксим бициклического кетона вербенаона дает легко выделяемый лактамосульфон, строение которого установлено методом РСА.

Бициклический кетон вербенон (Ia) — хорошо известное природное соединение ряда монотерпеноидов [1]. Его оксим Ib [2] при взаимодействии с толуолсульфохлоридом в пиридине претерпевает перегруппировку Бекмана и дает соответствующий лактам с выходом 72% [3]. Мы обнаружили, что при реакции оксима Ib с концентрированной серной кислотой в ацетонитриле процесс протекает более сложно и с выходом 38% образуется легко выделяемый кристаллический продукт состава $C_{10}H_{15}NO_4S$. Его строение (II) установлено методом РСА (для РСА и спектральных данных использована единая нумерация, указанная на формуле II).



Ia R = O, б R = NOH, в R = H₂

Кристалл лактамосульфона II образован кристаллографически независимыми молекулами двух типов. Строение одной из них показано на рисунке. Длины связей и валентные углы двух независимых молекул равны друг другу в пределах погрешностей. Различия в торсионных углах более заметны и достигают $5,7(6)^\circ$ (угол $C_{(4)}-S-O_{(4)}-C_{(6)}$). Длины связей близки к приводимым в литературе [4], можно лишь отметить удлинение связей $C_{(4)}-S$ (1,806(7) и 1,793(6) по сравнению с 1,75 Å) и $C_{(6)}-O_{(4)}$ (1,485(9) и 1,474(8) по сравнению с 1,43 Å), что вызвано, видимо, стерическими причинами (ср. [5]). Амидный фрагмент молекул плоский, отклонения атомов $C_{(5)}$ и $C_{(8)}$ от этой плоскости равны 0,16(1), 0,20(1) и 1,02(1), 1,05(1) Å соответственно, что свидетельствует о близости конформации этого цикла к полуванне. Пятичленный гетероцикл имеет форму конверта с выходом атома $C_{(4)}$ из плоскости цикла на 0,68(1) и 0,69(1) Å. В кристалле молекулы связаны в бесконечные цепи, ориентированные вдоль оси *a*, водородными связями $NH...O=C$ ($N-H$ 0,86; $H...O$ 1,97, 1,94; $N...O$ 2,830(7), 2,782(8) Å; $N-H...O$ 176° , 167°).



Строение и нумерация атомов молекулы лактамосульфата II. Некоторые длины связей (Å):
 C₍₄₎—S 1,793(6), 1,806(7); S—O₍₂₎ 1,433(5), 1,413(6); S—O₍₃₎ 1,420(6), 1,419(7);
 S—O₍₄₎ 1,571(5), 1,577(7); O₍₂₎—C₍₆₎ 1,474(8), 1,485(9); C₍₄₎—C₍₅₎ 1,564(9), 1,576(9)

Исходный оксим Ib — рацемическая смесь с преобладанием (+)-энантиомера. Кроме того, он является хроматографически однородной кристаллической смесью (3 : 1) *син*- и *анти*-изомеров, что установлено по соотношению интегральных интенсивностей одинаковых по форме сигналов олефинового протона, появляющегося в спектре ПМР для *син*-изомера в более низком поле (6,43), чем для *анти*-изомера (5,77 м. д.) [6].

Судя по строению молекулы лактамосульфата II, оксим Ib претерпевает в ходе реакции перегруппировку Бекмана и присоединение катиона ⁺SO₃H по углерод-углеродной двойной связи с последующей изомеризацией углеродного скелета и внутримолекулярной нейтрализацией карбокатионного центра при вторичном атоме углерода, как это предложено для реакции образования γ -сультонов из 1(1-адамантил)-1-алканолов [7]. Простейший γ -сультон с подобным (борнанным) углеродным скелетом, имеющий структуру III, получен ранее с выходом лишь 7,3% при обработке α -пинена (Iв) комплексом серного ангидрида с диоксаном при -78 °C в растворе диоксана [8].

Обнаруженное превращение, учитывая легкость выделения лактамосульфата II, открывает простой и довольно экономичный путь к высокофункционализованному гетероатомному производному секоборнана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ) зарегистрирован на приборе MX 1320. ИК спектр записан на приборе UR-20 в KBr. Спектры ¹H и ¹³C ЯМР получены на приборе Bruker AM-400, внутренний стандарт TMS. Интерпретация сигналов в спектре ¹³C ЯМР проведена на основании величин остаточного

Координаты ($\times 10^4$) и эквивалентные тепловые факторы ($\text{\AA}^2, \times 10^3$)
неводородных атомов лактамосультона II

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{Экв}}$	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{Экв}}$
	Молекула 1				Молекула 2			
C(1)	-8066(9)	12964(6)	1395(5)	41(2)	-2915(8)	7907(6)	3416(5)	42(2)
N(2)	-7721(7)	14201(5)	1753(5)	48(2)	-2647(8)	6928(5)	2718(5)	46(1)
C(3)	-6123(10)	14611(6)	1975(6)	45(2)	-1049(9)	6560(6)	2453(5)	41(2)
C(4)	-4517(9)	13754(6)	1930(5)	40(2)	-589(8)	7296(6)	2774(4)	35(1)
C(5)	-4955(9)	12478(6)	1486(4)	37(1)	226(8)	8270(6)	3553(4)	40(1)
C(6)	-5876(9)	11800(7)	2298(5)	44(2)	-650(9)	9339(6)	2974(5)	39(1)
C(7)	-7876(10)	12054(7)	2212(5)	49(2)	-2686(9)	9147(7)	2965(6)	44(2)
C(8)	-6552(9)	12627(6)	723(5)	40(2)	-1357(9)	7863(6)	4184(5)	42(2)
C(9)	-3278(11)	11892(8)	1110(6)	59(2)	1964(10)	8619(8)	4123(6)	57(2)
C(10)	-6170(12)	13533(8)	-54(6)	67(2)	-1057(12)	6624(8)	4657(7)	64(2)
C(11)	-7032(12)	11404(7)	264(6)	61(2)	-1707(12)	8793(9)	4973(6)	65(2)
O(1)	-5806(7)	15684(5)	2207(5)	66(2)	-837(6)	5651(5)	1959(4)	52(1)
O(2)	-1971(7)	12916(8)	3143(4)	80(2)	3134(7)	8633(6)	2002(4)	66(2)
O(3)	-4255(9)	14209(8)	3821(5)	86(2)	866(8)	7758(6)	876(4)	70(2)
O(4)	-5115(8)	12242(6)	3232(4)	66(2)	-27(7)	9273(5)	1984(4)	55(1)
S(1)	-3778(2)	13338(2)	3132(1)	57(1)	1325(2)	8211(2)	1804(1)	48(1)

расщепления сигналов атомов углерода при внерезонансном облучении протонов (SFORD) и данных двумерного спектра $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ ЯМР (COLOC). Величины оптического вращения получены на поляриметре POLAMAT.

Оксим Iб получен по методике работы [2]. $T_{\text{пл}}$ 119...120 °C, $[\alpha]_{\text{D}}^{23} + 27,6^{\circ}$ (с 3,41, диэтиловый эфир). Лит. данные [2]: $T_{\text{пл}}$ 119...120 °C, $[\alpha]_{\text{D}} + 80^{\circ}$ (диэтиловый эфир). Спектр ^1H ЯМР записан в CDCl_3 .

9,10,10-Триметил-2-оксо-7-окса-8-тиа-3-азатрицикло [4.2.1.1^{4,9}]декан-8,8-диоксид. К перемешиваемому раствору 2,5 г (0,015 моль) оксима Iб в 10 мл ацетонитрила при 20...25 °C в течение 1 ч добавляют 7 мл концентрированной H_2SO_4 . Перемешивание продолжают 6 ч, затем выдерживают на бане при 90 °C 12 ч, охлаждают и выливают в 200 мл 10% водного аммиака. Раствор экстрагируют хлороформом, экстракт сушат MgSO_4 и упаривают до выпадения кристаллов, которые отфильтровывают и промывают на фильтре хлороформом. Получают 1,4 г (38%) продукта II. $T_{\text{пл}}$ 276...278 °C. ИК спектр: 770, 945, 1036, 1165 (SO_2), 1212, 1358, 1670 (NH), 1705 (C=O), 2890, 2980, 3080, 3200 (NH) cm^{-1} . Спектр ^1H ЯМР (пиридин- D_5): 0,78 (3H, с, CH_3), 0,98 (3H, с, CH_3), 1,39 (3H, с, 5- CH_3), 2,16 (1H, д. д., $J = 15,7$ и 2,2 Гц, 7- $\text{H}_{\text{эндо}}$), 2,56 (1H, д. д. д., $J = 15,7, 9,0, 5,5$ Гц, 7- $\text{H}_{\text{экзо}}$), 3,35 (1H, уш. т., $J = 6$ Гц, 1-II), 4,57 (1H, уш. с, 4-II), 5,04 (1H, д. д., $J = 9,0$ и 2,2 Гц, 6-II), 9,67 (1H, уш. д., $J = 6$ Гц, NH). Спектр ^{13}C ЯМР (пиридин- D_5): 16,07 (C(9)), 19,48 и 21,46 (C(10) и C(11)), 39,78 (C(7)), 46,80 (C(8)), 56,08 (C(5)), 69,50 (C(4)), 60,07 (C(1)), 90,74 (C(6)), 162,30 м. д. (C(3)). Масс-спектр, m/z ($I, \%$): 245 (30, M^+), 217, 202, 166, 152, 138, 110 (100), 95, 84, 63. Для PCA продукт дополнительно кристаллизуют из смеси ацетона с этилацетатом; $T_{\text{пл}}$ 287...288 °C, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 9,5^{\circ}$ (с 1,05; пиридин). Найдено, %: C 48,99, 49,02, H 6,38, 6,41, N 5,72, 5,75, S 13,07, 13,23. $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 48,96, H 6,16, N 5,71, S 13,07.

Рентгеноструктурный анализ лактамосультона II. Дифрактометр SYNTAX-P21 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор). Кристаллы моноклинные: $a = 7,381$ (1), $b = 11,108$ (2), $c = 13,965$ \AA , $b = 92,03$ (3), $V = 1144,2$ (4) \AA^3 , $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_4\text{S}$, $Z = 4$, пространственная группа P2₁, $d_{\text{выч}} = 1,424$ г/см^3 . Для кристалла размером $0,05 \times 0,3 \times 1,2$ мм^3 методом ω -сканирования (интервал сканирования 1,5°) измерили интенсивности 1800 независимых отражений с $2\theta < 120^{\circ}$. Ввели поправки на падение (95,7%) интенсивностей контрольных отражений и на поглощение

по огранке кристалла (программа SHELX-76, $\mu = 2,54 \text{ мм}^{-1}$, трансмиссия 0,47...0,88). Структуру расшифровали прямым методом (программа SHELXS-86) и уточнили методом наименьших квадратов по всем F^2 (программа SHELXL-93) в полноматричном анизотропно-изотропном приближении до $wR_2 = 0,1718$, $S = 1,00$ ($R = 0,0608$ для $1599 F > 4\sigma$). Положения атомов водорода в каждом цикле уточнения рассчитывали геометрически. Полученные координаты неводородных атомов приведены в таблице 1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Майо П. Терпеноиды. — М.: ИЛ, 1963. — С. 101.
2. Wienhaus H., Schmitt P. // *Ann.* — 1924. — Bd 439. — S. 20.
3. Billettt E. H., Fleming I., Hanson S. W. // *J. Chem. Soc. Perkin I.* — 1973. — N 16. — P. 1661.
4. Allen F. H., Kennard O., Watson D. G., Brammer L., Orpen A. G., Taylor R. // *J. Chem. Soc. Perkin II.* — 1987. — N 12. — P. S1.
5. Хоменко Т. М., Корчагина Д. В., Гатилов Ю. В., Багрянская И. Ю., Рыбалова Т. В., Сальников Г. Е., Маматюк В. И., Дубовенко Ж. В., Бархаи В. А. // *ЖОрХ.* — 1991. — Т. 27. — С. 570.
6. Sato T., Wakatsuka H., Amano K. // *Tetrahedron.* — 1971. — Vol. 27. — P. 5381.
7. Ковалев В. С., Шохова Э. А. // *ЖОрХ.* — 1988. — Т. 24. — С. 738.
8. Wolinsky J., Marhenke R. L., Eustace E. // *J. Org. Chem.* — 1973. — Vol. 38. — P. 1428.

Новосибирский институт органической химии
СО РАН, Новосибирск 630090

Поступило в редакцию 24.04.95

Институт физико-органической химии АН
Беларуси, Минск 220603