

*Посвящается академику Б. А. Трофимову  
в связи с его 70-летием*

**В. Н. Одиноков, И. В. Галяутдинов, А. Ш. Ибрагимова,  
Н. А. Васькина, Л. М. Халилов, Ф. М. Долгушин<sup>а</sup>, З. А. Старикова<sup>а</sup>**

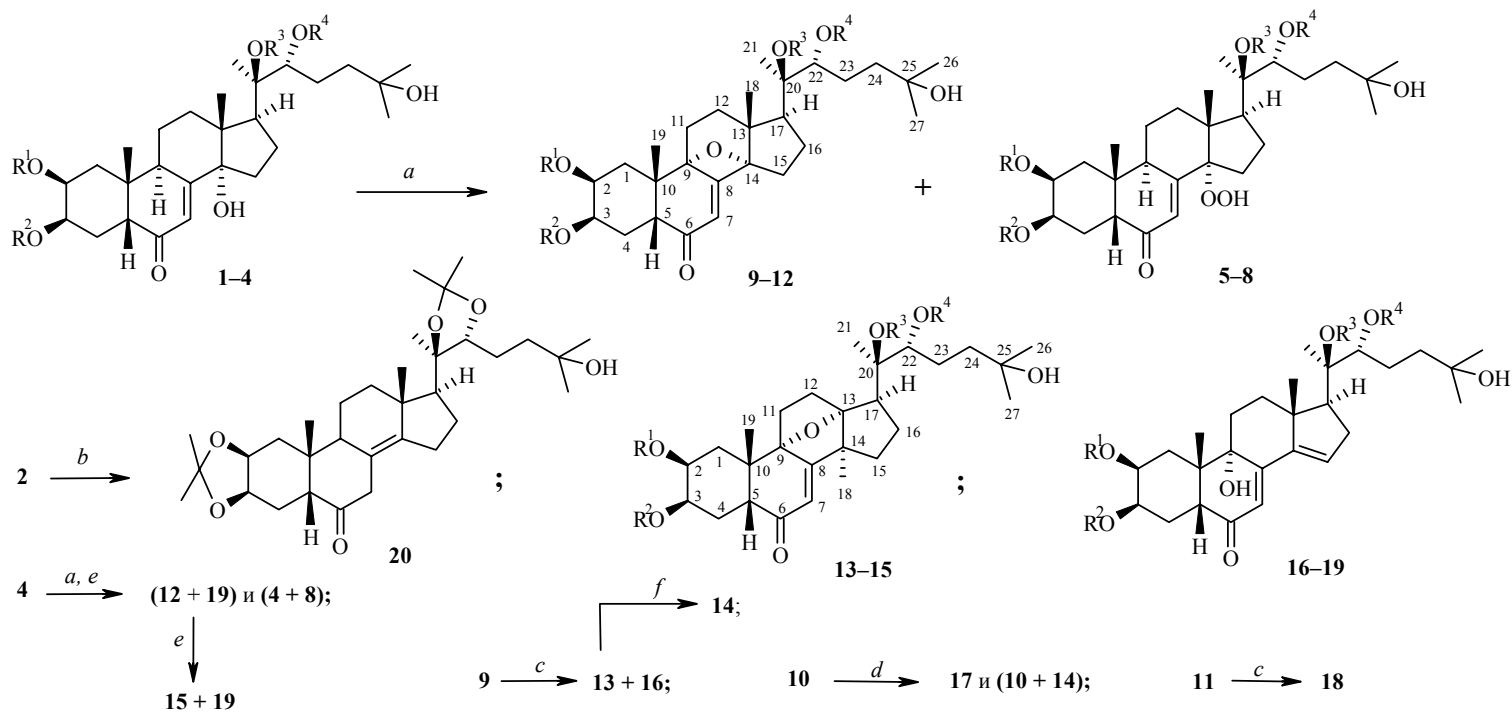
### **НОВЫЕ АНАЛОГИ ЭКДИСТЕРОИДОВ С КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ГЕТЕРОЦИКЛАМИ В СТЕРОИДНОМ ОСТОВЕ**

В результате взаимодействия экдистероидов (20-гидроксиэкдизона и его ацетонидов) с литием в жидком аммиаке получены новые аналоги с оксетановым 9 $\alpha$ ,14 $\alpha$ -оксациклом в стероидном остове. В водно-спиртовом растворе 9,14-оксааналоги перегруппировываются в более стабильные 9 $\alpha$ ,13 $\alpha$ -оксааналоги с 1,2-миграцией группы 18-Me от C-13 к атому C-14.

**Ключевые слова:** ацетониды, 20-гидроксиэкдизон, жидкий аммиак, литий, оксааналоги, экдистероиды, синтез.

Широко используемая в химии стероидов [1, 2] для селективного восстановления двойной связи сопряженных енонов реакция со щелочными металлами в жидком аммиаке мало изучена в ряду экдистероидов. Известно лишь, что при взаимодействии диацетонида 20-гидроксиэкдизона с аммиачным раствором лития вместо соответствующего 7,8-дигидроаналога получалось 14 $\alpha$ -гидропероксипроизводное [3].

Нами обнаружено, что при действии раствора лития в жидком аммиаке на экдистероиды – 20-гидроксиэкдизон (**1**), его 2,3:20,22-диацетонид (**2**), 20,22-ацетонид (**3**) и 2,3-ацетонид (**4**) – и последующей обработке реакционной смеси NH<sub>4</sub>Cl наряду с соответствующими 14 $\alpha$ -гидропероксидами **5–8** образуются ранее неизвестные 9 $\alpha$ ,14 $\alpha$ -оксапроизводные **9–12** – аналоги экдистероидов с оксетановым циклом в стероидном остове (схема 1). В случае соединения **1** соответствующие оксетан **9** и 14 $\alpha$ -гидропероксид **5** образуются примерно в эквимолярном соотношении, тогда как ацетониды **2** и **3** превращаются преимущественно в соответствующие оксетаны **10** и **11**. В случае 2,3-ацетонида **4** образующийся оксетан **12** менее стабилен, чем оксетаны **9–11**, и при элюировании продуктов реакции (SiO<sub>2</sub>, MeOH/CHCl<sub>3</sub>, 1:50) была выделена смесь оксетана **12** и продукта его изомеризации **19**, а также смесь 14 $\alpha$ -гидропероксида **12** и исходного соединения **4**. После повторного хроматографирования (SiO<sub>2</sub>, MeOH/CHCl<sub>3</sub>) смеси соединений **12** и **19** получены в индивидуальном виде продукты трансформации оксетана **12** – соединения **15** и **19**.



**1, 5, 9, 13, 16**  $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = H$ ; **2, 6, 10, 14, 17**  $R^1 + R^2 = R^3 + R^4 = CMe_2$ ; **3, 7, 11, 18**  $R^1 = R^2 = H, R^3 + R^4 = CMe_2$ ; **4, 8, 12, 15, 19**  $R^1 + R^2 = CMe_2; R^3 = R^4 = H$ .  
 Реагенты и условия: *a* (1) Li/жидкий  $NH_3$ , ТГФ; (2)  $NH_4Cl$ ; (3) упаривание  $NH_3$  на воздухе; *b* (1) Li/жидкий  $NH_3$ , ТГФ; (2)  $NH_4Cl$ ; (3) упаривание  $NH_3$  в токе Ar;  
*c*  $MeOH/H_2O$ ; *d*  $EtOH/ТГФ$ ; *e*  $MeOH/SiO_2$ ; *f*  $Me_2CO/PMA$

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединений 1–7

С	Химические сдвиги, $\delta$ , м. д.							
	1	2	3	4	5		6	7
	$\text{CD}_3\text{OD}$ (75 МГц) [6]	$\text{CDCl}_3$ (75 МГц) [4]	$\text{CDCl}_3$ (75 МГц) [4]	$\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ (75 МГц)	$\text{CD}_3\text{OD}$ (125 МГц) [8]	$\text{CD}_3\text{OD}$ (75 МГц)	$\text{CDCl}_3$ (125 МГц)	$\text{CDCl}_3$ (75 МГц)
1	37.3	37.5	37.7	37.9	37.5	37.4	37.6	36.5
2	68.5	72.0	67.9	72.4	68.7	68.6	72.3	67.5
3	68.7	71.5	67.8	72.0	68.6	68.5	71.7	67.5
4	32.8	31.3	32.2	31.9	32.9	32.8	26.4	30.9
5	51.7	50.7	51.1	51.4	51.9	51.8	50.9	50.2
6	206.6	203.0	203.3	202.2	206.2	206.4	202.2	205.1
7	122.1	121.2	121.5	121.1	125.8	125.7	125.1	124.9
8	168.1	163.7	165.4	165.5	164.0	163.9	158.9	162.1
9	35.0	34.3	34.2	34.9	35.6	35.5	35.7	34.2
10	39.3	37.7	38.4	38.1	39.1	39.0	37.7	38.0
11	21.5	20.4	20.8	21.0	21.9	21.5	21.1	20.8
12	32.5	30.8	31.4	31.5	32.4	32.3	31.1	31.6
13	–*	47.2	47.6	48.3	50.2	–*	49.2	48.8
14	85.2	84.7	85.1	84.0	96.6	96.5	96.8	95.8
15	31.8	26.5	31.5	27.3	25.7	25.7	24.5	24.7
16	21.5	21.1	21.9	21.3	21.6	21.9	21.3	21.4
17	50.5	48.9	49.7	50.0	51.3	51.2	49.9	49.7
18	18.1	16.9	17.1	17.8	18.8	18.9	17.9	17.8
19	24.4	23.4	24.2	23.7	24.6	24.6	23.8	24.1
20	78.0	84.3	83.9	76.7	77.6	77.6	84.1	84.1
21	21.1	21.8	22.2	21.6	21.1	21.1	21.8	21.9
22	78.4	81.9	82.3	77.4	78.3	78.2	82.0	82.1
23	27.3	23.5	24.1	26.9	27.4	27.2	23.8	23.4
24	42.3	41.3	41.9	42.5	42.4	42.2	41.5	41.4
25	71.4	70.3	69.1	69.5	71.26	71.2	70.7	70.7
26	29.0	26.5	29.3	29.9	28.9	29.0	29.5	28.7
27	29.7	26.8	29.3	30.0	29.78	29.8	29.5	29.6
2,3- $\text{C}(\text{CH}_3)_2$	–	108.2	–	108.0	–	–	108.6	–
2,3- $\text{C}(\text{CH}_3)_2$	–	28.9 29.3	–	26.6 28.7	–	–	26.6 28.5	–
20,22- $\text{C}(\text{CH}_3)_2$	–	106.9	106.7	–	–	–	107.5	107.0
20,22- $\text{C}(\text{CH}_3)_2$	–	28.4 28.4	29.7 29.9	–	–	–	26.6 28.9	26.9 28.9

\* Сигнал перекрывается сигналом растворителя ( $\approx 49$  м. д.).

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединений 8–14

С	Химические сдвиги, $\delta$ , м. д.							
	8*	9	10	11	12	13		14
	$\text{CDCl}_3$ (100 МГц)	$\text{CD}_3\text{OD}$ (75 МГц)	$\text{CDCl}_3$ (125 МГц)	$\text{CDCl}_3$ (75 МГц)	$\text{CDCl}_3$ (100 МГц)	$\text{CDCl}_3$ (125 МГц)	$\text{CD}_3\text{OD}$ (100 МГц)	$\text{CDCl}_3$ (75 МГц)
1	37.5	35.2	29.2	33.4	35.3	33.8	36.0	29.9
2	72.3	69.1	70.9	67.7	72.9	68.7	70.1	73.0
3	71.7	69.8	72.7	68.5	71.1	67.7	69.1	71.3
4	29.1	27.3	24.2	24.6	26.2	24.8	25.5	29.2
5	50.8	52.8	50.4	51.5	50.7	50.5	51.9	49.8
6	203.2	199.7	196.7	198.0	196.6	–**	201.7	198.5
7	124.8	112.4	110.8	111.1	111.1	115.4	116.2	115.4
8	160.3	171.1	168.3	169.6	168.2	178.2	181.2	177.8
9	35.3	94.4	92.7	92.6	92.7	89.4	90.8	89.5
10	37.8	41.5	40.6	40.2	40.6	36.8	38.1	37.0
11	20.5	28.5	26.4	23.0	26.7	26.6	27.6	23.9
12	31.1	35.4	33.9	33.8	34.2	29.5	30.6	29.3
13	49.3	52.2	50.6	50.7	50.6	99.5	101.1	99.4
14	95.9	108.4	106.7	106.6	106.7	57.5	58.8	56.8
15	26.2	29.2	28.0	27.2	28.3	34.9	35.9	35.3
16	21.6	23.3	22.9	23.0	22.4	28.7	29.8	24.5
17	49.8	54.2	52.7	52.7	53.0	48.9	50.7	47.9
18	18.3	18.6	17.5	17.7	18.2	19.2	20.1	19.7
19	23.8	22.8	21.5	22.2	21.6	22.1	22.8	22.2
20	77.0	77.1	82.9	83.3	76.0	75.8	76.1	82.8
21	20.7	20.4	21.1	21.2	20.1	21.2	21.4	21.7
22	76.8	79.5	81.7	81.8	76.7	76.4	77.9	81.7
23	24.5	25.5	23.5	23.5	24.5	26.5	27.3	27.0
24	40.8	42.2	41.3	41.3	40.7	40.3	42.2	41.0
25	71.0	71.3	70.8	70.3	70.7	71.2	71.3	70.4
26	29.4	29.0	28.8	28.9	29.4	29.0	29.0	29.1
27	29.6	29.8	29.6	28.9	29.9	30.1	29.9	29.6
2,3- $\text{C}(\text{CH}_3)_2$	108.2	–	108.0	–	107.9	–	–	107.8
2,3- $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$	26.5 28.6	–	25.9 28.4	–	25.7 28.5	–	–	26.1 28.6
20,22- $\text{C}(\text{CH}_3)_2$	–	–	107.1	107.0	–	–	–	106.8
20,22- $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$	–	–	26.3 28.7	26.6 29.5	–	–	–	27.0 29.6

\* Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединений **8** и **12** приведены как разностные из спектров смесей соединений **8** и **4**, и **12** и **19** соответственно.

\*\* Сигналы не определены вследствие низкой растворимости соединения **13** в  $\text{CDCl}_3$ .

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединений 15–20

С	Химические сдвиги, $\delta$ , м. д.						
	15	16		17	18	19	20
	$\text{CDCl}_3$ (100 МГц)	$\text{CDCl}_3$ (125 МГц)	$\text{CD}_3\text{OD}$ (75 МГц)	$\text{CDCl}_3$ (125 МГц)	$\text{CDCl}_3$ (75 МГц)	$\text{CDCl}_3$ (100 МГц)	$\text{CDCl}_3$ (75 МГц)
1	29.9	36.6	39.1	35.5	36.3	35.4	37.1
2	75.1	68.4	69.7	73.4	68.6	73.4	72.5
3	73.0	68.2	69.7	72.5	68.3	72.5	71.6
4	28.7	35.3	32.1	31.3	29.7	31.2	27.0
5	49.8	49.3	50.9	49.5	49.3	49.5	53.2
6	198.6	202.6	206.3	202.4	203.7	202.5	213.0
7	115.3	122.0	121.3	121.1	120.7	121.2	42.2
8	177.7	—*	157.2	152.3	154.0	152.5	121.6
9	89.5	74.7	75.1	74.0	74.3	73.9	37.4
10	36.9	41.6	42.8	41.1	41.6	40.6	43.9
11	24.5	28.6	29.4	28.4	28.3	28.3	20.2
12	29.1	35.7	36.4	35.2	31.9	35.3	37.3
13	99.5	47.7	—**	47.4	47.4	47.5	38.2
14	57.2	147.2	149.6	147.1	147.6	147.1	145.4
15	35.0	131.6	132.1	131.1	131.0	131.5	25.1
16	26.3	31.2	37.0	32.0	35.1	31.1	22.6
17	48.9	57.7	58.9	57.8	57.5	57.8	55.6
18	19.6	19.0	20.0	18.8	18.9	19.0	19.8
19	21.7	28.5	29.0	28.3	28.9	25.8	23.7
20	77.0	76.1	77.2	83.3	83.2	76.1	84.0
21	21.3	20.1	20.4	21.1	21.2	20.0	22.0
22	76.5	76.5	78.5	81.7	81.8	76.6	81.8
23	26.7	25.9	27.2	23.8	23.6	25.9	24.0
24	40.7	40.3	42.2	41.3	41.1	40.9	41.5
25	71.2	71.2	71.3	70.4	70.6	70.9	70.5
26	29.0	29.5	29.6	29.5	29.9	29.4	29.3
27	30.3	29.5	29.9	29.5	30.9	30.0	29.8
2,3- $\text{C}(\text{CH}_3)_2$	107.8	—	—	107.5	—	107.5	107.9
2,3- $\text{C}(\text{CH}_3)_2$	26.1 28.6	—	—	25.8 28.0	—	28.1 28.4	26.0 29.1
20,22- $\text{C}(\text{CH}_3)_2$	—	—	—	107.1	107.1	—	107.1
20,22- $\text{C}(\text{CH}_3)_2$	—	—	—	26.7 28.8	26.8 29.9	—	26.9 28.2

\* Сигналы не определены вследствие низкой растворимости соединения **16** в  $\text{CDCl}_3$ .\*\* Сигнал перекрывается сигналом растворителя ( $\approx 49$  м. д.).

В растворе метанола оксетан **9** претерпевает аналогичное превращение с образованием смеси соединений **13** и **16**, которые были разделены хроматографически. В то же время, оксетаны **10** и **11** в спиртовом растворе (MeOH или EtOH) изомеризуются преимущественно в соединения **17** и **18** соответственно (схема 1). При этом, в случае диацетонида **10** наряду с соединением **17** выделена смесь соединения **14** и исходного оксетана **10**, которую не удалось разделить. Соединение **14** было получено ацетонированием соединения **13** в условиях, приведенных в работе [4].

О превращении экистероидов **1–4** в оксетаны **5–12** свидетельствует сдвиг в слабое поле сигнала С-9 в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\Delta\delta \sim 59$  м. д.) и его трансформация из дублета в синглет (режим JMOD). Подобный слабополюный сдвиг ( $\Delta\delta \sim 22$  м. д.) наблюдается также для сигнала С-14 (табл. 1,2). В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  оксетанов **9–12** также заметны изменения в сравнении с соответствующими спектрами исходных соединений [4–6]. Так, сигнал Н-9 отсутствует в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$ , а сигнал Н-7 смещается в слабое поле ( $\Delta\delta 0.1–0.2$  м. д.) и трансформируется из дублета ( $^4J \sim 2$  Гц) в синглет.

Структура соединения **10** подтверждена комбинацией 1D и 2D ЯМР процедур [7]. Доказательство положения 9, 14 оксетанового цикла следует из  $^1\text{H}–^{13}\text{C}$  корреляций протонов 19-Ме с С-9 ( $\delta 92.7$  м. д.) и 18-Ме с С-14 ( $\delta 106.7$  м. д.), наблюдаемых в эксперименте НМВС.

РСА кристаллов соединения **10** (рис. 1) показал, что при трансформации соединения **2** в оксетан **10** инверсии конфигурации хиральных центров не происходит и оксетан **10** имеет структуру 2,3:20,22-диацетонида 9 $\alpha$ ,14 $\alpha$ -эпокси-9-дегидро-14-дезоксидеокси-20-гидроксиэкидизона. В кристалле молекулы оксетана **10** образуют Н-связанные димеры (водородная связь O(25)–H...O(9,14)A $_{-x+1,y,-z+1}$ , расстояние O...O 2.873(4) Å, угол O–H...O 165(5) $^\circ$ ) (рис. 2).

Поскольку спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соединений **9**, **11**, **12** подобны спектрам соединения **10**, они являются 9 $\alpha$ ,14 $\alpha$ -эпокси-9-дегидро-14-дезоксидеокси-20-гидроксиэкидизоном (**9**) и его 20,22- (**11**) и 2,3-ацетонидами (**12**).

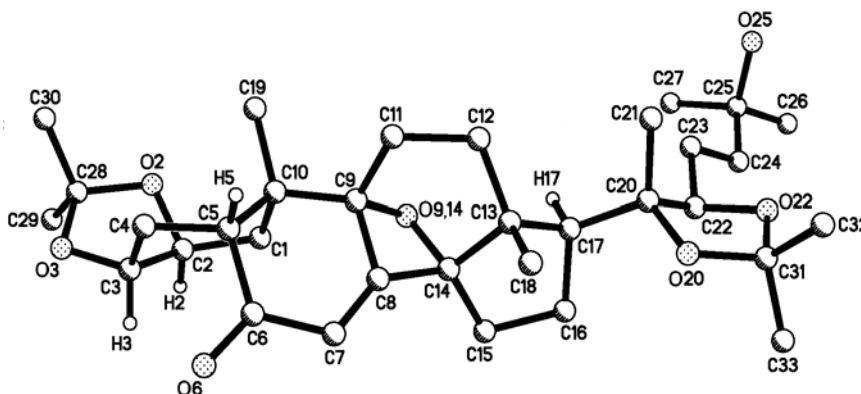


Рис. 1. Структура молекулы **10** в кристалле

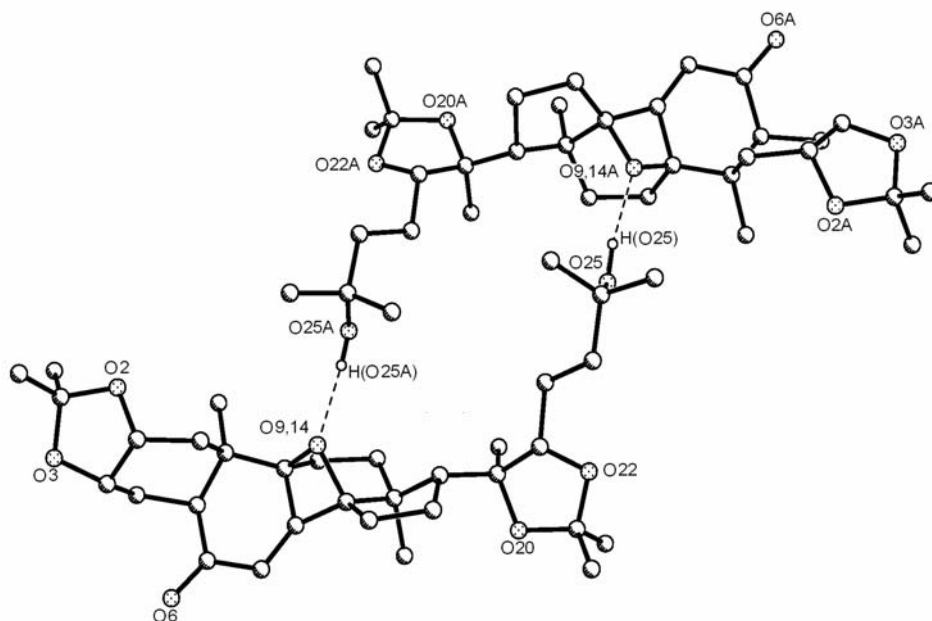


Рис. 2. Н-Связанный димер оксетана **10** в кристалле

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединения **5** хорошо согласуется со спектром ранее полученного фотохимической трансформацией 20-гидроксиэкдизона 14 $\alpha$ -гидроперокси-20-гидроксиэкдизона [8]. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединений **6–8** подобны спектру 14 $\alpha$ -гидропероксида **5**. Типичным для спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединений **5–8** является смещение сигнала С-14 в слабое поле ( $\Delta\delta \sim 11$  м. д.), что характерно для гидропероксидов [3, 8].

Структура соединения **13** подтверждена данными спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  путем комбинации 1D и 2D процедур ЯМР. Из НМВС  $^1\text{H}$ – $^{13}\text{C}$  экспериментов видно, что из пяти наблюдаемых метильных сигналов 4 отвечают легко идентифицируемым 26-Ме, 27-Ме (присутствуют их аутокорреляционные кросс-пики), 21-Ме (корреляции с сигналами С-22 и С-17) и 19-Ме (корреляции с сигналами С-1 и С-5), т. е. все эти метильные группы имеют свойственные им химические сдвиги. С другой стороны, у сигнала группы 18-Ме ( $\delta$  19.2 м. д.) корреляция с сигналом С-17 отсутствует, но наблюдается корреляция с сигналом С-8 ( $\delta$  178.2 м. д.), что свидетельствует о 1,2-миграции 18-Ме от С-13 к атому С-14. Такое изменение местоположения группы 18-Ме подтверждается также корреляцией его сигнала с сигналами С-14, С-15 и С-13. Положение оксацикла между атомами С-9 и С-13 следует из корреляции сигналов 19-Ме и Н-7 с сигналом  $\delta$  89.4 м. д. (С-9), а сигналов 18-Ме и Н-17 с сигналом  $\delta$  99.5 м. д. (С-13).

Для соединения **15** удалось получить кристаллы (из  $\text{EtOAc}/n\text{-C}_6\text{H}_{12}$ , 1:1), как показывает РСА (рис. 3), синтезированный 9,13-оксааналог имеет структуру 2,3-ацетонида 9 $\alpha$ ,13 $\alpha$ -эпокси-9-дегидро-13-деметил-14-дезоксид-14 $\beta$ -метил-20-гидроксиэкдизона, что свидетельствует о миграции группы 18-Ме к атому С-14 с  $\beta$ -стороны. Сходство спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соединений **13–15** между собой свидетельствует, что все они являются производными 9 $\alpha$ ,13 $\alpha$ -эпокси-9-дегидро-13-деметил-14-дезоксид-14 $\beta$ -метил-20-гидроксиэкдизона.

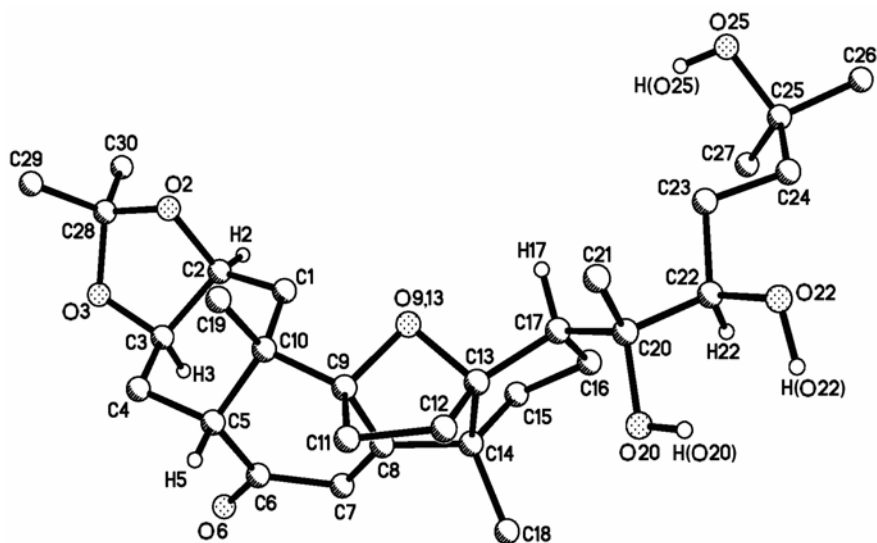


Рис. 3. Структура молекулы 15 в кристалле

Т а б л и ц а 4

Длины связей (*l*) в соединениях 10 и 15

Связь	<i>l</i> , Å		Связь	<i>l</i> , Å	
	10	15		10	15
O(9,13)–C(9)	–	1.447(3)	C(8)–C(14)	1.493(5)	1.515(4)
O(9,13)–C(13)	–	1.467(3)	C(9)–C(10)	1.527(5)	1.534(4)
O(9,14)–C(9)	1.510(4)	–	C(9)–C(11)	1.534(5)	1.565(4)
O(9,14)–C(14)	1.506(4)	–	C(10)–C(19)	1.531(5)	1.531(5)
O(2)–C(2)	1.434(4)	1.442(4)	C(11)–C(12)	1.552(5)	1.565(4)
O(2)–C(28)	1.434(4)	1.430(3)	C(12)–C(13)	1.537(5)	1.541(4)
O(3)–C(3)	1.436(4)	1.434(4)	C(13)–C(14)	1.549(5)	1.568(4)
O(3)–C(28)	1.444(4)	1.465(4)	C(13)–C(17)	1.555(5)	1.549(4)
O(6)–C(6)	1.231(4)	1.221(4)	C(13)–C(18)	1.516(5)	–
O(20)–C(20)	1.448(4)	1.438(4)	C(14)–C(15)	1.503(5)	1.543(4)
O(20)–C(31)	1.459(4)	–	C(14)–C(18)	–	1.526(5)
O(22)–C(22)	1.430(4)	1.431(3)	C(15)–C(16)	1.542(5)	1.539(4)
O(22)–C(31)	1.423(4)	–	C(16)–C(17)	1.545(5)	1.554(4)
O(25)–C(25)	1.431(5)	1.462(4)	C(17)–C(20)	1.536(5)	1.542(4)
O(25)–H(O25)	0.92(5)	0.83(4)	C(20)–C(21)	1.517(5)	1.539(5)
C(1)–C(2)	1.516(5)	1.518(4)	C(20)–C(22)	1.540(5)	1.550(4)
C(1)–C(10)	1.544(5)	1.544(4)	C(22)–C(23)	1.512(5)	1.523(4)
C(2)–C(3)	1.523(5)	1.530(4)	C(23)–C(24)	1.528(5)	1.540(4)
C(3)–C(4)	1.517(5)	1.522(4)	C(24)–C(25)	1.535(5)	1.532(4)
C(4)–C(5)	1.536(5)	1.533(4)	C(25)–C(26)	1.511(5)	1.530(4)
C(5)–C(6)	1.535(5)	1.533(5)	C(25)–C(27)	1.518(6)	1.519(4)
C(5)–C(10)	1.569(5)	1.560(4)	C(28)–C(29)	1.505(6)	1.503(5)
C(6)–C(7)	1.467(5)	1.464(4)	C(28)–C(30)	1.513(5)	1.519(4)
C(7)–C(8)	1.320(5)	1.333(4)	C(31)–C(32)	1.513(6)	–
C(8)–C(9)	1.490(5)	1.505(5)	C(31)–C(33)	1.511(6)	–



Валентные углы ( $\omega$ ) в соединениях 10 и 15

Угол	$\omega$ , град.		Угол	$\omega$ , град.	
	10	15		10	15
C(9)–O(9,13)–C(13)	–	98.2(2)	C(14)–C(13)–C(17)	99.5(3)	107.8(2)
C(9)–O(9,14)–C(14)	87.5(2)	–	O(9,13)–C(13)–C(12)	–	100.9(2)
C(2)–O(2)–C(28)	107.4(2)	105.6(2)	O(9,13)–C(13)–C(17)	–	107.9(2)
C(3)–O(3)–C(28)	108.6(2)	108.7(2)	O(9,13)–C(13)–C(14)	–	100.8(2)
C(20)–O(20)–C(31)	108.7(2)	–	C(8)–C(14)–C(15)	123.9(3)	114.4(2)
C(31)–O(22)–C(22)	106.5(2)	–	C(8)–C(14)–O(9,14)	86.0(2)	–
C(25)–O(25)–H(O25)	103(4)	106(3)	C(15)–C(14)–O(9,14)	114.6(3)	–
C(2)–C(1)–C(10)	114.7(3)	116.7(2)	C(8)–C(14)–C(13)	113.9(3)	100.6(3)
O(2)–C(2)–C(1)	111.4(3)	112.9(2)	C(15)–C(14)–C(13)	107.9(3)	101.1(2)
O(2)–C(2)–C(3)	101.4(3)	101.1(2)	O(9,14)–C(14)–C(13)	108.2(3)	–
C(1)–C(2)–C(3)	117.3(3)	116.9(2)	C(8)–C(14)–C(18)	–	112.6(3)
O(3)–C(3)–C(4)	111.6(3)	110.9(2)	C(18)–C(14)–C(15)	–	111.1(3)
O(3)–C(3)–C(2)	102.3(3)	102.8(2)	C(18)–C(14)–C(13)	–	116.2(2)
C(4)–C(3)–C(2)	113.4(3)	113.1(2)	C(14)–C(15)–C(16)	106.2(3)	102.2(2)
C(3)–C(4)–C(5)	112.8(3)	110.1(2)	C(15)–C(16)–C(17)	104.7(3)	105.1(2)
C(6)–C(5)–C(4)	110.4(3)	110.3(2)	C(20)–C(17)–C(16)	114.8(3)	113.8(2)
C(6)–C(5)–C(10)	114.2(3)	114.1(2)	C(20)–C(17)–C(13)	118.7(3)	118.1(2)
C(4)–C(5)–C(10)	109.6(3)	110.5(3)	C(16)–C(17)–C(13)	104.1(3)	103.8(2)
O(6)–C(6)–C(7)	120.9(3)	121.1(3)	O(20)–C(20)–C(21)	109.1(3)	110.1(2)
O(6)–C(6)–C(5)	120.9(3)	120.3(3)	O(20)–C(20)–C(17)	110.1(3)	105.8(2)
C(7)–C(6)–C(5)	118.2(3)	118.6(3)	C(21)–C(20)–C(17)	112.8(3)	111.9(3)
C(8)–C(7)–C(6)	117.2(3)	119.6(3)	O(20)–C(20)–C(22)	100.4(3)	108.0(2)
C(7)–C(8)–C(9)	127.2(3)	124.3(3)	C(21)–C(20)–C(22)	110.9(3)	109.7(2)
C(7)–C(8)–C(14)	141.8(3)	130.4(3)	C(17)–C(20)–C(22)	112.8(3)	111.2(2)
C(9)–C(8)–C(14)	88.7(3)	105.3(3)	O(22)–C(22)–C(23)	109.1(3)	107.6(2)
C(8)–C(9)–O(9,13)	–	101.5(2)	O(22)–C(22)–C(20)	101.7(3)	109.8(2)
C(8)–C(9)–O(9,14)	86.0(2)	–	C(23)–C(22)–C(20)	118.4(3)	115.0(2)
C(8)–C(9)–C(10)	115.1(3)	114.3(2)	C(22)–C(23)–C(24)	111.5(3)	111.8(2)
O(9,13)–C(9)–C(10)	–	112.7(2)	C(23)–C(24)–C(25)	114.5(3)	115.5(2)
O(9,14)–C(9)–C(10)	117.2(3)	–	O(25)–C(25)–C(26)	110.1(3)	106.1(3)
C(8)–C(9)–C(11)	109.1(3)	105.2(3)	O(25)–C(25)–C(27)	108.9(4)	109.0(2)
O(9,13)–C(9)–C(11)	–	102.3(2)	C(26)–C(25)–C(27)	110.4(4)	110.0(3)
O(9,14)–C(9)–C(11)	107.2(3)	–	O(25)–C(25)–C(24)	106.3(3)	109.8(3)
C(10)–C(9)–C(11)	117.8(3)	118.9(2)	C(26)–C(25)–C(24)	109.0(3)	109.5(2)
C(9)–C(10)–C(19)	111.2(3)	110.9(2)	C(27)–C(25)–C(24)	112.1(3)	112.3(3)
C(9)–C(10)–C(1)	110.2(3)	108.2(2)	O(2)–C(28)–O(3)	105.5(3)	104.8(2)
C(19)–C(10)–C(1)	110.6(3)	109.7(3)	O(2)–C(28)–C(29)	110.4(3)	109.1(2)
C(9)–C(10)–C(5)	104.9(3)	107.0(3)	O(3)–C(28)–C(29)	109.3(3)	110.0(2)
C(19)–C(10)–C(5)	111.1(3)	112.0(2)	O(2)–C(28)–C(30)	107.9(3)	111.6(2)
C(1)–C(10)–C(5)	108.7(3)	108.9(2)	O(3)–C(28)–C(30)	110.6(3)	108.4(2)
C(9)–C(11)–C(12)	109.9(3)	102.0(2)	C(29)–C(28)–C(30)	112.9(3)	112.7(3)
C(13)–C(12)–C(11)	113.4(3)	101.5(2)	O(22)–C(31)–O(20)	105.5(3)	–
C(18)–C(13)–C(12)	111.9(3)	–	O(22)–C(31)–C(33)	110.4(3)	–
C(18)–C(13)–C(14)	108.3(3)	–	O(20)–C(31)–C(33)	108.8(3)	–
C(12)–C(13)–C(14)	107.0(3)	110.2(3)	O(22)–C(31)–C(32)	108.5(3)	–
C(18)–C(13)–C(17)	113.8(3)	–	O(20)–C(31)–C(32)	110.0(3)	–
C(12)–C(13)–C(17)	115.1(3)	126.1(2)	C(33)–C(31)–C(32)	113.3(3)	–

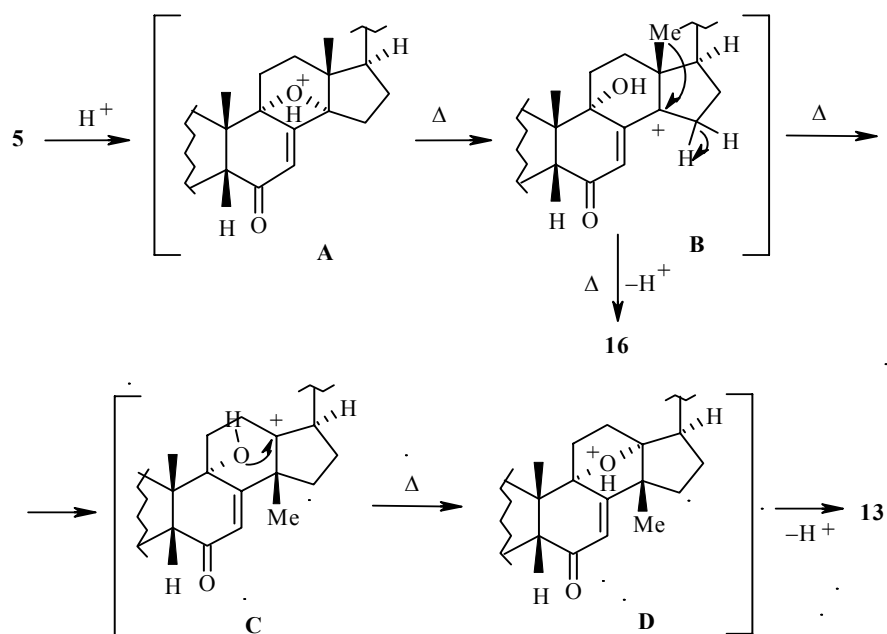
Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соединений **16–19** близки спектрам описанных ранее [4] стахистерона **B** и его ацетонидов. Основное отличие в спектрах обусловлено присутствием 9-гидроксигруппы в соединениях **16–19**, что приводит к сдвигу сигнала С-9 в слабое поле ( $\Delta\delta \sim 35$  м. д.) и трансформацией его из дублета в синглет (ЯМР  $^{13}\text{C}$ , режим JMOD, табл. 1). Сигнал Н-9 в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **16–19** отсутствует, а сигнал Н-7 становится синглетным. Такая же картина наблюдается в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  недавно выделенного из растения вида *Silene italica ssp. nemoralis* 9 $\alpha$ ,20-гидроксиэкдизона [9]. Близость химических сдвигов протонов Н-1–Н-5 в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  этого экдистероида и соединений **16–19** свидетельствует об  $\alpha$ -конфигурации 9-гидроксильной группы в синтезированных стахистеронах.

Для наблюдаемого превращения экдистероидов, очевидно, требуется участие кислорода, которое имеет место, по-видимому, в процессе испарения аммиака из реакционной смеси на открытом воздухе. Действительно, если упаривание аммиака после обработки реакционной смеси с диацетонидом **2** провести в токе аргона, то удастся выделить соединение **20** –  $\Delta^{8(14)}$ -аналог диацетонида **2**. Его образование обусловлено легкостью элиминирования 14 $\alpha$ -гидроксильной группы, находящейся в  $\gamma$ -положении  $\Delta^7$ -6-кетогруппировки [3, 10]. Сообщалось, что соединение, аналогичное соединению **20**, но со свободными гидроксильными группами, образуется при фотолизе 20-гидроксиэкдизона [3]. Однако затем было установлено, что это стабильное на воздухе соединение было димером  $\Delta^{8(14)}$ -аналога [8]. Структура соединения **20** установлена на основании 1D и 2D спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  (HNCOSY, HSQC, HMBC и NOESY). Тетразамещенной двойной связи в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединения **20** отвечают синглеты (режим JMOD) 121.6 (С-8) и 145.4 (С-14), ее  $\Delta^{8(14)}$ -положение подтверждается в эксперименте HMBC кросс-пиками протонов 7- $\text{CH}_2$  и 18- $\text{CH}_3$  с  $sp^2$  атомами С-8 и С-14 соответственно.

Соединение **20** постепенно окисляется на воздухе, превращаясь в 14 $\alpha$ -гидропероксид **10**. По-видимому, можно считать, что  $\Delta^{8(14)}$ -аналог **20** является промежуточным соединением, по крайней мере, для 14 $\alpha$ -гидропероксида **6**.

Превращение оксетана **9** (и остальных оксетанов **10–12**) в протондонорной среде (РОН), вероятно, обусловлено образованием оксониевого иона **A**, изомеризующегося в С-14-карбениевый ион **B**. Его стабилизация происходит либо в результате отщепления протона от С-15 с образованием 9-гидроксистахистерона **16**, либо вследствие 1,2-миграции группы 18-Ме с образованием карбениевого иона **C** с последующим образованием 9,13-оксацикла и, после депротонирования оксониевого иона **D**, соединения **13** (схема 2).

Таким образом, экдистероиды в растворе лития в жидком аммиаке вместо характерного для  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонов превращения в соответствующие насыщенные кетоны претерпевают необычную трансформацию с образованием 9,14-оксагетероаналогов, для которых характерна перегруппировка в изомерные 9,13-оксагетероаналоги, происходящая с 1,2-миграцией группы 18-Ме из положения 13 в положение 14.



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе Specord IR-75, таблетки КВг. УФ спектры зарегистрированы на спектрометре Specord M-40. Спектры ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$  получены на приборах Bruker AM-300 (300 и 75 МГц соответственно), Bruker Avance-400 (400 и 100 МГц соответственно) и Bruker Avance-500 (500 и 125 МГц соответственно). Химические сдвиги приведены относительно внутреннего стандарта ТМС. Масс-спектры высокого разрешения сняты на приборах VG ZAB-E и Finnigan MAT 8200 E. Углы вращения измерены на поляриметре Perkin-Elmer-141. Элементный анализ осуществлен на анализаторе Carlo Erba, model 1106. Температуры плавления определены на приборе Voetius hot stage. Колоночная хроматография и ТСХ проводились с использованием силикагеля (<0.06 мм) и пластин Silufol UV-254 соответственно.

РСА соединений **10** и **15** выполнен на дифрактометре Bruker SMART APEX II [11] (графитовый монохроматор,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $\omega$ -сканирование,  $2\theta = 52^\circ$ ). Структура расшифрована прямыми методами и уточнена полноматричным МНК по  $F^2_{hkl}$  с анизотропными тепловыми параметрами для всех неводородных атомов. Атомы водорода групп O(25)H выявлены из разностного синтеза и уточнялись в изотропном приближении; остальные атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены в модели "наездника". Окончательные факторы сходимости  $wR_2 = 0.0962$  и  $Goof = 1.016$  для всех независимых отражений ( $R_1 = 0.0477$  рассчитан по  $F_{hkl}$  для 2272 наблюдаемых отражений с  $I > 2\sigma(I)$ ). Все расчеты выполнены на персональном компьютере с использованием комплекса программ SHELXTL [12].

Кристаллы соединений **10** ( $C_{33}H_{50}O_7$ , M 558.73) выращены в диэтиловом эфире и **15** ( $C_{30}H_{46}O_7$ , M 518.67), моноклинные, пространственная группа C(2) (для кристаллов **10** при 100 K:  $a = 25.754(4)$ ,  $b = 6.6209(11)$ ,  $c = 20.260(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 114.991(3)^\circ$ ,  $V = 3131.1(9) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{расч} = 1.185 \text{ г/см}^3$ ,  $\mu(MoK\alpha) 0.82 \text{ см}^{-1}$ ; для кристаллов **15** при 120 K:  $a = 21.469(3)$ ,  $b = 8.9918(14)$ ,  $c = 15.286(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 109.933(2)^\circ$ ,  $V =$

= 2774.1(7) Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{расч}} = 1.242 \text{ г/см}^3$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) 0.87 \text{ см}^{-1}$ ). Основные длины связей и валентные углы для кристаллов соединений **10** и **15** даны в табл. 4 и 5 (нумерация атомов соответствует нумерации на рис. 1 и 3). Полные таблицы координат атомов, длин связей, валентных и торсионных углов, анизотропных тепловых параметров депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (для соединения **10** – № CCDC 661563; для соединения **15** – № CCDC 688592).

Спектры ЯМР <sup>13</sup>C соединений приведены в табл. 1–3.

**9 $\alpha$ ,14 $\alpha$ -Эпокси-9-дегидро-14-дезоксидеокси-20-гидроксиэксидон, или (20*R*,22*R*)-9 $\alpha$ ,14 $\alpha$ -эпокси-2 $\beta$ ,3 $\beta$ ,20,22,25-пентагидрокси-5 $\beta$ -холест-7-ен-6-он (9) и 14 $\alpha$ -гидроперокси-14-дезоксидеокси-20-гидроксиэксидон, или 14 $\alpha$ -гидроперокси-2 $\beta$ ,3 $\beta$ ,20,22,25-пентагидрокси-5 $\beta$ -холест-7-ен-6-он (5).** В 10 мл безводного ТГФ растворяют 2 г (4.17 ммоль) соединения **1** (полученного согласно [6], т. пл. 246 °С), добавляют к раствору 0.35 г (50 ммоль) Li в 50 мл аммиака (перегнанного над Na). Смесь перемешивают 0.5 ч при –33 °С, затем добавляют 4.0 г NH<sub>4</sub>Cl и реакционную смесь оставляют для испарения аммиака на воздухе. Из остатка экстрагируют этилацетатом (3 × 50 мл), растворитель упаривают и получают твердый остаток, который хроматографируют на колонке с силикагелем (100 г SiO<sub>2</sub>, элюент CHCl<sub>3</sub>–MeOH, 10:1) и выделяют 1.02 г соединения **9** (выход 50%),  $R_f$  0.36 (CHCl<sub>3</sub>–MeOH, 5:1), и 0.9 г соединения **5** (выход 45%),  $R_f$  0.42 (CHCl<sub>3</sub>–MeOH, 5:1).

**Соединение 9.** Т. пл. 148–150 °С,  $[\alpha]_D^{20} +48.9^\circ$  ( $c$  0.92, MeOH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>–1</sup>: 3380, 2900, 1640. УФ спектр (MeOH),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм: 241. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц, CD<sub>3</sub>OD),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.07 (3H, с, 18-CH<sub>3</sub>); 1.17 (3H, с, 21-CH<sub>3</sub>); 1.19 (3H, с, 26-CH<sub>3</sub>); 1.20 (3H, с, 27-CH<sub>3</sub>); 1.38 (3H, с, 19-CH<sub>3</sub>); 2.33 (1H, м, H-17); 2.54 (1H, м, H-5); 3.28 (1H, м, H-3); 3.32 (1H, м, H-22); 3.94 (1H, м, H-2); 5.70 (1H, с, H-7). Найдено:  $m/z$  479.3006 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>27</sub>H<sub>42</sub>O<sub>7</sub> + H. Вычислено: [M + H] 479.3009.

**Соединение 5.** Т. пл. 150–152 °С (т. пл. 158 °С [3]),  $[\alpha]_D^{20} +49.3^\circ$  ( $c$  0.56, MeOH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>–1</sup>: 3400, 2900, 1700, 1450. УФ спектр (MeOH),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм: 242. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц, CD<sub>3</sub>OD),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.11 (3H, с, 18-CH<sub>3</sub>); 1.13 (3H, с, 19-CH<sub>3</sub>); 1.32 (3H, с, 21-CH<sub>3</sub>); 1.34 (3H, с, 26-CH<sub>3</sub>); 1.36 (3H, с, 27-CH<sub>3</sub>); 2.44 (1H, м, H-17); 2.55 (1H, д. д.,  $J = 12.5$  и  $J = 3.5$ , H-5); 3.22 (1H, м, H-9); 3.46 (1H, м, H-22); 4.05 (1H, м, H-2); 4.11 (1H, м, H-3); 5.94 (1H, уш. с, H-7). Найдено:  $m/z$  481.3156 [M+H–O]<sup>+</sup>. C<sub>27</sub>H<sub>44</sub>O<sub>8</sub>+H–O. Вычислено: [M+H–O] 481.3165.

**2,3:20,22-Диацетонид 9 $\alpha$ ,14 $\alpha$ -эпокси-9-дегидро-14-дезоксидеокси-20-гидроксиэксидона, или (20*R*,22*R*)-9 $\alpha$ ,14 $\alpha$ -эпокси-2 $\beta$ ,3 $\beta$ :20,22-бис[(диметилметилен)диокси]-25-гидрокси-5 $\beta$ -холест-7-ен-6-он (10) и 2,3:20,22-диацетонид 14 $\alpha$ -гидроперокси-14-дезоксидеокси-20-гидроксиэксидона, или (20*R*,22*R*)-14 $\alpha$ -гидроперокси-2 $\beta$ ,3 $\beta$ :20,22-бис[(диметилметилен)диокси]-25-гидрокси-5 $\beta$ -холест-7-ен-6-он (6).** В 10 мл безводного ТГФ растворяют 2 г (3.6 ммоль) соединения **2** (полученного согласно [4], т. пл. 234–235 °С) и добавляют к раствору 0.3 г (43 ммоль) Li в 50 мл аммиака (перегнанного над Na). Смесь перемешивают 0.5 ч при –33 °С, затем добавляют 4.0 г NH<sub>4</sub>Cl и далее обрабатывают, как описано в предыдущем опыте. Получают твердый остаток, который хроматографируют на колонке с силикагелем (60 г SiO<sub>2</sub>, элюент CHCl<sub>3</sub>–MeOH, 100:1) и выделяют 1.5 г соединения **10** (выход 75%),  $R_f$  0.60 (CHCl<sub>3</sub>–MeOH, 8:1), и 0.4 г соединения **6** (выход 19%),  $R_f$  0.49 (CHCl<sub>3</sub>–MeOH, 8:1).

**Соединение 10.** Т. пл. 232–233 °С,  $[\alpha]_D^{18} +75^\circ$  ( $c$  1.0, CHCl<sub>3</sub>). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>–1</sup>: 3400, 2900, 1650, 1450, 1370. УФ спектр (MeOH),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм: 242. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (500 МГц, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.97 (3H, с, 18-CH<sub>3</sub>); 1.16 (3H, с, 21-CH<sub>3</sub>); 1.21 (3H, с, 26-CH<sub>3</sub>); 1.22 (3H, с, 27-CH<sub>3</sub>); 1.26 и 1.28 (6H, два с, 2,3-С(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.33 (3H, с, 19-CH<sub>3</sub>); 1.41 и 1.48 (6H, два с, 20,22-С(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.46 и 1.55 (2H, два м, H-23); 1.52 и 1.69 (2H, два м, H-24); 1.56 (1H, м, H<sub>a</sub>-4); 1.76 и 1.98 (2H, два м, H-16); 1.89 и 2.10

(2H, два м, Н-15); 1.89 и 2.47 (2H, два м, Н-11); 1.90 и 1.99 (2H, два м, Н-12); 1.92 и 2.12 (2H, два м, Н-1); 2.08 (1H, м, Н-17); 2.19 (1H, м, Н-5); 2.54 (1H, м, Н-4); 3.71 (1H, д,  $J = 9.4$ , Н-22); 4.01 (1H, м,  $w_{1/2} = 25$ , Н-3), 4.20 (1H, м, Н-2), 5.61 (1H, с, Н-7). Найдено:  $m/z$  559.3641  $[M+H]^+$ .  $C_{33}H_{50}O_7+H$ . Вычислено:  $[M+H]$  559.3635.

**Соединение 6.** Т. пл. 139–141 °С (аморфное вещество [3]),  $[\alpha]_D^{18} +17.2^\circ$  ( $c$  5.2,  $CHCl_3$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3400, 2965, 1650. УФ спектр ( $CH_3OH$ ),  $\lambda_{max}$ , нм: 242. Спектр ЯМР  $^1H$  (500 МГц,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.85 (3H, с, 18- $CH_3$ ); 1.02 (3H, с, 19- $CH_3$ ); 1.12 (3H, с, 21- $CH_3$ ); 1.24 (3H, с, 26- $CH_3$ ); 1.25 (3H, с, 27- $CH_3$ ); 1.29 и 1.98 (2H, два м, Н-1); 1.33 (6H, с, 2,3- $C(CH_3)_2$ ); 1.41 и 1.49 (6H, два с, 20,22- $C(CH_3)_2$ ); 1.48 и 1.59 (2H, два м, Н-23); 1.58 и 1.72 (2H, два м, Н-24); 1.64 и 1.76 (2H, два м, Н-11); 1.77 и 1.94 (2H, два м, Н-12); 1.78 и 2.05 (2H, два м, Н-16); 1.81 и 2.06 (2H, два м, Н-15); 1.99 (1H, м, Н-4); 2.05 (1H, м, Н-4); 2.12 (1H, м, Н-17); 2.36 (1H, д, д,  $J = 10.0$  и  $J = 7.0$ , Н-5); 2.73 (1H, м,  $w_{1/2} = 23$ , Н-9); 3.64 (1H, м,  $w_{1/2} = 15$ , Н-22); 4.25 (1H, м,  $w_{1/2} = 21$ , Н-2); 4.28 (1H, м,  $w_{1/2} = 12$ , Н-3); 5.83 (1H, д,  $J = 2.6$ , Н-7). Найдено:  $m/z$  561.3795  $[M+H-O]^+$ .  $C_{33}H_{52}O_8+H-O$ . Вычислено:  $[M+H-O]$  561.3791.

**20,22-Ацетонид 9 $\alpha$ ,14 $\alpha$ -эпокси-9-дегидро-14-дезоксид-20-гидроксиэксидона, или (20R,22R)-9 $\alpha$ ,14 $\alpha$ -эпокси-20,22-[(диметилметил)диокси]-2 $\beta$ ,3 $\beta$ ,25-тригидрокси-5 $\beta$ -холест-7-ен-6-он (11) и 20,22-ацетонид 14 $\alpha$ -гидроперокси-14-дезоксид-20-гидроксиэксидона, или (20R,22R)-14 $\alpha$ -гидроперокси-20,22-[(диметилметил)диокси]-2 $\beta$ ,3 $\beta$ ,25-тригидрокси-5 $\beta$ -холест-7-ен-6-он (7).** В 5 мл безводного ТГФ растворяют 1 г (1.9 ммоль) соединения **3** (полученного согласно [4], т. пл. 223–224 °С) и добавляют к раствору 0.16 г (23 ммоль) Li в 30 мл аммиака (перегнанного над Na). Смесь перемешивают 20 мин при –33 °С, затем добавляют 2.0 г  $NH_4Cl$  и далее обрабатывают, как описано выше. Получают твердый остаток, который хроматографируют на колонке с силикагелем (40 г  $SiO_2$ , элюент  $CHCl_3$ –MeOH, 20:1) и выделяют 0.6 г соединения **7** (выход 60%),  $R_f$  0.55 ( $CHCl_3$ –MeOH, 4:1) и 0.15 г соединения **11** (выход 15%),  $R_f$  0.44 ( $CHCl_3$ –MeOH, 4:1).

**Соединение 11.** Т. пл. 134–136 °С;  $[\alpha]_D^{18} +61.1^\circ$  ( $c$  2.49,  $CHCl_3$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3400, 2900, 1650, 1450, 1350. УФ спектр ( $CH_3OH$ ),  $\lambda_{max}$ , нм: 242. Спектр ЯМР  $^1H$  (300 МГц,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.94 (3H, с, 18- $CH_3$ ); 1.14 (3H, с, 21- $CH_3$ ); 1.19 (3H, с, 26- $CH_3$ ); 1.19 (3H, с, 27- $CH_3$ ); 1.25 (3H, с, 19- $CH_3$ ); 1.36 и 1.39 (6H, два с, 20,22- $C(CH_3)_2$ ); 3.40 (1H, м, Н-3); 3.96 (1H, д,  $J = 8.5$ , Н-22); 3.99 (1H, м, Н-2); 5.63 (1H, с, Н-7). Найдено:  $m/z$  518.3256  $[M]^+$ .  $C_{30}H_{46}O_7$ . Вычислено:  $M = 518.3243$ .

**Соединение 7.** Т. пл. 120–123 °С;  $[\alpha]_D^{20} +52.6^\circ$  ( $c$  4.27,  $CHCl_3$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3400, 2950, 1660. УФ спектр ( $CH_3OH$ ),  $\lambda_{max}$ , нм: 242. Спектр ЯМР  $^1H$  (300 МГц,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.83 (3H, с, 18- $CH_3$ ); 0.96 (3H, с, 19- $CH_3$ ); 1.12 (3H, с, 21- $CH_3$ ); 1.22 (3H, с, 26- $CH_3$ ); 1.25 (3H, с, 27- $CH_3$ ); 1.31 и 1.40 (6H, два с, 20,22- $C(CH_3)_2$ ); 2.14 (1H, м, Н-17); 2.39 (1H, м, Н-5); 2.93 (1H, м, Н-9); 3.61 (1H, м, Н-22); 3.88 (1H, м, Н-2); 4.01 (1H, м, Н-3); 5.85 (1H, уш. с, Н-7). Найдено, %: C 67.52; H 9.07.  $C_{30}H_{48}O_8$ . Вычислено, %: C 67.14; H 9.01.

**9 $\alpha$ ,13 $\alpha$ -эпокси-9-дегидро-14-дезоксид-13-деметил-14 $\beta$ -метил-20-гидроксиэксидон, или (20R,22R)-9 $\alpha$ ,13 $\alpha$ -эпокси-13-деметил-14 $\beta$ -метил-2 $\beta$ ,3 $\beta$ ,20,22,25-пентагидрокси-5 $\beta$ -холест-7-ен-6-он (13) и 9 $\alpha$ -гидроксистерон В, или (20R,22R)-2 $\beta$ ,3 $\beta$ ,9 $\alpha$ ,20,22,25-гексагидрокси-5 $\beta$ -холест-7,14-диен-6-он (16).** В 10 мл MeOH и 1 мл воды растворяют 0.1 г (0.21 ммоль) соединения **9** и перемешивают 24 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь упаривают, получают твердый остаток, который хроматографируют на колонке с силикагелем (10 г  $SiO_2$ , элюент  $CHCl_3$ –MeOH, 9:1) и выделяют 0.04 г соединения **13** (выход 40%),  $R_f$  0.37 ( $CHCl_3$ –MeOH, 5:1), и 0.05 г соединения **16** (выход 50%),  $R_f$  0.27 ( $CHCl_3$ –MeOH, 5:1).

**Соединение 13.** Т. пл. 122–124 °С,  $[\alpha]_D^{21} +40.3^\circ$  (*c* 1.1, CH<sub>3</sub>OH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3400, 2900, 1650, 1450, 1370. УФ спектр (MeOH),  $\lambda_{\max}$ , нм: 242. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (500 МГц, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 1.20 (3H, с, 18-CH<sub>3</sub>); 1.25 (3H, с, 26-CH<sub>3</sub>); 1.26 (3H, с, 27-CH<sub>3</sub>); 1.31 (3H, с, 21-CH<sub>3</sub>); 1.39 и 1.71 (2H, два м, H-15); 1.41 и 1.65 (2H, два м, H-23); 1.45 и 2.17 (2H, два м, H-12); 1.49 (3H, с, 19-CH<sub>3</sub>); 1.58 и 1.70 (2H, два м, H-24); 1.69 и 1.95 (2H, два м, H-1); 1.85 и 2.08 (2H, два м, H-16); 1.92 (1H, м, H<sub>a</sub>-4); 2.10 (2H, м, H-11); 2.22 (1H, м, H-5); 2.39 (1H, м, H<sub>c</sub>-4); 2.45 (1H, м, H-17); 3.49 (1H, м, H-3); 3.52 (1H, м, H-22); 3.98 (1H, м, H-2); 5.63 (1H, с, H-7). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, CD<sub>3</sub>OD),  $\delta$ , м. д.: 1.18 (3H, с, 26-CH<sub>3</sub>); 1.20 (3H, с, 27-CH<sub>3</sub>); 1.24 (3H, с, 18-CH<sub>3</sub>); 1.28 (3H, с, 21-CH<sub>3</sub>); 1.38 и 1.60 (2H, два м, H-23); 1.42 и 1.81 (2H, два м, H-24); 1.43 и 1.73 (2H, два м, H-15); 1.46 и 2.18 (2H, два м, H-12); 1.49 (3H, с, 19-CH<sub>3</sub>); 1.73 и 1.87 (2H, м, H-1); 1.87 и 2.11 (2H, два м, H-16); 1.94 (1H, м, H<sub>a</sub>-4); 2.16 (2H, м, H-11); 2.29 (1H, м, H-5); 2.37 (1H, м, H<sub>c</sub>-4); 2.52 (1H, м, H-17); 3.43 (1H, м, H-22); 3.94 (1H, м, H-2); 3.94 (1H, м, H-3); 5.67 (1H, с, H-7). Найдено: *m/z* 479.3002 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>27</sub>H<sub>42</sub>O<sub>7</sub>+H. Вычислено: [M+H] 479.3009.

**Соединение 16.** Т. пл. 147–148 °С,  $[\alpha]_D^{21} -166^\circ$  (*c* 1.0, CH<sub>3</sub>OH). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3400, 2900, 1650, 1450, 1360. УФ спектр (CH<sub>3</sub>OH),  $\lambda_{\max}$ , нм: 298. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (500 МГц, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.07 (3H, с, 19-CH<sub>3</sub>); 1.14 (3H, с, 18-CH<sub>3</sub>); 1.27 (6H, два с, 26-CH<sub>3</sub>, 27-CH<sub>3</sub>); 1.28 (3H, с, 21-CH<sub>3</sub>); 1.43 и 1.61 (2H, два м, H-23); 1.44 и 2.12 (2H, два м, H-1); 1.62 и 1.75 (2H, два м, H-24); 1.75 и 2.12 (2H, два м, H-12); 1.94 (1H, м, H<sub>a</sub>-4); 1.98 и 2.05 (2H, м, H-11); 2.16 (1H, м, H-17); 2.23 (1H, м, H<sub>c</sub>-4); 2.26 (1H, д. д. д, *J* = 17.0, *J* = 7.8 и *J* = 3.8, H<sub>a</sub>-16); 2.63 (1H, д. д, *J* = 13.6 и *J* = 4.7, H-5); 2.65 (1H, д. д. д, *J* = 17.0, *J* = 11.0 и *J* = 2.2, H<sub>c</sub>-16); 3.07 (1H, м, *w*<sub>1/2</sub> = 8.9, H-3); 3.47 (1H, д, *J* = 9.6, H-22); 4.42 (1H, м, *w*<sub>1/2</sub> = 22.0, H-2); 6.03 (1H, с, H-7); 6.12 (1H, д. д, *J* = 3.4 и *J* = 2.2, H-15). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.02 (3H, с, 19-CH<sub>3</sub>); 1.12 (3H, с, 18-CH<sub>3</sub>); 1.18 (3H, с, 26-CH<sub>3</sub>); 1.20 (3H, с, 27-CH<sub>3</sub>); 1.24 (3H, с, 21-CH<sub>3</sub>); 3.32 (1H, м, H-22); 3.95 (1H, м, *w*<sub>1/2</sub> = 7, H-3); 4.38 (1H, м, *w*<sub>1/2</sub> = 20, H-2); 5.99 (1H, с, H-7); 6.14 (1H, уш. с, H-15). Найдено: *m/z* 479.3006 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>27</sub>H<sub>42</sub>O<sub>7</sub>+H. Вычислено: [M+H] 479.3009.

**2,3:20,22-Диацетонид 9 $\alpha$ ,13 $\alpha$ -эпокси-9-дегидро-14-дезоксиде-13-деметил-14 $\beta$ -метил-20-гидроксиэкдизона, или (20*R*,22*R*)-9 $\alpha$ ,13 $\alpha$ -эпокси-13-деметил-14 $\beta$ -метил-2 $\beta$ ,3 $\beta$ :20,22-бис[(диметилметил)диокси]-25-гидрокси-5 $\beta$ -холест-7-ен-6-он (14).** К раствору 0.12 г (0.25 ммоль) соединения **13** в 7 мл ацетона добавляют 40 мг (0.02 ммоль) фосфорно-молибденовой кислоты (ФМК). Смесь перемешивают 15 мин при комнатной температуре (контроль ТСХ). реакционную массу упаривают, добавляют 3 мл воды и 3 мл насыщенного раствора NaHCO<sub>3</sub>. Смесь экстрагируют этилацетатом (3 × 100 мл), растворитель упаривают, получают твердый остаток, который хроматографируют на колонке с силикагелем (10 г SiO<sub>2</sub>, элюент CHCl<sub>3</sub>-MeOH, 50:1) и выделяют 0.073 г соединения **14** (выход 52%), *R<sub>f</sub>* 0.76 (CHCl<sub>3</sub>-MeOH, 5:1). Т. пл. 192–194 °С,  $[\alpha]_D^{20} +110^\circ$  (*c* 1.0, CHCl<sub>3</sub>). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3400, 2900, 1650, 1450, 1380. УФ спектр (CH<sub>3</sub>OH),  $\lambda_{\max}$ , нм: 242. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.19 (3H, с, 18-CH<sub>3</sub>); 1.25 (6H, с, 26-CH<sub>3</sub> и 27-CH<sub>3</sub>); 1.29 (3H, с, 21-CH<sub>3</sub>); 1.31 и 1.42 (6H, два с, 20,22-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.35 и 1.46 (6H, два с, 2,3-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.52 (3H, с, 19-CH<sub>3</sub>); 2.26 (1H, м, H-5); 2.38 (1H, м, H-17); 3.38 (1H, д. д, *J* = 8.6 и *J* = 2.7, H-22); 4.06 (1H, м, H-2); 4.17 (1H, м, H-3); 5.63 (1H, с, H-7). Найдено, %: С 70.54; Н 9.09. C<sub>33</sub>H<sub>50</sub>O<sub>7</sub>. Вычислено, %: С 70.94; Н 9.02.

**2,3-Ацетонид 9 $\alpha$ ,13 $\alpha$ -эпокси-9-дегидро-14-дезоксиде-13-деметил-14 $\beta$ -метил-20-гидроксиэкдизона, или (20*R*,22*R*)-9 $\alpha$ ,13 $\alpha$ -эпокси-13-деметил-14 $\beta$ -метил-2 $\beta$ ,3 $\beta$ -[(диметилметил)диокси]-20,22,25-тригидрокси-5 $\beta$ -холест-7-ен-6-он (15) и 2,3-ацетонид 9 $\alpha$ -гидроксиэпихистерона В, или (20*R*,22*R*)-2,3-[(диметилметил)диокси]-20,22,9 $\alpha$ ,25-тетрагидрокси-5 $\beta$ -холест-7,14-диен-6-он (19).** В 5 мл безводного ТГФ растворяют 1 г (1.9 ммоль) соединения **4** (полученного

согласно [13]) и добавляют к раствору 0.16 г (23 ммоль) Li в 30 мл аммиака (перегнанного над Na). Смесь перемешивают 20 мин при  $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$ , затем добавляют 2.0 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и далее обрабатывают, как описано в опыте с диацетонидом **2**. Получают твердый остаток, который хроматографируют на колонке с силикагелем (40 г  $\text{SiO}_2$ , элюент  $\text{CHCl}_3\text{-MeOH}$ , 40:1) и выделяют 0.30 г смеси соединений **12** и **19** (данные ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ ),  $R_f$  0.42 ( $\text{CHCl}_3\text{-MeOH}$ , 7:1); соотношение **12-19**  $\sim 2.4:1$ , из относительной интенсивности синглетов H-7 с  $\delta$  5.62 и 6.05 м. д. соответственно) и 0.41 г смеси соединений **4** и **8** (данные ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ ),  $R_f$  0.40 ( $\text{CHCl}_3\text{-MeOH}$ , 7:1). После повторного хроматографирования смеси **12** и **19** (10 г  $\text{SiO}_2$ , элюент  $\text{CHCl}_3\text{-MeOH}$ , 40:1) и получают 0.12 г соединения **15** (выход 12%),  $R_f$  0.55 ( $\text{CHCl}_3\text{-MeOH}$ , 7:1), и 0.13 г соединения **19** (выход 13%),  $R_f$  0.42 ( $\text{CHCl}_3\text{-MeOH}$ , 7:1).

**Соединение 15.** Т. пл.  $198\text{-}200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{20} +72.1^{\circ}$  ( $c$  0.24,  $\text{CHCl}_3$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3400, 2900, 1650, 1450, 1380. УФ спектр ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм: 242. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.22 (3H, с, 18- $\text{CH}_3$ ); 1.26 (3H, с, 26- $\text{CH}_3$ ); 1.27 (3H, с, 27- $\text{CH}_3$ ); 1.29 (3H, с, 21- $\text{CH}_3$ ); 1.33 и 1.45 (6H, два с, 2,3- $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ); 1.52 (3H, с, 19- $\text{CH}_3$ ); 2.26 (1H, м, H-5); 2.45 (1H, м, H-17); 3.52 (1H, м, H-22); 4.05 (1H, м, H-2); 4.16 (1H, м, H-3); 5.62 (1H, с, H-7). Найдено, %: C 69.56; H 8.87.  $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_7$ . Вычислено, %: C 69.47; H 8.94.

**Соединение 19.** Т. пл.  $116\text{-}118\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{25} -179.5^{\circ}$  ( $c$  1.77,  $\text{CHCl}_3$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3400, 2900, 1650, 1450, 1370. УФ спектр ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм: 298. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.12 (3H, с, 18- $\text{CH}_3$ ); 1.14 (3H, с, 19- $\text{CH}_3$ ); 1.27 (9H, с, 21- $\text{CH}_3$ , 26- $\text{CH}_3$ , 27- $\text{CH}_3$ ); 1.34 и 1.58 (6H, два с, 2,3- $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ); 2.52 (1H, д. д.,  $J = 13.2$  и  $J = 4.4$ , H-5); 3.46 (1H, м, H-22); 4.30 (1H, м, H-3); 4.54 (1H, д. д.,  $J = 12.8$  и  $J = 6.4$ , H-2); 6.06 (1H, с, H-7); 6.14 (1H, уш. с, H-15). Найдено, %: C 69.63; H 8.77.  $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_7$ . Вычислено, %: C 69.47; H 8.94.

**2,3:20,22-Диацетонид 9 $\alpha$ -гидроксистахистерона В, или (20R,22R)-2 $\beta$ ,3 $\beta$ :20,22-бис[(диметилметилен)диокси]-9 $\alpha$ ,25-дигидрокси-5 $\beta$ -холест-7,14-диен-6-он (17).** В 15 мл  $\text{EtOH}$  и 15 мл ТГФ растворяют 0.3 г (0.54 ммоль) соединения **10** и перемешивают 240 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь упаривают. Твердый остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (10 г  $\text{SiO}_2$ , элюент  $\text{CHCl}_3\text{-MeOH}$ , 30:1), выделяя 0.1 г смеси соединений **10** и **14** (данные ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ ),  $R_f$  0.60 ( $\text{CHCl}_3\text{-MeOH}$ , 8:1) и 0.2 г соединения **17** (выход 67%),  $R_f$  0.40 ( $\text{CHCl}_3\text{-MeOH}$ , 8:10).

**Соединение 17.** Т. пл.  $228\text{-}230\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{18} -222^{\circ}$  ( $c$  1.0,  $\text{CHCl}_3$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3400, 2900, 1650, 1450, 1370. УФ спектр ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм: 298. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (500 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.07 (3H, с, 18- $\text{CH}_3$ ); 1.11 (3H, с, 19- $\text{CH}_3$ ); 1.22 (3H, с, 21- $\text{CH}_3$ ); 1.24 (3H, с, 26- $\text{CH}_3$ ); 1.25 (3H, с, 27- $\text{CH}_3$ ); 1.31 и 1.33 (6H, два с, 2,3- $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ); 1.39 и 2.24 (2H, два м, 1- $\text{CH}_2$ ); 1.43 и 1.50 (6H, два с, 20,22- $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ); 1.48 и 1.64 (2H, два м, H-23); 1.57 и 1.73 (2H, два м, H-24); 1.68 и 2.04 (2H, два м, H-12); 1.80 и 2.02 (2H, два м, H-11); 2.03 (1H, м, H-17); 2.09 (1H, м, H $_a$ -4); 2.21 (1H, м, H $_c$ -4); 2.37 (1H, д. д. д.,  $J = 16.8$ ,  $J = 7.6$  и  $J = 3.8$ , H $_a$ -16); 2.52 (1H, д. д.,  $J = 13.3$  и  $J = 4.6$ , H-5); 2.67 (1H, д. д. д.,  $J = 16.6$ ,  $J = 10.8$  и  $J = 1.7$ , H $_c$ -16); 3.73 (1H, д. д.,  $J = 9.5$  и  $J = 2.3$ , H-22); 4.30 (1H, м,  $w_{1/2} = 12.0$ , H-3); 4.52 (1H, м,  $w_{1/2} = 21.0$ , H-2); 6.04 (1H, с, H-7); 6.12 (1H, д. д.,  $J = 3.4$  и  $J = 2.3$ , H-15). Найдено, %: C 71.07; H 8.91.  $\text{C}_{33}\text{H}_{50}\text{O}_7$ . Вычислено, %: C 70.94; H 9.02.

**20,22-Ацетонид 9 $\alpha$ -гидроксистахистерона В, или (20R,22R)-20,22-[(диметилметилен)диокси]-2 $\beta$ ,3 $\beta$ ,9 $\alpha$ ,25-тетрагидрокси-5 $\beta$ -холест-7,14-диен-6-он (18).** В 15 мл смеси  $\text{MeOH}$  и 1 мл  $\text{H}_2\text{O}$  растворяют 0.29 г (0.6 ммоль) соединения **11**, перемешивают 120 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь упаривают, твердый остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (10 г  $\text{SiO}_2$ , элюент  $\text{CHCl}_3\text{-MeOH}$ , 15:1), выделяя 0.5 г исходного соединения **11** (выход 15%),  $R_f$  0.32 ( $\text{CHCl}_3\text{-MeOH}$ , 8:1), и 0.23 г соединения **18** (выход 80%),  $R_f$  0.21 ( $\text{CHCl}_3\text{-MeOH}$ ,

8:1).

**Соединение 18.** Т. пл. 113–115 °С,  $[\alpha]_D^{24} -133.5^\circ$  (с 2.4,  $\text{CHCl}_3$ ). ИК спектр,  $\nu, \text{см}^{-1}$ : 3400, 2900, 1650, 1450, 1370. УФ спектр ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм: 298. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.03 (3H, с, 19- $\text{CH}_3$ ); 1.05 (3H, с, 18- $\text{CH}_3$ ); 1.22 (3H, с, 26- $\text{CH}_3$ ); 1.25 (3H, с, 21- $\text{CH}_3$ ); 1.25 (3H, с, 27- $\text{CH}_3$ ); 1.31 и 1.43 (6H, два с, 20,22- $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ); 2.25–2.69 (1H, м, H-17); 2.25–2.69 (1H, м, H-5); 3.72 (1H, м, H-22); 4.01 (1H, м,  $w_{1/2} = 12.0$ , H-3); 4.37 (1H, м,  $w_{1/2} = 23.0$ , H-2); 6.00 (1H, с, H-7); 6.08 (1H, уш. с, H-15). Найдено, %: С 69.55; Н 8.85.  $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_7$ . Вычислено, %: С 69.47; Н 8.94.

$\Delta^{8(14)}$ -Аналог диацетонида 20-гидроксиэкдизона, или (20R,22R)-2,3:20,22-бис[(диметилметил)диокси]-25-гидрокси-5 $\beta$ -холест-8(14)-ен-6-он (20). В 10 мл безводного ТГФ растворяют 1.5 г (2.7 ммоль) соединения 2 и добавляют к раствору 0.22 г (31 ммоль) Li в 50 мл аммиака (перегнанного над Na). Смесь перемешивают 0.5 ч при –33 °С, затем добавляют 3.0 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и упаривают аммиак в токе аргона. Из остатка экстрагируют серным эфиром (3  $\times$  50 мл); растворитель упаривают, получают твердый остаток, который хроматографируют на колонке с силикагелем (40 г  $\text{SiO}_2$ , элюент  $\text{CHCl}_3$ –MeOH, 100:1) и выделяют 0.85 г соединения 20 (выход 58%),  $R_f$  0.38 ( $\text{CHCl}_3$ –MeOH, 6:1), и 0.6 г соединения 10 (выход 38.5%),  $R_f$  0.3 ( $\text{CHCl}_3$ –MeOH, 6:1).

**Соединение 20.** Т. пл. 107–110 °С,  $[\alpha]_D^{20} +0.7^\circ$  (с 1.6,  $\text{CHCl}_3$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.77 (3H, с, 19- $\text{CH}_3$ ); 0.93 (3H, с, 18- $\text{CH}_3$ ); 1.12 (3H, с, 21- $\text{CH}_3$ ); 1.18 (6H, с, 26,27- $\text{CH}_3$ ); 1.23 и 1.75 (2H, два м, H-12); 1.24 и 1.27 (6H, два с, 2,3- $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ); 1.29 (1H, м, H<sub>a</sub>-1); 1.36 и 1.43 (6H, два с, 20,22- $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ); 1.37 и 1.55 (2H, два м, H-23); 1.38 (1H, м, H-17); 1.49 и 1.66 (2H, два м, H-24); 1.59 (2H, м, H-11); 1.65 и 1.98 (2H, два м, H-16); 1.78 (1H, м, H<sub>e</sub>-1); 1.99 (1H, м, H<sub>e</sub>-4); 2.02 и 2.23 (2H, два м, H-15); 2.09 (1H, м, H<sub>a</sub>-4); 2.25 (1H, м, H-9); 2.35 (1H, д. д,  $J = 12.4$  и  $J = 4.4$ , H-5); 2.91 и 2.93 (2H, два д,  $^2J = 14.0$ , H-7); 3.71 (1H, м, H-22); 4.19 (1H, м, H-2); 4.22 (1H, м, H-3). Найдено, %: С 72.18; Н 9.47.  $\text{C}_{33}\text{H}_{52}\text{O}_6$ . Вычислено, %: С 72.76; Н 9.62.

Авторы благодарят Жан-Пьер Жиро, Лоренс Динан и Рёне Лафон за получение и интерпретацию спектров 1D и 2D ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  и масс-спектров высокого разрешения.

Работа выполнена при финансовой поддержке АН Республики Башкортостан, Фонда содействия отечественной науке и гранта Президента РФ (НСИ-6079.2008.3).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. D. Caine, in *Organic Reactions*, W. G. Dauben (Ed.), Wiley, New York, 1976, vol. 23, p. 1.
2. H. L. Dryden, Jr., in: *Organic Reactions in Steroid Chemistry*, J. Fried, J. A. Edwards (Eds.), Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1972, vol. 1, p. 27.
3. L. Canonica, B. Danieli, G. Lesma, G. Palmisano, A. Mugnoli, *Helv. Chim. Acta*, **70**, 701 (1987).
4. В. Н. Одинокоев, И. В. Галяутдинов, Д. В. Недопекин, Л. М. Халилов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 220 (2003).
5. R. Lafont, J. Harmatha, F. Marion-Poll, L. Dinan, I. D. Wilson, Ecdybase, a free ecdysteroid database. 2002, <http://www.ecdybase.org>.
6. V. N. Odinkov, I. V. Galyautdinov, D. V. Nedopekin, L. M. Khalilov, A. S. Shashkov, V. V. Kachala, L. Dinan, R. Lafont, *Insect Biochem. Molec. Biol.*, **32**, 161 (2002).



7. J.-P. Girault, *Russ. Plant. Physiol.*, **45**, 306 (1998).
8. J. Harmatha, M. Budesinsky, K. Vokac, *Steroids*, **67**, 127 (2002).
9. Z. Pongracz, M. Bathori, G. Toth, A. Simon, M. Mak, I. Mathe, *J. Nat. Prod.*, **66**, 450 (2003).
10. T. Anthonsen, P. H. McCabe, R. McCrindle, R. D. H. Murray, *Tetrahedron*, **25**, 2233 (1969).
11. *APEX II Software Package*, Bruker AXS Inc., 5465, East Cheryl Parkway, Madison, WI 5317, 2005.
12. *SHELXTL v. 5.10, Structure Determination Software Suite*, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA, 1998.
13. A. Suksamrarn, P. Pattanaprateep, *Tetrahedron*, **51**, 10633 (1995).

Институт нефтехимии и катализа РАН,  
Уфа 450075  
e-mail: ink@anrb.ru

Поступило 27.05.2008

<sup>a</sup>Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва 119991

---