



УДК 547.924

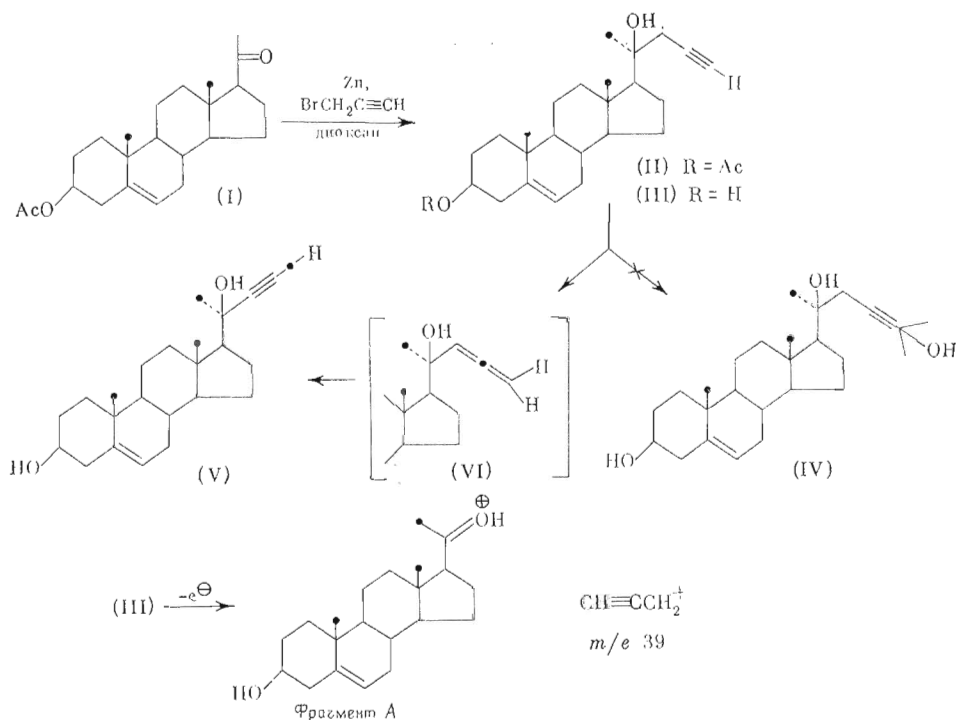
**СИНТЕЗ (20 S)-ПРОПАРГИЛ-5-ПРЕГНЕН-3 β,20-ДИОЛА
И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ C₂₇-СТЕРОИДОВ,
ОКИСЛЕННЫХ В БОКОВОЙ ЦЕПИ****Сыдыков Ж. С., Сегаль Г. М.***Институт биоорганической химии им. М. М. Шемякина
Академии наук СССР, Москва*

Реакцией пропаргилбромидом с ацетатом прегненолона получен (20S)-пропаргил-5-прегнен-3β,20-диол, исходя из которого осуществлен синтез (20S)-5,22,23-холестатриен-3β,20,25-триола и (20S)-23,26-эпокси-5,23-холестандиен-3β, 20-диола — ключевых соединений в синтезе гормонов линьки насекомых.

В последние годы из растительных источников выделен ряд фитоэкдизонов, обладающих высокой активностью гормонов линьки насекомых и различающихся в основном строением боковой цепи [1]. Интерес к такого рода соединениям как возможным инсектицидам и анаболитам заставляет изучать пути синтеза их самих или их аналогов. К настоящему времени разработаны достаточно эффективные методы частичного синтеза стероидной части молекулы экдизонов [2, 3]. Однако одной из главных трудностей продолжает оставаться относительно малая доступность стероидов, имеющих окисленную боковую цепь и служащих ключевыми соединениями в синтезе экдизонов. Эти соединения представляют и самостоятельный интерес, поскольку они являются катаболитами природных стероидов, принимают участие в биосинтезе стероидных гормонов и могут служить исходными в синтезе метаболитов витамина D.

В ходе наших исследований по синтезу экдизоноподобных соединений мы изучали взаимодействие ацетата прегненолона (I) с пропаргилбромидом в условиях реакции Реформатского. Мы ожидали получить оксиэфир (II), наличие активного ацетиленового Н-атома в молекуле которого позволило бы в дальнейшем удлинить боковую цепь. Образующийся при этом новый асимметрический центр при С-20 должен иметь природную (20S)-конфигурацию в соответствии со стереоспецифичностью реакций производных 20-прегнапона по СО-группе [4]. В избранных нами условиях (взаимодействие прегненолона с избытком цинкорганического соединения в сухом диоксане) проходит также удаление сложноэфирной группировки и с выходом 89% образуется диол (III). Концевое расположение ацетиленовой связи в диоле (III) подтверждено положительной пробой с аммиаком серебра, а также наличием сигнала этильного протона (δ 2,32 м. д.) в спектре ПМР последнего.

Строение, приписываемое диолу (III), подтверждено также и данными масс-спектра, в котором отмечен пик молекулярного иона с *m/e* и пик дегидратационного иона с *m/e* 338. Основным направлением фрагментации молекулярного иона (III) под электронным ударом является разрыв свя-



зи $\text{C}_{(20)} - \text{C}_{(22)}$ с образованием фрагментов с *m/e* 317 (фрагмент А) и с *m/e* 39 (C_3H_3).

Мы надеялись использовать диол (III) для синтеза C_{27} -стеринов двумя путями. Первый из них заключался в конденсации диола (III) по Фаворскому с ацетоном в присутствии порошкообразного едкого кали. Однако варьирование условий реакции — температуры, концентрации реагентов и растворителя (эфир, диоксан, тетрагидрофуран) — не привело к ожидаемому соединению (IV). В качестве единственного продукта реакции нами было выделено изомерное вещество (V), которое, согласно данным ИК-спектра (наличие полосы поглощения при 2121 см^{-1}), имело ацетиленовую связь. В спектре ПМР последнего обнаружен также сигнал Me-группы в группировке $\text{CH}_3 - \text{C}\equiv\text{C} -$ (синглет при $\delta 1,82$ м. д.). Это давало основание полагать, что в щелочных условиях реакции соединение (III) неустойчиво и легко превращается в изомер (V), по-видимому, через промежуточное алленовое производное (VI). Ранее [5] было отмечено, что обработка соединений, имеющих пропаргильную группировку, 90% уксусной кислотой гладко приводит к изомеризации с образованием соединений с пропинильной группой. И действительно, в этих условиях диол (III) нацело превращался в соединение (V), полностью идентичное описанному выше.

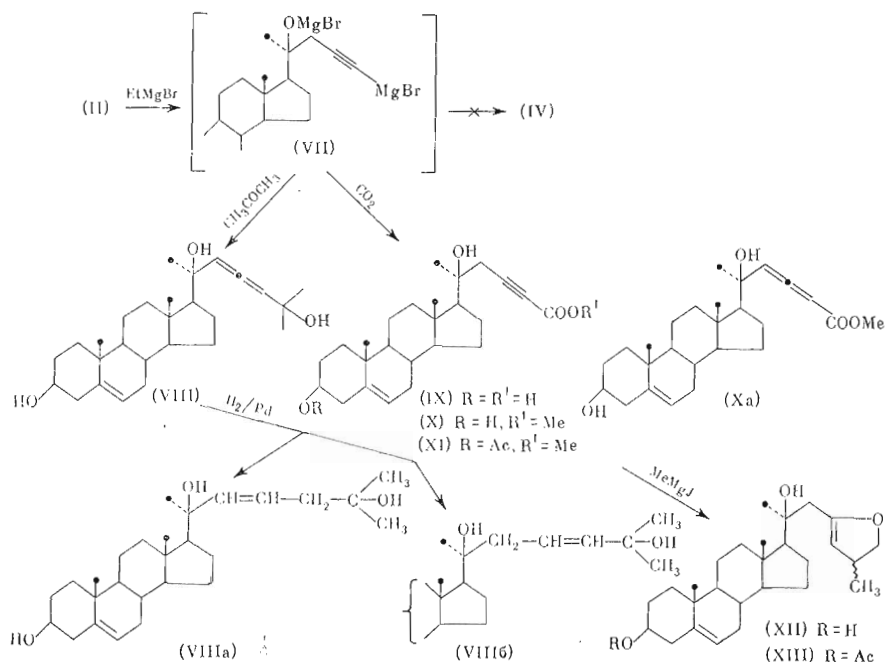
По второму пути соединение (III) было превращено в оксиацетат (II) [в ИК-спектре полосы при 3575 см^{-1} (ОН) и 1720 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$)]. Тот факт, что в спектре ПМР оксиацетата (II) наблюдается характерный сдвиг [по сравнению со спектром ПМР диола (III)] мультиплета $3\alpha\text{-H}$ -атома в слабое поле (центр при $4,61$ м. д.), убедительно свидетельствует о том, что в данном случае ацетиленуется $3\beta\text{-OH}$ -группа.

При обработке оксиацетата (II) этилмагнийбромидом был получен соответствующий реагент Йошича (VII), который при действии сухого ацетона должен был дать ацетиленовый триол (IV). При проведении этой реакции мы получили аморфный триол (VIII), в ИК-спектре которого отмечена широкая полоса поглощения, характерная для ОН-групп ($3350 - 3520$ с максимумом при 3400 см^{-1}), поглощение же в области $2100 - 2200 \text{ см}^{-1}$,

характерное для дизамещенной ацетиленовой связи, отсутствовало. В спектре ПМР триола (VIII) отмечены сигналы пяти CH_3 -групп. Сигнал при 1,4 м. д., приписываемый 21- CH_3 для всех описанных в настоящей работе соединений с ацетиленовой связью в боковой цепи, в данном случае отсутствует. Наличие в ПМР-спектре сигналов трех олефиновых протонов (δ 5,36; 5,38 и 5,21 м. д.) дает основание предполагать, что соединение (VIII) является производным аллена, а не ацетиленовым триолом (IV). В согласии с этим в масс-спектре триола (VIII) кроме молекулярного иона (m/e 414) наблюдаются пики дегидратационных ионов с m/e 396 ($M^+ - \text{H}_2\text{O}$) и 378 ($M^+ - 2 \text{H}_2\text{O}$), а также пики ионов, образующихся в результате фрагментации боковой цепи.

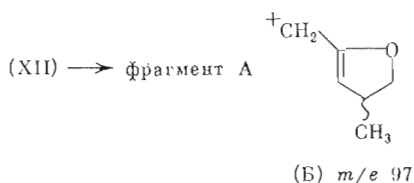
Наличие алленовой структуры в триоле (VIII) подтверждено также его частичным гидрированием над палладием. При этом после поглощения 1 моль водорода была получена смесь 5,23- и 5,24-холестадиен-3, 20, 25-триолов [(VIIIa) и (VIIIб)], как следует из данных масс-спектра, в котором отмечен пик молекулярного иона с m/e 416, пик фрагмента A (m/e 317), пик иона с m/e 357, а также пики фрагментов с m/e 99 и 59, образующихся из (VIIIa) (при разрыве связи $\text{C}_{(24)} - \text{C}_{(25)}$) и из (VIIIб) (при разрыве связи $\text{C}_{(20)} - \text{C}_{(22)}$). Наблюдаются также фрагменты с m/e 398 ($M^+ - \text{H}_2\text{O}$), 383 ($M^+ - \text{CH}_3 - \text{H}_2\text{O}$), 380 ($M^+ - 2 \text{H}_2\text{O}$), 365 ($M^+ - \text{CH}_3 - 2\text{H}_2\text{O}$).

Взаимодействием реагента (VII) с сухим CO_2 нам удалось с выходом до 20% получить диоксикислоту (IX), которая оказалась неустойчивым соединением. Поэтому обработкой эфирным раствором диазометана кислота (IX) была переведена в соответствующий метиловый эфир (X), строение которого установлено на основании данных ИК-, ПМР- и масс-спектров. Так, в спектре ПМР отмечены сигналы четырех метильных групп, а также дублет (5,36 м. д., J 3 Гц), характерный для олефинового H-атома при $\text{C}_{(6)}$. Наряду с этим в спектре ПМР присутствуют сигналы меньшей интенсивности при 1,26 м. д. (CH_3 -группа), а также синглеты олефиновых протонов при 5,40 и 6,12 м. д. Наличие этих сигналов мы связываем с присутствием наряду с диоксиэфиром (X) небольшой примеси изомерного соединения (Xa), имеющего алленовую группировку.



При ацетилировании диоксиэфира (X) уксусным ангидридом в пиридине при комнатной температуре образуется только 3-ацетат (XI), строение которого вытекает из данных спектра ПМР: наблюдается характерный сдвиг в сторону слабого поля сигнала 3 α -H-атома (мультиплет с центром при 4,62 м. д.).

Мы предположили, что ацетат эфира (XI) при взаимодействии с метилмагниййодидом должен был дать ацетиловый триол (IV). Однако оказалось, что в данном случае образуется вещество (XII), не имеющее строения триола (IV). Полученное соединение, согласно данным масс-спектрометрии, имеет тот же молекулярный вес (414), что и триол (IV). В масс-спектре этого соединения кроме молекулярного иона отмечены пики, отвечающие выбросу одной и двух молекул воды (m/e 394 и 376), а также пик иона с m/e 317 (фрагмент А) и пик, соответствующий иону с m/e 97 (C_6H_9O ; фрагмент Б).

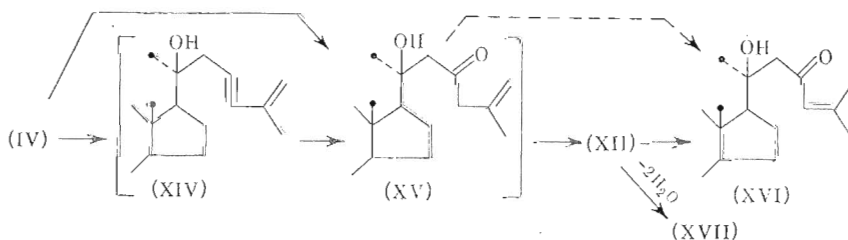


Соединение (XII) не содержит тройной связи (отсутствие характерного поглощения в ИК-спектре в области 2100 см^{-1}) и карбонильной группы (отсутствие поглощения в области $1690\text{--}1800\text{ см}^{-1}$). В спектре ПМР соединения (XII) отмечен характерный дублет (два пика с интенсивностью по 1,5 Н) вторичной CH_3 -группы с центром при 1,26 м. д. (J 11 Гц). Кроме того, в области 3,26—3,74 м. д. отмечен мультиплет интенсивностью в 3 протона, который может быть отнесен к сигналам 3 α -H-атома и двух протонов при $C_{(2\beta)}$, а также сигнал олефинового H-атома при $C_{(2\alpha)}$.

Эти данные позволяют предположить, что соединение (XII) имеет дигидрофурановый цикл и обладает боковой цепью, близкой к цепи шидастерона — фитостероидона, выделенного из *Blechnum nipponicum* [6].

Образование соединения (XII) можно объяснить, вероятно, тем, что в условиях реакции легко протекает дегидратация промежуточно образующегося карбинола (IV), приводящая к винилацетиленовому производному (XIV), способному в результате гидратации дать кетон (XV). Такая направленность реакции гидратации хорошо известна [7, 8]. Возможно, непредельный кетон (XV) способен образоваться и при изомеризации карбинола (IV) и в свою очередь в виде енольной формы циклизоваться в производное дигидрофурана (XVI).

При длительном стоянии в растворе хлороформа (в течение недели) или при нагревании с соляной кислотой в водном диоксане соединение (XII) частично гидролизуется с образованием смеси исходного вещества (XII) и α , β -ненасыщенного кетона (XVI). На это указывает появление максимума поглощения при 239 нм в УФ-спектре, а также сигнала олефинового 2 α -H (7,04 м.д.) и двух сигналов для 2 β - CH_3 и 27- CH_3 при 1,60 и 1,66 м.д. в ПМР-спектре смеси продуктов кислотного гидролиза.



Соединение (XII) охарактеризовано в виде ацетата (XIII). В спектре ПМР последнего отмечен сдвиг однопротонного мультиплета 3α -H-атома в область с центром 4,64 м. д.; в области 3,28—3,62 м. д. сохраняется мультиплет интенсивностью в два протона, приписываемый сигналам H-атомов при $C_{(26)}$, что подтверждает строение вещества (XII).

Из продуктов реакции оксиэфира (XI) с метилмагниййодидом было также выделено соединение (XVII), не содержащее OH-групп (отсутствие поглощения в области 3200—3600 см^{-1} в ИК-спектре). В масс-спектре соединения (XVII) есть молекулярный пик с m/e 378. Дальнейшая фрагментация аналогична фрагментации соединения (XII). Это свидетельствует в пользу того, что продукт (XVII) образуется в результате дегидратации диола (XII).

Экспериментальная часть

ИК-, УФ- и ПМР-спектры сняты на спектрометрах UR-10, Specord-UV (ГДР) и Varian XL-100 соответственно, масс-спектры — на приборе MX-1309 при ионизирующем напряжении 75 эВ.

Получение диола (III). К суспензии 36 г активированной Zn-пыли в 360 мл сухого диоксиана прибавляли 19,1 г ацетата прегненолона (I). Половину диоксиана отгоняли для удаления остатков влаги. Затем при перемешивании и кипячении к суспензии по каплям прибавляли 66 г свежеперегнанного пропаргилбромида (наблюдается экзотермическая реакция), смесь кипятили еще 1 ч и оставили на ночь. Образовавшуюся густую массу разбавляли бензолом и разлагали при охлаждении 2 н. HCl. Органический слой отделяли, водный экстрагировали бензолом. Объединенный экстракт упаривали в вакууме и получали вязкий темно-коричневый продукт, который несколько раз растирали с гексаном. Нерастворившуюся часть перколировали в растворе CHCl_3 на колонке с силикагелем. Остаток, полученный после удаления растворителя, кристаллизовали из метанола. Получали 17 г (89%) (20S)-пропаргил-5-прегнен-3 β , 20-диола (III), т. пл. 177—178° (из метанола).

ИК-спектр (KBr, ν , см^{-1}): 3430 (OH), 3310 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 2120 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1640 ($>\text{C}=\text{CH}-$), 1070 и 1029 ($\rightarrow\text{C}-\text{O}-$). Спектр ПМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 0,86 с (18- CH_3 , 3H), 1,01 с (19- CH_3 , 3H), 1,42 с (21- CH_3 , 3H), 2,32 с ($\text{C}\equiv\text{CH}$, 1H), 3,48 м (3α -H, 1H), 5,35 д (6-H, 1H). Масс-спектр (100°, m/e): 356 (M^+ , 19%), 341 ($M^+ - \text{CH}_3$, 4%), 338 ($M^+ - \text{H}_2\text{O}$, 10%), 317 ($M^+ - \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, 100%), 299 ($M^+ - \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH} - \text{H}_2\text{O}$, 91%), 281 (31%), 255 (39%).

Ацетилирование диола (III). Раствор 2 г диола (III) в 15 мл пиридина и 7,5 мл уксусного ангидрида оставляли на ночь при комнатной температуре. После обычной обработки получали 2,2 г оксиацетата (II) с т. пл. 158—160° (из метанола). ИК-спектр (вазелиновое масло, ν , см^{-1}): 3575 (OH), 3280 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 2120 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1720 и 1250 (CH_3COO), 1635 ($>\text{C}=\text{CH}-$). Спектр ПМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 0,84 с (18- CH_3 , 3H), 1,01 с (19- CH_3 , 3H), 1,41 с (21- CH_3 , 3H), 2,01 с (CH_3COO , 3H), 2,34 с ($\text{C}\equiv\text{CH}$, 1H), 4,61 м (3α -H, 1H), 5,38 д (6-H, 1H). Масс-спектр (90°, m/e): M^+ отсутствует, 359 ($M^+ - \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, 44%), 338 ($M^+ - \text{AcOH}$, 100%), 323 ($M^+ - \text{AcOH} - \text{CH}_3$, 19%), 320 ($M^+ - \text{AcOH} - \text{H}_2\text{O}$, 17%), 299 ($M^+ - \text{AcOH} - \text{CH}_2 - \text{C}\equiv\text{CH}$, 93%), 281 ($M^+ - \text{AcOH} - \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH} - \text{H}_2\text{O}$, 87%), 255 (73%).

Получение диола (V). Раствор 0,1 г диола(III) в 5 мл 95% CH_3COOH оставляли при комнатной температуре на ночь и после обычной обработки получали 92 мг (20S)-пропинил-5-прегнен-3 β , 20-диола (V) с т. пл. 188—189° (из метанола). ИК-спектр (вазелиновое масло, ν , см^{-1}): 3400 (OH), 2121 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1639 ($>\text{C}=\text{CH}-$). Спектр ПМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 0,86 с (18- CH_3 , 3H), 1,02 с (19- CH_3 , 3H), 1,82 с ($\text{CH}_3 - \text{C}\equiv\text{C}$, 3H), 1,42 с (21- CH_3 , 3H), 3,50 м (3α -H, 1H), 5,36 д (6-H, 1H). Масс-спектр (50°, m/e): 356 (M^+ , 31%), 341 ($M^+ - \text{Me}$, 7%), 338 ($M^+ - \text{H}_2\text{O}$, 41%), 317 ($M^+ - \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, 100%), 299 ($M^+ - \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH} - \text{H}_2\text{O}$, 101%), 281 (80%), 255 (96%).

Диол (V), идентичный полученному выше образцу, получали и при обработке диола (III) порошкообразным КОН в абс. эфире при попытке провести конденсацию с ацетоном по Фаворскому.

Получение триола (VIII). К магниорганическому производному (VII), приготовленному как указано ниже, прибавляли 10 мл сухого ацетона, растворенного в 10 мл абс. ТГФ, и перемешивали 3 ч. После разложения реакционной массы водным раствором NH_4Cl и обычной обработки получали масло, которое хроматографировали в тонком слое силикагеля (система хлороформ — метанол, 9 : 1). Из зоны с R_f 0,35 выделяли 0,18 г маслообразного триола (VIII). М. в. 414 (масс-спектрометрически). ИК-спектр (вазелиновое масло, ν , см^{-1}): 3400 (ОН), 1630 (двойная связь). Спектр ПМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 0,86 с (18- CH_3 , 3H), 1,01 с (19- CH_3 , 3H), 1,26 с (21- CH_3 , 3H), 1,50 (26, 27- CH_3 , 6H), 3,60 м (3 α -H, 1H), 5,36 д (1H), 5,38 д (1H), 5,21 (1H). Масс-спектр (20°), m/e : 414 (M^+ , 5%), 399 ($M^+ - \text{CH}_3$, 10%), 396 ($M^+ - \text{H}_2\text{O}$, 10%), 378 ($M^+ - 2 \text{H}_2\text{O}$, 15%), 355 ($M^+ - \text{C}_3\text{H}_7\text{O}$, 0,20%), 331 ($M^+ - \text{C}_5\text{H}_7\text{O}$, 30%), 317 ($M^+ - \text{C}_6\text{H}_9\text{O}$, 60%), 299 ($M^+ - \text{C}_6\text{H}_9\text{O} - \text{H}_2\text{O}$, 100%), 281 (30%), 255 (35%), 97 ($\text{C}_6\text{H}_9\text{O}$, 65%), 79 (C_6H_7 , 160%).

Гидрировали 15 мг триола (VIII) над 10%-ным Pd/CaCO₃ в метаноле при атмосферном давлении. После поглощения 1 моль водорода гидрирование прекращали и обычной обработкой выделяли 14 мг маслообразной смеси 5,22- и 5,23-холестадиен-3 β , 20, 25-триолов (VIIIa и VIIIb). ИК-спектр (вазелиновое масло, ν , см^{-1}): 3400 (широкая полоса), 1633 ($>\text{C}=\text{C}-$). Масс-спектр (70°), m/e : 416 (M^+ , 18%), 398 ($M^+ - \text{H}_2\text{O}$, 30%), 383 ($M^+ - \text{CH}_3 - \text{H}_2\text{O}$, 56%), 380 ($M^+ - 2 \text{H}_2\text{O}$, 47%), 365 ($M^+ - \text{CH}_3 - 2 \text{H}_2\text{O}$, 30%), 357 ($M^+ - \text{C}_3\text{H}_7\text{O}$, 57%), 331 (17%), 317 ($M^+ - 99$, 100%), 299 ($M^+ - \text{H}_2\text{O} - 99$, 75%), 281 (30%), 255 (35%), 99 (101%), 59 (97%). В спектре ПМР смеси триолов (VIIIa) и (VIIIb) отмечены сигналы трех olefinовых H-атомов (при δ 5,16; 5,38 и 5,87 м. д.).

Синтез кислоты (IX). К раствору реактива Гриньяра, приготовленного из 6 г Mg и 30 г $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ в 50 мл сухого эфира, при охлаждении до 0° и перемешивании по каплям прибавляли раствор 2 г оксиацетата (II) в 20 мл сухого тетрагидрофурана. Затем смесь кипятили при перемешивании 3 ч и после охлаждения пропускали ток CO_2 в течение ночи. После обычной обработки получали эфирный экстракт, который промывали в делительной воронке 5% водным NaOH. Из органического слоя выделяли 1,5 г исходного соединения. Из щелочного экстракта подкислением до слабокислой реакции и экстракцией CHCl_3 выделяли 0,4 г маслообразной кислоты (IX), неустойчивой при хранении. Раствор кислоты (IX) в метаноле обрабатывали эфирным раствором диазометана и получали с количественным выходом маслообразный метиловый эфир (X). ИК-спектр (пленка, ν , см^{-1}): 3430 (ОН), 2240 ($\text{C}\equiv\text{CCO}$), 1716 и 1262 (COOMe), 1637 ($>\text{C}=\text{CH}-$), спектр ПМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 0,93 с (18- CH_3), 1,01 с (19- CH_3), 1,43 с (21- CH_3), 3,57 м (3 α -H), 3,94 с (COOCH_3), 5,36 д (6-H). В спектре ПМР отмечен также сигнал CH_3 -группы при 1,26 м.д. и сигналы olefinовых H-атомов при 5,40 и 6,12 м.д., что указывает на присутствие в продукте изомера, имеющего алленовую систему в боковой цепи.

Масс-спектр (75°), m/e : 414 (M^+ , 17%), 396 ($M^+ - \text{H}_2\text{O}$, 20%), 381 ($M^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3$, 15%), 363 ($M^+ - 2 \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3$, 10%), 357 ($M^+ - \text{COOMe}$, 8%), 321 ($M^+ - \text{C}\equiv\text{CCOOMe}$, 19%), 317 ($M^+ - \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCOOMe}$, 100%), 299 ($M^+ - \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCOOMe} - \text{H}_2\text{O}$, 99%), 281 (38%), 255 (41%).

При ацетилировании оксиэфира (X) в указанных выше условиях получали ацетат (XI) (масло). ИК-спектр (пленка, ν , см^{-1}): 3500 (ОН), 2240 ($\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}-$), 1736, 1716 и 1252, 1263 (сложноэфирные группировки), 1640 ($>\text{C}=\text{CH}-$).

ПМР-спектр (CDCl_3 , δ , м. д.): 0,85 с (18- CH_3 , 3H), 1,02 с (19- CH_3 , 3H), 1,44 с (21- CH_3 , 3H), 2,02 с (CH_3COO , 3H), 4,62 м (3 α -H, 1H), 5,38 д (6-H, 1H). Отмечены также сигналы CH_3 -группы (1,26) и двух дополнительных

олефиновых протонов при 5,39 и 5,22 м.д., обусловленные присутствием изомера, имеющего алленовую структуру боковой цепи.

Реакция ацетата (XI) с MeMgJ. К реактиву Гриньяра, приготовленному из 1 г Mg и 5,8 г MeJ в 16 мл абс. эфира, при охлаждении и перемешивании прибавляли раствор 0,2 г ацетата (XI) в 10 мл абс. ГГФ и смесь кипятили в течение 3 ч. После подкисления разбавленной HCl и обычной обработки выделяли масло, которое хроматографировали в толком слое силикагеля (хлороформ — метанол, 92 : 8). Из зоны с R_f 0,6 выделяли 146 мг соединения (XII) — масло, индивидуальное по данным ТСХ в нескольких системах растворителей. ИК-спектр (вазелиновое масло, ν , см^{-1}): 3420 (ОН), 1665 и 1638 (двойные связи). Спектр ПМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 0,86 с (18- CH_3 , 3H), 1,01 с (19- CH_3 , 3H), 1,26 с (21- CH_3 , 3H), дублет с центром при 1,25 м.д. (27- CH_3 , 3H, J 11 Гц), 3,26—3,74 м (3 α -H, 26- CH_2 , 3H), 5,38 д (6-H, 1H), 6,04 кв (24-H, 1H). Масс-спектр (50°), m/e : 414 (M^+ , 8%), 412 ($M^+ - 2,15\%$), 394 ($M^+ - \text{H}_2\text{O}$, 10%), 378 ($M^+ - 2\text{H}_2\text{O}$, 11%), 317 ($M^+ - \text{C}_6\text{H}_9\text{O}$, 45%), 299 (35%), 281 (25%), 255 (100%), 97 ($\text{C}_6\text{H}_9\text{O}$, 50%). При снятии масс-спектра (XII) при температуре испарителя 100° максимальным является ион с m/e 317.

Из зоны с R_f 0,9 выделяли 3 мг маслообразного соединения (XVII), его спектральные данные приведены в теор. части.

В УФ-спектре соединения (XVII) отмечены два максимума поглощения при λ 206 и 224 нм.

Ацетилировали соединение (XII) Ac_2O в пиридине в течение 12 ч, получали маслообразный 3-ацетат (XIII), очищенный ТСХ на силикагеле. М. в. 456 (масс-спектрометрически). ИК-спектр (пленка, ν , см^{-1}): 3490 (ОН), 1721 и 1252 (CH_3COO), 1640 и 1610 (двойные связи). Спектр ПМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 0,88 с (18- CH_3 , 3H), 1,02 с (19- CH_3 , 3H), 1,26 с (21- CH_3 , 3H), 1,25 д (27- CH_3 , 3H, J 11 Гц), 3,28—3,62 м (26- H_2 , 2H), 4,64 м (3 α -H, 1H), 5,39 д (6-H, 1H), 6,04 кв (24-H, 1H). Масс-спектр (70°), m/e : 456 (M^+ , 18%), 438 ($M^+ - \text{H}_2\text{O}$, 14%), 396 ($M^+ - \text{AcOH}$, 14%), 359 ($M^+ - \text{C}_6\text{H}_9\text{O}$, 18%), 313 (100%), 299 ($M^+ - \text{C}_6\text{H}_9\text{O} - \text{AcOH}$, 80%), 281 (62%), 255 (52%).

Приносим глубокую благодарность члену-кор. АН СССР И. В. Торгову за ценные советы при выполнении этой работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Novak V. A. J. (1966) *Insect Hormones*, Methuen, London.
2. Furlenmeier A., Fürst A., Langeman A., Waldvogel G., Hocks P., Kerb U., Wicthert R. (1966) *Experientia*, **22**, 573.
3. Сыдыков Ж. С., Сегаль Г. М., Торгов И. В., Кошоев К. К. (1975) *Изв. АН СССР. Сер. хим. н.*, 624—631.
4. Mori H., Shibata K. (1969) *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, **17**, 1970—1973.
5. Johnson A. L. (1972) *J. Med. Chem.*, **15**, 854—855.
6. Hikino H., Okuyama T., Arihara S., Hikino Y., Takemoto T., Mori H., Shibata K. (1975) *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, **23**, 1458—1479.
7. Treibs A. (1948) *Angew. Chem.*, **60**, 289—292.
8. Holand S., Epstein R. (1965) *Compt. rend.*, **261**, 4449—4451.

Поступила в редакцию
6.IV.1976

SYNTHESIS OF (20S)-PROPARGYL-5-PREGNEN-3 β , 20-DIOL AND ITS USE IN THE PREPARATION OF C_{27} -STEROIDS WITH OXIDIZED SIDE CHAIN SYDYKOV Zh. S., SEGAL G. M.

M. M. Shemyakin Institute of Bioorganic Chemistry, Academy of Sciences of the USSR, Moscow

The interaction of pregnenolone acetate with propargyl bromide under conditions of the Reformatsky reaction gave (20 S)-propargyl-5-pregnen-3 β , 20-diol, from which (20S)-5,22,23-cholestatrien-3 β ,20,25-triol and (20 S)-23, 26-epoxy-5,23-cholestandien-3 β ,20-diol were prepared.