



УДК 547.92 : 542.91

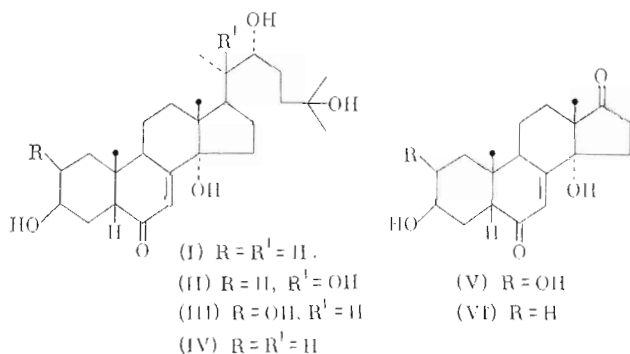
СИНТЕЗ 2-ДЕЗОКСИРУБРОСТЕРОНА

Сыдыков Ж. С., Сегаль Г. М.

*Институт биоорганической химии им. М. М. Шелягина
Академии наук СССР*

Исходя из бензоата дегидроэпиандростерона осуществлен синтез 2-дезоксирубростерона, возможного метаболита гормонов линьки насекомых — 2-дезоксизэкдионов.

2-Дезоксиэкдизон (I) и 2-дезоксизэкдистерон (II) обладают той же биологической активностью, что и соответствующие природные гормоны линьки насекомых — экдизон (III) и экдистерон (IV) [1—3]. Известно [4], что 2-дезоксистероиды являются биогенетическими предшественниками фитоэкдионов, причем введение 2 β -оксигруппы гидроксимирующими ферментными системами происходит на одной из последних стадий биосинтеза. Поиски метаболитов экдионов в растениях привели к выделению рубростерона (V), обладающего высоким анаболическим эффектом [5]. С этой точки зрения представляет интерес и 2-дезоксирубростерон (VI).



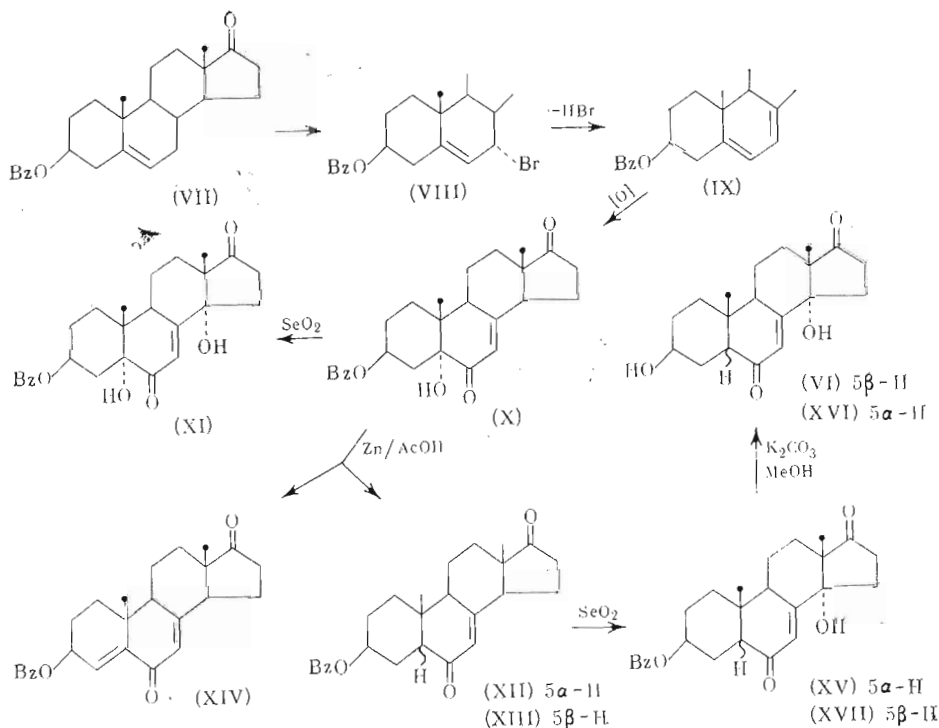
Недавно [6] нами был разработан удобный путь синтеза аналогов рубростерона, имеющих 17 β -оксигруппу, с использованием реакции Бамфорда — Стивенса для получения $\Delta^{5,7}$ -диенов, необходимых при синтезе Δ^7 -6-кетостероидов. Однако получить таким путем соответствующие 17-кетостероиды без дополнительных стадий, необходимых для защиты 17-кетогруппы, затруднительно. Поэтому мы избрали другой путь, при котором исходным соединением послужил бензоат дегидроэпиандростерона (VII), дающий при радикальном аллильном бромировании с помощью дибромантина по методу [7] 7 α -бромпроизводное (VIII) с выходом 85—90%. Этот неустойчивый при хранении бромид в результате дегидробромирования с помощью бикарбоната натрия в кипящем метаноле или

кислоле или с помощью триэтиламина в кипящем эфире давал сложную смесь диенов, из которой выделить необходимый бензоат 3 β -окси-5,7-андростадие-17-она (IX) не удалось.

Однако при дегидробромировании бромида (VIII) с помощью α -пикопина и бикарбоната натрия (метод, оказавшийся эффективным при синтезе провитамина D₃ [8]) с выходом до 60% удалось получить необходимый бензоат (IX), по данным УФ-спектра практически не содержащий смеси изомерных диенов.

Окисление бензоата (IX) по методу [9] привело к 3 β , 5 α -диокси-7-андростен-6,17-дион-3-бензоату (X), строение которого было подтверждено спектральными данными. Так, в ИК-спектре дикетона (X) отмечена полоса поглощения, характерная для системы α,β -ненасыщенного кетона (1680 см⁻¹), что подтверждено и данными УФ-спектра ($\lambda_{\text{макс}}$ 245 нм, ϵ 11 700). В спектре ПМР этого вещества наблюдаются синглеты двух ангулярных метильных групп при δ 0,81 и 1,04 м. д. (18- и 19-CH₃), мультиплет с центром при 5,31 м. д. (3 α -H), сигнал олефинового протона при 5,80 (7-H, триплет) и группа сигналов при 7,4–8,04 м. д. (ароматические протоны бензильной группировки).

В масс-спектре дикетона (X) с молекулярным ионом (m/e 422) отмечено образование дегидратационного иона с m/e 404, ионов с m/e 376 ($M^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}$), 348 ($M^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{COCH}_2\text{CH}_3$), 300 ($M^+ - \text{BzOH}$), 282 ($M^+ - \text{BzOH} - \text{H}_2\text{O}$) и 267 ($M^+ - \text{BzOH} - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3$).



Для введения 14 α -ОН-группы в соединение (X) мы применили метод аллильного гидроксирования с помощью двуокиси селена в диоксане. При этом с выходом до 90% было получено 14 α -окси-производное (XI), в ИК-спектре которого присутствуют полосы поглощения, характерные для ОН-группы (широкая полоса в области 3475 см⁻¹), для кетогрупп — 1743 (циклопентанон) и 1686 (—CO—CH=C<), а также для сложноэфирной группировки — 1715 и 1260 см⁻¹. Наличие Δ^7 -6-кетогруппы подтверждено и данными УФ-спектра: $\lambda_{\text{макс}}$ 241 нм (ϵ 12 000).

Масс-спектр бензоата (XI) соответствует приписываемому строению (см. «Экспериментальную часть»).

Соединение (XI) в небольших количествах образуется также при окислении диена (IX) хромовой ангидридом.

Удаление 5 α -ОН-группы было осуществлено путем восстановления цинковой пылью в уксусной кислоте. При этом получена смесь соединений, разделенная препаративной ТСХ на силикагеле в хлороформе. Из зоны с R_f 0,25 удалось выделить продукт, плавящийся в широком интервале температур (215—220°), оказавшийся, согласно данным спектра ПМР (см. «Экспериментальную часть»), смесью (1 : 1) 5 α - и 5 β -изомеров бензоата 3 β -окси-7-андростен-6,17-диона (XII и XIII). Индивидуальный 5 α -изомер (XII) был выделен из зоны с R_f 0,3. В ИК-спектре последнего отсутствуют полосы поглощения оксигрупп, отмечены полосы при 1748

(циклопентанон) и 1679 ($-\text{COC}=\text{C}<$), а также 1713 и 1265 cm^{-1} (VzO -группа). Данные спектра ПМР подтверждают строение дикетона (XII): отмечены два синглета ангулярных CH_3 -групп при 0,83 и 0,98 м. д., однопротонный мультиплет при 4,94 м. д. (3 α -H), дублет при 5,87 м. д. (7-H), группа полос в области 7,44—8,11 (ароматич. H-атомы).

В масс-спектре соединения (XII) наряду с молекулярным ионом (m/e 406) отмечены фрагменты с m/e 391 ($M^+ - \text{CH}_3$), 378 ($M^+ - \text{CO}$), 284 ($M^+ - \text{VzOH}$), 269 ($M^+ - \text{VzOH} - \text{CH}_3$), 256 ($M^+ - \text{VzOH} - \text{CO}$).

Наряду с соединениями (XII) и (XIII) из малополярной фракции с R_f 0,6 выделено небольшое количество диена (XIV) с M 404 (масс-спектрометрически), являющегося продуктом дегидратации кетона (X). Кросс-сопряжение двойных связей и карбонильной группы в последнем подтверждено спектральными данными (см. «Экспериментальную часть»), которые находятся в соответствии с данными для аналогичного продукта дегидратации, описанного ранее [9]. Этот же продукт (XIV) был получен при обработке соединения (X) 10 % водной серной кислотой (нагревание в течение 15 мин при 80°).

Попытка восстановления 5,14-диоксисоединения (XI) с помощью цинковой пыли привела к образованию сложной смеси соединений, которую не удалось разделить на индивидуальные компоненты. Поэтому с целью синтеза дезоксирубростерона (VI) было использовано аллильное гидроксильное дикетона (XII) в условиях, аналогичных приведенным выше. При этом было получено 14 α -оксипроизводное (XV), имеющее, согласно данным спектра ПМР, 5 α -конфигурацию (синглеты ангулярных CH_3 -групп при 0,89 и 0,96 м. д.).

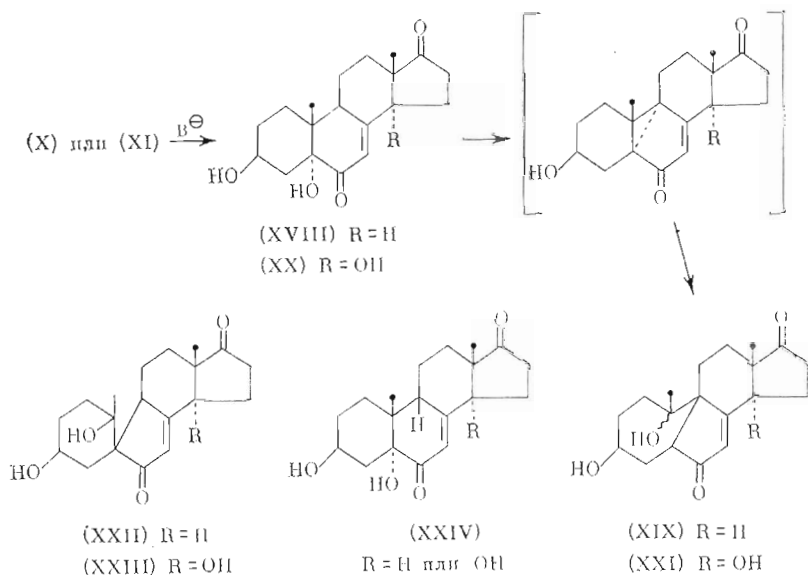
Для омыления и изомеризации при $\text{C}_{(5)}$ соединения (XV) были избраны условия, применяемые для аналогичного превращения самого рубростерона [10, 11]; при этом был получен 2-дезоксирубростерон (VI). В смеси побочных продуктов реакции, по-видимому, присутствует также 5 α -изомер (XVI).

2-Дезоксирубростерон (VI) был также получен при аллильном гидроксильном соединении смеси дикетонов (XII) и (XIII) с помощью двуокиси селена. Образующаяся при этом смесь оксидкетона (XV) и его 5 β -изомера (XVII) омылением карбонатом калия в водном метаноле была переведена в смесь дезоксирубростерона (VI) и его изомера (XVI), из которой первый удалось выделить хроматографированием на силикагеле.

Бензоаты (X) и (XI) были омылены в аналогичных условиях, при этом образовались оксикетоны (XVIII) и (XIX) соответственно. Однако в отличие от кетонов (XV) и (XVI) оба 5 α -оксипроизводных (X) и (XI) в щелочных условиях частично претерпевают перегруппировку с образованием, очевидно, А-гомо-В-норстероидов (XIX) и (XXI). Эта перегруппировка наблюдалась также при омылении и 3,17-диацетата 3 β , 5 α , 17 β -триокси-7-андростен-6-она [6].

В пользу указанного строения соединений (XIX) и (XXI) свидетель-

ствуют данные спектров ПМР, в которых отмечены сигналы CH_3 -групп в группировке >C(OH)CH_3 (синглеты при 1,26 и 1,24 м. д. соответственно), а также сигналы Н-атомов в группировке >CH-CO- (дублеты дублетов с центрами при 2,48 и 2,51 м. д. соответственно). В отличие от спектров соединений (XVIII) и (XX) сигнал олефинового Н-атома при $\text{C}_{(7)}$ в спектрах изомеров (XIX) и (XXI) выявляется в виде синглета, а сигнал третичного аллильного Н-атома при $\text{C}_{(9)}$ (в области 2,8 м. д.) отсутствует. Это дает основание полагать, что образование 9(10 \rightarrow 5)-абеостероидов (XXII) и (XXIII) маловероятно, тем более что соединения такого типа образуются при действии не щелочных, а кислотных реагентов [12].



Приписывание продуктам перегруппировки строения 9 β -изомеров (XXIV) также несостоятельно, так как при рассмотрении моделей Дрейлинга, построенных для соединений такого типа, становится очевидным, что кольцо С в них находится в форме ванны и, кроме того, наблюдаются сильные пространственные отталкивания между 9 β -Н-атомом и обеими угловыми CH_3 -группами.

Образование изомеров (XIX) или (XXI) в качестве минорных соединений происходит не только при омылении бензоатов (X) или (XI), но и при аналогичной щелочной обработке индивидуальных оксикетонов (XVIII) или (XX).

Экспериментальная часть

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

Аллильное бромирование бензоата дегидроэпиандростерона (VII). К раствору 7,84 г (0,02 моль) бензоата (VII) в 55 мл сухого CCl_4 , нагретому на масляной бане, имеющей температуру 105°, при перемешивании прибавляли суспензию 3,95 г (0,011 моль) тонко измельченного 1,3-дибром-5,5-диметилгидантоина и 30 мг динитрила азоизомасляной кислоты (инициатор радикальной реакции) в 15 мл CCl_4 . Реакцию проводили 10 мин при освещении лампой мощностью 500 Вт, смесь охлаждали до комнатной температуры, осадок фильтровали и промывали небольшим количеством

CCl_4 . Фильтрат упаривали в вакууме при температуре бани не выше 35° до объема 20 мл и охлаждали до 5° . Выпавший осадок фильтровали, промывали холодным CCl_4 , получали 8,46 г (90%) бромиды (VIII) с т. пл. $229-230^\circ$ (из CCl_4). Бромид неустойчив при хранении.

ИК-спектр (KBr, ν , см^{-1}): 1742 (циклопентанон), 1710 и 1262 (сложноэфирная группировка), 720 (>C-Br). Спектр ПМР (CDCl_3 , δ , м. д.):

0,92с (18- CH_3 , 3H), 1,12 с (19- CH_3 , 3H), 3,79д (>CH-Br , 1H, J 4 Гц), 3,96 м (3 α -H, 1H), 5,44д (6-H, J 5 Гц), 7,28к (3H), 8,02д (1H) и 8,1д (1H) (ароматич. H-атомы). Масс-спектр (50°), m/e : 470 и 472 (M^+), 390 ($M^+ - \text{HBr}$), 362 ($M^+ - \text{HBr} - \text{CO}$), 348 и 350 ($M^+ - \text{BzOH}$), 268 ($M^+ - \text{BzOH} - \text{HBr}$).

Дегидробромирование бромэфира (VIII). К раствору 5,2 г бромиды (VIII) в 40 мл сухого *o*-ксилола прибавляли 5,7 г NaHCO_3 и 0,08 мл α -пиколина. Колбу помещали в масляную баню, нагретую до 160° , и энергично перемешивали в течение 30 мин. Суспензию фильтровали горячей, осадок на фильтре промывали горячим *o*-ксилолом и фильтрат охлаждали до комнатной температуры. Выпавшие кристаллы фильтровали и промывали холодным *o*-ксилолом, а затем ацетоном. Получали 2,99 г диена (IX) с т. пл. $248-250^\circ$ (из метанола) (ср. [13]).

ИК-спектр (KBr, ν , см^{-1}): 1736 (циклопентанон), 1708 и 1267 (BzO-). УФ-спектр (этанол): $\lambda_{\text{макс}}$ 271 (ϵ 10 500), 282 (ϵ 12 000) и 297 нм (ϵ 5660). Спектр ПМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 0,85 с (18- CH_3 , 3H), 1,06 с (19- CH_3 , 3H), 4,00 м (3 α -H, 1H), 5,65 м (6- и 7-H, 2H), 7,25—8,12 (ароматич. H-атомы, 5H). Масс-спектр (50°), m/e : 268 ($M^+ - \text{BzOH}$, 100%), 253 ($M^+ - \text{BzOH} - \text{CH}_3$, 32%), 240 ($M^+ - \text{BzOH} - \text{CO}$, 14%), 226 ($M^+ - \text{BzOH} - \text{COCH}_2$, 240%), 211 ($M^+ - \text{BzOH} - \text{COCH}_2\text{CH}_2$, 26%).

В маточных растворах, полученных от кристаллизации диена (IX), содержится смесь соединений, в УФ-спектре которой отмечен $\lambda_{\text{макс}}$ 246 нм, характерный для гетероаннелиарной диеновой системы, что указывает на присутствие $\Delta^{4,6}$ -диена.

Окисление диена (IX). Раствор 2 г диена (IX) в 500 мл эфира кипятили 38 ч с обратным холодильником при перемешивании с раствором 2 г CrO_3 в 50 мл воды. Органический слой промывали водой, упаривали и оставшееся масло хроматографировали в тонком слое силикагеля в системе хлороформ — метанол (98 : 2). Из зоны с R_f 0,4 выделяли 1,5 г (70%) кетона (X) с т. пл. $248-250^\circ$ (из метанола). Найдено, %: C 71,55; 71,38; H 7,32; 7,41. $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_5 \cdot \text{MeOH}$. Вычислено, %: C 71,34; H 7,54. ИК-спектр (KBr, ν , см^{-1}): 3470 (ОН), 1734 (циклопентанон), 1713 и 1261 (BzO-), 1680 ($-\text{CO}-\text{CH}=\text{C}<$).

Данные по УФ-, ИК-спектрам и спектру ПМР приведены в теоретической части статьи.

Из зоны с R_f 0,25 выделяли 5 мг кристаллического продукта с т. пл. $299-302^\circ$, который, по данным ИК- и масс-спектров, идентичен 14α -оксипроизводному (XI), описанному ниже.

Гидроксилирование кетона (X). К раствору 0,2 г кетона (X) в 20 мл диоксиана прибавляли 0,22 г SeO_2 и смесь перемешивали 3 ч при 80° . Растворитель удаляли в вакууме и остаток хроматографировали в тонком слое силикагеля в системе хлороформ — метанол (97 : 3). Из зоны с R_f 0,4 выделяли 0,19 г (90%) 14α -оксипроизводного (XI) с т. пл. $300-305^\circ$ (из метанола). Спектр ПМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 0,84 с (18- CH_3 , 3H), 1,04 с (19- CH_3 , 3H), 4,85 м (3 α -H, 1H), 5,29 д (7-H, 1H), 7,1—8,14 группа полос (ароматич. H-атомы, 5H). Масс-спектр (170°), m/e : 438 (M^+ , 10%), 420 ($M^+ - \text{H}_2\text{O}$, 17%), 402 ($M^+ - 2\text{H}_2\text{O}$, 3%), 392 ($M^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}$, 15%), 316 ($M^+ - \text{BzOH}$, 16%), 298 ($M^+ - \text{BzOH} - \text{H}_2\text{O}$, 100%), 288 ($M^+ - \text{BzOH} - \text{CO}$, 13%), 280 ($M^+ - \text{BzOH} - 2\text{H}_2\text{O}$, 11%), 270

(M^+ — $\text{VzOH} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}$, 120%), 252 (M^+ — $\text{VzOH} - 2\text{H}_2\text{O} - \text{CO}$, 87%). ИК- и УФ-спектры приведены в «Обсуждении результатов».

Восстановление кетола (X). К кипящему раствору 0,2 г кетола (X) в 15 мл CH_3COOH порциями по 0,2 г в течение 2 ч прибавляли 1,5 г диноквой пыли и кипячение продолжали еще 1 ч. Смесь охлаждали, разбавляли водой и экстрагировали CHCl_3 , получали 0,19 г масла, которое хроматографировали на силикагеле в CHCl_3 . Из зоны с R_f 0,25 выделяли 100 мг смеси 5 α - и 5 β -изомеров (XII, XIII) с т. пл. 215—220° (из метанола), которая не разделялась кристаллизацией из MeOH . В спектре ПМР этой смеси, снятом в CDCl_3 , отмечены сигналы при 0,83 с (18- CH_3), 0,98 с (19- CH_3) и 1,12 с (19- CH_3). Расчет по инкрементам Цюрхера показывает, что последний сигнал может быть связан с наличием в смеси 5 β -изомера (XIII). Относительная интенсивность сигналов 18- и 19- CH_3 -групп указывает на то, что изомеры (XII) и (XIII) присутствуют в смеси в соотношении 1 : 1.

В масс-спектре смеси дикетозэфиров (XII) и (XIII) отмечен пик молекулярного иона с m/e 406, дальнейшая фрагментация аналогична фрагментации 5 α -изомера (XII) (см. ниже). Из зоны с R_f 0,3 выделяли 60 мг бензоата 3 β -окси-5 α -андрост-7-ен-6,17-диона (XII) с т. пл. 223—225° (из метанола).

Данные по ИК-, ПМР- и масс-спектрам приведены в «Обсуждении результатов».

Из зоны с R_f 0,6 выделяли 10 мг продукта дегидратации (XIV) с т. пл. 201—203° (из метанола). ИК-спектр (KBr, ν , см^{-1}): 1732 (циклопентанон),

1711 и 1269 ($\text{VzO}-$), 1703 ($-\text{CH}=\text{C}-\text{CO}-\text{CH}=\text{C}$). УФ-спектр (этанол): $\lambda_{\text{макс}}$ 229 нм (ϵ 18 200). Спектр ПМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 0,85 с (18- CH_3 , 3H), 0,91 с (19- CH_3 , 3H), 4,96 м (3 α -H, 1H), 5,32 и 5,40 (олефиновые H-атомы, 2H), 7,33—8,1 группа полос (ароматич. H-атомы, 5H). Масс-спектр (90°), m/e : 404 (M^+ , 100%), 389 (M^+ — CH_3 , 10%), 376 (M^+ — CO , 25%), 362 (M^+ — COCH_2 , 8%), 348 (M^+ — COCH_2CH_2 , 34%), 282 (M^+ — VzOH , 110%), 267 (M^+ — $\text{VzOH} - \text{CH}_3$, 15%), 254 (M^+ — $\text{VzOH} - \text{CO}$, 30%).

Гидроксилирование дикетона (XII). Раствор 56 мг дикетона (XII) в 8 мл диоксана выдерживали 3 ч при 80° в присутствии 60 мг SeO_2 , после обычной обработки получали масло, которое хроматографировали в тонком слое силикагеля в системе хлороформ — метанол (97 : 3). Из зоны с R_f 0,6 выделяли 45 мг 14 α -оксипроизводного (XV) с т. пл. 293—295° (из метанола). ИК-спектр (KBr, ν , см^{-1}): 1746 (циклопентанон), 1711 и 1265 ($\text{VzO}-$), 1665 ($-\text{COCH}=\text{C}$). УФ-спектр (этанол): $\lambda_{\text{макс}}$ 238 нм (ϵ 15 000). Спектр ПМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 0,89 с (18- CH_3 , 3H), 0,96 с (19- CH_3 , 3H), 4,96 м (3 α -H, 1H), 5,02 д (7-H, 1H), 7,37 — 8,13 группа полос (ароматич. H-атомы, 5H).

Омыление оксibenзоата (XV). К раствору 30 мг оксibenзоата (XV) в 50 мл метанола прибавляли раствор 13 мг K_2CO_3 в 6 мл воды, смесь оставляли при комнатной температуре на ночь в атмосфере аргона. После упаривания раствора до объема 10 мл экстракцией CHCl_3 выделяли продукт омыления, который разделяли ТСХ на силикагеле (система хлороформ — метанол, 94 : 6). Из зоны с R_f 0,5 выделяли 21 мг оксикетона (VI) с т. пл. 268—270° (из метанола). ИК-спектр (KBr, ν , см^{-1}): 3480 (OH),

1742 (циклопентанон), 1678 ($-\text{CO}=\text{C}$). УФ-спектр (этанол): $\lambda_{\text{макс}}$ 237 нм (ϵ 14 600). Спектр ПМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 0,86 с (18- CH_3 , 3H), 1,03 с (19- CH_3 , 3H), мультиплет с центром 3,98 (3 α -H, 1H), 6,00 д (7-H, 1H, $J_{7,9}$ 2,5 Гц). Масс-спектр (70°), m/e : 318 (M^+ , 10%), 300 (M^+ — H_2O , 100%), 285 (M^+ — $\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3$, 32%), 282 (M^+ — $2\text{H}_2\text{O}$, 35%), 272 (M^+ — $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}$, 41%), 267 (M^+ — $2\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3$, 31%), 258 (M^+ — $\text{H}_2\text{O} - \text{COCH}_2$, 41%), 244 (M^+ — $\text{H}_2\text{O} - \text{COCH}_2\text{CH}_2$, 5%).

Наряду с оксикетоном (VI) из более полярных фракций выделяли небольшое количество смеси соединений, предположительно смеси оксикетона (VI) и его 5 α -изомера (XVII). Это подтверждается данными спектра ПМР, в котором отмечены сигналы метильных групп при 0,85; 0,89; 1,03 и 1,23, а также сигналы олефиновых протонов при 6 и 6,2 м. д. (ср. [11]).

Омыление бензоата (X). К раствору 88 мг бензоата (X) в 100 мл метанола прибавляли раствор 30 мг K_2CO_3 в 2 мл воды, смесь оставляли при комнатной температуре на ночь. После обработки (см. предыдущий эксперимент) получали смесь веществ, которую разделяли препаративной ТСХ на силикагеле в системе хлороформ — метанол, 93 : 7. Из зоны с R_f 0,2 получали 19 мг продукта омыления (XVIII) с т. пл. 208—209° (из метанола). ИК-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 3450 (ОН), 1738 (циклопентанон), 1675 ($-CO-C=C<$), 1620 ($-CH=C<$). УФ-спектр (этанол): λ_{max} 242 нм (ϵ 11 200). Спектр ПМР ($CDCl_3$, δ , м. д.): 0,91 с (18- CH_3 , 3H), мультиплет с центром при 4,1 м. д. (3 α -H, 1H), 5,98 д (7-H, 1H, J 2,5 Гц). Масс-спектр (60°), m/e : 318 (M^+ , 30%), 300 ($M^+ - H_2O$, 100%), 285 ($M^+ - H_2O - CH_3$, 25%), 282 ($M^+ - 2H_2O$, 32%), 272 ($M^+ - CO - H_2O$, 85%), 258 (41%), 244 (31%).

Из зоны с R_f 0,4 выделяли ~3 мг смеси веществ, которая далее не изучалась. Из зоны с R_f 0,5 получали 38 мг малополярного продукта перегруппировки (XIX) с т. пл. 210—211° (из метанола). ИК-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 3450 (ОН), 1739 (циклопентанон), 1706, 1673 ($-CO-C=C<$). УФ-спектр (этанол): λ_{max} 231 нм (ϵ 10 000). Спектр ПМР ($CDCl_3$, δ , м. д.): 0,92 с (18- CH_3 , 3H), 1,26 с (19- CH_3 , 3H), 2,48 дд (5-H, 1H), 3,98 м (3 α -H, 1H), 5,92 с (7-H, 1H). Масс-спектр (100°), m/e : 318 (M^+ 37%), 300 ($M^+ - H_2O$, 51%), 282 ($M^+ - 2H_2O$, 100%), 267 ($M^+ - 2H_2O - CH_3$, 32%), 257 ($M^+ - 2H_2O - COCH_2$, 15%), 226 ($M^+ - 2H_2O - COCH_2CH_2$, 7%), 203 (43%).

Омыление бензоата (XI). Аналогичным омылением 40 мг бензоата (XI) получали смесь продуктов, которую хроматографировали в тонком слое силикагеля в системе хлороформ — метанол, 92 : 8. Из зоны с R_f 0,4 выделяли 18 мг продукта омыления (XX) с т. пл. 203—205° (из метанола). ИК-спектр (пленка с вазелиновым маслом, ν_{max} , cm^{-1}): 3460 (ОН), 1738 (циклопентанон), 1671 ($-CO-C=C<$). УФ-спектр (спирт): λ_{max} 240 нм (ϵ 10 000). Спектр ПМР ($CDCl_3$, δ , м. д.): 0,86 с (18- CH_3 , 3H), 0,98 с (19- CH_3 , 3H), 4,01 м (3 α -H, 1H), 5,92 д (7-H, 1H). Масс-спектр (80°), m/e : 334 (M^+ , 20%), 316 ($M^+ - H_2O$, 22%), 298 ($M^+ - 2H_2O$, 35%), 306 ($M^+ - CO$, 5%), 280 ($M^+ - 3H_2O$, 100%), 265 ($M^+ - 3H_2O - CH_3$, 89%).

Из зоны с R_f 0,55 выделяли ~3 мг смеси, которая далее не изучалась. Из зоны с R_f 0,7 получали 9 мг аморфного продукта перегруппировки (XXI). ИК-спектр (пленка с вазелиновым маслом, ν , cm^{-1}): 3420 (ОН), 1738 (циклопентанон), 1710, 1685 ($-COCH=C<$), УФ-спектр (этанол): λ_{max} 229 нм (ϵ 12 000). Спектр ПМР ($CDCl_3$, δ , м. д.): 0,88 с (18- CH_3 , 3H), 1,24 с (19- CH_3 , 3H), 2,51 дд (5-H, 1H), 4,1 м (3 α -H, 1H), 5,94 с (7-H, 1H). Масс-спектр (100°), m/e : 334 (M^+ , 25%), 316 ($M^+ - H_2O$, 15%), 298 ($M^+ - 2H_2O$, 98%), 280 ($M^+ - 3H_2O$, 100%), 265 ($M^+ - 3H_2O - CH_3$, 75%), 235 (12%), 224 (13%), 219 (33%), 209 (52%), 201 (17%), 163 (75%).

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Chang Y. K., Galbraith M. N., Horn D. H. S. (1970) J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1217—1218.
2. Thomson J. A., Imray F. P., Horn D. H. S. (1970) Austral. J. Exp. Biol. and Med. Sci., 48, 321.
3. Galbraith M. N., Horn D. H. S., Middleton E. J., Thomson J. A. (1973) Experientia, 29, 19.
4. Galbraith M. N., Horn D. H. S., Middleton E. J. (1974) Austral. J. Chem., 27, 1087—1095.
5. Takemoto T., Hikino Y., Hikino H., Ogawa S., Nishimoto N. (1968) Tetrahedron Lett., 3053—3056.
6. Сыдыков Ж. С., Сегаль Г. М., Торгов И. В., Кошоев К. К. (1975) Изв. АН СССР. Сер. хим., 624—631.
7. Яхимович Р. И., Недашковская Н. С. (1971) в сб. Витамины, вып. 6, с. 182—187, «Наукова думка», Киев.
8. Яхимович Р. И., Курченко Л. К., Евтушенко Н. Р. (1971) в сб. Витамины, вып. 6, с. 188—190, «Наукова думка», Киев.
9. Яблонская Е. В., Сегаль Г. М. (1971) Химия природн. соедин., 503—508.
10. Galbraith M. N., Horn D. H. S., Thomson J. A. (1975) Experientia, 31, 1.
11. Hocks P., Kerb U., Wiechert R. (1968) Tetrahedron Lett., 4281—4284.
12. Cunningham I. M., Overton K. H. (1975) J. Chem. Soc., Perkin Trans., I, 2140—2149.
13. Bernstein S., Sax K. J. (1954) Патент Англии 708020; C. A., 49, 7010 b (1955).

Поступила в редакцию
19.IV.1976

THE SYNTHESIS OF 2-DEOXYRUBROSTERONE

SYDYKOV Zh. S., SEGAL G. M.

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

Starting with dehydroepiandrosterone benzoate, the synthetic route was worked out to 2-deoxyrubrosterone, a possible metabolite of naturally occurring 2-deoxyecdysones.
