

Table 2. Geometric parameters (Å, °)

N1—C2	1.402 (3)	C7—C7a	1.380 (4)
N1—C7a	1.439 (3)	S—O1'	1.420 (2)
N1—S	1.684 (2)	S—O2'	1.416 (2)
C2—O2	1.196 (3)	S—C1'	1.755 (2)
C2—C3	1.536 (3)	C1'—C2'	1.382 (3)
C3—C4a	1.497 (4)	C1'—C6'	1.378 (4)
C3—C31	1.521 (4)	C2'—C3'	1.375 (4)
C3—O31	1.445 (3)	C3'—C4'	1.378 (5)
C4a—C4	1.376 (3)	C4'—C5'	1.370 (4)
C4a—C7a	1.386 (3)	C5'—C6'	1.389 (4)
C4—C5	1.384 (5)	O31—C32	1.356 (3)
C5—C6	1.377 (4)	C32—O33	1.198 (3)
C6—C7	1.391 (4)	C32—C33	1.480 (4)
C2—N1—C7a	110.0 (2)	N1—C7a—C7	129.5 (2)
C2—N1—S	120.5 (2)	C4a—C7a—C7	121.4 (2)
C7a—N1—S	127.6 (2)	N1—S—O1'	105.9 (1)
N1—C2—O2	125.9 (2)	N1—S—O2'	107.1 (1)
N1—C2—C3	107.3 (2)	N1—S—C1'	104.25 (9)
O2—C2—C3	126.8 (2)	O1'—S—O2'	119.7 (1)
C2—C3—C4a	102.8 (2)	O1'—S—C1'	109.6 (1)
C2—C3—C31	109.5 (2)	O2'—S—C1'	109.1 (1)
C2—C3—O31	111.3 (2)	S—C1'—C2'	118.4 (2)
C4a—C3—C31	113.1 (2)	S—C1'—C6'	119.4 (2)
C4a—C3—O31	115.2 (2)	C2'—C1'—C6'	122.1 (2)
C31—C3—O31	104.9 (2)	C1'—C2'—C3'	118.4 (3)
C3—C4a—C4	129.2 (2)	C2'—C3'—C4'	120.5 (3)
C3—C4a—C7a	110.0 (2)	C3'—C4'—C5'	120.6 (3)
C4—C4a—C7a	120.6 (2)	C4'—C5'—C6'	120.1 (3)
C4a—C4—C5	118.6 (2)	C1'—C6'—C5'	118.3 (2)
C4—C5—C6	120.4 (3)	C3—O31—C32	116.7 (2)
C5—C6—C7	121.7 (3)	O31—C32—O33	122.3 (2)
C6—C7—C7a	117.2 (2)	O31—C32—C33	111.2 (2)
N1—C7a—C4a	109.0 (2)	O33—C32—C33	126.5 (2)

H atoms were additively constrained to attached atoms and thermal parameters were not refined. *Xtal/PC3.0* (Hall & Stewart, 1990; Grossie, 1990) was used in the course of the investigation.

We thank the Polymer Branch of the Materials Directorate, Wright Laboratory, Wright-Patterson Air Force Base, for diffractometer time.

Lists of structure factors, anisotropic thermal parameters, H-atom coordinates and complete geometry, together with least-squares-planes data, have been deposited with the British Library Document Supply Centre as Supplementary Publication No. SUP 55221 (26 pp.). Copies may be obtained through The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England. [CIF reference: ST1011]

References

- Grossie, D. A. (1990). *Acta Cryst.* A46, C-39.
Hall, S. R. & Stewart, J. M. (1990). Editors. *Xtal3.0 Reference Manual*. Univs. of Western Australia, Australia, and Maryland, USA.
Ohnuma, T., Kasuya, H., Kimura, Y. & Ban, Y. (1982). *Heterocycles*, 17, 377-380.
Ohnuma, T., Kimura, Y. & Ban, Y. (1981). *Tetrahedron Lett.* 22, 4969-4972.
Robertson, B. E. & Wang, H. (1990). In *Xtal3.0 Reference Manual*, edited by S. R. Hall & J. M. Stewart. Univs. of Western Australia, Australia, and Maryland, USA.

Acta Cryst. (1992). C48, 1720-1722

Structure du 2 α ,3 α ,7 α ,13 α -Diépoxy-himachalane

A. CHIARONI ET C. RICHE

Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, 91198 Gif sur Yvette CEDEX, France

A. BENHARREF ET A. CHEKROUN

Département de Chimie, Faculté des Sciences Semlalia, Université Cadi Ayyad, BP S15, Marrakech, Maroc

J.-P. LAVERGNE

Laboratoire de Synthèse et d'Etudes Physicochimiques, d'Aminoacides et de Peptides, Université de Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc, UA 468, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier CEDEX 5, France

(Reçu le 4 février 1992, accepté le 11 mai 1992)

Abstract

The stereochemistry of the major isomer resulting from the epoxidation of α -cis-himachalene has been established. Hence, the configurations of the three resulting derivatives have been deduced. The seven-membered ring is chair shaped while the six-membered ring adopts a half-chair conformation.

Commentaire

La littérature ne rapporte aucune réaction d'oxydation de l' α -cis-himachalène, composant de l'huile essentielle du cèdre de l'Atlas (*Cedrus Atlantica*), alors que son isomère le β -himachalène a été largement étudié (Joseph & Dev, 1968a; Narula & Dev, 1977; Shankaranaryan, Krishnappa & Dev, 1977; Shankaranaryan, Bishrya & Dev, 1977; Chiaroni, Païs, Riche, Benharref, Chekroun & Lavergne, 1991; Benharref, Chekroun & Lavergne, 1991). Nous avons réalisé l'époxidation de ce sesquiterpène et obtenu des composés dont la structure a été déterminée par l'utilisation de la RMN 360 MHz à deux dimensions. Une analyse cristallographique a été cependant nécessaire pour déterminer la stéréochimie de ces époxydes. Comme le montre le schéma, l'action de l'acide *m*-chloroperbenzoïque (*m*-CPBA) sur (1), en quantité stoechiométrique, conduit avec un rendement quantitatif au seul composé: 2 α ,3 α -époxyhimachal-7-13-ène (2). En présence de deux équivalents de *m*-CPBA, l' α -cis-himachalène (1) donne un mélange de deux époxydes (3) (85%) et (4) (15%). Le même résultat est obtenu par l'action d'une quantité stoechiométrique du

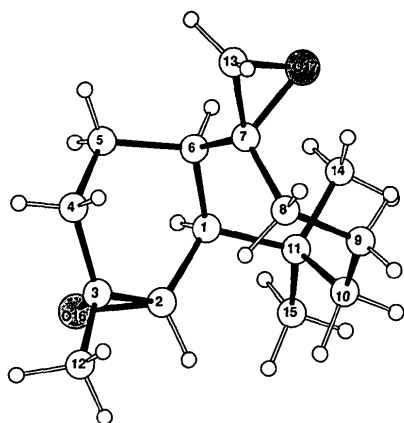
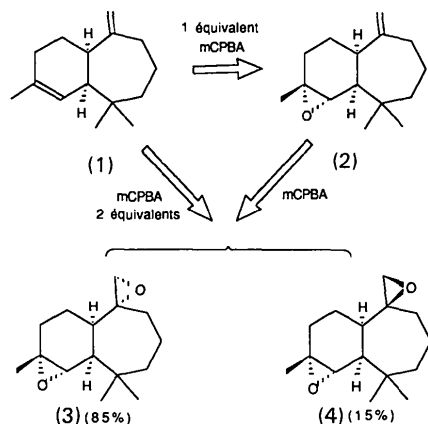


Fig. 1. Vue du 2 α ,3 α ,7 α ,13 α -diépoxymachalane montrant la numérotation utilisée.

peracide sur (2). Pour attribuer la stéréochimie des ponts oxiraniques en position 2,3 dans (2) et en position 2,3 et 7,13 dans les composés (3) et (4), nous avons déterminé la structure cristalline du diépoxyde (3). Ce travail nous a permis de déduire la stéréochimie des époxydes (2) et (4) et donc celle de tous les dérivés préparés à partir de ces époxydes. La molécule apparaît sur la Fig. 1 avec la configuration absolue des α -*cis*-himachalènes (Joseph & Dev, 1968*b*). La valeur des angles de torsion reportés dans le Tableau 2, montre que le cycle à six chaînons adopte la conformation demi-chaîse du cyclohexène, les atomes C5 et C6, s'écartant du plan moyen des quatre autres atomes de $-0,415$ (2) et $0,401$ (2) Å respectivement. La conformation du cycle à sept chaînons est proche de la forme chaise décrite par Hendrickson (1961) pour ces cycles, légèrement déformée au niveau des atomes C6, C7 et C8 par suite de la présence de l'époxyde en C7. Ainsi les atomes C6 et C7 d'une part, et C10 d'autre part, sont respectivement situés à $0,880$ (2), $1,067$ (2) et $-0,613$ (2) Å du plan moyen des quatre atomes C1, C8, C9 et C11.



Partie expérimentale

Données cristallines

C₁₅H₂₄O₂
M_r = 236,35

Cu K α
 λ = 1,5418 Å

Orthorhombique
P2₁2₁
a = 6,548 (2) Å
b = 9,685 (2) Å
c = 21,282 (8) Å
V = 1349,6 (7) Å³
Z = 4
D_x = 1,16 Mg m⁻³

Paramètres de la maille à l'aide de 25 réflexions
 θ = 15,60–28,65°
 μ = 0,55 mm⁻¹
T = 293 K
Prisme
0,45 × 0,30 × 0,15 mm
Incolore

Collection des données

Nonius CAD-4 diffractomètre
Balayage $\theta/2\theta$
Pas de correction d'absorption
4735 réflexions mesurées
1408 réflexions indépendantes
1390 réflexions observées

[I > 4,0 $\sigma(I)$]

R_{int} = 0,064
 θ_{\max} = 66,75°
h = -7 → 7
k = -11 → 11
l = 0 → 25
3 réflexions de référence
fréquence: 60 min
variation d'intensité: 0%

Affinement

Affinement basé sur les F
R = 0,054
wR = 0,071
S = 0,96
1384 réflexions
226 paramètres
Affinement des atomes d'hydrogène: x, y, z, seulement
w = 1/[$\sigma^2(F) + 0,0063F^2$]

(Δ/σ)_{max} = 0,14

$\Delta\rho_{\max}$ = 0,28 e Å⁻³

$\Delta\rho_{\min}$ = -0,22 e Å⁻³

Facteurs de diffusion de *International Tables for X-ray Crystallography* (1974, Tome IV, Tableau 2.2B)

Collection des données: Nonius CAD-4 Software 1987. Réduction des données: NONIUS (Riche, 1989). Programme(s) pour la solution de la structure: SHELXS86 (Sheldrick, 1985). Programme(s) pour l'affinement de la structure: SHELXL76 (Sheldrick, 1976). Les dessins ont été obtenus à l'aide de R3M (Riche, 1983) et ORTEP (Johnson, 1965). Programme(s) pour la préparation du manuscrit: ACTACIF (Riche, 1992). Configuration absolue déduite de celle de l' α -*cis*-himachalène.

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents (Å²)

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	U _{eq}
C1	0,7620 (3)	0,0776 (2)	0,4121 (1)	0,042 (1)
C2	0,8964 (3)	0,1983 (2)	0,4314 (1)	0,043 (1)
C3	0,8646 (3)	0,3395 (2)	0,4085 (1)	0,047 (1)
C4	0,6888 (4)	0,3680 (2)	0,3650 (1)	0,057 (1)
C5	0,5302 (3)	0,2533 (3)	0,3652 (1)	0,058 (1)
C6	0,6286 (3)	0,1109 (2)	0,3542 (1)	0,046 (1)
C7	0,7316 (3)	0,1010 (2)	0,2897 (1)	0,050 (1)
C8	0,9621 (4)	0,1071 (2)	0,2839 (1)	0,053 (1)
C9	1,0667 (4)	-0,0277 (2)	0,3022 (1)	0,059 (1)
C10	1,0811 (3)	-0,0557 (2)	0,3727 (1)	0,056 (1)
C11	0,8808 (3)	-0,0624 (2)	0,4108 (1)	0,049 (1)
C12	1,0416 (5)	0,4392 (2)	0,4063 (1)	0,065 (2)
C13	0,6090 (5)	0,1352 (4)	0,2340 (1)	0,075 (2)
C14	0,7420 (5)	-0,1770 (2)	0,3857 (2)	0,068 (2)
C15	0,9403 (5)	-0,0969 (3)	0,4790 (1)	0,067 (2)
O16	0,8011 (3)	0,3018 (2)	0,4716 (1)	0,057 (1)
O17	0,6472 (3)	-0,0060 (2)	0,2489 (1)	0,071 (1)

Tableau 2. Paramètres géométriques (Å, °)

C1—C2	1,520 (3)	C6—C7	1,531 (3)
C1—C6	1,545 (3)	C7—C8	1,515 (3)
C1—C11	1,563 (3)	C7—C13	1,471 (4)
C2—C3	1,467 (2)	C7—O17	1,462 (3)
C2—O16	1,458 (2)	C8—C9	1,525 (3)
C3—C4	1,504 (3)	C9—C10	1,528 (3)
C3—C12	1,509 (4)	C10—C11	1,543 (3)
C3—O16	1,451 (2)	C11—C14	1,531 (3)
C4—C5	1,521 (3)	C11—C15	1,539 (3)
C5—C6	1,540 (3)	C13—O17	1,426 (4)
C2—C1—C6	112,5 (1)	C6—C7—C13	117,9 (2)
C2—C1—C11	112,5 (1)	C6—C7—O17	114,3 (2)
C6—C1—C11	116,6 (2)	C8—C7—C13	118,0 (2)
C1—C2—C3	123,0 (2)	C8—C7—O17	110,8 (2)
C1—C2—O16	116,1 (1)	C13—C7—O17	58,2 (2)
C3—C2—O16	59,5 (1)	C7—C8—C9	113,2 (2)
C2—C3—C4	119,0 (2)	C8—C9—C10	115,5 (2)
C2—C3—C12	119,9 (2)	C9—C10—C11	118,1 (2)
C2—C3—O16	60,0 (1)	C1—C11—C10	113,4 (2)
C4—C3—C12	116,8 (2)	C1—C11—C14	109,8 (2)
C4—C3—O16	113,4 (2)	C1—C11—C15	107,3 (2)
C12—C3—O16	114,2 (2)	C10—C11—C14	110,6 (2)
C3—C4—C5	112,8 (2)	C10—C11—C15	106,8 (2)
C4—C5—C6	111,6 (2)	C14—C11—C15	108,7 (2)
C1—C6—C5	107,6 (2)	C7—C13—O17	60,6 (2)
C1—C6—C7	116,9 (2)	C2—O16—C3	60,6 (1)
C5—C6—C7	112,2 (2)	C7—O17—C13	61,2 (2)
C6—C7—C8	120,6 (2)		
C6—C1—C2—C3	14,9 (1)	C1—C6—C7—C8	-20,2 (1)
C1—C2—C3—C4	1,2 (1)	C6—C7—C8—C9	77,0 (2)
C2—C3—C4—C5	16,7 (1)	C7—C8—C9—C10	-76,4 (2)
C3—C4—C5—C6	-51,6 (1)	C8—C9—C10—C11	58,6 (2)
C4—C5—C6—C1	67,3 (1)	C9—C10—C11—C1	-64,1 (2)
C5—C6—C1—C2	-46,8 (1)	C10—C11—C1—C6	81,2 (1)
C1—C2—C3—C12	-154,6 (2)	C5—C6—C7—C13	-53,8 (2)
C1—C2—C3—O16	103,0 (2)	C9—C8—C7—O17	-60,4 (2)
C11—C1—C6—C7	-51,8 (1)		

Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des coordonnées des atomes d'hydrogène, et des distances et angles des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 55157: 8 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre. [Référence de CIF: PA1001]

Références

- Benharref, A., Chekroun, A. & Lavergne, J.-P. (1991). *Bull. Soc. Chim. Fr.* **128**, 738-741.
- Chiaroni, A., Païs, M., Riche, C., Benharref, A., Chekroun, A. & Lavergne, J.-P. (1991). *Acta Cryst.* **C47**, 1945-1948.
- Hendrickson, J. B. (1961). *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4537-4547.
- Johnson, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- Joseph, T. C. & Dev, S. (1968a). *Tetrahedron*, **24**, 3809-3827.
- Joseph, T. C. & Dev, S. (1968b). *Tetrahedron*, **24**, 3841-3852.
- Narula, A. P. S. & Dev, S. (1977). *Tetrahedron*, **33**, 813-816.
- Riche, C. (1983). *R3M*. Représentation et manipulation de modèles moléculaires. Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS, France.
- Riche, C. (1989). *NONIUS*. Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS, France.
- Riche, C. (1992). *ACTACIF*. Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS, France.
- Shankaranaryan, R., Bisrya, S. C. & Dev, S. (1977). *Tetrahedron*, **33**, 1207-1210.
- Shankaranaryan, R., Krishnappa, S. & Dev, S. (1977). *Tetrahedron*, **33**, 885-886.

Sheldrick, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.

Sheldrick, G. M. (1985). *SHELXS86*. Programme pour la solution des structures cristallines. Univ. de Göttingen, Allemagne.

Acta Cryst. (1992). **C48**, 1722-1727

Enantiomerically Pure α -Haloketals: Structure and Conformation of (2'S,4'R,5'R)-Dimethyl 2'-Halo-1',2',3',4'-tetrahydro-spiro[1,3-dioxolane-2,1'-naphthalene]-4,5-dicarboxylates (Halo = Cl, Br, I)

SANDRA IANELLI AND MARIO NARDELLI *

Istituto di Chimica Generale ed Inorganica, Università degli Studi di Parma, Centro di Studio CNR per la Strutturistica Diffraattometrica, Viale delle Scienze 78, I-43100 Parma, Italy

CLAUDIO GIORDANO, LAURA COPPI AND ANGELO RESTELLI

Istituto di Ricerca Chimica 'G. Zambon', Zambon Group SpA, Via Cimabue 26-28, I-20032 Cormano, Milano, Italy

(Received 11 February 1992; accepted 21 May 1992)

Abstract

The title compounds were prepared during the course of research into diastereofacial selectivity in the halogenation of enol ethers. Crystals of the title compounds, which belong to the orthorhombic space group $P2_12_12_1$, are isostructural; the enantiomers have the *R,R* configuration at the tartrate moiety and the *S* configuration at C2'. The absolute configurations of the Br and I derivatives have been checked by means of Bijvoet pairs. The geometries and conformations of the three molecules are compared, paying particular attention to the orientations of the two methoxycarbonyl moieties which are determined mainly by packing effects.

Comment

(2'S,4'R,5'R)-Dimethyl 2'-halo-1',2',3',4'-tetrahydro-spiro[1,3-dioxolane-2,1'-naphthalene]-4,5-dicarboxylates are the main reaction products obtained from a new, highly diastereoselective halogenation reaction of the enol ether *E*, generated under the reaction conditions from dimethyl 1',2',3',4'-tetrahydro-spiro[1,3-dioxolane-2,1'-naphthalene]-4,5-dicarboxylate (Giordano, Coppi & Rest-