

Acta Cryst. (1995). C51, 1171–1173

2 α ,3 α :7 β ,13 β -Diépoxy-*trans*-himachalane

ANGÈLE CHIARONI ET CLAUDE RICHE

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

AHMED BENHARREF, HAMID EL JAMILI ET
ESSÉDYIA LASSABA

Laboratoire des Substances Naturelles et des Hétérocycles, Faculté des Sciences, BP S15, Université Cadi Ayyad, Semlalia-Marrakech, Maroc

(Reçu le 23 septembre 1994, accepté le 5 décembre 1994)

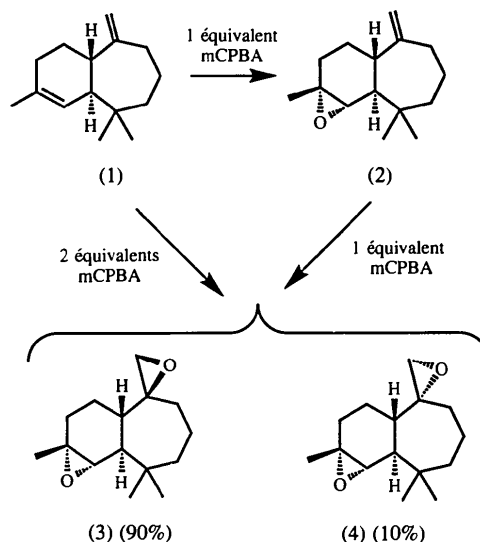
Abstract

The stereochemistry of the major isomer resulting from the epoxidation of α -*trans*-himachalene has been established. Hence, the configurations of the three resulting derivatives have been deduced. The seven-membered ring in the title compound, C₁₅H₂₄O₂, is twist-chair shaped while the six-membered ring adopts a 1,2-diplanar conformation.

Commentaire

La synthèse des *trans*-himachalènes à partir des trois hydrocarbures sesquiterpéniques (les *cis*-himachalènes), constituants principaux de l'huile essentielle du cèdre de l'Atlas (*Cedrus Atlantica*), a été étudiée par plusieurs auteurs (Joseph & Dev, 1968*a,b*; Nambudiry & Rao, 1974; Benharref, Bernardini, Fkih-Tetouani, Jacquier & Viallefont, 1981). La littérature ne rapporte qu'un seul article (Benharref, Bernardini, Fkih-Tetouani, Jacquier & Viallefont, 1981) concernant la réactivité des *trans*-himachalènes, il s'agit de leur isomérisation en milieu acide. Nous avons réalisé l'époxydation de l' α -*trans*-himachalène (1) et obtenu des composés dont la structure a été déterminée par les RMN ¹H, ¹³C et spectrométrie de masse. La détermination de la stéréochimie de ces époxydes nécessite une analyse par la diffraction des rayons X. Comme le montre le schéma, l'action de l'acide *m*-chloroperbenzoïque (mCPBA) sur (1), en quantité stoechiométrique, conduit avec un rendement quantitatif au seul composé 2 α ,3 α -*trans*-époxyhimachal-7,13-ène (2). En présence de deux équivalents de mCPBA, l' α -*trans*-himachalène (1) donne un mélange de deux époxydes (3) (90%) et (4) (10%). Le même résultat est obtenu par l'action d'une quantité stoechiométrique du 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 composé majoritaire (3). Ce travail

nous a permis d'une part, de déduire la stéréochimie des époxydes (2) et (4) et donc celle de tous les dérivés préparés à partir de ces époxydes et d'autre part, de confirmer la différence de comportement entre l' α -*trans*-himachalène et l' α -*cis*-himachalène vis-à-vis de l'acide mCPBA (Chiaroni, Riche, Benharref, Chekroun & Lavergne, 1992).



La structure moléculaire de (3) est représentée sur la Fig. 1. Le cycle à sept chaînons est dans une conformation chaise-croisée telle que la définit par Hendrickson (1961). Le cycle à six chaînons adopte la conformation 1,2-diplanaire du cyclohexène (Bucourt & Hainaut, 1965).

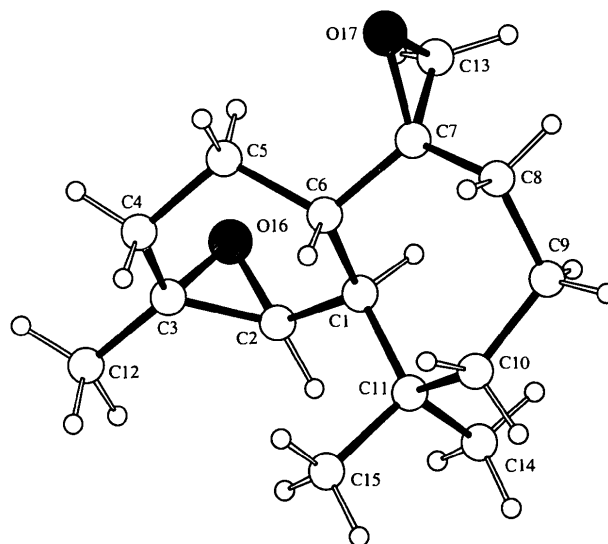


Fig. 1. Vue en perspective de (3).

Partie expérimentale

Données cristallines

C₁₅H₂₄O₂M_r = 236,35

Monoclinique

P2₁

a = 8,017 (2) Å

b = 11,103 (3) Å

c = 8,263 (3) Å

β = 111,53 (4)°

V = 684,2 (3) Å³

Z = 2

D_x = 1,15 Mg m⁻³

Mo Kα radiation

λ = 0,7107 Å

Paramètres de la maille à

l'aide de 25 réflexions

θ = 8,3–12,4°

μ = 0,07 mm⁻¹

T = 293 K

Prisme

0,90 × 0,70 × 0,50 mm

Incolore

Collection des données

Diffractomètre Philips

PW1100

Balayage θ/2θ

none

1348 réflexions mesurées

1268 réflexions

indépendantes

1111 réflexions observées

[I > 3,0σ(I)]

R_{int} = 0,024θ_{max} = 25,00°

h = -9 → 8

k = 0 → 13

l = 0 → 9

3 réflexions de référence

fréquence: 180 min

variation d'intensité: 3%

Affinement

Affinement basé sur les F

R = 0,057

wR = 0,075

S = 1,04

1111 réflexions

153 paramètres

Paramètres des atomes

d'hydrogène en position
théoriquew = 1/[σ²(F) + 0,0012F²](Δ/σ)_{max} = 0,02Δρ_{max} = 0,26 e Å⁻³Δρ_{min} = -0,22 e Å⁻³

Pas de correction

d'extinction

Facteurs de diffusion des

International Tables for

X-ray Crystallography
(Tome IV, Tableau 2,2B)

C2—C3	1,466 (6)	C7—O17	1,444 (6)
C2—O16	1,454 (4)	C8—C9	1,521 (7)
C3—C4	1,490 (6)	C9—C10	1,529 (7)
C3—C12	1,498 (6)	C10—C11	1,539 (5)
C3—O16	1,457 (7)	C11—C14	1,532 (7)
C4—C5	1,513 (6)	C11—C15	1,531 (7)
C5—C6	1,531 (6)	C13—O17	1,435 (8)
C2—C1—C6	114,1 (3)	C6—C7—C13	119,8 (4)
C2—C1—C11	109,3 (2)	C6—C7—O17	116,7 (4)
C6—C1—C11	113,7 (2)	C8—C7—C13	119,5 (4)
C1—C2—C3	123,4 (3)	C8—C7—O17	112,3 (4)
C1—C2—O16	118,4 (3)	C13—C7—O17	59,3 (3)
C3—C2—O16	59,9 (3)	C7—C8—C9	114,7 (4)
C2—C3—C4	118,3 (4)	C8—C9—C10	113,9 (4)
C2—C3—C12	120,4 (4)	C9—C10—C11	117,9 (4)
C2—C3—O16	59,7 (3)	C1—C11—C10	112,5 (3)
C4—C3—C12	116,3 (4)	C1—C11—C14	109,1 (3)
C4—C3—O16	113,3 (4)	C1—C11—C15	110,3 (3)
C12—C3—O16	116,0 (4)	C10—C11—C14	108,3 (4)
C3—C4—C5	111,9 (4)	C10—C11—C15	107,3 (3)
C4—C5—C6	112,1 (4)	C14—C11—C15	109,2 (4)
C1—C6—C5	115,0 (3)	C7—C13—O17	59,9 (3)
C1—C6—C7	108,3 (3)	C2—O16—C3	60,4 (3)
C5—C6—C7	111,9 (3)	C7—O17—C13	60,7 (3)
C6—C7—C8	116,1 (4)		
C1—C2—C3—C4	4,3 (3)	C1—C6—C7—C8	-79,7 (4)
C2—C3—C4—C5	30,2 (4)	C6—C7—C8—C9	56,0 (4)
C3—C4—C5—C6	-57,2 (4)	C7—C8—C9—C10	-65,9 (5)
C4—C5—C6—C1	50,6 (4)	C8—C9—C10—C11	87,8 (5)
C5—C6—C1—C2	-16,3 (3)	C9—C10—C11—C12	-44,0 (4)
C6—C1—C2—C3	-11,3 (3)	C10—C11—C1—C6	-37,1 (3)
C11—C1—C6—C7	91,5 (3)		

Facteur de température des atomes d'H = 1,10 × U_{eq} des atomes de C liés.

Collection des données: Philips PW1100/20 software. Réduction des données: PHIL (Riche, 1981). 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).

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

$$U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	x	y	z	U _{eq}
C1	0,7137 (4)	0,5470	0,2759 (4)	0,042 (3)
C2	0,8522 (4)	0,5238 (4)	0,4545 (4)	0,051 (3)
C3	0,9783 (5)	0,4226 (5)	0,4943 (5)	0,053 (3)
C4	0,9779 (5)	0,3434 (5)	0,3485 (5)	0,064 (4)
C5	0,9237 (5)	0,4113 (5)	0,1782 (5)	0,071 (5)
C6	0,7391 (4)	0,4701 (4)	0,1298 (4)	0,050 (3)
C7	0,6922 (5)	0,5486 (5)	-0,0342 (5)	0,068 (4)
C8	0,4955 (6)	0,5632 (6)	-0,1404 (5)	0,079 (5)
C9	0,3846 (6)	0,6124 (6)	-0,0404 (5)	0,074 (5)
C10	0,3736 (4)	0,5278 (5)	0,1014 (5)	0,065 (4)
C11	0,5216 (4)	0,5368 (5)	0,2833 (4)	0,052 (3)
C12	1,0457 (6)	0,3671 (5)	0,6719 (6)	0,076 (5)
C13	0,8183 (7)	0,6397 (6)	-0,0451 (6)	0,097 (7)
C14	0,4852 (6)	0,6484 (5)	0,3743 (6)	0,081 (6)
C15	0,5083 (5)	0,4240 (5)	0,3845 (6)	0,069 (5)
O16	1,0399 (3)	0,5446 (4)	0,4826 (4)	0,069 (3)
O17	0,7971 (5)	0,5297 (5)	-0,1416 (4)	0,107 (5)

Tableau 2. Paramètres géométriques (Å, °)

C1—C2	1,508 (4)	C6—C7	1,537 (6)
C1—C6	1,552 (4)	C7—C8	1,506 (7)
C1—C11	1,568 (5)	C7—C13	1,456 (8)

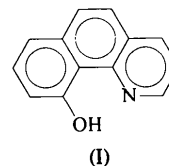
Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des coordonnées des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de l'UICr (Référence: PA1152). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Références

- Benharref, A., Bernardini, A., Fkih-Tetouani, S., Jacquier, R. & Viallefont, P. (1981). *J. Chem. Res. (S)*, **12**, 372–373.
- Bucourt, R. & Hainaut, D. (1965). *Bull. Soc. Chim. Fr.* **5**, 1366–1377.
- Chiaroni, A., Riche, C., Benharref, A., Chekroun, A. & Lavergne, J.-P. (1992). *Acta Cryst.* **C48**, 1720–1722.
- Hendrickson, J. B. (1961). *J. Am. Chem. Soc.* **20**, 4537–4547.
- Johnson, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- Joseph, T. C. & Dev, S. (1968a). *Tetrahedron*, **24**, 3841–3852.
- Joseph, T. C. & Dev, S. (1968b). *Tetrahedron*, **24**, 3853–3859.
- Nambudiry, M. & Rao, G. S. (1974). *Indian J. Chem.* **12**, 889–890.
- Riche, C. (1981). *PHIL. Logiciel pour Traitement des Données Cristallographiques Provenant d'un Diffractomètre Philips PW1100*. Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS, France.
- Riche, C. (1983). *R3M. Représentation et Manipulation de Modèles Moléculaires*. Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS, France.

- Riche, C. (1992). *ACTACIF. Logiciel de Préparation des Fichiers CIF*. Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS, France.
- 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.

values are 1.458 (3) and 1.340 (3) Å, respectively, and for 83 *o*-phenanthroline fragments, the mean values are 1.436 (3) and 1.335 (2) Å. Therefore, we performed an X-ray diffraction study on 10-hydroxybenzo[*h*]quinoline (I) as part of our studies into 2-phenylpyridine deriva-



Acta Cryst. (1995). **C51**, 1173–1175

10-Hydroxybenzo[*h*]quinoline

MACIEJ KUBICKI AND TERESA BOROWIAK

Laboratory of Crystallography, Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Poland

WIESŁAW Z. ANTKOWIAK

Laboratory of Organic Spectrochemistry, Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Poland

(Received 27 July 1994; accepted 28 November 1994)

Abstract

The crystal structure of 10-hydroxybenzo[*h*]quinoline, C₁₃H₉NO, has been determined. The asymmetric part of the unit cell comprises two almost planar molecules. A strong intramolecular O—H...N hydrogen bond closes the six-membered ring. The geometrical features of the molecule suggest that it can be regarded as a 2-phenylpyridine with a fused double bond. In the crystal structure there are alternate layers of the two symmetry-independent molecules.

Comment

The results of the studies on *o*-phenanthroline (Nishigaki, Yoshioka & Nakatsu, 1978) show that from the point of view of geometrical features and MO calculations, it could be regarded as 2,2'-bipyridyl containing a fused C=C double bond. Examination of the Cambridge Structural Database (CSD) (Allen, Kennard & Taylor, 1983) encouraged us to extend this conclusion to a wider class of compounds, e.g. phenanthrene and benzo[*h*]quinoline derivatives, which therefore, can be treated as biphenyl and 2-phenylpyridine derivatives, respectively. For example, there is a significant difference between two crucial bond lengths: the 'central' and the 'peripheral' (analogues of C10a—C10b and C5—C6 in Fig. 1). For 45 phenanthrene fragments in the CSD, the mean

values, which are model compounds for the surprisingly easy deoxygenation of orellanine (Antkowiak & Gessner, 1984; Kubicki, Borowiak, Antkowiak & Antkowiak, 1990). The title compound contains crucial structural features of orellanine (double-deoxidated orellanine): it is planar and has a hydroxy group and an N atom in *ortho* positions with respect to the central C—C bond.

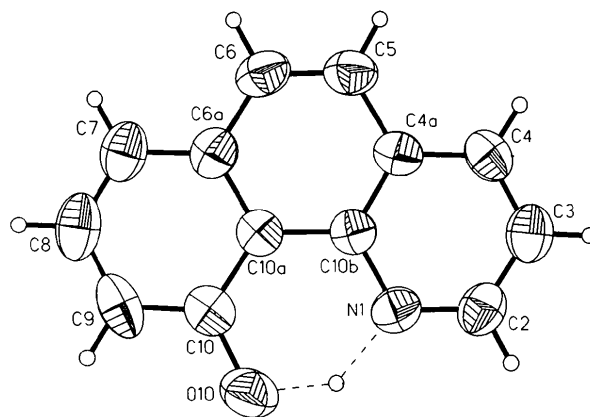


Fig. 1. The displacement-ellipsoid representation of molecule A with the labelling scheme. The ellipsoids are drawn at the 50% probability level, the H atoms are drawn as spheres of arbitrary radii.

There are two symmetry-independent molecules in the asymmetric part of the unit cell. The geometries of both are similar; however, inspection of a normal probability plot suggests that the differences may be statistically significant. Both molecules are almost planar, with a maximum deviation from the least-squares plane of 0.045 (4) Å for molecule A and 0.015 (4) Å for molecule B. The dihedral angles between the terminal ring planes are 2.3 (2) and 1.0 (3)° for A and B, respectively. Similar values of this angle were observed in 7,8-benzoquinoline in complex with TCNQ [2.5 (2)°; Shaan & Shmueli, 1980], in *o*-phenanthroline [2.9 (3) and 3.4 (2)° for the two symmetry-independent molecules; Nishigaki, Yoshioka & Nakatsu, 1978] and in phenanthrene [2.4°; Kay, Okaya & Cox, 1971]. A strong intramolecular O—H...N hydrogen bond closes the almost planar six-