

O90	1.0015 (2)	0.2621 (6)	0.2655 (4)	0.142 (5)
C1	0.8498 (2)	0.6018 (7)	0.4037 (3)	0.0545 (16)
C2	0.9147 (2)	0.6124 (7)	0.4956 (3)	0.0528 (16)
C3	0.9240 (2)	0.7777 (7)	0.5494 (3)	0.0495 (16)
C4	0.9104 (2)	0.9190 (6)	0.4753 (3)	0.0500 (18)
C5	0.8460 (2)	0.9119 (7)	0.3803 (3)	0.0513 (16)
C6	0.8347 (2)	1.0624 (7)	0.3093 (4)	0.0588 (19)
C7	0.8641 (2)	1.0456 (6)	0.2461 (3)	0.0520 (19)
C8	0.8485 (2)	0.8788 (6)	0.1903 (3)	0.0469 (16)
C9	0.8651 (2)	0.7308 (6)	0.2649 (3)	0.0426 (15)
C10	0.8310 (2)	0.7436 (7)	0.3246 (3)	0.0502 (16)
C11	0.8585 (2)	0.5613 (7)	0.2128 (3)	0.0532 (19)
C12	0.8878 (2)	0.5542 (6)	0.1472 (3)	0.0468 (15)
C13	0.8631 (2)	0.6946 (6)	0.0672 (3)	0.0422 (15)
C14	0.8777 (2)	0.8607 (6)	0.1258 (3)	0.0432 (16)
C15	0.8632 (2)	0.9924 (7)	0.0445 (4)	0.0549 (19)
C16	0.8813 (2)	0.9091 (7)	-0.0256 (4)	0.0574 (19)
C17	0.8951 (2)	0.7233 (6)	0.0057 (3)	0.0454 (16)
C18	0.7933 (2)	0.6704 (8)	-0.0079 (3)	0.0572 (18)
C19	0.7603 (2)	0.7289 (10)	0.2488 (4)	0.072 (2)
C20	0.8776 (2)	0.6064 (7)	-0.0861 (3)	0.0516 (16)
C21	0.8893 (3)	0.4244 (8)	-0.0570 (4)	0.068 (3)
C22	0.9113 (2)	0.6604 (9)	-0.1415 (4)	0.064 (2)
C23	0.8775 (3)	0.6007 (10)	-0.2528 (4)	0.076 (3)
C24	0.8227 (3)	0.6994 (9)	-0.3234 (4)	0.070 (3)
C25	0.7295 (3)	0.7184 (10)	-0.4917 (4)	0.104 (4)
C90	1.0219 (2)	0.1597 (7)	0.1897 (4)	0.164 (11)
C91	1.0436 (2)	0.1809 (6)	0.2710 (4)	0.158 (18)
C92	1.0833 (2)	0.1209 (6)	0.2686 (4)	0.242 (15)

Table 2. Contact distances (Å)

O12...O90	2.676 (6)	O12...O3 ⁱⁱ	2.780 (3)
O7...O90 ⁱ	2.689 (8)	O7...O3 ⁱⁱ	2.874 (4)

Symmetry codes: (i) $x, 1 + y, z$; (ii) $2 - x, y, 1 - z$.

The methylene C atom in the ethanol solvent molecule had a site-occupation factor of 0.5 (not refined). No further investigation into this disorder was attempted. Positions of ethanolic H atoms were not calculated. The positions of the remaining H atoms were calculated initially. Torsion angles were refined for the four methyl and three hydroxyl groups. Bond lengths were found to be in normal ranges except for O25—C25 [1.558 (7) Å]. E.s.d.'s on C—C bonds within the steroid ranged from 0.005 to 0.009 Å.

Data collection: *CAD-4 Software* (Enraf–Nonius, 1977). Cell refinement: *CAD-4 Software*. Data reduction: *PROCESS MolEN* (Fair, 1990). Program(s) used to solve structure: Direct methods (*SHELXS86*; Sheldrick, 1985). Program(s) used to refine structure: *SHELXL93* (Sheldrick, 1993). Molecular graphics: *ORTEPII* (Johnson, 1976). Software used to prepare material for publication: *CIF VAX MolEN* (Fair, 1990).

We would like to thank Phillip Fanwick for his assistance with the refinement of this structure. Funding was provided by the Byrn/Zografi Program for the Study of the Effects of Water on Molecular Mobility of Crystalline and Amorphous Solids.

Lists of structure factors, anisotropic displacement parameters, H-atom coordinates and complete geometry have been deposited with the IUCr (Reference: BK1233). Copies may be obtained through The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

References

Enraf–Nonius (1977). *CAD-4 Operations Manual*. Enraf–Nonius, Delft, The Netherlands.

Fair, C. K. (1990). *MolEN. An Interactive Intelligent System for Crystal Structure Analysis*. Enraf–Nonius, Delft, The Netherlands.

Johnson, C. K. (1976). *ORTEPII*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.

Johnson, P. L. & Schaefer, J. P. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3083–3088.

Jones, E. L. & Nassimbeni, L. R. (1990). *Acta Cryst.* **B46**, 399–405.

Miki, K., Masui, A., Kasai, N., Goonewardena, W., Shibakami, M., Takemoto, K. & Miyata, M. (1992). *Acta Cryst.* **C48**, 503–507.

Miyata, M., Goonewardena, W., Shibakami, M., Takemoto, K., Masui, A., Miki, K. & Kasai, N. (1987). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 1140–1141.

Molecular Simulations Incorporated (1994). *QUANTA4.0*. Molecular Simulations Inc., Burlington, USA.

Norton, D. A. & Haner, B. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 477–478.

Sheldrick, G. M. (1985). *SHELXS86. Program for the Solution of Crystal Structures*. University of Göttingen, Germany.

Sheldrick, G. M. (1993). *SHELXL93. Program for the Refinement of Crystal Structures*. University of Göttingen, Germany.

Wahle, M. C. & Byrn, S. R. (1996). *Acta Cryst.* **C52**, 2495–2499.

Wahle, M. C., Stowell, J. G. & Byrn, S. R. (1995). *Acta Cryst.* **C52**, 325–328.

Acta Cryst. (1996). **C52**, 2502–2504

2 α ,3 α :7 β ,8 β -Diépoxy-trans-himachalane

ANGÈLE CHIARONI,^a CLAUDE RICHE,^a AHMED BENHARREF,^b HAMID EL JAMILI^b ET ESSÉDYIA LASSABA^b

^aInstitut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, 91198 Gif-sur-Yvette CEDEX, France, et ^bLaboratoire des Substances Naturelles et des Hétérocycles, Faculté des Sciences, BP 515, Université Cadi Ayyad, Semlalia-Marrakech, Maroc. E-mail: clauder.riche@icsn.cnrs-gif.fr

(Reçu le 15 mars 1996, accepté le 2 mai 1996)

Abstract

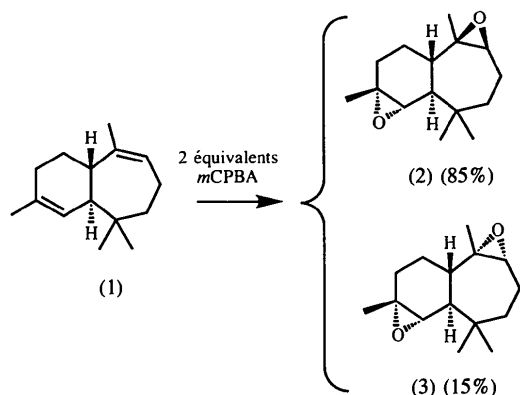
The stereochemistry of the major isomer, C₁₅H₂₄O₂, resulting from the epoxidation of γ -trans-himachalene has been established and hence the configurations of the resulting derivatives have been deduced. The seven-membered ring is chair shaped while the six-membered ring adopts a 1,2-diplanar conformation.

Commentaire

La synthèse des γ -trans-himachalènes et de ses isomères, l' α -, l' α' -, l' α'' - et le γ' -trans-himachalènes, a été publiée (Benharref, Bernardini, Fkih-Tetouani, Jacquier & Viallefont, 1981). L'obtention de ces hydrocarbures sesquiterpéniques à partir de leurs isomères (les *cis*-himachalènes), constituants principaux de l'huile essentielle du cèdre de l'Atlas (*Cedrus Atlantica*), a été étudiée par plusieurs auteurs (Joseph & Dev, 1968a,b; Nambudiry, Rao & Krishna, 1974; Benharref, Bernardini, Fkih-Tetouani, Jacquier & Viallefont, 1981).

Nous avons réalisé l'époxydation du γ -trans-himachalène (1) et obtenu des composés dont la

structure a été déterminée par la RMN ^1H , ^{13}C et la spectrométrie de masse. La détermination de la stéréochimie de ces époxydes a nécessité une analyse par la diffraction des rayons X. Comme le montre le schéma, l'action de deux équivalents d'acide *m*-chloroperbenzoïque (*m*CPBA) sur (1) conduit avec un rendement quantitatif au mélange de deux époxydes (2) (85%) et (3) (15%). Il est à noter qu'en présence d'un équivalent de peracide, le même résultat est obtenu mais avec un faible rendement.



Pour attribuer la stéréochimie des ponts oxiraniques en position 2,3 et 7,8 dans les composés (2) et (3), nous avons déterminé la structure cristalline du composé majoritaire (2). Ce travail nous a permis d'une part, de déduire la stéréochimie de l'époxyde (3) et celle de tous les dérivés préparés à partir de ces époxydes, d'autre part, de confirmer que le γ -*trans*-himachalène (1) réagit avec l'acide *m*CPBA stéréospécifiquement par sa face α sur la double liaison C2=C3 et stéréosélectivement par sa face β sur la double liaison C7=C8 comme son isomère l' α -*trans*-

himachalène (Chiaroni, Riche, Benharref, El Jamili & Lassaba, 1995). L' α -*cis*-himachalène (Chiaroni, Riche, Benharref, Chekroun & Lavergne, 1992) réagit majoritairement sur la double liaison C7=C8 par la face α . La structure moléculaire de (2) est représentée sur la Fig. 1. Le cycle à sept chaînons est dans une conformation chaise. Le cycle à six chaînons adopte la conformation 1,2-diplanaire du cyclohexène (Bucourt & Hainaut, 1965), dans laquelle l'atome C5 est situé à 0,664 (5) Å du plan moyen des cinq autres atomes.

Partie expérimentale

Les cristaux ont été obtenus de *Cedrus Atlantica* et par synthèse chimique.

Données cristallines

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$
 $M_r = 236,35$
 Monoclinique
 $P2_1$
 $a = 7,948$ (5) Å
 $b = 10,902$ (2) Å
 $c = 8,220$ (5) Å
 $\beta = 106,43$ (3)°
 $V = 683,2$ (6) Å³
 $Z = 2$
 $D_x = 1,15$ Mg m⁻³

Cu K α radiation
 $\lambda = 1,5418$ Å
 Paramètres de la maille à l'aide de 25 réflexions
 $\theta = 11,8$ – $25,3$ °
 $\mu = 0,54$ mm⁻¹
 $T = 293$ K
 Prisme
 $0,20 \times 0,20 \times 0,02$ mm
 Incolore

Collection des données

Diffractomètre Nonius CAD-4
 Balayage $\theta/2\theta$
 Pas de correction d'absorption
 2476 réflexions mesurées
 2307 réflexions indépendantes
 1974 réflexions observées [$I > 3,0\sigma(I)$]

$R_{\text{int}} = 0,042$
 $\theta_{\text{max}} = 65,93$ °
 $h = -9 \rightarrow 9$
 $k = -12 \rightarrow 12$
 $l = 0 \rightarrow 9$
 3 réflexions de référence
 fréquence: 60 min
 variation d'intensité: 20%

Affinement

Affinement à partir des F
 $R = 0,058$
 $wR = 0,065$
 $S = 0,60$
 1974 réflexions
 225 paramètres
 Atomes d'hydrogène en position théorique
 $w = 1/[\sigma^2(F) + 0,0002F^2]$
 $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,54$

$\Delta\rho_{\text{max}} = 0,38$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0,43$ e Å⁻³
 Pas de correction d'extinction
 Facteurs de diffusion des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974, Tome IV) Table 2,2B

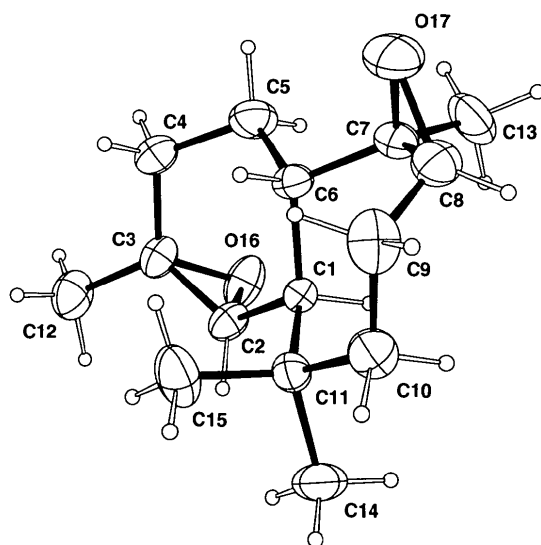


Fig. 1. Vue en perspective de (2). Les ellipsoïdes des déplacements thermiques sont tracés au niveau de 30%.

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

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

	x	y	z	U_{eq}
C1	0,3042 (4)	0,4662	0,2339 (4)	0,044 (3)
C2	0,1865 (4)	0,4274 (4)	0,0637 (4)	0,053 (3)
C3	0,0699 (4)	0,3214 (4)	0,0311 (4)	0,052 (3)
C4	0,0559 (6)	0,2479 (5)	0,1796 (5)	0,068 (4)
C5	0,0971 (5)	0,3238 (5)	0,3399 (5)	0,072 (4)

C6	0,2770 (4)	0,3836 (4)	0,3788 (4)	0,050 (3)
C7	0,3187 (4)	0,4552 (5)	0,5441 (4)	0,060 (4)
C8	0,5010 (5)	0,4773 (5)	0,6338 (4)	0,069 (4)
C9	0,6445 (5)	0,4430 (6)	0,5565 (6)	0,075 (5)
C10	0,6269 (5)	0,5187 (5)	0,3975 (5)	0,067 (4)
C11	0,4966 (4)	0,4766 (4)	0,2277 (4)	0,055 (3)
C12	0,0211 (7)	0,2578 (5)	-0,1393 (6)	0,075 (5)
C13	0,1803 (7)	0,5408 (6)	0,5713 (6)	0,091 (6)
C14	0,5071 (8)	0,5787 (6)	0,0998 (6)	0,090 (6)
C15	0,5577 (6)	0,3561 (5)	0,1694 (7)	0,089 (6)
O16	0,0005 (3)	0,4444 (3)	0,0287 (4)	0,072 (3)
O17	0,4063 (4)	0,3833 (4)	0,6932 (3)	0,098 (4)

Tableau 2. Paramètres géométriques (Å, °)

C1—C2	1,507 (4)	C6—C7	1,520 (5)
C1—C6	1,556 (4)	C7—C8	1,447 (5)
C1—C11	1,548 (4)	C7—C13	1,507 (7)
C2—C3	1,458 (6)	C7—O17	1,455 (5)
C2—O16	1,436 (4)	C8—C9	1,501 (6)
C3—C4	1,490 (6)	C8—O17	1,436 (6)
C3—C12	1,512 (6)	C9—C10	1,518 (7)
C3—O16	1,448 (6)	C10—C11	1,554 (5)
C4—C5	1,512 (6)	C11—C14	1,550 (7)
C5—C6	1,521 (6)	C11—C15	1,524 (7)
C2—C1—C6	111,3 (2)	C6—C7—C13	117,8 (4)
C2—C1—C11	110,4 (2)	C6—C7—O17	114,1 (3)
C6—C1—C11	114,8 (2)	C8—C7—C13	119,2 (4)
C1—C2—C3	126,1 (3)	C8—C7—O17	59,3 (3)
C1—C2—O16	118,9 (3)	C13—C7—O17	113,8 (4)
C3—C2—O16	60,0 (2)	C7—C8—C9	120,9 (4)
C2—C3—C4	117,8 (3)	C7—C8—O17	60,6 (3)
C2—C3—C12	121,1 (4)	C9—C8—O17	120,0 (4)
C2—C3—O16	59,2 (2)	C8—C9—C10	109,5 (4)
C4—C3—C12	117,0 (4)	C9—C10—C11	119,2 (4)
C4—C3—O16	113,1 (3)	C1—C11—C10	113,9 (3)
C12—C3—O16	114,5 (3)	C1—C11—C14	108,6 (3)
C3—C4—C5	111,8 (4)	C1—C11—C15	110,7 (3)
C4—C5—C6	112,1 (4)	C10—C11—C14	104,3 (4)
C1—C6—C5	114,4 (3)	C10—C11—C15	110,3 (4)
C1—C6—C7	110,2 (3)	C14—C11—C15	108,8 (4)
C5—C6—C7	111,2 (3)	C2—O16—C3	60,7 (2)
C6—C7—C8	118,3 (3)	C7—O17—C8	60,1 (3)
C1—C2—C3—C4	4,0 (3)	C1—C6—C7—C8	-75,6 (4)
C2—C3—C4—C5	26,1 (4)	C6—C7—C8—C9	6,8 (4)
C3—C4—C5—C6	-55,9 (4)	C7—C8—C9—C10	64,0 (4)
C4—C5—C6—C1	56,7 (4)	C8—C9—C10—C11	-82,9 (4)
C5—C6—C1—C2	-25,5 (3)	C9—C10—C11—C1	58,7 (4)
C6—C1—C2—C3	-4,4 (3)	C10—C11—C1—C6	-54,2 (3)
C11—C1—C6—C7	81,9 (3)		

Les facteurs de température des atomes d'hydrogène sont 1,10 fois celui de l'atome porteur.

Collections des données: *CAD-4 Software* (Enraf-Nonius, 1987). Réduction des données: *NONIUS* (Riche, 1989). Programme pour la solution de la structure: *SHELXS86* (Sheldrick, 1985). Programme pour l'affinement de la structure: *SHELX76* (Sheldrick, 1976). Les dessins ont été obtenus à l'aide de *R3M* (Riche, 1983) et *ORTEP* (Johnson, 1965). Programme pour la préparation du manuscrit: *ACTACIF* (Riche, 1992).

Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des coordonnées des atomes d'hydrogène, des distances et angles des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de l'UICr (Référence: PA1232). 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.* **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.
- Chiaroni, A., Riche, C., Benharref, A., El Jamili, H. & Lassaba, E. (1995). *Acta Cryst.* **C51**, 1171–1173.
- Enraf-Nonius (1987). *CAD-4 Manual*. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.
- Johnson, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- 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. & Krishna, C. (1974). *Ind. J. Chem.* **12**, 889–890.
- Riche, C. (1983). *R3M. Représentation et Manipulation de Modèles Moléculaires*. Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS, Gif-sur-Yvette, France.
- Riche, C. (1989). *NONIUS. Program for Data Reduction*. Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS, Gif-sur-Yvette, France.
- Riche, C. (1992). *ACTACIF. Logiciel de Préparation des Fichiers CIF*. Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS, Gif-sur-Yvette, France.
- Sheldrick, G. M. (1976). *SHELX76. Program for Crystal Structure Determination*. Université de Cambridge, Angleterre.
- Sheldrick, G. M. (1985). *SHELXS86. Program for the Solution of Crystal Structures*. Université de Göttingen, Allemagne.
- Acta Cryst.* (1996). **C52**, 2504–2507

2 α ,3 α :6 α ,7 α -Diépoxyhimachalane

ANGÈLE CHIARONI,^a CLAUDE RICHE,^a AHMED BENHARREF,^b ESSÈDYIA LASSABA^b ET ABDESSELAM BAOUID^b

^aInstitut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, 91198 Gif-sur-Yvette CEDEX, France, et ^bLaboratoire des Substances Naturelles et des Hétérocycles, Faculté des Sciences, BP S15, Université Cadi Ayyad, Semlalia-Marrakech, Maroc. E-mail: clauder.riche@icsn.cnrs-gif.fr

(Reçu le 26 mars 1996, accepté le 2 mai 1996)

Abstract

The stereochemistry of the minor isomer, 3,4:9,9a-diepoxy-3,5,5,9-tetramethyldecahydro-1H-benzocycloheptene, C₁₅H₂₄O₂, resulting from the epoxidation of β -himachalene has been established. The atoms C10 and the *gem*-dimethyl groups C14 and C15 adopt two positions leading to two conformations for the seven-membered ring, boat-shaped (occupation factor 70%) and chair-shaped (30%). Modelling of these conformations agrees with the statistical distribution in the crystal.

Commentaire

L'huile essentielle du cèdre de l'Atlas (*Cedrus Atlantica*) est constituée en majeure partie par un hydrocarbure sesquiterpénique bicyclique, le β -himachalène