

Acta Cryst. (1998). **C54**, 1964–1965

**(3*R*,12*R*)-4,7,7,12-Tétraméthyl-2-oxatricyclo[6,4,0,0^{4,9}]dodécane-3,12-diol.
Produit de Réarrangement d'un Diépoxyde
d' α -*cis*-Himachalène**

ANGELE CHIARONI,^a CLAUDE RICHE,^a ESSEDIYA LASSABA^b
ET AHMED BENHARREF^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, Semailia-Marrakech, Maroc. E-mail: angele.chiaroni@icsn.cnrs-gif.fr

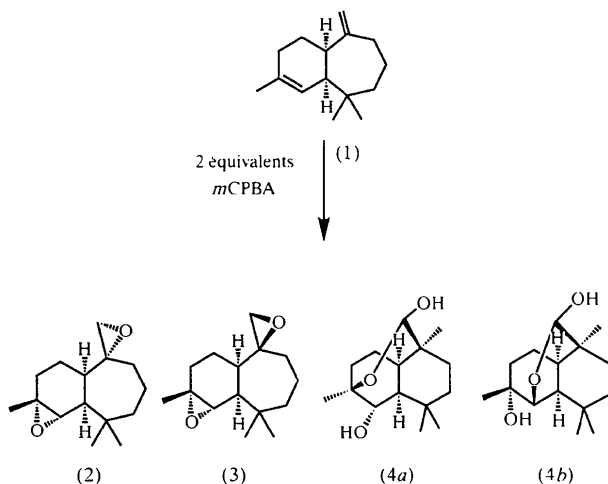
(Reçu le 6 mai 1998, accepté le 9 juillet 1998)

Abstract

The title compound, C₁₅H₂₆O₃, is a minor product obtained during the epoxydation of α -*cis*-himachalene by metachloroperbenzoic acid. The X-ray structure shows a complete rearrangement of the himachalene skeleton.

Commentaire

Nous avons publié précédemment la structure cristalline du 2 α ,3 α ,7 α ,13 α -diépoxyhimachalane, (2), (Chiaroni *et al.*, 1992), produit obtenu par action de deux équivalents d'acide *méta*-chloroperbenzoïque sur l' α -*cis*-himachalène, (1), composant de l'huile essentielle du Cèdre de l'Atlas (*Cedrus atlantica*) (Joseph & Dev, 1968; Plattier & Teisseire, 1974). Cette réaction d'oxydation conduit à deux diépoxydes (2) (84%) et (3) (14%) et à un produit très minoritaire (4) (2%).



Les analyses spectroscopiques (RMN à haute résolution, mono et bidimensionnelle) n'ayant pas permis d'attribuer à ce composé l'une des deux structures (4*a*) ou (4*b*), l'analyse de la structure cristalline par rayons X a été entreprise. Cette étude a finalement conclu en faveur de la structure (4*b*) et a précisé la stéréochimie de la molécule. On en déduit que ce produit pourrait provenir du réarrangement d'un des deux diépoxydes (2) ou (3) par ouverture de l'oxiranne en C7, C13 sous l'influence du peracide et ensuite, traitement du milieu réactionnel par le bicarbonate de sodium.

La molécule est représentée en perspective sur la Fig. 1, avec la configuration absolue déduite du produit initial: jonction α -*cis* des cycles en C1, C6. Le pont oxygéné reliant les atomes C2 et C7 apparaît sur la face β de la molécule. L'étude des angles de torsion montre que les trois cycles sont chacun dans une conformation chaise légèrement aplatie, respectivement en C4, C10 et C13.

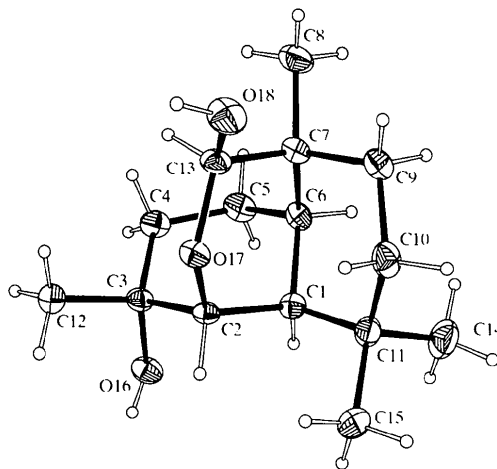


Fig. 1. Vue en perspective de (4*b*). Les ellipsoïdes des déplacements sont tracés au niveau de probabilité de 30%.

Dans le cristal, les molécules forment des chaînes parallèles à l'axe *a*, par l'intermédiaire de liaisons hydrogène établies à partir des groupements hydroxyles OH16 et OH18, selon le schéma: O16···HO18(1 + *x*, *y*, *z*) avec les caractéristiques suivantes: distances O18···O16 = 2,803 (3), O16···HO18 = 2,03 Å, angle O—H···O = 155,7 (5)°. Les chaînes ainsi constituées s'assemblent au moyen d'un second type de liaisons hydrogène créées à partir de l'hydroxyle OH16 vers l'atome d'oxygène O17 de la molécule ($\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{2} - y$, 1 - *z*), avec les caractéristiques: distances O16···O17 = 2,897 (3), HO16···O17 = 2,08 Å, angle O—H···O = 177,2 (4)°, renforçant ainsi la cohésion du cristal.

Partie expérimentale

Produit naturel extrait de *Cedrus atlantica* et traitement chimique.

Données cristallines

C₁₅H₂₆O₃
M_r = 254,36
 Orthorhombique
 P2₁2₁2₁
a = 7,449 (3) Å
b = 10,724 (4) Å
c = 17,733 (10) Å
V = 1416,6 (11) Å³
Z = 4
D_r = 1,193 Mg m⁻³
D_m non mesurée

Mo *Kα* radiation
 λ = 0,71090 Å
 Paramètres de la maille à
 l'aide de 25 réflexions
 θ = 7,1–11,2°
 μ = 0,081 mm⁻¹
T = 293 (2) K
 Prisme
 0,60 × 0,30 × 0,30 mm
 Incolore

Collection des données

Diffraction Philips
 PW1100
 Balayage $\theta/2\theta$
 Pas de correction
 d'absorption
 1621 réflexions mesurées
 1621 réflexions
 indépendantes

1434 réflexions avec
 $I \geq 2\sigma(I)$
 θ_{\max} = 25,99°
 $h = 0 \rightarrow 9$
 $k = 0 \rightarrow 13$
 $l = 0 \rightarrow 21$
 3 réflexions de référence
 fréquence: 120 min
 variation d'intensité: néant

Affinement

Affinement à partir des *F*²
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,040$
 $wR(F^2) = 0,133$
S = 1,090
 1619 réflexions
 169 paramètres
 Les atomes d'H: voir ci-
 dessous
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0748P)^2 + 0,2158P]$
 où $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$(\Delta/\sigma)_{\max} = -0,002$
 $\Delta\rho_{\max} = 0,269 \text{ e \AA}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\min} = -0,178 \text{ e \AA}^{-3}$
 Pas de correction
 d'extinction
 Facteurs de diffusion des
International Tables for
X-ray Crystallography
 (Tome IV)

Tableau 1. Paramètres géométriques (°)

C6—C1—C2—C3	62,5 (2)	C7—C9—C10—C11	50,1 (2)
C1—C2—C3—C4	-49,1 (2)	C9—C10—C11—C1	-42,7 (2)
C2—C3—C4—C5	37,1 (2)	C10—C11—C1—C6	50,1 (2)
C3—C4—C5—C6	-42,1 (2)	C6—C1—C2—O17	-64,5 (2)
C4—C5—C6—C1	56,8 (2)	C1—C2—O17—C13	54,2 (2)
C5—C6—C1—C2	-65,0 (2)	C2—O17—C13—C7	-42,2 (2)
C11—C1—C6—C7	-63,0 (2)	O17—C13—C7—C6	42,3 (2)
C1—C6—C7—C9	65,6 (2)	C13—C7—C6—C1	-54,9 (2)
C6—C7—C9—C10	-60,3 (2)	C7—C6—C1—C2	64,8 (2)

Les atomes d'H tous localisés sur séries-différence ont été recalculés en position théorique selon le modèle défini par *SHELXL93* et affectés d'un facteur de température isotrope équivalent à celui de l'atome porteur × 1,2, ou × 1,4 pour les H des groupes méthyles et hydroxyles.

Collection des données: *PW1100/20 Software* (Philips, 1978). Affinement des paramètres de la maille: *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: *SHELXL93* (Sheldrick, 1993). Graphisme moléculaire: *R3M* (Riche, 1983). *ORTEP* (Johnson, 1965). Logiciel utilisé pour préparer le matériel pour publication: *SHELXL93*.

Des documents complémentaires concernant cette structure peuvent être obtenus à partir des archives électroniques de l'UICr (Référence: GS1013). Les processus d'accès à ces archives sont donnés au dos de la couverture.

Références

- Chiaroni, A., Riche, C., Benharref, A., Chekroun, A. & Laverigne, J.-P. (1992). *Acta Cryst.* **C48**, 1720–1722.
 Johnson, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
 Joseph, T. C. & Dev, S. (1968). *Tetrahedron*, **24**, 3809–3827.
 Philips (1978). *PW1100/20 Software*. Philips, Eindhoven, Les Pays-Bas.
 Plattier, M. & Teisseire, P. (1974). *Recherches*, **19**, 131–139.
 Riche, C. (1981). *PHIL. Logiciel pour la Réduction des Données du 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.
 Sheldrick, G. M. (1985). *SHELXS86. Program for the Solution of Crystal Structures*. Université de Göttingen, Allemagne.
 Sheldrick, G. M. (1993). *SHELXL93. Program for the Refinement of Crystal Structures*. Université de Göttingen, Allemagne.

Acta Cryst. (1998). **C54**, 1965–1968

Structure–Activity Relationships in 16- and 17-Substituted 5-Androstenes: 3β-Acetoxy-17β-picolyl-5-androsten-16-one

DUŠAN LAZAR,^a SLOBODANKA STANKOVIĆ,^a MARIJA SAKAČ,^a KATARINA PENOV-GAŠIĆ,^a RADMILA KOVAČEVIĆ,^a LJUBICA MEDIĆ-MIJAČEVIĆ^b AND TULLIO PILATI^c

^aFaculty of Sciences, University of Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 4, 21000 Novi Sad, Yugoslavia, ^bICN-Galenika, Institute, 29. Novembar 111, 11000 Beograd, Yugoslavia, and ^cCSRSRC, Dip. Chimica Fisica et Elettrochimica, Via Golgi 19, 20133 Milano, Italy. E-mail: dlazar@unsim.ns.ac.yu

(Received 10 February 1998; accepted 9 July 1998)

Abstract

The title compound, 3β-acetoxy-17β-picolyl-5-androsten-16-one, C₂₇H₃₅NO₃, was synthesized from a mixture of *Z* and *E* isomers of 3β-acetoxy-17-picolinylidene-5-androsten-16-one. The significant difference in these three compounds in the crystalline state lies in the conformation of the five-membered *D* ring, as well as in the orientation of the bulky substituent at C17. After molecular-mechanics calculations on the individual molecules, the conformational differences of the *D* ring disappeared, but the differences in the orientation of the