

**(1*S*,2*S*,3*R*,6*S*,7*R*)-3,6-Epoxyhimachalane-2,7-diol**

**H. El Jamili,<sup>a</sup> A. Auhmani,<sup>a</sup> M. Dakir,<sup>a</sup> A. Benharref,<sup>a</sup> E. Kossareva<sup>b</sup> et M. Pierrot<sup>b\*</sup>**

<sup>a</sup>Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles et des Hétérocycliques, Associé au CNCRST, Faculté des Sciences Semlalia, Université Cadi Ayyad, Marrakech, Maroc, and <sup>b</sup>LBS-UMR 6517, Centre Scientifique Saint-Jérôme, 13397 Marseille CEDEX 20, France

Correspondence e-mail: marcel.pierrot@lbs.u-3mrs.fr

**Key indicators**

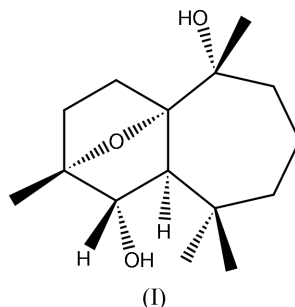
Single-crystal X-ray study  
*T* = 298 K  
 Mean  $\sigma(\text{C}-\text{C})$  = 0.005 Å  
*R* factor = 0.037  
*wR* factor = 0.090  
 Data-to-parameter ratio = 8.2

For details of how these key indicators were automatically derived from the article, see <http://journals.iucr.org/e>.

The stereochemistry of the title compound,  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_3$ , has been established. The compound crystallizes with three molecules in the asymmetric unit and significant variations in the bond distances and angles are reported. Intermolecular hydrogen bonds are observed between the hydroxyl groups.

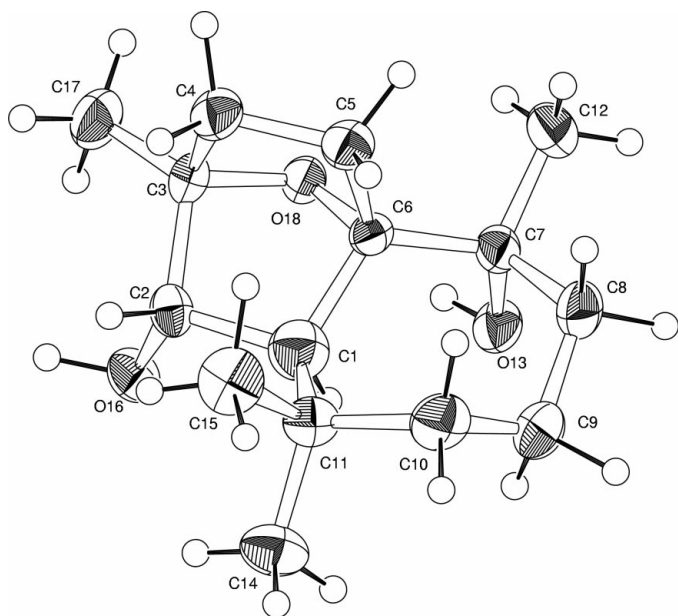
**Commentaire**

Ce travail fait suite à celui publié dans ce même volume (El Jamili *et al.*, 2001) et concerne l'étude structurale des produits obtenus par oxydation du  $\beta$ -himachalène avec le permanganate de potassium. Ainsi, l'action d'un excès de permanganate de potassium  $\text{KMnO}_4$ , finement broyé, sur le  $\beta$ -himachalène dans un mélange d'acétone–eau (9/1) à une température de 263 K conduit régiosélectivement avec un rendement de 30% au composé étudié. Malgré des études RMN à haute résolution mono- et bidimensionnelle, nous n'avons pas pu déduire sa structure. Toutefois, une étude aux rayons X d'un monocristal de ce composé nous a permis, sur la base de la connaissance de la structure absolue du fragment himachalène (Joseph & Dev, 1968; Chiaroni *et al.*, 1991), de lui attribuer la structure (1*S*,2*S*,3*R*,6*S*,7*R*)-3,6-époxyhimachalane-2,7-diol, (I) (Fig. 1). Sa formation provient certainement du réarrangement de l'himachal-2,3,6,7-tétraol.

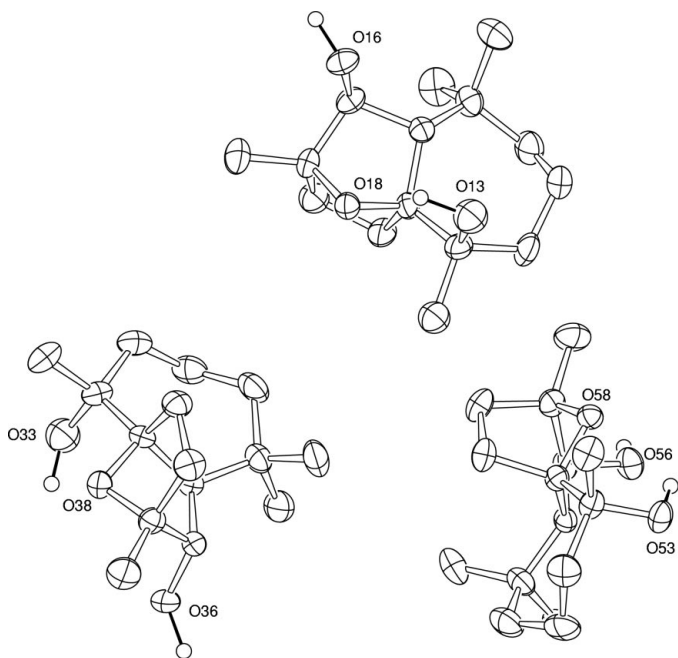


La maille hexagonale contient trois molécules indépendantes qui sont parfaitement superposables, aux erreurs expérimentales près (Fig. 2). Cependant, les distances et angles de liaison entre atomes de carbone montrent des variations importantes et significatives par rapport aux erreurs expérimentales (Table 1). Ainsi, la distance C–C varie entre 1,506 (4) et 1,566 (3) Å, et l'angle C–C–C varie entre 100,8 (2) et 121,5 (2)°. Il est intéressant de remarquer que les distances les plus courtes se retrouvent sur les trois molécules. Ainsi, la distance C3–C17 (ou C23–C37, ou C43–C57) est égale à 1,506 (4) Å dans les trois molécules indépendantes. De même, les deux distances C–C les plus longues C1–C6 et

Reçu le 4 mai 2001  
 Accepté le 6 septembre 2001  
 Internet 20 septembre 2001



**Figure 1**  
Dessin ORTEP (Johnson, 1976) du composé (I). Les ellipsoïdes de vibration des atomes ont une probabilité de 50%.



**Figure 2**  
Les trois molécules de l'unité asymétrique. Seuls les atomes d'oxygène ont été numérotés.

C1—C11 varient entre 1,558 (3) et 1,561 (3) Å et 1,559 (3) et 1,566 (3) Å, respectivement, sur les trois molécules. On notera que ces deux distances les plus longues correspondent à l'angle C—C—C le plus ouvert: de 120,8 (2) à 121,5 (2)°. Le fragment C1—C7—C8—C10—C11, ou son équivalent dans les deux autres molécules, est plan et les atomes C6 et C9 sont situés de part et d'autre de ce plan: entre -0,742 (3) et -

0,749 (3) Å pour C6 et 0,796 (4) et 0,809 (3) Å pour C9. Le pont oxo C3—O18—C6 divise le cycle à six chaînons en deux fragments plans: C6—C1—C2—C3 et C3—C4—C5—C6. Les angles dièdres entre ces trois plans sont remarquablement constants dans les trois molécules: (i) angle C3—O18—C6 et C3—C4—C5—C6: 124,1 (3)° [124,0 (3), 123,9 (3)°]; (ii) angle C3—O18—C6 et C6—C1—C2—C3: 57,7 (3)° [57,6 (2), 57,2 (3)°]; (iii) angle C3—C4—C5—C6 et C6—C1—C2—C3: 66,5 (2)° [66,5 (2), 66,8 (3)°]. Par ailleurs, l'atome O18 (ou O38, ou O58) est en interaction avec les deux fonctions OH: l'atome O18 est à 2,931 (3) Å de O16 [2,932 (3) et 2,931 (3) Å pour les deux autres molécules] et à 2,800 (3) Å de O13 [2,775 (3) et 2,798 (3) Å pour les deux autres molécules] mais l'angle O13—H13···O18 n'est pas favorable à une liaison hydrogène: 111,1 (4)° [114,7 (3) et 124,7 (3)°]. Par contre, chaque molécule de ce composé établit deux liaisons hydrogène intermoléculaires: O13—H13···O16 et O16—H16···O16 (et leurs correspondants dans les deux autres molécules) dont les distances et les angles sont indiqués dans le Tableau 2.

## Partie expérimentale

Dans un réacteur contenant 2 g (9,8 mmol) du  $\beta$ -himachalène solubilisé dans une solution de 30 ml d'un mélange acétone-eau (9/1) et maintenu sous agitation à une température de 263 K, on ajoute progressivement trois équivalents (29,4 mmol) de permanganate de potassium finement broyé. Après 16 h, la solution est filtrée sur célite puis extraite avec de l'éther. Après avoir évaporé une bonne partie de l'acétone, les phases étherées sont lavées avec une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium à 15% puis à l'eau, séchées sur sulfate de magnésium et concentrées sous pression réduite. Le résidu obtenu est chromatographié sur colonne de gel de silice avec comme éluant un mélange hexane/acétate d'éthyle (95/5). Rendement 30%; point de fusion 362 K. Les cristaux ont été obtenus par évaporation, à température ambiante, de solutions saturées dans l'hexane.

### Données cristallines

$C_{15}H_{26}O_3$	Mo $K\alpha$ radiation
$M_r = 254,37$	Paramètres de la maille à l'aide
Trigonal, $P3_2$	de 9812 réflexions
$a = 21,266$ (9) Å	$\theta = 2,9$ –26,3°
$c = 7,873$ (5) Å	$\mu = 0,08$ mm <sup>-1</sup>
$V = 3083,5$ (3) Å <sup>3</sup>	$T = 298$ K
$Z = 9$	Prisme, incolore
$D_x = 1,233$ Mg m <sup>-3</sup>	0,45 × 0,25 × 0,20 mm

### Collection des données

Diffractomètre KappaCCD	$R_{int} = 0,052$
Balayage $\varphi$ scan	$\theta_{max} = 26,3^\circ$
9812 réflexions mesurées	$h = 0 \rightarrow 26$
3985 réflexions indépendantes	$k = -26 \rightarrow 0$
3740 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$	$l = -9 \rightarrow 9$

### Affinement

Affinement à partir des $F^2$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0342P)^2$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,037$	$+ 1,0542P]$
$wR(F^2) = 0,090$	where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1,09$	$(\Delta/\sigma)_{max} = 0,001$
3985 réflexions	$\Delta\rho_{max} = 0,19$ e Å <sup>-3</sup>
485 paramètres	$\Delta\rho_{min} = -0,23$ e Å <sup>-3</sup>
H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement	

**Tableau 1**

Paramètres géométriques (Å, °).

C1—C6	1,560 (3)	C23—C37	1,506 (4)
C1—C11	1,566 (3)	C41—C46	1,558 (3)
C3—C17	1,506 (4)	C41—C51	1,560 (3)
C21—C31	1,559 (3)	C43—C57	1,506 (4)
C21—C26	1,561 (3)		
C6—C1—C11	120,8 (2)	C46—C41—C51	121,5 (2)
C31—C21—C26	121,5 (2)		

**Tableau 2**

Hydrogen-bonding geometry (Å, °).

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
O13—H13 $\cdots$ O16 <sup>i</sup>	0,931 (2)	2,325 (2)	3,122 (3)	143,4 (1)
O16—H16 $\cdots$ O16 <sup>ii</sup>	0,959 (2)	2,102 (2)	3,032 (3)	163,4 (1)
O33—H33 $\cdots$ O36 <sup>iii</sup>	0,920 (1)	2,370 (2)	3,134 (4)	140,4 (1)
O36—H36 $\cdots$ O36 <sup>iv</sup>	0,988 (1)	2,027 (2)	3,008 (3)	171,2 (1)
O53—H53 $\cdots$ O56 <sup>v</sup>	0,876 (1)	2,393 (2)	3,106 (3)	138,6 (1)
O56—H56 $\cdots$ O56 <sup>vi</sup>	0,958 (1)	2,062 (2)	3,018 (3)	175,2 (1)

Codes de symétrie: (i)  $-1-x+y, -x, \frac{1}{2}+z+$ ; (ii)  $-y, 1+x-y, z+-\frac{1}{2}$ ; (iii)  $1-y, 1+x-y, z+-\frac{1}{2}$ ; (iv)  $-x+y, 1-x, \frac{1}{2}+z+$ ; (v)  $-1-x+y, 1-x, \frac{1}{2}+z+$ ; (vi)  $1-y, 2+x-y, z+-\frac{1}{2}$ .

L'absence d'atomes présentant une diffusion anormale significative ne permet pas de déterminer la configuration absolue de ces molé-

cules. Les réflexions ont donc été moyennées en appliquant la loi de Friedel avant affinement.

Collection des données: *KappaCCD Reference Manual* (Nonius, 1998); réduction des données: *DENZO* and *SCALEPACK* (Otwinowski & Minor, 1997); programme(s) pour la solution de la structure: *SIR92* (Altomare *et al.*, 1994); programme(s) pour l'affinement de la structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); graphisme moléculaire: *ORTEPII* (Johnson, 1976); logiciel utilisé pour préparer le matériel pour publication: *maXus* (Mackay *et al.*, 1999).

## Références

- Altomare, A., Cascarano, G., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Burla, M. C., Polidori, G. & Camalli, M. (1994). *J. Appl. Cryst.* **27**, 435.
- Chiaroni, A., Pais, M., Riche, C., Benharref, A., Checkroun, A. & Lavergne, J.-P. (1991). *Acta Cryst.* **C47**, 1945–1948.
- El Jamili, H., Auhmani, A., Dakir, M., Benharref, A., Kossareva, E. & Pierrot, M. (2001). *Acta Cryst.* **E57**, o904–o905.
- Johnson, C. K. (1976). *ORTEPII*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- Joseph, T. C. & Dev, S. (1968). *Tetrahedron*, **24**, 3841–3852, 3853–3859.
- Mackay, S., Gilmore, C. J., Edwards, C., Stewart, N. & Shankland, K. (1999). *maXus*. Nonius, Les Pays-Bas, MacScience, Le Japon, et L'Université de Glasgow, L'Écosse.
- Nonius (1998). *KappaCCD Reference Manual*. Nonius BV, Delft, Les Pays-Bas.
- Otwinowski, Z. & Minor, W. (1997). *Methods in Enzymology*, Vol. 276, *Macromolecular Crystallography*, Part A, edited by C. W. Carter & R. M. Sweet, pp. 307–326. London: Academic Press.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXL97*. Université de Göttingen, Allemagne.