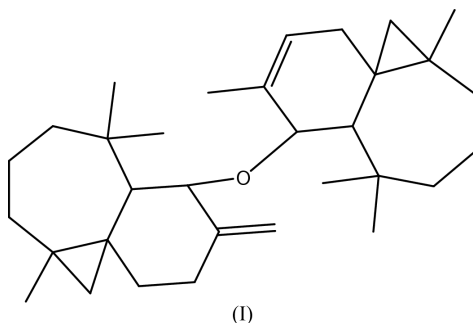


(1*S*,3*S*,8*R*,9*S*)-3,7,7,10-Tétraméthyl-9-[(1*S*,3*S*,8*R*,9*S*)-3,7,7-triméthyl-10-méthylènetricyclo[6,4,0,0^{1,3}]-dodéc-9-yloxy]tricyclo[6,4,0,0^{1,3}]dodéc-10-ène**A. Auhmani,^a E. Kossareva,^b H. Eljamili,^a M. Reglier,^b M. Pierrot^{b*} et A. Benharref^a**^aLaboratoire de chimie des substances naturelles et des hétérocycliques, Associé au CNCRST, Faculté des Sciences Semlalia, Université Cadi Ayyad, Marrakech, Maroc, and ^bLBS-UMR 6517, Centre Scientifique Saint-Jérôme, 13397 Marseille, Cedex 20, FranceCorrespondence e-mail:
marcel.pierrot@lbs.u-3mrs.fr**Key indicators**Single-crystal X-ray study
T = 298 K
Mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.001 \text{ \AA}$
R factor = 0.086
wR factor = 0.051
Data-to-parameter ratio = 8.8For details of how these key indicators were automatically derived from the article, see <http://journals.iucr.org/e>.

The stereochemistry of the product resulting from the rearrangement of (1*S*,3*R*,8*R*,9*R*,10*R*)-9,10-époxy-3,7,7,10-tétraméthyltricyclo[6,4,0,0^{1,3}]dodécane has been established by X-ray crystallography. The molecule, C₃₂H₅₀O, is composed of two distinct parts linked by a dioxo bond. In each part of the molecule, the conformation of the six-membered ring is imposed by the position of the double bond.

Commentaire

La réactivité des himachalènes (l' α , le β et le γ *cis*-himachalène), constituants principaux de l'huile essentielle de Cèdre de l'Atlas, a été largement étudiée (Joseph & Dev, 1968; Lassaba *et al.*, 1997, 1998), dans le but d'obtenir des dérivés possédant un pouvoir olfactif utilisable dans l'industrie de la parfumerie. Le résultat que nous rapportons ici concerne l'étude structurale du produit de réarrangement de l'époxyde (1*S*,3*S*,8*R*,9*S*,10*R*)-9,10-époxy-3,7,7,10-tétraméthyltricyclo[6,4,0,0^{1,3}]dodécane 2 obtenu à partir du β -himachalène 1. L'action du dichlorocarbène sur le β -himachalène 1 conduit régiosélectivement et stéréosélectivement avec un rendement de 50% au (1*S*,3*R*,8*S*)-2,2-dichloro-3,7,7,10-tétraméthyltricyclo[6,4,0,0^{1,3}]dodéc-9-ène 2 dont la structure a été établie à partir des données spectrales RMN 1H, 13C et RX. (Auhmani *et al.*, 1999). Cette stéréosélectivité est justifiée par une étude des modèles de Dreiding qui montrent que la face β de la double liaison C6–C7 est fortement protégée par le groupement méthyle en position 11. En présence du sodium dans le méthanol (Bertrand & Maurin, 1967; Sacquet *et al.*, 1971), le produit 2 se transforme quantitativement au (1*S*,3*S*,8*S*)-3,7,7,10-tétraméthyltricyclo[6,4,0,0^{1,3}]dodéc-9-ène 3. L'action d'un équivalent d'acide *mé*ta-chloroperbenzoïque (*m*-CPBA) sur 3 conduit à deux époxydes avec un rendement de 77%. L'obtention de ces deux produits s'explique par



l'accessibilité des faces α et β de la double liaison C2–C3 du β -himachalène. Lors de la chromatographie du mélange réactionnel de ces deux époxydes sur une colonne de gel de silice, nous avons obtenu un seul époxyde et un produit de

Reçu le 20 novembre 2000
Accepté le 19 décembre 2000
Internet 10 janvier 2001

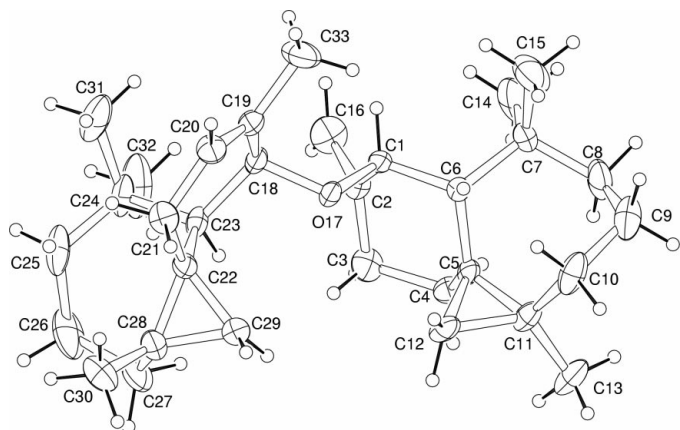


Figure 1
Perspective view of the molecule showing the labelling of the atoms with displacement ellipsoids at the 50% probability level.

réarrangement que nous n'avons pas pu identifier en se basant seulement sur les données spectrales de RMN 1H et 13C. Une étude cristalline au RX d'un monocristal de ce produit a permis de l'identifier au (1*S*,3*S*,8*R*,9*S*)-3,7,7,10-tétraméthyl-9-[(1*S*,3*S*,8*R*,9*S*)-3,7,7-triméthyl-10-méthylènetricyclo[6,4,0,0^{1,3}]dodéc-9-yloxy]tricyclo[6,4,0,0^{1,3}]dodéc-10-ène et de déduire d'une part que sa formation est due au réarrangement de l'époxyde (1*S*,3*S*,8*R*,9*S*,10*R*)-9,10-époxy-3,7,7,10-tétraméthyltricyclo[6,4,0,0^{1,3}]dodécane et d'attribuer d'autre part la structure (1*S*,3*S*,8*R*,9*R*,10*S*)-9,10-époxy-3,7,7,10-tétraméthyltricyclo[6,4,0,0^{1,3}]dodécane à l'époxyde isolé.

Partie expérimentale

Préparation du (1*S*,3*R*,8*S*)-2,2-dichloro-3,7,7,10-tétraméthyltricyclo[6,4,0,0^{1,3}]dodéc-9-ène: à une solution du β -himachalène (2 g, 9,7 mmol) dans 60 ml dihexane à 278 K, on ajoute (4 g, 35 mmol) de tertibutylate de potassium. Le mélange réactionnel est agité pendant 8 h. Après hydrolyse avec 20 ml d'eau la phase organique est extraite à l'éther, lavée à l'eau, séchée puis concentrée. Une chromatographie sur alumine neutre du résidu obtenu donne (1*S*,3*R*,8*S*)-2,2-dichloro-3,7,7,10-tétraméthyltricyclo[6,4,0,0^{1,3}]dodéc-9-ène ($R = 50\%$, m.p. = 357–358 K). Préparation du (1*S*,3*S*,8*S*)-3,7,7,10-tétraméthyltricyclo[6,4,0,0^{1,3}]dodéc-9-ène: dans un ballon muni d'une ampoule à brome, d'un agitateur magnétique et d'un réfrigérant, on place (1 g, 3,48 mmol) de dérivé dichloré dans 40 ml diéther. On refroidit le tout à 273 K. On ajoute par petites portions (3 g, 0,13 mol) du sodium et goutte à goutte 20 ml d'une solution de méthanol à 2,5% en eau pendant une heure. On laisse agiter pendant trois heures puis on ajoute (1 g, 43 mmol) de sodium et 10 ml de méthanol à 2,5%. Après agitation pendant une nuit, on ajoute un peu d'eau et on extrait à l'éther. La phase organique est séchée et évaporée. Une chromatographie sur gel de silice du mélange réactionnel avec le pentane comme éluant a permis d'obtenir (1*S*,3*S*,8*S*)-3,7,7,10-tétraméthyltricyclo[6,4,0,0^{1,3}]dodéc-9-ène avec un rendement de 98%. Epoxydation du (1*S*,3*S*,8*R*)-3,7,7,10-tétraméthyltricyclo[6,4,0,0^{1,3}]dodéc-9-ène: dans un ballon de 100 ml contenant (200 mg, 0,917 mmol) de (1*S*,3*S*,8*S*)-3,7,7,10-tétraméthyltricyclo[6,4,0,0^{1,3}]dodéc-9-ène solubilisé dans 20 ml de CH₂Cl₂, on ajoute une quantité stoechiométrique de diacide *m*-chloroperbenzoïque (*m*-CPBA). Le

mélange réactionnel est maintenu sous agitation à 273 K pendant 2 h, puis traité par une solution dihydrogénocarbonate de sodium à 10%. La phase aqueuse est extraite à l'éther. Les phases organiques sont séchées puis concentrées. Une analyse par chromatographie en phase gazeuse du résidu obtenu donne 10% de (1*S*,3*S*,8*R*,9*S*,10*R*)-9,10-époxy-3,7,7,10-tétraméthyltricyclo[6,4,0,0^{1,3}]dodécane et 90% de (1*S*,3*S*,8*R*,9*S*,10*R*)-9,10-époxy-3,7,7,10-tétraméthyltricyclo[6,4,0,0^{1,3}]dodécane.

Données cristallines

C₃₂H₅₀O
M_r = 450,75
Orthorhombique, P2₁2₁2₁
a = 8,7475 (2) Å
b = 15,553 (1) Å
c = 20,359 (1) Å
V = 2769,8 (2) Å³
Z = 4
D_x = 1,081 Mg m⁻³

Mo K α radiation
Paramètres de la maille à l'aide
de 18475 réflexions
 $\theta = 1,0$ – $25,6^\circ$
 $\mu = 0,06$ mm⁻¹
T = 298 K
Cube, incolore
0,30 × 0,25 × 0,20 mm

Collection des données

Diffraction KappaCCD
Balayage φ
3021 réflexions mesurées
2912 réflexions indépendantes
2673 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$

R_{int} = 0,074
 $\theta_{\max} = 25,6^\circ$
h = 0 → 9
k = 0 → 19
l = 0 → 25

Affinement

Affinement sur F²
R = 0,086
wR = 0,051
S = 1,87
2673 réflexions
303 paramètres

Les paramètres des atomes d'hydrogène en position théorique
 $w = 1 / (\sigma^2(F_o^2) + 0,03F_o^2)$
(Δ/σ)_{max} = 0,010
 $\Delta\rho_{\max} = 0,28$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\min} = -0,24$ e Å⁻³

Les données ne contiennent pas de paires de Friedel et nous n'avons pas procédé à la détermination de la structure absolue.

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

Références

- Altomare, A., Cascarano, G., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Burla, M. C., Polidori, G. & Camalli, M. (1994). *J. Appl. Cryst.* **27**, 435.
Auhmani, A., Kossaréva, E., Réglie, M., Pierrot, M. et Benharref, A. (1999). *Acta Cryst.* **C55**, IUC990055.
Bertrand, M. & Maurin, R. (1967). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 2779–2784.
Johnson, C. K. (1976). *ORTEPII*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
Joseph, T. C. & Dev, S. (1968). *Tetrahedron*, **24**, 3841–3852, 3853–3859.
Lassaba, E., Chekroun, A., Benharref, A., Chiaroni, A., Riche, C. & Lavergne, J.-P. (1997). *Bull. Soc. Belg.* **106**, 281–288.
Lassaba, E., Eljamili, H., Chekroun, A., Benharref, A., Chiaroni, A., Riche, C. & Lavergne, J.-P. (1998). *Synth. Commun.* **28**, 2641–2651.
Mackay, S., Gilmore, C. J., Edwards, C., Stewart, N. & Shankland, K. (1999). *maXus*. Nonius, Les Pays-Bas, MacScience, Le Japon, and L'Université de Glasgow, L'Ecosse.
Nonius (1998). *KappaCCD Reference Manual*. Nonius BV, Delft, Les Pays-Bas.
Otwinowski, Z. & Minor, W. (1997). *Methods Enzymol.* **276**, 307–326.
Sacquet, M. C., Craffe, B. & Maitre, P. (1971). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 4016–4020.