

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 CNCPST, Faculté des Sciences Semlalia, Université Cadi Ayyad, Marrakech, Maroc, and <sup>b</sup>LBS-UMR 6517, Centre Scientifique Saint-Jérôme, 13397 Marseille CEDEX 20, FranceCorrespondence e-mail:  
marcel.pierrot@lbs.u-3mrs.fr

## Key indicators

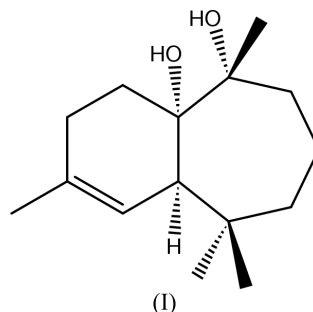
Single-crystal X-ray study  
T = 298 K  
Mean  $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.004 \text{ \AA}$   
R factor = 0.046  
wR factor = 0.117  
Data-to-parameter ratio = 10.4For details of how these key indicators were automatically derived from the article, see <http://journals.iucr.org/e>.

## (1R,6S,7R)-Himachal-2-ène-6,7-diol

The stereochemistry of the title compound,  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_2$ , has been established. Intermolecular hydrogen bonds are observed between the hydroxyl groups.Reçu le 4 mai 2001  
Accepté le 3 septembre 2001  
Internet 11 septembre 2001

## Commentaire

L'étude de la composition chimique de l'huile essentielle de Cèdre de l'Atlas (Joseph & Dev, 1968; Nambudiry & Rao, 1974; Teisseire & Plattier, 1974) a toujours montré que, lors de l'extraction, le  $\beta$ -himachalène est le sesquiterpène majoritaire de la fraction des hydrocarbures. Ce composé a fait l'objet d'une hémisynthèse importante (Chiaroni *et al.*, 1996; Lassaba *et al.*, 1997) dans le but de préparer des produits aux propriétés olfactives utilisables dans la parfumerie et la cosmétique. Les résultats que nous rapportons dans ce travail concerne l'étude structurale des produits obtenus par oxydation du  $\beta$ -himachalène avec le permanganate de potassium. Ainsi, l'action d'un équivalent de  $\text{KMnO}_4$ , 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 65% à l'himachal-2-ène-6,7-diol dont la structure a été déterminée par des études RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et par spectrométrie de masse.



Sur la base de la connaissance de la structure absolue du fragment himachalène (Joseph & Dev, 1968; Chiaroni *et al.*, 1991), la configuration des atomes de carbone en position 1, 6 et 7 a été déterminée par une étude par diffraction des RX d'un monocristal de ce produit ce qui nous a permis d'identifier le (1R,6S,7R)-himachal-2-ène-6,7-diol, (I) (Fig. 1). La double liaison  $\text{C}2=\text{C}3$  confère au cycle à 6 chaînons une conformation enveloppe: l'atome C6 est situé à 0,640 (2) Å du plan moyen formé par les atomes C1–C5 (écart type: 0,0117 Å). Le fragment C1–C6–C8–C9–C10 du cycle à 7 chaînons est plan (écart type: 0,0747 Å), avec C7 situé à 0,725 (2) Å et C11 à –0,739 (2) Å. On note des variations des distances C–C importantes, de 1,492 (4) à 1,569 (3) Å (Tableau 1). Les atomes d'oxygène des deux diols sont situés à

2,654 (2) Å, mais l'angle O12—H12...O13 [120,29 (16)°] n'est pas favorable à une interaction de type hydrogène. Par contre, il existe une liaison hydrogène inter-moléculaire reliant les deux hydroxyles O13 et O12 (Tableau 2).

## Partie expérimentale

Dans un réacteur contenant 2 g (9,8 mmol) de  $\beta$ -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 1,54 g (9,8 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'hydrogencarbonate 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 le mélange hexane/acétate d'éthyle (95/5). Rendement 65%; point de fusion 359 K. Les cristaux ont été préparés par évaporation, à température ambiante, de solutions saturées dans l'hexane.

### Données cristallines

$C_{15}H_{26}O_2$	Mo $K\alpha$ radiation
$M_r = 238,37$	Paramètres de la maille à l'aide de 8437 réflexions
Orthorhombique, $P2_12_12_1$	$\theta = 1,0\text{--}25,6^\circ$
$a = 5,9498$ (2) Å	$\mu = 0,07$ mm $^{-1}$
$b = 9,7014$ (4) Å	$T = 298$ K
$c = 24,7207$ (9) Å	Cube, incolore
$V = 1426,9$ (1) Å $^3$	$0,45 \times 0,40 \times 0,40$ mm
$Z = 4$	
$D_x = 1,110$ Mg m $^{-3}$	

### Collection des données

Diffractionmètre KappaCCD	$R_{\text{int}} = 0,038$
Balayage $\varphi$ scan	$\theta_{\text{max}} = 25,6^\circ$
8437 réflexions mesurées	$h = -7 \rightarrow 7$
1554 réflexions indépendantes	$k = -11 \rightarrow 11$
1482 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$	$l = 0 \rightarrow 30$

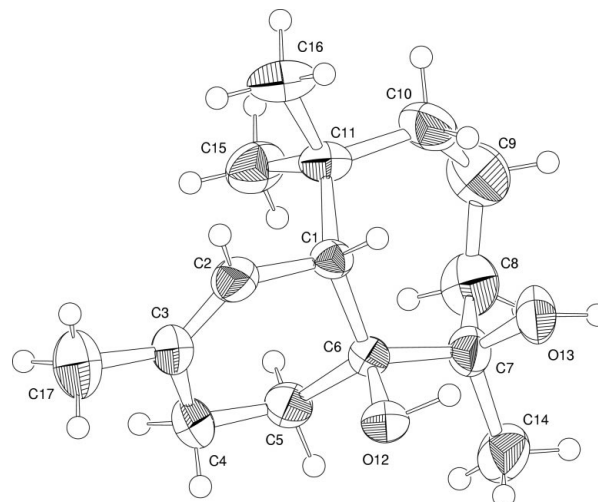
### Affinement

Affinement à partir des $F^2$	Les paramètres des atomes d'hydrogène en position théorique
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,046$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0510P)^2 + 0,2724P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$wR(F^2) = 0,117$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0,001$
$S = 1,14$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0,14$ e Å $^{-3}$
1608 réflexions	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0,11$ e Å $^{-3}$
154 paramètres	

**Tableau 1**

Paramètres géométriques (Å, °).

O12—C6	1,453 (3)	C3—C4	1,492 (4)
O13—C7	1,431 (3)	C3—C17	1,506 (4)
C1—C6	1,554 (3)	C6—C7	1,561 (3)
C1—C11	1,569 (3)	C9—C10	1,518 (4)
C2—C3	1,315 (3)	C11—C16	1,544 (3)
C2—C1—C6	108,07 (15)	C4—C3—C17	115,3 (3)
C2—C1—C11	110,77 (17)	C1—C6—C7	115,96 (16)
C6—C1—C11	121,65 (17)	C9—C8—C7	119,0 (3)
C3—C2—C1	125,9 (2)	C8—C9—C10	119,1 (2)
C2—C3—C4	122,4 (2)	C9—C10—C11	118,8 (2)
C2—C3—C17	122,3 (3)		



**Figure 1**

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

**Tableau 2**

Hydrogen-bonding geometry (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
O13—H13...O12 <sup>i</sup>	0,846 (2)	2,006 (2)	2,844 (2)	171,0 (1)

Codes de symétrie: (i)  $1 - x, \frac{1}{2} + y + z$ .

L'absence d'atomes présentant une diffusion anormale significative ne permet pas de déterminer la configuration absolue de ces molécules. 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.
- Chiaroni, A., Riche, C., Benharref, A., Lassaba, E. & Baouid, A. (1996). *Acta Cryst.* **C52**, 2504–2507.
- Johnson, C. K. (1976). *ORTEPII*. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, EU.
- Joseph, T. C. & Dev, S. (1968). *Tetrahedron*, **24**, 3841–3852, 3853–3859.
- Lassaba, E., Checkroun, A., Benharref, A., Chiaroni, A., Riche, C. & Lavergne, J.-P. (1997). *Bull. Soc. Chem. Belg.* **106**, 281–288.
- 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.
- Nambudiry, M. & Rao, G. S. (1974). *Indian J. Chem.* **12**, 889–890.
- 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.
- Teisseire, P. & Plattier, M. (1974). *Recherches*, **19**, 131–139.