

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *M. Roth, P. Dubs, E. Gotschi & A. Eschenmoser, Helv. 54, 710 (1971).*
 [2] *J. Klosa, Arch. Pharmaz. 286, 397 (1953).*
 [3] *F. F. Ebetino & E. D. Amstutz, J. med. Chemistry 7, 389 (1964).*
 [4] *Vgl. E. C. Taylor, G. A. Berchtold, N. A. Goeckner & F. G. Stroehmann, J. org. Chemistry 24, 2715 (1961).*

139. Identification d'un acide diterpenique du bourgeon de cassispar **Gérard George, Charles Candela, Michel Quinet et Roland Fellous***

Ets J. Micro et Boyveau, Benard et Honnorat - 06332-Grasse

*Laboratoire de chimie organique - I.P.M. - 06034-Nice Cedex

(30. IV. 74)

Summary. The acidic fraction of benzenic extract of Blackberry bud (*Ribes nigrum* L.) show a diterpene acid identified as hardwickiic acid by IR., UV., RMN. and SM.

L'extraction benzénique des bourgeons de Cassissier (*Ribes nigrum* L.) conduit, avec un rendement compris entre 0,15 et 0,25% à un produit vert foncé, apparemment cristallin. La fraction acide de cet extrait permet d'isoler avec un rendement voisin de 15% un diterpène **A** C₂₀H₂₈O₃ (analyse et SM.), F. 115 °C (éthanol), $[\alpha]_D^{20} = 123^\circ$ ($c = 0,45$, éthanol).

A est transformé d'une part en son ester méthylique **B** à l'aide de diazométhane, d'autre part en **C**, C₂₀H₃₄O₃, par hydrogénation en présence de Ni de *Raney*.

L'interprétation des spectres de ces substances nous a permis de déterminer la structure de **A**. En effet, cet acide présente un maximum d'absorption à 214 nm, $\epsilon \simeq 11700$ (EtOH). Le spectre IR. (*Perkin Elmer 257*, pastille KBr) présente des absorptions intenses à 1685 et 1635 cm⁻¹ caractéristiques d'un acide α, β -insaturé, confirmé par la disparition de cette dernière pour **C** et déplacement du groupe carbonyle à 1710 cm⁻¹. L'ester **B** absorbe à 1710 et 1635 cm⁻¹. **A** et **B** présentent également des bandes à 1065, 1025 et 874 cm⁻¹ caractéristiques du noyau furannique. Ces bandes disparaissent dans **C**.

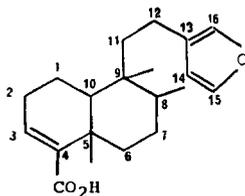
Tableau. *Spectre RMN de A*

δ (ppm)	J (Hz)	structure du signal	intégration/attribution
11,85		<i>s</i>	1 H acide
7,25	1,5	<i>t</i>	1 H α noyau furanne (15)
7,11		<i>s</i>	1 H α noyau furanne (16)
6,16		<i>s</i>	H β noyau furanne (14)
6,83	3,5	<i>t</i>	H vinylique (3)
1,25		<i>s</i>	3 H méthyl porté par (5)
0,76		<i>s</i>	3 H méthyl porté par (9)
0,85	6	<i>d</i>	3 H méthyl porté par (8)
1 à 2,5		massif	14 protons

Varian A 60, CCl₄, TMS, température ambiante.

A et **B** par déshydrogénation en présence de Pd/C conduisent à un mélange complexe dans lequel il est toutefois possible de caractériser le diméthyl-1,2-naphthalène par CPV. sur colonne SE-30 et DEGS.

Ces données sont compatibles avec la structure ci-dessous (**A**) et l'intégration des différents signaux correspond aux attributions:



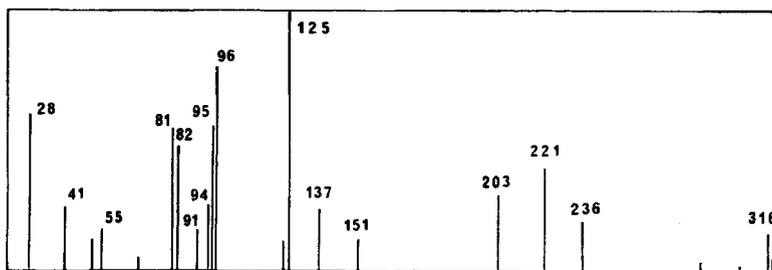
Cet acide connu sous le nom d'acide hardwickique a été isolé dans l'oléorésine de *Hardwickia pinnata* [1] ainsi que dans les extraits de copalier du Congo [2] et du Niger [3].

Le spectre RMN. de l'ester méthylique **B** réalisé dans les mêmes conditions présente des caractéristiques analogues: 7,33, *t*, $J = 1,5$ Hz; 7,16, *s*; 6,25, *s*; 1,20, *s*; 0,75, *s*; 0,83, *d*, $J = 6$; 3,60, *s*, correspondant au groupement méthyle du méthoxycarbonyle.

Les autres protons de la molécule sortent sous forme de massif mal résolu qui s'étale de 1 à 2,5 ppm. Il faut toutefois noter le déplacement du proton éthylénique vers les champs forts (6,58, *t*, $J = 3,5$), déplacement compatible avec les règles empiriques de *Pascual et al.* [4] (mesuré $\Delta\delta = 0,25$; calculé $\Delta\delta = 0,20 \pm 0,15$).

Le spectre RMN. (DCCl_3) du produit hydrogéné **C** montre la disparition des signaux des protons éthyléniques portés par C(3), C(14), C(15) et C(16) et l'apparition entre 3 et 4 ppm d'un massif dû aux protons du noyau tétrahydrofurannique.

Cette structure de **A** est confirmée par l'étude de son spectre de masse¹⁾.

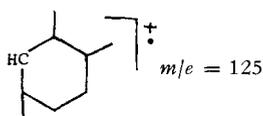


Appareil TSN 218, introduction directe, source 130°, pression $3 \cdot 10^{-5}$ Torr, 70 eV.

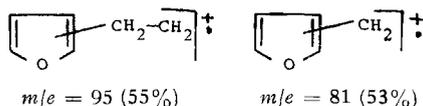
La présence du pic $M + 1$ (m/e 317, 4%) dû à une réaction ionmolécule au sein de la source est caractéristique des acides ($M + 1/M = 0,40$).

¹⁾ Remerciements au Professeur G. Mowier, Laboratoire de physico-chimie instrumentale de l'Université de Paris VII.

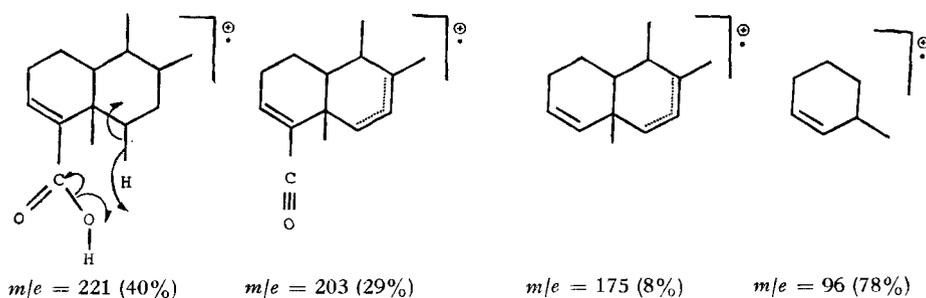
Le pic parent est dû au fragment



alors que le noyau furannique se manifeste par les fragments



On retrouve le squelette de **A** par les ions



On relève de plus la présence d'un métastable à $m/e = 186,5$ qui supporte vraisemblablement la transition $221 \rightarrow 203$, où le fragment neutre perdu est une molécule d'eau.

Enfin, le pic $m/e = 96$ (78%) permet d'expliquer la présence des fragments $m/e = 69$ (10%) et $m/e = 82$ (49%) par un réarrangement classique du noyau cyclohexénique.

Le spectre laisse apparaître les pics $M-15$ (2%) et $M-(15 + H_2O)$, ce dernier par $m/e = 283$ (7%).

Pour l'instant, nous n'avons pas pu déterminer avec certitude les configurations absolues des centres de chiralité C(5)-C(8) et C(9), bien que notre composé semble s'identifier avec l'acide hardwickique (+).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. Misra, R. C. Pandey & Sukh Dev, *Tetrahedron Letters*, 1965, 1983; voir aussi *Tetrahedron Letters*, 1968, 2681 et 2685.
- [2] W. Cocker, A. L. Moore & A. C. Pratt, *Tetrahedron Letters*, 1965, 1983.
- [3] D. E. V. Ekong & J. I. Okogun, *J. chem. Soc. (C)* 1969, 2153.
- [4] C. Pascual, J. Meier & W. Simon, *Helv.* 49, suppl. 1966, 164.