

SHORT COMMUNICATION

CONSTITUANTS TERPENIQUES DE *CANARIUM BOIVINII* ENGL.

D. BILLET, S. HEITZ, D. RAULAIIS et A. MATSCHENKO

Laboratoire de Chimie appliquée aux Corps organisés, Muséum National d'Histoire Naturelle,
63 rue Buffon, Paris, 5^e, France

(Received 5 October 1970)

Résumé—L'extraction de la résine de *Canarium boivinii* Engl., Burséracée de Madagascar, a permis d'isoler le limonène, le dipentène, l' α -pinène, les α - et β -amyrines, les acides élémadiénique et élémadiénolique; ce dernier n'est pas un produit unique mais est constitué par un mélange d'au moins deux substances très difficilement parables.

Abstract—Extraction of the resin of *Canarium boivinii* Engl., Burserace located in Madagascar, gave limonene, dipentene, a-pinene, α - and β -amyrins, elemadienonic and elemadienolic acids; this acid is not a unique product but it has been proved to be a mixture of at least two components, very difficult to separate.

INTRODUCTION

LE GENRE *Canarium* appartient à la famille des Burséracées. La plupart des espèces étudiées jusqu'ici sont originaires de Manille. Dans le cadre de recherches sur les plantes malgaches à usage pharmacologique, nous avons examiné la résine de *Canarium boivinii* Engl. (Ramy), recueillie sur la côte Est de Madagascar, dans la forêt d'Analambato. Cette résine possède des propriétés vulnérinaires, carminatives et désinfectantes, mises à profit par les indigènes.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

L'entraînement à la vapeur d'eau nous a permis d'isoler: le **D-limonène** (E_b : 62-64°/16mm; $[\alpha]_D^{20} : +111^\circ 4$; $n_D^{20} : 1,4757$ en accord avec,^{1,2} purifié par CPV et identifié par son tétrabromure: F : 104-106° préparé selon³ et ne provoquant pas d'abaissement du point de fusion par mélange avec un kuantillon de tétrabromure de limonène obtenu à partir de limonène authentique; le **dipentène**, purifié par CPV, caractérisé par son tétrabromure, F : 124°, sa réduction en p-menthane selon³ et sa déshydrogénération en *p*-cymène; et l' α -pinène, purifié par CPV et identifié par son spectre de RMN se superposant à celui de l' α -pinène figurant dans les tables de spectres.⁴

L'extraction de la résine par l'éther, suivie de lavage par une solution alcaline fournit: 1° dans la fraction neutre: l' α et la β -amyrines séparées par leurs benzoates selon^{5,6}: α -amyrine; F, 180°; $[\alpha]_D^{20} : +86^\circ$; benzoate, F, 192-193°; $[\alpha]_D^{20} : +90^\circ$; acétate, F, 239-240°; $[\alpha]_D^{20}$

¹ R. BHUVANENDRAM, W. MANSON et F. S. SPRING, *J. Chem. Soc.* 3472 (1950).

² A. BAAYER et A. VILLIGER, *Ber.* 27, 448 (1894).

³ J. M. BROWN, H. W. DURAND et C. S. MARVEL, *J. Am. Chem. Soc.* 58, 1594 (1936).

⁴ Catalogue de spectres de RMN, Varian, spectre N° 272.

⁵ L. RUIZICKA, H. W. HUYSER, M. PFEIFFER et C. F. SEIDEL, *Ann. Chem.* 471, 40 (1929).

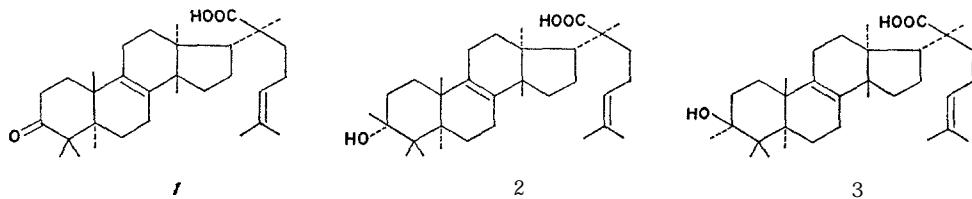
⁶ K. VESTERBERG, *Ann. Chem.* 428, 243 (1922).

+75°3; et β -amyrine: F, 196°; $[\alpha]_D^{20}$ +91°5; benzoate, F, 228-230°; $[\alpha]_D^{20}$ +96°8; acétate, F, 239-240°; $[\alpha]_D^{20}$ +81°; en accord avec⁷ 2" dans la fraction acide on obtenir les acides élémadiénique et élémadiénolique, qui ont donné lieu aux observations suivantes. L'acide élémadiénique(1) (ou céto-3 tirucalladiène-8,24 oïque-21), séparé par une double extraction au réactif T⁸ ou chromatographie sur silice, suivie de trois recristallisations dans l'thanol, homogène en CCM dans le système (CHCl₃-cyclohexane-MeOH: 20-7-3) : M⁺: 454 (spectre de masse) C₃₀H₄₆O₃, F: 225-226°; $[\alpha]_D^{20}$: +39°4 (en accord avec⁷); IR: ν_{CO} : 1710 cm⁻¹; RMN: τ = 4,83, 1H, m (-CH vinyle), pas d'UV permettant de dtceler la présence de diène.

Toutefois le produit se dégrade avec le temps, les constantes sont modifiées, le pouvoir rotatoire évolue vers les valeurs négatives et l'UV fait apparaitre de nombreuses bandes.

L'acide élémadiénolique(2) (ou hydroxy-3 tirucalladiène-8,24 oïque-21) dans la fraction non cétonique et recristallist dans l'thanol répond aux constantes : F: 218°; $[\alpha]_D^{20}$: -25°4; 9,7 M⁺ 456, C₃₀H₄₈O₃, pas d'UV, mais apparait sur plaque sous forme d'un double spot dans le mélange précité.

L'oxydation chromique selon¹⁰ nous a conduit à un produit, F: 220°; $[\alpha]_D^{20}$: +30°; IR: ν_{CO} : 1710 cm⁻¹; RMN: τ : 4,83 (1H, m, CH vinyle) dont le spot sur CCM s'identifie à celui de 1, permettant de supposer que l'acide hydroxylé de départ est constitué par les deux épimères, α et β de l'OH en 3, 2 et 3. Or 1, réduit par BH₄Na selon,¹¹ fournit un seul acide, F: 200°; $[\alpha]_D^{20}$: -5°, homogène en CCM et dont le spot s'identifie à l'une des taches de 2 (spot inférieur, épreuve du spot mélange).



Or, selon¹² l'acide doit avoir la configuration β . La résine brute, par ailleurs, montre sur chromatoplaque les deux mêmes taches, ce qui prouve que les deux épimères coexistent dans la résine et ne sont pas dus à une isomérisation au cours du traitement.

L'action du diazométhane en solution éthérée sur le mélange d'acides brut conduit à un mélange d'esters que nous n'avons pu séparer; mais l'examen du spectre de RMN de ces esters montre la présence d'un troisième acide à double liaison trisubstituée (τ = 4,8, 1 1/2 proton) analogue à celle du butyrospermol,¹³ n'ayant pu être séparé et peut-être formé au cours du traitement.

Pendant le cours de ce travail, nous avons pu faire part de nos observations au Professeur

⁷ G. OURISSON et J. P. MATHIEU, *Constantes Sélectionnées de Pouvoir Rotatoire Naturel. II. Les Triterpénoides* Pergamon Press, Oxford (1958).

⁸ L. RUZICKA et H. HAÜSERMANN, *Helv. Chim. Acta* 25, 445 (1942).

⁹ L. RUZICKA, E. REY et M. SPILLMANN, *Helv. Chim. Acta* 25, 1375 (1942).

¹⁰ T. G. HALSALL, G. D. MEAKINS et R. E. SWAYNE, *J. Chem. Soc.* 41'48 a (1953).

¹¹ H. PINHAS, D. BILLET, S. HEITZ et M. CHAIGNEAU, *Bull. Soc. Chim.* 1890 (1967).

¹² D. H. R. BARTON, *J. Chem. Soc.* 1027 (1953).

¹³ M. C. DAWSON, T. G. HALSALL, E. R. H. JONES et G. D. MEAKINS, *J. Chem. Soc.* 3172 (1956).

Halsall qui, ayant en cours des recherches sur une résine d'origine différente,¹⁴ a pu séparer les divers acides sous forme de leurs esters méthyliques.

CONCLUSION

L'acide Cltmaditnolique, décrit jusqu'ici comme un produit unique, est en réalité un mélange de deux épimères en C₃—et d'un troisième acide à double liaison trisubstituée. L'existence de ce mélange a été supposée par Birch,¹⁶ au cours de ses recherches sur la dégradation du flindissol.

L'acide élémadiénique (1) n'est pas stable et ne peut servir de référence qu'à condition d'être utilisé au moment de sa préparation. Cet acide cétonique, présent dans la plante peut se réduire en dérivé hydroxylé à configuration β , mais la biosynthèse peut aussi se faire à partir des formes énantiomères de l'époxyde de squalène.¹⁵

PARTIE EXPERIMENTALE

Pour les chromatographies sur colonne, on a utilisé le gel de silice Merck (0,05–0,20 mm, Ref. 7734). Le révélateur employé en CCM (Kieselgel G. Merck, réf. 7731) est le réactif de Liebermann (anhydride acétique–acide sulfurique; 9:1). Tous les produits décrits ont été examinés en CCM. Les pouvoirs rotatoires sont mesurés sur polarimètre Perkin Elmer 141 et, sauf mention, dans le CHCl₃ à température ambiante.

Les chromatographies en phase gazeuse ont été opérées sur un appareil Perkin-Elmer F 21; les colonnes (3 m de longueur) sont remplies de brique pilée imprégnée de silicium à 20 %, l'hydrogène utilisé comme gaz vecteur donne une meilleure séparation que l'azote. Les spectres de RMN ont été enregistrés sur Varian 60 Mc, les spectres IR sur spectrographe Perkin-Elmer et les points de fusion ont été pris sur bloc Maquenne (non corrigés).

Remerciements—Nous remercions vivement le Docteur P. BOITEAU et les services de l'I.M.R.A. qui nous ont fourni la quantité de résine nécessaire pour cette étude.

¹⁴ T. G. HALSALL, Communication privée.

¹⁵ G. P. COTTERELL, T. G. HALSALL et M. J. WRIGGLESWORTH, *J. Chem. Soc. (c)* 739 (1970).

¹⁶ A. J. BIRCH, D. J. COLLINS, S. MOHAMMAD et J. P. TURNBULL, *J. Chem. Soc.* 2762 (1963).