

LES CONSTITUANTS DES GRAINES DE *CALOPHYLLUM CHAPELIERI* (GUTTIFERAE)

EDUARDO GUERREIRO,* GERHARD KUNESCH et JUDITH POLONSKY†

Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S., 91-Gif-sur-Yvette, France

(Received 10 November 1970)

Abstract—In the course of our investigations of *Calophyllum* (Guttiferae), we have isolated from *C. chapelieri* four acids as their methyl esters: apetalic (Ib), isoapetalic (IIb), dihydro-isoapetalic (IIIb) and chapelieric acid methyl ester (IVb). The last three are new compounds.

Résumé—Dans le cadre de nos recherches sur la structure des constituants de diverses espèces du genre *Calophyllum* (Guttifères), nous avons isolé à partir de *C. chapelieri* quatre acides sous forme de leurs esters méthyliques: apetalate (Ib), isoapetalate (IIb), dihydroisoapetalate (IIIb) et chapelierate de méthyle (IVb). Les trois derniers sont des composés nouveaux.

INTRODUCTION

DANS le cadre de nos recherches sur la structure¹ et la biosynthèse² des constituants de diverses espèces du genre *Calophyllum* (Guttiferae), nous avons étudié les constituants des graines de *Calophyllum chapelieri* Drake, originaire de Madagascar.‡ Cette étude, l'objet du présent mémoire, nous a permis d'isoler quatre composés. L'un d'eux a été identifié à l'acide apetalique (Ia),³ les trois autres, qui sont des acides nouveaux, ont été appelés acide isoapetalique, dihydroisoapetalique et chapelierique. Les résultats obtenus permettent de leur attribuer, respectivement, les structures (IIa), (IIIa) et (IVa).

RESULTATS

Les graines de *Calophyllum chapelieri* Drake, grossièrement broyées sont extraites par du chloroforme. La majeure partie de l'extrait chloroformique ainsi obtenu est constituée par des graisses. La chromatographie sur couche mince (C.C.M.) (solvant: benzène) permet cependant de déceler une tache allongée sur la ligne de départ après révélation par fluorescence à la lumière ultraviolette ou après pulvérisation d'une solution de chlorure ferrique. Après méthylation d'un échantillon de l'extrait brut par le diazométhane, on observe en C.C.M. l'existence de plusieurs composés donnant une coloration avec le chlorure ferrique. Il s'agit donc d'acides possédant un hydroxyle phénolique fortement chelaté qui ne réagit pas avec le diazométhane.

* Boursier du Centre International des Stages. Adresse actuelle: Facultad de Ciencias Físico-Químico-Matemáticas, Universidad Nacional de Cuyo, San Luis, Argentine.

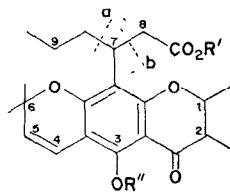
† Avec la collaboration technique de M. G. Henry.

‡ Nom vernaculaire: Vintanina.

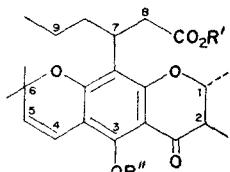
¹ S. K. NIGAM, C. R. MITRA, G. KUNESCH, B. C. DAS et J. POLONSKY, *Tetrahedron Letters* 2633 (1967); et les références qui y sont citées.

² G. KUNESCH, R. HILDESHEIM et J. POLONSKY, *Compt. Rend. D*268, 2143 (1969); et les références qui y sont citées.

³ T. R. GOVINDACHARI, D. PRAKASH et N. VISWANATHAN, *Tetrahedron* 24, 6411 (1968).

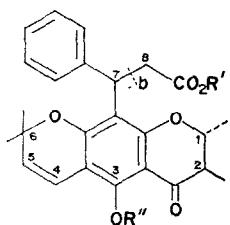


(I) a : R' = R'' = H
b : R' = CH₃ ; R'' = H
c : R' = CH₃ ; R'' = Ac



(II) a : R' = R'' = H
b : R' = CH₃ ; R'' = H
c : R' = CH₃ ; R'' = Ac

(III) a : R' = R'' = H ; dihydro - 4, 5
b : R' = CH₃ , R'' = H ; dihydro -
4, 5



(IV) a : R' = R'' = H
b : R' = CH₃ ; R'' = H
c : R' = CH₃ ; R'' = Ac

Des chromatographies répétées sur acide silicique permettent de séparer ces acides phénoliques en deux fractions contenant deux composés chacune. La fraction la moins polaire conduit après méthylation par le diazométhane et chromatographie sur gel de silice à l'isolement des esters (IIb) et (IIIb), tandis que la fraction la plus polaire fournit de la même manière les esters (Ib) et (IVb).

1. *Isoapetalate de méthyle IIb.* L'analyse centésimale et le spectre de masse [pic moléculaire (M^+) à m/e 402] sont en bon accord avec la formule brute $C_{23}H_{30}O_6$. Il possède, comme c'est le cas pour de nombreux constituants des Guttifères,^{1,3,4} un cycle diméthyl-2,2 chromène. Le pic de base de son spectre de masse est, en effet, à m/e 387 ($M^+ - CH_3$) attribuable à l'ion benzopyrilium qui se forme facilement à partir des diméthyl-2,2 chromènes.⁵ De plus, son spectre de RMN montre le singulet (6H) dû aux deux méthyles en C-6 et les doublets caractéristiques des protons oléfiniques (H_4 et H_5). Ces derniers protons résonnent dans le cas du composé dihydrogéné (IIIb) à des champs plus hauts en donnant deux triplets (voir tableau), ce qui indique que le cycle diméthyl-2,2 chromène a été réduit en diméthyl-2,2 chromane dans le dérivé (IIIb).

L'isoapetalate de méthyle (IIb) donne par acétylation le monoacétate (IIc). La comparaison de son spectre de RMN avec celui du composé non acétylé révèle un déplacement des signaux dûs aux protons oléfiniques du cycle diméthyl-2,2 chromène en accord avec les observations d'Arnone *et al.*⁶ sur les diméthyl-chromènes ayant un hydroxyle en position *peri*. La présence dans le spectre de l'isoapetalate de méthyle (IIb) d'un singulet (1H) à

⁴ G. H. STOUT et K. L. STEVENS, *J. Org. Chem.* **29**, 3604 (1964).

⁵ C. S. BARNES, J. L. OCCOLowitz, N. L. DUTTA, P. MADHAVAN NAIR, P. S. PHADKE et K. VENKATARAMAN, *Tetrahedron Letters* 281 (1963).

⁶ A. ARNONE, G. GARDILLO, L. MERLINI et R. MONDELLI, *Tetrahedron Letters* 4201 (1967).

des champs faibles, disparaissant après deutération, montre qu'il s'agit d'un hydroxyle phénolique chelaté avec un carbonyle adjacent (réaction positive avec le chlorure ferrique). Le spectre infrarouge de l'isoapetalate de méthyle confirme la présence d'un tel carbonyle conjugué. Celui-ci fait partie d'un cycle *trans*-diméthyl-2,3 chromanone. Le spectre de RMN de (IIb) montre, en effet, de grandes analogies avec ceux des constituants des Guttifères^{1,7-9} possédant un tel système. Il révèle un multiplet (1H) à 6 raies à 4,13 ppm ($J_{1,2} = 12,1$ Hz) que l'on peut assigner au proton H₁,* et aux deux méthyles secondaires [doublets à 1,48 ppm ($J = 6,5$ Hz) et 1,19 ppm ($J = 7$ Hz)].

L'absence de protons benzéniques dans le spectre de RMN de (IIb) indique que le noyau benzénique est complètement substitué et que, par conséquent, l'élément structural C₇H₁₃O₂ portant le groupement carboxyméthyle est localisé en *para* de la fonction hydroxyle. La structure de ce groupement ressort essentiellement des données de la spectrométrie de masse. On observe, en effet, dans les spectres de masse des composés (IIb) et (IIC), (comme d'ailleurs dans ceux des composés I et III et de leurs dérivés), des pics à *m/e* (M⁺-C₃H₇) et à *m/e* (M⁺-CH₂CO₂CH₃) correspondant, respectivement, à la fragmentation (a) et (b), caractéristiques des aryl-3 alkanoates de méthyle.¹⁰ Ces données sont corroborées par l'examen du spectre de RMN de l'isoapetalate de méthyle (IIb) qui révèle un triplet (élargi) (3H) à 0,85 ppm, caractéristique d'un méthyle terminal d'une chaîne alkyle non ramifiée¹¹ et un doublet (2H) à 2,7 ppm du méthylène en *α* du groupement carboxyméthyle.

L'ensemble de ces résultats permet d'attribuer à l'acide isoapetalique la formule (IIa); il s'agit donc d'un isomère de l'acide apétalique, isolé et étudié par Govindachari *et al.*³ et qui possède un cycle *cis*-diméthyl-2,3 chromanone. La configuration absolue des trois centres asymétriques (C-1, C-2 et C-7) reste à déterminer.

2. *Dihydro-isoapetalate de méthyle (IIIb)*. Sa formule brute, C₂₃H₃₂O₆, ressort de l'analyse centésimale et de l'examen de son spectre de masse (M⁺ = 404). La comparaison de son spectre de RMN avec celui l'isoapetalate de méthyle (IIb) montre clairement que le cycle diméthyl-2,2 chromène a été remplacé par un cycle diméthyl-2,2 chromane dans le composé (IIIb) (voir tableau). Aussi, l'hydrogénéation catalytique de (IIb) conduit au dihydro-isoapetalate de méthyle (IIIb). Il semble peu probable que celui-ci soit un *artefact* et que sa formation proviendrait de la cyclisation d'une chaîne diméthyl-allyle avec un hydroxyle phénolique en *ortho*. L'emploi d'acides a été évité pendant toutes les opérations, d'extraction et d'isolement des constituants du *C. chapelieri* (Drake).

L'acide dihydro-isoapétalique (IIIa) semble être le premier diméthyl-2,2 chromane isolé d'une Guttifère.

3. *Acide apétalique (Ia)*. La fraction la plus polaire obtenue par chromatographie des acides phénoliques conduit à un produit cristallisé que nous avons identifié à l'acide apétalique.³

4. *Chapelierate de méthyle (IVb)*. Les eaux-mères de cristallisation de l'acide apétalique préalablement méthylés par le diazométhane, fournissent après plusieurs chromatographies le chapelierate de méthyle (IVb). Il a pour formule brute C₂₆H₂₈O₆ (M⁺ = 436) et possède, comme c'est le cas pour l'isoapetalate de méthyle, un cycle diméthyl-2,2 chromène et un

* Les signaux dûs au proton H₂ sont masqués partiellement par les protons en *α* du carboxyméthyle (entre 2,3 et 2,9 ppm).

⁷ G. H. STOUT et K. D. SEARS, *J. Org. Chem.* 33, 4185 (1968).

⁸ J. POLONSKY, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1079 (1957).

⁹ G. H. STOUT, M. M. SEARS et G. D. BRECK, *Tetrahedron Letters* 3285 (1968).

¹⁰ M. F. ANSELL et G. F. WHITFIELD, *Org. Mass. Spectrom.* 3, 1099 (1970).

¹¹ ANON, *NMR Spectra Catalog*, Vol. I, No. 216, Varian Associates, Palo Alto, California (1962).

TABLEAU 1. DÉPLACEMENTS CHIMIQUES (ppm) ET CONSTANTES DE COUPLAGES (Hz) DES ESTERS MÉTHYLTIQUES DES ACIDES ISOAPETALIQUE ET CHAPELIERIQUE ET DE LEURS DERIVES

Composés	H ₁	H ₂	(a) OH(C ₃)	H ₄	H ₅	H ₇	H ₈
			(b) OAc(C ₃)				
Ia	4,48; m <i>J</i> _{1,2} = 3,2	2,48 m	(a) 12,3 s	6,57; d <i>J</i> _{4,5} = 10	5,41; d <i>J</i> _{5,4} = 10	3,61 m	2,73; d <i>J</i> _{8,7} = 8
Ib	4,5; m <i>J</i> _{1,2} = 3,2	~2,47 m	(a) 12,3 s	6,58, d <i>J</i> _{4,5} = 10	5,42; d <i>J</i> _{5,4} = 10	3,60 m	2,73 d.d.
Ic	4,46; m <i>J</i> _{1,2} = 3,2	~2,5 m	(b) 2,37 s	6,34; d <i>J</i> _{4,5} = 10	5,57; d <i>J</i> _{5,4} = 10	~3,60 m	2,73; d <i>J</i> _{8,7} = 7,5
IIb	4,13; m <i>J</i> _{1,2} = 12	2,5 m	(a) 12,5 s	6,60; d <i>J</i> _{4,5} = 10	5,44; d <i>J</i> _{5,4} = 10	~3,75 m	2,7 d.d.
IIc	4,16; m <i>J</i> _{1,2} = 12	2,4 m	(b) 2,38 s	6,35; d <i>J</i> _{4,5} = 10	5,59; d <i>J</i> _{5,4} = 10	~3,75 m	2,76; d <i>J</i> _{8,7} = 7
IIIb	4,1, m <i>J</i> _{1,2} = 12	~2,6 m	(a) 12,6 s	6,57; d <i>J</i> _{4,5} = 10	5,4; d <i>J</i> _{5,4} = 10	3,60 m	2,7 d.d. <i>J</i> _{8,7} = 8
IVb	4,04; m <i>J</i> _{1,2} = 12	2,53 m	(a) 12,4 s	6,57; d <i>J</i> _{4,5} = 10	5,4; d <i>J</i> _{5,4} = 10	5,07; t <i>J</i> _{7,8} = 8	3,20 d
IVc	4,06; m <i>J</i> _{1,2} = 12	2,64 m	(b) 2,40 s	6,32; d <i>J</i> _{4,5} = 10	5,55; d <i>J</i> _{5,4} = 10	5,17; t <i>J</i> _{7,8} = 8	3,22 d

Groupes méthyles					
Composés	OCH ₃	C ₍₉₎	C ₍₁₎	C ₍₂₎	
Ia		0,84 t	1,33; d <i>J</i> = 6,5	1,12; d <i>J</i> = 7	1,37; s 1,43; s
Ib	3,57	0,88 s	1,34; d <i>J</i> = 6,5	1,11; d <i>J</i> = 7,2	1,44 (6H)
Ic	3,57	0,85 s	1,33; d <i>J</i> = 6,5	1,11; d <i>J</i> = 7	1,44 (6H) s
IIb	3,57	0,85 s	1,48; d <i>J</i> = 6,5	1,19; d <i>J</i> = 7	1,43 (6H) s
IIc	3,57	0,86 s	1,48; d <i>J</i> = 6,5	1,13; d <i>J</i> = 7	1,44 (6H) s
IIIb	3,57	0,83 s	1,45, d <i>J</i> = 6,5	1,20; d <i>J</i> = 7	1,35 (6H) s
IVb	3,58		1,47, d <i>J</i> = 6,5	1,18, d <i>J</i> = 7	1,17; s 1,42, s
IVc	3,58 s		1,47, d <i>J</i> = 6	1,12, d <i>J</i> = 8	1,19; s 1,45; s

cycle *trans*-diméthyl-2,3 chromanone ainsi qu'un hydroxyle phénolique chelaté avec un carbonyle adjacent. La position du premier cycle par rapport à cet hydroxyle a été déduite, comme précédemment, des déplacements des protons oléfiniques (H₄ et H₅) dans le spectre de l'acétate de chapelierate de méthyle (IVc). La comparaison de son spectre de RMN Fig. 1 avec celui de l'isoapétalate de méthyle montre clairement que les deux composés diffèrent par la nature de groupement situé en *para* de l'hydroxyle phénolique Le groupement C₅H₁₀CO₂CH₃ de l'isoapétalate de méthyle a été remplacé par le groupement C₈H₈CO₂CH₃ dans le chapelierate de méthyle (IVb). Cinq protons font partie d'un groupement phényle (singulect à 7,20 ppm); les bandes à 760 et 695 cm⁻¹ dans le spectre infrarouge du chapelierate de

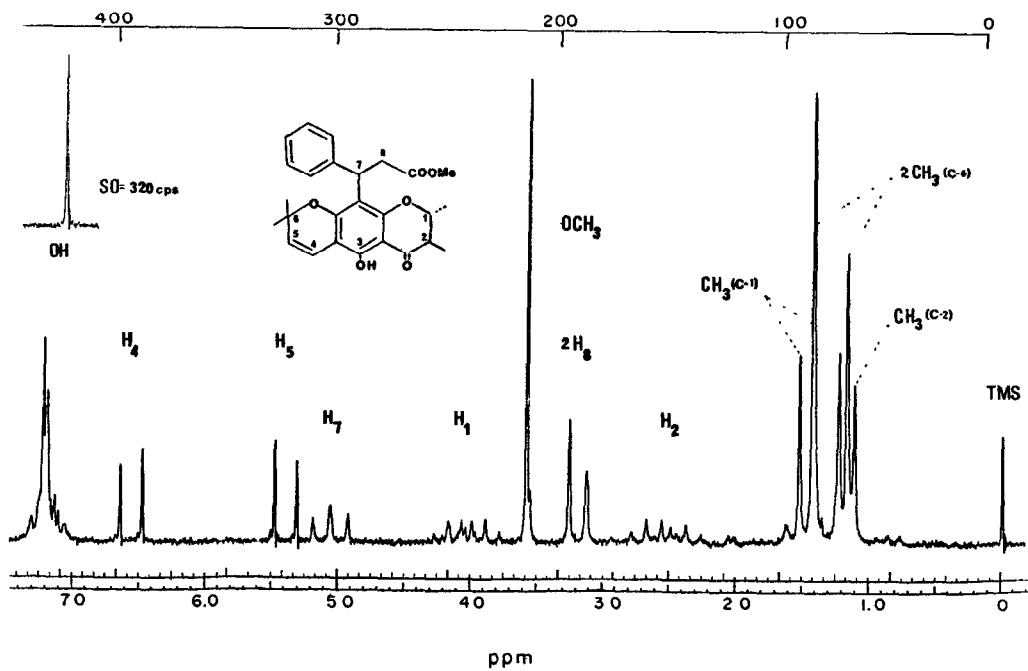


FIG. 1.

méthyle confirment la présence d'un groupement phényle monosubstitué.¹² Les trois autres protons forment un système AB₂ ($J_{7,8} = 8$ Hz). La séquence C₆H₅—CH—CH₂—CO₂CH₃

se trouve confirmée par la présence d'un pic à m/e 361 (M⁺—CH₂CO₂CH₃) correspondant à la fragmentation (b).

L'acide isoapétalique (IIa) et son dérivé dihydrogéné-4,5 (IIIa) présentent de grandes similitudes avec d'autres acides isolés du genre *Calophyllum*.^{3,7,13} L'acide chapelierique semble être le premier acide de cette classe de substances naturelles qui possède un groupement phényle à la place d'un groupement alkyle. Remarquons qu'il est assez fréquent d'isoler des alkyl-4 et des phényl-4 coumarines de la même Guttifère.¹⁴

EXPERIMENTALE

Les spectres UV ont été mesurés dans l'éthanol et les spectres infrarouges des substances, en solution dans CHCl₃ ou CS₂. Les pouvoirs rotatoires ont été déterminés en solution dans le CHCl₃. Les spectres de RMN ont été enregistrés avec un appareil Varian A-60A à 60 MHz en utilisant CDCl₃ comme solvant; les déplacements chimiques δ , sont exprimés en ppm par rapport à la raie du tétraméthylsilane; les abréviations utilisées sont: s: singulet; s.e.: singulet élargi; d: doublet; t: triplet; m: multiplet; J: constante de couplage en Hz. Les microanalyses des échantillons distillés dans des tubes à boules à 130–150° (T du bain d'air) sous 0,02 mm ont été déterminées par le Service Central de Microanalyse du C.N.R.S. (Gifsur-Yvette). Les chromatographies sur couche mince (CCM) ont été effectuées sur Kieselgel GF₂₅₄ de Merck et les révélations par fluorescence à la lumière UV, par pulvérisation de SO₄H₂ à 50% suivie de chauffage, ou par pulvérisation d'une solution alcoolique de Cl₃Fe à 1%.

¹² K. NAKANISHI, *Infrared Absorption Spectroscopy*, Holden-Day, San Francisco, 27 (1962).

¹³ G. H. STOUT, G. K. HICKERNELL et K. D. SEARS, *J. Org. Chem.* 33, 4191 (1968).

¹⁴ L. CROMBIE, D. E. GAMES et A. MCCORMICK, *J. Chem. Soc. (C)*, 2545 (1967); *J. Chem. Soc. (C)*, 2553 (1967).

Extraction des graines du Calophyllum chapelieri

Les noix du *C. chapelieri* sont décortiquées et les graines obtenues sont ensuite grossièrement broyées. L'extraction dans un soxhlet de 239 g de graines par le CHCl₃ fournit 177 g d'un extrait huileux, faiblement coloré en jaune.

Afin d'éliminer la plus grande partie des lipides, on effectue une chromatographie préliminaire en filtrant l'extrait brut (100 g) à travers une colonne remplie de 2 kg d'acide silicique-célite (3:1). On sépare ainsi quatre fractions principales. La première, élueée par du toluène, fournit 80 g de graisses. La deuxième fraction (11 g) et la troisième (7 g), élueées par du toluène contenant 5% d'acétate d'éthyle, contiennent les acides phénoliques donnant le test positif avec le chlorure ferrique. Des échantillons de la 2me et 3me fraction montrent en CCM, après méthylation par le diazométhane, la présence de deux composés phénoliques dans chacune de ces deux fractions. Chacune d'elles est alors chromatographiée plusieurs fois sur acide silicique Mallinckrodt en employant le mélange d'éther de pétrole et d'acétate d'éthyle (9:1) comme éluant. La 2me fraction fournit ainsi 1,5 g d'un mélange des acides (IIa) et (IIIa), tandis que la 3me fraction fournit 2,1 g d'un mélange des acides (IVa) et (Ia). Les mélanges d'acides ainsi obtenus ont été traités par une solution éthérrée de diazométhane et les esters sont séparés par chromatographie sur Kieselgel Merck.

Isolément des esters (IIb) et (IIIb). 2 g du mélange d'esters (IIb) et (IIIb) sont chromatographiés sur 300 g de Kieselge-célite (3:1) en employant le benzène comme éluant. On obtient ainsi 1,52 g d'esters (IIb) et 0,21 g d'ester (IIIb). CCM (benzène): R_f de l'ester (IIb) = 1,48 $\times R_f$ de l'apetalate de méthyle et R_f de l'ester (IIIb) = 1,14 $\times R_f$ de l'apetalate de méthyle (Ib).

Isopetalate de méthyle (Ib). $[\alpha]_D = -68,3^\circ$ ($c = 0,94$).

Analyse. C₂₃H₃₀O₆. Calc.: C 68,63; H 7,51. Tr.: C 68,73; H 7,46%. *Spectre de masse.* Pic moléculaire à m/e 402; pic de base à m/e 387 (M⁺-CH₃), autres pics à m/e 359 (M⁺-C₃H₇), m/e 329 (M⁺-CH₂CO₂CH₃). *Spectre UV.* λ_{max} à 228 nm (log ε 3,99), 275 nm (log ε 4,55), 300 nm (log ε 4,03) et à 364 nm (log ε 3,34). *Spectre IR* (CHCl₃): ν(C=O) 1735 cm⁻¹ (ester), 1655 et 1635 cm⁻¹ (chromanone).

Dihydro-isopetalate de méthyle (IIIb): $[\alpha]_D = -45^\circ$ ($c = 2,44$). *Analyse:* C₂₃H₃₂O₆. Calc.: C 68,29; H 7,97. Tr.: C 68,26; H 7,70%. *Spectre de masse:* Pic moléculaire à m/e 404; autres pics à m/e 361 (M⁺-C₃H₇), m/e 331 (M⁺-CH₂CO₂CH₃), m/e 305 (361-C₄H₈), m/e 275 (331-C₄H₈). *Spectre UV:* λ_{max} à 219 nm (log ε 4,27), 231 nm (log ε 4,11), 299 nm (log ε 4,26) et à 341 nm (log ε 3,41). *Spectre IR* (CHCl₃). ν(C=O) 1730 cm⁻¹ (ester), 1640 et 1620 cm⁻¹ (chromanone).

Hydrogénéation catalytique de (IIb). 100 mg d'isoapetalate de méthyle (IIb) sont hydrogénés en solution éthanolique en présence de Pd/C à 10%, à la température et pression ambiantes. Le produit, isolé de la manière habituelle, est purifié sur chromatoplastiques préparatives. On isole ainsi 84 mg de *dihydro-isopetalate de méthyle* (IIIb), $[\alpha]_D = -44,4^\circ$ ($c = 2,08$) dont les spectres UV, IR et RMN sont identiques à l'ester (IIIb) naturel.

Isolément de l'acide apetalique (Ia). La fraction de chromatographie renfermant les acides (Ia) et (IVa) cristallise partiellement dans l'hexane. Après séparation des cristaux par filtration et après de nombreuses recristallisations dans le même solvant, on obtient des cristaux F = 119-120°, $[\alpha]_D = +22,8^\circ$ ($c = 3,37$). Il s'agit de l'acide apetalique (Ia), comme le montre la comparaison directe avec un échantillon authentique (identité des spectres UV, IR et de RMN).

Isolément de chapelierate de méthyle (IVb) et de l'apetalate de méthyle (Ib). 0,5 g d'un mélange des esters méthyliques de l'acide chapeherique (IVa) et de l'acide apetalique sont chromatographiés sur 75 g de Kieselgel-célite (3:1) en employant le benzène comme éluant. On obtient ainsi 0,07 g de (IVb) et 0,17 g de (Ib). CCM (benzène): R_f de l'ester (IVb) = 1,54 $\times R_f$ de l'apetalate de méthyle.

Chapelierate de méthyle (IVb). $[\alpha]_D = -165^\circ$ ($c = 2,00$). *Analyse:* C₂₂H₂₈O₆. Calc.: C 71,54; H 6,47. Tr.: C 71,38, H 6,49%. *Spectre de masse:* Pic moléculaire à m/e 436, autres pics importants à m/e 421 (M+CH₃), m/e 361 (M⁺-CH₂CO₂CH₃). *Spectre UV:* λ_{max} à 267 nm (log ε 4,50), 275 nm (log ε 4,53), 300 nm (log ε 4,01), 312 nm (log ε 4,01) et à 365 nm (log ε 3,40). *Spectre IR* (CS₂): ν(C=O) 1745 cm⁻¹ (ester), 1645 et 1630 cm⁻¹ (chromanone), 760 et 695 cm⁻¹ (phényle monosubstitué).¹²

Apetalate de méthyle (Ib). $[\alpha]_D = +13,4^\circ$ ($c = 1,8$). *Analyse:* C₂₃H₃₀O₆. Calc.: C 68,63; H 7,51. Tr.: C 68,79; H 7,22%. *Spectre de masse:* Pic moléculaire à m/e 402, autres pics à m/e 387 (M⁺-CH₃), m/e 359 (M⁺-C₃H₇) et m/e 329 (M⁺-CH₂CO₂CH₃). *Spectre UV:* λ_{max} à 228 nm (log ε 3,98), 261 nm (log ε 4,50), 286 nm (log ε 3,98) et à 342 nm (log ε 3,60). *Spectre IR* (CHCl₃): ν(C=O) 1730 cm⁻¹ (ester), 1650 et 1630 cm⁻¹ (chromanone).

Acétylation des esters (Ib), (IIb) et (IVb). Exemple: 210 mg de l'ester (IIb), additionné de 1 cm³ de pyridine et de 3 cm³ d'anhydride acétique sont chauffés à 80° pendant 7 h. On évapore alors le solvant et on chromatographie le résidu ainsi obtenu sur 30 g d'acide silicique-célite (3:1). Le mélange benzène-acétate d'éthyle (95:5) élue 90 mg de l'acétate (IIc). Les esters (Ib) et (IVb) traités de la même manière conduisent à l'acétate (IIc) et (IVc) respectivement.

Acétate IIc. $[\alpha]_D = -72,2^\circ$ ($c = 1,8$). *Spectre de masse:* pic moléculaire à m/e 444, autres pics importants à m/e 402 [M⁺-(CH₂=C=O)], m/e 387 (402-CH₃), m/e 359 (402-C₃H₇) et à m/e 329 (402-CH₂CO₂CH₃). *Spectre UV:* λ_{max} à 228 nm (log ε 3,98), 261 nm (log ε 4,50), 286 nm (log ε 3,98) et à 342 nm (log ε 3,60). *Spectre IR* (CHCl₃): ν(C=O) 1770 cm⁻¹ (acétate), 1735 cm⁻¹ (ester), 1675 et 1645 cm⁻¹ (chromanone).

Acétate (Ic). $[\alpha]_D = +25,3^\circ$ ($c = 1,9$). *Spectre de masse:* Pic moléculaire à m/e 402 [M⁺-(CH₂=C=O)],

m/e 387 (402-CH₃), *m/e* 359 (402-C₃H₇) et *m/e* 329 (402-CH₂CO₂CH₃). *Spectre UV*: λ_{\max} à 228 nm ($\log \epsilon$ 4,02), 262 nm ($\log \epsilon$ 4,49), 286 nm ($\log \epsilon$ 4,00) et à 343 nm ($\log \epsilon$ 363). *Spectre IR* (CHCl₃): ν (C=O) à 1770 cm⁻¹ (acétate), 1735 (ester), 1675 et 1645 cm⁻¹ (chromanone).

Acétate (IVc). $[a]_D = -205,8^\circ$ (c = 0,85). *Spectre de masse*: Pic moléculaire à *m/e* 478, autres pics à *m/e* 436 [M⁺-(CH₂=C=O)] et à *m/e* 421 (436-CH₃). *Spectre UV*: λ_{\max} à 262 nm ($\log \epsilon$ 4,52), 288 nm ($\log \epsilon$ 3,95) et à 341 nm ($\log \epsilon$ 3,62). *Spectre IR* (CS₂): ν (C=O) 1780 cm⁻¹ (acétate), 1745 (ester), 1685 et 1645 cm⁻¹ (chromanone), 760 et 695 cm⁻¹ (phényle monosubstitué).

Remerciements—Nous adressons nos vifs remerciements au Dr. P. Boiteau (E.P.H.E.), Faculté de Médecine de Paris, pour nous avoir procuré des graines de *Calophyllum chapelieri* Drake, à Mmes L. Alais et A. Kornprobst pour les mesures des spectres de RMN et à MM. B. Bardey et J. P. Cosson pour l'obtention des spectres de masse. Nous remercions vivement le Professeur T. A. Govindachari (Bombay) de nous avoir envoyé un échantillon de l'acide apetalique.