

## LE LYCOXANTHOL, NOUVEAU DITERPENOÏDE DE *LYCOPODIUM LUCIDULUM*

R. H. BURNELL, L. MO et M. MOINAS\*

Département de Chimie, Université Laval, Québec 10, Canada

(Reçu le 25 février 1972)

**Key Word Index**—*Lycopodium lucidulum*; Lycopodiaceae; lycoxanthol; yellow diterpenoid; sterols and triterpenes.

**Résumé**—De *Lycopodium lucidulum*, nous avons isolé, en plus des alcaloïdes, une grande variété de composés non basiques (cires, alcools gras, stérols et surtout triterpènes dérivés du serratène-14), ainsi qu'un nouveau produit naturel, de couleur jaune, pour lequel nous proposons le nom de lycoxanthol et auquel nous attribuons la structure diterpénoïdique IVa.

**Abstract**—A number of waxes, fatty alcohols, sterols and serrat-14-ene derivatives have been isolated from *Lycopodium lucidulum*. A new yellow diterpenoid, lycoxanthol, was also isolated and its structure suggested to be IVa.

### INTRODUCTION

GRÂCE aux travaux de Manske et Marion,<sup>1</sup> d'Ayer *et al.*<sup>2-5</sup> et aux nôtres<sup>3,6</sup> l'étude de alcaloïdes de *Lycopodium lucidulum* est maintenant bien développée et vient de conduire à la découverte d'une nouvelle série de bases en C<sub>30</sub> (L. Ball<sup>7</sup> et nous-mêmes<sup>6</sup> proposons chacun une structure pour l'un d'entre eux, la lucidine).

La recherche des autres constituants de cette plante n'avait jamais été faite. Elle nous a permis<sup>6,8</sup> de mettre en évidence les nombreux composés dont la liste figure au Tableau 1.

La détermination de la composition du mélange des cires (hydrocarbures et esters) est actuellement en cours;<sup>9</sup> à l'exception de la friedelanone, les triterpènes sont tous des dérivés du serraténediol, que Inubushi *et al.*<sup>10-13</sup> ont déjà décrits comme produits naturels d'autres lycopodes, de pins et d'épicéas, ou comme dérivés artificiels. Seul l'(*O*-acétyl)-21 serraténediol est un composé nouveau. Quant au mélange d'alcools gras, il se compose d'une majorité

\* Adresse actuelle: Société d'Assistance Technique pour Produits Nestlé SA (NESTEC) C.P. 88, 1814, La Tour de Peilz, Suisse.

<sup>1</sup> R. H. F. MANSKE et L. MARION, *Can. J. Res.* **B24**, 57 (1946).

<sup>2</sup> W. A. AYER, J. A. BEREZOWSKY et D. A. LAW, *Can. J. Chem.* **41**, 649 (1963).

<sup>3</sup> W. A. AYER, B. ALTENKIRK, R. H. BURNELL et M. MOINAS, *Can. J. Chem.* **47**, 449 (1969).

<sup>4</sup> W. A. AYER et B. ALTENKIRK, *Can. J. Chem.* **47**, 499 (1969).

<sup>5</sup> W. A. AYER, N. MASAKI et D. S. NKUNIKA, *Can. J. Chem.* **46**, 3631 (1968).

<sup>6</sup> M. MOINAS, Thèse de Doctorat-es-Sciences, Université Laval, Québec (1971).

<sup>7</sup> L. BALL, Thèse de Doctorat-es-Sciences, Université d'Alberta, Edmonton (février 1971).

<sup>8</sup> S. BENOÎT, Alcaloïdes et Triterpènes de *Lycopodium lucidulum* Michx, Thèse de Maîtrise, Université Laval (1970).

<sup>9</sup> M. G. OURISSON, Strassbourg, Communication privée (1971).

<sup>10</sup> Y. INUBUSHI, Y. TSUDA et T. SANO, *Yakugaku Zasshi* **82** (11), 1537 (1962).

<sup>11</sup> Y. INUBUSHI, Y. TSUDA et T. SANO, *Yakugaku Zasshi* **82**, 1083 (1962).

<sup>12</sup> Y. INUBUSHI, T. SANO et J. R. PRICE, *Austral. J. Chem.* **20**, 387 (1967).

<sup>13</sup> Y. INUBUSHI, Y. TSUDA et T. SANO, *Chem. Pharm. Bull. Tokyo* **13**, 750 (1965).

d'hexacosanol, de tetracosanol et d'octacosanol.<sup>6</sup> Nous avons également isolé un produit cristallin de couleur jaune que nous avons baptisé lycoxanthol.

TABLEAU I.

Fractions	Poids (g)	Produits	Formule	F	$[\alpha]_D$	M <sup>+</sup> m/e	Identification*
1-5	7,850	Cires					
6-7	0,146	Lycoxanthol	IVa				
8	0,012	Friedelanone-3		255-256°	- 21°	426	IR p.f. mixte
11-12	0,134	Diacétyl serratènediol	VIII	342°	+18,5°	526	C, 77,6/77,5; H, 10,5/10,3; 0, 12,1/12,2 IR RMN p.f. mixte IR RMN MS
14-18	0,179	Alcools gras		78-80°			
22-23	0,460	(O-Acétyl)-3 épi-21 serratènediol	IX	317°	- 7,4°	484	IR RMN MS
25-29	1,095	Sitosterol		136-140°	- 38°	414	IR Comp. directe
43-50	0,883	(O-Acétyl)-3 serratènediol	X	337°	- 2,3°	484	IR RMN MS Comp directe
51-54	0,674	(O-Acétyl)-21 serratènediol	XI	318-320°	+ 5,6°	484	C, 78,1/78,1; H, 10,9/10,7; 0, 10,4/10,4 IR RMN MS
55-59	0,446	Di(O-Acétyl)-3,21 tohogenol	XII	313°	30,8°	544	IR RMN MS Comp. directe
81-82	0,587	épi-21 Serratènediol	XIII	287°	- 26°		IR RMN
93-103	1,789	Serratènediol	XIV	288°	-20,1°	442	IR RMN
127-130	0,149	(O-Acétyl)-3 tohogenol	XV	299-301°	—	502	IR RMN
		(O-Acétyl)-21 serratriol <sup>8</sup>	XVI	344°	—	500	IR RMN
		épi-3 Serratriol <sup>8</sup>	XVII				
		Serratriol <sup>8</sup>	XVIII	325°		458	IR

\* Plusieurs corrélations<sup>6,8</sup> telles l'acétylation sélective, l'oxydation et la déshydratation, furent effectuées à cause de certaines variations dans les propriétés physiques rapportées en littérature pour les différents triterpènes isolés.

## RESULTATS

Le lycoxanthol,<sup>6,14</sup> de formule moléculaire C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>, est un composé de couleur jaune. Il forme, par action de l'iodure de méthyle (ou du sulfate diméthylque) dans l'acétone en présence de carbonate de potassium, plusieurs dérivés *O*-méthylés. On prépare aisément un composé monométhylé et deux diméthylés en proportions différentes. Il est beaucoup plus difficile d'accéder au dérivé triméthylé.

Par acétylation avec l'anhydride acétique dans la pyridine, on obtient un dérivé diacétylé qui est un diacétate de phénol ou d'énol (IR à 1770 et 1205 cm<sup>-1</sup>). Le lycoxanthol possède donc deux groupes hydroxyles phénoliques ou énoïques (test au chlorure ferrique positif, IR à 3490 et 1215 cm<sup>-1</sup>) dont l'un apparaît en RMN (à  $\delta = 12,66$  ppm) fortement chélaté sur un groupe carbonyle favorablement disposé (IR à 3320 cm<sup>-1</sup> pour OH, à 1640 cm<sup>-1</sup> pour CO). Toutes ces fonctions phénols ou énoles sont d'ailleurs cachées, suffisamment pour que le lycoxanthol soit peu polaire (référence au comportement sur la colonne de gel de silice de l'extraction) et insensible à l'action du diazométhane.

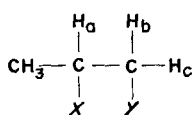
Le spectre RMN révèle quatre groupes méthyles, trois tertiaires à  $\delta = 1,41$  et 1,62 ppm et un secondaire à  $\delta = 1,39$  ppm (doublet) qui est couplé au proton *A* (à  $\delta = 3,76$  ppm,  $J = 7$  Hz). Ce proton *A* fait partie, avec les protons *B* et *C* (doublet de doublet à  $\delta = 4,27$  ppm et triplet à  $\delta = 4,90$  ppm) d'un complexe qui correspond à l'enchaînement à avec  $J_{A-B} = 6$  Hz,  $J_{A-C} = 9$  Hz et  $J_{A-CH_3} = 7$  Hz. Les valeurs des déplacements chimiques impliquent que *X* soit un groupe carbonyle ou fasse partie d'un cycle aromatique, et que *Y* soit un atome d'oxygène.

Ces valeurs s'appliquent parfaitement aux déplacements chimiques des protons d'un

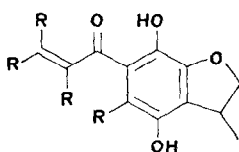
<sup>14</sup> R. H. BURNELL et M. MOINAS, *Chem. Commun.* 897 (1971).

système méthyl-benzodihydrofuranne, comme le montre l'exemple de l'isocryptotanshinone.<sup>15</sup> En dépit du fort pont hydrogène intramoléculaire, la valeur de l'absorption IR du groupe carbonyle à  $1640\text{ cm}^{-1}$  (ainsi que la couleur jaune du produit) nous oblige à mettre au moins une autre double liaison en conjugaison. Cette nouvelle insaturation doit être tétrasubstituée (pas de signal de proton oléfinique en RMN).

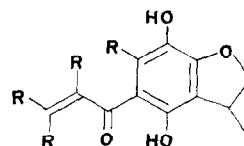
Le lycoxanthol donne, par pyrolyse sur couche de gel de silice, un composé, pyrolycoxanthol, de couleur rouge-orangé et de même formule moléculaire  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_5$ . Par réduction (hydrogénation catalytique), obtient un leucodérivé qui se réoxyde immédiatement à l'air en un composé de couleur orange et de formule  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_3$ . Ce genre de propriété, ainsi que la couleur, fait soupçonner des dérivés de quinone et le lycoxanthol doit être un *p*-diphénol ou hydroquinone. On peut alors proposer les nouvelles structures partielles I. Il nous reste à placer 3 groupes méthyles (tous trois tertiaires) et 1 groupe hydroxyle phénolique ou énoïque pour 8 atomes de carbone et 2 insaturations.



a

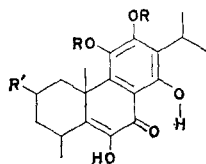


(I)



Par fragmentation en spectrométrie de masse, le lycoxanthol perd 5 et même 6 atomes de carbone sans perdre d'atome d'oxygène ( $m/e = 274$ , 100%:  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_5$  et  $m/e = 262$ , 37%:  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_5$ ); il faut donc dégager une chaîne non hydroxylée de cette longueur et l'un des restes *R* doit être le dernier groupe phénol ou éno.

Il existe des phénols ou énoles dont le squelette correspond aux structures partielles I. Nous citerons la coléone *B*, isolée de *Coleus ignamis*. Parmi les composés préparés par Eugster *et al.*<sup>16</sup> au cours de l'élucidation de la structure de cette coléone, il en est (formules II) qui possèdent pratiquement notre chromophore.

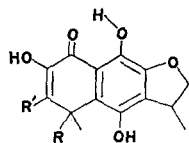


(II)

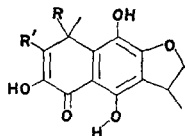
(IIa)  $R = H$ ,  $R' = H$ ,  
 $\lambda_{\text{max}} = 263 - 284 - 326 - 383\text{ nm}$ .  
 (IIb)  $R = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $R' = \text{spirocétal}$   
 $\lambda_{\text{max}} = 264 - 287 - 308 \text{ à } 316 - 392\text{ nm}$ .

(IIc)  $R = H$ ,  $R' = OH$   
 $\lambda_{\text{max}} = 262 (9960) - 285 (9740) - 333 (4790) - 390 (7250)\text{ nm}$ .  
 Lycoxanthol  
 $\lambda_{\text{max}} = 265 (12250) - 288 (8600) - 334 (6100) - 385 (8600)\text{ nm}$ .

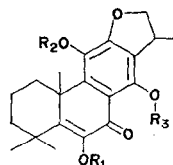
Cette remarquable concordance nous incite à proposer la structure partielle III. A l'exemple de la coléone *B*, le singulet à  $\delta = 1,62\text{ ppm}$  en RMN est alors attribuable au groupe méthyle angulaire.



(III)



(IV)



(IVa)  $R_1 = R_2 = R_3 = H$   
 (IVb)  $R_1 = \text{CH}_3$ ,  $R_2 = R_3 = H$   
 (IVc)  $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$ ,  $R_3 = H$   
 (IVd)  $R_1 = R_3 = H$ ,  $R_2 = \text{CH}_3$   
 (IVe)  $R_1 = R_2 = R_3 = \text{CH}_3$   
 (IVf)  $R_1 = R_2 = \text{COCH}_3$ ,  $R_3 = H$

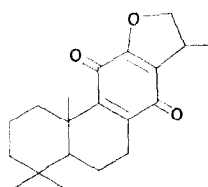
<sup>15</sup> H. KAKISAWA, T. HAYASHI et T. YAMAZAKI, *Tetrahedron Letters* 301 (1969).

<sup>16</sup> M. RIBI, A. CHANG SIN-REN, H. P. KÜNG et C. H. EUGSTER, *Helv. Chim. Acta* 52, 1685 (1969).

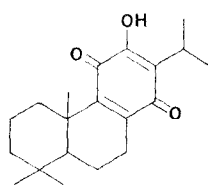
Il nous reste à placer 7 atomes de carbone, dont deux groupes méthyles qui peuvent constituer un groupement diméthyle géminale et, puisqu'on ne peut envisager une autre double liaison, à fermer un dernier cycle. Notre composé en  $C_{20}$  étant vraisemblablement un diterpénoïde, nous pouvons proposer la structure IVa, dérivant d'une biogénèse polyisoprénique.

Les dérivés obtenus par méthylation progressive sont alors IVb (monométhylé), IVc et IVd (diméthylés) et IVe (triméthylé). Le diacétate est le composé IVf. Cette structure IVa permet d'expliquer le déblindage (à  $\delta = 1,41$  ppm) à priori surprenant du groupe diméthyle géminale, si on remarque que, dans la fuestione, ce même groupe donne deux signaux à  $\delta = 1,24$  et  $1,31$  ppm.

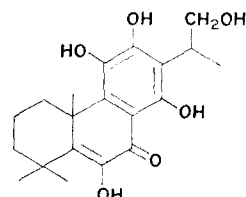
De plus, la structure du produit ci-haut mentionné et qui résultait de l'hydrogénation catalytique suivi de la réoxydation du lycoxanthol devient plus aisément perceptible. En effet, si la partie  $\alpha$ -dicétone du cycle B est considérée comme hydrogénée (4 mol d'hydrogène), l'hydroquinone résultante sera oxydée (pendant le filtrage) en para quinone produisant ainsi la déhydrofurannoquinone V la relation évidente de cette dernière avec la royléanone VI nous amène à l'appeler déhydrocycloroyléanone.



(V)



(VI)



(VII)

Une fois notre rapport préliminaire présenté,<sup>14</sup> Eugster et Rüedi proposèrent une structure pour un nouveau produit jaune, coléone C (VII), isolé de *Coleus aquaticus*.<sup>17</sup> En plus de la grande ressemblance entre propriétés physiques de cette coléone et celles du lycoxanthol, les scientifiques suisses ont mis en évidence un composé dihydrofuranne obtenu par la déshydratation de la coléone C.

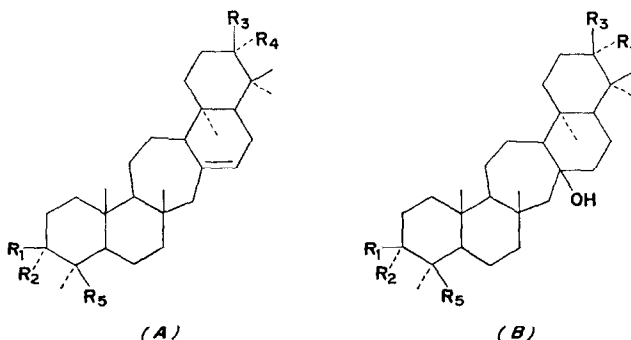
Nécessairement, les structures de ce dérivé et du lycoxanthol devaient être identiques. Une comparaison directe (UV, IR, RMN et chromatographie par couche mince) aimablement effectuée par le professeur Eugster prouva l'identité des deux échantillons. Les recherches intensives et les différentes corrélations qu'a faites dans ce domaine le groupe de Zurich appuie fortement notre découverte quelque peu surprenante d'un diterpénoïde de ce type dans un *lycopode*.

#### EXPERIMENTALE

**Isolement.** Par percolation au méthanol froid de 12 kg de *Lycopodium lucidulum* séché et broyé, on obtient un extrait noir qui, après trituration dans  $CH_3COOH$  10% jusqu'à épuisement des bases, fournit une poudre verte. L'extraction en continu (Soxhlet) à l'hexane de cette poudre donne, après élimination du solvant, 155 g d'un solide vert clair. Nous avons chromatographié 80 g de ce solide sur une colonne de 2 kg de gel de silice G Merck, et l'élution à  $CHCl_3$  par fractions de 500 cm<sup>3</sup> nous a donné la série de produits dont la liste figure au Tableau I.

**Lycoxanthol.** Calc. pour  $C_{20}H_{26}O_5$ : C, 69,75; H, 7,02; O, 23,23. Trouvé: C, 69,60; H, 6,97; O, 23,46;  $F = 249^\circ$ ;  $pK_a = 5,47$ ;  $pK_b = 8,37$ . IR  $\nu_{KBr}$  en  $cm^{-1}$  3490, 3320, 1640, 1610, 1570 UV  $\lambda_{max}$  en nm ( $\epsilon$ ) EtOH: 245 (épaulement, 11 400), 265 (12 250), 288 (8600), 334 (6100), 385 (8600); EtOH + NaOH (solution rose):

<sup>17</sup> M. P. RÜEDI et C. H. EUGSTER, *Helv. Chim. Acta* **54**, 1606 (1971).



Formule	Type	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>
VIII	A	AcO	H	H	AcO	CH <sub>3</sub>
IX	A	AcO	H	HO	H	CH <sub>3</sub>
X	A	AcO	H	H	HO	CH <sub>3</sub>
XI	A	HO	H	H	AcO	CH <sub>3</sub>
XII	B	AcO	H	H	AcO	CH <sub>3</sub>
XIII	A	HO	H	HO	H	CH <sub>3</sub>
XIV	A	HO	H	H	HO	CH <sub>3</sub>
XV	B	AcO	H	H	HO	CH <sub>3</sub>
XVI	A	HO	H	H	AcO	CH <sub>2</sub> OH
XVII	A	H	HO	H	HO	CH <sub>2</sub> OH
XVIII	A	HO	H	H	HO	CH <sub>2</sub> OH

226 (12 250), 269 (16 650), vers 300 (épaulement, 10 020), 330–350 (4900), 420 (3300) EtOH + HCl: 252 (11 000), 280 (13 500), 335 (3700), 360–380 (3000). RMN  $\delta_{\text{CDCl}_3}$  en ppm (100 MHz) 1,39 d  $J = 7$  Hz (=CH–CH<sub>3</sub>) 1,41 2s. et 1,62 s (=C=CH<sub>3</sub>), 3,05 m, 3,76 1H m.  $J = 7, 6$  et 9 Hz (proton A), 4,27 1H d de d  $J = 9$  et 6 Hz (proton B), 4,90 1H t  $J = 9$  Hz (proton C) 6,96 1H s (=C=OH), 12,66 1H s (=C=OH).  $\delta_{\text{C}_{13}\text{D}_5\text{H}}$  en ppm 1,34 d  $J = 7$  Hz (=CH–CH<sub>3</sub>), 1,60 et 1,63 2s (=C=CH<sub>3</sub>), 1,89 s (=C=CH<sub>3</sub>), 2,02 s, protons A, B et C à 3,71/4,20/4,73. Ms  $m/e$  M<sup>+</sup> tr.: 344, 1634. Calc.: 344, 1624 (38%) 329 (M-15, 64%), 314 (M-30, 7%), 301 (M-43, 10%), 288 (M-56, 12%), 274 (M-70, 100%) C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> tr.: 274, 0860. Calc.: 274, 0841 262 (M-82, 37%) C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> tr.: 262, 0844. Calc.: 262, 0841 261 (M-83, 28%), 247 (M-97, 12%), 245 (M-99, 14%), 158 (M-186, 28%), 115 (M-229, 27%), 110 (M-234, 20%), 97 (M-247, 78%), 91 (M-253, 31%), 83 (M-261, 100%), 69 (M-275, 100%), 55 (M-289, 100%). DRO  $[\alpha]_D + 56,8^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>,  $c = 1,77$  g/l.),  $[\alpha]_{344} = 149,5^\circ$ ,  $[\alpha]_{315} + 73,5^\circ$ ,  $[\alpha]_{290} + 791^\circ$ ,  $[\alpha]_{270} + 0^\circ$ ,  $[\alpha]_{264} - 212^\circ$ ,  $[\alpha]_{261} - 163^\circ$ ,  $[\alpha]_{257} - 212^\circ$ ,  $[\alpha]_{240} - 48,9^\circ$ ,  $[\alpha]_{234} + 0^\circ$ .

**Méthylations du lycoxanthol.** On dissout 0,015 g de lycoxanthol IVa dans 15 cm<sup>3</sup> d'acétone sèche, on ajoute 0,060 g de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et 0,1 cm<sup>3</sup> de CH<sub>3</sub>I (ou la quantité équivalente de Me<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). On porte à reflux pendant 2 hr, puis on filtre le solide, lave à l'acétone et évapore la solution. On reprend au CHCl<sub>3</sub> pour éliminer un reste de carbonate, ainsi qu'un peu d'KI, filtre et évapore. On obtient ainsi 0,015 g de dérivé monométhylé IVb.

**(O-Méthyl)-6 lycoxanthol IVb.** C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub> huile jaune-citron IR  $\nu_{\text{CHCl}_3}$  en cm<sup>-1</sup> 3400, 1640 (double), 1600, 1555, 1250, 1135, 1085, 1030, 990, 950, 920, 850, 810. UV  $\lambda_{\text{max}}$  en nm 262, 288, 330, 365 (EtOH). RMN  $\delta_{\text{CDCl}_3}$  en ppm 1,37 d  $J = 7$  Hz (=CH–CH<sub>3</sub>), 2,90 m, 3,85 3H s (–O–CH<sub>3</sub>), protons A, B et C à sous OCH<sub>3</sub>/4,27/4,80, 6,95 1H s (=C–OH), 12,77 1H s (=C–OH). MS  $m/e$  M<sup>+</sup> 358. Si dans la méthylation précédente, on continue le reflux pendant 8 hr au lieu de 2, on obtient un mélange de trois dérivés méthylés, que l'on sépare sur couche épaisse (1 mm) de gel de silice GF Merck (éluant: CHCl<sub>3</sub>). On isole environ 40% du produit monométhylé IVb, décrit précédemment, 40% d'un produit diméthylé (majeur) IVc et 10% d'un autre produit diméthylé (mineur) IVd beaucoup plus pâle. En partant de 0,077 g de lycoxanthol IVa, nous avons préparé ainsi 0,030 g d'éther méthylé IVb et 0,030 et 0,008 g de diéthers méthyliques IVc et IVd.

**Di (O-méthyl)-6,11 lycoxanthol IVc.** C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub> cristaux jaune-citron, F = 153°. IR  $\nu_{\text{CHCl}_3}$  en cm<sup>-1</sup> 1640, 1610, 1595, 1285, 1250, 1135, 1080, 1030, 990, 960, 920. UV  $\lambda_{\text{max}}$  en nm 232, 260, 318 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH). Inchangé en milieux basique et acide. RMN  $\delta_{\text{CDCl}_3}$  en ppm 1,37 d  $J = 6$  Hz (=CH–CH<sub>3</sub>), 1,43 2s et 1,63 s (=C=CH<sub>3</sub>), 2,90 m, 3,81 3H et 3,86 3H 2s (–O–CH<sub>3</sub>), protons A, B et C à sous OCH<sub>3</sub>/4,25/4,79, 13,26 1H s (=C–OH). MS  $m/e$  372.

*Di (O-méthyl)-4,6 lycoxanthol IVd*:  $C_{22}H_{28}O_5$  huile jaune-pâle. UV  $\lambda_{\max}$  en nm 252, 285, 340 ( $C_2H_5OH$ ). RMN  $\delta_{CDCl_3}$  en ppm 1,38 d  $J = 7$  Hz ( $=CH-CH_3$ ), 1,45 2s et 1,63 s ( $=C-CH_3$ ), 2,80 m, 3,87 3H et 3,92 3H 2s. ( $-O-CH_3$ ), protons *A*, *B* et *C* à sous  $OCH_3/4,29/4,78$ , 7,46 1H s ( $=C-OH$ ) MS  $m/e$  372. Si, finalement, on poursuit la méthylation pendant 30 hr, on obtient un dérivé triméthylé IVe, de couleur beaucoup plus pâle, accompagné de traces de l'éther méthylique IVb déjà décrit. On purifie sur couche épaisse (1 mm) de gel de silice GF Merck (éluant:  $CHCl_3$ ). Nous avons ainsi préparé 0,030 g d'éther triméthylé IVe à partir de 0,031 g de lycoxanthol IVa.

*Tri (O-méthyl) lycoxanthol IVe*:  $C_{23}H_{30}O_5$  huile jaune-pâle. IR  $\nu_{CHCl_3}$  en  $cm^{-1}$  1640, 1600, 1290, 1250, 1130, 1115, 1080, 1035, 1015, 1000, 960, 920, 810. UV  $\lambda_{\max}$  en nm 218, 255, 275, 318 ( $C_2H_5OH$ ). RMN  $\delta_{CDCl_3}$  en ppm 1,37 d  $J = 8$  Hz ( $=CH-CH_3$ ), 1,42 2s et 1,63 s ( $=C-CH_3$ ), 2,90 m, 3,80 3H, 3,90 3H et 3,92 3H 3s ( $-O-CH_3$ ), protons *A*, *B* et *C* à sous  $OCH_3/4,26/4,75$ . MS  $m/e$  386.

*Acetylation du lycoxanthol IVa*. On dissout 0,046 g de lycoxanthol IVa dans le minimum de pyridine sèche et on ajoute quelques gouttes d' $Ac_2O$ . On purifie le produit par filtration rapide sur une petite colonne de 7 g de Florisil (F 101 Fisher) puis on le traite sur couche épaisse (1 mm) de gel de silice GF Merck (éluant:  $CHCl_3$ ). On recueille ainsi 0,041 g de composé diacétylé IVf, produit majeur d'un mélange complexe.

*Di (O-acétyl)-6,11 lycoxanthol*:  $C_{24}H_{28}O_7$  huile jaune-citron. IR  $\nu_{CHCl_3}$  en  $cm^{-1}$  1770 (ester de phénol ou d'énol), 1655, 1635, 1615, 1210 (acétate de phénol ou d'énol). UV  $\lambda_{\max}$  en nm  $C_2H_5OH$ : 210, 237 (épaule-ment), 254, 310–320  $C_2H_5OH + NaOH$ : 215, 245 (épaulement), 280 (épaulement), 310. RMN  $\delta_{CDCl_3}$  en ppm (100 MHz) 1,37 d  $J = 7$  Hz ( $=CH-CH_3$ ), 1,35 2s et 1,63 s ( $=C-CH_3$ ), 2,32 3H et 2,35 3H 2s ( $-OCO-CH_3$ ), 2,46 m, protons *A*, *B* et *C* à 3,70/4,24/4,74. MS  $m/e$  428 (17%), 386 (M-42, 90%), 344 (M-84, 58%), 329 (M-99, 100%).

*Pyrolyse du lycoxanthol*. On porte, sur 5 plaques (20 × 20 cm) semi-épaisses (0,5 mm) de gel de silice GF Merck, 0,037 g de lycoxanthol IVa et on pyrolyse à 120° pendant 5–10 mn. On élue alors au  $CHCl_3$  à 1 % de MeOH et on sépare ainsi le lycoxanthol ( $R_f$  0,82) de son produit de transformation ( $R_f$  0,62), le pyrolyco-xanthol V, de couleur rouge-orangé (0,005 g). Les proportions des deux composants du mélange ne semblent pas varier avec la température (pourvu qu'elle soit suffisante), ni avec la durée de chauffage.

*Pyrolyco-xanthol*:  $C_{20}H_{24}O_5$  huile rouge-orangé. IR  $\nu_{CHCl_3}$  en  $cm^{-1}$  3655, 3030, 1720, 1670, 1640, 1265, 1240, 1220, 1145, 1100, 1025, 985, 950, 940. UV  $\lambda_{\max}$  en nm EtOH: 208, 225 (épaulement), 277, 365 EtOH + NaOH: 212, 228 (épaulement), 312, 380, 560. EtOH + HCl: 208 (épaulement), 214 (épaulement) 225 (épaulement), 265, 375. RMN  $\delta_{CDCl_3}$  en ppm (100 MHz) 0,96 s et 1,25 2s ( $-C=CH_3$ ), 1,44 d  $J = 7$  Hz ( $-CH-CH_3$ ), 1,64 m, 2,41 1H s ( $-CO-CH=$ ), protons *A*, *B* et *C* à 3,66/4,34/4,89 (la multiplicité du signal du proton A est légèrement différente). MS  $m/e$   $M^+$  tr.: 344, 1622, calc.: 344, 1624 (100%) 329 (M-15, 27%)  $C_{19}H_{21}O_5$  tr.: 329, 1390, calc.: 329, 1389 301 (M-43, 24%)  $C_{18}H_{21}O_4$  tr.: 301, 1440, calc.: 301, 1440, 274 (M-70, 27%), 261 (M-83, 29%)  $C_{14}H_{13}O_5$  tr.: 261, 0773, calc.: 261, 0763.

*Reduction (et reoxydation) du lycoxanthol IVa*. On dissout 0,053 g de lycoxanthol IVa dans 200  $cm^3$  d'EtOH, et on ajoute le catalyseur Pd-C préalablement hydrogéné. On hydrogène sous pression atmosphérique. Au bout de 1 hr, l'absorption d'hydrogène se stabilise à un volume correspondant à 4 mol. On filtre et, durant cette opération, le leuco-dérivé incolore formé se réoxyde rapidement à l'air en composé de couleur orange. On évapore le solvant, reprend à l'éther, filtre pour éliminer un reste de catalyseur. Après distillation et purification sur couche épaisse (1 mm) de gel de silice GF Merck, on obtient 0,028 g de déshydrocycloxyléanone V.

*Deshydrocycloxyléanone*:  $C_{20}H_{26}O_3$  cristaux orange, F = 130–134°. IR  $\nu_{KBr}$  en  $cm^{-1}$  1670, 1655, 1640, 1585, 1260, 1220, 1140, 1100, 1030, 960, 930, 810. UV  $\lambda_{\max}$  en nm 285, 480 (très faible) ( $C_2H_5OH$ ). RMN  $\delta_{CDCl_3}$  en ppm (100 MHz) 0,89, 0,92 et 1,26 3s ( $=C=CH_3$ ), 1,13 s élargi, 1,30 d  $J = 7$  Hz ( $=CH-CH_3$ ), 1,50 à 2,85 série de m, protons *A*, *B* et *C* à 3,49/4,17/4,71. MS  $m/e$   $M^+$  tr.: 314, 1880, calc. 314, 1882 (100%). 299 (M-15, 40%), 281 (M-33, 25%), 271 (M-43, 20%), 257 (M-57, 25%), 245 (M-69, 24%), 243 (M-71, 31%), 299 (M-85, 40%).  $C_{14}H_{13}O_3$  tr.: 229, 0876, calc.: 229, 0865, 218 (M-96, 100%).  $C_{13}H_{14}O_3$  tr.: 218, 0647, calc.: 218, 0647.

*(O-acétyl)-21 Serratenediol*:  $C_{30}H_{52}O_3$  Analyse en % Tr.: C, 78,08; H, 10,87; O, 10,44. Calc.: C, 78,13; H, 10,72; O, 10,44. F = 318–320°. IR  $\nu_{KBr}$  en  $cm^{-1}$  3540 (OH), 1720 (ester), 1250 et 1240 (acétate), 1030, 970. MS  $m/e$  484 (100%), 469 (M-15), 424 (M-60), 409 (M-75), 302 (M-182), 262 (M-222), 207 (M-277), 189 (M-295), 135 (M-349).  $[\alpha]_D + 5,6^\circ$ ,  $[\alpha]_{546} + 5,8^\circ$ ,  $[\alpha]_{436} + 8,7^\circ$ ,  $[\alpha]_{405} + 9,4^\circ$ ,  $[\alpha]_{365} + 11,6^\circ$  ( $CHCl_3$ ,  $c = 6,92$  g/l.).

*Remerciements*—Nous tenons à remercier le Conseil National de Recherches pour l'octroi de subventions et l'allocation d'une bourse poste grade (à M.M.) Nous apprécions vivement l'aimable coopération de monsieur le professeur C. H. Eugster (Zurich) lors de la comparaison de son anhydro coléone C et du lycoxanthol.