

L. glabra. Stems (5 kg), methylated product (4 g) and alumina (100 g) were used. Elution with light petrol gave needles of methyl betulinate (0.3 g).

L. haipinii. Stems (14 kg), methylated product (10 g) and alumina (200 g) were used. Elution with light petrol gave methyl betulinate (0.3 g).

L. hancei. Stems (9 kg), methylated product (6 g) and alumina (200 g) were used. Elution with light petrol gave prisms of methyl acetyl oleanolate (0.01 g), mp 224–225° (from light petrol), $[\alpha]_D + 76.0^\circ$, IR ν_{\max} : 1745, 1240 (OAc), 1730, 1208 (COOMe), 1660, 820 cm^{-1} ($>\text{C}=\text{CH}-$). Elution with light petrol– C_6H_6 (1:1) gave methyl betulinate (0.01 g) and then methyl oleanolate (5 mg).

L. harlandi. Stems (10 kg), methylated product (2 g) and alumina (50 g) were used. Elution with light petrol– C_6H_6 (1:1) gave methyl betulinate (0.012 g) and methyl oleanolate (0.02 g).

L. irwinii. Stems (21.5 kg), methylated product (7 g) and alumina (200 g) were used. Elution with light petrol– C_6H_6 (1:1) gave methyl betulinate (0.09 g) and then methyl ursolate (0.02 g).

L. litchioides. Stems (11 kg), methylated product (3 g) and alumina (70 g) were used. Elution with light petrol– C_6H_6 (1:1) yielded methyl betulinate (0.07 g) and methyl oleanolate (0.1 g).

L. polystachya. Stems (7.2 kg), methylated product (3 g), alumina (60 g) were used. Elution with light petrol– C_6H_6 (1:1) gave methyl betulinate (0.03 g).

Acknowledgements—The authors wish to thank the Committee on Higher Degrees and Research Grants, University of Hong Kong, for financial assistance.

REFERENCES

1. Arthur, H. R., Ko, P. D. S. and Cheung, H. T. (1974) *Phytochemistry* **13**, 2551.
2. Hui, W. H., Ko, P. D. S., Lee, Y. C., Li, M. M. and Arthur, H. R. (1975) *Phytochemistry* **14**, 1063.
3. Hui, W. H., Li, M. M. and Lee, Y. C. (1975) *J. Chem. Soc. Perkin I* 617.
4. Hui, W. H. and Li, M. M. *J. Chem. Soc., Perkin I* (in press).
5. Hui, W. H. and Li, M. M. (1975) *Phytochemistry* **14**, 785.
6. Arthur, H. R. and Ko, P. D. S. (1968) *Aust. J. Chem.* **21**, 2583.
7. Arthur, H. R. and Ko, P. D. S. (1969) *Aust. J. Chem.* **22**, 597.
8. Hui, W. H. and Li, M. M. (1976) accepted for publication in *Phytochemistry*.

Phytochemistry, 1976, Vol. 15, pp. 337–339. Pergamon Press. Printed in England.

TRITERPENES TETRACYCLIQUES DU *SIMAROUBA AMARA*

JUDITH POLONSKY, ZOÏA BASKEVITCH-VARON et B. C. DAS

Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S., 91190 Gif sur Yvette, France

(Received 16 June 1975)

Key Word Index—*Simarouba amara*; Simaroubaceae; quassinoids; triterpenes; Δ^7 -tirucallol derivatives.

Simarouba amara Aubl. est assez répandu en Guyane. Les écorces de cet arbre, connu sous le nom d'“Assoumaripa”, sont utilisées par la population locale pour diverses médications. Nous avons étudié les écorces de tiges, récoltées en 1973 par M. J. J. de Granville du Centre O.R.S.T.O.M. de Cayenne. L'identification de l'espèce a été faite par le Dr P. Boiteau qui avait examiné un échantillon botanique envoyé par M. H. Jacquemin.

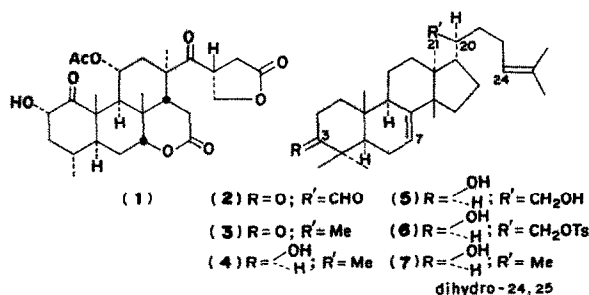
Antérieurement [1], nous avons isolé le simarolide 1—un des premiers et rares quassinoides dont le squelette de base est en C_{25} [2]—à partir des écorces de racines de *Simarouba amara*, originaire d'Amazonie. Contrairement à ces écorces, celles de tiges provenant de Guyane ne sont pas amères et aucun quassinolide n'en a pu être extrait. Nous en avons cependant isolé deux triterpènes tétracycliques de la série du $\Delta^{7,8}$ -tirucallol; leur présence dans une Simaroubacée présente un certain intérêt du fait que les composés de cette famille sont considérés comme les précurseurs biogénétiques des quassinoides [2]. Le présent mémoire expose les résultats qui conduisent à attribuer les structures 2 et 3 à ces deux triterpènes. Le premier est un triterpène nouveau et le deuxième, mentionné dans la littérature [3], n'avait pas encore été isolé d'une source naturelle.

La chromatographie de l'huile obtenue par extraction des écorces permet d'isoler, en plus du sitostérol, deux composés cristallisés.

Triterpène 2. $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_2$. Son spectre IR (CHCl_3), dépourvu de bandes OH, montre des bandes $\text{C}=\text{O}$ à 1710 et 1730 cm^{-1} . Le spectre de RMN du proton du composé 2 révèle la présence d'éléments structuraux suivants: groupement isopropylidène = CMe_2 , cinq groupes méthyles, groupement $-\text{CH}-\text{CHO}$ et deux protons oléfiniques du type $>\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$. Les déplacements chimiques de ces protons oléfiniques et l'allure de leurs signaux sont en bon accord avec leur localisation en C-24 et C-7. La présence de deux double liaisons, $\Delta^{7,8}$ et $\Delta^{24,25}$, est confirmée par l'examen de son spectre de RMN du ^{13}C .

La courbe de dichroïsme circulaire ($\Delta\epsilon_{298\text{nm}} = -0.9$) du composé 2 est tout à fait comparable à celle de céto-3, Δ^7 triterpénolides [4]. Les données de la spectrométrie de masse prouvent la structure de la chaîne latérale et plus particulièrement la position de la fonction aldéhyde en C-20. Le spectre de masse du composé 2 montre, en effet, en plus de l'ion moléculaire à m/e 438, des pics significatifs à m/e 423, 356, 341, 297, 287, 273 et 271. Ces pics peuvent être assignés aux ions formés

par la fragmentation (a, a', b, c) de la molécule schématisée ci-dessous. Après deutériation en α des fonctions cétone et aldéhyde, le pic moléculaire et les trois premiers pics sont déplacés de trois unités de masse alors que les quatre derniers ne le sont que de deux unités de masse. Ce résultat est en accord avec la fragmentation proposée pour la formation de ces ions et en particulier de l'ion m/e 356 (Schéma 1).



Triterpène 3, C₃₀H₄₈O. Ses propriétés spectrales (IR, dichroïsme circulaire, masse, RMN) indiquent qu'il ne diffère du triterpène 2 par la présence, en position 20,

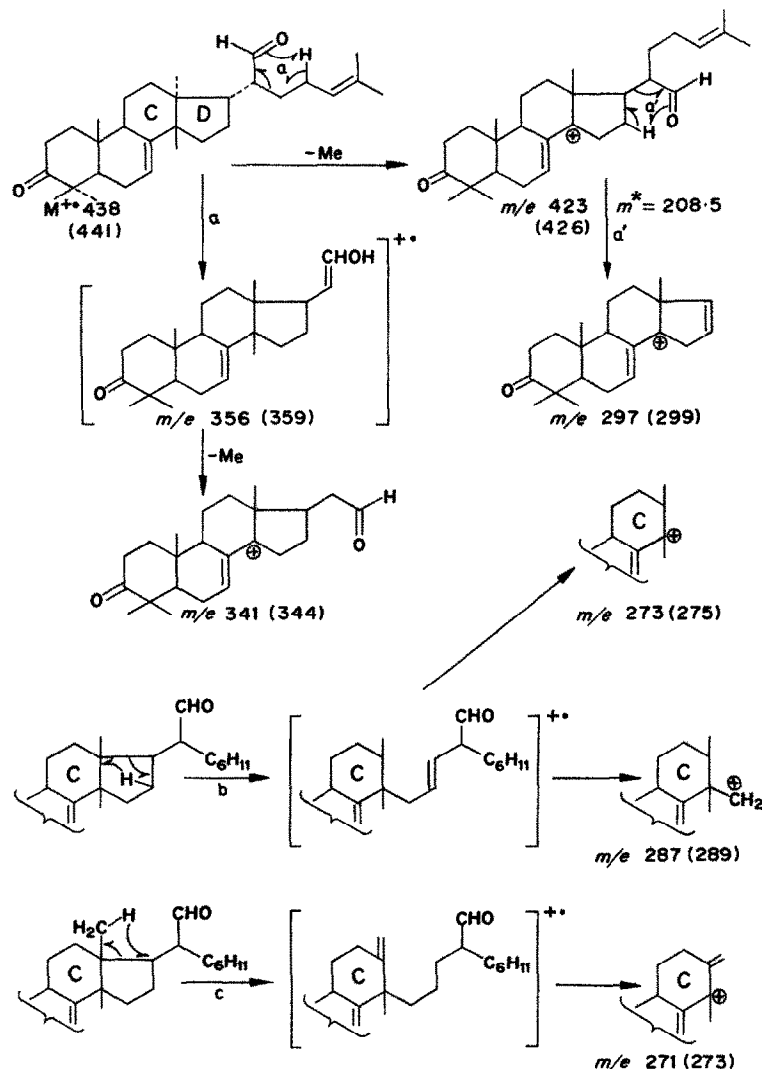
d'un méthyle à la place de la fonction aldéhyde. La corrélation entre les deux triterpènes 2 et 3 a été établie par l'obtention d'un dérivé commun, le Δ^7 -tirucallol 4. La réduction du composé 2 par NaBH₄ fournit le di-alcool 5, C₃₀H₅₀O₂ (M⁺ 442). Le traitement de ce dernier par le chlorure de tosylo et la réduction du dérivé monotosylé 6 par LiAlH₄ fournissent le monoalcool 4, C₃₀H₅₀O (M⁺ 426). Le même composé est obtenu par réduction du triterpène 3 par NaBH₄. Les structures des composés 2 et 3 ont été enfin confirmées par comparaison directe de l'alcool 7, obtenu par hydrogénation catalytique de 4, avec un échantillon authentique de dihydro-24,25 Δ^7 -tirucallol préparé antérieurement à partir de l'acide masticadiénonique [5].

L'ensemble des résultats prouve que les deux triterpènes isolés de *Simarouba amara* ont les structures de dioxo-3,21 tirucalla-7,24 diène et de oxo-3 tirucalla-7,24 diène.

EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN ont été mesurés en solution dans CDCl₃.

Isolement des triterpènes. 4 kg d'écorces de tiges de *Simarouba amara* pulvérisées sont extraites par percolation à l'hexane



Scheme 1

à temp. ambiante pendant 48 hr. On obtient après évaporation du solvant sous pression réduite 4 g d'une huile jaune que l'on chromatographie sur une colonne de gel de silice-célite (3:1). L'élution est faite avec du benzène contenant des proportions croissantes d'éther. On isole ainsi, par ordre d'élution, 590 mg de triterpène 3, 586 mg de triterpène 2 et 1.2 g de sitostérol.

Triterpène 2. $F = 154-155^\circ$ (MeOH-Et₂O) $[\alpha]_D = -63^\circ$ ($c = 0.87$; CHCl₃). (Anal. trouvé: C 81.91; H 10.60%; calc. pour C₃₀H₄₆O₂: C 82.13; H 10.57%). ¹H-RMN: 5 méthyles (signaux entre 0.85 et 1.12 ppm), 2 méthyles en C-25 (s.e. à 1.63 et 1.71 ppm), H-7 (m à 5.30 ppm), H-24 (m à 5.05 ppm), proton aldéhydrique (d à 9.42 ppm; J 5 Hz). ¹³C-RMN: δ (TMS) = 0; C-7 (117.9 ppm), C-8 (145.1 ppm), C-24 (124.8 ppm) et C-25 (130.4 ppm).

Triterpène 3. $F = 115-116^\circ$ (MeOH-Et₂O) $[\alpha]_D = -70^\circ$ ($c = 1.06$; CHCl₃). (Anal. trouvé: C, 84.82; H, 11.28%; calc. pour C₃₀H₄₈O: C, 84.84; H, 11.39%). **Spectre de masse:** pics à m/e 424 (M⁺), 409 (M-15), 311 (M-C₈H₁₅-2H). IR (CHCl₃): 1710 cm⁻¹ (C=O). D.C. (dioxane): $\Delta\epsilon_{298nm} = -0.78$. ¹H-RMN: 6 méthyles (signaux entre 0.83 et 1.13 ppm), 2 méthyles en C-25 (s.e. à 1.63 et 1.7 ppm), H-7 (m à 5.32 ppm), H-24 (m à 5.06 ppm). ¹³C-RMN: δ (TMS) = 0; C-7 (117.4 ppm), C-8 (145.5 ppm), C-24 (124.8 ppm) et C-25 (130.4 ppm).

Diol 5. 330 mg de triterpène 2 dans 85 ml MeOH et 5 ml CHCl₃ on ajoute, progressivement et sous agitation, 350 mg de NaBH₄. Au bout de 7 hr à température ambiante on ajoute de l'eau et on acidifie avec H₂SO₄N. Le produit de la réaction, isolé de la manière habituelle, est chromatographié sur une colonne de 30 g de Si gel. 180 ml de C₆H₆ contenant 25% Et₂O éluent 290 mg de produit qui cristallise dans C₆H₆. $F = 138-139^\circ$, $[\alpha]_D = -46^\circ$ ($c = 1.19$; CHCl₃). (Anal. trouvé: C, 81.29; H, 11.53%; calc. pour C₃₀H₅₀O₂: C, 81.39; H, 11.38%).

Spectre de masse. pics à m/e 442 (M⁺), 427 (M-15), 409 (M-15-18), 391 (M-15-36). RMN: 5 méthyles (signaux entre 0.78 et 1 ppm), 2 méthyles en C-25 (s.e. 1.64 et 1.72 ppm), H-3 (m à 3.28 ppm), H-7 (m à 5.31 ppm), -CH₂OH- (s.e. 2H à 3.7 ppm), H-24 (m à 5.06 ppm).

Δ^7 -Tirucalol 4. (a) 250 mg de triterpène 3 dans 25 ml MeOH et de 3 ml CHCl₃ on ajoute progressivement 450 mg NaBH₄. Au bout de 3 hr à la température ambiante on isole, de la manière usuelle, le produit de la réaction. Après chromatographie sur une colonne de Si gel on isole 180 mg de produit qui cristallise dans MeOH; cristaux solvatés, ramoll. 85° et F vers 105° $[\alpha]_D = -49^\circ$ ($c = 1.21$; CHCl₃). **Spectre de masse:** m/e 426 (M⁺, C₃₀H₅₀O), 411 (M-15), 393 (M-15-18). RMN: 6 méthyles (signaux entre 0.79 et 1 ppm), 2 méthyles en C-25 (s.e. 1.64 et 1.73 ppm), H-3 (m à 3.28 ppm), H-7 (m à 5.32

ppm) et H-24 (m à 5.06 ppm). (b)—On ajoute 940 mg de chlorure de tosylate à une solution de 280 mg de diol 5 dans 5 ml de C₅H₅N sèche. Après 40' à la température ambiante on ajoute de la glace pilée et on isole, de la manière habituelle, le produit de la réaction. Celui-ci, composé essentiellement du dérivé monotosylé 6, est dissout dans 70 ml d'éther anhydre. Après avoir ajouté, progressivement et sous agitation, 3.2 g de LiAlH₄, on chauffe à reflux pendant 16 hr. Après 24 hr à la température ambiante, on détruit l'excès de l'hydruure par l'addition d'acétate d'éthyle. On isole le produit de la réaction de la manière usuelle. Après chromatographie sur une colonne de gel de silice on isole 165 mg de produit que l'on cristallise dans le méthanol. On obtient ainsi le Δ^7 -tirucalol 4, identique à celui préparé sous (a).

Dihydro-24,25 Δ^7 -tirucalol 7. 120 mg de Δ^7 -tirucalol dissous dans 3 ml d'acétate d'éthyle sont hydrogénés à la pression ordinaire en présence de Pd sur charbon (10%). Après chromatographie du produit hydrogéné sur une colonne de gel de silice et cristallisation dans le méthanol on obtient 100 mg du composé 7, $F = 110-111^\circ$, $[\alpha]_D = -49.7^\circ$ ($c = 1.09$; CHCl₃). (Anal. trouvé: C, 84.49; H, 12.33%; calc. pour C₃₀H₅₂O: C, 84.04; H, 12.23). **Spectre de masse:** pics à m/e 428 (M⁺), 413 (M-15), 395 (M-15-18).

RMN. 8 méthyles (signaux entre 0.91 et 0.98 ppm), H-3 (m à 3.28 ppm) et H-7 (m à 5.30 ppm). Ce composé est identique à un échantillon authentique de 7 (identité des spectres de masse et de RMN).

Remerciements.—Nous remercions vivement MM. J. J. de Granville et H. Jacquemin pour le matériel végétal et le Dr P. Boiteau pour son identification. Nous adressons nos vifs remerciements au Dr J. S. Mills (London) qui nous a envoyé l'échantillon de dihydro-24,25-dihydro Δ^7 -tirucalol et au Commissariat à l'Energie Atomique (Saclay) pour une subvention ayant facilité l'achat des solvants deutériés.

BIBLIOGRAPHIE

1. Polonsky, J. (1964) *Proc. Chem. Soc.* 292; Brown, W. A. C. et Sim, G. A. (1964) *Proc. Chem. Soc.* 293.
2. Polonsky, J. (1973) *Fortsch. Chem. Org. Naturstoffe* **30**, 101.
3. Ekong, D. E. U., Ibiyemi, S. A. et Olagbemi, E. O. (1971) *Chem. Commun.* 1117.
4. Lavie, D., Jain, K. M. et Kirson, I. (1966) *Tetrahedron Lett.* 2049; Merrien, A. et Polonsky, J. (1971) *Chem. Commun.* 261.
5. Barton, D. H. R. and Seoane, E. (1956) *J. Chem. Soc.* 4150.

A 12-OXOWITHANOLIDE FROM DATURA QUERCIFOLIA

K. L. DHAR and ASHOK K. KALLA

Regional Research Laboratory, Jammu, India 180 001

(Received 1 July 1975)

Key Word Index.—*Datura quercifolia*; Solanaceae; withanolide; daturalactone.

Datura quercifolia HBK. has recently been added to the group of withanolide bearing Solanaceae [1]. This communication reports the structure elucidation of one more withanolide from this plant.

Benzene extract of the leaves on chromatographic fractionation gave a colourless silky crystalline solid, mp

303-305°, C₂₈H₃₆O₇, M⁺ 484, $[\alpha]_D^{18} + 63^\circ$ (C, 1.0; CHCl₃). The UV spectrum shows a strong absorption at 225 nm indicating the presence of an $\alpha\beta$ -unsaturated ketone or unsaturated lactone chromophore. IR spectrum exhibits principal bands at 1683 (unsaturated ketone), 1730 (unsaturated six membered-ring lactone)