

Tetrol der Summenformel $C_{19}H_{26}O_5$, dem die Konstitution 4 zukommen dürfte, wobei jedoch die Stereochemistry an C-6 nicht sicher ist, da das NMR-Spektrum hier keine Aussage erlaubt.

Verbindungen vom Typ 2 sind bisher nicht beobachtet worden. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob sie für die Gattung *Gymnura* charakteristisch sind.

EXPERIMENTELLES

IR. Beckman IR 9; 1H -NMR. Bruker WH 270, δ -Werte, TMS als innerer Standard.

MS. Varian MAT 711, 70 eV, Direkteinlaß. Die frisch zerkleinerten Pflanzenteile (aus Samen vom Botanischen Garten Nijmegen angezogen, Herbar Nr. 76-344) extrahierte man bei Raumtemp. mit Ether-Petrol (1:2) und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch SC (Si gel, Akt. St. II) und weiter durch DC (Si gel, GF 254). Als Laufmittel dienten Ether-Petrol (bp 30–60°) (= E-PE)-Gemische. 150 g Wurzeln lieferten ca 0.05 mg 1 und 2 kg oberirdische Teile ergaben 30 mg 2 (E-PE 3:1).

Gynuron (2). Zähes gelbliches Öl; *IR.* OH (brückengebunden) 3510; Cumarin 1750, 1632, 1582, 1495, 1400, 1280, 1230, 1210, 920, 893; $C=O$ 1720 cm^{-1} . *MS.* M^+ *m/e* 328.131 (100%) (ber. für $C_{19}H_{26}O_5$ 328.131); 1H -Me 313 (85); $-H_2O$ 310(1); $-CO$ 300

(11); 310 — 1H -Me 295(12). 20 mg 2 in 1 ml Benzol und 0.5 ml Acetanhydrid erwärme man unter Zusatz von 20 mg 4-Pyrroldinopyridin (2) 30 min auf 70°. Nach Eindampfen i. Vak. nahm man in Ether auf, wusch neutral und reinigte den Eindampfrückstand durch DC (E-PE 1:1). Man erhielt 20 mg 3, zähes, farbloses Öl; *IR.* Cumarin 1750, 1630, 1560, 1150, 1110; OAc 1750, 1230 cm^{-1} ; *UV* (Et_2O). λ_{max} 324, 297, 257, 246 nm ($\epsilon = 13500, 9800, 4000, 4050$).

$$[\alpha]_{D}^{24} = \frac{589 - 578 - 546 - 436 \text{ nm}}{+131 + 139 + 163 + 343^\circ} (c = 1.41, CHCl_3)$$

5 mg 2 in 1 ml absol. Ether reduzierte man mit 20 mg LiAlH₄. Nach Zersetzen mit NH₄Cl-Lösung nahm man in Ether auf und erhielt 3 mg 4, zähes Öl; *IR.* OH 3600; *MS.* M^+ *m/e* 334.178 (ber. für $C_{19}H_{26}O_5$ 334.178).

Anerkennung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

LITERATUR

- Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, London.
- vgl. Steglich, W. und Höfle, G. (1969) *Angew. Chem.* 81, 1001 (*Angew. Chem. Int. Ed.* 8, 981).

Phytochemistry, 1977, Vol. 16, pp. 495–496. Pergamon Press. Printed in England.

SUR L'ANHYDROFOMENTARIOL, NOUVEAU PIGMENT DE *FOMES FOMENTARIUS**

JEAN FAVRE-BONVIN, MOURAD KAOUDJI et NOËL ARPIN

Département de Biologie Végétale, Service de Phytochimie, Université de Lyon-1, 43 Bd du 11 novembre 1918, 69621— Villeurbanne, France

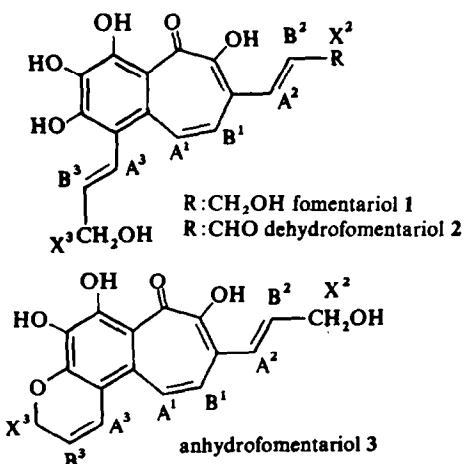
(Received 20 October 1976)

Key Word Index—*Fomes fomentarius*; Polyporaceae; new benzotropolone; anhydrofomentariol.

Outre le fomentariol (1), pigment majeur de *Fomes fomentarius*, dont la structure a été établie précédemment [1], nous avons isolé de ce champignon diverses autres benzotropolones moins polaires présentes en faible teneur. Travailant sur la même espèce Gripenberg [2] vient d'élucider, par étude de diffraction de rayons X, la structure de l'un de ces pigments mineurs, produit d'oxydation du fomentariol, de nature aldéhydique: le déhydrofomentariol (2).

L'analyse comparée des spectres de RMN de 1 et de 2 montre que dans 1 les protons les plus blindés des groupements $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ correspondent au propénol fixé sur le cycle benzénique. A partir de ces données il nous a été possible d'élucider la structure d'un deuxième constituant mineur que nous nommons anhydrofomentariol (3).

Ce composé (3) de formule brute $C_{17}H_{14}O_6$ donne un spectre de masse très voisin de celui du fomentariol (celui-ci se déshydrate très facilement dans le spectro-



mètre et ne donne pas d'ion moléculaire) mais conduit par silylation à la formation d'un dérivé tétra-TMS (au lieu d'un hexa-TMS pour 1). L'analyse par RMN du tétra-acétate de 3 permet de mettre en évidence: 1—Deux protons formant un système AB ($J = 13$ Hz)

*Recherches chimiotaxinomiques sur les champignons 35. Pour 34, voir Gluchoff-Fiasson K. et Bernillon J. Les pigments de *Pholiota flammans* (Fr.) Kummer: identification de quatre dérivés de l'hispidine. *C. R. Acad. Sci. Paris* (sous presse).

Tableau 1. Valeurs des déplacements chimiques (ppm/TMS) et des constantes de couplage (Hz) des constituants de *Fomes fomentarius* dans DMSO-D₆ (100 MHz)

	A ¹	B ¹	A ³	B ³	X ³	A ²	B ²	X ²
Dehydro-fomentariol	7,68	7,07	6,66	5,97	4,21	8,17	6,91	9,77
	13	13	16-1,5	16-5	5-1,5	16	16-7,5	7,5
	d	d	dt	dt	dd	d	dd	d
Fomentariol	7,74	7,10	6,66	5,96	4,24	7,16	6,62	4,24
	13	13	16-1,5	16-5	5-1,5	16-1,5	16-5	5-1,5
	d	d	dt	dt	d	dt	dt	d
Anhydro-fomentariol	7,67	7,16	7,16	6,04	4,87	7,16	6,62	4,23
	13	13	10	10-3	3	16	16-5	5
	d	m	m	dt	d	m	dt	d

Tableau 2. Valeurs des déplacements chimiques (ppm/TMS) et des constantes de couplage (Hz) des acétates de fomentariol et d'anhydrofomentariol dans l'acétone-D₆ (250 MHz)

	A ¹	B ¹	A ³	B ³	X ³	A ²	B ²	X ²
Fomentariol	7,42	7,02	6,70	6,06	4,79	6,94	6,52	4,78
	13	13	16-1,5	16-5,5	5,5	16-1,5	16-5,5	5,5
	d	d	dt	dt	d	dt	dt	d
Anhydro-fomentariol	7,51	7,00	7,03	6,16	4,90	6,92	6,47	4,75
	13	13	10	10-4	4-1	16	16-5,5	5,5
	d	d	dt	dt	dd	dt	dt	dd

aux déplacements chimiques très voisins de ceux du cycle tropolonique du fomentariol acétylé (A¹B¹).

2—Un enchaînement —CH=CH—CH₂OH dont les caractéristiques magnétiques (*J* et δ) sont du même ordre de grandeur que celles de 1 acétylé (cf. Tableau 2). 3—Un enchaînement —CH=CH—CH₂O— pour lequel les constantes de couplage *J*_{AB} et *J*_{AX} plus faibles que précédemment (10 et 4 Hz contre 16 et 5,5 Hz respectivement), indiquent que ce groupement se trouve sous forme cyclique.

Tous ces résultats déjà nets au vu des constantes de couplage ont été confirmés par des expériences de double irradiation.

La comparaison des spectres de RMN des produits naturels (Tableau 1) nous permet de préciser le site de cyclisation. En effet les valeurs des déplacements chimiques des protons non affectés par la cyclisation chez l'anhydrofomentariol correspondent à celles des protons de l'enchaînement fixé sur le cycle tropolonique, ce qui conduit sans ambiguïté à la structure 3 pour l'anhydrofomentariol.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

L'extraction et la purification ont été conduites comme pour le fomentariol [1] (1); le pigment a été éluté de la colonne de polyamide avec 6-8 % de MeOH dans C₆H₆.

Anhydrofomentariol (3). UV_{max}^{MeOH}: 468, 396, 335, 300, 284,

241 nm (rapports d'absorption identiques à ceux du fomentariol).

γ^{KBr} : 3400, 3200, 1630, 1580, 1440, 1410, 1390, 1360, 1325, 1280, 1245, 1220, 1190, 1170, 1130, 1090, 1065, 1045, 965, 915, 855, 650 cm⁻¹. SM : (70 eV-100°) *m/e* 314 (M⁺, 53 %, *tr.* 314 0790 calc. pour C₁₇H₁₄O₆ 314 0790), 312 (10 %), 298 (23 %), 296 (65 %), 283 (M-31, 100 %), 268 (21 %), 267 (29 %), 172 (21 %), 150 (94 %), 137 (41 %). RMN : voir Tableau 1.

Dérivé tétra-TMS de 3. Préparé par action du BSTFA à 1 % de TMCS sur une solution pyridinique de 3. SM : (70 eV-100°) *m/e* 602 (M⁺, 6 %), 587 (M-15, 100 %), 530 (10 %), 515 (69 %), 499 (38 %), 427 (29 %), 147 (41 %).

Acétate de 3. Obtenu par réaction à chaud pendant 1/2 h du mélange Ac₂O-NaOAc fondu sur 3. UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ 372 (ép.), 287 nm. RMN : voir Tableau 2. δ /TMS (Me₂CO): 2, 11-2, 25-2, 32-2,34 ppm. SM : (70 eV-165°) 482 (M⁺, 31 %), 440 (24 %), 398 (53 %), 380 (45 %), 356 (59 %), 338 (29 %), 325 (37 %), 296 (100 %), 283 (83 %), 268 (59 %), 267 (40 %). Les spectres de Masse ont été réalisés au Centre de Spectrométrie de Masse de Lyon sur MS 902 (AEI).

Remerciements—Pour l'enregistrement des spectres de RMN nous remercions Mlle Noailly (Cilampac, Marseille, Cameca 250 MHz) et M. Petiaud (IRC, Lyon, Varian XL 100).

REFERENCES

1. Arpin, N. Favre-Bonvin, J. et Steglich, W. (1974) *Phytochemistry* 13, 1949.
2. Gripenberg, J., Hiltunen, L. et Niinistö, L. (1976) *Cryst. Struct. Comm.* 5, 571.