

LA PLAGIOCHILINE A ET LA PLAGIOCHILINE B, LES SESQUITERPÈNES DU TYPE SECOAROMADENDRANE DE LA MOUSSE, *PLAGIOCHILA HATTORIANA*

YOSHINORI ASAKAWA, MASAO TOYOTA et TSUNEMATSU TAKEMOTO

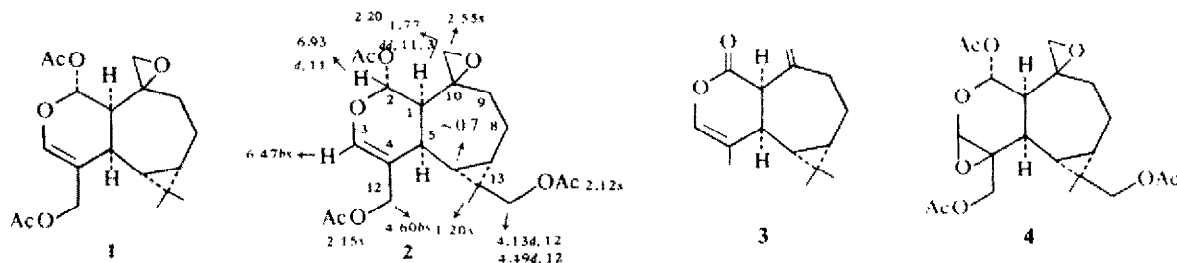
Institut de Pharmacognosie, Université de Tokushima-Bunri, Yamashiro-cho, 770 Tokushima, Japan

(Reçu le 4 avril 1978)

Key Word Index—*Plagiochila hattoriana*; Hepaticaceae; secoaromadendrane type sesquiterpenes; pungency; bitter principle; hemiacetal.

Dans le cadre d'une investigation chimique des mousses contenant des terpénoides, nous avons été amenés à nous intéresser au genre *Plagiochila*. Ce genre est caractérisé par un goût brûlant très intense. Récemment, nous avons décrit l'isolement et les structures de deux nouveaux sesquiterpènes du type secoaromadendrane, (1) et (3), de *Plagiochila yokogurensis* [1]. Le composé 1 est responsable du goût brûlant de cette mousse. Une autre mousse, *Plagiochila hattoriana*, a un goût amer et très brûlant. Nous montrons ici la détermination de la structure des constituants responsables du goût caractéristique de cette mousse.

d'une double-liaison. Les spectres (RMN et IR) de 2 sont très semblables à ceux de la Plagiochiline A. Le spectre de RMN montre les signaux pour un méthyle tertiaire, trois acétoxyles, deux protons non équivalents d'un méthylène attaché à l'oxygène d'un ester, un méthylène localisé entre une double-liaison et un acétoxy, un proton oléfinique attaché à l'oxygène d'un éther, un proton sur le carbone portant un acétoxy, deux protons équivalents d'un méthylène du cycle oxiranique. Toutes les assignations ont été établies par double irradiation. A part la présence d'un acétoxy-méthyle et d'un acétoxy supplémentaire, et l'absence d'un méthyle tertiaire, tous les signaux en RMN sont en accord avec ceux de la plagiochiline A (1), ce qui indique que la plagiochiline B possède le même



P. hattoriana a été récolté à Katsuura (Tokushima) en 1977, et séché, broyé et extrait par l'éther. L'extrait brut (5.8 g) a été directement chromatographié sur colonne de silice et élué par le *n*-hexane avec un gradient d'acétate d'éthyle. Nous avons obtenu la plagiochiline A (17.7% de l'extrait total) et la plagiochiline B (6.6%).

PARTIE EXPERIMENTALE

Plagiochiline A (1). Ce composé, $C_{19}H_{26}O_6$ (M^+ 350), a le goût brûlant très intense caractéristique de cette mousse. Toutes les données spectrales et la polarisation rotatoire optique sont identiques à ceux de la plagiochiline A isolée de *P. yokogurensis* [1].

Plagiochiline B (2). F 111–112°; $[\alpha]_D^{25} + 24$; $C_{21}H_{28}O_8$ (M^+ 408); la présence d'un groupe acétoxy est indiquée par les spectres IR et de masse (1740 et 1245 cm^{-1} ; $M^+ - 60$, m/e 348; base m/e 43), et celle d'une double-liaison non conjuguée par le spectre UV (λ_{max} 207.5 nm, ϵ 5090). Le traitement 2 avec l'acide métachloropercbenzoïque a donné un monoépoxyde (4), $C_{21}H_{28}O_9$ (M^+ 424), 1743, 1247 cm^{-1} ; 1.32 (s, 3H), 2.03, 2.15, 2.20 (chaque, s, 9H), 2.48 (s, 2H), 4.18–4.66 (m, 4H), 6.33 (bs, 1H) et 6.75 ppm (d , $J = 10$ Hz, 1H), impliquant la présence

squelette que celui de la plagiochiline A et qu'un des gem-diméthyles est substitué par un groupe d'acétoxy-méthyle. Cette hypothèse a été confirmée par l'observation des spectres (IR et SM) de 2. Le spectre IR n'indique pas les bandes d'absorption caractéristiques du gem-diméthyle. De plus, le spectre de masse ne montre pas le pic, $M^+ - C_3H_7$, caractéristique d'un fragment des sesquiterpènes du type aromadendranique ayant le gem-diméthyle. Tous les détails spectroscopiques et la coexistence de la plagiochiline A (1) nous ont conduits à la structure 2 pour la plagiochiline B. Cette substance est responsable du goût amer de cette mousse. *P. yokogurensis* contient deux sesquiterpènes du type aromadendranique (1) et (3); par contre, *P. hattoriana* élabore les composés (1) et (2). La stéréochimie de l'époxyde et de l'acétoxy-méthyle en C-13 sont en cours de détermination par radiocristallographie.

Remerciements—Nous remercions le Dr. H. Inoue (National Science Museum, Tokio) pour l'identification de l'espèce de la mousse.

REFERENCES

1. Asakawa, Y., Toyota, M. et Takemoto, T. (1978) *Tetrahedron Letters* (sous presse).