

# TRITERPENOÏDES NOUVEAUX DE NAPOLEONAEA IMPERIALIS

MPUZA KAPUNDU, ROGER WARIN, CLEMENT DELAUDA et ROBERT HULS

Chimie Organique, Université de Liège, Sart Tilman par Liege 1. 4000 Belgium

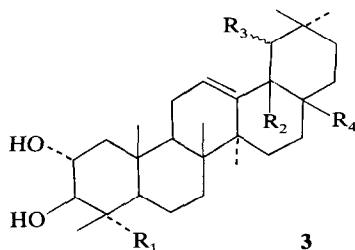
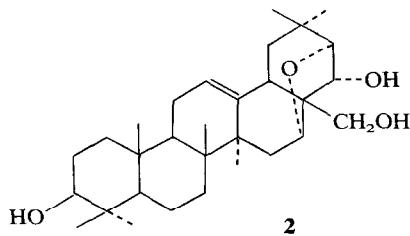
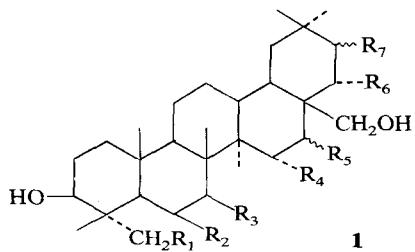
(Reçu le 23 juillet 1979)

**Key Word Index**—*Napoleonaea imperialis*; Lecythidaceae; prosapogenin;  $21\beta$ -[6-deoxy-3,4-diangelate- $\beta$ -glucopyranosyl]oxy $3\beta,16\alpha,22\alpha,24,28$ -pentahydroxy-olean-12-ene; sapogenols; protoaescigenin; napoleogenol.

**Abstract**—Besides protoaescigenin, the seed saponin of *Napoleonaea imperialis* yields on hydrolysis a new sapogenol. Its structure has been deduced from spectral data. Controlled hydrolysis of this saponin yielded a new prosapogenin, the structure of which has been established. The names napoleogenol and napoleogenin are respectively proposed for the sapogenol and prosapogenin.

## INTRODUCTION

Les triterpénoïdes contenus dans cinq espèces de Lécythidacées ont fait l'objet d'une étude chimique approfondie: les triterpènes suivants en ont été isolés: careyagenols-A(1b), -B(1f), -C(2), -D(1g), -E(1h) de *Careya arborea* [1, 2]; barringtogenols-B(1a), -C(1b = careyagenol-A), -D(2 = careyagenol-C), -E(1j) de *Barringtonia acutangula* [3-6]; tanginol (1i) de *B.acutangula* [7]; camelliagénine-A(1c) de *B.butonica* [8]; A<sub>1</sub>-barriségénol (1d) de *B.butonica* [8] et de *B.asiatica* [9]; R<sub>1</sub>-barriségénol (1e) de *B.racemosa* [9]; acide acutangulique (3c), acide barrinique (3a), acide barriségénique (3b) de *B.acutangula* [10-12]; barringtogenol (3e), acide barringtogenique (3d) de *B.racemosa* [13].



	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
3a	COOH	H	$\alpha$ -OH	COOH
3b	COOH	H	$\beta$ -OH	COOH
3c	Me	OH	H	COOH
3d	COOH	H	H	COOH
3e	CH <sub>2</sub> OH	H	H	CH <sub>2</sub> OH

	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	$\Delta$
1a	H	H	H	H	$\alpha$ -OR	OH	$\beta$ -OH	12
1b	H	H	H	H	$\alpha$ -OH	OH	$\beta$ -OH	12
1c	H	H	H	H	$\alpha$ -OH	OH	H	12
1d	H	H	H	OH	$\alpha$ -OH	OH	H	12
1e	H	H	H	OH	$\alpha$ -OH	OH	$\beta$ -OH	12
1f	H	H	H	H	H	OH	$\beta$ -OH	12
1g	H	H	H	H	H	OH	$\alpha$ -OH	12; 15
1h	H	H	H	H	H	OH	$\beta$ -OH	11; 13-18
1i	OH	OH	OH	H	$\beta$ -OH	H	H	12
1j	H	H	H	H	$\alpha$ -OH	OX	$\beta$ -OX	12

R = Angéloyle, X = benzoyle.

Nous rapportons ici les résultats de nos recherches récentes sur la saponine extraite des graines de *Napoleonaea imperialis* Beauv. (Lecythidaceae). L'échantillon analysé a été récolté au Jardin Botanique de Kisantu (Zaïre). Il est authentifié par l'exsiccatum d'herbier H. Breyne 3628 déposé au Jardin Botanique National de Bruxelles.

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les graines broyées de *Napoleonaea imperialis* sont extraites par MeOH. L'addition de Et<sub>2</sub>O à l'extrait

Tableau 1. Paramètres  $^1\text{H}$  RMN des composés **8** (A), **9** (B), et **10** (C)

		12-H	16 $\beta$ -H	3 $\alpha$ -H	4 $\beta$ -CH <sub>2</sub> OAc	17 $\beta$ -CH <sub>2</sub> OAc	21 $\alpha$ -H 22 $\beta$ -H	Me
<b>8</b> (A)	$\delta$	5,35	5,35	4,58	4,37; 4,16	3,97; 3,84	3,83; 3,58	1,26(3H); 1,01(3H) 0,99(3H); 0,98(3H) 0,93(3H); 0,91(3H)
<b>9</b> (B)	M( $J$ ) $\delta$	$\phi$ 5,27	$\phi$ 5,39	$\phi$ 4,61	d, d (12) 4,36; 4,13	d, d (10,9) 3,72	d, d (9,6) 3,74; 5,21	6 s 1,28(3H); 1,05(3H) 1,01(3H); 0,97(3H) 0,95(3H); 0,89(3H)
<b>10</b> (C)	M( $J$ ) $\delta$	$\phi$ 5,36	$\phi$ 4,17	$\phi$ 4,60	d, d (12) 4,38; 4,15	s 3,64	d, d (10,0) 3,98; 5,31	6 s 1,41(3H); 1,03(6H) 0,98(3H); 0,94(3H) 0,89(3H)
	M( $J$ )	tm	tm	$\phi$	d, d (11,7)	s	d, d (9,7)	5 s
		OAc	A (3'-H)	M (4'-H)	X (5'-H)	N (2'-H)	Y (1'-H)	A <sub>1</sub> <sup>1</sup> (5'-Me)
<b>8</b> (A)	$\delta$	2,04(6H); 2,03(3H) 2,02(3H); 2,01(3H)	5,39	5,01	3,67	5,13	4,55	1,26
	M( $J$ )	4 s	3( $J_{AN} = 10$ ; $J_{AY} = 0$ ) 3( $J_{AM} = 9,6$ ; $J_{MX} = 9,4$ )	m( $J_{XAX_1^1} = 5,7$ )	4( $J_{AN} + J_{NY} = 17,9$ )	2( $J_{NY} = 7,9$ )	2( $J_{AX_1^1X} = 5,7$ )	
<b>9</b> (B)	$\delta$	2,10(3H); 2,05(6H) 2,03(3H); 2,02(3H)	5,24	4,89	3,56	4,95	4,55	1,26
	M( $J$ )	2,01(3H)	5 s	3( $J_{AN} = 9,7$ ; $J_{AY} = 0$ ) 3( $J_{AM} = 9,7$ ; $J_{MX} = 9,7$ )	6( $J_{XAX_1^1} = 5,2$ )	3( $J_{AN} = 9,7$ )	2( $J_{NY} = 8,0$ )	2( $J_{AX_1^1X} = 5,2$ )
<b>10</b> (C)	$\delta$	2,07(3H); 2,06(6H) 2,04(3H); 2,02(3H)	5,32	4,97	3,60	5,00	4,57	1,26
	M( $J$ )	4 s	3( $J_{AN} = 9,7$ ; $J_{AY} = 0$ ) 3( $J_{AM} = 9,7$ ; $J_{MX} = 9,7$ )	m( $J_{XAX_1^1} = 5,9$ )	3( $J_{NY} = 7,9$ )	2( $J_{NY} = 7,9$ )	2( $J_{AX_1^1X} = 5,9$ )	
		$A^2$ $A^2$ (9'-H et 9"-H)	$X_3^2$ $X_3^{2''}$ (9'-Me et 9"-Me)			$Y_3^2$ $Y_3^{2''}$ (8'-Me et 8"-Me)		
<b>8</b> (A)	$\delta$	6,05; 6,03		1,95			1,83	
	M( $J$ )	m, m( $^3J_{AX^2X_1^2} = ^3J_{AX^2X_1^2} = 6,8$ )		$m(^5J_{X_3^2Y_3^2} = ^5J_{X_3^{2''}Y_3^{2''}} = 1,4)$			$m(^4J_{Y_3^2AX^2} = ^4J_{Y_3^{2''}AX^{2''}} = 1,4)$	
<b>9</b> (B)	$\delta$	6,04		1,91			1,80	
	M( $J$ )	m( $^3J_{AX^2X_1^2} = ^3J_{AX^2X_1^2} = 7,0$ )		$m(^5J_{X_3^2Y_3^2} = ^5J_{X_3^{2''}Y_3^{2''}} = 1,4)$			$m(^4J_{Y_3^2AX^2} = ^4J_{Y_3^{2''}AX^{2''}} = 1,3)$	
<b>10</b> (C)	$\delta$	6,05; 6,03		1,91; 1,90			1,81; 1,79	
	M( $J$ )	m, m( $^3J_{AX^2X_1^2} = ^3J_{AX^2X_1^2} = 6,9$ )		$m, m(^5J_{X_3^2Y_3^2} = ^5J_{X_3^{2''}Y_3^{2''}} = 1,6)$			$m, m(^4J_{Y_3^2AX^2} = ^4J_{Y_3^{2''}AX^{2''}} = 1,4)$	

$\phi$  = recouvrement des signaux.  $\delta$  exprimé en ppm et  $J$  en Hz. M = multiplicité (s = singulet; d = doublet; tm = triplet mal résolu, partie X d'un ABX; m = multiplet); quand ils sont présents, les chiffres indiquent le nombre de pics observés sur le spectre.

méthanolique précipite la saponine qui est séparée par filtration et ensuite hydrolysée par  $\text{HClO}_4$  à 3,5%. Le précipité obtenu au cours de l'hydrolyse est acétylé. La chromatographie à haute pression en phase liquide (HPLC) suivie de purification par cristallisation a fourni à l'état de pureté trois produits: A, B, C. **A(8)**, F: 204–206° (MeOH);  $[\alpha]_D$  45,4° ( $\text{CHCl}_3$ , c 0,03);  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  nm(log ε): 215 (4,26); SM *m/e* 699 (0,1%), 519 (5), 403 (1) (699-4 OAc-HAc), 353 (100), 253 (34), 228 (21), 153 (57), 83 (90), 55 (50); RMN (voir Tableaux 1 et 2). **B(9)**, F: 245–247° (MeOH);  $[\alpha]_D$  13,7° ( $\text{CHCl}_3$ , c 0,16);  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  nm(log ε): 215 (4,31) SM *m/e* 699 (1%), 639 (5), 519 (11), 353 (100), 270 (16), 253 (27), 211 (27), 153 (45), 83 (85), 55 (60); RMN (voir Tableaux 1 et 2). **C(10)** non cristallin, F: 185–187°;  $[\alpha]_D$  9,4° ( $\text{CHCl}_3$ , c 0,2);  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  nm(log ε) 216 (4,26) SM *m/e* 699 (0,4%), 519 (12), 403 (10), 353 (100), 307 (10), 270 (21), 253 (73), 153 (94), 83 (94), 55 (80); RMN (voir Tableaux 1 et 2).

Par leurs constantes physiques, les composés A, B, C ne s'identifient à aucune des substances trouvées chez les Lécythidacées au cours des études antérieures [1–13]. Les spectres de masse et de RMN du proton et du carbone-13 nous conduisent à envisager pour A, B, C une structure de prosapogénine.

D'autre part, le traitement du produit d'hydrolyse perchlorique par un processus d'hydrolyse chlorhydrique en milieu hydroalcoolique conduit à l'obtention de 2 produits que l'on isole après acétylation, par fractionnement sur colonne de gel de silice: E et F. **E(4)**, F: 203–205° (MeOH),  $[\alpha]_D$  63° ( $\text{CHCl}_3$ , c 0,14);  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  nm(log ε): 198 (3,93); SM *M'* *m/e* 658 (1%), 537 (7), 349 (16), 348 (68), 307 (10), 288 (62), 248 (32), 247 (16), 228 (100), 216 (15), 215 (87), 197 (42), 188 (81), 173 (27), 131 (26). **F(5)** non cristallin, F: 127–130° ( $\text{CHCl}_3$ );  $[\alpha]_D$  30° ( $\text{CHCl}_3$ , c 0,05);  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  nm(log ε): 198 (3,96); SM *M'* *m/e* 716 (1%), 597 (12), 536 (12), 403 (7), 390 (15), 348 (15), 307 (15), 288 (15), 270 (33), 257 (60), 248 (24), 228 (42), 216 (25), 215 (100), 197 (89), 173 (39), 133 (37).

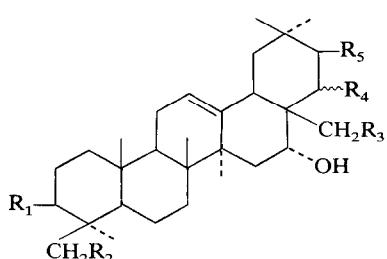
E possède une formule brute en  $\text{C}_{38}\text{H}_{58}\text{O}_6$  déterminée par spectrographie de masse ( $\text{M}^+ \rightarrow \text{m/e} = 658$ ) et analyse centésimale élémentaire. C'est un dérivé du  $\Delta^{12}$ -oléanène: SM ions à 197, 215, 248, 307 UM engendrés par une fragmentation selon une réaction inverse de Diels-Alder [14];  $^1\text{H}$  RMN, signal à  $\delta$  5,28 (*t*) dû au proton vinylique 12-H,  $^{13}\text{C}$  RMN,  $\delta$  123,5; 141,9 ppm caractéristiques des C<sub>12</sub> et C<sub>13</sub> doublement liés [15, 16]. L'examen des déplacements chimiques  $^1\text{H}$  RMN induits par le tris-dipivalométhanate d'europium [17, 18], Eu(DPM)<sub>3</sub>,

Tableau 2. Déplacements chimiques en RMN du  $^{13}\text{C}$ 

<b>8 (A)</b>	15,6	16,6	17,4	19,1	20,1	20,8	21,1	21,2
	21,9	22,6	23,6	26,7	29,3	30,6	33,3	36,2
	38,6	39,3	39,8	41,0	45,3	46,8	56,0	65,3(2)*
	69,6	70,8(2)	71,9	72,1	72,5	80,1(1)	91,2(1)	102,3(1)
	124,9(1)	126,9(1)	127,0(1)	139,0(1)	139,4(1)	140,0(1)	166,1	166,8
	168,5	169,0	170,5(2)	170,9				
<b>9 (B)</b>	15,8	16,9	18,1	19,4	19,5	20,5	21,0	21,4
	22,9	24,0	26,8	29,9	30,7	33,6	37,1	39,0
	40,0	40,4	41,2	41,4	45,1	46,5	46,6	47,0
	56,3	65,8	67,1	70,6	70,9	72,5	72,7	72,9
	73,2	80,4(1)	84,3(1)	102,3(1)	125,8(1)	127,5(2)	139,5(2)	139,8(1)
	166,6	167,3	168,9	170,2	170,9(3)	171,2		
<b>10 (C)</b>	15,5	16,8	17,9	18,9	19,4	20,2	20,7	20,9
	21,2	22,7	23,8	26,9	29,2	33,5	37,0	38,8
	40,0	40,4	41,3	45,8	47,0	56,3	65,4	66,9
	69,3	70,3	72,9	73,1(2)	73,3	80,3(1)	86,4(1)	102,0(1)
	124,5(1)	127,5(2)	138,4(2)	141,0(1)	166,4	167,0	168,6	169,6
	170,4(3)							
<b>12 (H)</b>	11,3	11,5	14,9	15,5	16,4	17,3	18,9	19,1
	20,9	21,9	22,5	23,7	26,1	26,2	29,3	36,2
	36,8	38,6	39,3	39,8	40,5	41,0	45,3	46,7
	46,8	56,0	65,0	65,5	69,6	71,4	71,9	72,7(2)
	80,1(1)	91,3	102,3	125,0(1)	139,9(1)	167,8	168,3(2)	170,0(2)
	174,2	175,1						
<b>4 (E)</b>	15,4	17,2	19,6	21,3	21,6	22,8	23,9	28,1
	29,4	30,5	32,6	37,1	38,7	40,4	40,7	41,3
	47,0	56,0	61,2	65,5	77,8	78,2	80,6	88,1
	123,5(1)	141,9(1)	170,1	170,4	170,5	170,8		
<b>5 (F)</b>	15,5	16,6	19,4	20,8	21,1	22,5	23,5	26,8
	28,8	33,2	33,4	35,5	36,8	38,6	39,7	40,4
	41,1	45,7	46,4	46,7	56,0	65,5	66,6	68,7
	73,9	78,4	80,1	124,7(1)	140,5(1)	170,0	170,5(2)	170,8(2)

\* Quand ils sont présents, les chiffres entre parenthèses indiquent le nombre d'atomes de carbone caractérisés par un même  $\delta$ .

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Brucker 22,63 MHz. Les échantillons étaient dissous dans  $\text{CDCl}_3$  contenant du TMS en référence interne.  $\delta$  exprimé en ppm.



	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>
<b>4 (E)</b>	OAc	OAc	OAc	$\beta$ -OAc	H
<b>5 (F)</b>	OAc	OAc	OAc	$\alpha$ -OAc	OAc
<b>6 (G)</b>	OH	OH	OH	$\beta$ -OH	H

révèle que E renferme 6 Me ( $\delta$  0,85 (3H, s); 0,95 (3H, s); 1,03 (6H, s); 1,09 (3H, s); 1,49 ppm (3H, s) et 4 OAc ( $\delta$  2,03 ppm (12H, s)) [19]. Une absorption à  $\delta$  4,60 ppm (1H, t,  $(J_{AX} + J_{BX}) = 16$  Hz) atteste de la présence d'un groupe  $3\beta$ -OAc [20]. Le spectre

$^1\text{H}$  RMN présente, en outre, deux doublets à  $\delta$  4,11 et 3,80 ppm ( $J = 12$  Hz) dus aux protons méthyléniques d'un groupe  $-\text{CH}_2\text{OAc}$  porté par le C<sub>17</sub> [20, 21]. Une paire de doublets apparaît à  $\delta$  4,38 et 4,11 ppm ( $J = 12$  Hz); elle correspond au signal observé sur les spectres des dérivés acétylés des composés de la série de la  $\beta$ -amyrine tels protoaecigénine et cameliliagénine-C, lequel est attribué aux protons méthyléniques d'un groupe  $-\text{CH}_2\text{OAc}$  porté par le C<sub>4</sub> [22-24]. L'étude  $^1\text{H}$  RMN des déplacements induits par Eu(DPM)<sub>3</sub> montre que le groupe  $-\text{CH}_2\text{OAc}$  porté par le C<sub>4</sub> est orienté en  $\beta$ . L'apparition simultanée d'un signal (triplet mal résolu) à  $\delta$  4,26 ppm attribuable au proton 16-H et d'une absorption à 1,49 ppm (3H, s) due aux protons du Me<sub>27</sub> [25] témoigne d'une substitution  $\alpha$  du C<sub>16</sub> par une fonction OH [26, 27]. Un triplet (mal résolu) est observé à  $\delta$  5,28 ppm (1H, partie X d'un ABX). De par sa position, il est comparable à celui dû au proton 22 $\beta$ -H du pentaacétate de A<sub>1</sub>-barrigénol [9]. La superposition des signaux dus aux protons 12-H et 22-H permet seulement d'affirmer que  $(J_{AX} + J_{BX}) < 10$  Hz, valeur nettement

inférieure à celle attendue pour l'épimère  $\beta$ -H [9]. La discordance observée en  $^{13}\text{C}$  RMN entre les résonances des  $\text{C}_{28}$  et  $\text{C}_{22}$  du pentaacétate de camelliagénine-C ( $\delta_{\text{C}_{28}} = 67,5$ ,  $\delta_{\text{C}_{22}} = 72,1$  ppm) [28] et du composé E ( $\delta_{\text{C}_{28}}$  et  $\delta_{\text{C}_{22}} = 61,2$ ; 88,1 ppm) (Tableau 2) est en faveur de la configuration  $22\alpha$ -H dans E. La non-équivalence des protons méthyléniques du  $\text{C}_{28}$  est plus marquée dans le composé E ( $\delta_A - \delta_B = 0,31$  ppm) que dans le 3, 22, 23, 28 tétraacétate de camelliagénine C ( $\delta_A - \delta_B = 0,21$  ppm) [24] et le 3, 22, 28 triacétate de camelliagénine B (équivalence accidentelle,  $\delta_A = \delta_B$ ) [23]. Cette dissemblance, comparable à celle existant entre les protons du  $\text{C}_{24}$  ( $\delta_A - \delta_B = 0,27$  ppm) de la même molécule E, est liée à la présence sur le  $\text{C}_{22}$  d'un groupement à forte anisotropie en position axiale [29].

L'ensemble de ces données spectrales conduit à proposer pour E la structure 4. E est un dérivé tétraacétyle du 3 $\beta$ ,16 $\alpha$ ,22 $\beta$ ,24,28-pentahydroxyoléan-12-ène, triterpène nouveau pour lequel nous proposons le nom napoléogénol.

F répond à une formule brute en  $\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{O}_{11}$  (SM  $M^+$  à  $m/e = 716$ ). Les spectres de masse et de  $^1\text{H}$  RMN de F présentent des analogies avec ceux de E: SM ions à 197, 215, 248, 307, UM. Spectre de  $^1\text{H}$  RMN,  $\delta$  5,36 (1H, t) 12-H; 4,18 ppm (1H, t mal résolu) 16 $\beta$ -H; 1,45 (3H, s)  $\text{Me}_{27}$ ; 4,60 (t, ( $J_{\text{AX}} + J_{\text{BX}} = 16$  Hz) 3 $\alpha$ -H; 4,38, 4,12 ppm (d, d,  $J = 12$  Hz) 4- $\text{CH}_2\text{OAc}$ . L'étude  $^1\text{H}$  RMN des déplacements paramagnétiques induits par Eu(DPM)<sub>3</sub> [19] montre que F comporte 5 OAc ( $\delta$  2,01 (3H, s); 2,03 (3H, s); 2,05 (9H, s)) dont l'un est proté par le  $\text{C}_{24}$  et 6 Me ( $\delta$  0,89 (6H, s); 0,98 (3H, s); 1,03 (3H, s); 1,06 (3H, s); 1,45 (3H, s)). Une absorption  $^1\text{H}$  RMN à  $\delta$  3,66 ppm (2H, s à base élargie) rend compte de la présence d'un groupe  $-\text{CH}_2\text{OAc}$  en position  $\beta$  sur le  $\text{C}_{17}$  [20, 23]. Une paire de doublets à  $\delta$  5,56 et 5,39 ppm ( $J = 11$  Hz) analogues à ceux engendrés par les protons 21 $\alpha$ -H et 22 $\beta$ -H du tétraacétate de jegosapogénol [20] et du pentaacétate de protoaecigénine [22] témoigne d'une substitution transdiéquatoriale des  $\text{C}_{21}$  et  $\text{C}_{22}$  par 2 OAc. Ces caractères spectraux identifient F au 3, 21, 22, 24, 28 pentaacétate de protoaecigénine (5).

Le spectre  $^1\text{H}$  RMN du composé A présente des similitudes avec celui du pentaacétate de protoaecigénine (F). On retrouve les signaux suivants:  $\delta$  5,35 (1H, t) 12-H; 4,58 (t) 3 $\alpha$ -H; 4,37, 4,16 (d, d,  $J = 12$  Hz) 4- $\text{CH}_2\text{OAc}$ . De plus, l'étude  $^1\text{H}$  RMN des  $\delta$  induits par Eu(DPM)<sub>3</sub> [19] démontre que l'orientation du groupe 4- $\text{CH}_2\text{OAc}$  est  $\beta$ . On observe des dissemblances: la présence concomitante d'un signal à  $\delta$  5,35 ppm (1H, t mal résolu) attribuable au proton 16 $\beta$ -H [22] et d'une absorption à  $\delta$  1,26 (3H, s) due aux protons du  $\text{Me}_{27}$  indique une substitution  $\alpha$  du  $\text{C}_{16}$  par un OAc [26, 27]. La  $^1\text{H}$  RMN en présence de Eu(DPM)<sub>3</sub> montre l'existence de 7 Me et de 5 OAc. Une paire de doublets centrée à 3,90 ppm ( $J = 10,9$  Hz) est engendrée par les protons méthyléniques d'un groupe 17 $\beta$ - $\text{CH}_2\text{OAc}$  [20, 21]. Deux doublets à  $\delta$  3,83 et 3,58 ppm ( $J = 9,6$  Hz) indiquent une substitution transdiéquatoriale des  $\text{C}_{21}$  et  $\text{C}_{22}$  par 2 groupes -OR (R = alkyle ou H) [30]. L'un de ces substituants serait un OH (IR absorption à 3460  $\text{cm}^{-1}$ ). A est une prosapogénine. Les spectres RMN l'attestent. Sur le spectre de masse de A, au pic

de base correspond un ion en  $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{O}_7$ , composition inhabituelle pour un fragment de triterpène eu égard aux données connues de la littérature. Cette particularité nous conduit à envisager que l'ion de masse 353 répond de la chaîne latérale de A.

Le nombre élevé des signaux  $^{13}\text{C}$  RMN de A entre 60 et 105 ppm suggère la présence d'un sucre dans cette chaîne latérale [31]. La résonance observée à  $\delta$  102,3 ppm est due au carbone anomérique [32]. Le découplage de spin à 270 MHz permet la mesure des constantes de couplage  $J_{\text{AX}}$ ,  $J_{\text{AM}}$ ,  $J_{\text{MX}}$ ,  $J_{\text{AN}}$ ,  $J_{\text{AY}}$ ,  $J_{\text{NY}}$ ,  $J_{\text{XA}}^1$  (voir Tableau 1). Les déplacements chimiques et les valeurs des constantes de couplage observées pour A, M, X, N, Y, indiquent que ces protons font partie d'un cycle fortement substitué du type 6-déoxy-hexose [33]. Les valeurs de  $J_{\text{HH-HI}}$  sont compatibles avec la structure d'un cycle dont tous les hydrogènes sont axiaux [33]. Les protons A, M, X, N, Y et  $\text{A}_3^1$  correspondent respectivement aux hydrogènes 3'-H, 4'-H, 5'-H, 2'-H, 1'-H et 6'-H<sub>3</sub> (voir 8-10). Cette structure est celle du 6-déoxy- $\beta$ -glucopyranose également appelé  $\beta$ -quinovose.

Les  $\delta$  des protons du cycle du quinovose indiquent que le proton 1'-H est lié à un atome de carbone porteur d'un groupe -OR (R étant différent d'un groupe à forte anisotropie tel Ac) et que les protons 2'-H, 3'-H et 4'-H sont adjacents à des groupements  $-\text{O}_2\text{CR}$  [30]. L'étude  $^1\text{H}$  RMN des déplacements paramagnétiques induits par Eu(DPM)<sub>3</sub> [19] a révélé la présence dans A de 5OAc. L'existence de 4OAc sur la partie triterpénique a été établie par  $^1\text{H}$  RMN. Ces résultats indiquent que le quinovose est substitué par 3 molécules d'acide au niveau des carbones 2', 3' et 4'. L'un de ces substituants est un OAc.

En RMN du carbone-13, A présente, dans le domaine d'absorption des carbones oléfiniques, 6 signaux qui établissent l'existence de 6 carbones  $sp^2$  ( $\delta$  124,9; 126,9; 127,0; 139,0; 139,4; 140,0 ppm). Les absorptions observées sur le spectre hors-résonance à  $\delta$  124,9 (d) et 140,0 ppm (s) sont spécifiques des  $\text{C}_{12}$  et  $\text{C}_{13}$  des composés de la série du  $\Delta^{12}$  oléanène [15, 28]. Sur ce spectre hors-résonance, nous observons également deux signaux correspondant à 2 carbones oléfiniques quaternaires  $\delta$  126,9 (s) 127,0 ppm (s) situés à champ plus élevé que deux absorptions attribuées à 2 carbones  $sp^2$  porteurs d'un atome d'hydrogène  $\delta$  139,0 (d) 139,4 ppm (d). La position de ces 4 signaux atteste de la présence de 2 angles carbonylés  $\alpha$ - $\beta$ , insaturés [34].

L'hydrogénéation catalytique de A donne un produit H, lequel cristallise de MeOH. Le spectre  $^{13}\text{C}$  RMN de H (12) montre que des 3 liaisons doubles présentes dans A, seule la  $\Delta^{12}$  subsiste dans ce composé. On note, sur le spectre  $^1\text{H}$  RMN de H, la disparition du signal multiplet observé sur le spectre de A à  $\delta$  6,04 ppm (2H = protons  $\text{A}^2$  et  $\text{A}'^2$ )\*. Ceci établit la nature oléfinique des protons  $\text{A}^2$  et  $\text{A}'^2$  de la substance A.

Sur les spectres enregistrés à 90 et 100 MHz, le signal dû aux protons  $\text{A}^2$  et  $\text{A}'^2$  est très comparable à celui occasionné par les protons d'un système AB. A

\* Les protons  $\text{A}^2$  et  $\text{A}'^2$  correspondent aux protons oléfiniques 9'-H et 9"-H de la chaîne latérale de A (voir 8-10).

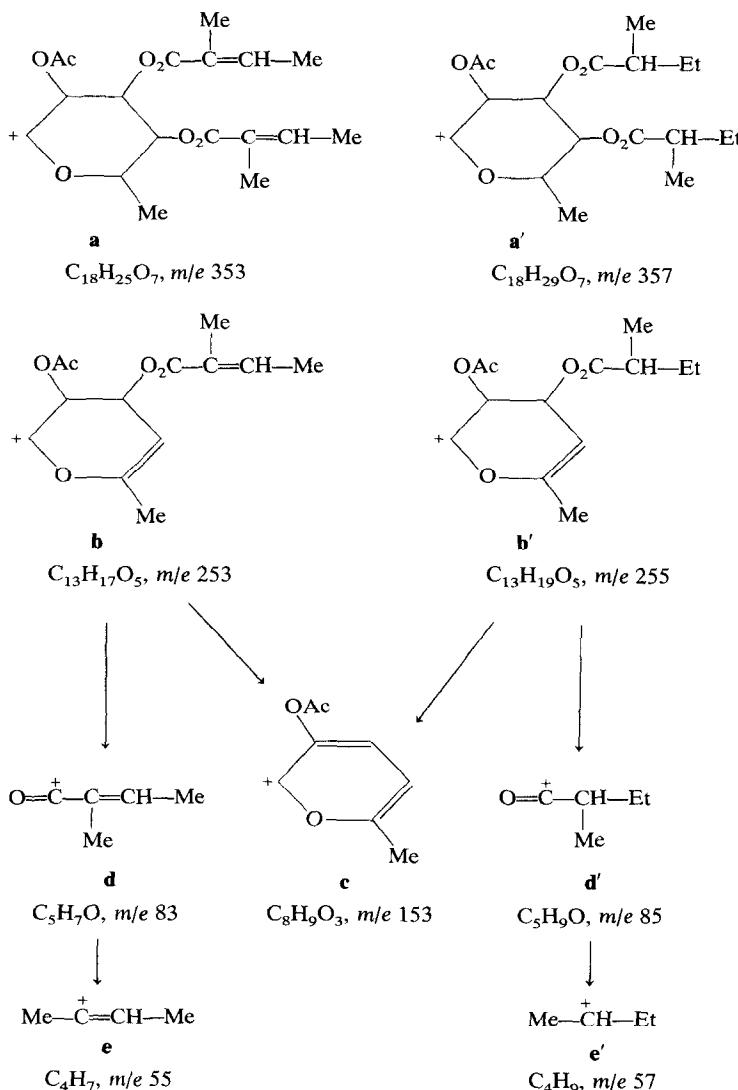


Schéma 1. Fragmentation du pic de base observé sur les SM de A (8), B (9), C (10) et de H (12).

270 MHz, ce signal apparaît résulter de la superposition d'une paire de quadruplets. Les protons A<sup>2</sup> et A'<sup>2</sup> ne sont pas couplés entre eux. Le découplage de spin à 270 MHz révèle que chacun des protons est couplé à la fois avec les protons d'un groupe Me ( $\delta$  1,95 ppm;  $^3J_{X_3'A^2} = ^3J_{X'_3'A^2} = 6.8$  Hz) et à longue distance avec les protons d'un autre groupe Me ( $\delta$  1,83 ppm;  $^4J_{Y_3'A^2} = ^4J_{Y'_3'A^2} = 1,4$  Hz). L'ensemble formant deux systèmes à 7 spins AX<sub>3</sub>Y<sub>3</sub>, A'X'\_3Y'\_3.

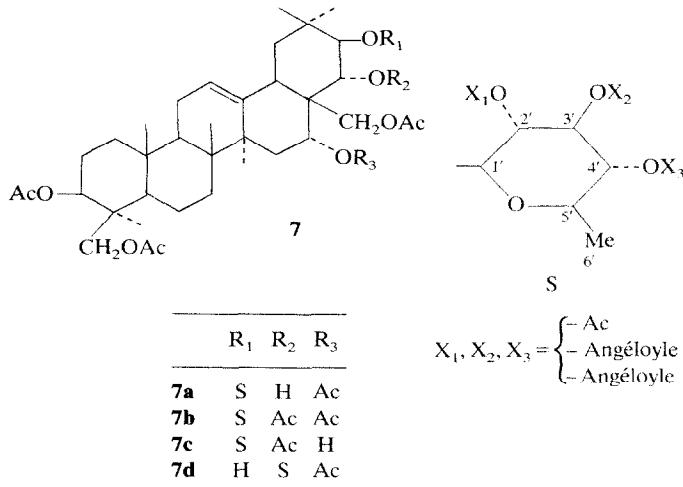
D'après les résultats RMN (<sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C), 2 molécules d'un même acide sont fixées sur le quinovose. La structure de l'anion correspondant à cet acide est: *cis* Me—CH=C(Me)—COO<sup>-</sup>. La valeur des  $\delta$  observés en RMN pour les protons oléfiniques A<sup>2</sup> et A'<sup>2</sup> permet, en effet, d'identifier cette structure à celle de l'ion angélate plutôt qu'à celle de l'ion tiglate [35].

Il résulte de ces données RMN que la chaîne latérale est formée par du  $\beta$ -quinovose substitué en C<sub>1'</sub> par un groupe —OR (R étant la partie triterpénoïde de A) et en C<sub>2'</sub>, C<sub>3'</sub>, C<sub>4'</sub> par une molécule d'acide acétique et deux molécules d'acide angélique.

Les SM de A et de son produit d'hydrogénéation H confirment les caractères de la chaîne latérale. Les fragments observés sur le SM de A à 353, 253, 153, 83, 55 UM et ceux qui apparaissent pour H à 357, 255, 153, 85, 57 UM, correspondent respectivement aux ions **a**, **b**, **c**, **d**, **e** et **a'**, **b'**, **c**, **d'**, **e'** (Schéma 1).

L'ensemble de ces données spectrales conduit à envisager, pour le produit A, l'une des 6 hypothèses de formules de structures suivantes: **7a** (3 formules) et **7b** (3 formules), toutes susceptibles d'engendrer par fragmentation les ions **a**, **b**, **c**, **d**, **e**. L'analyse comparée des spectres de <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C RMN de A et de B et C révèle que les chaînes latérales de ces 3 produits sont identiques. La présence sur les SM de B et C de fragments aux masses 353, 253, 153, 83 et 55 le confirme.

La partie triterpénoïde de B (9) se différencie du pentaacétate de protoaecigénine (5) au niveau des cycles D et E. Sur le spectre <sup>1</sup>H RMN de B, une absorption à  $\delta$  5,39 ppm (1H, t) due au proton 16-H et un signal à  $\delta$  1,28 ppm (3H, s) attribuable aux



protiens du Me<sub>27</sub> indique une substitution  $\alpha$  du C<sub>16</sub> par un OAc [26]. Une paire de doublets à  $\delta$  3,74 et 5,21 ppm ( $J = 10$  Hz) dus aux protons 21 $\alpha$ -H et 22 $\beta$ -H témoigne d'une substitution *trans*-diéquatoriale des carbones 21 et 22 par un OAc et un groupe -OR (R = alkyle ou H) [30]. Ces  $\delta$  comparés à ceux observés pour les protons 21 $\alpha$ -H et 22 $\beta$ -H dans F (5) indiquent que le substituant -OR est porté par le C<sub>21</sub>.

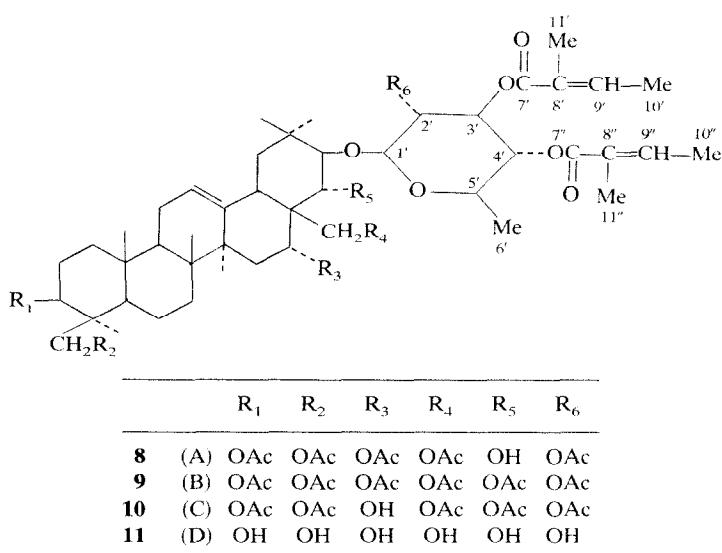
Hormis les signaux dus aux protons de la chaîne latérale, le spectre <sup>1</sup>H RMN de C se distingue de celui du pentaacétate de protoaecigénine (F = 5) par l'absorption due au proton 21 $\alpha$ -H. Ce proton résonne à  $\delta$  5,56 ppm (*d*) dans F et à  $\delta$  3,84 ppm (*d*) dans C. Ceci atteste de la présence d'un substituant -OR (R = alkyle ou H) sur le C<sub>21</sub> dans le composé C.

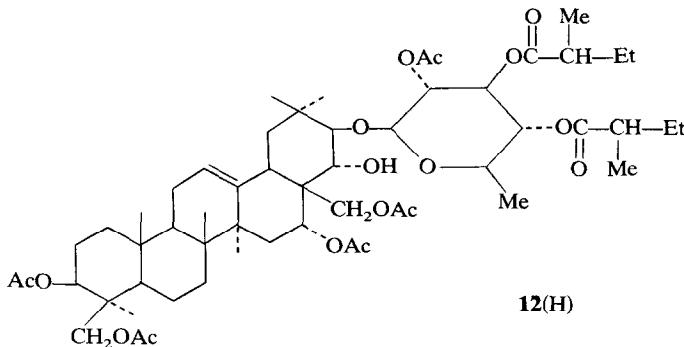
Les données RMN fixent la substitution de la partie triterpéنية de A, B et C par la chaîne latérale sur le C<sub>21</sub>. Les signaux observés à  $\delta$  3,83 et 3,58 ppm sur le spectre de A sont respectivement attribuables aux protons 21 $\alpha$ -H et 22 $\beta$ -H. Dans ce composé, le C<sub>22</sub> est substitué par un OH. La non-équivalence des protons méthyléniques du C<sub>28</sub> présentée par le spectre

<sup>1</sup>H RMN de A indique la présence sur le C<sub>22</sub> de cette molécule d'un substituant différent de celui porté par le même carbone dans la substance B. Le déblindage plus important (+~5 ppm) du C<sub>21</sub> observé en <sup>13</sup>C RMN dans le cas du produit A ( $\delta_{C_{21}}$  91.2 (A); 86.3 (B); 86.4 (C)) témoigne de l'existence d'une fonction OH en C<sub>22</sub> [34].

L'ensemble de ces caractères spectraux nous conduit à proposer respectivement pour A, B, C, les structures **7a**, **7b**, **7c**, chacune susceptible d'engendrer 3 formules différentes: les positions des substituants sur les carbones 2', 3', 4' du quinovose n'ont pu être différencierées au moyen des méthodes d'analyse utilisées. L'étude du composé B à l'état cristallin par diffraction des rayons X [36] a montré que les substituants de ces carbones se trouvent dans les positions suivantes: C<sub>2'</sub>:OAc; C<sub>3'</sub>:angélate; C<sub>4'</sub>:angélolate.

A, B, C, possèdent donc respectivement les structures **8**, **9**, **10**. A, B, C, dérivent d'une même prosapogénine (**11**): 21 $\beta$ -[6-déoxy-3,4-diangélolate- $\beta$ -glucopyranosyloxy-3 $\beta$ ,16 $\alpha$ ,22 $\alpha$ ,24,28-pentahydroxyoléan-12-ène, pour laquelle nous proposons le





nom de napoléogénine. C'est la première fois que le quinovose est trouvé comme composant d'une prosapogénine [37] et que la fixation d'une chaîne carbohydrate sur le carbone-21 d'une génine dérivée du  $\Delta^{12}$  oléanène est rencontrée. L'estérification par l'acide angélique de groupements OH d'un monosaccharide constitutif d'une prosapogénine est également un fait nouveau.

#### PARTIE EXPÉIMENTALE

**Extraction de la saponine.** 250 g de graines broyées de *Napoleonaea imperialis* sont extraites à reflux pendant 3 hr par 2,5 l. de MeOH à 80%. L'extrait est porté à sec à pression réduite. Le résidu est dissous dans MeOH puis filtré sur Büchner. L'addition au filtrat d'un volume quintuple de Et<sub>2</sub>O précipite la saponine qui est séparée par filtration puis séchée. La saponine est redissoute dans MeOH pour être ensuite précipitée par Et<sub>2</sub>O. L'opération est répétée jusqu'à obtention d'une poudre incolore. 250 g de graines ont donné 14 g de saponine brute.

**Hydrolyse et isolement des substances A(8), B(9), C(10), E(4), F(5).** 3 g de saponine dissous dans 100 ml d'une solution aq. de HClO<sub>4</sub> à 3,5% sont placés à l'étuve en tube scellé à 135° pendant 2 hr. Le précipité d'hydrolyse est séparé par filtration et lavé abondamment par H<sub>2</sub>O puis séché. Le résidu (900 mg) est acétylé par 30 ml d'un mélange Ac<sub>2</sub>O-Py (1:1) pendant 70 hr à temp. ordinaire. La prosapogénine brute acétylée (1200 mg) est chromatographiée à haute pression en phase liquide (HPLC colonne:silice RSIL 10 U; éluant:cyclohexane-EtOAc, 3:1). Trois produits ont été isolés: A, 70 mg de cristaux en forme d'aiguilles (MeOH) C<sub>56</sub>H<sub>82</sub>O<sub>17</sub> (trouvé: C, 65,04; H, 8,2; O, 26,76; calculé: C, 65,49; H, 7,99; O, 26,51); B, 50 mg de cristaux en forme d'aiguilles (MeOH) C<sub>58</sub>H<sub>84</sub>O<sub>18</sub> (trouvé: C, 65,02; H, 8,27; O, 26,71; calculé: C, 65,16; H, 7,86; O, 26,96); C, 100 mg, non cristallin C<sub>56</sub>H<sub>82</sub>O<sub>17</sub> (trouvé: C, 65,46; H, 7,72; O, 26,82; calculé: C, 65,49; H, 7,99; O, 26,51).

L'hydrolyse acide de la prosapogénine brute a été poursuivie en milieu hydroalcoolique pendant 5 hr (HCl<sub>cc</sub>-H<sub>2</sub>O-EtOH, 1:1:3). Après évapn de l'alcool, le précipité d'hydrolyse est séparé par filtration puis séché sous vide. L'acétylation réalisée comme ci-dessus a été suivie de chromatographie sur colonne de silice gel Woelm pour colonne sèche (éluant: C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-EtOAc, 8:1). Deux substances ont été isolées à l'état pur: E, 25 mg, plaquettes polygonales (MeOH) C<sub>38</sub>H<sub>58</sub>O<sub>9</sub> (trouvé: C, 70,19; H, 8,45; O, 21,36; calculé: C, 69,30; H, 8,81; O, 21,89); F, 70 mg, non cristallin, C<sub>40</sub>H<sub>60</sub>O<sub>11</sub> (trouvé: C, 66,6; H, 8,92; O, 24,48; calculé: C, 67,03; H, 8,38; O, 24,58).

**Identification des sucres.** La solution aq. d'hydrolyse perchlorique est neutralisée par du KOH puis portée à sec. Le résidu est additionné de Py anhydre qui dissout sélectivement les sucres. La solution pyridinique est ensuite soumise à l'analyse chromatographique. Les sucres ont été identifiés par chromatographie sur papier Whatman No. 1 en présence de témoins selon la technique descendante. La phase mobile est constituée par un mélange de *n*-BuOH-Py-H<sub>2</sub>O, 6:4:3. La révélation réalisée par pulvérisation du phthalate d'aniline met en évidence du glucose et de l'arabinose.

**Hydrogénéation catalytique de A(8) → H(12).** 30 mg de A dissous dans 3 ml de EtOAc sont hydrogénés en présence de charbon palladié à 5% pendant 16 hr à 120°. Le catalyseur est ensuite filtré. L'évapn du solvant conduit à l'obtention d'un résidu qui cristallise de MeOH: H(12) 26 mg (aiguilles) C<sub>56</sub>H<sub>86</sub>O<sub>17</sub>, F= 221-223°; [α]<sub>D</sub> 12,1° (CHCl<sub>3</sub>, c 0,1); λ<sub>MeOH</sub> nm(log ε): 198 (3,98); SM m/e 657 (0,5%); 598 (3,8); 537 (6,6); 519 (4,5); 477 (5); 417 (5); 357 (100); 307 (4,5); 255 (50); 228 (32); 215 (23); 195 (39); 153 (98); 85 (98); 83 (98); 57 (95); RMN, δ 5,35 (2H) 12-H, 16β-H; 4,58 (partie X d'un ABX,  $J_{AX} + J_{BX}$ ) = 15,5; 3α-H; 4,36; 4,12 (d, d, J = 11,5) 4β-CH<sub>2</sub>OAc; 3,96, 3,84 (d, d, J = 10,3) 17β-CH<sub>2</sub>OAc; 3, 82, 3,56 (d, d, J = 9,2) 21α-H, 22β-H; 1,26-0,85 groupes Me; 2,05 (6H, s), 2,06 (6H, s), 2,07 (3H, s) 5 OAc; 5,27 (3 pics,  $(J_{AM} + J_{AN})$ ) = 18,9 3'-H; 5,08 (3 pics,  $(J_{AN} + J_{NY})$ ) = 17,8 2'-H; 4,88 (3 pics,  $(J_{AM} + J_{MX})$ ) = 18,9 4'-H; 3,60 (m,  $J_{XA_3^1}$  = 6,2) 5'-H; 1,23 (3H, d,  $J_{A_3^1X}$  = 6,2) 5'-Me; 4,48 (d,  $J_{YN}$  = 8,0) 1'-H.

**RMN.** Les spectres <sup>1</sup>H RMN ont été enregistrés pour A, C et H sur un spectromètre Bruker 270 MHz et pour B sur un appareil Varian 300 MHz. Les spectres de E et F, de même que tous les spectres relevés en présence d'Eu(DPM)<sub>3</sub>, ont été enregistrés sur un spectromètre Varian HA 100. Le solvant utilisé est CDCl<sub>3</sub> contenant du TMS en réf. int.

**Remerciements**—Les auteurs remercient le Fonds National de la Recherche Scientifique pour l'aide matérielle accordée au Laboratoire. L'un d'eux (M.K.) tient à exprimer sa reconnaissance à l'Administration Générale de la Coopération au Développement qui lui a octroyé une bourse.

#### RÉFÉRENCES

1. Mahato, S. B., Dutta, N. L., et Chakravarti, R. N. (1973) *J. Indian Chem. Soc. L* 254.
2. Mahato, S. B. et Dutta, N. L. (1974) *Indian J. Chem.* **12**, 888.
3. Barua, A. K., Dutta, S. P. et Pal, S. K. (1968) *Chem. Abstr.* **68**, 49885 k.

4. Chakraborti, S. K. et Barua, A. K. (1963) *Tetrahedron* **19**, 1727.
5. Barua, A. K., Dutta, S. P. et Das, B. C. (1968) *Tetrahedron* **24**, 1113.
6. Barua, A. K. et Chakrabarti, P. (1965) *Tetrahedron* **21**, 381.
7. Sastry, C. S. P. et Ramachandra Row, L. (1967) *Tetrahedron* **23**, 3837.
8. Billet, D. et Heitz, S. (1974) *Phytochemistry* **13**, 1015.
9. Errington, S. G., White, D. E. et Fuller, M. W. (1967) *Tetrahedron Letters* 1289.
10. Narayan, G. K. A. S. S., Ramachandra Row, L. et Sastry, C. S. (1976) *Chem. Abstr.* **85**, 119564g.
11. Barua, A. K., Pal, S. K. et Dutta, S. P. (1972) *Chem. Abstr.* **77**, 126 891 z.
12. Barua, A. K., Chakrabarti, P., Dutta Gupta, A. S. et Pal, S. K. (1976) *Phytochemistry* **15**, 1780.
13. Anantaraman, R. et Madhavan Pillai, K. S. (1956) *J. Chem. Soc.* 4369.
14. Budzikiewicz, H., Wilson, J. M. et Djerassi, C. (1963) *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3688.
15. Tori, K., Seo, S., Shimaoka, A. et Tomita, Y. (1974) *Tetrahedron Letters* 4227.
16. Doddrell, D. M., Khong, P. W. et Lewis, K. G. (1974) *Tetrahedron Letters* 2381.
17. Buckley, D. G., Green, G. H., Ritchie, E. et Taylor, W. C. (1971) *Chem. Ind.* 298.
18. Cockerill, A. F., Davies, G. L. O., Harden, R. C. et Rackham, D. M. (1973) *Chem. Rev.* **73**, 553.
19. Kapundu, M., Warin, R. et al., à paraître.
20. Nakano, T., Hasegawa, M., Fukumaru, T., Durham, L. J., Budzikiewicz, H. et Djerassi, C. (1969) *J. Org. Chem.* **34**, 3135.
21. Itô, S., Ogino, T., Sugiyama, H. et Kodama, M. (1967) *Tetrahedron Letters* 2289.
22. Wulf, G. et Tschesche, R. (1969) *Tetrahedron* **25**, 415.
23. Itô, S. et Ogino, T. (1967) *Tetrahedron Letters* 1127.
24. Itô, S., Kodama, M. et Konoike, M. (1967) *Tetrahedron Letters* 591.
25. Tursch, B., Savoir, R. et Chiurdoglu, G. (1966) *Bull. Soc. Chim. Belg.* **75**, 107.
26. Itô, S., Kodama, M., Sunagawa, M., Oba, T. et Hikino, H. (1969) *Tetrahedron Letters* 2905.
27. Kitagawa, I., Yoshikawa, M. et Yosioka, I. (1974) *Tetrahedron Letters* 469.
28. Tori, K., Yoshimura, Y., Seo, S., Sakurawi, K., Tomita, Y. et Ishii, H. (1976) *Tetrahedron Letters* 4163.
29. Yosioka, I., Nishimura, T., Watani, N. et Kitagawa, I. (1967) *Tetrahedron Letters* 5343.
30. Bhacca, N. S. et Williams, D. H. (1964) *Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry*, Chap. 4. Holden-Day, San Francisco.
31. Vignon, M. R. et Vottero, P. J. A. (1976) *Tetrahedron Letters* 2445.
32. Tori, K., Seo, S., Yoshimura, Y., Nakamura, M., Tomita, Y. et Ishii, H. (1976) *Tetrahedron Letters* 4167.
33. Descotes, G., Chizat, F. et Martin, J. C. (1970) *Bull. Soc. Chim. Fr.* **6**, 2304.
34. Stothers, J. B. (1972) *<sup>13</sup>C NMR Spectroscopy*, Chap. 5. Academic Press, New York.
35. Fraser, R. R. (1960) *Can. J. Chem.* **38**, 549.
36. Spirlet, M. R., Dupont, L., Dideberg, O. et Kapundu, M., à paraître.
37. Agarwal, S. K. et Rastogi, R. P. (1974) *Phytochemistry* **13**, 2623.