

ÉTUDES CHIMIO-TAXONOMIQUES DANS LA FAMILLE DES DIPTÉROCARPACÉES—I.

INTRODUCTION GÉNÉRALE. CONSTITUANTS DU GENRE *DOONA* THW.

MIGUEL ANGEL DIAZ et GUY OURISSON

Institut de Chimie, Esplanade, Strasbourg, France*

NORMAN G. BISSET

Institut de Chimie des Substances Naturelles, Gif-Sur-Yvette, France

(Received 2 February 1966)

Résumé—Nous présentons le cadre général d'une étude des polyterpènes de différents genres de Diptérocarpacées. Cinq espèces du genre cingalais *Doona* Thw. sont étudiées (sur une douzaine); elles sont indiscernables par les méthodes utilisées, qui ont permis de caractériser les sesquiterpènes et triterpènes suivants: humulène, β -élémène, caryophyllène, copaène, β -amyrine, ψ -taraxastérol, dammarénediol-I, hydroxydammarenone-I, acide ursolique, et enfin un sesquiterpène et un triterpène de structure inconnue.

Abstract—We outline the objectives and the scope of a study of various genera of Dipterocarpaceae, based on the composition of their resins. We then describe our investigation of the Ceylonese genus *Doona* Thw.; five species out of the dozen known are found to contain the same set of sesqui- and triterpenes: humulene, β -elemene, caryophyllene, copaene, β -amyrin, ψ -taraxasterol, dammarenediol-I, hydroxydammarenone-I, ursolic acid, and two unknown compounds, a sesquiterpene and a triterpene.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

LA FAMILLE des Diptérocarpacées¹ comprend environ 550 espèces d'arbres généralement de grande taille, répartis de l'Afrique Occidentale à la Chine du Sud et à la Nouvelle-Guinée. Cette famille est divisée en deux sous-familles. La première, celle des Monotoïdées, comprend seulement les deux genres africains *Monotes* A.DC. et *Marquesia* Gilg, dont moins d'une trentaine d'espèces sont connues. Ces deux genres diffèrent du reste de la famille par l'absence de canaux à résine.[†] Nous n'en parlerons plus dans notre étude des Diptérocarpacées, qui est par conséquent limitée à la seconde sous-famille, celle des Diptérocarpoïdées. Celle-ci présente en effet une importance tout à fait remarquable de beaucoup de points de vue.

Les Diptérocarpoïdées, avec une quinzaine de genres et plus de 500 espèces, sont réparties des Seychelles et de l'île Maurice à la Chine du Sud, aux Philippines, à la Nouvelle-Guinée et à l'archipel de la Louisiane plus à l'Est, mais elles abondent surtout dans la région indomalaise, où le centre de distribution est l'île de Bornéo, avec plus de 280 espèces connues. Toutes les espèces de cette sous-famille contiennent des résines.

* Laboratoire Associé du CNRS.

† Une étude préliminaire des constituants du bois de *Monotes kerstingii* Gilg n'a permis de retrouver aucun des produits isolés des Diptérocarpoidées (P. PESNELLE, résultats inédits).

^{1a} A. ENGLER, *Syllabus der Pflanzenfamilien*, 12th Ed., Vol. 2. Gebr. Borntraeger, Berlin (1964).

^{1b} G. H. S. WOOD et W. MEIJER, *Dipterocarps of Sabah* (Sabah Forest Record No. 5). Forest Department, Sandakan (1964).

^{1c} P. S. ASHTON, *Gardn's Bull., Singapore* 20, 229 (1963).

^{1d} P. S. ASHTON, *Manual of the Dipterocarp Trees of Brunei State*. OUP, London (1964).

Dans toute la région malaise et dans une grande partie de la péninsule indo-chinoise, ces arbres sont caractéristiques de vastes surfaces de forêt, surtout au-dessous de 700 m d'altitude; quelques espèces poussent jusqu'à 2000 m d'altitude. L'importance économique de l'exploitation de la "forêt à Diptérocarpées" est considérable. On en tire de grandes quantités de bois de construction et de menuiserie, qui constituent l'une des principales exportations des pays producteurs. Leurs résines, liquides (baumes de gurjun, huile de dau, minyak keruing) ou dures (damars), sont utilisées dans les industries des peintures, vernis et linoléums, et en parfumerie; les graines de quelques espèces de *Shorea* (noix d'illipe), cultivées à Sarawak et dans la partie indonésienne de Bornéo, fournissent une graisse utilisée dans la fabrication du chocolat.

Les Diptérocarpoidées sont généralement de grands arbres, atteignant jusqu'à 75 mètres; leurs troncs présentent souvent des contreforts. Leurs fruits ailes sont très caractéristiques, comme le rappelle le nom de la famille. La constitution d'échantillons d'herbier valables se heurte à des difficultés considérables. En effet, la floraison est très irrégulière, et les organes végétatifs peuvent être difficilement récoltés en raison de la hauteur des fûts. Les feuilles cueillies sur de jeunes arbres sont par ailleurs souvent très différentes de celles des arbres adultes. Les herbiers anciens, qui ne renferment souvent que de tels échantillons, et des fruits et des feuilles récoltés au sol, abondent en espèces surnuméraires que l'on a plus tard reconnues comme des formes différentes de la même espèce. En outre, des espèces incomplètement décrites ont dans quelques cas été attribuées à un genre incorrect. Les subdivisions subgénériques, et génériques, sont ainsi parfois difficiles à établir, bien que les espèces forment *habituellement* des taxa bien définis (cf. ^{1/}, pp. 1-3).

Cependant, de grands progrès ont été réalisés dans les dernières décennies. Des échantillons d'herbier ont été récoltés sur des arbres numérotés, que l'on peut étudier à nouveau lors des floraisons et des fructifications. Les caractéristiques que l'on peut obtenir sur le terrain, et les données écologiques, ont permis de mieux décrire les arbres-types, ce qui a conduit à rendre plus fermes les critères d'identification et de classification botanique.

L'aspect de l'écorce, de l'entaille, du fût, de la grume, et de la résine, ne sont pas habituellement des caractéristiques utilisées par les botanistes. Les forestiers les utilisent cependant largement sur le terrain, ainsi que la forme et la nervation des feuilles; leur utilité s'étend sans doute à des buts plus strictement taxonomiques, car il semble bien aujourd'hui que ces caractéristiques correspondent dans une certaine mesure avec les divisions génériques et infragénériques proposées par les taxonomistes.

Les Diptérocarpacées, avec leurs nombreuses espèces, leur distribution étendue, leur importance économique, et avec les imprécisions qui marquent leurs subdivisions génériques, subgénériques et spécifiques, forment ainsi une famille particulièrement propice pour des études chimio-taxonomiques.

Notre travail a commencé, il y a près de dix ans, par une étude structurale des triterpènes ("diptérocarpol"²) et des sesquiterpènes ("gurjunènes"^{3,4}) d'une espèce unique, *Dipterocarpus dyeri* Pierre. Depuis, nous avons accumulé des résultats analytiques et structuraux sur plusieurs dizaines d'espèces appartenant à plusieurs genres. Nous commencerons notre description de ces résultats par une étude du petit genre *Doona* Thw. Le genre *Dipterocarpus*

² L. VAN ITALLIE et M. KERBASH, *Arch. Pharm.* **250**, 199 (1912); L. COSSERAT, G. OURISSON et T. TAKAHASHI, *Chem. Ind. (London)*, 190 (1956); P. CRABBE, G. OURISSON et T. TAKAHASHI, *Tetrahedron* **3**, 279 (1958); J. F. BIELLMANN, P. CRABBE et G. OURISSON, *Tetrahedron* **3**, 303 (1958).

³ J. STREITH, P. PESNELLE et G. OURISSON, *Bull. Soc. Chim. France* 518 (1963).

⁴ M. PALMADA, P. PESNELLE, J. STREITH et G. OURISSON, *Bull. Soc. Chim. France* 1950 (1963).

Gaertn. f. suivra prochainement.⁵ Une discussion chimio-taxonomique de chaque genre sera abordée dans chaque cas; l'interprétation globale de nos résultats, au niveau de la famille, ne pourra être tentée qu'après la présentation de l'ensemble des données analytiques et structurales.

La seule étude chimio-taxonomique antérieure dans cette famille est celle de Bate-Smith et Whitmore,⁶ portant sur les constituants *phénoliques* de 28 espèces réparties dans 8 genres; aucune conclusion définitive n'avait pu être obtenue dans ce travail, sur les parentés chimiques des différents genres.

Nos études ont porté jusqu'à présent seulement sur les constituants *sesquiterpéniques* et *triterpéniques* des résines. Le choix de ces constituants, imposé par l'orientation de notre laboratoire, est sans doute justifié. Par exemple, dans leur monographie sur les *Dipterocarps of Sabah*,^{1b} Wood et Meijer écrivent: "A comparative study of all the resins and essential oils from Dipterocarps would be interesting from a pure scientific point of view in relation to the classification of the family, and also for a more rational use of forest products."

DOONA THW.

Origine des Échantillons (Tableaux 1 et 2)

Le genre *Doona* comprend une douzaine d'espèces endémiques à Ceylan.⁷ Les échantillons ont été récoltés en Août 1964 par l'un de nous (NGB), chargé par le CNRS d'une mission de récolte et d'organisation de contacts dans le Sud-Est Asiatique,* et qui a été aidé, à Ceylan, par Monsieur A. E. K. Tisseverasinghe, Conservateur-Adjoint des Forêts.

TABLEAU 1. LISTE DES ESPÈCES ANALYSÉES. GENRE *Doona* Thw.

No.	Nom de l'espèce	Nom local et caractéristiques de l'échantillon*
1	<i>D. congestifolia</i> Thw. ?	Tiniya-dun
2	<i>D. congestifolia</i> Thw. ?	Tiniya-dun; résine datant de 2 semaines environ, récoltée à la surface et sur l'écorce d'une souche
3	<i>D. congestifolia</i> Thw. ?	Tiniya-dun; résine sur le tronc du même arbre que l'échantillon précédent
4	<i>D. gardneri</i> Thw. ?	Kaha-dun, pas yakahalu-dun
5	<i>D. macrophylla</i> Thw.	Paturu-yakahalu
6	<i>D. oblonga</i> Thw. ?	Yakahalu-dun; sur un tronc d'arbre abattu
7	<i>D. oblonga</i> Thw. ?	Yakahalu-dun; sur la tranche et au bord de la souche
8	<i>D. oblonga</i> Thw. ?	Yakahalu-dun; sur l'écorce entre les contreforts de la souche
9	<i>D. oblonga</i> Thw. ?	Mapat-beraluya
10	<i>D. oblonga</i> Thw. ?	Pelikura-dun†
11	<i>D. zeylanica</i> Thw.	Yakahalu-dun (hill dun)

* Écorce et résine. † Résine seule.

* Mission CNRS du 9 Avril au 6 Septembre 1964 dans le Sud-Est Asiatique, organisée avec l'appui de la Section de Chimie Organique du Comité National de la Recherche Scientifique.

⁵ N. G. BISSET, M. A. DIAZ, C. EHRET, G. OURISSON, M. PALMADE, F. PATIL, P. PESNELLE et J. STREITH, *Phytochem.* 5, 865 (1966).

⁶ E. C. BATE-SMITH et T. C. WHITMORE, *Nature* 184, 795 (1959).

⁷ L. A. J. ABYESUNDRE et R. A. DE ROSAYRO, *Draft of First Descriptive Check-List for Ceylon* (Edited by J. B. DAVY et A. C. HOYLE) (Checklists of Forest Trees and Shrubs of the British Empire, No. 4). OUP, London (1939).

TABLEAU 2. ORIGINE DES ESPÈCES ANALYSÉES (Ceylan, Août 1964)

Échantillons	Lieu de récolte
1, 2, 3	District de Matara, Réserve Forestière de Masmulla. Route Matara/Hakamana, mile 8½. Subdivision 2
4, 11	District de Ratnapura, Réserve Forestière de Borangamura. Route Balangoda/Maratenna, 1 mile le long de la nouvelle piste vers Bogawantalawa (env. 1700 m d'altitude). Subdivision 8
5, 9, 10	District de Galle, Réserve Forestière de Kanneliya. Village d'Udugama. Subdivision 31
6, 7, 8	District de Galle, Réserve Forestière (en projet) de Kandawatogoda. Route Galle/Akuressa, mile 13

L'identification spécifique *précise* des échantillons n'est pas encore assurée, le genre *Doona* n'ayant, à notre connaissance, pas été systématiquement étudié.

Les échantillons botaniques récoltés ont été confrontés avec les échantillons de l'Herbier de Kew, ce qui n'a pourtant pas permis d'éliminer toutes les imprécisions (cf. Tableau 1). Cependant, l'ambiguité restante n'introduit ici aucune difficulté sur le plan chimio-taxonomique: *les résines étudiées ont toutes la même composition*, tout au moins qualitativement. Le genre *Doona* est donc apparemment homogène sur le plan des sesqui- et triterpènes.

Constituants Terpéniques de Doona

Les hydrocarbures sesquiterpéniques isolés par filtration* sur alumine, ont été identifiés par chromatographie en phase gazeuse, par chromatographie en couche mince (CCM) sur silice chargée ou non de nitrate d'argent (R_f et couleur par révélation à l'acide sulfurique), par "chromatographie fonctionnelle" après époxydation:⁸ les spectres i.r. et de RMN du mélange brut d'hydrocarbures sesquiterpéniques ont permis le plus souvent de reconnaître le (ou les) constituant le plus abondant. La séparation des sesquiterpènes purs a été réalisée par chromatographie sur colonne de silice chargée de 2 à 10% de nitrate d'argent.⁹

Les triterpènes, isolés par filtration sur alumine, ont été séparés par chromatographie sur silice, soit directement, soit de préférence après acétylation. La CCM, après acétylation, a permis l'analyse sur silice des échantillons trop peu abondants. Leur identification par chromatographie fonctionnelle a été réalisée par acétylation.

La structure des sesqui- et triterpènes isolés a été déduite, à deux exceptions près, de leurs caractéristiques spectrales (surtout en RMN), et confirmée par comparaison avec des échantillons authentiques.

Les produits suivants, déjà connus, ont ainsi été isolés et identifiés dans trois des échantillons, et retrouvés dans les autres: humulène (1):¹⁰ β -élémène (2):¹¹ caryophyllène (3):¹²

* Nous appelons "filtration" une chromatographie avec un rapport adsorbant, mélange inférieur à 10. Dans ces conditions, l'éther de pétrole élue tous les hydrocarbures, *sans* séparation.

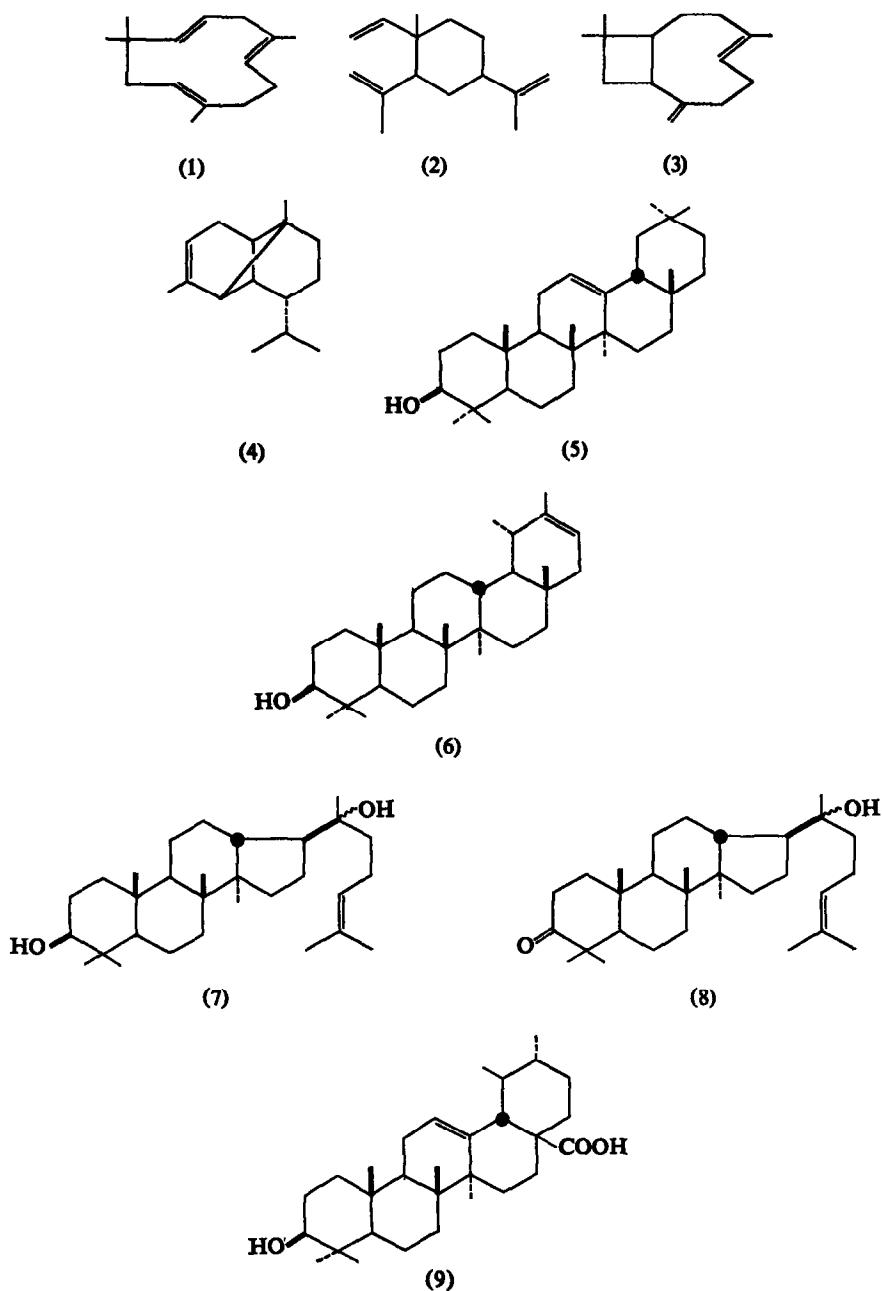
⁸ C. MATHIS et G. OURISSON, *J. Chromatog.* **12**, 99 (1963).

⁹ A. S. GUPTA et SUKH DEV, *J. Chromatog.* **12**, 189 (1963) et réf. citées dans cet article.

¹⁰ M. D. SUTHERLAND et O. J. WATERS, *Australian J. Chem.* **19**, 596 (1961); A. T. MCPHAIL, R. J. REED et G. A. SIM, *Chem. & Ind. (London)* 976 (1964); J. A. HARTSURK et I. C. PAUL, *Chem. & Ind. (London)* 977 (1964).

¹¹ V. SYKORA, V. HEROUT et F. SORM, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **21**, 267 (1956).

¹² A. AEBI, D. H. R. BARTON et A. S. LINDSEY, *J. Chem. Soc.* 3124 (1953), D. H. R. BARTON et A. NICKON, *J. Chem. Soc.* 4665 (1954).



copaène (4);¹³ β -amyrine (5);¹⁴ ψ -taraxastérol (6);¹⁴ dammarènediol-I (7);¹⁵ hydroxy-dammarénone-I (8)¹⁵ (traces). Parmi les triterpènes la β -amyrine prédomine *largement*

¹³ V. H. KAPADIA, B. A. NAGASAMPAGI, V. G. NAIK et SUKH DEV, *Tetrahedron* **21**, 607 (1965).

P. DE MAYO, R. E. WILLIAMS, G. BÜCHI et S. H. FEARHILLER, *Tetrahedron* **21**, 619 (1965).

¹⁴ Cf. p. ex. P. BOITEAU, B. PASICH et A. RATSIMAMANGA, *Les Triterpénoides*. Gauthier-Villars, Paris (1964).

¹⁵ J. S. MILLS, *J. Chem. Soc.* 2196 (1956).

dans tous les échantillons. Nous n'avons pu isoler, de la fraction acide, très peu abondante, que l'acide ursolique (9).¹⁴ Aucun monoterpène et aucun diterpène n'a été mis en évidence.

Un sesquiterpène ("hydrocarbure X") et un triterpène ("alcool X¹"), dont la structure n'a pas encore été établie, ont également été isolés. Nous espérons pouvoir ultérieurement étudier leur structure.

RÉSULTATS ET CONCLUSIONS

La Tableau 3 résume les résultats obtenus sur les cinq espèces différentes étudiées (onze échantillons en tout). Ces résultats méritent quelques commentaires.

Les proportions des divers sesquiterpènes identifiés sont très variables (même pour des échantillons provenant d'une même espèce -voire d'un même arbre). Cette observation est générale pour des analyses faites sur des résines relativement anciennes, ayant été soumises à une autoxydation plus ou moins marquée selon les circonstances (forme de la sécrétion, orientation par rapport au soleil, etc.). Nous pensons qu'il serait illusoire de tenir compte de ces différences quantitatives. Des conclusions dans ce domaine ne pourraient être obtenues qu'avec des échantillons frais -- donc sans doute lors d'une étude faite sur place. De même, nous ne pouvons savoir si l'absence de monoterpènes est, ou non, dûe à la disparition de ces derniers de la sécrétion par évaporation. Ces différences quantitatives ne se retrouvent d'ailleurs pas pour les triterpènes.

A cette remarque près, on voit donc que le genre *Doona* est remarquablement *homogène sur le plan chimique*.

Les constituants déjà connus, et inventoriés ici, sont plutôt banaux. Notons simplement, pour y revenir quand nous aurons décrit les résultats de l'étude d'autres genres de Diptérocarpacées, que la présence des constituants dammaraniques 7 et 8 (ou leurs épimères en C-20) est constante dans cette *famille*: les mêmes triterpènes ont jusqu'ici été trouvés dans chacune des quelque cent résines de Diptérocarpacées, d'une dizaine de genres, étudiées par nous-mêmes ou dans d'autres laboratoires.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Nous décrivons ici les caractéristiques des produits isolés, en précisant: l'origine des échantillons isolés en quantité suffisante pour permettre la détermination des caractéristiques analytiques; la méthode d'isolement utilisée; les données ayant permis de préciser la structure; enfin, les caractéristiques analytiques les plus utiles pour reconnaître la présence du produit et en confirmer l'identité. Nous décrivons aussi les produits nouveaux isolés.

Humulène (1). Origine: Résine de *D. congestiflora* Thw.? Isolement: Chromatographie sur silice imprégnée de 2% nitrate d'argent; élue à 8% d'éther dans l'éther de pétrole. Structure: Déduite du pouvoir rotatoire nul, du spectre de RMN et du spectre i.r. Confirmée par identification avec un échantillon authentique. Caractérisation: Chromatographie gazeuse: $t_H = 3 \text{ min } 5 \text{ sec.}^*$ Spectre i.r.: bandes caractéristiques à 1090 et 965 cm^{-1} .

* t_H = temps séparant l'élution du produit de celle de l'hexane, pris comme référence; colonne de succinate de butanediol "Chromosorb W" (60-80 mesh) (10° v/v); longueur: 2,50 m; diamètre: 3,15 mm; température de la colonne: 150°; gaz vecteur: azote, débit à la sortie: 20 ml/min.

TABLEAU 3. COMPOSITION DES RÉSINES DE *Doona*

No. d'ordre de l'échantillon	Constituants sesquiterpéniques				Constituants triterpéniques				Alcool X ¹	
	1 hum.	2 β -élem.	3 caryo.	4 copa.	5 β -am.	6 ψ -tarax	8 dammar-diol I	8 HO-dammar- one-I		
1	PGE	PGE	PGE	PGE	PA	PA	PA	PA	P (traces)	PA
2	PGI	PG	PGI	PGI	PAIR	PAIR	PAIR	PAIR	PAIR	PAIR
3	PGI	—	PGI	PGI	PA	PA	PA	PA	P (traces)	PA
4	PGI	PGE	PGE	PGEI	PA	PA	PA	PA	P (traces)	—
5	—	PGE	PG	PG	PA	PA	PA	PA	—	PA
6	—	GE	PG	PG	PA	PA	PA	PA	P (traces)	PA
7	PGE	PGE	PGE	—	PA	PA	PA	PA	—	PA
8	PGE	PGE	PGE	PGE	PA	PA	PA	PA	P (traces)	PA
9	—	GE	PGE	PGE	PA	PA	PA	PA	—	PA
10	—	PGE	GE	PGE	PA	PA	PA	PA	—	PA
11	PEI	PE	PEI	PEI	PA	PA	PA	PA	—	PA

Les constituants ont été caractérisés par les méthodes suivantes: P: chromatographie sur couche mince; G: chromatographie gazeuse; E: époxidation et CCM; A: acetylation et CCM; I: spectre i.r.; R: spectre de RMN; ces spectres ont été obtenus sur produits isolés par chromatographie sur silice (triterpènes) ou sur silice imprégnée d'argent (sesquiterpènes). Cf. Partie Expérimentale.

Chromatographie en couche mince (CCM):* coloration *jaune-brun* par pulvérisation avec H_2SO_4 50% et chauffage à 120°.

β -*Elémène* (2). Origine: Diverses résines de *Doona*. Isolement: Comme ci-dessus; élué à 5% d'éther dans l'éther de pétrole. Structure: Déduite du spectre de RMN et du spectre i.r. Confirmée par identification avec un échantillon authentique. Caractérisation: Chrom. gazeuse: $t_H = 2$ min 1 sec. Spectre i.r.: 890, 910 et 1780 cm^{-1} . $[\alpha]_D = 14$ †; CCM coloration brune par révélation comme ci-dessus.

Caryophyllène (3). Origine: Résine de *D. congestiflora* Thw.? Isolement: Comme ci-dessus. Elué à 3% d'éther dans l'éther de pétrole. Structure: Déduite du pouvoir rotatoire ($[\alpha]_D = 10$), du spectre i.r. et du spectre de RMN. Confirmée par identification avec un échantillon authentique, et par préparation du mono-époxyde, $F = 55$, comparé avec un échantillon authentique. Caractérisation: Chrom. gazeuse: $t_H = 2$ min 35 sec. Spectre i.r.: 1280, 1180, 1110, et 990 cm^{-1} . CCM: coloration *rose* par révélation comme ci-dessus. Chrom. fonctionnelle: deux spots polaires par époxydation à l'acide perphthalique.

Copaène (4). Origine: Résine de *D. oblonga* Thw.? Isolement: Comme ci-dessus. Elué à 2% d'éther dans l'éther de pétrole. Structure: Déduite du spectre de RMN. Confirmée par comparaison avec un échantillon authentique. Caractérisation: Chrom. gazeuse: $t_H = 1$ min 40 sec. Spectre i.r.: 1170, 965, 815, 785 cm^{-1} . CCM: coloration *vert-jaune* par révélation comme ci-dessus.

Hydrocarbure X. Origine: Résine de *D. oblonga* Thw.? Isolement: Chromatographie sur silice imprégnée de 1% nitrate d'argent; élué à 15% d'éther dans l'éther de pétrole. Structure: A l'étude. Caractérisation: Chrom. gazeuse: $t_H = 3$ min 31 sec. CCM: coloration grise par révélation comme ci-dessus.

β -*Amyrine* (5). Origine: Résine de *D. congestifolia* Thw.? Isolement: Chromatographie sur silice des alcools puis des acétates. Structure: Déduite du spectre de RMN. Confirmée par comparaison avec un échantillon authentique (F, $[\alpha]_D$, i.r., RMN sur l'acétate). Caractérisation: CCM: coloration brune par révélation comme ci-dessus.

ψ -*Taraxastérol* (6). Origine, Isolement, structure: Comme ci-dessus. Caractérisation: CCM: coloration brune par révélation comme ci-dessus.

Dammarènediol (7). Origine: Résine de *D. congestifolia* Thw.? Isolement: Comme ci-dessus. Structure: Déduite du spectre de RMN, qui laisse indéterminée la série (I ou II); précisée par comparaison avec un échantillon authentique (F, $[\alpha]_D$, i.r., RMN, CCM). Remarque: Les dammarènediols-I et -II étant indiscernables sur plaque, nous ne pouvons préciser avec certitude dans les autres résines la configuration en 20 du dammarènediol repéré, en trop faible quantité. C'est *par analogie* que nous admettons la configuration 20 ξ_1 (série I). Caractérisation: CCM: coloration brune par révélation comme ci-dessus.

Hydroxydammarénone-I (8). Origine. Isolement. Structure: Comme ci-dessus (y compris

* Chromatographie en couche mince. Adsorbant: acide silique G (Merck) + 10% nitrate d'argent. Température 20-25°. Eluant: cyclohexane pur.

Hydrocarbures saturés: $R_f = \text{env. } 1$

Hydrocarbures monoéthyléniques: 1 double liaison

térasubstituée, $R_f = 0,80-0,95$

trisubstituée, $R_f = 0,60-0,75$

disubstituée, $R_f = 0,25-0,40$

Hydrocarbures polyéthyléniques: $R_f = \text{env. } 0$.

Pour ces derniers, éluant: cyclohexane + acétate d'éthyle, proportions variables, ou silice *sans* nitrate d'argent.

† Rotations mesurées dans le chloroforme; $C \sim 1\%$.

la Remarque). Caractérisation: CCM: coloration brune par révélation comme dessus.

Acide ursolique (9). Origine: Résine de *D. congestiflora* Thw.? Isolement: Chromatographie sur silice. Elué à l'éther. Structure: Déduite du spectre de masse de l'acétate, qui laisse indéterminée la série (oléanane ou ursane); précisée par comparaison avec un échantillon authentique (F, i.r., $[\alpha]_D$, RMN). Caractérisation: CCM: coloration pourpre par révélation comme ci-dessus.

Alcool X¹. Origine: Résine de *D. congestiflora* Thw.? Isolement: Chromatographie sur silice. Elué à 25 % l'éther dans l'éther de pétrole. Structure: A l'étude. Caractérisation: CCM: coloration bleue par révélation comme ci-dessus.

Remerciements—Nous remercions le Dr W. Vetter (Bâle) pour le spectre de masse et M. Alain Bloch pour la préparation d'acide acétylursolique de référence. Ce travail a été aidé par la Délégation Générale à la Recherche Scientifique (Contrat 63 FR-035 AI).