

## ÉTUDES CHIMIO-TAXONOMIQUES DANS LA FAMILLE DES DIPTÉROCARPACÉES—III.\*

CONSTITUANTS DES GENRES *ANISOPTERA* KORTH.,  
*COTYLELOBIUM* PIERRE, *DRYOBALANOPS* GAERTN.F. ET  
*UPUNA* SYM.

NORMAN G. BISSET,† MIGUEL A. DIAZ-PARRA, CHARLES EHRET et  
GUY OURISSON

Institut de Chimie, Esplanade, Strasbourg, France (Laboratoire Associé au C.N.R.S.)

(Reçue 19 Avril 1967)

**Résumé**—Les sesquiterpènes, et partiellement les triterpènes d'*Anisoptera* Korth. (10 espèces sur 13–20), de *Cotylelobium* Pierre (3 espèces sur 5–8), de *Dryobalanops* Gaertn.f. (3 espèces sur 7–10) et d'*Upuna* Sym. (espèce unique) ont été étudiés. Les substances (1)–(14) et quatre sesquiterpènes inconnus (W, X, Y, Z) ont été isolés. Le genre *Anisoptera* est caractérisé par les sesquiterpènes (1), (3) et (4); *Cotylelobium* par (1), (2), (3), (4), (5) et X; *Dryobalanops* par (1) et (2), sauf *Dr. oblongifolia*, qui contient (6), (7), W et Z; *Upuna* par (1), (3), (4) et (5). Quelques remarques générales sont présentées sur les régularités chimiques dans la famille des Diptérocarpacées.

**Abstract**—We have studied the occurrence of sesquiterpenes and, in part, triterpenes, in *Anisoptera* Korth. (10 sp.), *Cotylelobium* Pierre (3 sp.), *Dryobalanops* Gaertn.f. (3 sp.) and *Upuna* Sym. (the only species). Eight known sesquiterpenes, eight known triterpenes and four new sesquiterpenes have been isolated. The genera studied are chemically homogeneous and distinct from one another, except for *Dryobalanops* in which *D. oblongifolia* is chemically distinct from the other two species. The occurrence of hydrosesquiterpenes already noted in *Dipterocarpus*, is one of the characteristics of the family, as is the occurrence of dammarane derivatives and of a limited series of polyterpenes. Of the eight genera already studied, only *Dipterocarpus* is characterized, at the triterpene level, by the quasi-exclusive occurrence of dipterocarbol.

### INTRODUCTION

LES deux articles précédents de cette série<sup>1,2</sup> ont défini le cadre de notre étude des résines des Diptérocarpacées, et précisé les méthodes utilisées dans la recherche des sesquiterpènes et des triterpènes. Nous avons décrit le cas d'un petit genre, dont les différentes espèces fournissent des résines de même composition en polyterpènes (*Doona* Thw.), et le cas d'un grand genre (*Dipterocarpus* Gaertn.f.), dans lequel les triterpènes présentent une homogénéité quasi-parfaite, cependant que la nature des sesquiterpènes isolés permet de répartir les espèces du genre en plusieurs groupes.

Nous décrivons maintenant notre étude de plusieurs autres genres. Malheureusement, nous n'avons pu la pousser aussi loin que dans les cas précédents, par suite des faibles quantités de résines disponibles. En particulier, les échantillons dont nous disposions étaient pour la plupart riches en polymères ("résènes"), rendant difficile la séparation chromatographique des triterpènes, qui n'ont ainsi pas pu être étudiés à notre satisfaction.

\* I et II: réfs. 1 et 2.

† Institut de Chimie des Substances Naturelles, Gif-sur-Yvette.

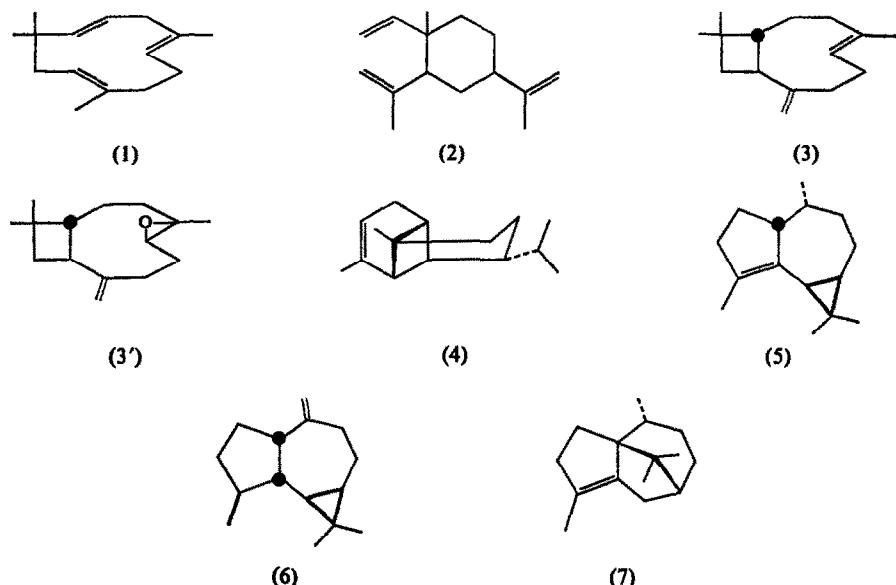
<sup>1</sup> M. A. DIAZ, G. OURISSON et N. G. BISSET, *Phytochem.* 5, 855 (1966).

<sup>2</sup> N. G. BISSET, M. A. DIAZ, C. EHRET, G. OURISSON, M. PALMADE, F. PATIL, P. PESNELLE et J. STREITH, *Phytochem.* 5, 865 (1966).

Les échantillons dont nous disposions avaient été en grande partie récoltés par l'un de nous (N.G.B.) au cours d'une mission dans le Sud-Est Asiatique.\* L'aide de plusieurs collègues, dans les pays visités, a déjà été signalée avec reconnaissance.<sup>1,2</sup> Par ailleurs, des échantillons nous ont été fournis par les Services Forestiers des Philippines et de Thaïlande, grâce à l'aimable entremise de Mmes les Professeurs G. Aguilar-Santos et L. Olivero-Belardo (Manille) et du Dr K. Jewers (Bangkok).

Des spécimens d'herbier ont été obtenus pour la plupart des espèces, et seront déposés à la fin de notre étude dans un herbier de référence. Comme dans les cas antérieurs<sup>1,2</sup> l'identification présente, dans cette étude, des difficultés particulières pour des raisons liées à la nature des arbres, des forêts, et des pays d'origine. Nous avons multiplié les précautions pour assurer une identification aussi sérieuse que possible.<sup>1,2</sup>

Les constituants que nous avons isolés ont presque tous déjà été caractérisés précédemment. Parmi les sesquiterpènes, nous avons retrouvé (et caractérisé par les méthodes déjà décrites<sup>1,2</sup>): l'humulène (1), le  $\beta$ -élémène (2), le caryophyllène (3) et son époxyde (3'), le copaène (4), l' $\alpha$ -gurjunène (5), l'allo-aromadendrène (6), le cypérène (7), un hydrocarbure inconnu, déjà repéré dans *Doona*<sup>1</sup> et baptisé hydrocarbure X, et trois sesquiterpènes apparemment nouveaux, que nous appelons Y, Z et W (les deux premiers, Y et Z, sont en fait des *dihydrosesquiterpènes*). Les triterpènes isolés comprennent la  $\beta$ -amyrine (8), le  $\psi$ -taraxastérol (9), l'aldéhyde† et l'acide ursolique (10) et (11), et des dérivés du dammarane‡: hydroxy-dammarénone-20R ou 20S,<sup>3</sup> dammarène-diol-20R ou 20S3, octillones-20R et 20S (14)

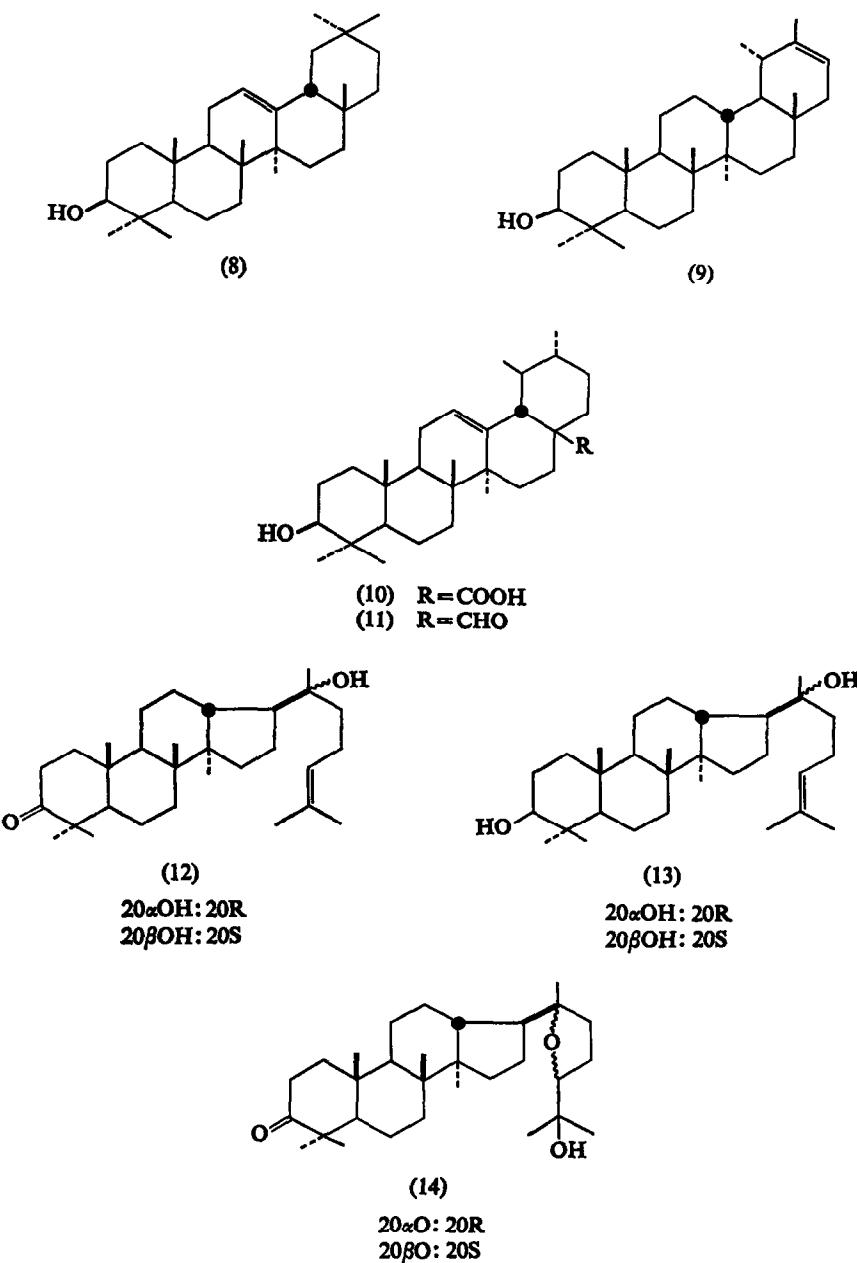


\*Mission C.N.R.S. du 9 Avril au 6 Septembre 1964, organisée avec l'appui de la Section de Chimie Organique du Comité National de la Recherche Scientifique.

† Cet aldéhyde triterpénique est le produit dit "alcool X", qui avait été isolé de *Doona*.<sup>1</sup> Nous l'avons identifié par les méthodes décrites en Partie Expérimentale.

‡ Nous ne savons pas distinguer les séries "I" (20R) et "II" (20S) par chromatographie en couche mince. Nos résultats concernant le diptérocarpol et le dammarène-diol, qui n'ont été identifiés ici que par cette méthode, laissent par conséquent indéterminée la configuration en C-20.

<sup>3</sup> J. F. BIELLMANN, *Tetrahedron Letters* 4803 (1966); M. NAGAI, O. TANAKA and S. SHIBATA, *Tetrahedron Letters* 4797 (1966).



#### Anisoptera Korth. (Ch. E.)\*

Le genre *Anisoptera* comprend 13 espèces selon Ashton,<sup>4</sup> 15–20 selon Wyatt-Smith.<sup>5</sup> Ces très grands arbres sont répartis de la Birmanie aux Philippines et à l'archipel de la

\* Nous préciserons ainsi les initiales du responsable de l'étude de chaque genre.

<sup>4</sup> P. S. ASHTON, *Manual of the Dipterocarp Trees of Brunei State*. Oxford University Press, London (1964).

<sup>5</sup> J. WYATT-SMITH, *Malayan Forester* **18**, 72 (1955).

Louisiade, la Malaisie, Sumatra et Bornéo renfermant plus de la moitié des espèces. Ce genre a une faible importance économique, la forte teneur du bois en silice le rendant difficile à scier. En outre *Anisoptera* ne forme pas de peuplements denses, mais au contraire les arbres sont souvent isolés, à de grandes distances les uns des autres dans la forêt à Diptérocarpes. La récolte de quantités importantes de résine ("dammar") est donc difficile.

Nous avons examiné 19 échantillons, provenant de 10 espèces (Tableau 1). Leur origine est précisée sur le Tableau 2.

TABLEAU 1. LISTE DES ESPÈCES ANALYSÉES; GENRE *Anisoptera* Korth.

No. d'ordre	Nom de l'espèce	Caractéristiques de l'échantillon*	Date de récolte
1	<i>A. aurea</i> Foxw.	R (18 g-3,5 g)	Février 1960
2	<i>A. costata</i> Korth.	R (3 g-350 mg)	Juin 1964
3		{ R (100 g-7 g) R (12 g-1,5 g)	Mai 1964 Décembre 1965
4		B+R (5 g-420 mg)	Juin 1964
5		R (4 g-300 mg)	Juin 1960
6	<i>A. curtisii</i> Dyer	R (60 g-9 g)	Août 1964
7	<i>A. glabra</i> Kurz	R (3 g-700 mg)	Mars 1965
8	<i>A. grossivenia</i> v. Sl.	B+R (22 g-2 g)	Juin 1964
9		B+R (21 g-2 g)	Juin 1964
10		R (12 g-400 mg)	Juin 1964
11	<i>A. laevis</i> Ridl.	B+R (25 g-100 mg)	Août 1964
12		B+R (15 g-1,5 g)	Août 1964
13		R (15 g-1 g)	Juillet 1964
14		B+R (5 g-100 mg)	Juillet 1964
15		R (70 g-3,6 g)	Août 1964
16	<i>A. cf. laevis</i> Ridl.	B+R (4 g-350 mg)	Juin 1964
17	<i>A. megistocarpa</i> v. Sl.	R (50 g-1,3 g)	Août 1964
18	<i>A. oblonga</i> Dyer	R (1,8 g-500 mg)	Octobre 1964
19	<i>A. thurifera</i> (Blco) Bl.	R (17 g-2 g)	Février 1965

\* B: bois; R: résine; les nombres entre parenthèses correspondent respectivement aux poids de l'échantillon disponible et de l'extrait sesquiterpénique total isolé.

TABLEAU 2

Origine des espèces analysées: Genre <i>Anisoptera</i> Korth.		No. d'ordre
<i>Sabah</i>	Tawau, Réserve Agronomique, Route de la colline Quoin, mile 14-16½	2
	Route de Beaufort à Weston	10
	Sandakan, Réserve Forestière de Sepilok, Jalan Ujong Tanjong	3 (Arbre NT 266), 5
	Pulan Banggi, Sungai Limbuak, SE de Kampong Limbuak Darat	4
	Sungai Lubuk, Telupid, S et SE du camp des Nations Unies, Sungai Melian et Bukit Gambaran	16
<i>Sarawak</i>	Parc National de Bako, Jalan Serait	8, 9
	Batang Rejang, Bukit Raya, côte Sud-Est	14
	Batang Rejang, Bukit Raya, crête vers le sommet (env. 600 m)	13
<i>Malaisie</i>	Kedah, Kulim, Réserve Forestière de Guinong Inas	15
	Trengganu, Kemaman, Rasau Kerteh, Réserve Forestière d'Ulu Chukai	6, 12, 17
<i>Thaïlande</i>	Selangor, Réserve de la Jungle Vierge d'Ulu Gombak	11
	Bangkok, Forest Herbarium, Service Forestier Royal	18
<i>Philippines</i>	Régions de Prae et Pitsamlok, Service Forestier Royal	7
	Luçon, Province de Quezon, Llavac	1, 19

*Constituants Sesquiterpéniques d'Anisoptera (Tableau 3)*

Ils ont été identifiés comme pour les genres *Doona*<sup>1</sup> et *Dipterocarpus*.<sup>2</sup> Tous les échantillons étudiés contiennent humulène (1), caryophyllène (3) et copaène (4). L'allo-aromadendrène (6) est présent dans plusieurs échantillons, mais par exemple les résines d'*A. costata* ne le contiennent que dans deux cas sur quatre étudiés. Les raisons de cette irrégularité sont peu claires. Les échantillons dans lesquels l'allo-aromadendrène n'a pu être mis en évidence appartiennent bien à l'espèce *A. costata*. Cependant, le Dr. W. Meijer de Sandakan fait remarquer que le concept de cette espèce est peut-être trop vaste, si bien que les échantillons qui contiennent l'allo-aromadendrène pourraient appartenir à une autre espèce. Quoi qu'il

TABLEAU 3. COMPOSITION DES RÉSINES D'*Anisoptera* Korth.*Sesquiterpènes*

No. ordre	Noms des espèces	Humulène (1)	Caryo- phyllène (3)	Copaène (4)	Allo-arom- adendrène (6)	Hydr. X	Hydr. Y
1	<i>A. aurea</i>	PEIG-15	PEIG-45	PG-5	PIG-20	PIG-10	
2	<i>A. costata</i> (2 éch.)	PEG-15	PEG-15	PG-10	PEIG-45		
3		PEG-30	PEIG-60	G-trace			
4		PG-15	PEG-20	PG-20	PEIG-30		
5		PIG-25	PEIG-60	G-2		PG-10	
6	<i>A. curtisii</i>	PIG-20	PEIG-40	PG-2		PG-10	
7	<i>A. glabra</i>	PG-10	PEIG-50	EG-2		PGI-35	
8	<i>A. grossivenia</i>	PEIG-15	PEG-35	PG-5		PG-25	
9		PIG-25	PEIG-50	PG-5		PG-10	
10		PG-20	PEG-50	PG-5		PG-20	
11	<i>A. laevis</i>	PG-20	PEG-20	PG-10		PG-20	PG-30
12		PIG-15	PEIG-35	G-15	G-trace	PG-20	
13		PIG-30	PEIG-60	G	G-trace	G	
14		IG-7	PEIG-20	G-10		PG-5	PG-15
15		PG-10	PEIG-30	PG-30		PG-25	G
16	<i>A. cf. laevis</i>	G-5	PEG-10	PG-40	PEIG-25	PG-10	G-5
17	<i>A. megistocarpa</i>	PIG-25	PEIG-35	PG-15		PG-10	PG-10
18	<i>A. oblonga</i>	PEG-10	PEG-25	PG-2	PEG-60		
19	<i>A. thurifera</i>	PEIG-20	PEIG-45	PG-5	PIG-25		

P: chromatographie sur couche mince; I: spectre infra-rouge; E: époxidation, P; G: chromatographie en phase gazeuse (les nombres indiquent les pourcentages approximatifs évalués par la méthode G).

Triterpènes: *A. costata* et *A. grossivenia*, contiennent du diptérocarpol (12) et du dammarènediol (13) (identifiés uniquement par chromatographie sur couche mince).

en soit, un problème botanique demeure, dont la solution nécessite l'étude d'un matériel botanique plus important. Nous ignorons aussi les raisons qui expliquent la présence erratique dans ce genre de l'hydrocarbure inconnu dit "X", déjà isolé dans *Doona*.<sup>1</sup> Un autre hydrocarbure de structure inconnue, que nous appellerons hydrocarbure "Y", a été trouvé uniquement dans *A. laevis*, *A. cf. laevis* et *A. megistocarpa*.

L'ensemble de ces résultats dénote une grande homogénéité du genre *Anisoptera*, et son analogie avec *Doona* et *Dipterocarpus* par la nature des produits rencontrés, mais son caractère propre par la combinaison, nouvelle, des sesquiterpènes (1), (3) et (4). Il n'est pas question, sur la base de nos résultats, d'attribuer à cette combinaison une signification spécifique précise, ni de diviser *Anisoptera* en sections. En particulier, les deux sections reconnues sur une base morphologique (*Glabrae* et *Pilosae*) ne correspondent pas à une

dichotomie sur le plan des sesquiterpènes. *A. laevis* et cf. *laevis* (section *Glabrae*) contiennent bien l'hydrocarbure Y, mais *A. megistocarpa*, qui le contient aussi appartient à la section *Pilosae*.

#### Cotylelobium Pierre (M.A.D.P.)

Le genre *Cotylelobium* comprend 5 espèces d'après Ashton,<sup>4</sup> 8 d'après Meijer et Wood,<sup>6</sup> réparties entre Ceylan, le péninsule Indochinoise, la Malaisie et l'Indonésie. Il est, par endroits, exploité pour son bois ("resak"), semblable à celui de *Vatica*.

Nous n'en avons examiné que trois espèces (Tableau 4 et 5). La composition de ces espèces en sesquiterpènes est complexe et homogène (Tableau 6): humulène (1),  $\beta$ -élémène

TABLEAU 4. LISTE DES ESPÈCES ANALYSÉES. GENRE *Cotylelobium* Pierre

No. d'ordre	Nom de l'espèce	Caractéristiques de l'échantillon	Date de la récolte
1	<i>C. burckii</i> (Heim) Heim	R	Juin 1964
2		E + R (24 g-890 mg)	Juin 1964
3		R (2,5 g-47 mg)	Juin 1964
4		R (8 g-590 mg)	Juin 1964
5		E + R (30 g-300 mg)	Juin 1964
6	<i>C. malayanum</i> v.Sl.	E + R (21 g-280 mg)	Juin 1964
7		R (8 g-354 mg)	Août 1964
8	<i>C. melanoxylon</i> (Hook.f.) Pierre	E + R (25 g-400 mg)	Juin 1964

E: écorce; R: résine; Les nombres entre parenthèses correspondent respectivement aux poids de l'échantillon disponible et de l'extrait sesquiterpénique total isolé.

TABLEAU 5

Origine des espèces analysées: Genre <i>Cotylelobium</i> Pierre		No. d'ordre
<i>Sarawak</i>	Parc National de Bakò, Jalan Delima	1
	Parc National de Bakò, Jalan Lintang	2-6
<i>Malaisie</i>	Kuching, route de Penrissen, mile 12,5, Arboretum de Semengoh	8
	Trengganu, Kermaman, Rasau Kerteh, Réserve Forestière, d'Ulu Chukai	7

(2), caryophyllène (3), copaène (4),  $\alpha$ -gurjunène (5) et hydrocarbure X sont présents dans tous les échantillons suffisamment importants pour être valablement étudiés. La présence de traces d'alloaromadendrène (6) est probable dans *C. malayanum* et *C. melanoxylon*.

De même, les trois espèces étudiées de *Cotylelobium* sont très homogènes du point de vue des triterpènes (Tableau 6): tous les échantillons contiennent l'aldéhyde ursolique (10), l'acide correspondant (11) (sauf dans un cas), et le dammarènolide\* (13). Le diptérocarpal\* (12) n'a pas été isolé, mais il semble présent dans tous les échantillons (tache au  $R_F$  correspondant en CCM). Il en est de même pour le  $\psi$ -taraxastérol (9) qui, lui, a été cependant isolé dans un cas.

\* 20-R ou 20-S. Cf. remarque p. 1396.

<sup>6</sup> G. H. S. WOOD et MEIJER, *Dipterocarps of Sabah* (Sabah Forest Record No. 5). Forest Department, Sandakan (1964).

TABLEAU 6. COMPOSITION DES RÉSINES DE *Cotylelobium* Pierre

No. d'ordre		Constituants sesquiterpéniques						
		Humulène (1)	$\beta$ -Élé-mène (2)	Caryophyllène (3)	Copaène (4)	$\alpha$ -Gurjunène (5)	Allo-aromadendrène (6)	Hydr. X
1	<i>C. burckii</i>	PG-15	G-10	PG-30	G-5	PG-10		G-25
2		PG-15	G-10	PEG-55	G-5	EG-15	G (traces)	
3		G (traces)	G-20	EG-15	G-10	PEG-30		G-25
4		PG-15	G-5	PEG-45	G-5	PEG-10		G-20
5		G		G				
6	<i>C. malayanum</i>	G-10	PG-15	PEG-10	EG-15	PEG-20	G?	G-30
7				G	G	EG	G?	
8	<i>C. melanoxylon</i>	G		G		EG	G?	

		Constituants triterpéniques				
		$\psi$ -Taraxasterol (9)	Aldéhyde ursolique (10)	Acide ursolique (11)	Hydroxydammarenone (12)	Dammarène-diol (13)
1	<i>C. burckii</i>		P (traces)	P (traces)		P
2		A	PA		P (traces)	P
3			P	P		P
4			P (traces)	P		P
5			P	P (traces)		P
6	<i>C. malayanum</i>		P	P	P	P

Les constituants ont été caractérisés par les méthodes suivantes: P: chromatographie sur couche mince; G: chromatographie gazeuse; E: époxydation et P; A: acétylation et P.

Les nombres indiquent les pourcentages approximatifs, évalués par la méthode G. Tous les échantillons présentent en P une tache de même  $R_f$  et couleur que l'hydroxydammarenone (12) prise comme référence, mais qui peut aussi correspondre à la  $\beta$ -amyrine (8) ou au  $\psi$ -taraxastérol (9).

En résumé, les quelques échantillons étudiés sont étroitement apparentés les uns aux autres, et ont nettement, par la nature de leurs constituants, un "air de famille" en commun avec les autres Diptérocarpées étudiées jusqu'ici. Ils ne présentent aucun autre caractère original que leur complexité.

#### Dryobalanops Gaertn.f. (Ch. E.)

Les sept<sup>4</sup> ou dix<sup>6</sup> espèces de ce genre sont réparties en Malaisie et en Indonésie. Ces arbres gigantesques—jusqu'à 70 m de hauteur—fournissent un bois de construction très utilisé ("kapur"). Ils produisent aussi le "campyre de Bornéo", c.à.d. le bornéol.

Nous avons étudié trois espèces (Tableaux 7 et 8) dont la composition semble variable. Du point de vue des sesquiterpènes (Tableau 9), deux espèces, *D. aromatica* et *D. beccarii* sont caractérisées par l'association humulène (1)-caryophyllène (2), éventuellement accompagnée d'époxyde de caryophyllène (3') et de copaène (4). Par contre, *D. oblongifolia* ne contient aucun de ces sesquiterpènes: l'alloaromadendrène (6) domine, accompagné de cypérène (7) et de deux hydrocarbures encore inconnus, dont la structure est à l'étude et que nous appelons "hydrocarbure W" et "hydrocarbure Z". Dans cette même espèce, nous avons pu isoler les deux octillones, 20R 20S, (14). Par contre, dans les deux autres

espèces les triterpènes n'ont pas pu être caractérisés, en grande partie par suite des petites quantités disponibles.\* Le bornéol n'a pas été décelé; c'est le constituant le plus volatil.

TABLEAU 7. LISTE DES ESPÈCES ANALYSÉES; GENRE *Dryobalanops* Gaertn.f.

No. d'ordre	Nom de l'espèce	Caractéristiques de l'échantillon*	Date de récolte
1	<i>D. aromatica</i> Gaertn.f.	B+R (100 g-1,1 g)	Août 1964
2		B+R (3 g-600 mg)	Août 1964
3		B+R (5 g-500 mg)	Août 1964
4	<i>D. beccarii</i> Dyer	B+R (6,5 g-200 mg)	Mai 1964
5	<i>D. oblongifolia</i> Dyer	B+R (20 g-5 g)	Juillet 1964

\* B: bois; R: résine; les nombres entre parenthèses correspondent respectivement aux poids de l'échantillon disponible et de l'extrait sesquiterpénique total isolé.

TABLEAU 8

Origine des espèces analysées : Genre <i>Dryobalanops</i> Gaertn.f.		No. d'ordre
<i>Sabah</i>	Sungai Labuk, Telupid, Sud du camp des Nations-Unies, vers Gunong Patud	4
<i>Sarawak</i>	Batang Rejang, Bukit Raya, côté Sud-Est	5
<i>Malaisie</i>	Trengganu, Kemaman, Rasau Kerteh, Réserve Forestière d'Ulu Chukai	1
	Selangor, Réserve Forestière de Kanching, Parc Templer, près de la cascade	2, 3

TABLEAU 9. COMPOSITION DES RÉSINES DE *Dryobalanops* Gaertn.f.

No. d'ordre	Noms des espèces	Humu- lène (1)	Caryo- phyllène (3)	Copaène (4)	Allo- aroma- dendrène (6)	Cypérène (7)	Hydr. Z	Hydr. W
1	<i>D. aromatica</i> f.*	PIG-40	PIG-60					
2		PIG-45	PIG-55					
3		PIG-40	PIG-60					
4	<i>D. beccarii</i>	PEG	PEG	PIG				
5	<i>D. oblongifolia</i>				PIG-30	PIG-20	PIG-20	PIG-25

P: chromatographie sur couche mince; I: spectre infra-rouge; E: époxydation et P; G: chromatographie en phase gazeuse (les nombres indiquent les pourcentages approximatifs évalués par la méthode G).

Triterpènes: *D. aromatica* contient du diptérocarpol (12) et pas d'ocotillones (Dr. H. T. Cheung, Université de Malaisie, Kuala-Lumpur, communication personnelle).<sup>7</sup> *D. oblongifolia* contient les deux ocotillones (14), isolées par les méthodes décrites dans la référence.<sup>2</sup>

\* La fraction sesquiterpénique d'un échantillon de *D. aromatica* (fourni par le Dr H. T. Cheung, Université de Malaisie, Kuala-Lumpur) ne contient également que du caryophyllène et de l'humulène.

#### Upuna Sym. (M.A.D.P.)

Ce genre est monospécifique et n'existe qu'à Bornéo. Ces arbres atteignant jusqu'à 55 m de haut fournissent des bois de construction de très haute qualité, mais d'usage surtout local.

\* Le Dr. H. T. Cheung, Université de Malaisie, Kuala Lumpur, étudie les triterpènes de *D. aromatica*; nous lui sommes reconnaissants de nous avoir signalé la présence de diptérocarpol dans cette espèce.

<sup>7</sup> H. T. CHEUNG, *Tetrahedron Letters*, No. 29, 2807 (1967).

Le Tableau 10 résume les résultats de nos analyses. Les sesquiterpènes d'*U. borneensis* comprennent à nouveau humulène (1), caryophyllène (3), copaène (4),  $\alpha$ -gurjunène (5) et hydrocarbure X. Les triterpènes comprennent la  $\beta$ -amyrine (8), le  $\psi$ -taraxastérol (9), l'aldéhyde ursolique (10), et le dammarène-diol (13). Le diptérocarpol n'a pas été décelé.

TABLEAU 10. GENRE *Upuna* Sym.

No. d'ordre	Nom de l'espèce	Caractéristiques de l'échantillon		Date de récolte	
1		E+R (3,2 g-23 mg)		Août 1964	
2	<i>Upuna borneensis</i> Sym.	E+R (5,2 g-28 mg)		Août 1964	
<i>Origine des échantillons</i>					
Malaisie Selangor, Kepong, en dehors de l'Arboretum de l'Institut de Recherches Forestières.					
Composition des résines d' <i>Upuna</i> Sym.					
Constituants sesquiterpéniques					
No. d'ordre	Humulène (1)	Caryophyllène (3)	Copaène (4)	$\alpha$ -Gurjunène (5)	Hydr. X
1	PG-20	PG-30	G (traces)	PG-35	G-15
2	PG-15	PG-30	G-5	PG-35	PG-15
Constituants triterpéniques					
	$\beta$ -Amyrine (7)	$\psi$ -Taraxasterol (8)	Aldéhyde ursolique (9)	Dammarène -diol (12)	
1	A	A	P	P (traces)	
2	A	A	P	P (traces)	

## CONCLUSION

*Etat actuel des études chimio-systématiques dans la famille des Diptérocarpacées.*

Notre étude des Diptérocarpacées devra encore englober notamment les deux grands genre *Hopea* et *Shorea*, dont nous ne connaissons pour l'instant que les constituants triterpéniques des dammars commerciaux, provenant d'espèces non identifiées (dérivés du dammarane et du hopane).<sup>8</sup>

Quelques régularités semblent cependant se dessiner dès maintenant. Au niveau de la famille, nous trouvons une grande analogie de composition des différents genres, pour les sesquiterpènes. Une douzaine de sesquiterpènes (dont quatre restent de structure inconnue) ont été repérés, à l'exclusion de tous les autres. Certains (caryophyllène (3), humulène (1)), très répandus dans la famille, sont aussi très répandus dans d'autres plantes. D'autres (gurjunènes (5), cypérène (7)), sans être présents exclusivement dans les Diptérocarpacées, n'ont que rarement été repérés ailleurs.

<sup>8</sup> J. S. MILLS et A. E. A. WERNER, *J. Chem. Soc.* 3132 (1955); J. S. MILLS, *J. Chem. Soc.* 2196 (1956).

Par ailleurs, le farnésane et le déhydrofarnésane précédemment isolés, comme les hydrocarbures Y et Z, sont des sesquiterpènes *partiellement ou totalement hydrogénés*, caractère qui n'a, à notre connaissance, pas été observé dans d'autres familles. Signalons l'isolement de dihydro- et tétrahydrosesquiterpènes dans le mélange obtenu par distillation sèche de la résine de *Shorea robusta*; mais il pourrait s'agir ici de produits de décomposition.<sup>9</sup> Les triterpènes sont encore plus caractéristiques de la famille. En effet, dans tous les genres où nous avons pu les étudier, au moins un de ces constituants appartenait au groupe du dammarane, et il en est de même des *Hopea* et des *Shorea* étudiés jusqu'ici. La présence de triterpènes de ce groupe est donc une caractéristique de ces résines.

Au niveau des *genres*, nous pouvons reconnaître certaines régularités. En effet, chacun des genres étudiés a sa physionomie, du point de vue des constituants présents. Un grand genre comme *Dipterocarpus* est bien sûr beaucoup plus varié dans sa composition sesquiterpénique que les autres genres, plus restreints: du moins est-il p. ex. le *seul* à contenir, dans toutes les espèces, un triterpène de loin prédominant, le diptérocarpol. Les autres genres sont chimiquement presque homogènes et diffèrent finalement peu les uns des autres.

## PARTIE EXPERIMENTALE

*Méthodes:* Cf.<sup>1,2</sup>

Nous décrivons ici les caractéristiques des produits *nouveaux* isolés. Les autres produits ont tous déjà été décrits dans les deux articles précédents.<sup>1,2</sup>

*Hydrocarbure W:* C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>

*Origine.* Résine de *Dryobalanops oblongifolia* Dyer.

*Isolation.* Chromatographie sur silice imprégnée de 10% de nitrate d'argent: élution à l'éther de pétrole contenant 5% d'éther éthylique.

*Caractérisation.* Spectre I.R.: bandes caractéristiques à 1660, 1320, 1240, 1130, 980, 955 cm<sup>-1</sup>. Spectre de RMN: 2 singulets à 0,95 ppm (3H) et à 1,01 ppm (3H) [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=]; 1 doublet à 0,90 ppm (3H) [CH<sub>3</sub>—CH=]; 1 singulet à 1,5 ppm (3H) (CH<sub>3</sub>—C=C); [α]<sub>D</sub> + 60° (CHCl<sub>3</sub>); chromatographie sur couche mince: coloration violette par pulvérisation avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 50% et chauffage à 120°.

*Hydrocarbure Y:* C<sub>15</sub>H<sub>26</sub> (*Dihydrosesquiterpène, spectre de masse*)

*Origine.* Résine d'*Anisoptera laevis* Ridl.

*Isolation.* Chromatographie sur silice imprégnée de 10% de nitrate d'argent; élution à l'éther de pétrole.

*Caractérisation.* Spectre I.R.: bandes caractéristiques à 1640, 1300, 1240, 1220, 1205, 1120, 1070, 1030, 980, 950, 940, 860 cm<sup>-1</sup>; Spectre de RMN: doublets à 0,86 ppm (3H) et à 0,88 ppm (3H) [J=6 Hz, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH—]; singulet à 1,11 ppm (3H) [CH,C=]; doublet à 1,12 ppm (3H) [J=7 Hz, CH<sub>3</sub>CH=]; doublet à 5,2 ppm (1H) [J=2 Hz, —CH=C=]; [α]<sub>D</sub> - 26° (CHCl<sub>3</sub>); chromatographie sur couche mince (CCM): coloration gris-verte par révélation comme ci-dessus.

*Structure.* À l'étude.

*Hydrocarbure Z:* C<sub>15</sub>H<sub>26</sub> (*Dihydrosesquiterpène, spectre de masse*).

*Origine.* Résine de *Dryobalanops oblongifolia* Dyer.

*Isolation.* Chromatographie sur silice imprégnée de 10% de nitrate d'argent; élution à l'éther de pétrole contenant 2% d'éther éthylique.

*Caractérisation.* Spectre I.R.: bandes caractéristiques à 1670, 1310, 1280, 1250, 1225, 1190, 1175, 1160, 980, 900 cm<sup>-1</sup>. Spectre de RMN: 1 doublet à 0,73 ppm (3H) [J=6,5 Hz, CH<sub>3</sub>—CH=]; 2 doublets à 0,83

|  
ppm (6H) [J: 6 Hz, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH—]; 1 singulet à 1,5 ppm (3H) [CH<sub>3</sub>—C=C=]; [α]<sub>D</sub> + 16° (CHCl<sub>3</sub>); chromatographie sur couche mince: coloration rose par révélation comme ci-dessus.

<sup>9</sup> S. K. PAKNIKAR et S. C. BHATTACHARYYA, *Perfumery Essent. Oil Record* **52**, 233 (1961).

*Acétate de l'Aldéhyde Ursolique*

L'aldéhyde est acétylé ( $\text{Ac}_2\text{O}$ -pyridine) en laissant un jour à température ambiante. Après extraction dans les conditions habituelles, on obtient l'acétate qu'on recristallise dans l'éther (90%).  $F=238\text{--}240^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +73^\circ(\text{Bz})$  [Lit.  $F=244$ ;  $[\alpha]_D = +71,4^\circ$  (Bz)]<sup>10</sup> I.R.: 1725 et  $1260\text{ cm}^{-1}$ -(acétoxyde).

*Acétate de l'Acide Ursolique*

L'acétate de l'aldéhyde ursolique (200 mg) est dissous dans l'éther (20 ml). La solution est traitée avec le réactif de Brown<sup>11</sup> (20 ml) goutte à goutte, à température ambiante et avec agitation. On laisse réagir 2 h après l'addition du réactif et on fait l'extraction dans les conditions habituelles.

On recueille une huile (196 mg). La chromatographie sur colonne de silice permet d'obtenir par élution avec un mélange de 20% d'éther dans l'éther de pétrole, un produit (158 mg)  $F=212^\circ$  [Lit. 286–292<sup>12</sup>] qui, par comparaison des spectres I.R. et de RMN est identique à un échantillon authentique de l'acétate de l'acide ursolique.

L'estérification de l'acétate de l'acide ursolique et de l'échantillon authentique avec le diazométhane dans l'éther conduit à des produits dont les spectres I.R. sont identiques.

<sup>10</sup> J. A. GOODSON, *J. Chem. Soc.* 999 (1938).

<sup>11</sup> H. C. BROWN et C. P. GARG, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 2952 (1961).

<sup>12</sup> Cf. p. ex. P. BOITEAU, B. PASICH et A. RATSIMAMANGA, *Les Triterpénoïdes*. Gauthier-Villars, Paris (1964).