

RECHERCHES CHIMIOTAXINOMIQUES SUR LES CHAMPIGNONS.*

FUNGAL CAROTENOIDS.†

III—NOUVEAUX CAROTENOÏDES, NOTAMMENT SOUS FORME D'ESTERS TERTIAIRES, ISOLES DE *PLECTANIA COCCINEA* (SCOP. EX FR.) FUCK.

NOËL ARPIN et SYNNØVE LIAAEN JENSEN

Laboratoire de Mycologie associé au C.N.R.S., Service de Phytochimie, Faculté des Sciences, Lyon,
France

et

Organic Chemistry Laboratories, Norway Institute of Technology, Trondheim, Norway

(Received 30 November 1966)

Résumé Le contenu caroténoidique de *Plectania coccinea* (Scop. ex Fr.) Fuck. est étudié des points de vue qualitatif et quantitatif. Outre du β -carotène (I), quatre nouveaux caroténoides sont isolés: plectanixanthine (V), ester en 2' de la plectanixanthine (IV), diester en 1',2' de la plectanixanthine (II), ester en 1' de la 2'-déhydro-plectanixanthine (III). Les structures de ces composés sont établies au moyen de méthodes chimiques et physiques et par comparaison directe avec les pigments V et VIII synthétiques. La facilité de l'hydrolyse des esters tertiaires est discutée.

Abstract—The qualitative and quantitative composition of the carotenoids of *Plectania coccinea* (Scop. ex Fr.) Fuck., is reported. Beside β -carotene (I) four new carotenoids, plectanixanthin (V), plectanixanthin-2'-ester (IV), plectanixanthin-1',2'-diester (II) and 2'-dehydro-plectanixanthin-1'-ester (III), were isolated. The chemical structures of these carotenoids were established by chemical and physical methods, including direct comparison with synthetic V and VIII. The smooth hydrolysis of the tertiary esters is discussed.

INTRODUCTION

Plectania coccinea (Scop. ex Fr.) Fuck. (= *Sarcoscypha coccinea* (Fr.) Lamb.), appartenant à la famille des Sarcoscyphacées, est un Ascomycète vivement coloré en rouge. La présence de caroténoides a été signalée, chez cette espèce, par Heim.¹ Cmelik² a pu isoler par chromatographie deux fractions orange et violette, sans les identifier. Aucune étude détaillée des pigments de ce champignon n'a été publiée à ce jour.

Une étude chimique des caroténoides de *Plectania coccinea* est présentée ici, dans le cadre général de recherches sur la chimiotaxinomie des Champignons.

RESULTATS ET DISCUSSION

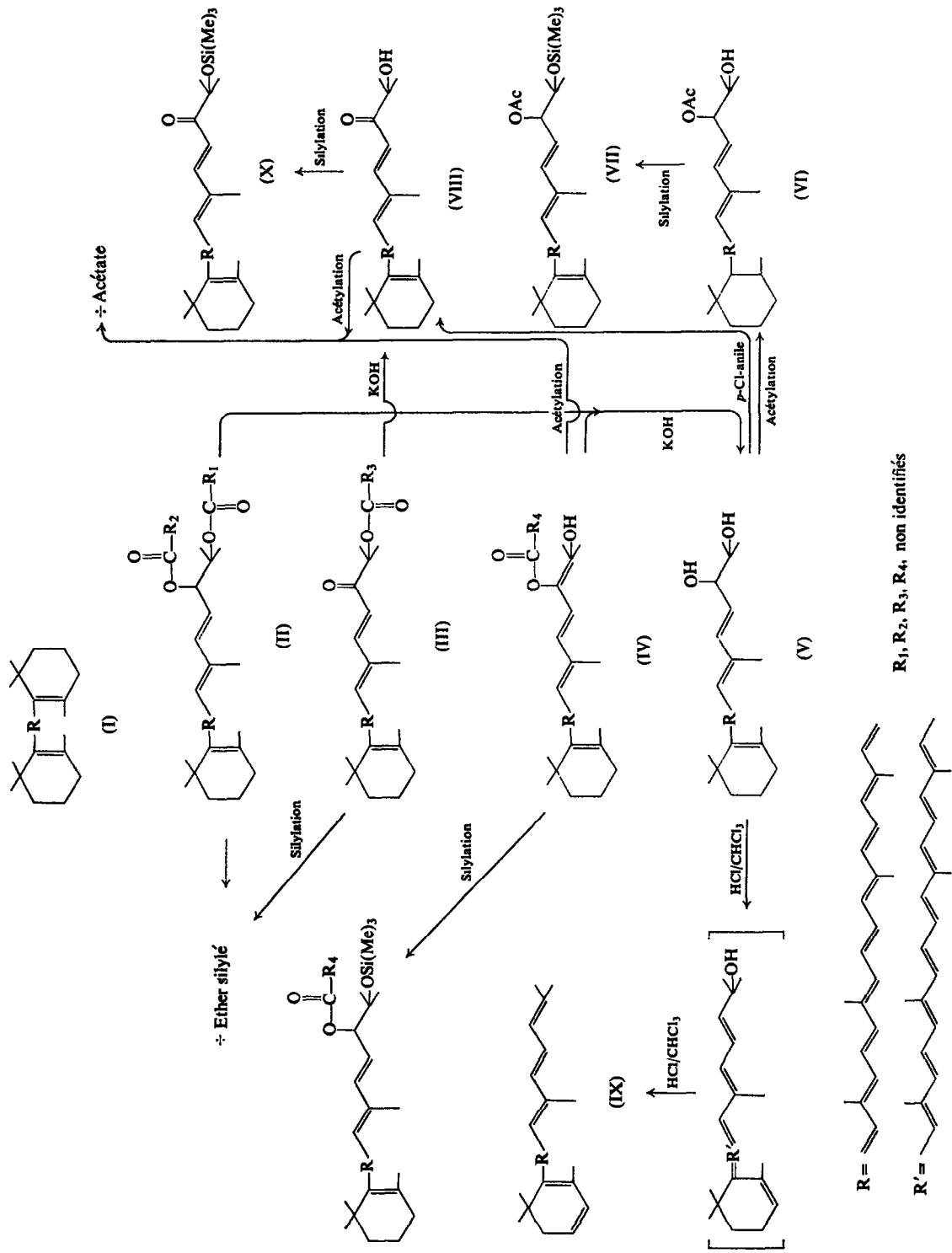
Les caroténoides de *Pl. coccinea* représentent environ 0,16% du poids du champignon sec. Cinq composés sont isolés, dont les proportions figurent au Tableau 1. A l'exception du β -carotène (I), ces caroténoides n'avaient jamais été isolés d'une source naturelle. Le nouveau

* Partie II. N. ARPIN, PH. LEBRETON et J. L. FIASSON, *Bull. Soc. Mycol. France* sous presse (1966).

† Partie II. S. LIAAEN JENSEN, *Acta Chem. Scand.* **19**, 1843 (1965).

¹ P. HEIM, *Compt. Rend.* **222**, 1354 (1946).

² S. CMELIK, *Arhiv. Kem. Jugoslav.* **19**, 63 (1947).



diol libre, monocyclique, 1',2'-dihydroxy-1',2'-dihydro-torulène sera appelé plectaniaxanthine. Ce composé (V) est également présent sous forme de monoester (IV) en 2' et de diester (II) en 1',2'. De plus, le produit de l'oxydation allylique de la plectaniaxanthine, également estérifié en position 1' (III): ester en 1' du 1'-hydroxy 2'-céto-1',2'-dihydro-torulène, est présent. Ce dernier pigment peut être considéré comme un ester en 1' de la 2'-déhydro-plectaniaxanthine.

TABLEAU 1. DISTRIBUTION DES CAROTÉNOÏDES DE *Plectania coccinea*

Caroténoïdes par ordre d'adsorption croissante	% des caroténoïdes totaux	% absolu (poids sec)
β -carotène (I)	24	0,038
Diester en 1',2' de la plectaniaxanthine (II)	47	0,075
Ester en 1' de la 2'-déhydro-plectaniaxanthine (III)	20	0,032
Ester en 2' de la plectaniaxanthine (IV)	6	0,009
Plectaniaxanthine (V)	3	0,0045

L'établissement de la structure de ces caroténoïdes est discuté ci-dessous; les propriétés d'adsorption sont décrites dans les Tableaux 1 et 2.

Le β -carotène cristallise dans un mélange d'éther de pétrole et de méthanol; quantité obtenue: 13 mg; F. 179–180°. Le mélange avec du β -carotène synthétique³ (F. 179–180°) ne donne aucune dépression du point de fusion. L'identité est confirmée par cochromatographie en couche mince et par spectrophotométrie. Les spectres visibles en solution éthéro-pétroliques sont superposables (λ_M : 450 et 478 nm); les spectres i. r. correspondent étroitement (voir Fig. 1) et le spectre RMN de l'échantillon présente les signaux (donnés en valeur τ) à

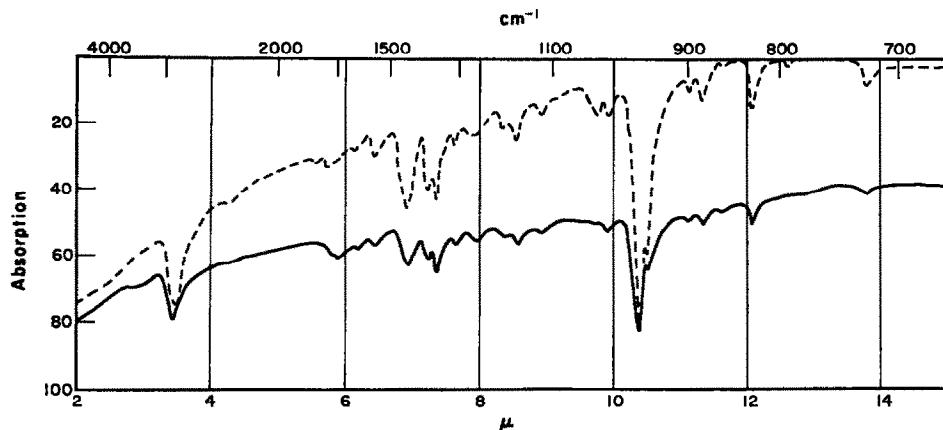


FIG. 1. SPECTRES I.R. DU β -CAROTÈNE (PASTILLAGE DANS LE KBr).
— naturel (*Pl. coccinea*); — synthétique.

8,03 (méthyles de la chaîne, ca. 12 H), à 8,26 (méthyles en position 5,5', ca. 6 H), à 8,45 (groupements méthylènes non allyliques, ca. 8 H) et à 8,95 (gem-méthyles, ca. 12 H), en accord avec la structure I.

³ O. ISLER, H. LINDLAR, M. MONTAVON, R. RUEGG et P. ZELLER, *Helv. Chim. Acta* 39, 249 (1956).

TABLEAU 2. PROPRIÉTÉS D'ADSORPTION DES CAROTÉNOÏDES NATURELS (*Pl. coccinea*) ET DE LEURS DÉRIVÉS

Caroténoïdes	Alumine d'activité II	Valuers R_f sur papier Kieselguhr		
		Éluant sur 10% d'éther*	2% d'acétone*	5% d'acétone*
β -carotène (I)		0,98		0,98
Ether triméthylsilylé en 1' de la 2'-déhydro-plectanixanthine (X)			0,98	
Ether triméthylsilylé en 1' de l'acétate en 2' de la plectanixanthine (VII)			0,98	
Dester en 1'2' de la plectanixanthine (II)	20-35% d'éther*	0,47	0,80	
3,4-déhydro-torulène (IX)		0,35		
Ester en 1' de la 2'-déhydro-plectanixanthine (III)	40-50% d'éther*	0,23	0,54	0,94
Ester en 2' de la plectanixanthine (IV)	8-10% d'acétone*		0,46	0,84
2'-déhydro-plectanixanthine (VIII)	1% de méthanol†		0,40	0,72
Acétate en 2' de la plectanixanthine (VII)			(0,65)	
Plectanixanthine (V)	2% de méthanol†		0,40	

* Dans l'éther de pétrole.

† Dans le benzène.

Trois parmi les autres caroténoïdes, à savoir II, IV et V, possèdent le même spectre d'absorption dans le visible ($\lambda_{M\text{ acétone}}$: 454, 478 et 509 nm; voir aussi Fig. 2), ressemblant étroitement à celui de l'acétate de β -apo-2'-caroténol (C_{37})⁴⁻⁵, chromophore monocyclique de référence.

Le diester en 1',2' de la plectaniaxanthine (II) n'a pu être obtenu à l'état cristallisé. Cependant II se transforme quantitativement en plectaniaxanthine libre (V) par saponification, dans des conditions douces; le diol libre (V) est également présent en faible teneur dans *Pl. coccinea* (voir Tableau 1). L'important changement des valeurs R_f entre II et V (voir Tableau 2) indique la présence de deux groupements estérifiés dans II. Comme le révèle la chromatographie sur papier, le composé V ne fournit qu'un monoacétate (VI) par acétylation; ce monoacétate (VI) a la polarité d'un mono-alcool et donne un éther triméthylsilylé (VII) par silylation.⁶ Par ailleurs le diester II de la plectaniaxanthine (V) ne produit pas d'éther triméthylsilylé. La plectaniaxanthine (V) possède donc *un* groupement hydroxyle secondaire

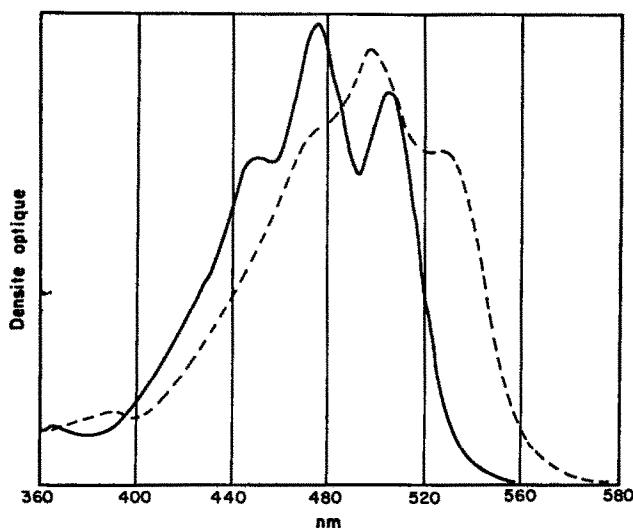


FIG. 2. SPECTRES D'ABSORPTION EN LUMIÈRE VISIBLE (EN SOLUTION ÉTHÉRO-PÉTROLIQUE).
— des produits naturels II, IV, V; - - - du produit naturel III.

(ou primaire) et *un* autre tertiaire, tous deux estérifiés dans le produit naturel II. À notre connaissance, c'est la première mention d'un ester tertiaire de xanthophylle naturelle. La même remarque vaudra ci-dessous pour l'ester III. La première fonction hydroxyle correspond en fait à un hydroxyle secondaire, comme le démontre l'oxydation facile de V en VIII par le *p*-chloranile (cf. Fig. 2). Le spectre du produit d'oxydation VIII ($\lambda_{M\text{ acétone}}$: 495 et (522) nm) subit un net effet bathochrome par rapport à celui de V, traduisant un allongement du système de doubles liaisons conjuguées; il ressemble étroitement à celui du β -apo-2'-caroténal (C_{37})⁴ ou à celui de la 2'-céto-phléï-xanthophylle,⁷ ce qui confirme le type de chromophore précédemment attribué à la plectaniaxanthine et à ses dérivés II, III et IV.

La déshydratation allylique⁸ de la plectaniaxanthine (V) conduit à un composé non

⁴ R. RUEGG, M. MONTAVON, G. RYSER, G. SAUCY, U. SCHWIETER et O. ISLER, *Helv. Chim. Acta* **42**, 854 (1959).

⁵ A. J. AASEN et S. LIAAEN JENSEN, *Acta Chem. Scand.* **20**, 811 (1966).

⁶ A. McCORMICK et S. LIAAEN JENSEN, *Acta Chem. Scand.* **20**, 1989 (1966).

⁷ S. HERTZBERG et S. LIAAEN JENSEN, *Acta Chem. Scand.* **21**, 15 (1967).

⁸ P. KARRER et E. LEUMANN, *Helv. Chim. Acta* **34**, 445 (1951).

polaire (IX), avec allongement du chromophore, identifié au 3',4'-déhydro-torulène⁹ (IX) par spectrophotométrie dans le visible et par cochromatographie.

La preuve formelle de la structure de la plectaniaxanthine (V) est obtenue par comparaison directe avec le produit V synthétique,¹⁰ aimablement mis à notre disposition par le Dr. O. Isler. Les échantillons naturel et synthétique sont inséparables en cochromatographie et concordent

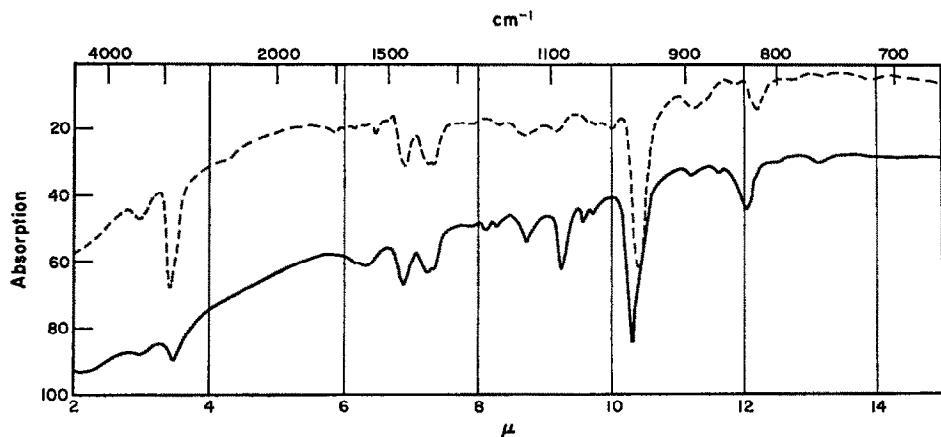


FIG. 3. SPECTRES I.R. (PASTILLAGE DANS LE KBr).

— du produit de saponification du diester en 1',2' de la plectaniaxanthine; ---- de la plectaniaxanthine synthétique.

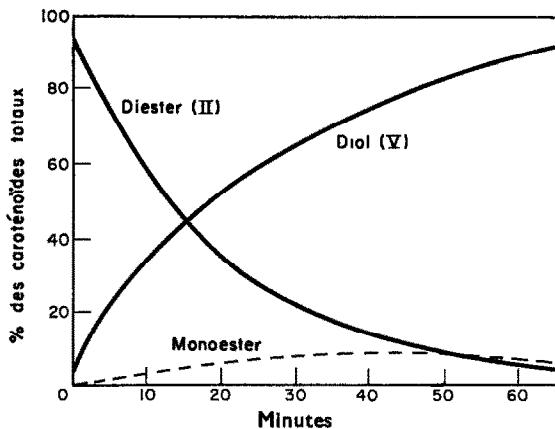


FIG. 4. EVOLUTION DE LA SAPONIFICATION DU DIESTER EN 1'2' DE LA PLECTANIAXANTHINE (II) DANS DU METHANOL CONTENANT 1% DE KOH, A LA TEMPERATURE DE LA PIECE.

par leurs spectres visible et i.r. (voir Fig. 3). Le diol libre (V) fond à 169° et le composé synthétique à 171°; aucune dépression n'est observée dans le point de fusion du mélange. De plus, la 2'-déhydro-plectaniaxanthine cristallisée (VIII), résultant de l'oxydation allylique, présente une pareille similitude avec le produit VIII synthétique.¹⁰

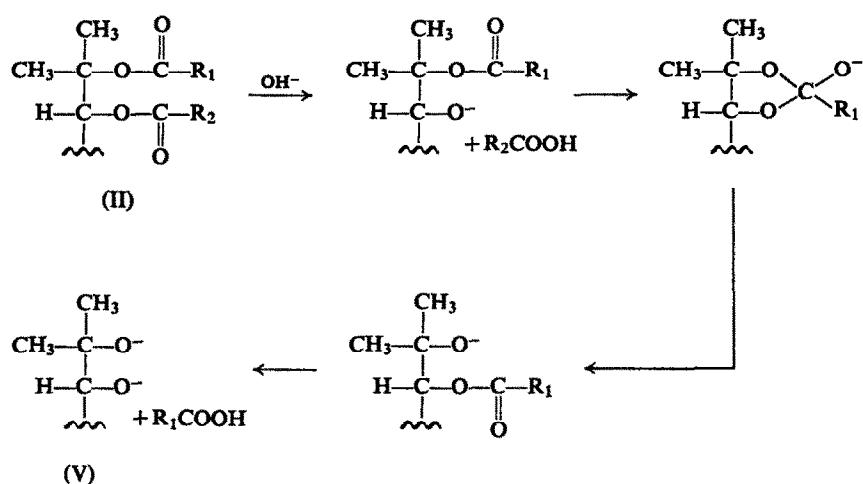
La plectaniaxanthine (V) présente un coefficient de partage de 90:10 (éther de

⁹ A. J. AASEN et S. LIAAEN JENSEN, *Acta Chem. Scand.* **20**, 1970 (1966).

¹⁰ U. SCHWIETER et O. ISLER, Résultats non publiés.

pétrole:méthanol à 85%), traduisant une hydrophilie faible pour un diol, comparée à la saproxanthine (3,1'-dihydroxy-1',2'-dihydro-torulène) dont le coefficient de partage est de 24:76 dans le même système.⁵ Ceci peut s'expliquer par l'association intramoléculaire des hydroxyles alcooliques vicinaux. Ce même effet a été déjà signalé pour le 5,6-dihydroxy-5,6-dihydro- β -carotène.¹¹

L'hydrolyse aisée de l'ester tertiaire est inattendue; le déroulement de la saponification, dans des conditions très douces, est suivie par analyse chromatographique sur papier, à partir de prélèvements successifs.⁷ Comme on peut le voir dans la Fig. 4, aucune augmentation temporaire de la concentration du monoester n'est observée, comme on pourrait s'y attendre si le groupement ester secondaire en position 2' était hydrolysé plus rapidement et indépendamment de celui de l'ester tertiaire en position 1'. La facilité de l'hydrolyse peut être expliquée par migration du groupement acyle, catalysée par les bases, avec formation d'un anion cyclique, de la manière suivante:



Le produit naturel IV a les propriétés d'adsorption d'un mono-alcool et fournit, après saponification, de la plectaniaxanthine (V). Un test d'acétylation se révèle négatif, et aucun produit d'oxydation allylique n'est obtenu par traitement avec le *p*-chloranile. Cependant la silylation fournit un éther triméthylsilylé. Il peut donc être conclu que ce caroténoïde (IV) est le monoester en 2' de la plectaniaxanthine (V).

Le monoester (III) cristallise en très faible quantité, à partir d'un mélange benzène-méthanol, après plusieurs mois à -20°; F. 115°. Le spectre d'absorption dans le visible (voir Fig. 2) correspond à celui du β -apo-2'-caroténal (C_{37})⁴ et à celui du produit (VIII) de l'oxydation allylique de la plectaniaxanthine (V). Le spectre i.r. (pastillage dans le KBr) est présenté dans la Fig. 5, et est interprété de la façon suivante: 3350 cm⁻¹ (humidité ou harmonique du carbonyle), 1710 (ester α,β insaturé), 1680 (groupement cétonique conjugué), 1600-1650 (vibration d'elongation des doubles liaisons éthyléniques C=C), 1460 (CH₂), 1380-1340 (CH₃, *gem*-CH₃), 1140 (vibration d'elongation de la liaison C—O de l'ester α,β insaturé), 965 (doubles liaisons *trans* disubstituées), 830 (doubles liaisons *trans* trisubstituées) et 720 (quatre groupements méthylènes, ou plus, adjacents dans le reste acyle). La bande à 1070

¹¹ P. KARRER et E. JUCKER, *Carotinoide*, p. 141. Birkhäuser, Basel (1948).

cm^{-1} pourrait être attribuée à tort à un méthoxyle.^{12, 13} Cependant cette bande est également présente dans le spectre i.r. de la plectanixanthine libre, naturelle (V) et de la 2'-déhydro-plectanixanthine (VIII); elle représente probablement un mode de vibration du squelette.

Le produit III est saponifié dans les conditions standard douces et donne quantitativement un composé (F. 168°) identique au produit de l'oxydation allylique de la plectanixanthine et au produit synthétique VIII (F. 169–170°). Aucune dépression n'est observée dans le point

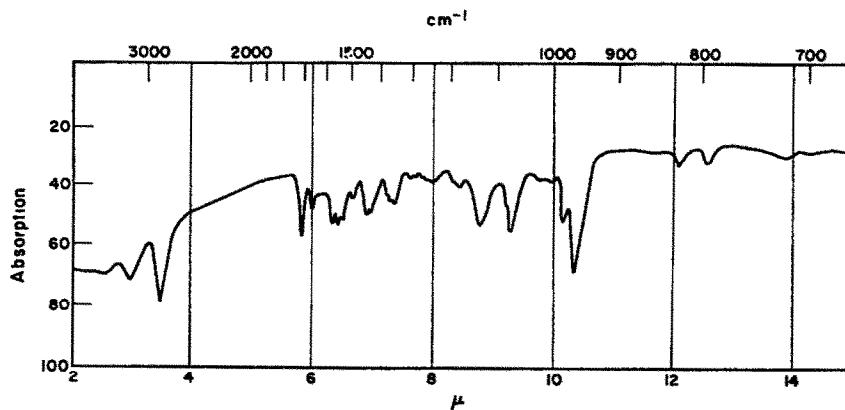


FIG. 5. SPECTRE I.R. DE L'ESTER EN 1' DE LA 2'-DÉHYDRO-PLECTANIXANTHINE (III) (PASTILLAGE DANS LE KBr).

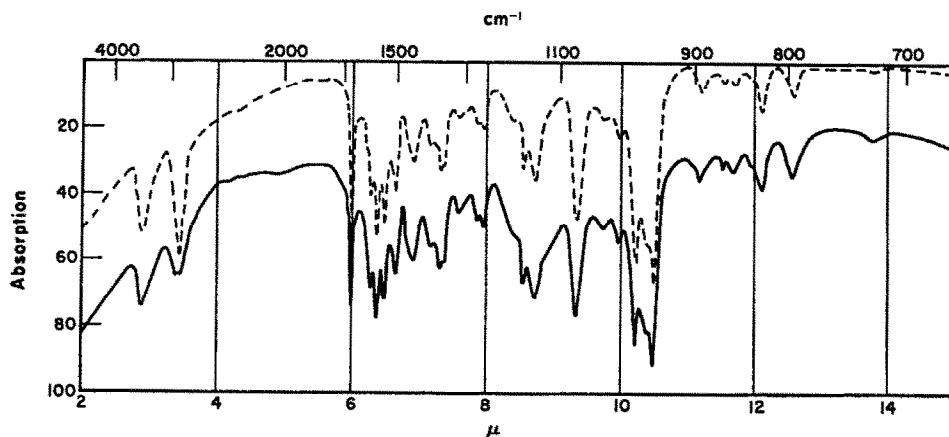


FIG. 6. SPECTRES I.R. (PASTILLAGE DANS LE KBr).
— du produit de saponification de l'ester en 1' de la 2'-déhydro-plectanixanthine; - - - du produit synthétique VIII.

de fusion du mélange avec ce dernier composé. Par ailleurs, l'identité est confirmée par comparaison qualitative et quantitative des mélanges obtenus, à l'équilibre, après isomérisation catalysée par l'iode.¹⁴ Dans chaque cas, le mélange des isomères est constitué par

¹² S. LIAAEN JENSEN et A. JENSEN, Dans R. T. HOLMANN, *Progr. Chem. Fats and Lipids*, Vol VIII, 2^{ème} partie, p. 133. Pergamon Press, Oxford (1965).

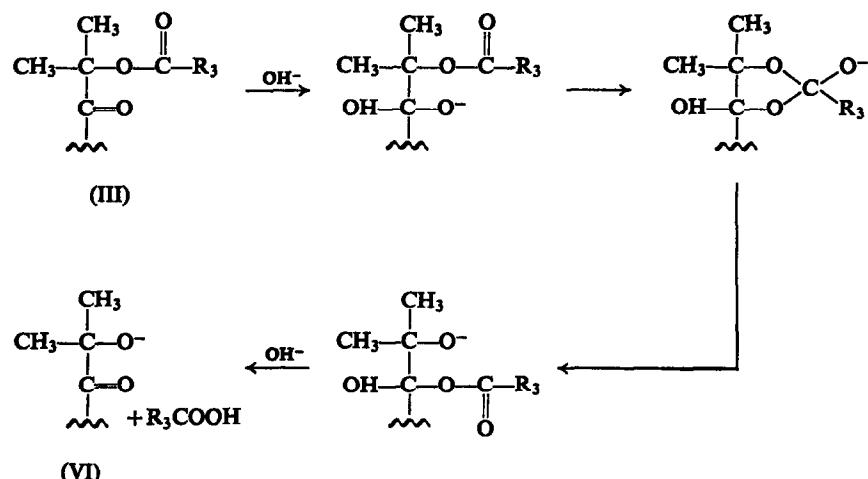
¹³ M. S. BAMJI et N. I. KRINSKY, *Biochim. Biophys. Acta* **115**, 276 (1966).

¹⁴ S. LIAAEN JENSEN, *Kgl. Norske Videnskab. Selskabs Skrifter*, No. 8 (1962).

51 % de l'isomère *trans*, tandis que les trois isomères *cis*, moins fortement adsorbés (avec des R_f correspondants) représentent 49 % de ce mélange.

De plus, les spectres i.r. (voir Fig. 6) du produit de saponification et du produit synthétique (VIII) sont identiques. Le produit de saponification (VIII) de III ne donne pas d'acétate par acétylation, mais par contre donne lieu à la formation par silylation d'un éther triméthylsilylé (X) en accord avec la présence d'un hydroxyle tertiaire dans VIII. Comme III ne donne pas, par silylation, d'éther triméthylsilylé, on en conclut que III possède un ester tertiaire et constitue un ester en 1' de la 2'-déhydro-plectaniaxanthine, conformément aux données de l'infra-rouge.

L'hydrolyse, également aisée, de cet ester tertiaire (III) appelle une explication. Le mécanisme de cette hydrolyse serait analogue à celui proposé pour la saponification du diester (II), c'est à dire par migration du groupement acyle catalysée par les bases.



L'étude chimique des acides gras estérifiants n'a pas été entreprise dans ce travail; nous ne savons donc pas si R_1 , R_2 , R_3 , R_4 représentent des acides différents ou si $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{R}_4$ (cf.¹⁵).

En ce qui concerne R_3 , quelques informations peuvent être obtenues à partir du spectre i.r. de III, discuté ci-dessus. Les vibrations d'elongation $\text{C}=\text{O}$ et $\text{C}-\text{O}$ indiquent une insaturation α,β du reste acyle.¹⁶ On sait d'ailleurs que la fréquence de vibration de déformation hors du plan des doubles liaisons *trans* disubstituées peut être déplacée à une valeur quelque peu supérieure par conjugaison avec un groupement carbonyle,¹⁶ ce qui est effectivement le cas pour III, où la valeur *ca.* 965 cm^{-1} est relevée contre *ca.* 950 cm^{-1} pour VIII libre. Ces faits peuvent suggérer que R_3 est un homologue acryloïque supérieur où le nombre de groupements méthylénés est égal ou supérieur à quatre, sur la base de l'absorption à 720 cm^{-1} ; une évaluation semi-quantitative de cette dernière bande par rapport à la bande $\text{C}=\text{O}$ (ester) dans III et dans l'acide palmitique amène à penser que le nombre de groupements méthylénés ne doit pas être de beaucoup supérieur à quatre. Un indice de la présence de groupements CH_2 dans R_3 est obtenu par la comparaison du spectre de III avec celui de VIII: plus forte intensité de l'absorption (*ca.* 1460 cm^{-1}) due à la déformation asymétrique CH des

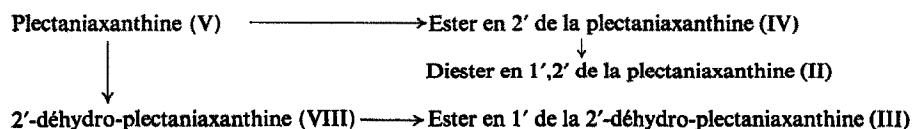
¹⁵ V. H. BOOTH, *Phytochem.* 3, 229 (1964).

¹⁶ L. J. BELLAMY, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, 2nd ed. Methuen, London (1958).

groupements C—CH₃ et CH₂, comparée à l'absorption (*ca.* 1370 cm⁻¹) due à la déformation symétrique C—CH₃.

Les propriétés d'abbsorption de l'ester en 2' et de l'acétate en 2' de la plectaniaxanthine (IV, VI) montrent que R₄ est différent d'un acétyle.

Des considérations structurales permettent de penser que les dernières étapes dans la biosynthèse des caroténoïdes de *Pl. coccinea* s'effectuent, à partis de la plectaniaxanthine (V), de la façon suivante:



D'autres caroténoïdes semi-cycliques, possédant le même chromophore que la plectaniaxanthine (V), ont été récemment isolés à partir de *Flexibacterium* sp.⁵ et d'une souche de *Mycobacterium phlei*.⁷

La forte teneur (76%) en pigments oxygénés par rapport au total des caroténoïdes est un résultat intéressant. Rappelons, en effet, qu'à l'exception des caroténoïdes acides (torularhodine, neurosporaxanthine) les xanthophylles n'ont été que très rarement signalées—and a *fortiori* identifiées—chez les champignons où leur teneur est toujours très nettement inférieure à celle des carotènes hydrocarboneés.¹⁷⁻¹⁹ Les exceptions connues, à ce jour, concernent d'une part des pigments cétoniques dérivés du β-carotène, isolés de *Peniophora aurantiaca*²⁰ et de *Cantharellus cinnabarinus*,²¹ d'autre part un hydroxy-γ-carotène isolé de *Peziza* (= *Aleuria*) *aurantia*.¹⁹

De plus, la plectaniaxanthine peut être considérée comme dérivant biogénétiquement du torulène (résultant lui-même d'une déshydrogénération en 3',4' du γ-carotène) par hydratation de la double liaison en 1',2', suivie d'hydroxylation en 2', selon les schémas généraux postulés à ce sujet.⁷ Les xanthophylles nouvelles de *Pl. coccinea* seraient donc chimiquement plus évoluées que les carotènes fongiques communément rencontrés, traduisant chez cette espèce la présence de potentialités biochimiques et génétiques particulièrement "avancées". A ce sujet, il est intéressant de noter que les Sarcoscyphacées, famille à laquelle appartient *Pl. coccinea*, viennent d'être considérées comme une des plus évoluées des Discales, sur la base de données cytologiques.^{22, 23}

PARTIE EXPERIMENTALE

Les réactifs et solvants utilisés ont été purifiés. Les peroxydes de l'éther éthylique sont éliminés par chromatographie sur alumine (Spence) hautement activée. Les fructifications de *Plectania coccinea* ont été récoltées en Février 1966 à Beynost-Ol-France et conservées dans l'acétone au congélateur. Le résidu d'extraction acétonique représente 99 g; le poids total des caroténoïdes est de 155 mg (sur la base de l'absorption spectrophotométrique à 476 nm dans l'éther de pétrole, $E_{1\text{cm}}^{1\%}$: 2500).

Les extractions et les réactions chimiques sont effectuées à la température de la pièce, à l'obscurité ou en lumière diffuse. Les solutions caroténoïdiques sont toujours rapidement placées sous azote pur. Les concentrations sont réalisées, sous pression réduite, à l'aide d'un évaporateur "Büchi" à une température n'excédant pas 45°. Les colonnes chromatographiques sont remplies avec de l'alumine Woelm, neutre, d'activité

¹⁷ F. HAXO, *Fortschr. Chem. Org. Naturstoffe* **12**, 169 (1955).

¹⁸ G. TURIAN, *Arch. Mikrobiol.* **36**, 139 (1960).

¹⁹ S. LIAAEN JENSEN, *Phytochem.* **4**, 925 (1965).

²⁰ N. ARPIN, PH. LEBRETON et J. L. FIASSON, *Bull. Soc. Mycol. France* **82**, 450 (1966).

²¹ F. HAXO, *Bot. Gaz.* **111**, 228 (1950).

²² P. BERTHET, Essai Biotaxinomique sur les Discomycètes, Thèse, Lyon (1964).

²³ P. BERTHET, Communication IV Congr. Europ. Mycol. Varsovie, 1966, sous presse (1967).

II²⁴. La chromatographie circulaire est effectuée sur papier Schleicher et Schüll n° 287 (papier contenant du Kieselguhr)²⁵. On réalise les cochromatogrammes avec la technique du papier trois fois divisé²⁶. Le gel de silice G est utilisé en chromatographie sur couche mince²⁷.

Sauf mention contraire, la saponification est conduite selon le procédé standard (5% de KOH dans un mélange méthanol-éther éthylique pendant 1 hr)¹⁴. Les cristaux sont collectés par centrifugation ou par filtration sur filtre de platine, lavés avec un solvant froid approprié, séchées sous 0,1 mm Hg à la température de la pièce et conservés, à basse température, dans des ampoules scellées sous azote.

Les points de fusion sont mesurés en tubes capillaires, sous vide, à l'aide d'un appareil à point de fusion Electrothermal, et ne sont pas corrigés.

Les spectres d'absorption dans le visible sont déterminés sur un spectrophotomètre enregistreur Beckmann DB; les spectres i.r. des échantillons, réalisés à l'aide de semi-micro-disques de KBr, sont enregistrés sur Perkin-Elmer modèle 21 ou Infracord, comme il est décrit par ailleurs²⁸. Les spectres de résonance magnétique nucléaire sont enregistrés dans le deutéro-chloroforme, en présence de tétraméthylsilane comme étalon interne, à l'aide d'un spectrophotomètre RS2 type AEI (60 Mc/sec).

On mesure les coefficients de partage selon la méthode de Pétracek et Zechmeister²⁹. La stéréoisomérisation catalysée par l'iode est effectuée en solution benzénique, comme il est décrit par ailleurs¹⁴.

L'acétylation est réalisée selon la méthode usuelle par l'anhydride acétique dans la pyridine anhydre¹⁴. On réalise la silylation dans la pyridine anhydre en présence de chlorure de triméthylsilane et d'hexaméthyl-disilazane⁶. La réduction par l'hydrure de lithium-aluminium s'effectue dans l'éther éthylique, selon la méthode déjà décrite²⁸, de même en ce qui concerne l'oxydation par le *p*-chloranile³⁰.

La méthode de Entschel et Karrer³¹ est employée pour la déshydratation allylique au moyen du mélange chloroforme-acide chlorhydrique.

Remerciements—N.A. remercie la Faculté des Sciences de Lyon pour la bourse de voyage qui lui a été attribuée; n'ayant pu obtenir du Centre National de la Recherche Scientifique une bourse de séjour, il remercie Norges Tekniske Høgskoles Fond pour le subside qui lui fut alloué à Trondheim. SLJ remercie ce dernier organisme pour sa collaboration dans la réalisation pratique de ce travail.

Les pigments synthétiques I, V, VIII ont été fournis par le Dr. O. Isler, Hoffmann-La Roche, Bâle.

Le manuscrit original anglais a été traduit en français.

²⁴ H. BROCKMANN et H. SCHODDER, *Chem. Ber.* **74**, 73 (1941).

²⁵ A. JENSEN et S. LIAAEN JENSEN, *Acta Chem. Scand.* **13**, 1863 (1959).

²⁶ A. JENSEN, O. AASMUENDRUD et K. E. EIMHJELLEN, *Biochim. Biophys. Acta* **88**, 466 (1964).

²⁷ K. RANDERATH, *Chromatographie sur couches minces*. Gauthier-Villars, Paris (1964).

²⁸ S. LIAAEN JENSEN, *Acta Chem. Scand.* **17**, 303 (1963).

²⁹ F. J. PETRAEK et L. ZECHMEISTER, *Anal. Chem.* **28**, 1484 (1956).

³⁰ S. LIAAEN JENSEN, *Acta Chem. Scand.* **19**, 1166 (1965).

³¹ R. ENTSCHEL et P. KARRER, *Helv. Chim. Acta* **41**, 402 (1958).