

STRUCTURE DE L'ADIANTONE
UN NOR-TRITERPENE NATUREL

G. Berti, F. Bottari et A. Marsili
Istituto di Chimica Farmaceutica e Tossicologica
Università di Pisa (Italie)

J.M. Lehn, P. Witz et G. Ourisson
Institut de Chimie, 2 rue Goethe, Strasbourg (France)

(Received 29 May 1963)

L'ADIANTONE est l'un des constituants extraits par l'éther de pétrole de la Fougère Adiantum capillus Veneris L. (1). Les données analytiques complétées et précisées par spectrométrie de masse (2), impliquent une formule moléculaire $C_{22}H_{40}O$ pour ce produit, dont les constantes sont rassemblées, avec celles de quelques-uns de ses dérivés décrits ci-dessous, dans le Tableau 1. Nous avons attribué à ce nor-triterpène la structure 1.

Une étude chimique a en effet révélé les caractéristiques suivantes de l'adiantone :

a) Cette cétone saturée (donc pentacyclique) est facilement transformée, par les acides, les bases ou simplement par chromatographie sur alumine, en isoadiantone $C_{22}H_{40}O$, 2. L'isoadiantone est une méthyl-cétone : elle fournit un dérivé benzylidénique 3, dont l'ozonisation donne l'acide nor-isoadiantoïque 4.

b) Le groupe méthyl-cétone de l'isoadiantone est fixé sur un système hydrindanique trans. La réaction de Baeyer-Villiger (par l'acide p.nitrobenzoïque (3) en présence d'acide trifluoroacétique) donne l'acétate 5 du dinor-isoadiantol 6. Ce dernier, oxydé par l'acide chromique, donne après

chromatographie sur alumine la cis-dinor-adiantone 8; cependant, cette oxydation, menée avec les précautions d'usage en pareil cas (4), donne la trans-dinor-adiantone 7, instable et quantitativement transformée en son isomère 8 par les acides, les bases ou la chromatographie sur alumine. Les cétones 7 et 8 sont des cyclopentanones d'après leur spectre infra-rouge.

On peut déduire de ces résultats, notamment de la stabilité relative (5) des cétones 1 et 2, et 7 et 8, une structure partielle 9; les valeurs du pouvoir rotatoire ou du dichroïsme circulaire permettent en outre de justifier les confirmations absolues impliquées sur cette structure.

Les spectres de R.M.N. de l'adiantone et des divers dérivés décrits ici sont en accord avec cette conclusion. En outre, ils révèlent la présence, dans l'adiantone, de sept groupes méthyles (dont celui de la méthyl-cétone, déjà repéré). Aucun des signaux de ces groupes n'est dédoublé; tous les groupes méthyles sont donc portés par des carbones complètement substitués.

Ces constatations nous ont amenée à postuler la structure 1 pour l'adiantone, ce qui en ferait une nor-hopanone. Or, ce produit a déjà été préparé à partir de l'hydroxy-hopanone 10, et a servi à la détermination de la stéréochimie de ce triterpène naturel (6). Le tableau 1 montre que les constantes décrites pour la nor-hopanone et ses dérivés coïncident, dans les limites de précision habituelles, avec celles de l'adiantone et de ses dérivés. En outre, la position des signaux de R.M.N. des groupes méthyles de l'adiantone et de ses dérivés coïncide, à l'cps près, avec celle que l'on peut calculer pour les structures indiquées, d'après la systématique établie précédemment pour la série triterpénique (7,8,9). Les produits 1 et 8 ont été identifiés (F,F de mélange) avec les produits correspondants dérivés de l'hydroxy-hopanone (10).

L'adiantone est exceptionnelle pour les raisons suivantes :

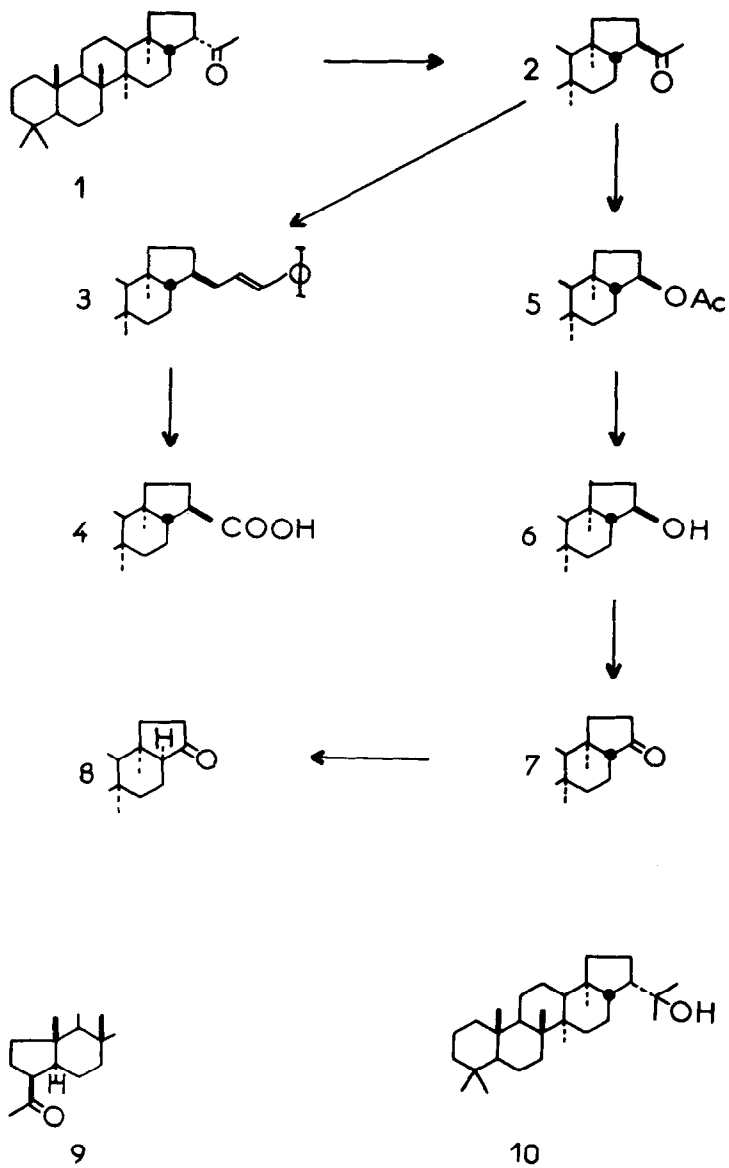


TABLEAU 1

	N°	F	α/D	Réf.
Adiantone	<u>1</u>	222-224°	+81°	
(19a) nor-hopanone		218°	+83°	6a
Isocadiantone	<u>2</u>	232-233°	+ 2°	
(19a) nor-hopanone		230-231,5°	- 4°	6a
Benzylidène-isocadiantone	<u>3</u>	259-262°	+23,3°	
Acide nor-isocadiantolique	<u>4</u>	305-318°		
Acétate du dinor-isocadiantol	<u>5</u>	278-280°	+ 9,1°	
Dinor-isocadiantol	<u>6</u>	215-218°	+12,7°	
trans-dinor-adiantone	<u>7</u>	185-188°	-26,7°	
trans-trinor-hopanone		175-180°	-42°	6c
cis-dinor-adiantone	<u>8</u>	235-237°	+142°	
cis-trinor-hopanone		240-241,5°	+142°	6b

- d'abord parce qu'elle est le premier triterpène isolé d'une Fougère, de structure certaine;
- ensuite par l'absence de fonction oxygénée dans le cycle A : les seuls autres précédents connus (zéorine et taraxérène) sont d'ailleurs également des constituants de plantes archaïques (lichens en l'occurrence);
- enfin, par sa structure nor-triterpénique pentacyclique, qui pose des problèmes intéressants de biogénèse (l'acide céanothénique est également un nor-triterpène pentacyclique, mais d'un type tout différent) (11)

La rédaction définitive de ce travail sera soumise pour publication à Il Farmaco par les auteurs italiens, pour l'isolement et la plus grande partie de l'étude chimique, et au Bulletin de la Société Chimique de France, par tous les auteurs, notamment pour la partie relative au dichroïsme circulaire et à la R.M.N.

REFERENCES

1. G. Berti, F. Bottari, A. Marsili et L. Mazzanti, La Ricerca Sci. **30**, 2146, (1960) et Il Farmaco, sous presse
2. Nous remercions M. W. Vetter (Gif) pour la mesure de ce spectre de masse.
3. M. Vilkas, Bull. Soc. Chim. France, 1401, (1959).
4. J.F. Biellmann et G. Ourisson, ibid. 331, (1962)
5. J.F. Biellmann, D. Francetić et G. Ourisson, Tetrahedron Letters n° 18, 4, (1960)
6. a) G.V. Baddeley, T.G. Halsall et E.R.H. Jones, J. Chem. Soc. 3891, (1961)
b) W.J. Dunstan, H. Pasakerley, T.G. Halsall et E.R.H. Jones, Croat. Chem. Acta **29**, 173, (1957)
c) G.V. Baddeley, T.G. Halsall et E.R.H. Jones, J. Chem. Soc. 1715, (1960)
7. J.M. Lehn et G. Ourisson, Bull. Soc. Chim. France 1137, (1962)
8. J.M. Lehn, ibid. 1832, (1962)
9. S. Huneck et J.M. Lehn, ibid. sous presse
10. Nous remercions le Professeur E.R.H. Jones (Oxford) de nous avoir confié ces produits.
11. P. de Mayo et A.N. Starrap, Jan. J. Chem. **40**, 1932, (1962).