

DITERPENES DE JUNIPERUS PHOENICEA L.I. ACIDE HYDROXY-6 α SANDARACOPIMARIQUE*.

Christiane TABACIK-WLOTZKA et Yolande LAPORTHE,

Ecole Nationale Supérieure de Chimie
8, rue de l'École Normale - 34 - MONTPELLIER (France)

(Received in France 23 October 1967; accepted for publication 23 February 1968)

A partir de la fraction acide de Juniperus phoenicea L.** , nous avons isolé un hydroxy-acide diterpénique nouveau, de formule $C_{20}H_{30}O_3$ (spectre de masse, analyses), auquel nous attribuons la structure de l'acide hydroxy-6 α sandaracopimarique 1a, F=265-267°. Son spectre I.R. (KBr) montre une fonction OH (3640, 1088 cm^{-1}), une fonction acide ($\nu_{C=O}$ 1700 cm^{-1}), une insaturation de type vinylique (3080, 1630, 990, 910 cm^{-1}).

Le spectre de R.M.N. de l'ester méthylique 1b (F=89-91°) met en évidence le système ABC d'un groupement vinylique (1) et un pic unique à 4,73 τ , attribuable au proton d'une double liaison trisubstituée ; le proton géminé avec OH forme un massif mal résolu centré vers 6,0 τ , caractéristique d'un proton axial (2), donc d'un OH secondaire équatorial. Ce spectre est très voisin (voir tableau 1) de celui de l'ester méthylique de l'acide sandaracopimarique 2 (également isolé à partir de Juniperus phoenicea L.).

Le spectre I.R. de 1b comporte bien les bandes dues à une fonction ester équatoriale en 4 ($\nu_{C=O}$ 1247 cm^{-1})(3). Il reste à préciser la position de la fonction OH, si l'on admet la présence d'un squelette diterpénique de type normal, pimaranique.

composé	CH ₃ -4 (τ)	CH ₃ -10 (τ)	CH ₃ -13 (τ)
<u>2</u>	8,82	9,16	8,97
<u>1b</u>	8,83	9,16	8,96
<u>3</u>	8,78	9,16	8,97
<u>4</u>	8,63 ou 8,99	8,99 ou 8,63	8,96

Tableau 1.

*Ce travail a fait l'objet d'une communication aux Journées de la Société Chimique de France, Sections du Sud-Est, Nice, avril 1967.

**La plante a été récoltée dans les environs de Montpellier, avec l'assistance de Mr. R. SALGUES, de l'Institut de Botanique de Montpellier.

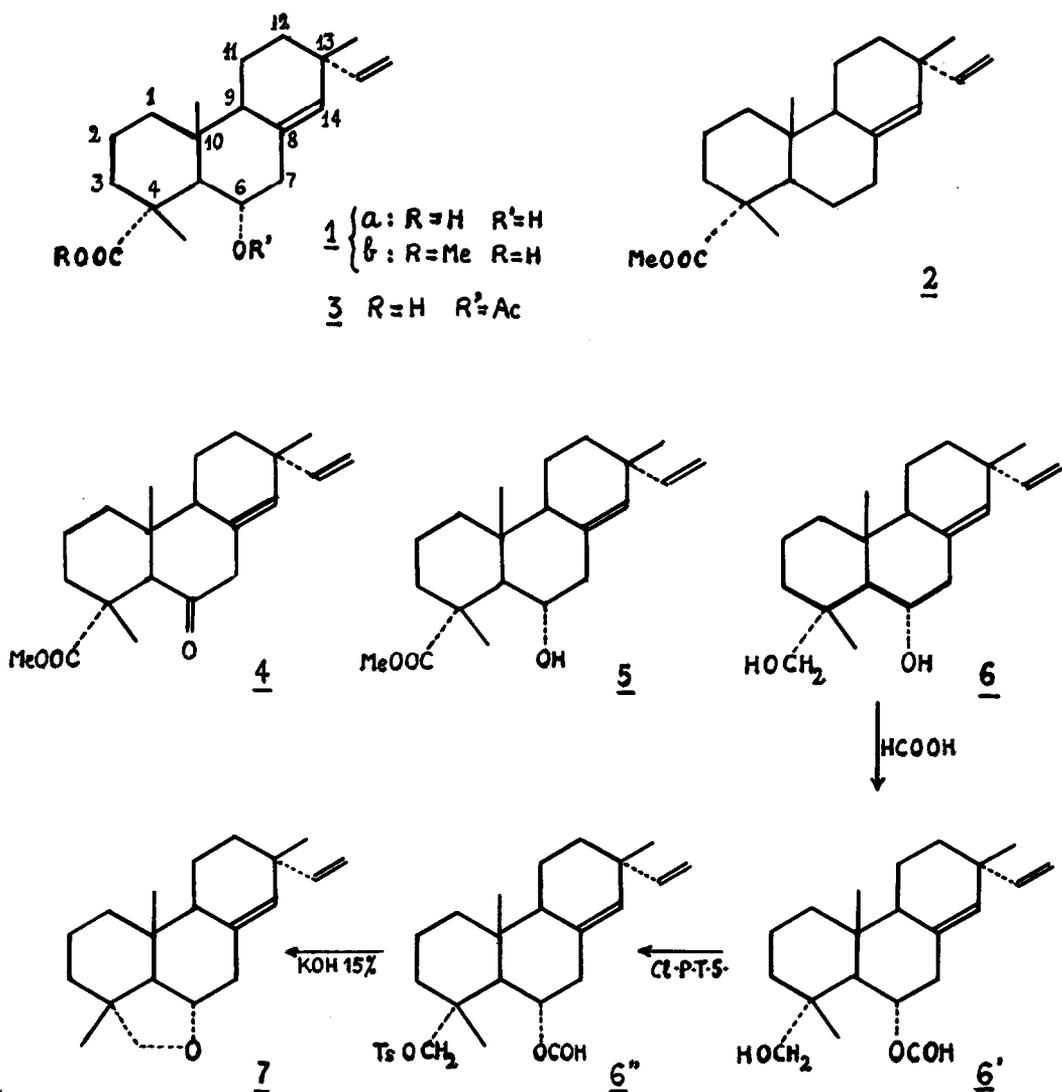


Tableau 2.

Par oxydation chromique de 1b ($\text{CrO}_3/\text{pyridine}$), on obtient un ester cétonique 4, $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_3$ (spectre de masse, analyse) I.R. : $\nu_{\text{C=O}}$ ester 1740, cétone 1720 cm^{-1} . L'examen du tableau 1 montre que la fonction à localiser influence particulièrement le méthyle en 4. Cette influence ne devient importante que dans le cas de la cétone 4; elle est nulle en ce qui concerne le méthyle 13, ce qui élimine le cycle C, c'est-à-dire les positions 11 et 12.

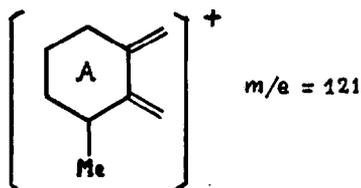
Nous pouvons écarter, en outre :

- la position 1, laquelle influencerait davantage le méthyle-10 que le méthyle-4, ce qui est contraire aux résultats de la R.M.N. ;
- la position 7, car la cétone 4 ne montre aucune conjugaison (en I.R. et U.V.).

Les positions 2, 3 et 6 sont donc les seules à envisager. La position 2 a été éliminée d'après les arguments suivants : la cétone 4 a été réduite par le borohydrure de sodium. On a obtenu 25 % d'un ester-alcool 5, (F=63-65°) $C_{21}H_{32}O_3$, épimère de l'alcool 1b et 75 % de produits ayant la même configuration que le composé initial (mélange de 1b et du diol 6, F=138-140°, également obtenu par réduction de 1b avec $AlLiH_4$). Or, les oxo-2 diterpènes, dans ces conditions (4), fournissent presque exclusivement, par attaque de la face β , moins encombrée, l'alcool α .

La fonction OH, dans 1b, est donc en position 3 ou 6 et l'encombrement de la face β n'est pas le seul facteur stérique commandant le mécanisme de la réduction : il faut également faire intervenir la fonction ester équatoriale en 4. La position en 6 de la fonction OH a été précisée :

- par le dichroïsme circulaire de la cétone 4 ($\Delta\epsilon_{293} = -0,76$) (5) ;
- par le spectre de masse de l'acide 1a, dans lequel le pic de base, situé à $m/e = 121$ comme dans l'acide sandaracopimarique, correspondrait, d'après Fétizon et coll. (6), au cycle A :



Ceci exclut la présence d'une fonction OH dans le cycle A.

Enfin, nous avons obtenu l'oxyde 7, $C_{20}H_{30}O$, I.R. ν_{C-O-C} 1140, 1100, 1020 et 1000 cm^{-1} , à partir du diol 6, par la séquence indiquée sur le tableau 2. Les composés intermédiaires 6' et 6'' ont été isolés et définis par leur Rf et leur spectre I.R.

Configuration de la fonction OH :

Si l'on admet pour 1b la stéréochimie du sandaracopimarate de méthyle (ce qui implique le cycle B sous forme chaise), la fonction OH est en position α . Ceci nécessite encore la confirmation du squelette de 1b laquelle fera l'objet d'un travail ultérieur.

Sauf indications contraires, les spectres I.R. sont mesurés dans CCl_4 , les spectres de R.M.N. dans $CDCl_3$, sur Varian A-60 avec $Si(CH_3)_4$ comme référence interne.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) E. Wenkert et P. Beak, J.Am.Chem.Soc. 83 998 (1961).
- (2) N.S. Bhacca et D.H. Williams, Applications of N.M.R. spectroscopy in organic chemistry, vol. I, p. 77, Holden-Day Inc., San Francisco (1964).
- (3) S. Bory et M. Fétizon, Bull.Soc.Chim.Fr. 570 (1964).
- (4) R.M. Carman, R.E. Corbett, P.K. Grant, M.J.A. Mc Grath et M.H.G. Munro, Tetrahedron Letters 3173 (1966).
- (5) P. Crabbé, Optical Rotatory dispersion and Circular dichroism in organic chemistry - Holden-Day, San Francisco (1965).
- (6) H.E. Audier, S. Bory, M. Fétizon, Nguyen Trong Anh, Bull.Soc.Chim.France 4002 (1966).