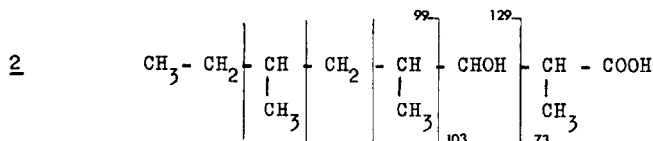


En spectrométrie de masse, le pic m/e 387 observé provient de la capture d'un hydrogène par l'ion moléculaire et la fragmentation fait apparaître la rupture au niveau de la liaison ester (m/e 387 \longrightarrow m/e 185).

Traité par le diazométhane, 1 conduit à un ester méthylique (liq.incolore, I.R. (lames KBr) ν_{CO} : 1745 cm^{-1}) dont les autres données spectrales confirment les résultats précédents. Par neutralisation alcaline de 1, on obtient des sels peu solubles dans l'eau (Sel de potassium : F = 251°C (déc.); I.R.(KBr) $\nu_{CO\text{ester}}$: 1712, ν_{COO^-} : 1690 cm^{-1}). Enfin, l'oxydation chromique de 1 donne une cétone $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_5$ en accord avec la nature secondaire de la fonction alcool.

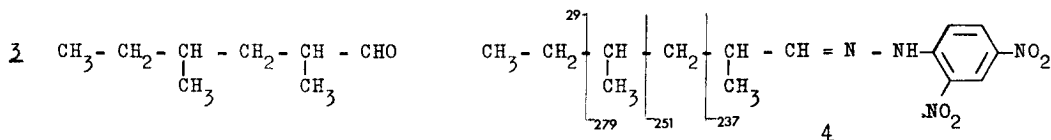
La saponification du composé 1 ne mène qu'à un seul produit 2 (chromatographie sur plaque et en phase gazeuse) de masse moléculaire 202, répondant à la formule $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (liq.incolore, $E_{0,9}$: 154°C, $[\alpha]_D^{21} = -3,2^\circ$ (CHCl_3)). Son spectre I.R.(KBr) indique qu'il s'agit d'un acide-alcool (ν_{OH} : 3420, ν_{CO} : 1715 cm^{-1}). La R.M.N.(CDCl_3) (δ_{ppm} : 7,50 s 2H (OH) ; 3,72 q 1H ($>\text{CH-OH}$) ; 2,71 m 1H ($>\text{CH-CO}$)) confirme la séquence envisagée.

En spectrométrie de masse, on observe une coupure classique de la liaison en β de la fonction acide, avec transfert de H donnant un ion m/e 74 abondant, impliquant que le carbone en α porte un méthyle. Une coupure en γ , au niveau du carbone portant l'hydroxyle donne un ion m/e 103 ($\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3$) (perte d'une unité en C_7). On observe enfin une perte d'eau et d'unités en C_2 et C_5 .

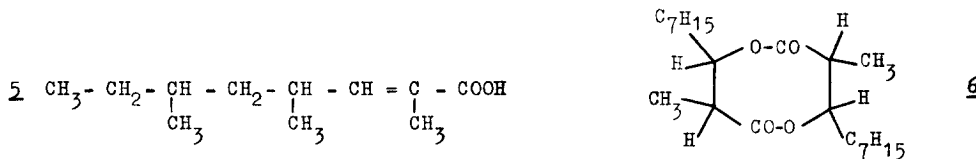


La pyrolyse du sel de potassium de 1 au voisinage de son point de fusion conduit à un mélange de deux composés qui distillent : l'un est un hydrocarbure éthylénique $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$, M : 140, provenant de la déshydratation et décarboxylation de la partie acide, l'autre est un aldéhyde 3, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$, M : 128, produit par la rupture de la liaison en β de la fonction ester. Ces réactions sont habituelles des acides et esters β -alcool. Le produit 3 (liq.incolore, I.R.(KBr) ν_{CHO} : 2710, ν_{CO} : 1730 cm^{-1}) donne une dinitro-2,4 phénylhydrazone 4, F : 96°C, $[\alpha]_D^{21} = -16,1^\circ$ (CHCl_3), qui est vraisemblablement un mélange d'isomères thréo et érythro (R.M.N.) comme 3. Le spectre de masse

de 4 (m/e : 308) présente une fragmentation tout à fait caractéristique de la structure avancée : perte d'une unité en C_2 ($308 \rightarrow 279$), en C_4 ($308 \rightarrow 251$), formation de l'ion 238 par perte d'une unité en C_5 avec réarrangement de Mc Lafferty (1) (coupure en β avec transfert d'hydrogène en γ). Enfin, 4 s'est révélé identique à un échantillon de la D.N.P. du diméthyl-2,4 octanal de synthèse (2) (F : 96,5-97°C), ce qui confirme sa structure.



Les essais d'acétylation (anhydride acétique, pyridine) de 2 ont conduit à un mélange d'acétate et de produit de deshydratation (acide α -éthylénique) 5 ; chauffé au reflux dans la pyridine seule ce mélange ne conduit plus qu'à 5 (liq.incolore, I.R. ν_{CO} : 1690 cm^{-1} ; R.M.N.(CDCl_3) δ_{ppm} : 1,87 3H d ($J_1 \approx 1,2$ Hz) $-\text{CH}=\text{C} \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{CH}_3 \end{array}$; 6,71 1H d de q ($J_2 = 10$ Hz, $J_1 \approx 1,2$ Hz) $-\text{CH}=\text{C} <$. Le traitement de 1 par l'anhydride acétique-pyridine aboutit cette fois à la formation de 5 et d'un lactide (F : 77°C, m/e : 368) qui semble répondre à la structure 6.



Dermaziera evernioides avait été examiné par Huneck (3), qui signalait, parmi d'autres produits, une substance inconnue (F : 121°C) ; on peut penser qu'il s'agit du composé 1 dont nous venons de démontrer la structure.

Le composé 1 obéit biogénétiquement à une règle commune aux Lichens, qui est la formation de depsides, c'est-à-dire l'estérification entre deux entités possédant à la fois un groupe hydroxyle et un groupe carboxyle. Les structures ramifiées sont exceptionnelles dans les Lichens, alors que les structures linéaires de biogénèse acétique sont courantes (ac.roccellique, ...).

La structure 2 répond, a priori, à une biogénèse faisant intervenir trois unités propioniques, plus une unité acétique, et rappelle celle des acides des glandes

uropygiennes des Palmipèdes, dont la biogénèse polypropionique a été démontrée (4). Par ailleurs, une structure cyclique ramifiée, le portentol, a été rencontrée dans des Roc-cella et semblait obéir à une biogénèse propionique (5), mais il a été prouvé par le marquage (6) qu'il s'agissait, en fait, d'une biogénèse acétique suivie de méthylation. Il sera donc important de vérifier par quelle voie s'effectue la synthèse in vivo de 1, car si un système polypropionique n'a pas encore été observé dans les Lichens, en revanche, il existe dans les Streptomyces et les Mycobactéries.

Nous remercions très vivement Madame M.A. Letrouit-Galinou pour la détermination des espèces, Monsieur J. Andrieux qui a récolté Ramalina bourgeana, Monsieur D. Davoust pour la réalisation des spectres de R.M.N. et Monsieur J. Rivière pour celle des spectres de masse.

Nous remercions particulièrement le Professeur H.C. Brown pour un échantillon de la D.N.P. du diméthyl-2,4 octanal de synthèse.

Bibliographie

- (1) - C. DJERASSI et S.D. SAMPLE, Nature, 1965, 208, 1314.
- (2) - H.C. BROWN, G.W. KABALKA, M.W. RATHKE et M.M. ROGIC, J. amer. chem. Soc., 1968, 90, 4165.
- (3) - G. FOLLMANN et S. HUNECK, Willdenowia, 1969, 2, 181.
- (4) - R.E. NOBLE, R.L. STJERNHOLM, D. MERCIER et E. LEDERER, Nature, 1963, 192, 600.
- (5) - D.J. ABERHART, K.H. OVERTON et S. HUNECK, J. chem. Soc., 1970, Sect. C, p. 1612.
- (6) - D.J. ABERHART, A. CORBELLA et K.H. OVERTON, Chem. Comm., 1970, p. 664.