

FOUQUIEROL ET ISOFOUQUIEROL : DEUX NOUVEAUX
TRITERPENES DE LA SERIE DU DAMMARANE.

Daniel Butruille et Xorge A. Dominguez

Departamento de Quimica, Instituto Tecnológico
y de Estudios Superiores de Monterrey, Sucursal
de Correos "J", Monterrey, N.L., Mexico.

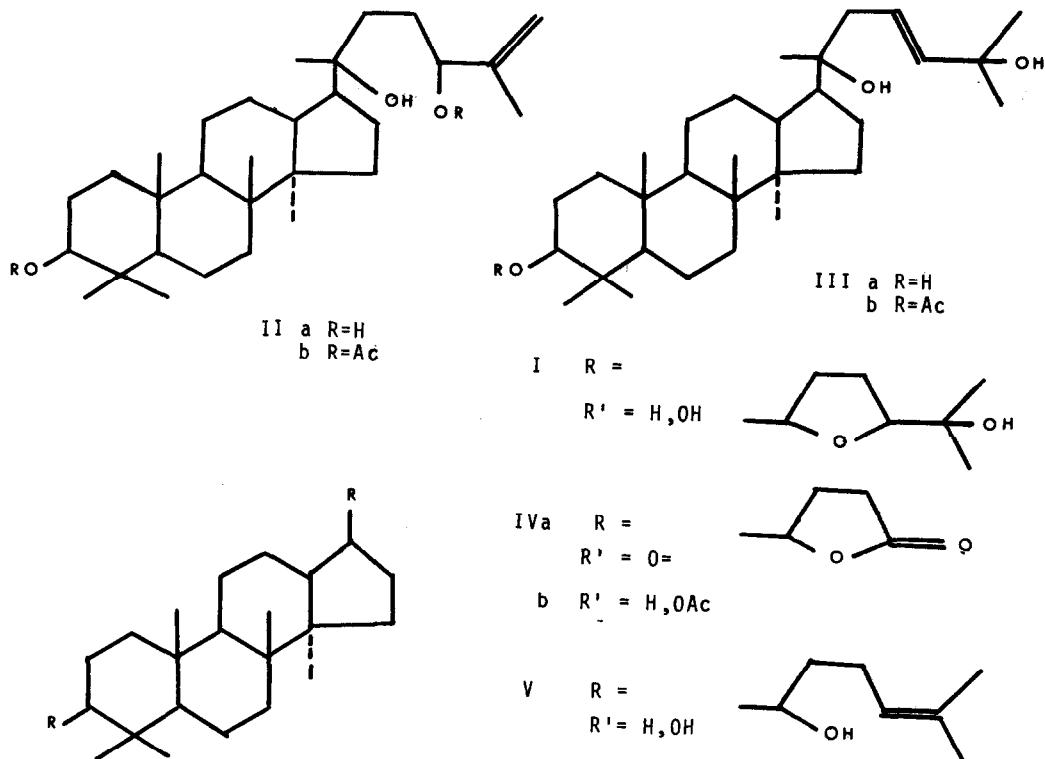
(Received in France 3 January 1974; received in UK for publication 11 January 1974)

Fouquiera splendens Engelm (Fouquieriacées), encore appelée "ocotillo", est une plante épineuse, abondante dans les zones semi-désertiques du Mexique et du Sud des Etats-Unis. Des études antérieures^{1,2} ont permis d'en isoler en particulier un triterpène baptisé ocotillol (I) caractérisé par une chaîne latérale tétrahydrofurannique. Dans l'étude actuelle, de la tige broyée et séchée de cette même plante, on a isolé en plus de l'ocotillol deux nouveaux triterpènes de la famille du dammarane, dont les relations biogénétiques avec I seront discutées.

Le fouquiérol (IIa), $C_{30}H_{52}O_3$, F. 163-165°C, $(\alpha)_D = + 29^\circ (CHCl_3)$, $M^+ = 460$, donne facilement un diacétate (IIb), F. 113-114°C, $(\alpha)_D = + 38^\circ$; $C_{34}H_{56}O_5$, (py, Ac_2O). Par oxydation, (réactif de Jones à température ambiante), le fouquiérol donne une céto-lactone IVa, F. 175-176°C, $(\alpha)_D = + 52^\circ$, $(CHCl_3)$, $M^+ = 414$, caractérisée en i.r. par une absorption à 1755 cm^{-1} , indicative d'une fonction γ -lactone et à 1690 cm^{-1} , pour une fonction cétone d'un anneau de six membres. Les fragmentations en spectrométrie de masse indiquent la présence d'une chaîne latérale $C_5H_7O_2$, $m/e = 99$, $m/e = 315$, ($M^+ - C_5H_7O_2$). Cette céto-lactone est identique, (F. F.mélangé; i.r.; r.m.n.; chromatographie comparative) avec la céto-lactone obtenue par oxydation dans les mêmes conditions de l'ocotillol¹, et antérieurement du diptérocarpol⁸, démontrant ainsi dans le fouquiérol la présence d'un squelette dammarane.

Le diacétate IIb ne peut pas être transformé par oxydation en acétate de lactone IVb, mais est récupéré sans modification après un contact prolongé avec le réactif de Jones.

Le spectre de fragmentation de masse du fouquiérol a son pic de plus grande intensité à $m/e = 125$. Une transition 143 à 125 est indiquée par un pic métastable à $m/e = 109,27$. Ceci indique pour la chaîne latérale une formule $C_8H_{15}O_2$ (143); avec élimination d'une molécule d'eau on obtient $C_8H_{13}O$ (125); de plus on observe un pic à $m/e = 107$ ($C_8H_{15}O_2 - 2H_2O$). Il y a donc deux oxy-



gènes dont l'un est facilement acétylable dans la chaîne latérale. De plus cette chaîne latérale est insaturée, comme l'indique la formule moléculaire et comme le confirme la décoloration par le fouquiérol d'une solution diluée de permanganate.

Dans le spectre i.r. du fouquiérol, on note une forte absorption d'hydroxyle à 3300 cm^{-1} et des bandes à 1620 et 880 cm^{-1} , caractéristiques d'un groupement exométhylène. Dans le spectre de r.m.n. les deux hydrogènes de ce groupement apparaissent à $4,86\ \delta$ (1H) et à $4,98\ \delta$ (1H); de plus un groupement méthyle vinylique confirmé par double irradiation apparaît à $1,73\ \delta$ (3H). Six autres groupements méthyles⁹ sont visibles à : (déplacements chimiques mesurés avec TMS comme référence interne) δ : $0,78$ (3H), $0,86$ (3H), $0,88$ (3H), $0,98$ (6H) et $1,15$ (3H). Le déplacement vers les champs bas de ce dernier indique une position géminale avec un hydroxyle tertiaire, difficilement acétylable.

En tenant compte de ces données, on peut proposer pour le fouquiérol la structure IIa, (trihydroxy-3,20,24-dammarène-25), en s'appuyant sur les consi-

dérations suivantes pour justifier la position 24 du deuxième hydroxyle acétylable : on observe dans le spectre de r.m.n. deux signaux intégrant chacun pour un proton à 3,25 et 4,07 δ qui sont déplacés à 4,5 et 5,16 δ dans le diacétate I Ib, et ces deux signaux sont attribués respectivement aux protons de base de l'hydroxyle en position 3 et en position 24 (allylique). L'oxydation du fouquiérol par le bioxyde de manganèse³, donne un produit de F. 91-94°C, $(\alpha)_D = + 22^\circ$; caractérisé dans l'i.r. par des absorptions à 1710 et 1620 cm^{-1} , et dans l'u.v. à 200 et 260 nm.

L'isofouquiérol (IIIa) a également $M^+ = 460$ et analyse pour $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{O}_3$; F. 108°C, $(\alpha)_D = + 24^\circ(\text{CHCl}_3)$. L'acétylation (Py., Ac_2O) donne un monoacétate IIIb, F. 137-140°C, $(\alpha)_D = + 37^\circ(\text{CHCl}_3)$, montrant ainsi qu'un seul hydroxyle en position 3 est acétylable. Le spectre de résonance magnétique nucléaire montre huit groupements méthyle à δ : 0,76 (3H), 0,85 (3H), 0,86 (3H), 0,96 (6H), 1,12 (3H) et 1,32 (6H); ce dernier signal indique un groupement hydroxyle et deux méthyles liés au même atome de carbone.

Le spectre de masse de IIIa montre les mêmes caractéristiques que celles de IIa, indiquant ainsi son appartenance à la famille du dammarane. Les fragments à $m/e = 143$, 125 et 107 sont également présents indiquant une formule identique de $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2$ pour la chaîne latérale, avec deux hydroxyles tertiaires en positions 20 et 25, et une double liaison. Dans le spectre de masse de IIIa le pic de plus grande intensité apparaît à $m/e = 82$ (125-43). Ces différentes données ajoutées à la présence de deux protons vinyliques à 5,7 δ en r.m.n. permettent de proposer pour l'isofouquiérol la structure IIIa (trihydroxy-3, 20,25-dammarène-23), la position de la double liaison en 23-24 étant justifiée par la fragmentation en spectrométrie de masse.

Les structures proposées pour le fouquiérol et l'isofouquiérol sont en accord avec les hypothèses relatives à la photo-oxydation naturelle, telles qu'elles ont déjà été démontrées dans le cas du cycloarténol par Djerassi⁴ et Nicholas⁵, avec l'isolement du cycloart-25-ène-3,24-diol et du cycloart-23-ène-3,25-diol, et dans le cas des dérivés du bétulafolientriol⁶, avec l'isolement du tétrahydroxy-3 α ,12,20(S),24-dammarène-25 (bétulafolientetraol-A) et du tétrahydroxy-3 α ,12,20(S),25-dammarène-23 (bétulafolientetraol-B). Selon le travail de Polonsky et col.⁷ ces structures supposent un précurseur commun V qui n'a pas encore été isolé de *F. splendens*. On voit également que l'isofouquiérol IIIa doit être le précurseur biologique de l'ocotillool Ia. Warnhoff dans son travail initial avait supposé l'intervention de réactions photochimiques dans cette plante en raison de l'exposition à laquelle elle est soumise durant son développement.

Remerciements : à Monsieur Gérard Teller et à Monsieur F. Hemmert, de l'Institut de Chimie de Strasbourg, pour la réalisation de spectres.

REFERENCES

- 1- E.W. Warnhoff et C.M. Halls, Can. J. Chem., 43, 3311, (1965)
- 2- X.A. Dominguez, J. Velasquez et D. Guerra, Phytochemistry, 11, 2888, (1972)
- 3- O.Mancera, G. Rosenkranz et F. Sondheimer, J.Chem. Soc., 2189, (1953).
- 4- C. Djerassi et R. McCrindle, ibid, 4034, (1962)
- 5- A.M. Atallah et H.J. Nicholas, Phytochemistry, 10, 3139, (1971)
- 6- N.Ikekawa, A.Ohta, M.Seki et A.Takahashi, Phytochemistry, 11, 3037, (1972)
- 7- J.L. Fourrey, J. Rondest et J. Polonsky, Tetrahedron, 26, 3839, (1971)
- 8- P. Crabbé, G. Ourisson et T. Takahashi, Tetrahedron, 3, 279, (1958)
- 9- J.M. Lehn, Bull. Soc. Chim. France, 1832, (1962)