

CONSTITUANTS D'EVODIA FLORIBUNDA BAKER. I. - L'ACIDE FLORIBUNDIQUE, NOUVEAU DITERPENE DE  
TYPE CLERODANE.

D.BILLET<sup>\*</sup>, M.DURGEAT<sup>\*</sup>, S.HEITZ<sup>\*</sup> et A.AHOND<sup>\*\*</sup>

\* Laboratoire de Chimie du Muséum National d'Histoire Naturelle, 63 rue Buffon, 75005-Paris.

\*\* Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S., 91190-Gif-sur-Yvette.

(Received in France 30 May 1975; received in UK for publication 23 September 1975)

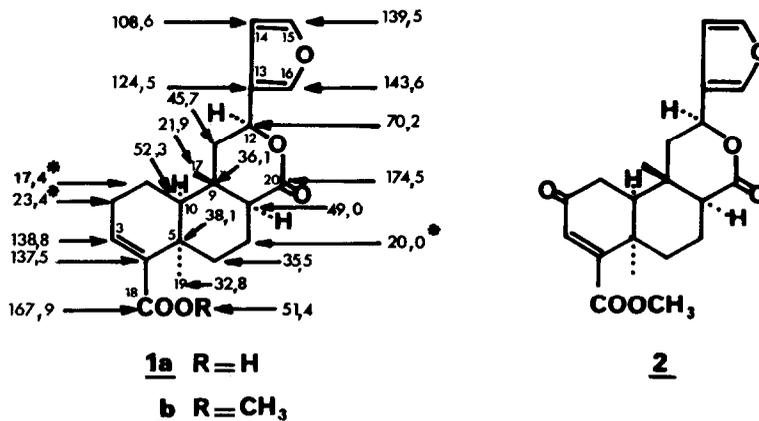
L'étude des constituants d'Evodia floribunda, Rutacée de Madagascar, nous a permis d'isoler un acide diterpénique nouveau, auquel la structure 1a a été attribuée.

Les tiges et les feuilles d'E. floribunda sont broyées et dégraissées, puis soumises à une hydrolyse par les enzymes de la plante. La phase étherée d'extraction du résidu de fermentation est lavée par une solution aqueuse de NaHCO<sub>3</sub>. La fraction acide séparée est chromatographiée sur Kieselgel 60. Plusieurs substances sont isolées, dont un composé 1a cristallisé sous formes d'aiguilles blanches, F : 250°C (AcOEt),  $[\alpha]_D^{20} = -130^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>), qui donne des réactions colorées avec les réactifs de Noller, de Liebermann et d'Ehrlich. La microanalyse et le spectre de masse du composé correspondent à un diterpène, C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>, M<sup>+</sup> 344. Les analyses spectrales montrent une fonction acide insaturée, une  $\beta$ -lactone [IR(KBr):  $\nu = 3250, 1720, 1705$  et  $1640 \text{ cm}^{-1}$ ] et un cycle furanne  $\beta$ -substitué [UV(MeOH):  $\lambda_{\text{max}} = 220 \text{ nm}$ ; IR:  $1507$  et  $879 \text{ cm}^{-1}$ ; Masse : m/e = 94 et 81 (1,2)].

L'ester méthylique 1b (obtenu de 1a par le diazométhane) est cristallisé d'un mélange EtOH-H<sub>2</sub>O : F = 136-138°C,  $[\alpha]_D^{23} = -129^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>). Le spectre de RMN (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz) de cet ester montre les pics caractéristiques d'un furanne  $\beta$ -substitué :  $\delta$  (ppm) = 7,31 m (H-15 et H-16) et 6,32 m (H-14) ; d'une double liaison trisubstituée : 6,45 t (J=4Hz) (H-3) ; d'un proton axial : 5,27 d de d (J= 10 et 7Hz) (H-12); d'un méthoxyle : 3,67 s (COOCH<sub>3</sub>) ; et de deux méthyles tertiaires : 1,29 s (CH<sub>3</sub>-17) et 1,05 s (CH<sub>3</sub>-19) et la fragmentation de la molécule en spectrométrie de masse : M<sup>+</sup> 358, m/e = 220 et 188 (3) permettent d'attribuer à l'ester une structure de type clérodane. Le spectre de RMN du <sup>13</sup>C est en parfait accord avec cette structure (4).

Un composé de même type, la tinophyllone, 2, a été isolé d'une Ménispermacée des Philippines (5). La corrélation avec ce produit a pu être effectuée par oxydation (pyri-

dine-CrO<sub>3</sub>) de l'ester **1b** ; le produit ainsi obtenu est identique à la tinophyllone (F du mélange, CCM, IR), la stéréochimie relative à la tinophyllone a été récemment élucidée par diffraction des rayons X (6).



Nous proposons le nom d'acide floribundique pour ce nouvel acide diterpénique **1a** (Rdt : 1,75 %).

Nous remercions Mme G.AGUILAR-SANTOS qui nous a fourni un échantillon de tinophyllone et MM.P.POTIER et P.BOITEAU qui nous ont confié le matériel végétal nécessaire à cette étude.

#### Bibliographie

- 1) C.H.BRIESKORN et T.STEHLER, Chem.Ber., 1973, 106, 922.
- 2) H.BUDZIKIEWICZ, C.DJERASSI et D.H.WILLIAMS, Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry, Vol.2, Holden-Day, San-Francisco, 1964, p.157.
- 3) P.R.JEFFERIES, J.R.KNOX et B.SCAF, Austral.J.Chem., 1973, 26, 2199.
- 4) Spectres enregistrés par B.SEPTE et G.BERANGER sur un spectromètre Bruker HX90E avec transformée de Fourier (CDCl<sub>3</sub>, TMS) (≠ valeurs interchangeables).
- 5) G.AGUILAR-SANTOS, Chem.and Ind., 1965, p.1074
- 6) L.BREHM, O.J.R.HODDER et T.G.HALSALL, J.chem.Soc., Sect.C, 1971, p.2529.

≠ Nomenclature : Lactone-20,12 de l'acide diméthyl-5α,9β époxy-15,16 hydroxy-12S dinor-17, 19 labda (10α) triène-3,13 (16),14 dioïque-18,20.