

CONSTITUANTS D'EVODIA FLORIBUNDA BAKER. II - 1ère Partie. L'ACIDE FLORIDIOLIQUE, NOUVEAU DITERPENE DE TYPE CLERODANE.

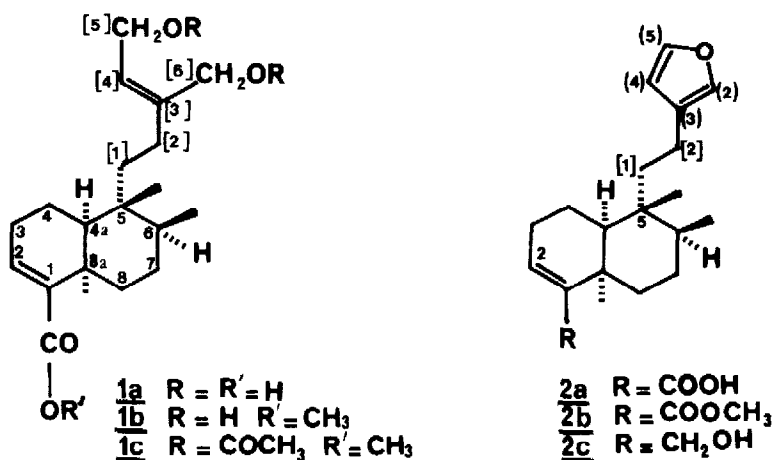
D.BILLET^{*}, M.DURGEAT^{*}, S.HEITZ^{*}, J.P.BROUARD^{*} et A.AHOND^{**}

* 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 17 May 1976; received in UK for publication 22 June 1976)

Dans un précédent travail (1) nous avons établi la structure de l'acide floribundique isolé d'une Rutacée malgache. Un deuxième composé a été séparé, précurseur vraisemblable du dérivé furannique, pour lequel nous proposons la structure 1a et le nom d'acide floridiolique (2).



Après extraction selon (1) on sépare, par chromatographie, un solide cristallisé, F : 130°C (AcOEt/CHCl₃, 1/1), $[\alpha]_D^{23} = -66^\circ$ (EtOH), qui donne une coloration jaune avec le réactif de Liebermann. Les résultats de la microanalyse et de la spectrométrie de masse M^+ m/e 336 \rightarrow m/e 220, 189 (3) correspondent à un diterpène de type clérothane en C₂₀H₃₂O₄. Le spectre IR (KBr) montre la présence d'un carboxyle insaturé (1640 et 1705 cm⁻¹) et de fonctions hydroxyles (3300 cm⁻¹).

L'action du diazométhane sur l'acide 1a conduit à un ester méthylique 1b cristallisé, F : 95°C (AcOEt/Cyclohexane/Hexane, 1/3/1), $[\alpha]_D^{23} = -63^\circ$ (CHCl₃). Le spectre de R.M.N. (CDCl₃, 60 MHz, δ ppm) montre 2 protons éthyléniques : 6,55 (t, J = 3,5 Hz, H-2) et 5,63 (t, J = 6 Hz, H-4), un massif de 4 protons de 4,08 à 4,28 (m, 2CH₂OH), un méthoxy 3,71 (s) et 3 méthyles : 1,23 et 0,78 (2 s, CH₃-8a et CH₃-5) et 0,75 (d, J = 6 Hz, CH₃-6).

La présence de 2 fonctions alcools est confirmée par l'obtention d'un dérivé diacétylé liquide 1c, R.M.N. (CDCl₃): 2,05 et 2,04 ppm (2 s, 2 CH₃COO).

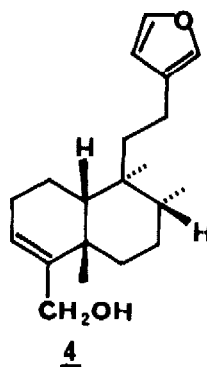
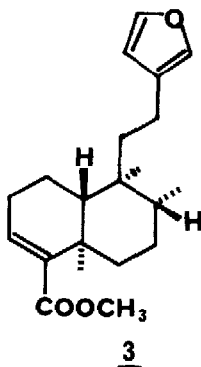
L'oxydation chromique douce (4) du diol 1b donne un dérivé furannique nouveau 2b (Ehrlich positif), liquide, $[\alpha]_D^{20} = -64^\circ$ (CHCl₃), de formule C₂₁H₃₀O₃, M⁺ m/e 330. La présence du noyau furanne est confirmée dans son spectre de R.M.N. (CDCl₃) par l'existence de 2 pics 7,31 ppm (m, H-(2) et H-(5)) et 6,32 ppm (m, H-(4)).

Ce dernier composé est très semblable à l'hardwickiate de méthyle 3, $[\alpha]_D = -114^\circ$ (CHCl₃) dont la structure a été établie par diffraction aux rayons X (5). Cependant, des différences dans les temps de rétention en C.P.V. (6) et dans l'intensité relative des spectres de masse (identiques par ailleurs) nous font penser que les esters 2b et 3 sont deux stéréoisomères.

La réduction de l'ester 2b par LiAlH₄ (7) conduit à l'alcool furannique 2c, liquide, $[\alpha]_D^{22} = -29^\circ$ (CHCl₃), identique (C.C.M., C.P.V., R.M.N.) à l'alcool isolé (8) d'une Composée, Solidago arguta Ait, le diterpène 4, $[\alpha]_D = +42^\circ$, dont la stéréochimie a été établie par des méthodes spectrales et des corrélations chimiques. Seuls les signes différents des pouvoirs rotatoires montrent que les alcools 2c et 4 sont deux énantiomères.

La jonction des cycles A et B des acides 1a et 2a, par analogie avec l'acide floribundique (1), est présumée cis, ce qui est en accord avec les données des spectres de R.M.N. du ¹³C des esters 1b et 2b (9).

La confirmation de cette structure vient d'être obtenue par l'étude de diffraction de Rayons X de l'ester 1b (10), la stéréochimie relative de l'acide floridiolique est donc conforme à la formule 1a.



Remerciements

Nous remercions le Dr S.DEV pour l'envoi d'un échantillon d'hardwickiate de méthyle 3 ainsi que le Dr R.Mc CRINDLE pour un échantillon de l'alcool furannique 4.

Bibliographie

- (1) - D.BILLET, N.DURGEAT, S.HEITZ et A.AHOND, Tetrah.Lett., 1975, p.3825.
- (2) - Nomenclature I.U.P.A.C. 1975 : 1a : acide (dihydroxyméthyl-3,4 butène-3)-5 octa-hydro-3,4,4 α ,5,6,7,8,8 α triméthyl-5 β ,6 β ,8 $\alpha\alpha$ naphthalènegarboxylique-1.
2b : ester méthylique de l'acide [(furan-3)-2 éthyl] -5 octahydro-3,4,4 α ,5,6,7,8,8 α triméthyl-5 β ,6 β ,8 $\alpha\alpha$ naphthalènegarboxylique.
- (3) - a) P.R.JEFFERIES, J.R.KNOX et B.SCAF, Austral.J.Chem., 1973, 26, 2199.
b) I.KITAGAWA, I.YOSHIHARA, T.TANI et I.YOSICKA, Tetrah.Lett., 1975, p.23.
- (4) - J.S.WILLS et I.A.STENHOUSE, Tetrahedron, 1974, 30, 4021.
- (5) - G.FERGUSON, N.C.MARSH, R.Mc CRINDLE et E.MAKAIURA, Chem.Comm., 1975, p.299.
- (6) - A.V.KISELEV et Ya.I.YASHIN, Zh.fiz.Khim., 1966, 40, 429.
- (7) - T.ANTHONSEN, M.S.HENDERSON, A.MARTIN, R.D.H.MURRAY, R.Mc CRINDLE et D.Mc MASTER, Canad.J.Chem., 1973, 51, 1332.

(8) - A.B.ANDERSON, R.Mc CRINDLE et E.NAKAMURA, Chem.Comm., 1974, p.453.

(9) - Les spectres de R.M.N. du ^{13}C ont été enregistrés sur un appareil Bruker HX 90E avec transformée de Fourier (CDCl_3 , TMS)

1b : 168,7 (s, $\text{C}=\text{O}$), 144,6 (s, $\text{C}_{[3]}$), 138,9 (d, C_2), 138,6 (s, C_1), 126,0 (d, $\text{C}_{[4]}$), 60,0 (t, $\text{C}_{[5]}$ ou $\text{C}_{[6]}$), 58,3 (t, $\text{C}_{[6]}$ ou $\text{C}_{[5]}$), 51,3 (q, CH_3-O), 45,3 (d, C_{4a}), 40,2 (s, C_{8a} ou C_5), 37,8 (t, C_8), 36,9 (d, C_6), 36,8 (t, $\text{C}_{[1]}$), 36,3 (s, C_5 ou C_{8a}), 33,6 (q, $\text{CH}_3-\text{C}_{8a}$), 28,9 (t, $\text{C}_{[2]}$), 28,5 (t, C_7), 24,0 (t, C_4), 18,0 (q, CH_3-C_5), 16,8 (t, C_3) et 15,9 (q, CH_3-C_6).

2b : 168,6 (s, $\text{C}=\text{O}$), 142,7 (d, $\text{C}_{(2)}$ ou $\text{C}_{(5)}$), 138,9 (s, C_1 et d, C_2), 138,4 (d, $\text{C}_{(5)}$ ou $\text{C}_{(2)}$), 125,8 (s, $\text{C}_{(3)}$), 110,0 (d, $\text{C}_{(4)}$), 51,3 (q, CH_3-O), 45,3 (d, C_{4a}), 40,3 (s, C_{8a} ou C_5), 38,5 (t, $\text{C}_{[1]}$), 37,8 (t, C_8), 37,0 (d, C_6), 36,3 (s, C_5 ou C_{8a}), 33,6 (s, C_{8a} ou C_5), 28,6 (t, C_7), 24,0 (t, C_4), 18,9 (t, $\text{C}_{[2]}$ et q, CH_3-C_5), 17,0 (t, C_3) et 16,0 (q, CH_3-C_6).

(10) - R.BALLY, D.BILLET, M.DURGEAT et S.HEBITZ, 2^{ème} Partie, publication suivante.