

UN NOUVEL ALCOOL SESQUITERPÉNIQUE DE PORELLA VERNICOSA
ET PORELLA DENSIFOLIA (HÉPATIQUES)

Yoshinori ASAKAWA^{*†}, Masao TOYOTA^{**} et Takaaki ARATANI^{**}

* Laboratoire de Chimie Organique des Substances Naturelles,
associé au CNRS, Institut de Chimie, Université Louis Pasteur,
1 rue Blaise Pascal, 67008 Strasbourg, France.

** Faculté des Arts et Sciences Intégrés, Université de Hiroshima,
730 Hiroshima, Japon.

(Received in UK 12 July 1976; accepted for publication 16 August 1976)

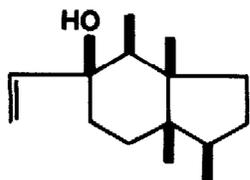
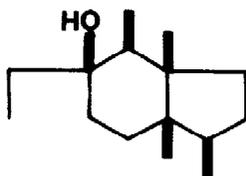
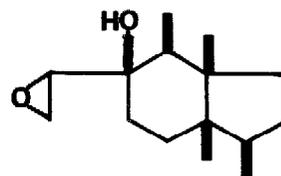
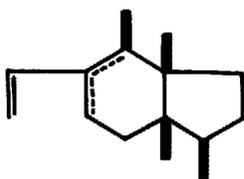
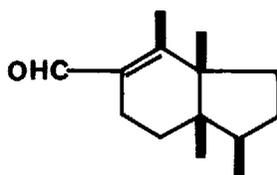
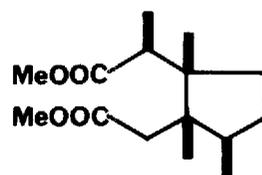
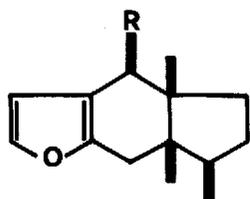
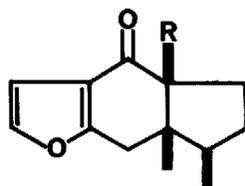
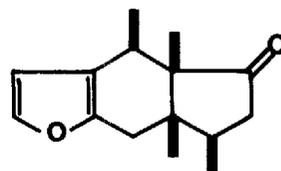
Au cours de notre travail sur les substances biologiquement actives des Bryophytes, nous avons rapporté l'isolement et la structure des lactones sesquiterpéniques allergisantes des Frullania^{1a-f)} et des sesquiterpènes de la série du drimane responsables du goût brûlant et de l'activité irritante sur la peau de Porella vernicosa^{2a,b)}. Cette dernière espèce contient plusieurs sesquiterpènes de la famille du pinguisane (7 - 10)^{2b,3)}, dont les structures sont difficiles à expliquer sur les bases biogénétiques habituelles. Les dérivés du pinguisane 7 et 11 ont été isolés de mousses européennes⁴⁾ et la structure 11 a été établie par radiocristallographie⁵⁾.

Nous avons donc recherché un précurseur éventuel des furanosesquiterpènes de la famille du pinguisane, et nous avons isolé de Porella vernicosa et P. densifolia⁶⁾ un sesquiterpène bicyclique dont nous démontrons ici la structure.

Ces deux espèces, poussant sur des rochers, ont été récoltées en Mars 1974. Les échantillons ont été séchés à l'air et broyés, puis extraits par l'éther pendant deux semaines, donnant des extraits verts (1.6 % de P. vernicosa et 2.9 % de P. densifolia). L'extrait brut de P. vernicosa a été chromatographié directement sur du gel de silice et élué par le mélange n-hexane/acétate d'éthyle ; un seul alcool tertiaire a été isolé (1.5 % de l'extrait brut), et purifié par chromatographie en phase gazeuse. L'extrait brut de P. densifolia a été traité de la même manière, donnant le même alcool sesquiterpénique (1.7 %), en plus des composés 7 - 10.

† Adresse actuelle: Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université de Hiroshima, 730 Hiroshima, Japon.

La structure de ce nouveau sesquiterpène a été déduite de ses caractères spectroscopiques et par corrélation chimique. Le composé 1, $C_{15}H_{26}O$ (M^+ 222), possède un groupe hydroxyle et un groupe vinyle d'après son spectre IR. Le spectre de RMN montre la présence de deux méthyles secondaires et deux méthyles tertiaires. Le groupe hydroxyle est tertiaire puisqu'il n'est pas acétylé par Ac_2O -Py à température ambiante.

**1****2****3****4****5****6****7, R = Me****8, R = COOMe****9, R = Me****10, R = COOMe****11**

L'alcool 1 a été hydrogéné sur Pd-C, donnant un dérivé dihydro 2. Le traitement de 1 avec l'acide métachloroperbenzoïque a fourni un monoépoxyde 3. Ces résultats indiquent que 1 est bicyclique. La localisation des groupes alcool, vinyle et méthyle secondaire a été confirmée par la transformation de 1 en 4. Le traitement de 1 avec l'acide p-toluènesulfonique dans le benzène a donné facilement les diènes conjugués 4 (7:3 en cpv), qui n'ont pas été isolés. Une oxydation des diènes 4 par CrO_3 -Py, suivie de chromatographie sur gel de silice, a fourni un aldéhyde conjugué 5 instable. L'ozonolyse de 4, puis

l'estérification avec le diazométhane, a donné un mélange d'esters méthyliques qui a été chromatographié sur gel de silice et a fourni un ester méthylique pur 6, identifié par comparaison avec un échantillon authentique, dérivé de la déoxopinguisonne 7 par la même procédure.

Tous ces renseignements sont en accord avec la structure 1, dont il reste à préciser la configuration en C-5. La configuration du groupe hydroxyle en C-5 doit être β (axiale) à cause du faible déplacement chimique paramagnétique du signal du méthyle secondaire en C-4 en RMN, par addition de $\text{Eu}(\text{FOD})_3$, et à cause de la déshydratation facile du groupe hydroxyle avec un acide.

En conséquence, le nouvel alcool sesquiterpénique doit avoir la configuration absolue indiquée sur 1. La coexistence de 1 et 7 - 10 dans deux espèces indique que 1 peut être un précurseur des furanosesquiterpènes de la famille du pinguisane.

Une paire analogue des composés diterpéniques, biogénétiquement connexes, le kolavéolol et le kolavénol, a été trouvée dans la plante supérieure, Hardwickia pinnata⁷⁾.

- 1 : $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$ (M^+ 222) ; $\nu(\text{CHCl}_3)$, 3620, 1640, 1380, 990, 940, 920 cm^{-1} ; δ (CDCl_3), 0.68 (s, 3H), 0.81 (d, $J=7$ Hz, 3H), 0.83 (d, $J=7$, 3H), 0.95 (s, 3H), 2.35 (broad quartet, $J=7$, $\text{C}_4\text{-H}$), 4.97 (d, d, $J=10$, 2, 1H), 5.14 (d, d, $J=17$, 2, 1H), 5.80 (d, d, $J=17$, 10, 1H).
(1)/ $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ (31 mg/80 mg): $\text{C}_4\text{-Me}$, 2.90 ppm.
- 2 : $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}$ (M^+ 224) ; $(\alpha)_D -39^\circ$; ν 3500, 1465, 1380, 1260, 930 cm^{-1} ; δ , 0.68 (s, 3H), 0.76-0.9 (9H), 0.95 (s, 3H).
- 3 : $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_2$ m/e 195 (M^+ -43, base) ; mp 107-109° ; $(\alpha)_D -51^\circ$; 3575, 1470, 1380, 975, 945, 875 cm^{-1} ; δ , 0.68 (s, 3H), 0.83 (d, $J=7$, 3H), 0.89 (d, $J=7$, 3H), 0.98 (s, 3H), 2.28 (bt, $J=7$, 1H), 2.73 (m, 3H).
- 4 : Mélange: Composé à double liaison C-4/C-5 ($\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ (M^+ 204))/Composé à double liaison C-5/C-6 ($\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ (M^+ 204)) = 7:3 (glc). λ_{max} 243 nm (log ϵ , 4.32) ; 1630, 1380, 985, 895 cm^{-1} ; δ , 0.70 (s, 3H), 0.81 (d, $J=7$, 3H), 0.98 (s, 3H), 1.78 (bs, $\text{CH}_3\text{-C=}$), 4.94 (d, d, $J=10$, 2), 5.08 (d, d, $J=17$, 2), 6.61 (d, d, $J=17$, 10), 5.60 (m, $\text{C}_6\text{-H}$).
- 5 : $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$ (M^+ 206) ; λ_{max} 246 nm (log ϵ , 3.62) ; 2750, 1665 (CHO) ; δ , 0.72 (s, 3H), 0.84 (d, $J=6$, 3H), 1.05 (s, 3H), 2.16 (bs, 3H, $\text{CH}_3\text{-C=}$), 10.13 (s, 1H, CHO).

6 : C₁₅H₂₆O₄ (M⁺270) ; (α)_D +162° ; 1740 (COOMe), 1440, 1355, 1200, 1150, 1050, 855 cm⁻¹ ; 0.93 (s, 3H), 0.98 (d, J=7, 3H), 1.03 (s, 3H), 1.16 (d, J=7, 3H), 2.28 (d, J=14, 1H), 2.71 (d, J=14, 1H), 2.61 (q, J=7, 1H), 3.70 (s, 3H, COOMe), 3.71 (s, 3H, COOMe).

Bibliographie

- 1) a) H. Knoche, G. Ourisson, G.W. Perold, J. Foussereau et J. Maleville, Science, **166**, 239 (1969).
b) G.W. Perold, J.-C. Muller et G. Ourisson, Tetrahedron, **28**, 5797 (1972).
c) Y. Asakawa, G. Ourisson et T. Aratani, Tetrahedron Letters, **1975**, 3957.
d) Y. Asakawa, G. Ourisson et T. Aratani, Misc. Bryol. et Lichenol., (1976)
e) Y. Asakawa, K. Tanikawa et T. Aratani, Phytochemistry, **15**, (1976) sous presse.
f) Y. Asakawa, J.-C. Muller, G. Ourisson, J. Foussereau et D. Ducoms, Bull. Soc. Chim. France (1976) sous presse.
 - 2) Une partie de ce travail a été présentée au 19e Colloque sur la Chimie des Terpènes, Huiles Essentielles et Aromatiques du Japon, Fukuoka, p. 151 (1975).
a) Y. Asakawa, T. Aratani et G. Ourisson, Misc. Bryol. et Lichenol. (1976) sous presse. b) Y. Asakawa et T. Aratani, Phytochemistry, à paraître.
 - 3) Y. Asakawa, M. Toyota, M. Uemoto et T. Aratani, Phytochemistry, à paraître.
 - 4) V. Benesova, Z. Samek, V. Herout et F. Sorm, Coll. Czech. Chem. Comm., **34**, 582 (1969).
S.M. Krutov, Z. Samek, V. Benesova et V. Herout, Phytochemistry, **12**, 1405 (1973).
 - 5) A. Corbella, P. Gariboldi, G. Jommi, F. Orsini, A. DeMarco et A. Immirzi, J. Chem. Soc. Perkin I, **1974**, 1875.
 - 6) Nous remercions Dr. S. Hattori (Laboratoire de Botanique Hattori, Miyazaki, Japon) pour l'identification des espèces de Porella.
 - 7) R. Misra et S. Dev, Tetrahedron Letters, **1968**, 2685.
-