

PLAGIOCHILIDE ET PLAGIOCHILINE A, SECOAROMADENDRANE-TYPE SESQUITERPENES DE LA MOUSSE,
PLAGIOCHILA YOKOGURENSIS (PLAGIOCHILACEAE)[†]

Yoshinori Asakawa*, Masao Toyota et Tsunematsu Takemoto
Institut de Pharmacognosie, Université de Tokushima-Bunri
Yamashiro-cho, 770 Tokushima, Japon

(Received in Japan 31 January 1978; received in UK for publication 17 March 1978)

Au cours de notre travail systématique sur les substances biologiquement actives des Bryophytes, nous avons récemment rapportés l'isolement et les structures d'un dialdéhyde sesquiterpénique de *Porella vernicosa* et son complex¹ et d'un dialdéhyde diterpénique de *Trichocoleopsis sacculata*² et *Pellia endiviaefolia*³, et toutes les deux dialdéhydes sont responsables du goût brûlant et de l'activités irritante sur le peau. Ces composés, d'autre part, indiquent l'inhibitoire de la germination du rit et blé.⁴

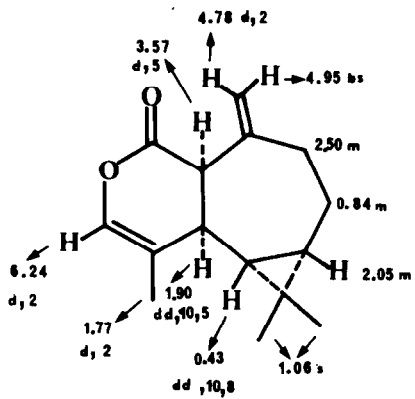
La mousse, *Plagiochila yokogurensis* (Plagiochilaceae) indique le goût brûlant très fort, mais la nature chimique de ce goût intéressant n'a pas été encore précisée. Nous présentons ici l'isolement et les structures de nouveaux sesquiterpènes, Plagiochilide (1) et Plagiochiline A (2), ayant sécoaromadéndrane squelette.

P. yokogurensis a été recorté à Tokushima en 1977 et séché, broyé et extrait par l'éther. L'extrait brut (7.6 g) a été chromatographié sur colonn de silice élué par n-héxane et l'acétate d'éthyle gradient, donnant plagiochilide (1) (14 % pour l'extrait total) et Plagiochiline A (7.7 %).

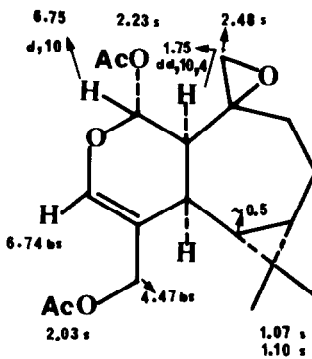
Plagiochilide (1). F. 110-111°C; $[\alpha]_D -5^\circ$; $C_{15}H_{20}O_2$ (haute résolution SM: M⁺ obs. 232.1454; calc. 232.1463); DC $[\phi]_{255\text{ nm}}^{\text{dioxane}} - 9117$, indique la présence d'un groupe d'une lactone non-conjugée (λ_{max} 217 nm ϵ , 2027; 1760 et 1110 cm^{-1}). Le spectre de IR contient les bandes 1640 et 910 cm^{-1} impliquant la présence du méthylene exocyclique. L'hydrogenation de 1 en présence du PtO₂ a donné deux stéréoisomères des tetrahydrodérivées (3)⁵, dont IR démontre la bande à 1735 cm^{-1} , caractéristique de δ -lactone. Le traitement de 1 avec l'acide métachloroperbenzoïque fournit un monoépoxyde (5), F. 102-104°C; $C_{15}H_{20}O_3$ (M⁺ 248); 1760, 1640 cm^{-1} ; δ 1.45 (s, 3H), 4.85 et 4.95 (bs, 2H) et 5.08 (bs, 1H), et un diépoxyde (4), F. 147-148°C; $C_{15}H_{20}O_4$ (M⁺ 264); 1760 cm^{-1} ; 1.45 (s, 3H), 2.68, 2.82 (AB d, J=4, 2H) et 5.05 (bs, 1H), suggérant la présence de deux double liaisons. La réduction de 1 avec LiAlH₄ a donné un alcool saturé (6), 3400, 1025 cm^{-1} ; 3.5-4.2 (m, 4H), 4.75, 4.80 ppm (bs, 2H), qui a été traité par CrO₃-Py fournissant une δ -lactone saturée (7), $C_{15}H_{22}O_2$ (M⁺ 234); 1742, 1640 cm^{-1} ; 1.25 (d, J=7, 3H), 4.37 (d, J=2, 1H), 4.50 (d, J=9, 1H), 4.70, 4.97 (bs, 2H). Touts les resultats décrit ci-dessus, couplé avec la formule moléculaire indiquent 1 étant un sesquiterpene tricyclique avec une δ -lactone unsaturée. Le spectre de RMN

(Fig. 1) contient les signaux pour deux méthyles tertiaires, un méthylène exocyclique, un méthyle vinylique, un protone vinylique attaché à l'oxygène étherique, un protone lié entre un carbonyle et la double liaison et un méthylène allylique. Toutes les assignations ont été confirmées par la double résonance. Donc, la structure partielle (Bloc A) a été établie. Ce qui reste de la structure partielle incluant le noyau de cyclopropane a aussi été établi par l'examen de la double résonance. L'irradiation à centre du triplet (0.43 ppm), attribuable au protone du noyau de cyclopropane a causée un quartette à 1.90 ppm, attribuable au méthine allylique, s'effondrant au doublet. L'irradiation à 2.05 ppm, assignable à l'autre protone du cyclopropane a causée le triplet à 0.43 ppm, s'effondrant au doublet. L'irradiation à centre du multiplet à 0.84 ppm, dû au méthylène sp^3 , a causée le multiplet à 2.50 ppm s'effondrant AB quartette et le triplet à 0.43 ppm s'effondrant au doublet. Tous les détails, couplé avec l'absorption divisée à 1380 et 1390 cm^{-1} dû au géométrie diméthyles en IR et la perte du groupe de C_3H_7 ($M^+ - 43$, 57 %, obs. 189.0925; calc. pour $C_{12}H_{13}O_2$; 189.0915) et la considération biogénétique indiquent que la nouvelle lactone sesquiterpénique est le plus favorablement représentée par la structure 1. La configuration absolue de Plagiochilide représentée en Fig. 1, a été suggérée au mise en évidence des constantes des couplages (H-1 et H-5; J=5; H-5 et H-10, J=10 Hz) et l'effet Cotton de DC négatif observé.

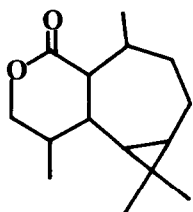
Plagiochiline A (2), Liquide; $[\alpha]_D^{20}$; $C_{19}H_{26}O_6$ (M^+ obs. 350.1750; calc. 350.1729) montre la présence du groupe d'acétyle (1740 et 1237 cm^{-1}) et la double liaison non conjuguée (205 nm, ϵ , 1312). Le spectre de RMN (Fig. 1) contient deux groupes des acétoxyles, deux méthyles tertiaires, deux protons liés entre la double liaison et l'acétoxyle, un protone vinylique attaché au oxygène étherique et deux protons sur le noyau du cyclopropane. Toutes les assignations ont été confirmées par la double résonance. L'hydrogénation de 2 a donné dihydrodiacétate (9), $C_{19}H_{28}O_6$ (M^+ 352); 1748 cm^{-1} ; 3.91-4.05 (m, 4H), 6.45 (d, J=10, 1H) et dihydromonoacétate (10), $C_{17}H_{26}O_4$ (M^+ 294); 1750 cm^{-1} ; 0.80 (d, J=7, 3H), 3.85 (d, J=7, 2H), 6.38 ppm (d, J=9, 1H), respectivement, impliquant la présence de l'acétate allylique en 2. Le traitement de 2 avec peracide fournit un monoépoxyde (8), F. 181-182°C; $C_{19}H_{26}O_7$ (M^+ 366); 1740 cm^{-1} ; 4.14 (d, J=12, 1H), 4.85 ppm (d, J=12, 1H), montrant la présence d'une double liaison. Ces résultats avec la formule moléculaire indiquent que le composé 2 est le sesquiterpène tetracyclique. En IR de 2, ni bande de l'hydroxyle ni bande du carbonyle est présente, excepté celle de l'acétoxyle, ce qui indique que la fonction de deux oxygènes additionnels est dû à celle d'étherique. En effet, les spectres des RMN des composés 2, 8, 9 et 10 contiennent un singlet à 2.48, 2.48, 2.40 et 2.45 ppm, respectivement, assignable à deux protons équivalents d'un méthylène de l'époxyde. Le traitement de 2 avec $NaBH_4$ a donné de la formation d'un diol (11), 3400, 1030 cm^{-1} ; 2.60 (s, 2H), 4.03-4.17 (m, 4H), 5.16 (bd, J=8, 1H), supportant que l'autre groupe de l'acétoxyle a la nature de l'hémiacétale. La structure incluant l'acyle hémiacétale a été établie par la double résonance de RMN. L'irradiation à centre du doublet (6.84 ppm) du composé 2, assignable à un protone sur le carbone portant l'acétoxyle, a causée un doublet du doublet à 1.75 ppm, attribuable au méthine sp^3 s'effondrant au doublet. Par contre, l'irradiation à 1.75 ppm, a causée à 6.84 ppm s'effondrant un singlet aiguillé. Tous les résultats, avec l'ion du fragment, $M^+ - C_3H_7$ (obs. 307.1188; calc. pour $C_{16}H_{19}O_6$, 307.1182) en SM et la bande d'absorption divisée à 1370 et 1390 cm^{-1} en IR et la coexistence de plagiochilide (1), nous a conduit la structure (2) pour plagiochiline A. La stéréochimie de l'époxyde de 2 est couramment en



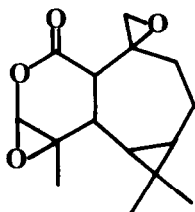
1



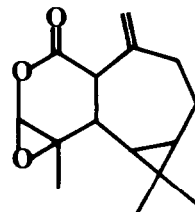
2



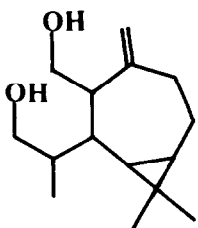
3



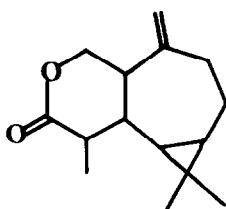
4



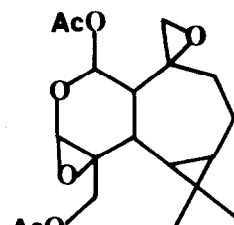
5



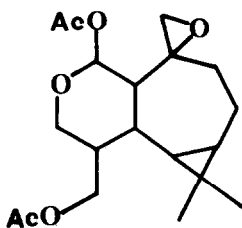
6



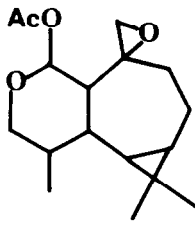
7



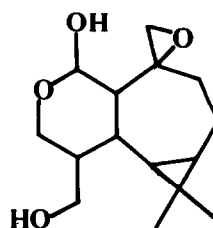
8



9



10



11

travail. Plagiochilide et Plagiochiline A possèdent sécoaromadédrane squelette et les configurations des C-1, C-6 et C-7 sont identiques avec celles des ent-cyclocolorénone, ent- α - et ent- β -gurjunènes isolés des mousses, *Porella vermicosa* et son complex.⁶ Les présents deux nouveaux sesquiterpènes seront peut-être formés à partir d'un certain aromadédrane sesquiterpène. Plagiochiline A est responsable du goût brûlant très fort, caractéristique de cette mousse et indique l'inhibitoire de la germination du rit et blé. Les détails de plusieurs activités biologique de plagiochiline A seront publiés ailleurs.

Bibliographie

- † Une partie de ces résultats a été rapportée au Congrès international de Bryologie (Bordeaux, 21-23 novembre 1977).
1. Y. Asakawa et T. Aratani, Bull. soc. chim. France, 1976, 1469. Y. Asakawa, M. Toyota, M. Uemoto et T. Aratani, Phytochemistry, 15, 1929 (1976).
 2. Y. Asakawa, T. Takemoto, M. Toyota et T. Aratani, Tetrahedron Letters, 1977, 1407.
 3. Y. Asakawa et T. Takemoto, Phytochemistry, 17, 153 (1978).
 4. Y. Asakawa et T. Takemoto, non publié
 5. GC-SM montre deux pics (7a et 7b, 4:1). 7a: $C_{15}H_{24}O_2$ (M^+ 236, base m/e 221); 7b: $C_{15}H_{24}O_2$ (M^+ 236, base 107).
 6. Y. Asakawa, M. Toyota et T. Takemoto, Phytochemistry, sous presse.