

STRUCTURE DE L'HERPETOTRIOL, SESQUILIGNANE TRIMERE DE L'ALCOOL
 CONIFERYLIQUE, ISOLE D'HERPETOSPERMUM CAUDIGERUM WALL.

Jean Favre-Bonvin

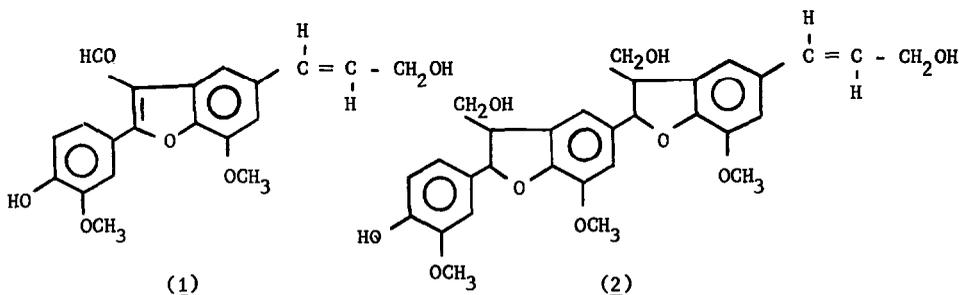
Département de Biologie Végétale, Service de Phytochimie, Université Claude Bernard
 43, Bd du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne, France

Mourad Kaouadji et Anne-Marie Mariotte

Laboratoire de Pharmacognosie, UER des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, Université
 Scientifique et Médicale de Grenoble, Domaine de la Merci, 38700 La Tronche, France

Abstract: herpetotriol, a new lignan isolated from Herpetospermum caudigerum, has
 the structure of a trimer, (2), of coniferyl alcohol.

Après l'herpétal (1)¹, un composé nouveau, que nous proposons d'appeler herpéto-
 triol (2), a été isolé de graines d'Herpetospermum caudigerum Wall. (Cucurbitacées) origi-
 naires du Népal. Extraite par le méthanol, purifiée par une chromatographie sur colonne de
 polyamide suivie de plusieurs CCM de silice, cette molécule a été identifiée à la structure
 (2) sur la base de ses propriétés spectrales.

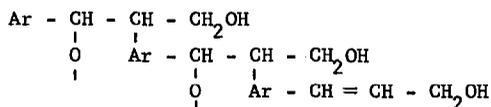


L'herpétotriol (F. = 175-176°C, $[\alpha]_D = -20^\circ$, MeOH, c = 0,8 mg/ml), composé cristal-
 lisé de formule brute $C_{27}H_{19}O_2(OCH_3)_3(OH)_4$, (m/e: 536, dérivé tétra-TMSi m/e: 824), se déshy-
 drate plusieurs fois dans le spectromètre de masse et sa fragmentation varie selon la tempé-
 rature (toujours élevée) à laquelle le spectre est enregistré.

Les spectres de RMN ¹H (pyridine-D₅) et le découplage de spin permettent de mettre
 en évidence la présence de:

- un enchaînement: Ar - CH(a) = CH(b) - CH₂(c) OH; CH(a): δ 6,95 - J 16 Hz - d élargi;
 CH(b): δ 6,60 - J 16 et 4,5 Hz - dt; CH₂(c): δ 4,61 - J 4,5 Hz - d.
- deux enchaînements isochrones: Ar - CH(d) - CH(e) - CH₂(f) OH; CH(d): δ 6,14 - J 6,5 Hz
 - d; CH(e): δ 4,00 - m; CH₂(f): δ 4,22 - m. Les déplacements chimiques observés en RMN de ¹H
 et ¹³C (voir ci-dessous) pour ces CH, indiquent qu'ils sont tous liés à un noyau aromatique,
 ceux en β du CH₂OH étant de surplus liés à un oxygène.

De ce fait on doit naturellement écrire ainsi la succession des trois enchaînements
 précédents:

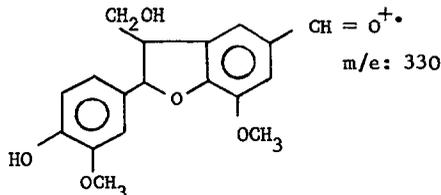
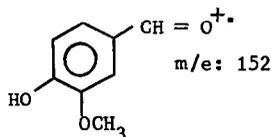


Spectre de RMN de ^{13}C de l'herpétotriol: (méthanol- D_4 , δ ppm/TMS, Varian XL 100)

C quatern. porteurs d'O: 149 - 148,9 - 148,8 - 147,3 - 145,2 - 145,2; C quatern.: 136,3 - 134,3 - 132,4 - 130,1 - 130,1; CH arom. et éthyléniques: 131,8 - 127,4 - 119,5 - 116,3 - 116 - 115,5 - 111,9 - 111,6 - 110,4; OCH: 89,2 - 89,1; CH₂OH: 64,8 - 64,6 - 63,8; OCH₃: 56,7 - 56,7 - 56,3; CH: 55,2 - 55,2.

La présence de 6 C aromatiques O-substitués, dont 4 par les 3 OCH₃ et l'OH restant, conduit à relier les 2 O à 2 C des cycles, donnant ainsi un squelette phényl-di(benzodihydrofurane) tétra O-substitué.

La répartition des substituants (1 OH et 3 OCH₃) entre les noyaux aromatiques, telle qu'indiquée dans (2), est justifiée par la présence dans les spectres de masse de deux fragments à m/e : 330 et m/e : 151-152 auxquels les structures suivantes ont été attribuées²:



Les protons aromatiques se présentent sous la forme de trois singulets élargis (δ 7,49 2H; 7,35 1H; 7,15 2H) et d'un système AB (δ 7,31 et 7,23 - J 9 Hz), justifiant ainsi la position de ces substituants.

Le spectre UV, λ_{max} 276 nm ($\log \epsilon$ 4,33), confirme aussi l'absence de conjugaison des noyaux aromatiques.

Les deux protons en α des oxygènes dans les deux noyaux hétérocycliques étant isochrones et présentant la même constante de couplage, on peut considérer que la configuration relative des deux unités dihydrobenzofuranes est identique.

Ce trimère naturel de l'alcool coniférylique constitue peut-être l'un des maillons dans la biosynthèse de la lignine.

Remerciements: Nous remercions Mlle Noailly (Faculté de Pharmacie, Marseille) pour l'enregistrement des spectres de RMN à 250 MHz, M. Arpin pour la lecture critique du manuscrit et les Laboratoires Roussel-Uclaf pour leur support financier.

Bibliographie

1. M. Kaouadji, J. Favre-Bonvin et A.M. Mariotte, *Phytochemistry*, sous presse.
2. V. Kovacik et J. Skamla, *Chem. Ber.* **102**, 3623 (1969).
- V. Kovacik, J. Skamla, D. Joniak et B. Kosokova, *Chem. Ber.* **102**, 1513 (1969).

(Received in France 23 June 1978; received in UK for publication 5 September 1978)