

RELATIONS ENTRE STEREOCHIMIE DANS LE GROUPE DU CEDRANE ET CHIMIOTAXINOMIE

Louis PIOVETTI\* et Anne DIARA

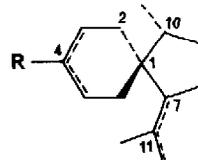
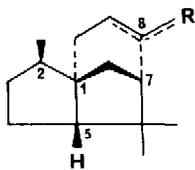
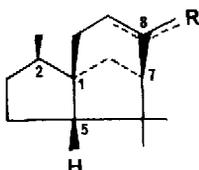
\*Laboratoire de chimie des substances naturelles marines  
 Université de Perpignan - 66025 France.

U.E.R. des Sciences et Techniques, Université d'Angers - 49000 France.

**Abstract :** Relations between cedrane derivatives stereochemistry and their biogenesis in Cupressaceae, Taxodiaceae and Gramineae species are discussed from our results on sesquiterpenic compounds study of *Cupressus dupreziana*.

Nous avons récemment mis en évidence dans le bois de *Cupressus dupreziana* A.

Camus - Cyprès endémique du Tassili des Ajjers (Sahara central algérien) - l'existence d'un certain nombre d'hydrocarbures et dérivés oxygénés dans les séries cédranique (1, a-c), diépi-1,7 cédranique (2, a-d) et alaskanique (3, a-f)<sup>1,2</sup>.



1, a-c a,  $\Delta^{8}$ , R=CH<sub>3</sub>  
 b,  $\Delta^{8,15}$ , R=CH<sub>2</sub>  
 c, R=CH<sub>3</sub>, OH

2, a-d a,  $\Delta^{8}$ , R=CH<sub>3</sub>  
 b,  $\Delta^{8,15}$ , R=CH<sub>2</sub>  
 c,  $\Delta^{8}$ , R=CH<sub>2</sub>OH  
 d, R=CH<sub>2</sub>OH, H

3, a-f a,  $\Delta^4, \Delta^{11}$ , R=CH<sub>3</sub>  
 b,  $\Delta^4, \Delta^{11}$ , R=CH<sub>2</sub>OH  
 c,  $\Delta^3, \Delta^{11}$ , R=CH<sub>3</sub>  
 d,  $\Delta^3, \Delta^{11}$ , R=CH<sub>2</sub>OH  
 e,  $\Delta^4, \Delta^{7,11}$ , R=CH<sub>3</sub>  
 f,  $\Delta^4, \Delta^{7,11}$ , R=CH<sub>2</sub>OH

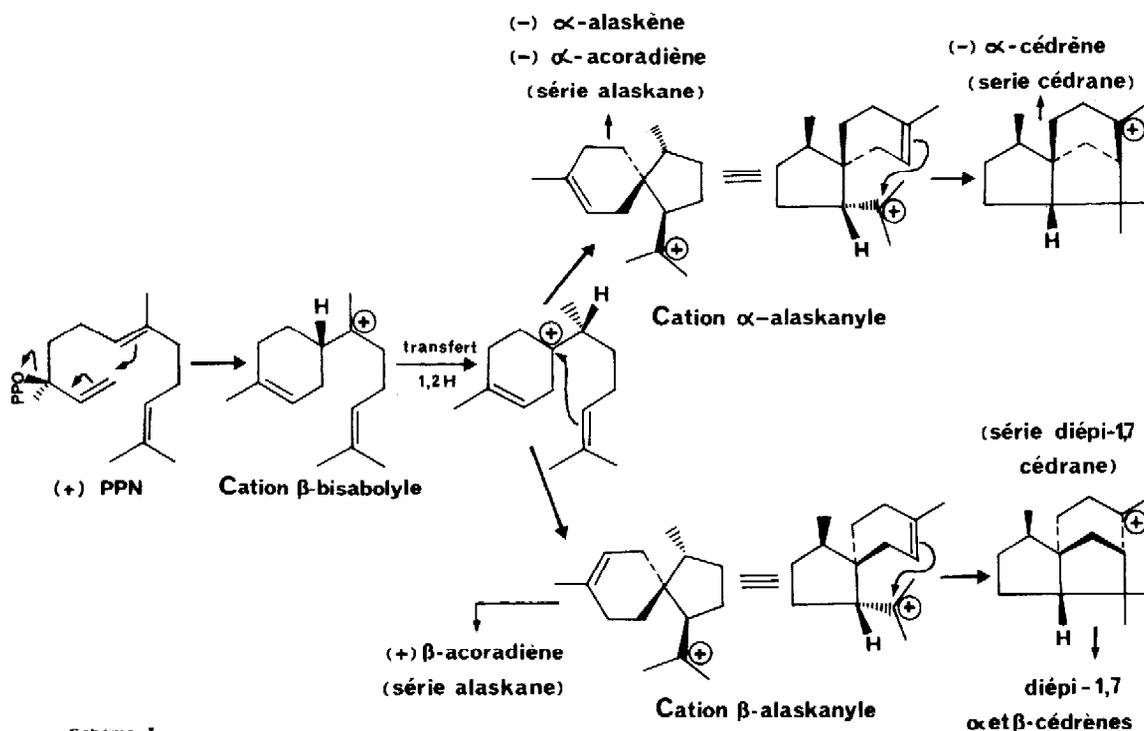
On sait, depuis les travaux de N. H. ANDERSEN et D. D. SYRDAL<sup>3,4</sup> d'une part et de B. TOMITA et Y. HIROSE<sup>5,6</sup> d'autre part que les alaskadiènes sont les précurseurs biogénétiques des sesquiterpènes cédraniques. Ceci est confirmé par la présence simultanée de ces composés dans la plupart des espèces de la famille des Cupressacées<sup>1,2,4,5,6,7</sup>. Il ne fait pas de doute non plus, que les sesquiterpènes de la série diépi-1,7 cédrane rencontrés dans cette famille<sup>1,2,8,9</sup> soient issus du même précurseur. Cependant l'isolement de diépi-cédranes à partir de sources aussi diverses que les Cupressacées, Taxodiacees (*Sciadopitys verticillata*)<sup>10</sup> et Graminées (*Vetiveria zizanioides*)<sup>11,12</sup> nous amène à poser le problème de leur biogénèse.

L'observation d'un  $[\alpha]_D$  négatif (-14°) pour le composé 2 b est un élément important qui permet de préciser la stéréochimie des sesquiterpènes diépi-cédraniques isolés à partir des Cupressacées<sup>13</sup>. En effet, cette valeur en fait l'énantiomère du diépi-2,5-8-cédrane - isolé par T. NORIN de *Sciadopitys verticillata* - ( $[\alpha]_D = +15^\circ$ ) dont la stéréochimie

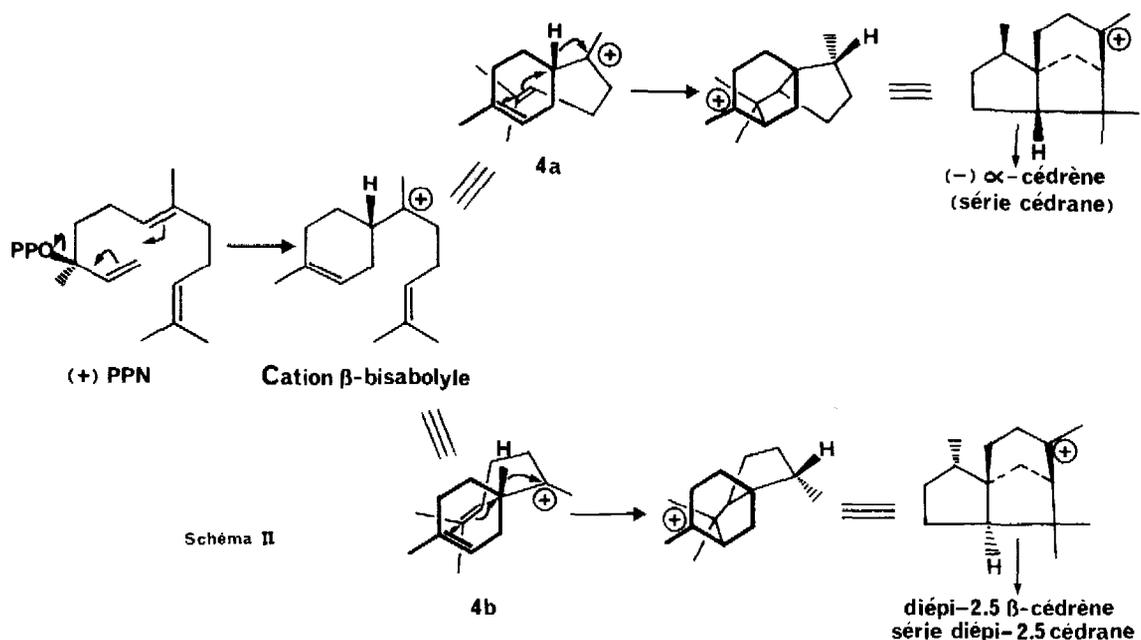
a été établie de façon irréfutable par analyse aux RX de l' $\alpha$ -bromo norcétone correspondante<sup>10</sup>. La configuration de l' $\alpha$ -funébrène (diépi-1,7- $\alpha$ -cédrène) proposée par J. K. KIRTANY et S. K. PAKNIKAR à partir de résultats RMN, SM et considérations biogénétiques est ainsi confirmée. Cela permet aussi de constater que malgré la présence du (-)  $\alpha$ -cédrène dans les familles des Taxodiacées et des Cupressacées, les voies biogénétiques conduisant aux sesquiterpènes diépi-cédraniques sont différentes à l'intérieur de chacune de ces familles.

D'autre part, l' $[\alpha]_D$  du diépi-1,7  $\alpha$ -cédrène (2 a) étant maintenant connu (+ 107°)<sup>1</sup>, on constate que le diépi- $\alpha$ -cédrène isolé de *Vetiveria zizanoïdes* est son énantiomère ( $[\alpha]_D = -102^\circ$ )<sup>11</sup>, soit le diépi-2,5  $\alpha$ -cédrène. L'existence de ce composé, à côté du (+)  $\alpha$ -cédrène dans cette espèce<sup>11</sup>, montre que les Graminées se différencient nettement des Cupressacées et Taxodiacées dans le cadre de la biogenèse des sesquiterpènes appartenant au groupe du cédrane.

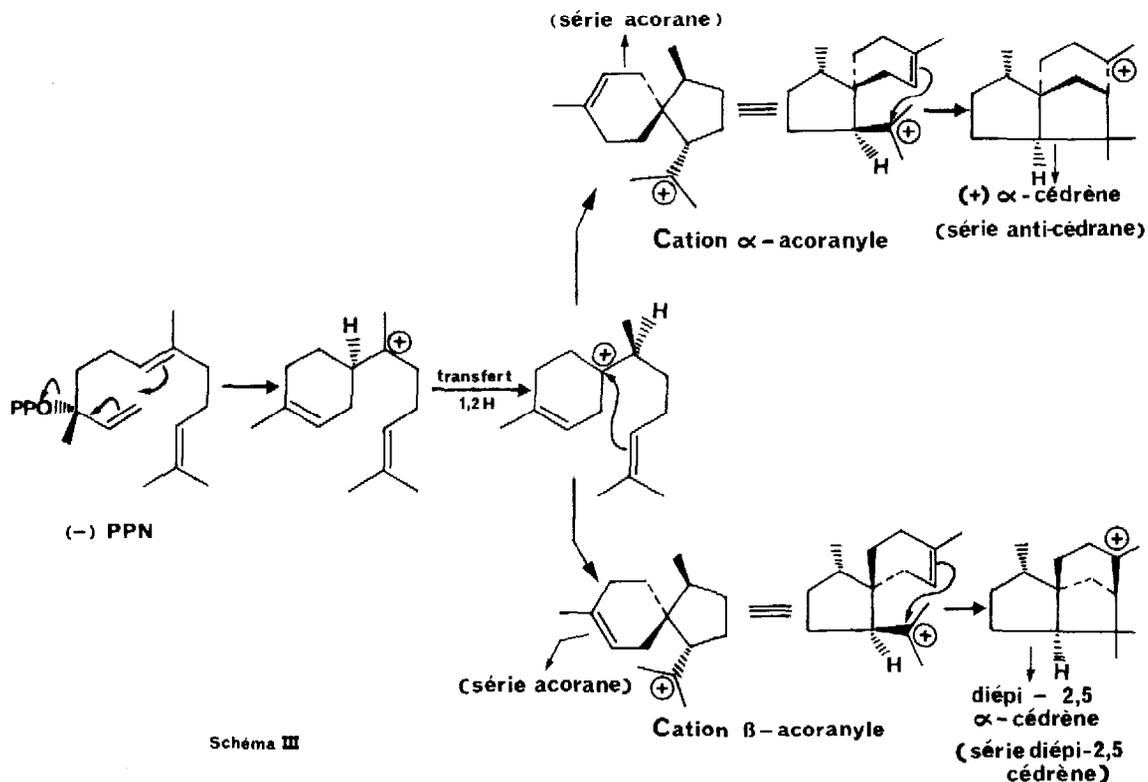
Ces considérations, ajoutées à la combinaison des résultats "in vitro"<sup>3,5,6,7</sup> et "in vivo"<sup>1,2,4,6,8,12</sup>, actuellement connus permettent de suggérer les schémas I, II et III pour rendre compte de la biogenèse des sesquiterpènes appartenant au groupe du cédrane, respectivement pour *Cupressus dupreziana* (Cupressacées), *Sciadopitys verticillata* (Taxodiacées) et *Vetiveria zizanoïdes* (Graminées).



Le précurseur isoprénique choisi est ici, le (+) PPN<sup>14</sup> car d'une part le (+) nérolidol a déjà été isolé chez les Cupressacées<sup>4</sup> et d'autre part les résultats "in vitro" réalisés à partir du (+) nérolidol<sup>7</sup> sont parfaitement en accord avec la présence chez *Cupressus dupreziana* des :  $\alpha$ -curcumène, alaskadiènes, cédrènes, dérivés anti-eudesmaniques et (+)  $\beta$ -élémente<sup>1,2</sup>.



En ce qui concerne *Sciadopitys verticillata*, l'absence de composés alaskaniques permet d'imaginer un processus de cyclisation directement à partir du cation β-bisabolyle conduisant au (-) α-cédrène (série du cédrane) à partir de la conformation 4a et au (+) diépi-2,5 β-cédrène (série anti-diépi-1,7 cédrane) à partir de la conformation 4b<sup>10</sup>.



Dans le cas de *Vetiveria zizanioides*, la présence des acoradiènes (série anti-alaskane), (+)  $\alpha$ -cédrène (série anti-cédrane) et diépi-2,5  $\alpha$ -cédrène<sup>11</sup> (série anti-diépi-1,7 cédrane) impose le (-) PPN comme précurseur isoprénique.

#### REFERENCES ET NOTES

- 1- L. PIOVETTI et A. DIARA, *Phytochem.*, 16, 103 (1977).
- 2- L. PIOVETTI, G. COMBAUT et A. DIARA, *Phytochem.*, à paraître.
- 3- N. H. ANDERSEN et D. D. SYRDAL, *Tetrahedron Letters*, 2277 (1970).
- 4- N. H. ANDERSEN et D. D. SYRDAL, *Phytochem.*, 9, 1325 (1970).
- 5- B. TOMITA et Y. HIROSE, *Tetrahedron Letters*, 143 (1970).
- 6- B. TOMITA, T. ISONO et Y. HIROSE, *Tetrahedron Letters*, 1371 (1970).
- 7- N. H. ANDERSEN et D. D. SYRDAL, *Tetrahedron Letters*, 2455 (1972).
- 8- O. MOTL et S. K. PAKNIKAR, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 33, 1939 (1968).
- 9- J. K. KIRTANY et S. K. PAKNIKAR, *Indian J. Chem.*, 11, 508 (1973).
- 10- T. NORIN, S. SUNDIN, B. KARLSSON, P. KIERKEGAARD, A. M. PILOTTI et A. C. WIEHAGER, *Tetrahedron Letters*, 17 (1973).
- 11- R. KAISER et P. NAEGLI, *Tetrahedron Letters*, 2009 (1972). Dans cette publication les composés indiqués par les formules Va et Vb correspondent en réalité à 5a et 5b de la réf. 12.
- 12- S. K. PAKNIKAR, S. V. BHATWADEKAR et K. K. CHAKRAVARTI, *Tetrahedron Letters*, 2973 (1975)
- 13- Signalons que la courbe de dichroïsme circulaire sur la norcétone correspondante n'a pas encore pu être effectuée comme nous l'avait conseillé S. K. PAKNIKAR lors de la parution de l'article en réf. 1 faute de produit en quantité suffisante. Cependant un soin particulier a été apporté à la purification du produit ainsi qu'à la mesure de son  $[\alpha]_D$ .
- 14- Nous avons choisi le (-) PPN dans notre précédent article (réf. 1) en nous basant exclusivement sur les hypothèses biogénétiques d'ANDERSEN et SYRDAL.

(Received in France 7 January 1980)