

Isolement du prestégane B à partir de Steganotaenia araliacea Hochst.,
 premier lignane bis-(meta-hydroxy-benzyl)-butanolide d'origine végétale.

- Isolement et synthèse en une étape du diméthylmatairesinol -

M. Taafrout, F. Rouessac and J.-P. Robin*

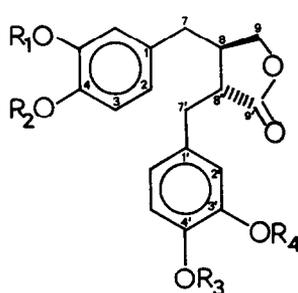
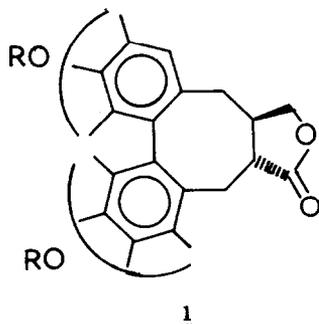
Laboratoire de Synthèse Organique, UA-CNRS N° 482, Faculté des Sciences,
 Université du Maine, route de Laval, 72017 Le Mans cedex, France.

D. Davoust

Laboratoire de Chimie Organique Structurale, ERA-CNRS N° 557
 Université P. et M. Curie, 4, Place Jussieu, Bat. F, 75230 Paris cedex 05

Abstract: Prestegane B -the first higher plant occured dibenzyl butanolide lignan with two meta-phenols- and its dimethylether were isolated from S.araliacea and the structure determinations were performed with the aid of high resolution NMR and Mass fragmentation for the former, and with 2-D J resolved ¹H NMR studies and synthesis for the latter.

Dans le cadre de nos travaux de réinvestigation chimique de S. araliacea Hochst. (var. ouest-africaine), nous avons décrit six lignanes de squelette bisbenzocyclooctadièno-lactonique 1 puis, un de leurs précurseurs biogénétiques possibles: le préstégane A 2a.¹ Nous décrivons ici l'isolement du préstégane B 2b, premier lignane dibenzylbutanolide isolé à ce jour à partir de végétaux supérieurs, présentant deux noyaux hydroxy-3 méthoxy-4 phényl (isovanillyl), accompagné de son dérivé di-O-méthylé: le diméthylmatairesinol 2c.



	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
<u>2a</u>	OMe	OMe	OMe	OH
<u>2b</u>	OH	OMe	OMe	OH
<u>2c</u>	OMe	OMe	OMe	OMe
<u>2d</u>	OMe	OH	OH	OMe
<u>2e</u>	OMe	OMe	OH	OMe

La chromatographie sur plaque en couche épaisse de gel de silice (Merck S160 HF 254, CHCl₃-éther, 1/1) réalisée sur l'une des fractions minoritaires issue de nos travaux précédents,¹ nous a fourni un composé amorphe 2b [α]_D²² -25° (c 0,78, CHCl₃); IR (CHCl₃) 3550 (OH phénolique) et 1770 cm⁻¹ (C=O lactonique); SM M⁺ 358, 1433 (C₂₀H₂₂O₆); RMN ¹H, 400 MHz; ²RMN ¹³C (voir tableau). Une purification similaire (éluant: Hexane-AcOEt) de l'autre fraction a donné le composé cristallin 2c F = 126-127°C (Ether) Litt.³ 126-127°C (Ether) [α]_D²⁰ -22° (c 0,38, CHCl₃) Litt.³ -35° (c 3,74, CHCl₃); IR (CHCl₃) 1770 cm⁻¹ (C=O lactonique); SM M⁺ 386, 1718 (C₂₂H₂₆O₆); (RMN ¹³C, voir tableau).

L'étude en RMN du proton de ces deux composés montre qu'il s'agit de lignanes dibenzylbutanolides à jonction lactone trans⁴ et présentant des figures de noyaux aromatiques 3-4 disubstitués. L'examen de 2b en spectrométrie de masse révèle la présence de deux fragments intenses à m/e 138(81%) et à m/e 137(69%), correspondant à des substituants vanillyles ou isovanillyles, associée à l'absence d'un fragment vératryle à m/e 151, ce dernier étant,

par contre, le pic de base de 2c. 2b est donc un diphénol, identique ou très voisin du matairésinol 2d. Toutefois les résultats de notre étude précédente sur le préstégane A, nous ont conduit à soupçonner pour 2b une situation des substituants phénoliques différente de celle du matairésinol.¹

La comparaison des carbones aromatiques en RMN du ¹³C (voir tableau) montre des figures typiques de 2 substituants isovanillyles pour 2b et de 2 vératryles pour 2c.⁵ L'observation des composés naturels et des modèles simples permet de remarquer l'interchangeabilité des noyaux A et B sur les lignanes dibenzyl butanolides lorsqu'ils sont symétriquement substitués comme dans 2b, 2c, 2d, ainsi qu'un déplacement vers les hauts champs des carbones C-3 ou C-4 porteurs de l'hydroxyle phénolique (au lieu du méthoxyle). Pour les carbones adjacents, on relève un déplacement de trois ppm vers les hauts champs, lorsqu'ils sont porteurs de l'hétéroatome (C-3 ou C-4), et de la même valeur vers les bas champs dans le cas de C-2 ou C-5.

	C-2	C-5	C-2'	C-5'	C-3	C-4	C-3'	C-4'
Hydroxy-4 méthoxy-3 toluène ^a	111,5	114,0	-	-	146,1	143,1	-	-
Hydroxy-3 méthoxy-4 toluène ^a	115,6	110,9	-	-	144,6	145,5	-	-
Diméthoxy-3,4 toluène ^a	112,0	110,9	-	-	148,2	146,3	-	-
Diméthylmatairésinol <u>2c</u> ^b	112,6	111,6	112,0	111,3	149,3	148,1	149,1	148,0
Arctigénine <u>2e</u> ^c	111,9	111,4	111,7	114,2	149,1	147,1	146,8	144,6
Matairésinol <u>2d</u> ^d	111,3	114,3	110,8	113,9	146,6	144,3	146,4	144,2
Préstégane A <u>2a</u> ^c	111,9	111,4	115,5	111,9	149,2	147,9	145,5	145,6
Préstégane B <u>2b</u> ^e	115,6	110,9	114,8	110,9	145,6	145,8	145,5	145,8

TABLEAU COMPARATIF: RMN du ¹³C (CDCl₃) à 20 MHz (TMS).

^aSynthétisé à partir de l'aldéhyde correspondant (H₂, Pd/C-AcOEt, 12h). ^bD'origine synthétique (voir ci-après). ^cD'origine synthétique.¹ ^dA 25 MHz.⁵ ^eD'origine naturelle.

Ces données permettent d'attribuer au préstégane B la structure 2b; son éther diméthyllique 2c, a été identifié au di-O-méthylmatairésinol, et nous avons confirmé sa structure par une courte synthèse totale stéréospécifique (R = 67%).⁶

La présence simultanée du lignane ouvert 2b et des lignanes de squelette bisbenzoclooctadiénolactonique 1, dans l'extrait de *S. araliacea*, permet de présumer pour la formation de la liaison biaryle de ces derniers, un mécanisme biogénétique simple faisant intervenir un couplage oxydant en *para* des fonctions phénoliques,⁷ sans transposition de la spirodiènone intermédiaire, telle que l'avait envisagée la littérature.⁸

Bibliographie et Notes

- M. Taafrout, F. Rouessac et J.-P. Robin, *Tetrahedron Lett.*, 2983 (1983).
- RMN ¹H, 400 MHz (CDCl₃,) 6,78(1H, d, J_{5'-6'} = 8,2 Hz) H-5'; 6,75(1H, d, J_{2'-6'} = 2,2 Hz) H-2' et (1H, d, J₅₋₆ = 8,2 Hz) H-5; 6,68(1H, dd, J_{6'-5'} = 8,2 Hz, J_{6'-2'} = 2,2 Hz) H-6'; 6,58(1H, d, J = 2,2 Hz) H-2, 6,51(1H, dd, J₆₋₅ = 8,2 Hz, J₆₋₂ = 2,2 Hz) H-6; 5,60(2H, s) OH phénoliques; 4,09(1H, dd, J_{9α-8} = 8,0 Hz, J_{9α-9β} = 9,0 Hz) H-9α; 3,88 et 3,90(6H, 2s) OCH₃-4 et OCH₃-4'; 3,86(1H, dd, J_{9β-8} = 10,5 Hz, J_{9α-9β} = 9,0) H-9β; 3,00(1H, dd, J_{7α-8'} = 4,5 Hz, J_{7α-7β} = 14,0 Hz) H-7'α; 2,85(1H, dd, J_{7β-8'} = 6,3 Hz, J_{7β-7'α} = 14,0 Hz) H-7'β; 2,57(1H, dd, J_{7α-8} = 5,0 Hz, J_{7α-7β} = 13,3 Hz) H-7α; 2,55(1H, m) H-8'; 2,50(1H, m) H-8; 2,38(1H, dd, J_{7β-8} = 8,0 Hz, J_{7β-7α} = 13,3 Hz) H-7β.
- R.D. Haworth, T. Richardson, *J. Chem. Soc.*, 633 (1935).
- La valeur de la constante de couplage J_{8-8'} = 8 Hz, et l'attribution des protons du massif aliphatique ont été établies grâce à l'utilisation de la RMN 2-D J resolve.
- Ces données permettent de reconnaître d'emblée le type de substitution phénolique propre à chaque série (vanillyle, isovanillyle ou vératryle).
- En une étape, par condensation du bromure de vératryle/HMPT (1 Eq.) sur l'anion du vératryl-2 butanolide-4 (LDA/THF, -78°C, 30 mn) F = 99-102°C (Ether).
- W.I. Taylor et A.R. Battersby dans "Oxydative Coupling of Phenols" Marcel Dekker, New York (1967).
- Pour une compilation récente, voir R.S. Ward, *Chemical Society Reviews*, 75 (1982).