

HERPEPENTOL, NOUVEAU LIGNOIDE PENTAMERE
 ISOLE D'HERPETOSPERMUM CAUDIGERUM WALL.

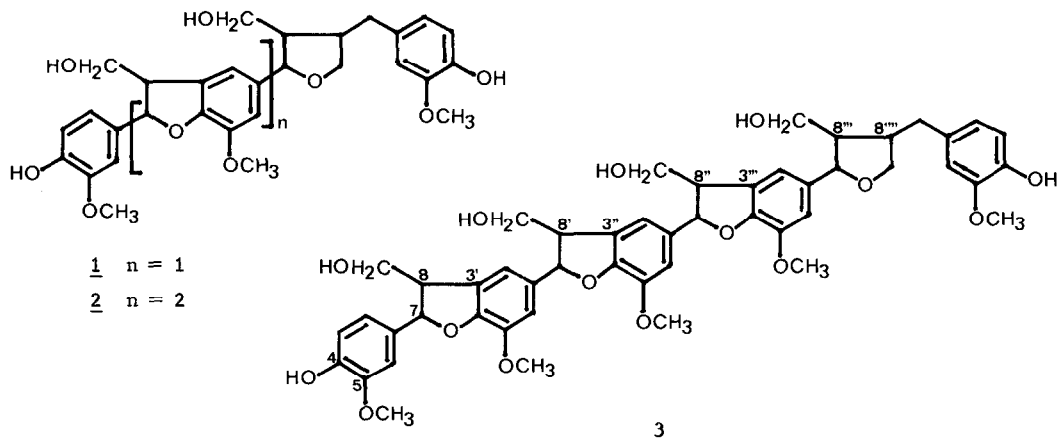
Mourad Kaouadji et Jean Favre-Bonvin

Laboratoire de Pharmacognosie, UER de Pharmacie, Université Scientifique
 et Médicale de Grenoble, Domaine de La Merci, F-38700 La Tronche.

et Laboratoire de Mycochimie, Département de Biologie Végétale, Université
 Claude Bernard, 43, Bd du 11 Novembre 1918, F-69621 Villeurbanne.

The title compound, a new pentamer of coniferyl alcohol has been isolated from seeds of Herpetospermum caudigerum Wall. (Cucurbitaceae). Its structure was established by spectroscopic means as 4,9,9',9'',9''',4''''-hexahydroxy-5,5',5'',5''',5''''-pentamethoxy-7.0.4',8.3',7'.0.4'',8'.3'',7''.0.4''',8''.3''',7'''.0.9''',8''' .8''''-lignoid.

Poursuivant l'analyse des graines d'Herpetospermum caudigerum Wall. (Cucurbitacées), nous avons isolé un lignoide pentamère 3 pour lequel nous proposons la dénomination herpépentol. Apparenté à l'herpétriol 1 et l'herpététrol 2 (1) par les couplages oxydatifs 8.3' et 8.8' d'unités coniféryliques engendrant les noyaux dihydrobenzofuranne et tétrahydrofuranne, respectivement, l'herpépentol s'en différencie par le degré de polymérisation. D'une teneur approximative de 0,005%, ce produit naturel est issu de l'extrait méthanolique fractionné sur colonne de polyamide à l'aide d'un gradient de méthanol dans le benzène. La purification est assurée ensuite par CCM préparative sur gel de silice.



La formule brute de ce composé amorphe, $C_{50}H_{54}O_{15}$ (MH^+ à m/z 895 en FABMS), est déduite de la mesure de masse en haute résolution du dérivé perméthylé à m/z 978. Le dérivé acétylé montre en RMN 1H ($CDCl_3$; 350 MHz) six acétyles à δ 2,32 2,32 2,04 2,03 2,01 et 2,00 ppm, correspondant à deux -OH phénoliques et quatre -OH alcooliques.

L'analyse du spectre de RMN 1H (C_5D_5N ; 350 MHz) de ce composé, complétée par des expériences de double irradiation, permet de mettre en évidence :

- cinq $-OCH_3$ à δ 3,82 3,82 3,72 3,67 et 3,65 ppm,
- douze protons aromatiques à δ 7,48 ppm - s élargi ; δ 7,43 ppm - d élargi - J 8,4 Hz ; δ 7,34 ppm - s élargi (2 H) ; δ 7,32 ppm - d élargi - J 8,4 Hz ; δ 7,29 ppm - d élargi - J 8,4 Hz ; δ 7,24 ppm - m (4 H) ; δ 7,11 ppm - d - J 8,4 Hz ; δ 6,96 ppm - s élargi,
- trois enchaînements isochrones $\boxed{- \underset{|}{\text{CH}}(a) - \underset{|}{\text{CH}}(b) - \text{CH}_2(c) - \text{O} -}$ avec CH(a) : δ 6,13 6,10 et 6,08 ppm - d - J 7 Hz ; CH(b) : δ 4,08 4,02 et 4,02 ppm - dd - J 7 et 7 Hz ; $\text{CH}_2(c_1)$: δ 4,29 4,29 et 4,28 ppm - dd - J 10,5 et 4,2 Hz ; δ ca. 4,20 ppm - m (3 H),
- un enchaînement $\boxed{- \underset{|}{\text{CH}}(d) - \underset{|}{\text{CH}}(e) - \text{CH}_2(f) - \text{O} -}$ avec CH(d) : δ 5,33 ppm - d - J 6,6 Hz ; CH(e) : δ 2,82 ppm - m ; $\text{CH}_2(f)$: δ ca. 4,20 ppm - m,
- un enchaînement $\boxed{- \text{CH}_2(g) - \underset{|}{\text{CH}}(h) - \text{CH}_2(i) - \text{O} -}$ avec $\text{CH}_2(g_1)$: δ 3,30 ppm - dd - J 14 4,2 Hz ; $\text{CH}_2(g_2)$: δ 2,85 ppm - d élargi - J 14 Hz ; CH(h) : δ 3,07 ppm - m ; $\text{CH}_2(i_1)$: δ ca. 4,20 ppm - m ; $\text{CH}_2(i_2)$: δ 3,96 ppm - m.

Comparativement à l'herpétriol 1 et l'herpététrol 2 (1), l'herpépentol 3 présente trois noyaux dihydro-2,3 benzofuranne déduits des trois enchaînements abc isochrones ainsi qu'un noyau tétrahydrofuranne 2,3,4-trisubstitué résultant de l'association des deux enchaînements def et ghi, chacun des protons concernés apparaissant au même champ, dans les trois composés. La répartition des substituants (2 -OH et 5 $-OCH_3$) entre les noyaux aromatiques, telle qu'indiquée dans 3, est justifiée par l'existence de deux systèmes ortho-couplés (J 8,4 Hz : δ 7,43 et 7,11 ppm ; δ 7,32 et 7,29 ppm) localisés à chaque extrémité de la molécule, comme en témoignent les ions-fragments à m/z 137 et 151 du produit naturel (1) et m/z 151 et 165 du dérivé perméthylé (1).

La détermination de la configuration relative des noyaux dihydrobenzofuranne et tétrahydrofuranne est en cours (2) ; on peut cependant affirmer, compte-tenu des données enregistrées en RMN ^1H , que celle des noyaux dihydrobenzofuranne est différente de celle du noyau tétrahydrofuranne.

Composé mineur, l'herpépentol représente le premier lignoïde pentamère décrit à l'état naturel. Il est identifié à l'hexahydroxy-4,9,9',9'',9''',4''''-pentaméthoxy-5,5',5'',5''',5''''-7.0.4',8.3',7'.0.4'',8'.3'',7'''.0.4''',8''.3''',7'''.0.9''',8'''.8''''-lignoïde, selon la nomenclature proposée pour les lignanes et néolignanes (3).

La coexistence de ce composé avec le trimère et le tétramère correspondants, semble indiquer une voie biogénétique privilégiée chez Herpetospermum caudigerum avec une prédominance de l'appariement 8.3' de radicaux coniféryliques.

Bibliographie

- (1) M. Kaouadji, J. Favre-Bonvin et A. M. Mariotte, Z. Naturforsch., **34c**, 1129 (1979).
- (2) M. Kaouadji, à paraître.
- (3) O. R. Gottlieb, Prog. Chem. Org. Nat. Prod., **35**, 1 (1978).

(Received in France 3 August 1984)