

STRUCTURES DE L'ODYENDANE ET L'ODYENDENE DEUX NOUVEAUX
QUASSINOÏDES D'*ODYENDEA GABONENSIS* (Pierre) Engl. SIMAROUBACEES.

P. FORGACS, J. PROVOST et A. TOUCHE.
Centre de Recherches, Laboratoire Roger Bellon.
90, rue Marcel Bourdarias, 94140 Afortville, France.

D. GUENARD, C. THAL et J. GUILHEM.
Institut de Chimie des Substances Naturelles (C.N.R.S).
91190 Gif-sur-Yvette, France.

SUMMARY : From the trunk bark of *Odyendea gabonensis* (Pierre) Engl. Simaroubaceae, two new quassinoids have been isolated : Odyendane and Odyendene. Their structures were established from spectral data and X-Ray diffraction analysis.

ODYENDEA GABONENSIS (Pierre) Engler (Simaroubacées) est un arbre originaire d'Afrique Centrale. La plante fut décrite pour la première fois par Pierre en 1896 sous le nom de *Quassia gabonensis* Pierre. Mais la même année Engler² scinda le genre *Quassia* en plusieurs genres nouveaux dont celui d'*Odyendea* auquel il attribua l'espèce gabonaise de Pierre qui changea alors d'appellation d'où *Quassia gabonensis* Pierre = *Odyendea gabonensis* (Pierre) Engler³. Dans la médecine traditionnelle du Congo⁴, le décocté des écorces aurait des propriétés éméto-purgatives. Il est également employé pour soigner les maux de ventre et les affections bronchopulmonaires. Le bois se travaille et les Congolais en font des pirogues. De cette espèce, nous avons déjà isolé plusieurs alcaloïdes indoliques⁵. Nous avons mentionné également la présence de l'Ailanthinone 2,5 g/kg, la 2'-Acétylglaucarubine 2,5 g/kg, la 2-Hydroxyailanthinone 0,02 g/kg et la 2'-Acétylglaucarubine 0,02 g.kg⁶. Une coumarine, la Scopolétine a de plus été indiquée⁷.

Dans cette note, nous rapportons la séparation de deux nouveaux quassinoides : l'Odyendane 1 et l'Odyendene 2.

L'Odyendane 1, cristallise dans l'acétone, sous forme d'aiguilles, F. 223-225°C, UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 226 nm (log $\epsilon = 4,42$), IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 2980, 1840, 1772, 1730, 1720, 1648 cm^{-1} . $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ -95° (c=1, CH₃OH), M⁺ 472 (C₂₇H₃₆O₇). RMN ¹H (400 MHz, Tableau I).

L'Odyendene 2, cristallise dans l'acétone, sous forme d'aiguilles, F. 275-276°C, UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 225 nm (log $\epsilon = 4,45$), IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 3500, 2980, 2940, 1830, 1775, 1725, 1715, 1650 cm^{-1} . $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ -90° (c=1, CH₃OH), M⁺ 470 (C₂₇H₃₄O₇). RMN ¹H (400 MHz, Tableau I). Les deux spectres de RMN sont proches, on observe pour 1, deux singulets à 4,90 et à 5,20 ppm (attribués au méthylène exo en position 4) et pour 2 le doublet de méthyle (C-27 porté par le C-4) à 1,25 ppm. Ces données comparées confirment bien la présence de la double liaison $\Delta 4-27$.

TABLEAU I

H	2	3 α	3 β	4	5	6 α	6 β	7	9	11	12 α	12 β	15	17	18	19	20	21	22	24	25
δ (ppm)	4,32	2,30	2,95	2,45	2,45	2,10	4,30	2,80	3,70	1,45	3,10	6,10	5,60	1,10	1,20			2,10	5,95	1,45	5,20;4,90
Odyendene	d.d.	d.d.	d.d.	d.d.	d.d.	m.	b.t.	d.	d.t.	d.d.	d.d.	s.	b.s.	s.	s.			s.	b.s.	s.	s.s.
$\underline{2}$ j (Hz)	11;8	13;11	113;8	11;4	11;4		3	11	11;4	11;14	11;4										
δ (ppm)	4,30	2,25	2,90	2,45	2,45	2,0	4,25	2,75	3,60	1,25	3,15	6,15		1,10	1,15	3,45	1,25	2,70	2,40	1,50	5,10;4,90
Hydroxy lactone de l'odyendene	d.d.	d.d.	d.d.	d.d.	d.d.	m.	t.	d.	d.t.	d.d.	d.d.	s.		s.	s.	m.	d.	d.d.	d.d.	s.	s.s.
$\underline{3}$ j (Hz)	12;8	13;11	13;8	12;3	12;3		2	11	11;4	11;13**	13;4						6	4;16	9;16		
δ (ppm)	4,5	1,9	2,15	2	2,10	2,30	1,75	4,25	2,55	3,65	1,45	2,90	6,05	5,50	1,10	1,42		2,05	5,92	1,45	-(CH ₃) 1,25
Odyendane	d.d.	d.d.d.	m.	b.t.	m.	d.t.	d.t.	t.	d.	d.t.	d.d.	d.d.	s.	b.s.	s.	s.		s.	b.s.	s.	d.
$\underline{1}$ j (Hz)	11;6	113;11;7	7	113;13;3;13;3;3	2	11	11;11;4;11	14;4			**										8

Solvant CDCl₃; TMS comme référence interne; ** non observé (observable après irradiation) δ : déplacement chimique en ppm; j : couplage en Hz

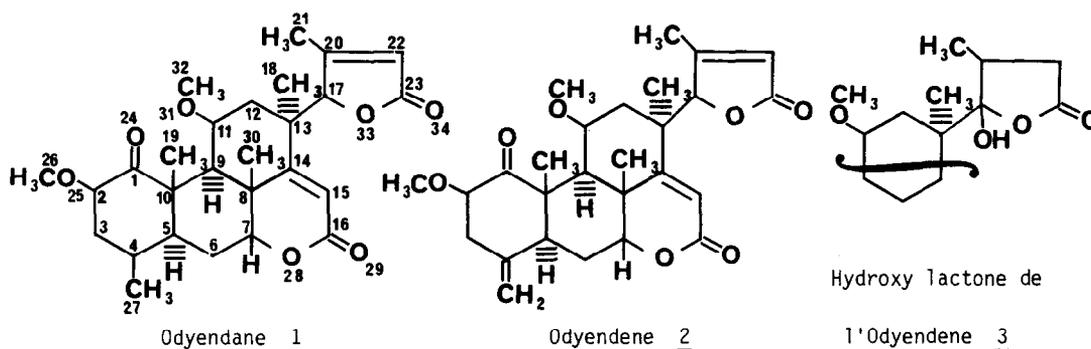
s : singulet t : triplet

d : doublet m : multiplet

b : broad

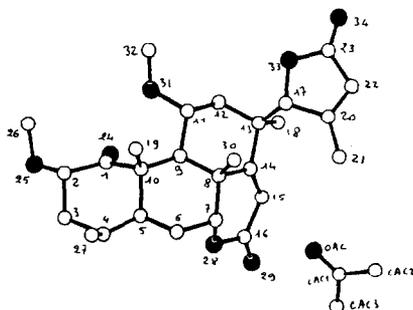
Appareil expérimental IEF 400 (Orsay) - Les attributions sont confirmées par des irradiations successives

Nous avons observé que l'Odyendene 2, traitée en milieu basique a fourni l'hydroxy-lactone 3, cristallisée dans l'éthanol sous forme d'aiguilles fines, F. 152-154°C, UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 220 nm ($\log \epsilon = 4,37$), IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 3560, 1720 cm^{-1} . $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -108^{\circ}$ ($c=1$, CH_3OH). M^+ 488 ($\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{O}_8$). RMN ^1H (400 MHz, Tableau I). Nous avons constaté les modifications du cycle lactonique suivantes : disparition des signaux dus aux hydrogènes portés par les C-17 et C-22 à 5,60 et à 5,95 ppm; puis l'apparition d'un méthyle doublet (confirmant la saturation de la double liaison $\Delta 20-22$) et de l'hydrogène HC-20 à 3,45 ppm.



La structure de l'Odyendane 1, a été étudiée sur un cristal d'environ 0,5 x 0,3 x 0,2 mm³, scellé dans un capillaire pour prévenir une décomposition rapide à l'air. La maille élémentaire orthorhombique ($P2_1 2_1 2_1$; Z4) a les dimensions suivantes : $a=19,636$ (12) Å, $b=18,344$ (12) Å, et $c=7,866$ (8) Å. Les données ont été collectées sur un diffractomètre automatique à quatre cercles, en utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda=1,5418$ Å). Des 2881 réflexions mesurées, 2111 ($I > 3\sigma(I)$) ont été conservées.

La structure a été résolue par les méthodes directes⁸. Des séries de Fourier-différence ont permis de mettre en évidence une molécule d'acétone de cristallisation très agitée thermiquement. Les atomes d'hydrogène dont la position pouvait être calculée ($C-H=1,08$ Å; $C-C-H=C-C=109,5^{\circ}$) ont été introduits dans les calculs de facteurs de structure mais non affinés. L'affinement des paramètres atomiques a été effectué par grands blocs⁹ jusqu'au facteur résiduel final de 9,9 %. Une vue en perspective de la molécule est donnée ci-dessous.



Les résultats cristallographiques sont déposés à la banque de données de Cambridge - Cambridge Crystallographic Data Center, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW, England.

REFERENCES ET NOTES

La plante a été récoltée au Cameroun dans la zone du littoral (Province de Douala) en mars 1979.

L'analyse élémentaire (C, H, O) est en accord avec la formule brute correspondante.

La CCM réalisée sur gel de Silice Merck 60 F 254, avec le mélange éluant : Toluène-40, Formiate d'éthyle-40, Acide formique-10 et Eau-10, suivie d'une révélation par l'Aldéhyde p.anisique et l'Acide sulfurique puis chauffage à 110°C, permet de distinguer l'Odyendane 1 Rf 0,22 couleur violette de l'Odyendene 2 Rf 0,25 couleur jaune verte, après révélation.

La pureté des produits est contrôlée par HPLC, Lichrosorb RP 18 (10 μ); longueur 20 cm, éluant 22,5 % de THF, dans une solution de 0,5 % de $\text{NH}_4 \text{H}_2 \text{PO}_4$ dans l'eau, débit 100 cm^3 /heure, détection UV 254 nm.

Les auteurs expriment leur vive gratitude à Madame J. POLONSKY, Directeur de Recherches au C.N.R.S., 91190 Gif-sur-Yvette, pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) L. PIERRE - Bull. Soc. Linn. 1237, Paris (1896).
- 2) A. ENGLER - Pflanzenfamilien, Vol., 3, Part 4, 215 (1896).
- 3) A. AUBREVILLE - Flore du Gabon, Vol., 3, 37, Paris (1962).
- 4) A. BOUQUET - Féticheurs et médecines traditionnelles du Congo, (Brazzaville), Mémoires O.R.S.T.O.M., N°36, 229, Paris (1969).
- 5) P. FORGACS, J. PROVOST, et A. TOUCHE - Planta Médica, 46, 187 (1982).
- 6) P. FORGACS, J. PROVOST, A. TOUCHE, F. ROQUET, F. GODARD et G. MONNIER - Poster présenté au Vème Colloque International consacré aux Plantes Médicinales, Angers, mai (1983).
- 7) P.G. WATERMAN et S.A. AMPOFO - Planta Médica, 50, 261 (1984).
- 8) C. RICHE - 7th European Crystallographic Meeting (Jerusalem), Collected Abstracts, 25 (1982).
- 9) G.M. SHELDRICK - SHELX 76, Program for crystal structure determination, Univ. of Cambridge, England (1976).

(Received in France 25 May 1985)