

## SYNTHÈSE DE LA CYCLONÉOLITSINE

R. LABRIOLA et G. OURISSON

Laboratoire Associé au CNRS, Institut de Chimie, Esplanade, 67-Strasbourg

(Received in France 5 November 1970; Received in the UK for publication 9 November 1970)

**Résumé**—Une synthèse de la cyclonéolitsine est réalisée à partir de l'époxyde-24,25 du cycloartenol.

**Abstract**—Cycloartenol epoxide has been isomerised by stannic chloride to the 24-ketone and an isomeric aldehyde. This aldehyde has been converted to *cycloneolitsin*, a naturally occurring 24,24-dimethylated triterpene.

LA STRUCTURE 1 a été récemment prouvée pour la cyclonéolitsine, un triterpène isolé de la Lauracée *Neolitsea dealbata* Merr.<sup>1</sup> Cette structure présente des caractères d'un intérêt un peu exceptionnel. D'une part, certes, elle illustre une fois de plus le caractère général de la présence du cycloartenol 2 et de ses dérivés, comme le méthylène-24 cycloartenol 3, dans tous les végétaux chlorophylliens.<sup>2</sup> Mais en outre, la cyclonéolitsine présente une chaîne latérale *doublement* méthylée en C-24; il s'agit là d'une particularité nouvelle, qui n'avait pas encore été observée dans les phytostérols (souvent mono-alcoylés en C-24), ni dans les triterpènes qui en sont les précurseurs. Les mécanismes biogénétiques mis en jeu dans *Neolitsea* semblent rentrer dans le cadre de ceux qui ont été démontrés pour la mono-alcoylation en C-24.<sup>3</sup> Ils ne sont donc sans doute pas spécifiques, et il est prévisible que d'autres triterpènes ou des stérols présentant la même chaîne latérale pourront être trouvés, dans des Lauracées ou dans d'autres plantes.

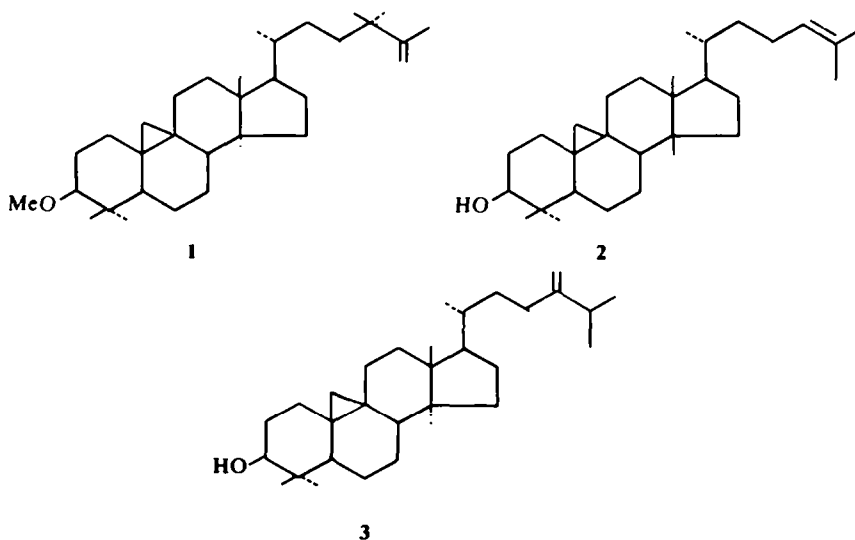


TABLEAU 2  
 Spectres de Masse

Substance	M	M-Me	M-ROH <sup>a</sup>	M-(Me+ROH) <sup>a</sup>	M-(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> +ROH) <sup>a</sup>	M-(C2+ C3+ C4 + 1)
5 (R = H)	484	469	424	409	381	355
	<i>12</i>	<i>13</i>	<i>100</i>	<i>56</i>	<i>31</i>	<i>20</i>
5 (R = OCH <sub>3</sub> )	514	499	454	439	411	385
	<i>18</i>	<i>6.5</i>	<i>96</i>	<i>54</i>	<i>20</i>	<i>20</i>
7 (R = Ac)	514	499	454	439	411	385
	<i>7</i>	<i>3.5</i>	<i>71</i>	<i>27</i>	<i>14</i>	<i>8.5</i>
9 (R = Ac)	496	481	436	421	393	367
	<i>28</i>	<i>10</i>	<i>100</i>	<i>42</i>	<i>23</i>	<i>17</i>
9 (R = H)	454	439	436	421	393	367
	<i>42</i>	<i>35</i>	<i>64</i>	<i>46</i>	<i>24</i>	<i>20</i>
1	468	453	436	421	393	367
	<i>20</i>	<i>19</i>	<i>100</i>	<i>44</i>	<i>38</i>	<i>27</i>

Les valeurs en italique sont les intensités pour cent.

<sup>a</sup> R = Substituant uni à l'oxygène en C 3.

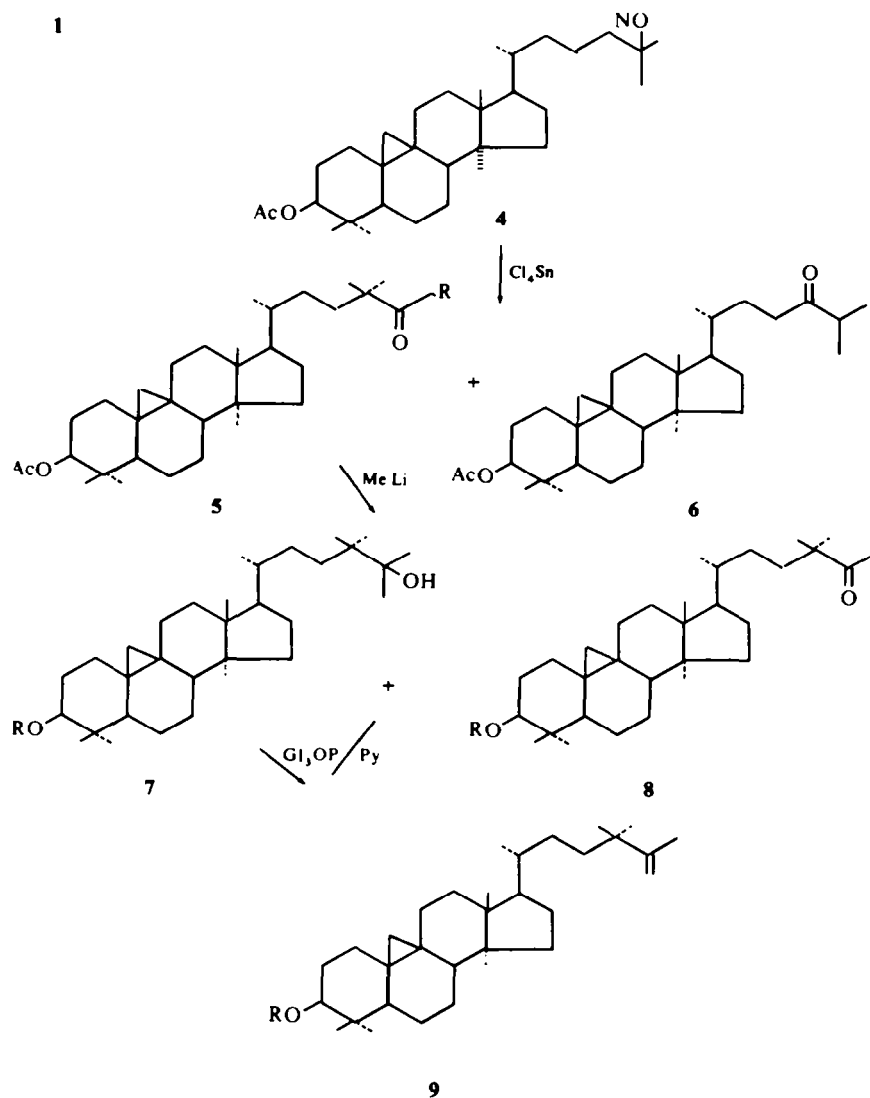
<sup>b</sup> Ou M-(cycle A + C19 + 1).

<sup>c</sup> 456,3969 (haute résolution); Calc. pour C<sub>31</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub>: 456, 3967 et pour C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub>: 456, 3603.

TABLEAU 2—*continu*

M-Chaine lat.	M-(cycle A + C6 + 1) <sup>b</sup>	297	270	203	175	Autres
357	302					456 (6) M-CO <sup>c</sup>
16	50	40	44	47	62	396 (13) M-(CO + ROH) 95 (73)
357	332					483 (2) M-OMe
16	46	36	8	--	2	423 (3) M-(OMe + ROH) 75 (100)
357	332					496 (21) M-H <sub>2</sub> O
15	25	41	55	44	64	481 (11) M-(Me + H <sub>2</sub> O) 436 (31) M-(ROH + H <sub>2</sub> O) 421 (21) M-(ROH + Me + H <sub>2</sub> O) 396 (14) M-(ROH + Me + C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) 367 (8.5) M-(Ch.lat. + H <sub>2</sub> O) 314 (13) M-(Cycle A + C6 + H <sub>2</sub> O + 1) <sup>b</sup> 95 (100)
357	314					412 (2.5) M-Me <sub>2</sub> C=CMe <sub>2</sub>
7.5	35	25	5	37	43	352 (4) M-(Me <sub>2</sub> C=CMe <sub>2</sub> + ROH) 384 (5) M-C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> 95 (69)
315	314					370 (4) M-Me <sub>2</sub> C=CMe <sub>2</sub>
28	58	16	3.5	38	56	352 (2) M-(Me <sub>2</sub> C=CMe <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O) 95 (100)
329	314					384 (2) M-Me <sub>2</sub> C=CMe <sub>2</sub>
4	34	6	4	26	38	95 (57)

TABLEAU I

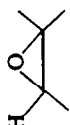
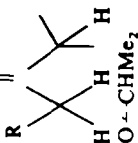


Nous avons souhaité réaliser une synthèse de la cyclonéolitsine, d'une part pour confirmer sa structure, et d'autre part pour disposer de produits pouvant servir de référence pour la recherche d'autres triterpènes de cette nouvelle famille.

Cette synthèse a suivi les voies résumées sur le Tableau I. Nous avons récemment décrit cette synthèse sous une forme résumée.<sup>4</sup> Il nous reste uniquement à en décrire les détails expérimentaux, qui suivent.

Notons que nous avons recherché l'alcool **9** (R = H), auquel nous donnons le nom de *cyclonéolitsol*, dans deux plantes où sa présence aurait pu être vraisemblable:

TABLEAU 3  
Spectres de R.M.N.

Substance	Méthyles	C=CMe	C=CH <sup>a</sup>	C 19-H <sub>2</sub> <sup>b</sup>	C 3-H	Ac	HO-	Autres
4	1.30; 1.26; 0.97; 0.89; 0.85			0.60; 0.33	4.7-4.4	2.04		 2.68 (t) (J=6)
5 (R = H)	1.02; 0.95; 0.88; 0.84			0.57; 0.33	4.7-4.4	2.03		9.42 (s) (1H)-CHO
5 (R = OH)	1.17; 0.97; 0.90; 0.85			0.62; 0.37	4.75-4.45	2.06		11.5 (s) (1H)-COOH
5 (R = OCH <sub>3</sub> )	1.15; 0.96; 0.91; 0.85			0.59; 0.32	4.75-4.4	2.04		3.64 (s) (3H)-COOCH <sub>3</sub>
6	1.13; 1.02; 0.94; 0.87; 0.83			0.57; 0.32	4.7-4.35	2.02		 2.7-2.2 (3H) R CH <sub>3</sub> CO-CHMe <sub>2</sub>
7 (R = H)	1.18; 0.97; 0.89; 0.86; 0.80			0.55; 0.30	3.44-3.1		1.40	
7 (R = Ac)	1.17; 0.96; 0.89; 0.85			0.58; 0.32	4.7-4.4	2.03	1.45	
8 (R = Ac)	1.10; 0.95; 0.88; 0.85			0.58; 0.35	4.7-4.4	2.04		2.10 (s) (3H) COCH <sub>3</sub>
9 (R = Ac)	1.00; 0.95; 0.87; 0.85	1.67	4.65	0.57; 0.32	4.55 <sup>c</sup>	2.03		
9 (R = H)	1.00; 0.94; 0.88; 0.80	1.67	4.66	0.56; 0.32	3.4-3.15		1.33	
1	1.00; 0.94; 0.88; 0.78	1.67	4.65	0.56; 0.32	2.85-2.55			3.34 (s) (3H)-OCH <sub>3</sub>

<sup>a</sup> Largeur 6 Hz.

<sup>b</sup> Doublets J = 4 Hz.

<sup>c</sup> Partiellement caché derrière le signal à 4.65.

dans *Neolitsea*—en analysant des eaux-mères de cyclonéolitsine aimablement fournies par le Dr. W. C. Taylor d'une part, et d'autre part, dans *Papaver*—en analysant des résidus de cristallisation du cyclolaudénol (de structure identique à 9 (R = H), mais avec un *seul* méthyle en C-24). Nous n'avons pu déceler aucune trace de cyclonéolitsol ni dans un cas ni dans l'autre.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion ont été pris au microscope à platine chauffante Reichert et ne sont pas corrigés. Les pouvoirs rotatoires ont été pris en solution dans le chloroforme (concentration environ 1.5–2 g/l). Les spectres IR ont été enregistrés avec un spectrophotomètre Beckman modèle IR-8 sur des échantillons sous forme de pastilles avec du BrK. Les spectres de RMN ont été enregistrés avec un appareil Varian A-60, sur des échantillons en solution dans  $\text{CDCl}_3$ , le tétraméthylsilane étant utilisé comme référence interne; les signaux sont donnés en unités  $\delta$  ( $\text{SiMe}_4$ ,  $\delta = 0$ ); les valeurs des constantes de couplage (J) sont données en Hz. Les signaux dus aux hydroxyles ont disparu en ajoutant une goutte de  $\text{D}_2\text{O}$ . Les spectres de masse ont été enregistrés avec un appareil Thomson-CSF THN-208 en travaillant à 70 eV, la température de la source était entre 170 et 200°. Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées avec un Varian Aerograph 1200 avec l'argon comme gaz vecteur, à 4 atmosphères; la colonne utilisée était une colonne de 2 m et 1/8 de pouce chargée avec 2% OV-17 sur Gaschrom Q. 100/120; la température de la colonne était programmée entre 250 et 280° en montant à une vitesse de 6°/min. Les chromatographies sur colonne ont été faites avec de la silice Merck 0.05–0.2 mm. Les chromatographies en couche mince ont été faites en employant des plaques Merck de gel de silice  $\text{F}_{254}$  avec une épaisseur de 0.25 mm. Comme révélateur on a employé l'acide sulfurique à 50% et un chauffage au four vers 130°. Spectres de masse: Tableau 2; Spectres de RMN: Tableau 3.

*Acétoxy-3 $\beta$ -époxy-24,25-cyclo-9,19-lanostane 4*. L'époxyde-24,25 de l'acétate de cycloartényle 4 a été obtenu par époxydation (acide p-nitroperbenzoïque dans l'éther) de l'acétate de cycloartényle *brua* (contaminé par un mélange d' $\alpha$ - et  $\beta$ -amyrines) et purification par chromatographie. C'est un mélange de diastéréoisomères en C-24,  $F = 140\text{--}144^\circ$ ,  $[\alpha]_D + 59^\circ$ . Cf.<sup>5</sup>

*Acétoxy-3 $\beta$ -cyclo-9,19-lanostanone-24 et acétoxy-3 $\beta$ -diméthyl-24,24 dinor-26,27-cyclo-9,19-lanostanal-25 5* (R = H). On dissout 867 mg de l'époxyde 4 dans 7.5 ml de benzène anhydre, on met cette solution dans un bain de glace d'eau et on ajoute 3.7 ml d'une solution de tétrachlorure d'étain dans le benzène (7.5% v/v). On laisse pendant 30 mn, on ajoute de l'eau (35 ml) et on extrait à l'éther (3  $\times$  55 ml); on lave la phase étherée à l'eau (3  $\times$  85 ml), on sèche sur  $\text{SO}_4$  Mg et évapore à sec. On obtient 882 mg d'un résidu incolore qu'on dissout dans un mélange d'éther de pétrole et de benzène et qu'on introduit sur une colonne de silice (85 g).

On élue à l'éther de pétrole, au benzène, avec des mélanges de benzène de plus en plus concentrés en chloroforme, puis au chloroforme.

Par le benzène et les mélanges benzène:chloroforme inférieurs à 10%, on élue 317 mg de l'aldéhyde 5 (R = H) qui, recristallisé 4 fois dans le méthanol, donne des cristaux.  $F = 147.5\text{--}148.5^\circ$ ,  $[\alpha]_D + 56^\circ$ ; IR: 3050, 995  $\text{cm}^{-1}$  (cyclopropane); 2700, 1725  $\text{cm}^{-1}$  (–CHO); 1735, 1250  $\text{cm}^{-1}$  (acétate).

Avec les mélanges benzène:chloroforme 20% jusqu'à 100% de chloroforme, on élue 335 mg de la cétone 6, qui, recristallisée trois fois dans le méthanol, donne des aiguilles.  $F = 118\text{--}120^\circ$ ;  $[\alpha]_D + 55^\circ$  [Lit.  $F = 121\text{--}123^\circ$  ( $\text{Cl}_3\text{CH} : \text{MeOH}$ );  $[\alpha]_D + 52^\circ$  ( $\text{Cl}_3\text{CH}$ )]; IR: 3050, 995  $\text{cm}^{-1}$  (cyclopropane); 1740, 1245  $\text{cm}^{-1}$  (acétate); 1715  $\text{cm}^{-1}$  (cétone).

Cette cétone a été employée pour la synthèse du méthylène-24-cycloartanol-28-<sup>14</sup>C.<sup>7</sup> (Analyse:  $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_3$ , Calc: C, 79.28; H, 10.81. Tr: C, 78.8; H, 10.7%).

*Acide acétoxy-3 $\beta$  diméthyl-24,24 dinor-26,27 cyclo-9,19 lanostanoïque-25 5* (R = OH). On dissout 957 mg de l'aldéhyde 5 (R = H) dans 200 ml d'éthanol absolu, contenant 958 mg de nitrate d'argent, et on ajoute avec agitation et à l'obscurité 455 mg de soude dissoute dans 23 ml d'eau.

Après 15 h d'agitation à température ambiante, on verse de l'eau (200 ml) et de l'acide sulfurique 1 N (16 ml) (pH 2–3) et on extrait avec du chloroforme (3  $\times$  200 ml); on lave le chloroforme à l'eau (2  $\times$  200 ml), on sèche ( $\text{SO}_4$  Mg) et on évapore à sec.

On obtient 933 mg d'un résidu incolore qu'on dissout dans le benzène et on verse sur une colonne de silice (50 g).

Avec les mélanges de benzène:acétate d'éthyle (95:5) jusqu'au mélange benzène:acétate d'éthyle (80:20) on élue 829 mg d'acide 5 (R = OH) qui, recristallisé deux fois dans le mélange acétone:méthanol (1:1), donne des plaques  $F = 216\text{--}218^\circ$ ;  $[\alpha]_D + 55^\circ$ ; IR: 3.300 bande large jusqu'à 2.300  $\text{cm}^{-1}$ , 1.705 (carboxyle);

1735, 1245  $\text{cm}^{-1}$  (acétate); 995  $\text{cm}^{-1}$  (cyclopropane). (Analyse:  $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_4$  Calc: C, 76.75; H, 10.47. Tr: C, 77.2; H, 10.5%).

**Ester méthylique 5** ( $\text{R} = \text{OCH}_3$ ). On dissout 750 mg d'acide **5** ( $\text{R} = \text{OH}$ ) dans 40 ml d'éther et on ajoute 8 ml d'une solution étherée de diazométhane (préparée à partir de 750 mg de N-nitroso-méthyl urée et de 15 ml d'éther).

Après 2 h 1/2 on évapore le solvant et on obtient un résidu cristallin qui est dissous dans le benzène et la solution est versée sur une colonne de silice (40 g).

Avec des mélanges benzène:acétate d'éthyle 1% et benzène:acétate d'éthyle 2% on élue 705 mg d'un résidu cristallin qui, après trois recristallisations dans le méthanol, cristallise sous forme de feuillets  $F = 147-150^\circ$ ; à cette température la masse cristalline se transforme en aiguilles  $F = 154-155^\circ$ ;  $[\alpha]_D + 53^\circ$ ; IR: 3040, 995  $\text{cm}^{-1}$  (cyclopropane); 1735  $\text{cm}^{-1}$  (ester); 1250  $\text{cm}^{-1}$  (acétate); 1150  $\text{cm}^{-1}$  (ester méthylique). Analyse:  $\text{C}_{33}\text{H}_{54}\text{O}_4$  Calc: C, 76.99; H, 10.57; Tr: C, 76.7; H, 10.7%.

**Dihydroxy-3 $\beta$ ,25 diméthyl-24,24 cyclo-9,19-lanostane 7** ( $\text{R} = \text{H}$ ). On dissout 1.155 g de l'ester **5** ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ) dans 50 ml d'éther anhydre, et on ajoute goutte à goutte, sous azote et avec agitation, 40 ml d'une solution 0.65 N de méthyl-lithium dans l'éther.

En fin d'addition du méthyl-lithium on laisse 20 mn à la température ambiante et puis on chauffe 1 h à reflux.

On laisse refroidir et on ajoute, peu à peu, 15 ml d'eau et on verse dans 60 ml d'eau. On sépare les phases; la phase aqueuse est extraite une fois avec 60 ml d'éther. Les solutions étherées réunies sont lavées à l'eau ( $3 \times 120$  ml), séchées sur  $\text{SO}_4\text{Mg}$  et évaporées à sec.

Le résidu obtenu est dissous dans le minimum de chloroforme et versé sur une colonne de silice préparée à sec (60 g). On ajoute d'abord 50 ml d'un mélange de 15% d'acétate d'éthyle dans le benzène, puis 390 ml d'un mélange de 20% d'acétate d'éthyle dans le benzène.

On élue en premier la cétone **8** ( $\text{R} = \text{H}$ ) qui, réacétylée et recristallisée deux fois dans un mélange de chloroforme et de méthanol donne **8** ( $\text{R} = \text{Ac}$ ) en aiguilles  $F = 153-157^\circ$ ; IR: 3040, 995  $\text{cm}^{-1}$  (cyclopropane); 1735, 1250  $\text{cm}^{-1}$  (acétate); 1710  $\text{cm}^{-1}$  (cétone), puis le diol attendu. (Analyse:  $\text{C}_{33}\text{H}_{54}\text{O}_3$  Calc: C, 79.46; H, 10.92. Tr: C, 79.5; H, 10.6%).

On obtient 816 mg (80%) de diol **7** ( $\text{R} = \text{H}$ ) qui, recristallisé deux fois dans un mélange d'acétone et méthanol (1:2), dépose des prismes  $F = 206-208^\circ$ ;  $[\alpha]_D + 43^\circ$ ; IR: 3400  $\text{cm}^{-1}$  (hydroxyle); 3060, 995  $\text{cm}^{-1}$  (cyclopropane). Analyse:  $\text{C}_{33}\text{H}_{56}\text{O}_2$  Calc: C, 81.29; H, 11.94. Tr: C, 81.0; H, 11.9%.

**Acétoxy-3 $\beta$  diméthyl-24,24 cyclo-9,19 lanostanol-25 7** ( $\text{R} = \text{Ac}$ ). Obtenu par acétylation pyridinée de **7** ( $\text{R} = \text{H}$ ). Recristallisé deux fois dans l'éthanol, donne des feuillets  $F = 198.5-200^\circ$ ;  $[\alpha]_D + 55^\circ$ ; IR: 3.400  $\text{cm}^{-1}$  (hydroxyle); 3.040, 1.000  $\text{cm}^{-1}$  (cyclopropane); 1.740, 1.250  $\text{cm}^{-1}$  (acétate). (Analyse:  $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{O}_3$  Calc: C, 79.32; H, 11.36. Tr: C, 79.7; H, 11.5%).

**Acétoxy-3 $\beta$  diméthyl-24,24 cyclo-9,19 lanostène-25 9** ( $\text{R} = \text{Ac}$ ). On dissout 825 mg de l'acétate **7** ( $\text{R} = \text{Ac}$ ) dans 30 ml de pyridine; on met la solution dans un bain de glace et on ajoute, goutte à goutte, 0.9 ml de  $\text{POCl}_3$ ; on laisse 10 mn dans le bain de glace et ensuite trois jours à la température ambiante.

La solution rouge obtenue est versée dans 200 ml d'eau et de glace; on extrait à l'éther ( $3 \times 80$  ml), et les solutions étherées réunies sont lavées avec de l'acide sulfurique 1 N ( $2 \times 150$  ml), à l'eau ( $1 \times 150$  ml), avec du  $\text{CO}_3\text{NaH}$  5% ( $2 \times 150$  ml), et à l'eau ( $4 \times 150$  ml) et séchées sur  $\text{SO}_4\text{Mg}$ .

Par évaporation du solvant on obtient 747 mg d'un résidu incolore qui est dissous dans un petit volume d'un mélange de cyclohexane et de benzène (3:1) et versé sur une colonne de  $\text{SiO}_2$  (52 g). On élue au cyclohexane et avec des mélanges de plus en plus concentrés en acétate d'éthyle. Par le mélange cyclohexane:acétate d'éthyle 3% on élue 650 mg de l'acétate **9** ( $\text{R} = \text{Ac}$ ) (82%) qui, recristallisé deux fois dans le mélange d'acétone et de méthanol (5:3), et séché pendant 5 h à  $80^\circ$  sous vide, donne des aiguilles  $F = 177-181^\circ$ ;  $[\alpha]_D + 58^\circ$ ; IR: 3.096, 1.635, 890  $\text{cm}^{-1}$  (méthylène); 1.735, 1.250  $\text{cm}^{-1}$  (acétate); 995  $\text{cm}^{-1}$  (cyclopropane). (Analyse:  $\text{C}_{34}\text{H}_{56}\text{O}_2$  Calc: C, 82.20; H, 11.36. Tr: C, 82.4; H, 11.3%).

**Hydroxy-3 $\beta$  diméthyl-24,24 cyclo-9,19 lanostène-25 9** ( $\text{R} = \text{H}$ ) (cyclonéolitsol). Par chauffage sous reflux de 580 mg d'acétate de cyclonéolitsol **9** ( $\text{R} = \text{Ac}$ ) dans 120 ml de solution de potasse à 3% dans le méthanol, pendant 2 h, et isolement de la façon habituelle, on obtient 542 mg d'un résidu incolore partiellement cristallisé.

Après deux recristallisations dans l'éthanol, le cyclonéolitsol cristallise sous forme d'aiguilles qui sont séchées à  $75^\circ$  sous vide;  $F = 182.5-184.5^\circ$ ;  $[\alpha]_D + 48^\circ$ ; IR: 3.480  $\text{cm}^{-1}$  (hydroxyle); 3.080, 1.635, 890 (méthylène); 3.030, 990 (cyclopropane). Analyse:  $\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{O}$  Calc: C, 84.51; H, 11.97. Tr: C, 84.4; H, 12.1%.

**Méthoxy-3 $\beta$  diméthyl-24,24 cyclo-9,19 lanostène-25 1, 9** ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ) (cyclonéolitsine). On chauffe sous reflux un mélange de 150 mg d'hydrure de sodium, 512 mg de cyclonéolitsol **9** ( $\text{R} = \text{H}$ ), 25 ml de benzène

anhydre et 7-5 ml de diméthylformamide pendant 30 mn; on laisse refroidir, on ajoute 855 mg d'iode de méthyle et on chauffe à nouveau sous reflux pendant 3 h.

On laisse refroidir et on évapore les solvants sous pression réduite. On ajoute 100 ml d'eau au résidu et on extrait à l'éther de pétrole (40-60°) (6 × 100 ml), on lave la solution d'éther de pétrole à l'eau (2 × 100 ml), on sèche sur sulfate de magnésium et on évapore à sec. On obtient 510 mg d'un résidu jaune cristallin qui est dissous dans un mélange de cyclohexane et benzène et la solution est versée sur une colonne de silice (25 g). On élue avec des mélanges de cyclohexane de plus en plus concentrés en benzène. Par les mélanges cyclohexane: benzène 30% jusqu'à 50% on élue 350 mg d'un résidu cristallin incolore qui a le même Rf en chromatographie en couche mince que la cyclonéolitsine naturelle.

Après trois recristallisations dans le mélange éther de pétrole (40-60°): acétone, on obtient des plaques.  $F = 172-174^\circ$ ;  $[\alpha]_D + 63^\circ$  [Lit.  $F = 169-174^\circ$ ;  $[\alpha]_D + 63^\circ$  (1)]; IR: 3.090, 1.635, 905  $\text{cm}^{-1}$  (méthylène); 3.040, 1.000  $\text{cm}^{-1}$  (cyclopropane); 2.820, 1.105  $\text{cm}^{-1}$  (méthoxy). (Analyse:  $\text{C}_{33}\text{H}_{56}\text{O}$  Calc: C, 84.54; H, 12.04. Tr: C, 84.2; H, 12.0%).

L'intensité relative des pics principaux de son spectre de masse et les valeurs de  $\delta$  de son spectre RMN sont comparables à ceux qui ont été décrits.<sup>1</sup> Les spectres IR de la cyclonéolitsine naturelle et synthétique sont identiques. Une coinjection de produit synthétique et de cyclonéolitsine naturelle en chromatographie en phase gazeuse confirme leur identité.

Nous remercions le Dr. W. C. Taylor pour l'envoi d'eaux-mères de cyclonéolitsine d'où nous l'avons isolée pour comparer notre produit. L'un de nous (R.L.) remercie le Consejo Nacional de Investigaciones Cientificas y Técnicas de la República Argentina pour une bourse qui lui a été accordée.

#### BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup> E. Ritchie, R. G. Senior et W. C. Taylor, *Austral. J. Chem.* **22**, 2371 (1969)
- <sup>2</sup> Cf. L. J. Goad, *Terpenoids in Plants* (Ed. J. B. Pridham), Chap. 10. Academic Press, New York (1967)
- <sup>3</sup> Cf. E. Lederer, *Quart. Rev.* **23**, 453 (1969)
- <sup>4</sup> R. Labriola et G. Ourisson, *C.R. Acad. Sci., Paris* **270**, 1885 (1970)
- <sup>5</sup> G. Ponsinet et G. Ourisson, *Phytochemistry* **4**, 799 (1965); G. Ponsinet, G. Ourisson et G. Charles, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 4453 (1967)
- <sup>6</sup> G. Ohta, *Chem. Pharm. Bull. Tokyo* **8**, 9 (1960)
- <sup>7</sup> R. Labriola, Travaux non publiés