

ETUDES RÉCENTES DES ALCALOÏDES DU *LUNARIA BIENNIS* MOENCH, CRUCIFÈRES—II* STRUCTURE DE LA LUNARIDINE**

C. POUPAT,† H.-P. HUSSON,† B. C. DAS,† P. BLADON‡ et P. POTIER†

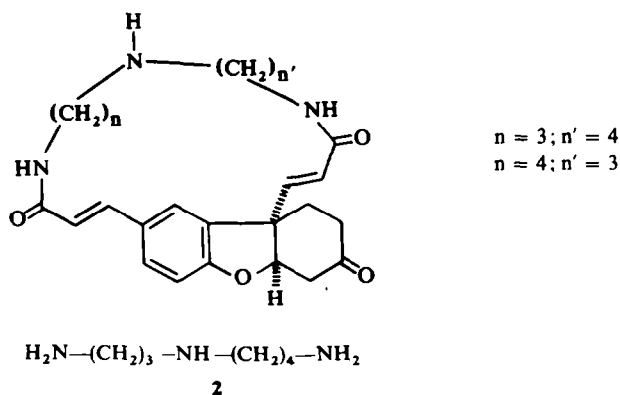
(Received in France 25 October 1971; Received in UK for publication 2 February 1972)

Résumé—La structure de la lunaridine, alcaloïde isolé des graines de la Monnaie du Pape, *Lunaria biennis* Moench, Crucifères, a été déterminée grâce à l'étude de ses propriétés spectrales et chimiques. Elle a été confirmée par l'étude comparée de la fragmentation en spectrométrie de masse de dérivés méthylés, deutériés ou non, de la lunaridine et de la lunarine.

Abstract—The structure of lunaridine (**8**), alkaloid isolated from the seeds of Honesty, *Lunaria biennis* Moench, Cruciferae, has been established on the basis of its spectral and chemical properties and confirmed by a comparative mass spectrometry study of methylated derivatives, deuterated or not, of lunaridine and lunarine 1.

ISOLÉE en 1954 par H. G. Boit,¹ la lunaridine est un isomère de la lunarine 1. répondant, comme celle-ci, à la formule brute $C_{25}H_{31}O_4N_3$. M.-M. Janot et J. Le Men² l'isolent à leur tour en 1956 et en précisent certains caractères spectrographiques.

L'étude en a été reprise pour déterminer la structure. Afin de s'assurer de la présence de spermidine dans cette molécule, la fusion alcaline a été réalisée selon le procédé utilisé pour la lunarine 1³; elle a permis d'isoler la spermidine 2, identifiée par comparaison avec un échantillon authentique: spectre IR, chromatographie en phase gazeuse; spectres IR et de RMN des dérivés triacétylés.



* Mémoire précédent, Tetrahedron, 1972, p.

* Ce travail fait partie de la thèse de Doctorat ès-Sciences Physiques soutenue le 17 Mai 1971 (Orsay) par C. Poupat (N° d'enregistrement CNRS AO 5718).

† Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS, 91, Gif s/Yvette

‡ University of Strathclyde, Glasgow, Ecosse

La mesure des pouvoirs rotatoires a permis d'éliminer la possibilité d'une isomérisie optique.

L'examen des spectres IR, UV et de RMN fait apparaître de grandes analogies entre les deux alcaloïdes; l'étude du spectre de RMN a permis notamment d'éliminer la possibilité d'une isomérisie de double liaison: les constantes de couplage des doublets attribués à des protons éthyléniques sont, comme dans le cas de la lunarine, caractéristiques de composés de type *trans* ($J = 15$ et 15.5 Hz).

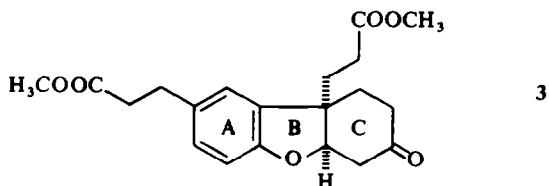
Une photoisomérisation, comparable à celle subie par la lunarine, fournit l'isolunaridine, dont le spectre de RMN présente, en particulier, un déplacement et un dédoublement du proton benzénique (H en 9) et l'apparition de 2 doublets (attribués à 2 protons éthyléniques) ayant une constante de couplage nettement inférieure aux précédentes: $J = 12.5$ Hz (caractéristique d'un isomère *cis*).

D'autre part, l'hydrogénation catalytique de la lunaridine conduit à 2 composés majoritaires résultant, comme dans le cas de la lunarine, de la fixation respectivement de 2 et 3 molécules d'hydrogène. La tétrahydrolunaridine, bien que très proche, est différente de la tétrahydrolunarine, ce qui exclut définitivement une isomérisie de double liaison.

L'hexahydrolunaridine, comme l'hexahydrolunarine, présente un caractère phénolique qui permet d'expliquer le déplacement bathochrome observé, en milieu alcalin, sur le spectre UV; la disparition à 5-10 ppm du signal attribué au proton en 2 sur le spectre de RMN est également en faveur d'une forme "ouverte".

L'aspect et la position du signal attribué au proton en 2 sur le spectre de RMN de la lunaridine rendent peu probable une isomérisie liée à une différence de jonction des cycles B et C.

La mise au point d'une technique de dégradation qui, contrairement à la fusion alcaline, conserve intacte la partie non azotée de la molécule, a permis d'isoler le même composé **3** à partir de la lunarine ou de la lunaridine:



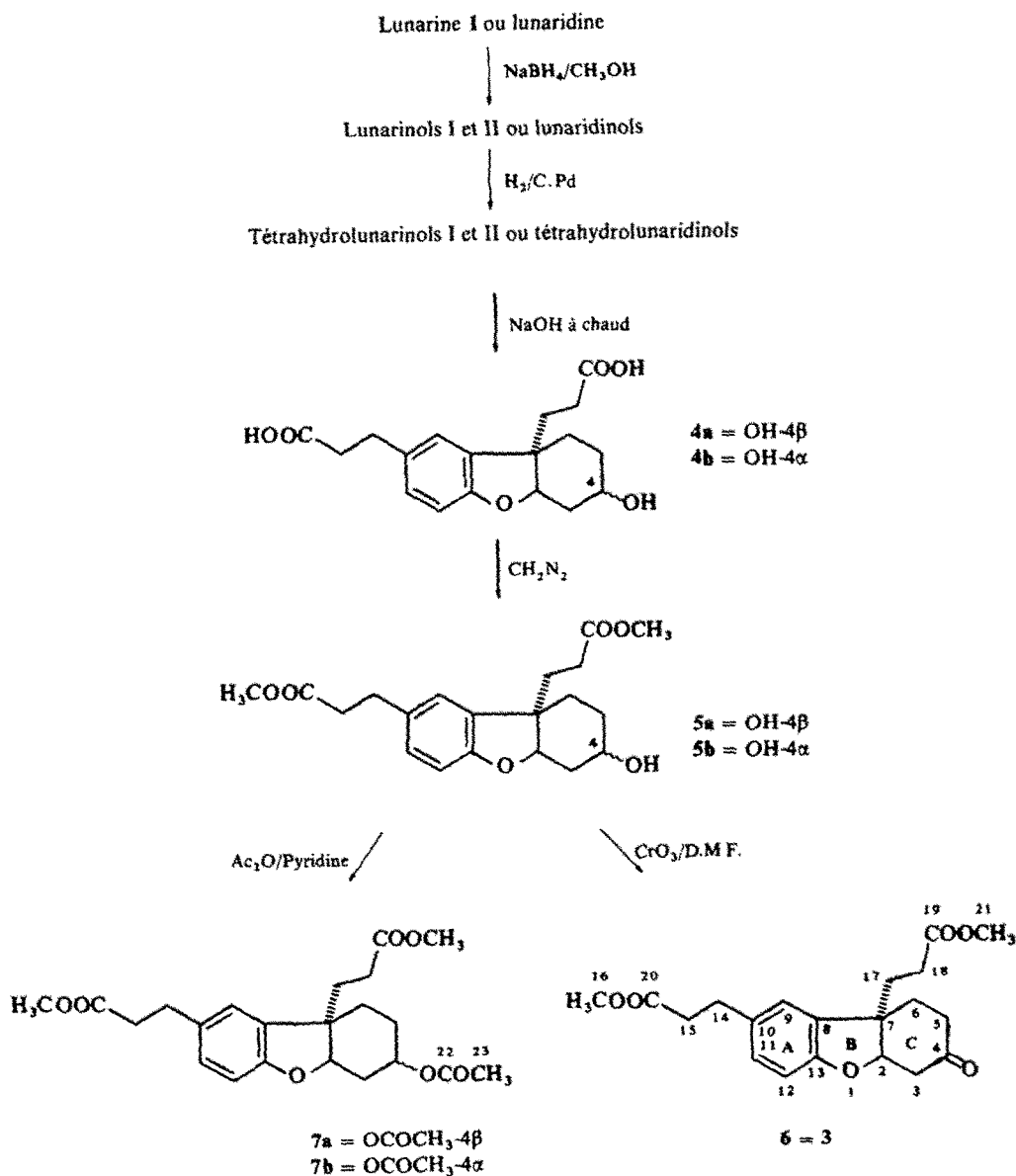
ce qui confirme pour la lunaridine la jonction *cis* des ses cycles B et C. Les différentes étapes de cette dégradation sont les suivantes (Tableau I).

- réduction de la fonction cétone de la lunarine **1** ou de la lunaridine par le NaBH_4 ;
- hydrogénation catalytique des deux doubles liaisons en $\text{C}_{14}-\text{C}_{15}$ et $\text{C}_{28}-\text{C}_{29}$ conduisant aux tétrahydrolunarinsols (ou tétrahydrolunaridinols);
- hydrolyse alcaline du mélange de ces alcools saturés, à l'aide d'une solution hydroalcoolique de soude, environ 2N, sous pression, à $160-180^\circ$, pendant 16 à 18 hr.

La complexité des produits obtenus lorsque la réaction est effectuée sur les lunarinsols (ou lunaridinols) a fait préférer l'emploi des produits saturés.

Du milieu réactionnel alcalin, on extrait, en milieu acide, un mélange des diacides de la forme **4a** et **4b**.

TABLEAU I



Ces diacides sont méthylés par le diazométhane et les esters méthyliques sont finalement soumis à une oxydation chromique.

Cette suite de réactions, réalisée sur le tétrahydrolunarinol I, seul, puis sur le tétrahydrolunarinol II, seul, a permis d'obtenir séparément les composés 5a et 5b dont les dérivés O-acétylés, 7a et 7b, ont servi à déterminer la stéréochimie des lunarinols.⁴

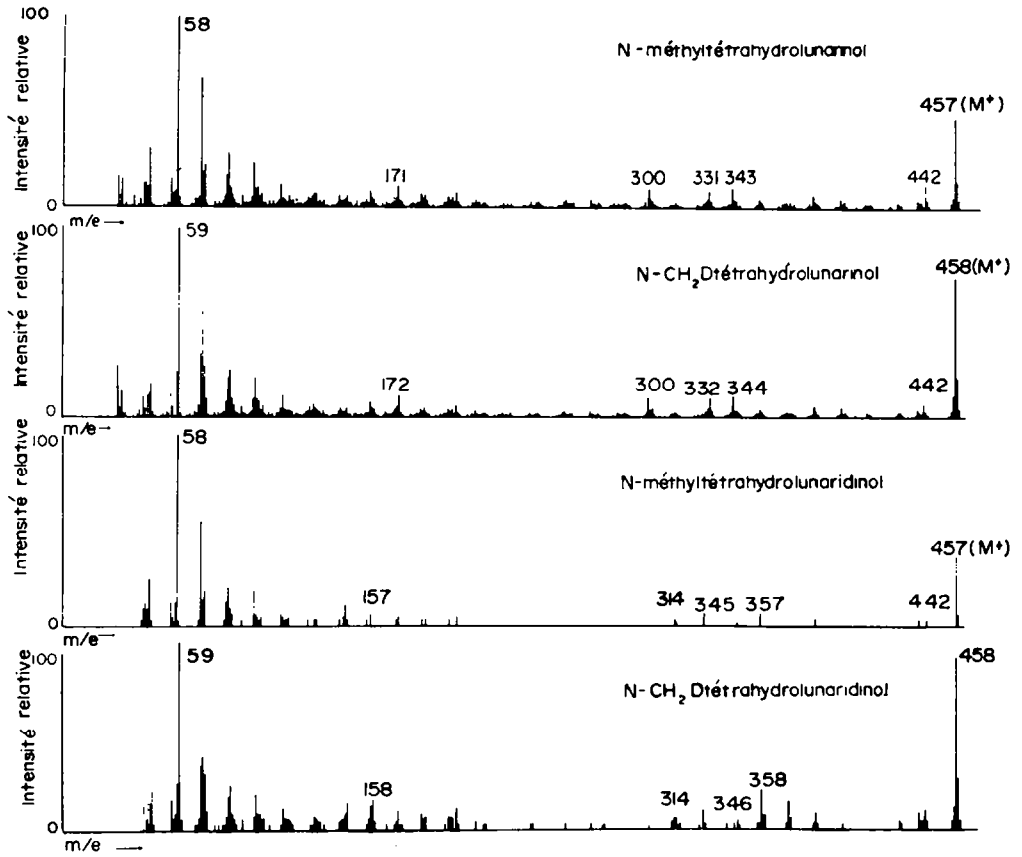
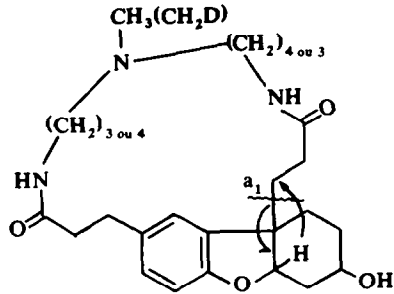


PLANCHE I

TABLEAU II

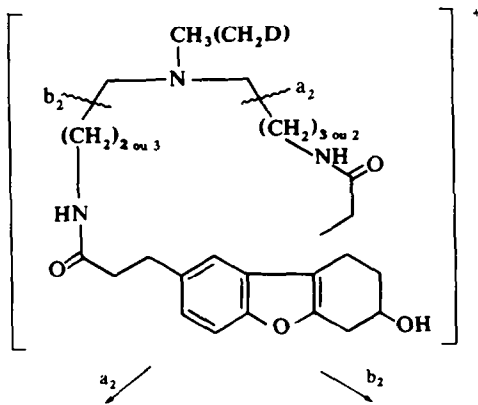
	Fragmentation a			Fragmentation b		
	masse calculée	masse expérimentale	Intensité relative	masse calculée	masse expérimentale	Intensité relative
N-méthyltétrahydrolunarinol	343-2021 $C_{20}H_{27}O_3N_2$	343-1996	10	171-1496 $C_9H_{19}ON_2$	171-1467	11
					\downarrow b' m/e 58	(100)
N-CH ₂ -D-tétrahydrolunarinol	344-2084 $C_{20}H_{26}DO_3N_2$	344-2052	11	172-1558 $C_9H_{18}DON_2$		12
					\downarrow b' m/e 59	(100)
N-méthyltétrahydrolunaridinol	357-2178 $C_{21}H_{29}O_3N_2$	357-2155	6	157-1340 $C_8H_{17}ON_2$	157-1336	6
					\downarrow b' m/e 58	(100)
N-CH ₂ D-tétrahydrolunaridinol	358-2240 $C_{21}H_{28}DO_3N_2$	358-2281	21	158-1403 $C_8H_{16}DON_2$	158-140	9
					\downarrow b' m/e 59	(100)

PLANCHE 2



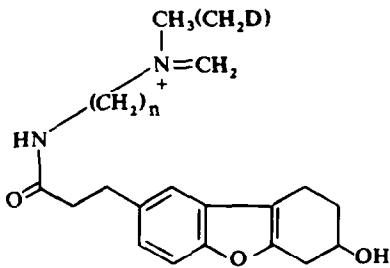
a_1

$b_1 = a_1$

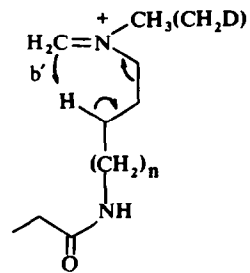


a_2

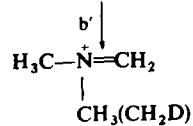
b_2



$m/e = 343$ ou 344 : lunarine $n = 3$
 $m/e = 357$ ou 358 : lunaridine $n = 4$

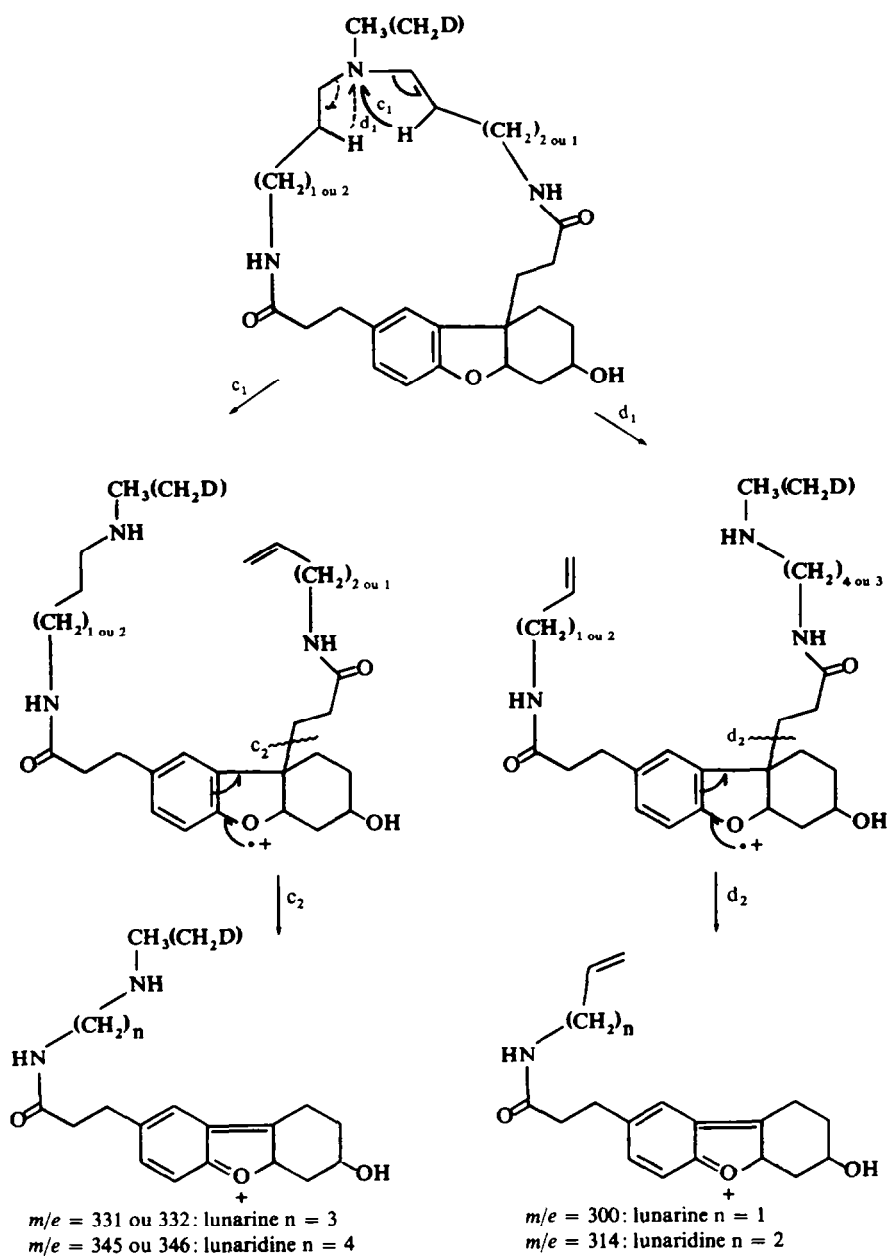


$m/e = 171$ et 172 : lunarine $n = 1$
 $m/e = 157$ et 158 : lunaridine $n = 0$



$m/e = 58$ ou 59

PLANCHE 3



Après oxydation chromique des alcools épimères **5a** et **5b**, la lunarine et la lunaridine fournissent le même produit de dégradation, **6** ($[\alpha]_D$, spectres IR, de RMN, masse identiques).

Ce résultat permet d'exclure pour la lunaridine une isomérisation impliquant les cycles A, B et C.

TABLEAU III

	Fragmentation c			Fragmentation d		
	masse calculée	masse expérimentale	Intensité relative	masse calculée	masse expérimentale	Intensité relative
N-méthyltétrahydrolunarinol	331-2020	331-2059	8	300-1598		9
		$C_{19}H_{27}O_3N_2$		$C_{18}H_{22}O_3N$		
N-CH ₂ D-tétrahydrolunarinol I	332-2084	332-2068	10	300-1598	300-1638	10
		$C_{19}H_{26}DO_3N_2$		$C_{18}H_{22}NO_3$		
N-méthyltétrahydrolunaridinol	345-2178	345-2167	2	314-1756	314-1754	2
		$C_{20}H_{29}O_3N_2$		$C_{19}H_{24}O_3N$		
N-CH ₂ D-tétrahydrolunaridinol	346-2240	346-2213	4-5	314-1756	314-1747	6
		$C_{20}H_{28}DO_3N_2$		$C_{19}H_{24}O_3N$		

Les intensités relatives sont exprimées par rapport aux pics de base tels qu'ils apparaissent sur les spectres en basse résolution (planche 1).

Une seule source d'isomérisation restait donc possible: l'inversion de l'engagement de la chaîne spermidine dans les liaisons amides.

La structure de la lunaridine serait donc **8**.

L'examen des spectres de masse en haute résolution des dérivés méthylés des tétrahydrolunarinol et tétrahydrolunaridinol et de leurs analogues deutériés⁴ a permis de confirmer cette structure.

Fragmentation de dérivés de la lunaridine et de la lunarine en spectrométrie de masse

Les résultats de la mesure exacte des pics principaux sont réunis dans les Tableaux II et III.

Les fragmentations a, b, c et d sont schématisées sur les planches 2 et 3.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion ont été pris en tube capillaire ou sur bloc Kofler et sont corrigés. Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés au moyen, soit du Quick polarimètre Jouan-Roussel, soit du polarimètre Perkin-Elmer, type 141 MC, pour la raie D du sodium. Les spectres IR ont été enregistrés sur appareil Infracord Perkin-Elmer ou sur spectromètre Perkin-Elmer type 257; les spectres UV sur appareil Bausch et Lomb type "Spectronic 505" ou sur appareil Unicam SP 700; les courbes de DC sur le dichrographe I Roussel-Jouan. Les spectres de masse en basse résolution ont été exécutés sur spectrographe AEI, MS 9, les spectres de masse en haute résolution sur un appareil de même type couplé avec un ordinateur Elliotts (type 905 avec unité d'acquisition de données et unité de transfert autonome). Les spectres de RMN, sauf mention spéciale, ont été réalisés en solution dans le $CDCl_3$ sur appareil Varian A 60 A avec le TMS comme indicateur interne ($\delta = 0$).

Sauf indication particulière, les chromatographies sur colonne ont été exécutées sur alumine Merck Activité II-III, les chromatographies sur couche mince (CCM) sur Kieselgel G selon Stahl et les chromatographies sur plaques préparatives sur Kieselgel HF 254 + 366. Les chromatographies en phase gazeuse ont été réalisées sur appareil Perkin-Elmer F 11.

Lunaridine. Son extraction sera exposée avec celle des alcaloïdes LBX, LBY, LBZ.⁴

Elle est isolée des alcaloïdes totaux par chromatographie sur colonne d'alumine; elle est éluée par CH_2Cl_2 contenant 1 à 5% de MeOH et cristallisée dans EtOH.

C'est le plus polaire des alcaloïdes connus de la lunarine; elle représente 23% des alcaloïdes totaux. $F > 265^\circ\text{C}$ (Kofler) avec décomposition; $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{N}_3$; $M^+ = 437$; $[\alpha]_D = +267^\circ$ (EtOH à 95; $c = 0.08$). IR (nujol): ν_{max} 3270, 1730, 1675 et 1540-1580, 1630 et 980 cm^{-1} . UV (EtOH à 95; $c = 8.19 \times 10^{-3}$ g/l): λ_{max} m μ (log ϵ): milieu neutre; 225 (4.33); épaulement à 290 (4.22); 297 (4.26), 317 (4.16); milieu acide: 225 (4.33); épaulement à 290 (4.2); 299 (4.25); 318 (4.15); milieu alcalin: épaulement à 242 (4.31); 316 (3.93); 369 (4.33). DC (EtOH; $c = 0.140$ g/l): λ_{max} m μ ($\Delta\epsilon$); 220 (-12.17); 246 (+4.05); 286 (+8.43). RMN (DMSO): δ : 5.10 (m, 1H, H-2); 7.39 (s, 1H, H-9); 6.14 (d, 1H, $J = 15$ Hz, H-15); 7.36 (d, 1H, $J = 15$ Hz, H-14); 6.48 (d, $J = 15.5$ Hz, 1H, H-28); 6.91 (d, $J = 15.5$ Hz, 1H, H-29); 6.80 (d, $J = 8$ Hz, 1H, H-12); 7.30 (d, $J = 8$ Hz, 1H, H-11); 8.2 (m, 1H, H-17); 7.96 (m, 1H, H-26).

Fusion alcaline de la lunaridine. Elle est réalisée dans un ballon en acier inoxydable. Un tube à dégagement est fixé au ballon au moyen d'un joint d'amiante; il est pourvu d'un renflement basal permettant la condensation des vapeurs, lui-même relié à un flacon-piège contenant une solution aqueuse de HCl 2N afin de capter les vapeurs alcalines non condensées. Un mélange de 2 g de pastilles de potasse et de 2 g de pastilles de soude, placé dans le ballon, est chauffé quelques minutes directement à la flamme de façon à chasser l'eau. Après refroidissement, on ajoute 1 g de lunaridine et 2 nouveaux g de potasse. Le ballon, raccordé au reste du montage, est chauffé progressivement au bain métallique. Après un premier dégagement de vapeurs non condensables à température ambiante, les vapeurs condensables apparaissent sous forme d'un liquide assez visqueux, légèrement coloré en jaune. Le chauffage est arrêté lorsque le dégagement gazeux cesse (vers 360°). Les vapeurs condensées dans le renflement basal du tube à dégagement sont recueillies et conservées sous azote jusqu'à leur identification.

Par chromatographie en phase gazeuse: celle-ci est réalisée dans les conditions suivantes: colonne: 6 pieds de 28% Pennwalt 223 et 4% KOH en poids (80/100 mesh)—support gaz. chrom. R.; température: 200° ; temps de rétention: 17 min pour la spermidine-témoin (0.5 μl injecté—sensibilité 10×10^2), pour le produit de dégradation de la lunaridine (0.5 μl injecté—sensibilité 10×10^2), pour le mélange spermidine-témoin + produit de dégradation de la lunaridine (0.5 μl de chaque composé—sensibilité 50×10^2).

Par spectrographie IR et de-RMN des dérivés triacétylés: La spermidine-témoin, comme le produit de dégradation de la lunaridine, est traitée directement par Ac_2O sans solvant. IR (CHCl_3): ν_{max} 3315, 1620-1670, 1520 cm^{-1} . RMN: δ : 6.58 à 7.35 (m, 2H, protons amidiques); 3.3 (m, 8H, N- CH_2 -C); 2.1 (s, 3H, N- COCH_3); 1.98 (s, 6H, NH- COCH_3); 1.63 (m, 6H, C- CH_2 -C).

Isolunaridine. Produit amorphe: $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{N}_3$; $M^+ = 437$; $[\alpha]_D = +174^\circ$ (EtOH à 96; $c = 0.536$). IR (nujol): ν_{max} 3270, 1730, 1675, 1550-1560, 1630 et 980 cm^{-1} . UV (EtOH; $c = 0.0139$ g/l): λ_{max} m μ (log ϵ): milieu neutre 224 (4.32); 299 (4.07); épaulement à 312 (4.04); milieu acide: 224 (4.32); 299 (4.08); épaulement à 316 (4.04); milieu alcalin: 296 (4.08); 316 (4.07); 351 (3.80). DC (EtOH; $c = 0.139$ g/l): λ_{max} m μ ($\Delta\epsilon$) 219 (-12.25); 238 (+2.51); 283 (+5.65). RMN: δ : 7.73 (d, $J = 2$ Hz, 1H, H-9); 7.15 (d, dédoublé, $J_{\text{H}_9-\text{H}_{11}} = 2$ Hz, $J_{\text{H}_{11}-\text{H}_{12}} = 8$ Hz, 1H, H-11); 6.75 (d, $J = 8$ Hz, 1H, H-12); 7.02 (d, $J = 15.5$ Hz, 1H, H-29); 6.10 (d, $J = 15.5$ Hz, 1H, H-28); 6.74 (d, $J = 12.5$ Hz, 1H, H-14); 5.85 (d, $J = 12.5$ Hz, 1H, H-15); 5.02 (m, 1H, H-2).

Hydrogénation catalytique de la lunaridine. 200 mg de lunaridine sont mis en solution dans EtOH à chaud. Après refroidissement, 40 mg de Pd/C à 10% sont ajoutés à cette solution. L'hydrogénation est conduite à température et pression ordinaires pendant 24 hr. Le milieu réactionnel est filtré sur Hyflosupercel; l'évaporation du solvant laisse un résidu de 171 mg. Les deux produits majoritaires qui composent ce résidu sont séparés par chromatographie sur plaque de gel de silice (solvant de migration: $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 80/20 saturé d'ammoniac; nombre de migrations: 2; éluant: $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 50/50 saturé d'ammoniaque). On obtient 100 mg de tétrahydrolunaridine (produit le moins polaire), 22 mg d'hexahydrolunaridine. Cette dernière peut également être obtenue, seule, en milieu éthanolate, comme l'hexahydrolunarine.⁴

Tétrahydrolunaridine. $\text{C}_{23}\text{H}_{35}\text{O}_4\text{N}_3$; $M^+ = 441$; $[\alpha]_D = +190^\circ$ (EtOH à 96; $c = 0.131$). IR (CHCl_3): ν_{max} 3290, 1720, 1650 et 1540 cm^{-1} . UV (EtOH à 95; $c = 13.1 \times 10^{-2}$ g/l): λ_{max} m μ (log ϵ): milieu neutre: 229 (3.80); 287 (3.52); épaulement à 292 (3.49); milieu acide: 229 (3.80); 287 (3.51); épaulement à 291 (3.48);

milieu alcalin: 287 (3-55); épaulement à 292 (3-51). DC (EtOH; $c = 0.145$ g/l): λ_{\max} m μ ($\Delta\epsilon$): 232 (+4-56): 283 (+3-04). RMN: δ : 4-89 (m, 1H, H-2); 6-63 (d, $J = 9$ Hz, 1H, H-12); 7-01 (d, $J = 9$ Hz, 1H, H-11); 6-95 (s, 1H, H-9); 5-82 (m, 1H, H-26); 7-81 (m, 1H, H-17).

Hexahydrolunaridine. $C_{25}H_{37}O_4N_3$; $[\alpha]_D = 0$ (EtOH à 95; $c = 0.082$). IR (CHCl₃): ν_{\max} 3275, 1705, 1635 et 1540 cm^{-1} . UV (EtOH; $c = 5.9 \times 10^{-2}$ g/l): λ_{\max} m μ (log ϵ): milieu neutre: 230 (3-83): 288 (3-46); milieu acide: 230 (3-83): 288 (3-46); milieu alcalin: 252 (3-86); 297 (3-65); épaulement à 304 (3-64). RMN: δ : 6-92 (s, 1H, H-9); 7 (d, $J = 9$ Hz, 1H, H-11); 6-8 (d, $J = 9$ Hz, 1H, H-12).

Dégradation de la lunarine ou de la lunaridine. La réduction par le NaBH₄ puis l'hydrogénation catalytique de 1 g de *lunarine* (1) selon les techniques précédemment décrites,⁴ fournissent 1 g des tétrahydrolunarinol I et II. Le traitement de la lunaridine se fait dans les mêmes conditions. Le mélange d'alcools hydrogénés est solubilisé dans 60 ml EtOH; à cette solution, on ajoute 15 ml d'une solution aqueuse de soude, environ 10N. Le milieu réactionnel, placé dans une bombe, est porté à 160–180° pendant 16 à 18 hr. Après refroidissement et dilution par 300 ml d'eau salée, on extrait par le CHCl₃, ce qui permet d'éliminer les substances aminées éventuellement formées à partir de la spermidine. Après acidification par 30 ml de HCl au $\frac{1}{2}$, on procède à une nouvelle extraction par le CHCl₃. L'évaporation du solvant laisse un résidu (laque jaune pâle) de 490 mg (4a et 4b) qui est remis en solution dans le MeOH. A cette solution, maintenue à la température du bain de glace, on ajoute un excès d'une solution étherée de CH₂N₂. Après 15 min, on laisse le milieu réactionnel revenir à la température ambiante. Après une hr, l'excès de CH₂N₂ est détruit par AcOH. Le mélange réactionnel est dilué par de l'eau salée, alcalinisé par Na₂CO₃ avant d'être extrait par de l'éther. Après évaporation du solvant, il reste 505 mg (5a et 5b). 186 mg du mélange d'alcools précédent sont solubilisés dans 5 ml de DMF: on leur ajoute 186 mg de CrO₃ mis en solution dans 5 ml de DMF et III gouttes de H₂SO₄ conc. Après 24 hr, on jette le milieu réactionnel dans de l'eau alcalinisée par 2-3% d'ammoniaque, puis on extrait par l'éther. Après lavages par de l'eau alcaline, puis de l'eau distillée, la phase organique est séchée et évaporée à sec: on obtient 138 mg de 6 purifiés par chromatographie sur plaque de gel de silice (solvant de migration: éther; éluant: CHCl₃). Finalement, 128 mg de produit pur sont séparés; $[\alpha]_D = +154^\circ$ (CHCl₃; $c = 0.875$); C₂₀H₂₄O₆; M⁺ = 360. (Calc. C, 66.6; H, 6.7. Tr. C, 66.2; H, 6.7%). IR (CHCl₃): ν_{\max} 1735–1750, 1715–1730 cm^{-1} , les bandes esters et cétone étant plus ou moins confondues. RMN: δ : 3-66 (s, 3H, CH₃ en 20 ou 21); 3-67 (s, 3H, CH₃ en 20 ou 21); 4-85 (t, 1H, H-2); 6-95 (s, 1H, H-9); 6-69 (d dédoublé, $J_{H_9-H_{12}} = 1$ Hz, $J_{H_{11}-H_{12}} = 7.5$ Hz, 1H, H-12); 7-04 (d dédoublé, $J_{H_{11}-H_{11}} = 7.5$ Hz, $J_{H_9-H_{11}} = 2$ Hz, 1H, H-11).

Traités dans des conditions anogues, 500 mg de *lunaridine* ont fourni 200 mg du mélange de diacides (4a et 4b), 205 mg du mélange des esters 5a et 5b et 170 mg du composé 6 (152 mg après purification sur plaques de gel de silice). A partir de 300 mg de *lunarinol* I, on obtient successivement 133 mg du composé 4a et 141 mg du composé 5a. Celui-ci est purifié par chromatographie sur plaque de gel de silice (solvant de migration: éther; mélange éluant: CHCl₃/MeOH 95/5); les 119 mg séparés sont acétylés par Ac₂O dans la pyridine. On obtient ainsi 116 mg du composé 7a. C₂₂H₂₈O₇; M⁺ = 404; $[\alpha]_D = +87^\circ$ (CHCl₃; $c = 0.32$). IR (CHCl₃): large bande ester entre 1715 et 1750 cm^{-1} . RMN: δ : 1-96 (s, 3H, H-23); 3-61 (s, 3H, H en 20 ou 21); 3-67 (s, 3H, H en 20 ou 21); 4-53 (q, $J_1 = 6$ Hz, $J_2 = 8$ Hz, 1H, H-2); 4-78 (m, 1H, H-4); 6-74 (d dédoublé, $J_{H_9-H_{12}} = 1$ Hz, $J_{H_{11}-H_{12}} = 8$ Hz, 1H, H-12); 7-04 (d dédoublé, $J_{H_9-H_{11}} = 2$ Hz, $J_{H_{11}-H_{12}} = 8$ Hz, 1H, H-11); 6-90 (m, 1H, H-9).

A partir de 140 mg du *lunarinol* II, on obtient 63 mg du diacide (4b) puis 65 mg du diester 5b. Celui-ci, purifié comme le composé 5a est acétylé de la même façon. Le dérivé O-acétylé 7b qui en résulte présente les caractères suivants: C₂₂H₂₈O₇; M⁺ = 404; $[\alpha]_D = +66^\circ$ (CHCl₃; $c = 0.64$). IR (en solution CHCl₃): large bande ester entre 1715 et 1750 cm^{-1} . RMN: δ : 2-05 (s, 3H, H-23); 3-64 (s, 3H, H-20 ou 21); 3-66 (s, 3H, H en 20 ou 21); 4-56 (t, $J = 5.5$ Hz, 1H, H-2); 5-02 (m, 1H, H-4); 6-70 (d dédoublé, $J_{H_9-H_{12}} = 1$ Hz, $J_{H_{11}-H_{12}} = 8$ Hz, 1H, H-12); 7-01 (d dédoublé, $J_{H_9-H_{11}} = 2$ Hz, $J_{H_{11}-H_{12}} = 8$ Hz, 1H, H-11); 6-90 (m, 1H, H-9).

Remerciements—Nous remercions Monsieur le Professeur M.-M. Janot pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- H. G. Boit, *Chem. Ber.* **87**, 1082 (1954)
- M.-M. Janot et J. Le Men, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1840 (1956)
- P. Potier, *Thèse de Doctorat ès-Sciences, Paris* (1960)
- C. Poupat, H.-P. Husson, B. Rodriguez, A. Husson, P. Potier et M.-M. Janot, *Tetrahedron* **28**, 3087 (1972)