

LACTONES SESQUITERPENIQUES DU *VERNONIA PECTORALIS* BAKER (COMPOSEES). STEREOCHIMIE DU PECTOROLIDE, ET STRUCTURE DES VERNOPECTOLIDES-A ET B

BERNARD MOMPON et RAOUL TOUBIANA*
 Institut de Chimie des Substances Naturelles du C.N.R.S., 91190 Gif sur Yvette, France

(Received in France 14 April 1976; Received in the UK for publication 25 May 1976)

Abstract—The structures of three new germacranolides, pectorolide 1, vernopectolides-A 2 and -B 3, isolated from *Vernonia pectoralis* Baker (from Madagascar), have been established by a series of chemical transformations and spectral studies.

Dans des publications précédentes nous avons rapporté l'isolement, à partir du *Vernonia pectoralis* Baker (variété *delphinensis* H. Humbert) (originaire de Madagascar), d'un nouveau germacranolide, le pectorolide 1,¹ et d'un nouvel eudesmanolide, le vernodesmine 4² conjointement à deux germacranolides, le vernolide 5, et l'hydroxyver-nolide 6 déjà isolés du *Vernonia colorata* Drake.^{3,4} Dans le présent travail, nous décrivons la stéréochimie du pectorolide 1 et l'isolement de deux germacranolides nouveaux les vernopectolides-A 2 et -B 3.

RESULTATS ET DISCUSSION

Pectorolide

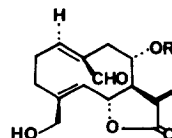
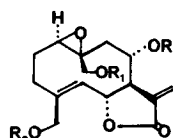
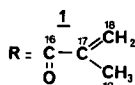
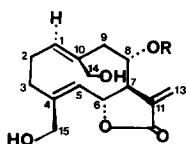
La structure plane du pectorolide 1, C₁₉H₂₁O₆, amorphe, [α]_D = +243° (c = 1.05, CHCl₃) a été décrite.¹ Il restait à préciser la position relative de la lactone et de l'ester et la configuration de cette substance. Pour cela, une série de dégradations chimiques et corrélations avec le vernolide 5³ ont été nécessaires.

L'hydrogénation du pectorolide 1 (Schéma 1) livre les dérivés d'hydrogénolyse 7 et 8 prouvant la nature allylique des deux alcools primaires. L'obtention des perhydropectorolides 7 identiques aux perhydrover-nolides³ (identité des temps de rétention par chromatog-raphie en phase gazeuse des quatres isomères obtenus et

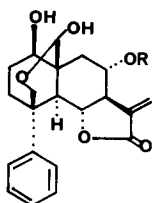
comparaison directe de l'isomère prépondérant qui a été isolé et cristallisé dans les deux cas) permet de situer respectivement la lactone sur les carbones 6 et 7 et l'ester sur le carbone 8 et renseigne sur les configurations des protons H-6, H-7 et H-8.

Les valeurs fortes observées pour les constantes de couplage J_{7,8} = J_{7,6} = 9 Hz entérinent la disposition "trans" des hydrogènes H-6, H-7 et H-8 et la constante de couplage J_{5,6} = 9 Hz suggère une disposition "trans" des protons H-6 et H-5.⁵ D'autre part, la courbe de dichroïsme circulaire du pectorolide présente un effet Cotton négatif à 262 nm ($\Delta\epsilon = -1.11$) en accord avec une fusion trans de la γ -lactone.⁶

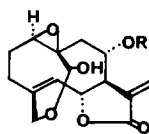
Il ne restait à déterminer que la configuration des deux doubles liaisons et la conformation du macrocycle. Pour cela une seconde corrélation avec le vernolide a été réalisée (Schéma 2). Les réactions classiques d'époxydation et de réduction par le borohydrure de sodium que nous avons utilisées, appellent quelques remarques. L'action du borohydrure de sodium sur le vernolide 5 conduit au-delà de la réduction attendue du méthylène de la γ -lactone à un cycle hémiacétalique ouvert et réduit⁷ et les spectres de RMN du dihydropectorolide 10 et du diol 11 présentent les signaux des deux épimères CH₃-13 α et CH₃-13 β (d à 1.40, J = 6.5 et d à



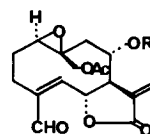
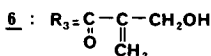
3



4



5 : R₃ = R



13

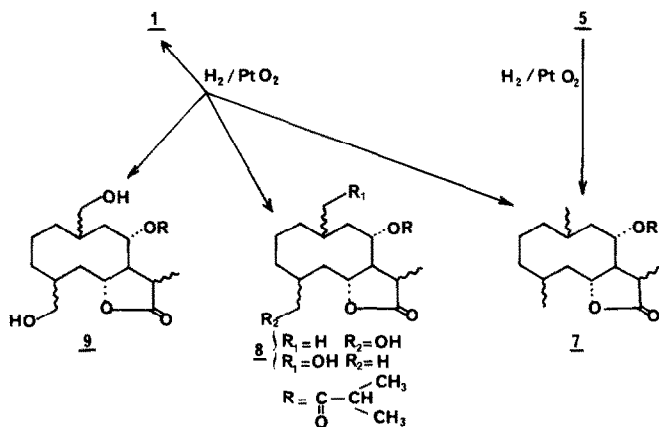


Schéma 1.

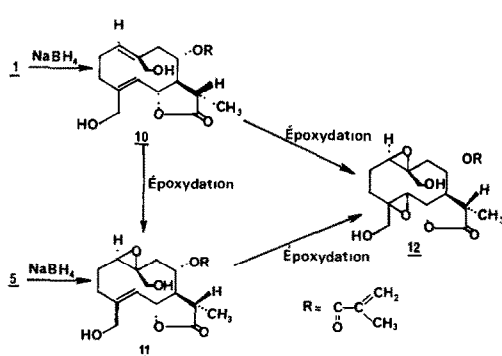


Schéma 2.

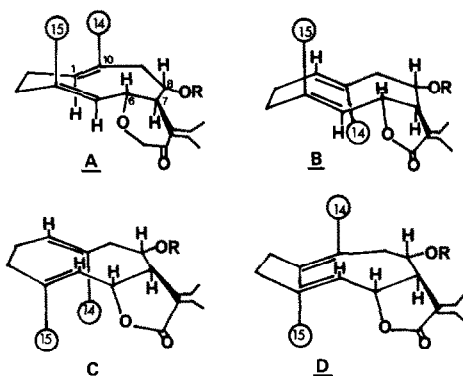


Schéma 3.

1.20, $J=7.5$ pour le dihydropectorolide **10**; d à 1.38, $J=6.5$, et d à 1.24, $J=7.5$ pour le diol **11**). Après chromatographie l'isomère prépondérant ne montre plus que le doublet à 1.40 pour le dihydropectorolide **10** et 1.38 pour le dérivé du vernolide. Le doublet de l'épimère $\text{CH}_3\text{-13}\alpha$ étant à champs plus faible que le doublet de l'épimère $\text{CH}_3\text{-13}\beta$ ⁸ et la constante de couplage $J_{\text{H-13,H-11}}$ étant légèrement plus faible pour l'épimère α que pour l'épimère β ,⁹ nous pouvons conclure que c'est l'épimère $\text{CH}_3\text{-13}\alpha$ qui a été isolé.

L'action de l'acide paranitroperbenzoïque sur le diol **11** fournit le dérivé **12**: $F=189\text{-}190^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -35$ ($c=1$, dioxanne) et cette même réaction effectuée sur le dihydropectorolide **10** conduit respectivement au monoépoxydihydropectorolide **11** (Rdt = 11%) et au diépoxydihydropectorolide **12** (Rdt = 41%). L'isolement sur colonne suivi de cristallisation livre un seul stéréoisomère. Cette stéréosélectivité de l'époxydation s'expliquant par la conformation des $\text{trans } \Delta^{1(10)}, \Delta^{4(5)}$ cyclodécadiènes: les doubles liaisons sont disposées perpendiculairement au plan du cycle à 10 chaînons et seule une des faces tournées vers l'extérieur est accessible au peroxyde.¹⁰ L'époxydation préférentielle de la double liaison $\Delta^{1(10)}$ est connue.¹¹

L'identité du diépoxydihydropectorolide avec le produit **12** dérivé du vernolide **5** et du monoépoxydihydropectorolide avec le diol dérivé du vernolide **11** confirmerait la stéréochimie des carbones 6, 7 et 8 et prouvent la configuration trans des doubles liaisons du pectorolide.

Les conformations adoptées par les $\text{trans, trans } \Delta^{1(10)}, \Delta^{4(5)}$ cyclodécadiènes se limitent à 4 conformères de base **A, B, C** et **D** (Schéma 3) qui diffèrent par la disposition des

carbones 14 et 15 et s'interconvertissent par une rotation de 180° des doubles liaisons.¹² Les conformères **C** et **D** peuvent être éliminés dans le cas du pectorolide compte tenu de la valeur $J_{5,6} = 9$ Hz et la conformation **B** n'est pas compatible avec le caractère β du carbone 14 du pectorolide déterminé par l'identité du monoépoxydihydropectorolide avec le diol **10** dérivé du vernolide. La conformation du pectorolide se ramène donc à la conformation **A** la plus répandue pour ces macrocycles¹³ en accord avec la présence d'une bande en dichroïsme circulaire (transition $\pi \rightarrow \pi^*$ à 220 nm avec $\Delta\epsilon_{220} = +84.0$ pour le pectorolide **1** et $\Delta\epsilon_{220} = +22.7$ pour le dihydropectorolide **10**) caractéristique de la conjugaison transannulaire des deux doubles liaisons du macrocycle.¹⁴

Vernopectolide-A

Le vernopectolide-A **2**, $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_8$, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +78^\circ$ ($c=0.8$, chloroforme) est un produit amorphe. La formule brute découle des données conjuguées de l'analyse centésimale et du spectre de masse. Un protocole d'investigation de structure similaire à celui développé pour le pectorolide **1** a été mis en oeuvre: l'analyse des données spectrales fait ressortir immédiatement les grandes analogies de structure entre ce produit, le vernolide **5** et le pectorolide **1** (cf Partie Expérimentale).

Le spectre de RMN (240 MHz; $\text{CDCl}_3 + \text{D}_2\text{O}$) montre en particulier les signaux dûs aux protons de l'ester, de la γ -lactone exométhylénique, de H-5 et ceux de deux groupements $-\text{CH}_2\text{O}-$. A 2.09 ppm le signal du méthyl d'un acétate est visible et le spectre de RMN du vernopectolide-A dans le diméthylsulfoxyde- d_6 montre la présence du signal d'un alcool primaire et celui d'un acétate primaire: CH_2OH dd à 4.13 (14 et 6 Hz) et dd à

3.91 (14 et 6 Hz) et CH_2OAc d à 4.66 (12 Hz) et d à 4.43 (12 Hz).

Deux formules planes 2 et 2a peuvent donc être envisagées; afin de choisir entre ces deux formules l'oxydation du vernopectolide-A a été entreprise.

L'action du bioxyde de manganèse sur le vernopectolide-A conduit à l'aldéhyde α, β insaturé 13,¹⁵ $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_8$, amorphe, $[\alpha]_D = +112^\circ$ ($c = 1.18$, chloroforme). Son spectre UV présente le maximum habituel à 214 nm ($\epsilon = 23300$) et un pailement à 235 nm ($\epsilon = 11600$). Son spectre de RMN ne montre plus le système AB du groupement CH_2OH mais à 10.00 on observe un singulet élargi attribuable au proton aldéhydique. On observe aussi le déplacement à 6.03 du signal attribué au proton H-5.

L'obtention de ce produit prouve le caractère allylique de l'alcool primaire du vernopectolide-A et permet de retenir pour ce produit la seule structure 2.

La configuration du vernopectolide-A-2 a été établie par une corrélation du vernopectolide-A acétylé et réduit avec l'acétate du diol 11 précité, dérivé du vernolide 5 (Schéma 4). L'action de l'anhydride acétique sur le vernopectolide-A 2 dissous dans la pyridine conduit au

température ambiante. Sa formule brute a été déterminée par analyse élémentaire et confirmée par la spectrométrie de masse: $\text{M}^+ = 346$. Son spectre de RMN (240 MHz, CDCl_3) montre de grandes analogies avec celui du pectorolide 1 (cf Partie Expérimentale). Il ne s'en distingue que par la présence d'un proton aldéhydique à 9.58 (d, $J = 1$ Hz) et la présence d'une seule fonction alcool primaire à 4.32 (2H, s élargi). Le déplacement du proton H-1 à 6.60 (t élargi, $J = 7$ Hz)¹⁶ montre que l'aldéhyde est α, β insaturé et que c'est le carbone 14 qui est oxydé en aldéhyde. La formule 3 peut donc être proposée pour le vernopectolide-B.

La configuration est établie par une corrélation du vernopectolide-B 3 avec le pectorolide 1. La réduction du vernopectolide-B par le borohydrure de sodium conduit à deux produits, le pectorolide 1 (traces) et le dihydropectorolide 10 (rendement = 62%). Le dihydropectorolide 10 ainsi obtenu a été caractérisé par comparaison avec un échantillon authentique (même comportement chromatographique, mêmes spectres IR et RMN, même pouvoir rotatoire).

Cette corrélation prouve la nature trans des deux

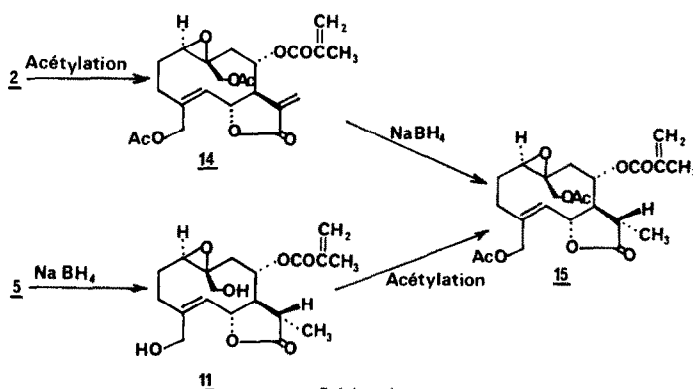


Schéma 4.

monoacétylvernopectolide-A 14, $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_9$, $[\alpha]_D = +123^\circ$ ($c = 1$, chloroforme) dont le spectre IR est dépourvu de bande hydroxyle. La réduction de ce produit 14 par le borohydrure de sodium† fournit le dihydromonoacétylvernopectolide-A 15, $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_9$, $F = 143-145^\circ$, $[\alpha]_D = +67^\circ$ ($c = 1$, chloroforme). La réduction attendue du méthylène exocyclique de la γ -lactone se traduisant sur le spectre de RMN par l'apparition d'un doublet (3H) à 1.36 ($J = 7$) et l'absence des protons exométhyléniques H-13 et H-13'. L'acétylation du diol 11 dérivé du vernolide 5 conduit à ce même dérivé 15 (spectre IR et de RMN identiques, même rotation et point de fusion de mélange sans dépression). La bande de dichroïsme circulaire du vernopectolide-A 2 à 261 nm ($\Delta\epsilon = -1.06$) est en accord avec la fusion trans de la γ -lactone.⁶

Vernopectolide-B

Le vernopectolide-B 3, $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_6$, $[\alpha]_D = +93^\circ$ ($c = 1$, chloroforme) est un produit amorphe, stable à

†Le borohydrure de sodium réduit les doubles liaisons conjuguées à un ester,²¹ l'addition selon un mode 1-4 justifiant de l'obtention à partir d'un ester α, β -conjugué de l'ester saturé correspondant.²² Il est nécessaire, pour cette addition, que le système conjugué soit plan;²³ ainsi, généralement la γ -lactone exométhylénique est quantitativement saturée, alors que l'ester insaturé reste inchangé.

double liaisons 1(10) et 4(5) ainsi que les configurations H-5 α , H-6 β , H-7 α et H-8 β . Les grandes constantes de couplage $J_{5,6} = 10.5$ Hz et $J_{6,7} = 9$ Hz, sont en accord avec une disposition transdiaxiale des hydrogènes H-5, H-6 et H-7.¹⁷ La bande de dichroïsme circulaire à 265 nm ($\Delta\epsilon = -1.63$) est compatible avec la fusion trans de la γ -lactone.⁶ On observe aussi à 318 nm une bande correspondant à la transition $n \rightarrow \pi^*$ de l'aldéhyde α, β insaturé.⁶

PARTIE EXPERIMENTALE

Tous les points de fusion sont corrigés. Les analyses ont été effectuées dans le laboratoire de microanalyse du CNRS à Gif-sur-Yvette. Les spectres de masse ont été effectués sur un spectrographe de masse AEI MS9 et les spectres de RMN ont été mesurés dans CDCl_3 à l'aide des spectromètres Varian HA 60 (60 MHz) et IEF 240 (240 MHz).¹⁸ Les déplacements chimiques δ sont comptés à partir de la raie du tétraméthylsilane et sont exprimés en partie par million (ppm). Les constantes de couplage J sont données en Hertz (Hz), s, singulet; d, doublet; t, triplet; m, multiplet. Les séparations ont été exécutées sur colonne de gel de silice Davison avec hexane, C_6H_6 , CHCl_3 , Me_2CO et MeOH; et les chromatographies sur couches minces ont été exécutées sur gel de silice Camag (0.25 mm) avec CHCl_3 - Me_2CO .

Isolément du pectorolide 1, et des vernopectolides-A 2 et B 3

Les feuilles broyées de *Vernonia pectoralis* Baker sont délipidées à l'éther de pétrole puis extraites au CHCl_3 de manière habituelle.^{19,20} L'extrait est débarrassé de la chlorophylle par l'emploi de charbon végétal puis chromatographié sur colonne.

Pectorolide 1. Amorphe, $[\alpha]_D = +243^\circ$ ($c = 1.05$, CHCl_3): UV λ_{max} 217 nm (ϵ 21300 EtOH); IR (CHCl_3) 3600, 3415, 1763, 1400, 1150, 1715, 1655 et 1635 cm^{-1} ; RMN: CH_3 -19 1.99 s élargi, H_7 3.20 m, CH_2OH 4.41 d (14) 4.01 d (14) 4.29 d (12) 3.90 d (12), H_5 4.91 d (9), H_6 et H_1 5.18 m, $\text{H}-8$ 5.55 t (9), H_{18} 6.72 s élargi H_{18} 6.18 s élargi, H_{13} 5.85 d (3), H_{13} 6.33 d (3.5); spectre de masse m/e 330 (M-18), 317, 244, 231, 226, 69 et 41 (Calc. pour $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_6$: C, 65.50; H, 6.94. Trouvé: C, 65.36; H, 6.83%).

Vernopectolide-A 2. Amorphe, $[\alpha]_D = +78^\circ$ ($c = 1$, CHCl_3): UV λ_{max} 211 nm (ϵ 24200 EtOH); IR (CHCl_3) 3600, 3500, 1765, 1740-1720, 1650, 1635, 1240 cm^{-1} ; RMN: CH_3 -19 1.97 s élargi, CH_3COO 2.09 s, H_7 3.12 tdd (9; 3.5; 4) CH_2OH 4.25 d (14) 4.10 d (14) CH_2OAc 4.60 4.43 d (12) H_5 4.94 d (10) H_6 et H_8 5.10-5.30 m H_{13} 5.78 d (3.5), H_{13} 6.32 d (4), H_{18} 5.68 t (2), H_{18} 6.15 m; spectre de masse: m/e 346 (M-60) 328, 320, 315, 260, 242, 69 et 41 (Calc. pour $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_8$: C, 62.06; H, 6.45. Trouvé: C, 62.33; H, 6.21%).

Vernopectolide-B 3. Amorphe, $[\alpha]_D = +93^\circ$ ($c = 1$; CHCl_3): UV λ_{max} 207 nm ($\epsilon = 23100$), épaulement à 235 nm ($\epsilon = 8100$) EtOH; IR (CHCl_3) 3600, 3500, 1772, 1715, 1695 et 1640 cm^{-1} ; RMN: CH_3 -19 2.03 s élargi; H_3 2.00 m, H_2 2.40 ddd (13; 7; 6) H_2 et H_9 2.57 m, H_7 2.72 dd (13; 6); H_7 2.94 m, H_9 2.88 dd (16; 6) CH_2OH 4.32 s élargi; H_6 4.93 dd (10; 5; 9) H_5 5.18 d (10.5) H_8 5.26 m, H_{13} 5.75 d (3) H_{18} 5.75 m; H_{13} 6.23 d (3.5) H_{18} 6.32, H_1 6.60 t d (7; 1) $\text{H}-\text{CO}$ 9.58 d (1); spectre de masse: m/e 346 (M^+) 260, 242, 213, 69 et 41 (Calc. pour $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_6$: C, 65.88; H, 6.40. Trouvé: C, 65.59; H, 6.05%).

Hydrogénation du pectorolide 1. L'agitation pendant 18 h, sous atmosphère d'hydrogène de 200 mg de pectorolide dissous dans 10 ml d'acide acétique, en présence de 200 mg de PtO_2 fournit 170 mg de produit qui après chromatographie livrent respectivement 50 mg d'un mélange de perhydropectorolide 7 (éluant: CHCl_3 -(Me) $_2$ CO 98/2), 39 mg du monohydroxyperhydropectorolide 8 (éluant: CHCl_3 -(Me) $_2$ CO 90/10) et 20 mg du diol 9 (éluant: CHCl_3 -(Me) $_2$ CO-MeOH 87/10/3).

Perhydropectorolide 7. Isomère principal isolé après une seconde chromatographie, $F = 110-114^\circ$ (oxyde d'isopropyle); $[\alpha]_D = +80^\circ$ ($c = 1$, CHCl_3); IR: 1770 et 1730 cm^{-1} ; RMN: CH_3 (3H) à 1.12 d (6) 1.25 d (7) et CH_3 (6H) à 1.18 d (7) H_8 et H_8 4.36 et 4.83 m; spectre de masse: $m/e = 324$ (M^+), 281, 236, 71 et 43.

Réduction par NaBH_4 de 1, 5 et 14. 30 mg de produit sont dissous dans 3 ml de MeOH et 3.5 ml de NaBH_4 sont ajoutés. Le mélange est abandonné 15 min à température ambiante. Après élimination du solvant, on ajoute de la glace, 2 gouttes d'acide acétique et on extrait au CHCl_3 . L'extrait chloroformique est ensuite chromatographié.

Dihydropectorolide 10. Amorphe, $[\alpha]_D = +148^\circ$ ($c = 1$, CHCl_3); UV λ_{max} 212 nm ($\epsilon = 10080$); IR (CHCl_3) 3600, 3420, 1780, 1710 et 1640 cm^{-1} ; RMN: CH_3 -13 1.40 d (6.5) CH_3 -19 1.96 s élargi CH_2OH 3.94 d (14) 4.33 d (14) 3.87 d (12) 4.26 d (12) H_5 4.80 d (12) H_6 5.11 dd (10; 8) H_8 5.50 m, H_{18} 5.65 m, H_{18} 6.14 m; spectre de masse: m/e 332 (M-18) 319, 264, 246, 233, 69 et 41.

Diol 11 dérivé du vernolide. $F = 136-138^\circ$ ($\text{C}_6\text{H}_6/\text{CHCl}_3$), $[\alpha]_D = +111^\circ$ ($c = 1$; CHCl_3); UV λ_{max} = 212 nm ($\epsilon = 12800$); IR: 3600, 3400, 1770, 1705, 1630 cm^{-1} ; RMN: CH_3 -13 1.38 d (6.5), CH_3 -19 1.97 s élargi, CH_2OH 3.67 d (12) 3.82 d (12) 4.11 d (14) 4.44 d (14) H_6 5.12 dd (10; 8) H_5 5.32 d (10) H_8 5.55 m, H_{18} 5.67 m, H_{18} 6.13 m; spectre de masse: $m/e = 366$ (M^+) 348, 335, 330, 280, 69 et 41.

Dérivé 15. $F = 143-145^\circ$ (CHCl_3), $[\alpha]_D = +67^\circ$ ($c = 1$, CHCl_3) UV λ_{max} = 212 nm ($\epsilon = 13900$) IR (CHCl_3) 1780, 1745-1725, 1645, 1240 cm^{-1} ; RMN: CH_3 -13 1.36 d (6.5), CH_3 -19 1.96 m, CH_3COO 2.14 s, 2.12 s, CH_2OAc 4.76 s élargi 4.37 d (13) et 3.82 d (13) H_{18} 5.67 t (1.5) H_{18} 6.12 m; spectre de masse: $m/e = 451$ ($\text{M}^+ + 1$) 435, 391, 342, 289 et 69.

Epoxydation. Cette réaction a été effectuée sur les dérivés 10 et 11 selon le protocole suivant: à 80 mg du produit en solution dans 16 ml de CHCl_3 sont ajoutés 120 mg d'acide paranitroperbenzoïque. Le mélange est agité pendant 72 h à température ambiante puis noyé dans la glace et extrait au chloroforme. La solution est lavée au bicarbonate de sodium puis distillée. Le brut est chromatographié.

Diépoxydihydropectorolide 12. $F = 188-189^\circ$ (CHCl_3 -(Me) $_2$ CO) $[\alpha]_D = -33^\circ$ (dioxanne) UV λ_{max} 211 nm ($\epsilon = 10500$) IR (Nujol) 3450, 1765, 1710 et 1635 cm^{-1} . RMN (CDCl_3 + 2 gouttes de pyridine d_5) CH_3 -13 1.37 d (6.5) CH_3 -19 1.95 s élargi H_5 3.02 d (9) CH_2OH 3.98 s élargi (2H) 3.91 d (12) 4.09 d (12), H_6 4.77 t (9) H_8

5.48 m, H_{18} 5.62 m, H_{18} : 6.13 s élargi; spectre de masse: 382 (M^+) 351, 278, 265, 69 et 41.

Acétylation de 1, 2 et 5. 50 mg du produit sont dissous dans 5 ml de pyridine; 5 ml d'anhydride acétique sont ajoutés et on abandonne 16 h à température ambiante. Le produit est ensuite extrait au CHCl_3 de manière habituelle.

Diacetylvernopectolide-A 14. Amorphe, $[\alpha]_D = +123^\circ$ ($c = 1$, CHCl_3) UV λ_{max} = 213 nm ($\epsilon = 23000$) IR: 1780, 1745-1730, 1645, 1240 cm^{-1} ; RMN: CH_3 -19 1.96 m, CH_3COO 2.10 s, 2.14 s, H_7 3.15 t élargi (3 à 3.5; 8) CH_2OAc 4.62 s élargi (2H) 4.68 d (13) 4.37 d (13) H_{18} 5.68 t (2) H_{18} : 6.16 m, H_{13} 5.77 dd, (3; <1) et H_{13} : 6.33 dd (3.5; <1); spectre de masse: m/e 449 ($\text{M}^+ + 1$) 373, 347, 329, 313, 245, 227 et 69.

Oxydation par MnO_2 . 15 mg de vernopectolide-A 2 sont dissous dans 4 ml de CHCl_3 ; 160 mg de dioxyde de manganèse sont ajoutés et on agite 20 min à température ambiante. Après filtration, sur une colonne de célite, on obtient 14 mg de l'aldéhyde 13.

Aldéhyde 13. Amorphe, $[\alpha]_D = +112^\circ$ ($c = 1.18$; CHCl_3) UV λ_{max} 214 nm ($\epsilon = 23300$) épaulement à 235 nm ($\epsilon = 11600$). IR (CHCl_3) 1775, 1745, 1725, 1685, 1640 et 1240 cm^{-1} . RMN CH_3 -19 1.96 m, CH_3COO 2.08 s, H_7 3.15 m, CH_2OAc 4.46 d (14) 4.22 d (14) H_6 5.12 dd (10; 7) H_8 5.25-5.10 m, H_5 6.03 d (10) H_{18} 5.67 m, H_{18} 6.14 m, H_{13} 5.82 dd (3; <1) H_{13} : 6.36 dd (3.5; <1) $\text{H}-\text{C} = \text{O}$ 10.00 s, élargi; spectre de masse: 404 (M^+) 388, 359, 346, 302, 260, 242, 231, 213, 69 et 41.

BIBLIOGRAPHIE

- B. Mompon, C. M. Ho et R. Toubiana, *C. R. Acad. Sci. Paris, Série C* **276**, 1799 (1973).
- A. T. McPhail, R. W. Miller, B. Mompon et R. Toubiana, *Tetrahedron Letters* **3675** (1975).
- R. Toubiana et A. Gaudemer, *Ibid.* **1333** (1967); C. M. Ho et R. Toubiana, *Tetrahedron* **26**, 941 (1970); C. Pascard, *Tetrahedron Letters* **4131** (1970).
- R. Toubiana, *C. R. Acad. Sci. Paris, Série C* **268**, 82 (1969).
- W. Renold, H. Hoshioka et T. J. Mabry, *J. Org. Chem.* **35**, 4264 (1970).
- W. Stöcklin, T. G. Waddell et T. A. Geissman, *Tetrahedron* **26**, 2397 (1970).
- W. Herz et S. V. Bhat, *J. Org. Chem.* **37**, 906 (1972).
- T. A. Geissman et T. S. Griffin, *Phytochemistry* **11**, 833 (1972).
- E. Ali, P. P. Ghosh-Dastidar, S. C. Pakrashi, L. J. Durham et A. M. Duffield, *Tetrahedron* **28**, 2285 (1972); Z. Samek, *Tetrahedron Letters* **1709** (1971).
- M. Suchy, V. Herout et F. Sorm, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **31**, 2866 (1966).
- M. A. Irwin et T. A. Geissman, *Phytochemistry* **12**, 875 (1973).
- F. Sorm, *J. Agr. Food Chem.* **19**, 1081 (1971); J. Horibe, K. Tori, K. Takeda et T. Ogino, *Tetrahedron Letters* **735** (1973).
- R. J. McClure, G. A. Sim, P. Coggon et A. T. McPhail, *Chem. Comm.* **128** (1970).
- M. Suchy, L. Dolejs, V. Herout, F. Sorm, G. Snatzke et J. Himmelreich, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **34**, 229 (1969).
- S. J. Torrance, T. A. Geissman et M. R. Chedekel, *Phytochemistry* **8**, 2381 (1969).
- W. Herz, S. V. Bhat et V. Sudarsanam, *Phytochemistry* **11**, 1829 (1972).
- F. Shafizadeh et N. R. Bhadane, *J. Org. Chem.* **37**, 274 (1972).
- M. Sauzade et S. K. Kan, *Advances in Electronics and Electron Physics*, p. 1. Academic Press, New York (1971).
- R. Toubiana, B. Mompon, C. M. Ho et M. J. Toubiana, *Phytochemistry* **14**, 775 (1975).
- B. Mompon, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Orsay, No. 1548 (1975).
- S. B. Kadin, *J. Org. Chem.*, **31**, 620 (1966); N. Dufort et E. Flamand, *Can. J. Chem.* **46**, 1073 (1968).
- J. Bottin, O. Eisenstien, C. Minot et Nguyen Trong Anh, *Tetrahedron Letters* **3015** (1972); K. Iqbal et W. R. Jackson, *J. Chem. Soc. (C)*, 616 (1968); W. R. Jackson et A. Zurkiyah, *J. Chem. Soc.* **5280** (1965).
- P. L. Southwick, N. Latif, B. Fitzgerald et N. M. Saczeh, *J. Org. Chem.* **31**, 1 (1966).