

COMPOSÉS BROMÉS DE RYTIPTHLEA TINCTORIA (RHODOPHYCEAE)*

ANNE-MARIE CHEVOLOT-MAGUEUR†, ADRIEN CAVE‡, PIERRE POTIER†, JEAN TESTE§, ANGÈLE CHIARONI¶ et CLAUDE RICHE¶¶

† Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S., 91190—Gif s/Yvette, France. ‡ Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060—Montpellier, France. § Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles Marines, U.E.R. des Sciences Exactes et Naturelles, Avenue de Villeneuve, 66000—Perpignan, France. ¶ Laboratoire de Cristallochimie, Institut de Chimie des Substances Naturelles du C.N.R.S., 91190—Gif s/Yvette, France

(Received 10 May 1975)

Key Word Index—*Rytiphlea tinctoria*; Rhodomelaceae; phenolic bromo compounds; floridorubine; photosensitising pigments; X-ray analysis.

Abstract—Four aromatic bromo compounds have been isolated from the ethanolic extract of *Rytiphlea tinctoria* after treatment with diazomethane: 2,4-dibromo-1,3,5-trimethoxy-benzene, 5,6,3',5'-tetrabromo-3,4,2',4',6'-penta-methoxydiphenylmethane, 5,6-dibromo-3,4-dimethoxy-benzyl alcohol and its ethyl ether. In addition to sterols, amino acids, this extract also contains quinonoid bromo-pigments which could play a rôle in photosensitisation of chlorophylls, a rôle normally taken by the phycobilins in other Rhodophyceae.

INTRODUCTION

Rytiphlea tinctoria (Clem.) C. Ag. appartient à la tribu des Amansiées, famille des Rhodomélacées. Cette algue est très répandue en Méditerranée où on la trouve dans l'étage infralittoral supérieur entre 0,20 et 1 m de profondeur. Bien qu'affectionnant surtout les mers chaudes, elle a été repérée en certains endroits jouissant de l'effet de courants chauds: rade de Brest, par exemple, par 8 à 10 m de fond. Le présent mémoire décrit l'isolement et l'analyse structurale de quatre composés bromés (A et B isolés d'algues bretonnes, C et D isolés d'algues méditerranéennes) et des pigments constituant la "floridorubine" [2]. L'identification des stérols a déjà fait l'objet d'un précédent mémoire [1].

RESULTATS

Composés bromés

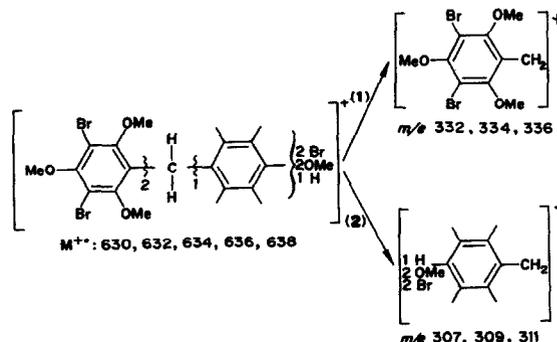
Les composés bromés sont isolés par chromatographie de l'extrait éthanolique brut purifié puis soumis préalablement à l'action du diazométhane (cf. partie expérimentale).

Composé A ($C_9H_{10}O_3Br_2$ F = 130°, hexane). L'étude comparative des spectres de RMN de A et du dérivé A' (obtenu par réduction de A par $LiAlH_4$) permet d'identifier A au dibromo-2,4 triméthoxy-1,3,5 benzène, obtenu par synthèse à partir du phloroglucinol (cf. partie expérimentale).

Composé B ($C_{18}H_{18}O_5Br_4$ F = 129°, méthanol; $[\alpha]_D^{20} = 0^\circ$, $CHCl_3$). Le spectre UV, λ_{max} (nm): 234(26300), 292(2780), le spectre de RMN du ^{13}C (signal à 32,8 ppm)

* Ces résultats sont extraits de la thèse de Doctorat ès Sciences d'Etat de A.-M. Chevolot-Magueur soutenue le 8 Mai 1974 (Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay) et enregistrée sous le N° A.O.9918 aux Archives du C.N.R.S.

permettent d'envisager pour ce composé une formule dérivée du diphenylméthane. L'analyse du spectre de RMN de 1H ($\delta = ppm$), $CDCl_3$, montre l'existence de quatre singulets à 3,92 (3H); 3,80 (3H); 3,70 (6H); 3,62



(3H) attribués à cinq groupements méthoxyles; de deux protons équivalents à 4,20; d'un seul proton aromatique à 6,35. L'étude du spectre de masse permet de répartir les substituants sur les noyaux aromatiques. La mesure des effets Overhauser nucléaires (Tableau 1), montre,

Tableau 1. Mesure des effets Overhauser nucléaires effectués

H irradié → H observé	Effet nucléaire Overhauser (%)			
	Composé B Solvant: C_6D_6	Composé C Solvant: CCl_4	Composé D Solvant: CCl_4	
CH_2	H	6-7	12	6
H	CH_2		3,5	3
Me-3	H	26	29	27
H	OMe (3)		3	4
Me-4	H		0	0
Me-4	CH_2		0	0
Me-2,6'	H	4		

Ref. interne de lock: Hexaméthylidisiloxane.

Tableau 2. Mesures des déplacements chimiques maximums induits par $\text{Eu}(\text{Fod})_3$

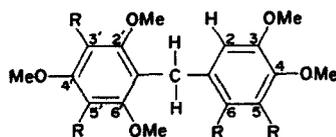
Composé	δ OMe ppm (C_6D_6)	δ OMe ppm (CDCl_3)	$\Delta \delta$ (CDCl_3)	$\Delta \delta$ (C_6D_6)
B	OMe-3 2,96	3,62	0,5	0,83
	OMe-4 3,63	3,92	3,25	4,33
B'	OMe-3 3,49			6,50
	OMe-4 3,43			6,45
D	OMe-3 3,23			0,73
	OMe-4 3,64			4,46

Ref. tétraméthylsilane (T.M.S.).

d'autre part, que le seul proton aromatique de la molécule est voisin d'un groupement méthoxyle ($\delta = 3,62$ ppm) et du groupement méthylène.

Des études [3] concernant l'effet de certains sels complexes d'Europium ($\text{Eu}(\text{fod})_3$) sur les déplacements chimiques des différents méthoxy-benzènes, il ressort que seuls les composés possédant deux groupements méthoxyles en ortho l'un par rapport à l'autre (en l'absence d'autre fonction complexante) sont susceptibles de subir des déplacements chimiques supérieurs à lppm. Les résultats obtenus pour différents composés, dont B et B' (B' est obtenu par réduction de B par LiAlH_4) sont réunis dans le tableau 2.

Il apparaît ainsi que les deux groupements méthoxyles de B' à 3,43 et 3,49 ppm sont en ortho l'un par rapport à l'autre; par contre, pour B, les deux groupements méthoxyles à 3,62 et 3,92 ppm ont des incréments très différents, respectivement 0,5 et 3,25. Mais comme la même observation est faite pour D (*vide infra*) et que la position du groupement méthoxyle à 3,62 ppm est déterminée par les mesures d'effet Overhauser décrites plus haut, il en résulte que les deux groupements méthoxyles en question sont en ortho l'un par rapport à l'autre. La formule 1 peut donc être attribuée à B et la formule 2 à B'.



B (1) R = Br
B' (2) R = H

B' a pu être synthétisé par condensation du triméthoxy-1,3,5 benzène sur l'acide vératrique, suivie de la réduction de la fonction cétone (cf. partie expérimentale).

La structure complète du composé B a été confirmée par une analyse aux rayons X. Ce composé cristallise dans le système triclinique, groupe spatial P 1, avec deux molécules dans l'unité asymétrique. Les méthodes directes ont été utilisées pour résoudre cette structure dont les paramètres atomiques sont rassemblés dans les tableaux 3 et 4. Les deux molécules indépendantes, représentées sur la figure 1 adoptent des conformations légèrement différentes. Par rapport au plan constitué par les 5 atomes C_4 , C_1 , C_7 , C_8 et C_{11} (fig. 1), les plans des 2 phényles font respectivement des angles de 90° et de 41° dans la molécule A et de 78° et 52° dans la molécule B. Comme le soulignent les angles de torsion indiqués sur la figure 2, le groupement méthoxyle en C_2 est en position relative α dans la molécule A alors qu'il est β

* Nous remercions le Professeur H. Rüdiger (Saarbrücken) d'avoir bien voulu effectuer cette détermination.

Tableau 3. Coordonnées atomiques et facteurs de température en \AA^2

	MOLECULE A				MOLECULE B				
	x/a	y/b	z/c	B	x/a	y/b	z/c	B	
Br(1)	4214	545	7831	Br'(1)	9271	10776	3093		
Br(2)	2518	2198	10599	Br'(2)	6557	11621	5648		
Br(3)	976	-3175	12165	Br'(3)	5460	6445	6954		
Br(4)	-1820	-5266	11680	Br'(4)	2572	4594	6305		
O(1)	3154	-1620	8816	3.4	O'(1)	8302	8458	3858	3.4
O(2)	1851	-188	11198	3.8	O'(2)	6170	9186	6104	3.4
O(3)	3657	2229	8898	3.8	O'(3)	8210	12099	4166	4.4
O(4)	-2615	-5518	9776	3.3	O'(4)	1978	4489	4376	3.7
O(5)	-1550	-4213	8498	3.6	O'(5)	3343	5734	3196	3.2
C(1)	2502	-920	10017	2.7	C'(1)	7296	8829	5012	2.8
C(2)	2317	-45	10384	3.0	C'(2)	6885	9568	5408	3.2
C(3)	2662	982	10006	3.1	C'(3)	7147	10636	5109	3.1
C(4)	3223	1174	9234	3.0	C'(4)	7869	11007	4413	3.6
C(5)	3388	302	8858	3.1	C'(5)	8252	10269	4019	3.1
C(6)	3051	-744	9244	2.8	C'(6)	7984	9191	4305	2.8
C(7)	2269	-2011	10504	3.1	C'(7)	7028	7667	5382	3.2
C(8)	877	-2868	10333	2.5	C'(8)	5622	6872	5150	2.6
C(9)	266	-3495	10999	3.0	C'(9)	4863	6234	5763	2.7
C(10)	-930	-4364	10807	2.7	C'(10)	3675	5474	5510	3.1
C(11)	-1495	-4628	9972	2.9	C'(11)	3154	5285	4628	3.0
C(12)	-911	-3960	9289	2.5	C'(12)	3933	5953	4009	2.7
C(13)	280	-3109	9483	2.6	C'(13)	5129	6693	4271	2.4
C(14)	4399	-1717	8986	4.4	C'(14)	9557	8445	4154	4.7
C(15)	493	-515	11173	4.6	C'(15)	6907	9552	6955	4.9
C(16)	2702	2469	8322	4.2	C'(16)	7305	12294	3519	5.0
C(17)	-3764	-5309	9738	4.5	C'(17)	1000	4902	4193	5.1
C(18)	-1027	-3490	7809	4.6	C'(18)	4087	6350	2509	5.1

* Ecart-type moyen ($\times 10^4$) sur les différentes coordonnées des atomes: de brome 2, 2, 1; d'oxygène 8, 7, 6; de carbone 14, 12, 9.

** Ecart-type moyen sur le facteur de température: 0.3 (\AA) [2].

dans la molécule B. Les longueurs de liaison et les angles de valence sont normaux et seules les valeurs moyennes des distances équivalentes ont été rassemblées dans le tableau 5.

Composé C ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Br}_2$ F = 92° , benzène-hexane). Ce composé a pu être identifié à l'alcool diméthoxy-3,4 dibromo-5,6 benzylique [4] et reproduit par synthèse à partir de la vanilline (cf. partie expérimentale).

Composé D ($\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Br}_2$ F = 60° , hexane) est l'éther éthylique de C. Il a pu être facilement préparé par action de l'iode d'éthyle sur C. Il est possible [4a] mais non certain [4b] que D soit un artefact formé par solvolysé d'un sulfate de phénol. D'autres composés phénoliques bromés sont encore présents dans l'extrait purifié, mais le peu de quantités disponibles n'a pas permis d'en préciser la structure.

Pigments

La présence dans *Rytiphlea tinctoria* d'un pigment hydrosoluble, rouge à fluorescence verte, est signalée dès 1947 par Feldmann [5]; cet auteur lui donne le nom de floridorubine. L'absence de phycobiline (et en particulier de phycoérythrine) est notée et confirmée par nous-mêmes et H. Rüdiger*. Cet ensemble de faits est

Tableau 4. Coefficients d'anisotropie thermique ($\times 10^4$) des atomes de brome

β_{11} β_{22} β_{33} β_{12} β_{13} β_{23}						β_{11} β_{22} β_{33} β_{12} β_{13} β_{23}							
Br(1)	109	79	57	20	36	15	Br'(1)	118	100	63	32	42	27
Br(2)	150	66	77	47	27	-4	Br'(2)	148	89	69	72	17	-8
Br(3)	177	112	32	37	6	16	Br'(3)	165	98	34	47	11	15
Br(4)	153	92	55	32	54	34	Br'(4)	154	73	50	27	51	23

Ecart-type moyen: 2). Le facteur de température anisotrope est de la forme: $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$.

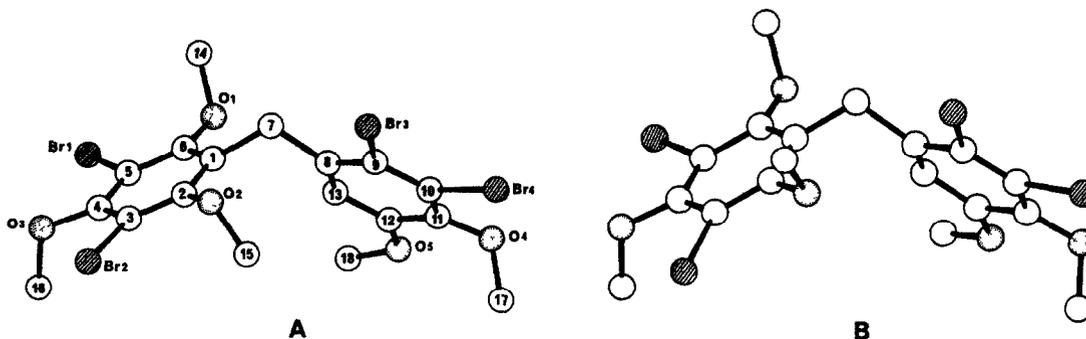


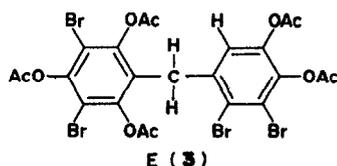
Fig. 1. Vue en perspective des deux molécules.

Tableau 5. Valeurs moyennes des distances équivalentes (en Å)

Type de la liaison	<i>d</i>	σ	Nombre (d'observations)
C-Br	1.895	(5)	8
C-C	1.39	(2)	12
O-C	1.37	(2)	10
O-Me	1.45	(2)	10

L'écart-type expérimental est indiqué entre parenthèses.

singulier: en effet, deux d'entre nous (A.-M.C et P.P.) avec J. Lavorel ont montré [1] que la "floridorubine" pouvait jouer le rôle de photosensibilisateur de la chlorophylle *in vivo*. Restait à déterminer la nature chimique de ce pigment, agissant d'autre part comme un indicateur de pH: jaune en milieu acide, lie-de-vin en milieu alcalin. Une fraction homogène de ce pigment a pu être isolée (cf. partie expérimentale) mais non cristallisée. Les spectres IR, de RMN et de masse étant de mauvaise qualité des réactions de transformation ont été appliquées. En particulier, l'acétylation (cf. partie expérimentale) a conduit à un composé cristallisé E: $C_{28}H_{18}O_{10}Br_4$; $F = 238^\circ$ (benzène); $[\alpha]_D: 0^\circ$ (Clf) représentant 40% environ du mélange brut d'acétylation. L'examen des spectres UV, de RMN et de masse montre une parenté de structure entre E et le composé B (les groupements méthoxyles de B étant simplement remplacés par des groupements acétoxyles). Cette parenté a été démontrée par corrélation: Phydrolyse sous azote de E libère les fonctions phénol qui sont méthylées *in situ* par du sulfate de méthyle. Le produit majoritaire obtenu est identique en tout point à B. E correspond donc à 3.



La nature du pigment rouge ("floridorubine") n'est pas simple. En effet, la filtration continue de fractions colorées par passage de la "floridorubine" sur colonne de Sephadex suggère qu'il est, en fait, constitué d'un mélange de polymères, l'unité structurale pouvant être:

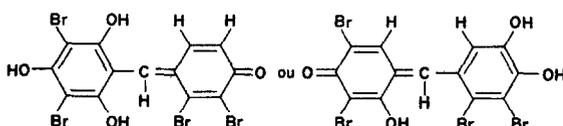


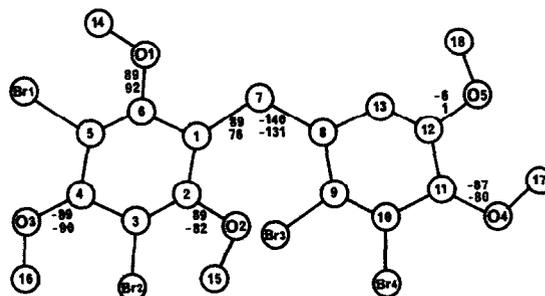
Tableau 6. Données cristallographiques du composé B

Système Groupe spatial	triclinique P $\bar{1}$
a	11.457(2) Å
b	12.945(2)
c	15.527(3)
α	89.34(2)
β	95.87(2)
γ	112.63(2)
V	2193.4 Å ³
Z	4
Radiation utilisée	CuK α : 1.5418 Å

Il est également possible que le précurseur de ces produits soit, en fait, un composé où la fonction phénol serait transitoirement bloquée et que le déblocage interviendrait lors des opérations d'extraction rendant possible une polymérisation plus ou moins grande de l'unité structurale.

Il semble toutefois exister une relation biogénétique entre les produits de type B et les pigments. En effet, on observe une variation saisonnière dans la proportion relative des produits de type A et de type B dans les algues riches en pigments. De même, les composés de type B n'ont pas été trouvés dans les algues méditerranéennes très peu pigmentées.

Il faut noter que la présence de pigments de type "phycobilines" constitue l'un des critères de classification des Rhodomélacées. Or, malgré de nombreuses expériences effectuées dans diverses conditions, il n'a jamais été possible de mettre en évidence de phycobilines chez *R. tinctoria*. Le rôle photosynthétique normalement dévolu aux

Fig. 2. Angles de torsion autour des principales liaisons. Sur le schéma, les angles en degrés (valeur du haut: molécule A, valeur du bas: molécule B) se réfèrent aux deux atomes en position *cis*.

phycobiline est donc joué ici par la "floridorubine", pigment en réalité formé d'un mélange de composés polymères de nature quinonique et contenant du brome. Ce point est important du point de vue de la physiologie végétale [2].

PARTIE EXPERIMENTALE

Matériel et méthodes

Les algues récoltées d'une part en Bretagne (rade de Brest) et d'autre part en Méditerranée (rade du Brus à Marseille) sont conservées à -20° après triage avant d'être extraites par de l'éthanol à 80° et à 40° . Après extraction, EtOH est distillé sous vide et les solutions aqueuses sont alors extraites par Et₂O. Les pigments sont purifiés à partir des solutions aqueuses tandis que les extraits étherés, concentrés, sont traités par une solution étherée de CH₂N₂; après distillation de l'éther, le résidu est chromatographié sur colonne d'alumine (activité I); on isole ainsi deux composés: A (élution: benzène) et B (élution: benzène-éther 50%) à partir des algues bretonnes et deux autres composés C et D (élution: benzène) des algues méditerranéennes.

Composés bromés. 1 kg d'algues humides fournit 1 g d'extrait étheré contenant 10% de A et 5% de B ou 10% de C et 10% de D. Les analyses élémentaires obtenues pour les produits décrits sont satisfaisantes.

Composé A ou dibromo-2,4 triméthoxy-1,3,5 benzène. UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ (ϵ): 235(18700), 292(3600). R.M.N. δ CDCl₃ (ppm): 3,88 (3H, s, OCH₃), 3,92 (6H, s, 2 OCH₃), 6,38 (1H, s, Ar-H). S.M. *m/e* Σ (27): 328(12), 326(24), 324(12).

Réduction de A \rightarrow triméthoxy-1,3,5 benzène (A'). Une solution de 105 mg dans Et₂O est traitée 10 h à reflux par 450 mg de LiAlH₄. Après extraction, on obtient 46 mg de produit brut qui, purifié par chromatographie sur plaque de gel de silice HF 254 (éluant CHCl₃), conduit à 25 mg de A' ou triméthoxy-1,3,5 benzène ($F = 53^{\circ}$) [6]. La bromation de A' (3g en solution dans 100 ml d'AcOH) est effectuée par une solution de 5,7g de brome dans 50 ml d'AcOH ($F = 130^{\circ}$).

Composé B ou tétrabromo-5,6,3',5' pentaméthoxy-3,4,2',4',6' diphenyl méthane. S.M. *m/e* Σ (27): 638(1,9), 637(1,5), 637(7), 635(2,1), 634(10), 633(1,5), 632(7), 630(1,9), 311(1,6), 309(3), 307(1,6), 232(1,4), 231(12), 230(1,6), 229(13). R.M.N. δ C₆D₆ (ppm): 2,96 (3H, s, OCH₃), 3,36 (6H, s, 2 OCH₃), 3,58 (3H, s, OCH₃), 3,63 (3H, s, OCH₃), 4,20 (2H, s, CH₂), 6,40 (H, s, Ar-H).

Réduction de B \rightarrow pentaméthoxy-3,4,2',4',6' diphenyl méthane (B'). 75 mg de B traités dans les mêmes conditions que A par LiAlH₄ conduisent à 5 mg de B' (*Rdt*: 15%). R.M.N. δ C₆D₆ (ppm): 3,36 (6H, s, 2 OCH₃), 3,43 (6H, s, 2 OCH₃), 3,49 (3H, s, OCH₃), 4,26 (2H, s.e.l., CH₂), 6,15 (2H, s.e.l., 2 Ar-H), 6,63 (H, s.e.l., Ar-H), 7 (2H, s.e.l., Ar-H); S.M. *m/e* 318 (M⁺).

Préparation de B'. La condensation de 1g de triméthoxy-1,3,5 benzène et de 1g d'acide vésiculaire a lieu en présence d'acide polyphosphorique à 120° en 1 hr. Le milieu est dilué à l'eau et extrait par CHCl₃. La phase organique, lavée par une solution aqueuse de NaHCO₃ puis par H₂O jusqu'à pH 7 est séchée sur Na₂SO₄ et distillée. Après chromatographie sur colonne SiO₂ (hydratée à 15%), on obtient 400 mg de pentaméthoxy-3,4,2',4',6' benzophénone $F = 146^{\circ}$; I.R. ν CHCl₃: 1710 cm⁻¹ ($c = 0$). R.M.N. δ CDCl₃ (ppm): 3,65 (6H, s, 2 OCH₃), 3,85 (3H, s, OCH₃), 3,80 (6H, s, 2 OCH₃), 6,05 (2H, s, Ar-H), 6,50 et 7,50 (3H, m, Ar-H). S.M. *m/e* 332 (M⁺). A une solution de 20 mg de la cétone obtenue dans 5 ml de tétrahydrofurane, on ajoute 110 mg de NaBH₄, sous argon, puis 0,25 ml d'étherate de BF₃ dans 2 ml de T.H.F. [7]. Après quatre heures de réactions et purification habituelles (C.C.M./H.F. 254 Merck, éluant: hexane-AcOEt (3:2)), on obtient 4 mg de B' identique au composé obtenu par réduction de B par LiAlH₄.

Etude cristallographique de B. Le produit B a été cristallisé dans MeOH; les paramètres de la maille cristalline ont été

déterminés à partir de 79 mesures angulaires au diffractomètre. Les principales données cristallographiques sont rassemblées dans le tableau 6. Les intensités de 4695 réflexions indépendantes ($I > 3\sigma(I)$) ont été mesurées sur un diffractomètre automatique Philips PW 1100 par la méthode du balayage $\theta - 2\theta$. La structure a été résolue dans le groupe spatial P $\bar{1}$ par la méthode d'addition symbolique [9]. La fonction des phases [10] a été utilisée pour déterminer les valeurs numériques les plus probables des six symboles choisis. Les huit atomes de brome de l'unité asymétrique, localisés sur la première synthèse de Fourier "E", ont été utilisés comme atomes lourds pour déterminer les coordonnées des atomes de carbone et d'oxygène. La structure a été affinée par la méthode des moindres carrés jusqu'à un facteur d'accord de 0,07 [11]. Les coefficients d'agitation thermique sont anisotropes pour les atomes de brome et isotropes pour les atomes de carbone et d'oxygène. La contribution des atomes d'hydrogène a été négligée. Le schéma de pondération était basé sur l'erreur statistique de comptage. Les facteurs de diffusion atomique ont été extraits de [12].

Composé C ou alcool dibromo-5,6 diméthoxy-3,4 benzylique. *Préparation.* 360 mg de méthoxy-2 hydroxy-3 dibromo-4,5 benzaldéhyde obtenus à partir de la vanilline par bromation directe dans l'acide acétique sont réduits par NaBH₄. Après extractions et purification, l'alcool obtenu est traité 3 hr par une solution étherée de CH₂N₂. On obtient 350 mg d'un produit identique à C.

Ether éthylique de C:D. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (ϵ): 227(8450), 292(1400). R.M.N.: δ CDCl₃ ppm: 1,2 (3H, t, CH₃), 3,65 (2H, q, OCH₂), 3,8 (3H, s, OCH₃), 3,9 (3H, s, OCH₃), 4,5 (2H, s, H benzyliques), 7,1 (H, s, Ar-H). S.M. *m/e* Σ (27): 356(8), 354(15), 352(8,4), 311(5,3), 309(1,1), 305(5,5).

Préparation de D. A une solution de 32 mg de C dans 2 ml de T.H.F. sont ajoutés en présence de NaH quelques gouttes de EtI, le mélange est maintenu 3 h à température ambiante. Après dilution et extraction par CHCl₃, 22 mg de D sont obtenus (*Rdt*: 60%).

Purification des pigments

15 ml des solutions aqueuses concentrées (*vide supra*) sont filtrées sur une colonne de 120 ml de gel de Séphadex G 25 "coarse" ($d = 4,5$ cm). Des fractions de 50 ml sont recueillies et les pigments sont élués à partir des 3e et 4e fractions. La pureté des fractions de pigments ainsi obtenues est contrôlée par chromatographie bidimensionnelle sur papier dans *n*-BuOH-HOAc-H₂O, 4:1:5.

Préparation de E. A une solution de 705 mg de "pigment" dans 50 ml d'Ac₂O on ajoute 5 ml d'étherate de BF₃. Après agitation 24 hr sous N₂, la solution est extraite par C₆H₆ et l'extrait est purifié sur colonne de SiO₂ (hydratée à 14%). 300 mg du composé E sont ainsi isolés. IR ν CHCl₃ 1785 cm⁻¹. R.M.N.: δ C₆D₆ ppm: 1,5 (3H, s, CH₃-CO₂-), 1,7 (6H, s, 2 CH₃-CO₂-), 1,75 (3H, s, CH₃-CO₂-), 1,85 (3H, s, CH₃-CO₂-), 3,95 (2H, s, -CH₂-), 7,08 (1H, s, Ar-H). S.M.: *m/e* 778, 776, 774, 772, 770; 736, 734, 732, 730, 728; 694, 692, 690 (p.b), 688, 686; 610, 608, 606, 604, 602; 568, 566, 564, 562, 560.

Hydrolyse et méthylation de E

A une solution de 9 mg de E dans le méthanol maintenue sous argon, on ajoute 1 ml de (Me)₂SO₄ puis, petit à petit, 1 ml de NaOH 2N. La réaction est poursuivie 1 hr 30 sous bonne agitation à température ordinaire. Après dilution par H₂O, la solution est extraite par Et₂O. La purification (C.C.M., H.F. 254 éluant: CHCl₃-MeOH 20%) conduit à 3 mg de B.

BIBLIOGRAPHIE

- Alcaide, A., Barbier, M., Potier, P., Magueur, A.-M. et Teste, J. (1969) *Phytochemistry*, **8**, 2301.
- Chevolot-Magueur, A.-M., Lavorel, J. et Potier, P. (1974) *C. R. Acad. Sci. Sér. D*, **278**, 261.

3. Wright, E. (1973) *Tetrahedron* **29**, 3775.
4. a. Hodgkin, J. H., Craigie, J. S. et McInnes, A. G. (1966) *Can. J. Chem.* **44**, 74; Craigie, J. S. et Gruenig, D. E. (1967) *Science* **157**, 1058.
4. b. Glombitza, K. W. et Stoffelen, H. (1972) *Planta Med.* **22**, 391.
5. Feldmann, J. et Tixier, R. (1947) *C. R. Acad. Sci.* **225**, 201; (1947) *Rev. Gén. Bot.* **54**, 341.
6. Birch, A. J., Clark-Lerois, J. W. et Robertson, A. V. (1957) *J. Chem. Soc.* 3592.
7. Bapat, D. S., Subba-Rao, B. C., Unni, M. K. et Venkataraman, K. (1960) *Tetrahedron Letters* **5**, 15.
8. Raiford, L. C. (1927) *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 1575.
9. Karle, J., Karle, I. L. (1966) *Acta Cryst.* **21**, 849.
10. Riche, C. (1973) *Acta Cryst.* **A29**, 133.
11. Une liste de facteurs de structure observés et calculés peut être obtenue sur demande.
12. Doyle, P. A. et Turner, P. S. (1968) *Acta Cryst.* **A24**, 390-397.