

ÉTUDES CHIMIO-TAXONOMIQUES DANS LA FAMILLE DES DIPTÉROCARPACÉES—II.

CONSTITUANTS DU GENRE *DIPTEROCARPUS* GAERTN. F. ESSAI DE CLASSIFICATION CHIMIO-TAXONOMIQUE*

NORMAN G. BISSET,^a MIGUEL ANGEL DIAZ,^b CHARLES EHRET,^c GUY OURISSON,
MICHEL PALMADE,^d FAKIRGOWDA PATIL,^e PIERRE PESNELLE^f et JACQUES STREITH^g

Institut de Chimie, Esplanade, Strasbourg, France†

(Received 2 February 1966)

Resumé—Soixante-dix-huit échantillons de résine, provenant de 42 espèces différentes de *Dipterocarpus* Gaertn. f., ont été analysés. Les sesquiterpènes et triterpènes suivants ont été identifiés: humulène, caryophyllène, copaène, α -gurjunène, calarène, γ -gurjunène, alloaromadendrene, cypérène, époxyde de caryophyllène, farnésane, déhydrofarnésane, diptérocopol (hydroxydammarénone-II), dammaréniol-II, dammaradiénone, 20- ξ_2 -ocotillone et 20- ξ_1 -ocotillone. La composition en triterpènes est à peu près constante, le diptérocopol étant toujours, de loin, le plus abondant. Par contre, on peut distinguer dans le genre *Dipterocarpus* 6 groupes d'après leur composition en sesquiterpènes.

Abstract—Seventy-eight samples of resin, from 42 different species of the genus *Dipterocarpus* Gaertn. f., have been analysed. The following sesqui- and triterpenes have been identified: humulene, caryophyllene, copaene, α -gurjunene, calarene, γ -gurjunene, alloaromadendrene, cyperene, caryophyllene oxide, farnesane, dehydrofarnesane, dipterocopol (hydroxydammarenone-II), dammareniol-II, dammaradienone, 20- ξ_2 -ocotillone, and 20- ξ_1 -ocotillone. The triterpenes of the various species show little variation, dipterocopol being overwhelmingly the most abundant. The sesquiterpenes are much more variable, and six groups can be defined in the genus, on the basis of the composition of the sesquiterpene fraction of their resins.

INTRODUCTION

Nous avons exposé, dans la publication précédente de cette série,¹ le cadre de notre étude de la famille des Diptérocarpacées. Après le petit genre *Doona* Thw., dont nous avons montré l'homogénéité chimique sur le plan des sesquiterpènes comme des triterpènes, nous décrivons maintenant le genre *Dipterocarpus* Gaertn. f.^{2, 3a} Avec environ 80 espèces décrites, ce genre ne le cède en ampleur, dans la famille qui nous intéresse, qu'au genre *Shorea* Roxb.

En 1874, le botaniste Dyer distingua cinq sections dans le genre *Dipterocarpus*; celles-ci étaient établies d'après la forme du calice et de ses excroissances latérales. Dès qu'une plus grande variété d'espèces devint accessible, on s'aperçut que la forme de ces protubérances

* 1ère Partie de cette Série. M. A. DIAZ, G. OURISSON et N. G. BISSET, *Phytochem.* 5, 855 (1966).

† Laboratoire Associé du CNRS.

^a Institut de Chimie des Substances Naturelles, Gif-sur-Yvette (France). Mission CNRS dans le Sud-Est Asiatique, Avril–Septembre 1964.

^b Boursier des Gouvernements Français et Mexicain, 1964–1965.

^c Allocataire du CNRS, 1964–1965.

^d Ingénieur détaché de la Sté Rhône-Poulenc, 1956–1959.

^e 1963–1965.

^f Allocataire du CNRS, 1961–1965.

^g 1958–1963.

¹ M. A. DIAZ, G. OURISSON et N. G. BISSET, *Phytochem.* 5, 855 (1966).

² A. ENGLER, *Syllabus der Pflanzenfamilien* (12^{ème} Éd.), Vol. 2. Gebr. Borntraeger, Berlin (1964).

^{3a} G. H. S. WOOD et W. MEIJER, *Dipterocarps of Sabah* (Sabah Forest Record No. 5). Forest Department, Sandakan (1964).

variait non seulement à l'intérieur de l'espèce, mais avec la maturité du fruit. De plus la forme n'est pas toujours facile à préciser et les qualificatifs "ailé", "anguleux" ou "tuberculeux" restent subjectifs.

Tout ceci diminue la valeur d'une telle classification. Dyer lui-même a d'ailleurs admis que ses divisions étaient artificielles, et bien que les botanistes les aient maintenues, nul ne les a considérées comme des divisions naturelles du genre. Ashton,^{3b} c dans une récente critique, considère qu'elles sont inutiles et préfère les ignorer. Grâce à un meilleur échantillonnage, il pense que les fleurs fournissent de meilleurs moyens de distinguer certaines espèces; cependant, il ne semble pas non plus possible de relier ces caractères avec d'autres, dans une classification naturelle. Le genre *Dipterocarpus* est très distinct et très homogène, malgré son étendue.

Le genre *Dipterocarpus* est donc un thème fort intéressant d'études chimio-taxonomiques. Nous montrerons en effet que, sur la base des constituants sesquiterpéniques de ses sécrétions résineuses, on peut distinguer divers groupements d'espèces — dont il reste à préciser s'ils correspondent à des divisions naturelles du genre.

Origine des Échantillons

Une rigueur absolue n'a pas pu être obtenue dans l'identification des échantillons étudiés, pour des raisons variées dont certaines, politiques, ne pourront sans doute guère être éludées avant quelques années. Cependant, nous avons cherché à nous entourer du maximum de garanties.

La majorité de nos échantillons (Tableau 1) ont été récoltés par l'un de nous (NGB). A Bornéo, les échantillons ont été identifiés sur place par les Drs. Meijer et Ashton, Botanistes forestiers et spécialistes des Diptérocarpacees; en Malaisie, par M. K. M. Kochummen, Botaniste-Adjoint du Service Forestier. Chaque échantillon de résine était accompagné d'un lot de feuilles provenant de l'arbre sécréteur qui, dans certains cas, était classé dans un Arboretum, et parfois était repéré de façon sûre (p. ex., arbre numéroté dans une Réserve) (Tableau 2). Les échantillons botaniques sont toujours en notre possession et seront déposés dans un Herbarium à la fin de cette étude.

De nombreux échantillons ont également été obtenus grâce à l'obligeance des Services Forestiers de divers pays, notamment de Malaisie (Mr. Peel), de Thaïlande (par l'intermédiaire de M. Uppin et du Dr. Sukh Dev), des Philippines (par l'intermédiaire de Mmes les Prof. Oliveros-Belardo et Aguilar-Santos), du Viêt-nam (par l'intermédiaire de M. Cosserat et du Prof. LeVan Thoi), du Cambodge (par l'intermédiaire de M. Le Bras), et d'Indonésie (par l'intermédiaire du Prof. Arens). Plusieurs de ces échantillons étaient accompagnés d'échantillons botaniques; d'autres provenaient de Jardins Botaniques réputés (Bogor). Pour plusieurs espèces, du Viêt-nam, des Philippines et de Thaïlande notamment, plusieurs envois faits à diverses reprises, de 1954 à 1964, ont toujours présenté les mêmes caractéristiques chimiques. Dans quelques cas très rares, deux échantillons portant la même désignation spécifique ont donné des résultats divergents; nous avons alors pu aisément rectifier, par les échantillons joints, l'identification proposée.

Toutes ces indications illustrent, et les précautions prises, et le degré d'accord interne de nos résultats. Il est *certain* que notre étude devrait, si cela semble un jour nécessaire et utile, être complétée sur place dans les pays d'origine.

Nous mentionnerons les résultats obtenus avec des échantillons incomplètement identifiés.

^{3b} P. S. ASHTON, *Grdn's Bull.*, Singapore 20, 229 (1963).

^{3c} P. S. ASHTON, "Manual of the Dipterocarp Trees of Brunei State". OUP, London (1964).

TABLEAU 1. LISTE DES ESPÈCES ANALYSÉES; GENRE *Dipterocarpus* Gaertn. f.

No. d'ordre	Nom de l'espèce	Caractéristiques de l'échantillon	Date de récolte
1	<i>D. acutangulus</i> Vesque	E R	Mai 1964
2	<i>D. alatus</i> Roxb.*	R F	Juin 1964
3	<i>D. alatus</i> Roxb.*	R F	Février 1955
4	<i>D. appendiculatus</i> Scheff.†	E R F	Août 1964
5	<i>D. appendiculatus</i> Scheff.†	E R	Août 1964
6	<i>D. artocarpifolius</i> Pierre*	R F	Février 1955
7	<i>D. baudii</i> Korth.	R	Juin 1964
8	<i>D. baudii</i> Korth.	E R F	Août 1964
9	<i>D. baudii</i> Korth.	E R F	Août 1964
10	<i>D. borneensis</i> v. Sl.	R	
11	<i>D. caudiferus</i> Merr.	R F	Juin 1964
12	<i>D. chartaceus</i> Sym.	E R F AN 84	Août 1964
13	<i>D. concavus</i> Foxw.	E R F	Août 1964
14	<i>D. concavus</i> Foxw.	E R F	Août 1964
15	<i>D. confertus</i> v. Sl.	E+R F	Mai 1964
16	<i>D. confertus</i> v. Sl.		
17	<i>D. confertus</i> v. Sl.	E+R F AN 72	Juin 1964
18	<i>D. cornutus</i> Dyer	E+R F	Août 1964
19	<i>D. costatus</i> Roxb.	R F	
20	<i>D. costatus</i> Roxb.	R	Mars 1965
21	<i>D. costatus</i> Roxb.	R	Mars 1965
22	<i>D. dyeri</i> Pierre*	R	Février 1955
23	<i>D. fagineus</i> Vesque	E+R F	Août 1964
24	<i>D. cf. fagineus</i> Vesque	R F	Juillet 1964
	<i>D. geniculatus</i> Vesque		
25	s.sp. <i>grandis</i> Ashton	E+R SAN 24295	Mai 1964
26	s.sp. <i>grandis</i> Ashton?	E+R F	Mai 1964
	<i>D. geniculatus</i> Vesque		
27	s.sp. <i>geniculatus</i>	E+R F AN 20	Juillet 1964
28	s.sp. <i>geniculatus</i>	E+R F AN 194	Juin 1964
29	<i>D. glandulosus</i> Thw.?	E+R	Août 1964
30	<i>D. gracilis</i> Bl.	E+R F	Août 1964
31	<i>D. gracilis</i> Bl.	E+R AN 19	Juin 1964
32	<i>D. gracilis</i> Bl.	E+R F	Juin 1964
33	<i>D. gracilis</i> Bl.	R	
34	<i>D. gracilis</i> Bl.	R	Février 1965
35	<i>D. grandiflorus</i> Blanco	E+R	Mai 1964
36	<i>D. grandiflorus</i> Blanco		
37	<i>D. grandiflorus</i> Blanco	R	Février 1965
38	<i>D. hasseltii</i> Bl.	R	
39	<i>D. hispidus</i> Thw.	E+R F	Août 1964
40	<i>D. humeratus</i> v. Sl.	E AN 982	Mai 1964
41	<i>D. indicus</i> Bedd.	R	
42	<i>D. indicus</i> Bedd.	R	
43	<i>D. intricatus</i> Dyer*	R F	Juin 1964
44	<i>D. intricatus</i> Dyer*	R	Mars 1955
45	<i>D. jourdainii</i> Pierre*	R F	Mars 1955
46	<i>D. nudus</i> Vesque	E F	Juillet 1964
47	<i>D. oblongifolius</i> Bl.	E+R	Mai 1964
48	<i>D. obtusifolius</i> Teysm.*	R F	
49	<i>D. obtusifolius</i> Teysm.*	R	Mars 1965
50	<i>D. obtusifolius</i> Teysm.*	R	Mars 1965
51	<i>D. palembanicus</i> v. Sl.	E+R F AN 148	Juin 1964
52	<i>D. cf. palembanicus</i> v. Sl.	R F AN 138	Juin 1964
53	<i>D. pilosus</i> Roxb.	R	
54	<i>D. pilosus</i> Roxb.	R	

TABLEAU 1—suite

No. d'ordre	Nom de l'espèce	Caractéristiques de l'échantillon	Date de récolte
55	<i>D. pseudofagineus</i> Foxw.	R + E F	Août 1964
56	<i>D. rigidus</i> Ridl.	E + R F	Août 1964
57	<i>D. rigidus</i> Ridl.	E + R	Août 1964
58	<i>D. sarawakensis</i> v. Sl. <i>D. stellatus</i> Vesque	E R F	Juin 1964
59	s.sp. <i>parvus</i> Ashton	R	
60	s.sp. <i>parvus</i> Ashton <i>D. stellatus</i> Vesque	E R	Mai 1964
61	s.sp. <i>stellatus</i>	E R F	Juillet 1964
62	<i>D. sublamellatus</i> Foxw.	E R F	Août 1964
63	<i>D. sublamellatus</i> Foxw.	R	
64	<i>D. trinervis</i> Gaertn. f.	E	
65	<i>D. tuberculatus</i> Roxb.	R	Mars 1965
66	<i>D. tuberculatus</i> Roxb.	R	Mars 1965
67	<i>D. turbinatus</i> Gaertn. f.	R F	Juin 1964
68	<i>D. turbinatus</i> Gaertn. f.		Juin 1964
69	<i>D. turbinatus</i> Gaertn. f.	R	Mars 1965
70	<i>D. turbinatus</i> Gaertn. f.	R	Mars 1965
71	<i>D. verrucosus</i> Foxw.	E R F	Juillet 1964
72	<i>D. verrucosus</i> Foxw.	E R F	Juillet 1964
73	<i>D. verrucosus</i> Foxw.	E R F	Août 1964
74	<i>D. warburgii</i> Brandis†	E R F	Juin 1964
75	<i>D. warburgii</i> Brandis†	E F	Mai 1964
76	<i>D. warburgii</i> Brandis†	R F	Mai 1964
77	<i>D. zeylanicus</i> Thw.§	R	Août 1964
78	<i>D. zeylanicus</i> Thw.§	R	Août 1964

E: écorce; F: feuilles; R: résines; AN: arbre numéroté; SAN: échantillon d'herbier dans la série de récolte du Service Forestier de Sandakan. Les espèces marquées d'un astérisque ont été étudiées à plusieurs reprises ou sur des échantillons importants.

† Ashton^{3b} réduit cette espèce à *D. eurynchus* Miq.

‡ Ashton^{3b} réduit cette espèce à *D. validus* Bl.

§ Identification faite sur des grumes, d'après le nom vernaculaire, *hora*.

TABLEAU 2.

Origine des espèces analysées	No. d'ordre
<i>Sabah</i>	
Sandakan, Réserve Forestière de Sepilok, Jalan Ujong Tanjong	1, 31, 35
Sungai Labuk, à 800 m de la Station d'Agriculture Kiabau, en amont de la rivière Kiabau vers la colline Kiabau et sur la crête vers les collines Bidu-Bidu	11
Sandakan	16, 33, 36, 59
Sandakan, Kebon China	15, 60
Sungai Labuk, Telupid, Sud du camp des Nations-Unies	25
Sungai Labuk, Telupid, Sud et Sud-Est du camp des Nations-Unies, Sungai Meliau et Bukit Gambaran	26
Sungai Labuk, Telupid, non loin du camp des Nations-Unies, au bord de la rivière	47
Pulau Banggi, Sungai Limbuak, au Sud-Est de Kampong Limbuak Darat	32
Sandakan, Réserve Forestière de Sepilok, Jalan Batu Limabelas, subdivision 6	40

TABLEAU 2—suite

Origine des espèces analysées	No. d'ordre
Beaufort, Beaufort Hill	51
Tawau, Apas Balong Special Licence Area, Réserve de la Jungle Vierge (en projet), Jalan Bintangor	52
Sungai Labuk, Pamol (Sabah) Ltd., Tongud Estate	74
Lahad Datu, route de Segama, mile 7,5	75, 76
<i>Sarawak</i>	
Kuching, route de Penrissen, mile 12,5, Arboretum de Semengoh	17, 27, 28
Batang Rejang, Bukit Raya, quartier Sud-Est	24, 72
Kuching, Gunong Matang, chemin vers le sommet (env. 1000 m)	46, 61
Parc National de Bako, Jalan Serait	58
Batang Rejang, Bukit Raya, crête vers le sommet (env. 600 m)	71
<i>Malaisie</i>	
Pahang, Balok, Réserve Forestière de Balok	45, 55
Selangor, Kuala Lumpur, Réserve Forestière de Bukit Weld	8
Kedah, Changlool, Réserve Forestière de Bukit Tangga	9
Selangor, Kepong, Arboretum de l'Institut de Recherches Forestières	12
Perlis, Padang Besar, Réserve Forestière de Mata Ayer	13
Kedah, Pulau Lankawi, Réserve Forestière de Gunong Raya, subdivision 2	14
Pahang, route Kuantan/Maran, mile 32,5, bord de la route	18
Selangor, route de Pahang, mile 21,5, Réserve de la Jungle Vierge d'Ulu Gombak	30
Trengganu, Kemaman, Rasau Kerteh, Réserve Forestière d'Ulu Chukai	56, 57
Trengganu, Dungun, à l'extérieur de la Réserve Forestière de Bukit Bauk, subdivision 8	73
Negri Sembilan, Kuala Pilah	63
<i>Ceylan</i>	
District de Galle, village d'Udugama, Réserve Forestière de Kanneliya, subdivision 31	30, 40
District de Galle, dépôt de marchandises de la station ferroviaire de Galle	77, 78
<i>Thaïlande</i>	
Bangkok, Royal Forest Department, Forest Herbarium	2, 7, 19, 43, 67, 68
Régions de Prae et Pitsanolok, Forestry Department	69, 70
<i>Viêt-nam</i>	
Bau-Coi, Arboretum de Trang-Bom	3, 6, 44, 45, 48
Station Expérimentale Forestière de Trang-Bom	22
<i>Inde</i>	
Échantillons fournis par le Dr. Sukh Dev	41, 42, 53, 54
Échantillon fourni par le Tropical Research Council (Londres), par l'intermédiaire du Dr. J. Fried (Chicago)	10
<i>Philippines</i>	
Luçon, Province de Quezon, Llavac	34, 37
<i>Indonésie</i>	
Java, Jardin botanique de Bogor	38, 64

Nature des Échantillons

Les résines qui nous ont été fournies comprenaient, dans quelques rares cas, plusieurs dizaines de grammes de sécrétion recueillie dans un bénitier creusé dans le tronc d'un arbre unique. L'excitation par le feu, courante dans les régions de production, a habituellement été évitée; dans les quelques cas où elle a été utilisée, nous avons pu vérifier sur d'autres échantillons qu'elle n'avait pas modifié la composition des sécrétions.

Dans la plupart des cas, les résines obtenues étaient des sécrétions "naturelles" (accidentelles, mais non provoquées intentionnellement), récoltées sur les troncs, et les quantités disponibles étaient faibles (500 mg à 20 g).^{*} Un opérateur exercé peut exécuter une analyse valable sur un échantillon de 500 mg, si celui-ci n'est pas trop âgé (résines "molles").

Constituants Terpéniques de *Dipterocarpus*

Ils ont été identifiés comme pour le genre *Doona*.¹ Les sesquiterpènes suivants, déjà connus, ont été isolés et identifiés dans plusieurs échantillons, et retrouvés dans les autres: humulène (1),⁴ caryophyllène (2),⁵ copaène (3),⁶ α -gurjunène (4),⁷ calarène (β -gurjunène) (5),⁸ γ -gurjunène (6),⁹ alloaromadendrène (7),¹⁰ cypérène (8).¹¹ En outre, dans une espèce, *Dipterocarpus zeylanicus* Thw., nous avons isolé l'époxyde de caryophyllène (9),¹² le farnésane (10),¹³ et son dérivé monoéthylénique (11), encore inconnu. Nous décrivons dans la Partie Expérimentale l'isolement de ces divers produits et leur caractérisation, dans un cas particulier chaque fois; nous décrivons également l'établissement de structure des hydrocarbures (10) et (11). Par contre, l'étude plus complexe du γ -gurjunène (6) sera décrite indépendamment.⁹

Les triterpènes suivants ont été isolés et identifiés dans plusieurs échantillons, et retrouvés dans les autres: diptérocopol (12) (hydroxydammarénone-II),^{14,15} dammarènediol-3 β , -20 ξ_2 (13),¹⁵ dammaradiénone (14),¹⁵ 20 ξ_2 -ocotillone[†] (15),¹⁶ 20 ξ_1 -ocotillone (16).

^{*} Certaines espèces produisent très peu de résine. Ainsi, dans le cas de *D. lowii* Hook. f., nous n'avons pu récolter de résine sur aucun des nombreux exemplaires rencontrés.

[†] L'ocotillol de Halls et Warnhoff¹⁶ est l'isomère de la "série II". 20 ξ_2 , comme le diptérocopol; la découverte de l'épimère 20 ξ_1 nous conduit à préciser la configuration en 20.

⁴ M. D. SUTHERLAND et O. J. WALES, *Australian J. Chem.* **14**, 596 (1961); A. T. McPHAIL, R. I. REED and G. A. SIM, *Chem. & Ind. (London)* 976 (1964); J. A. HARTSUCK et I. C. PAUL, *Chem. & Ind. (London)* 977 (1964).

⁵ A. AEBI, D. H. R. BARTON et A. S. LINDSEY, *J. Chem. Soc.* 124 (1953), D. H. R. BARTON et A. NICKON, *J. Chem. Soc.* 4665 (1954).

⁶ V. H. KAPADIA, B. A. NAGASAMPAGI, V. G. NAIK et SUKH DEV, *Tetrahedron* **21**, 607 (1965); P. DE MAYO, R. E. WILLIAMS, G. BUCHI et S. H. FAIRHELLER, *Tetrahedron* **21**, 619 (1965).

⁷ M. PALMADE, P. PESNELLE, J. STREITH et G. OURISSON, *Bull. Soc. Chim. France*, 1950 (1963).

⁸ J. STREITH, P. PESNELLE et G. OURISSON, *Bull. Soc. Chim. France* 518 (1963).

⁹ CH. EHRET, Travaux en cours.

¹⁰ G. BUCHI, S. W. CHOW, T. MATSURA, T. L. POPPER, H. H. RENNARD et M. SCHACH VON WITTENAU, *Tetrahedron Lett.* **6**, 14 (1959).

^{11a} B. TRIVEDI, O. MOIL, J. SMOLIKOVA et F. SORM, *Tetrahedron Lett.* 1197 (1964).

^{11b} H. HIKINO, K. AOTA et T. TAKEMOTO, *Chem. Pharm. Bull. (Japan)* **13**, 628 (1965).

^{11c} P. PESNELLE, M. A. DIAZ et H. CALLOT, Travaux non publiés.

¹² W. TREIBS, *Chem. Ber.* **80**, 56 (1947).

¹³ K. KOCHLOEFL, P. SCHNEIDER, R. RERICKA, M. HORAK et V. BAZANT, *Chem. & Ind. (London)* 692 (1963); D. J. MAIR, N. C. KROUSKOP et T. J. MAYER, *Ind. Chem. Eng. Data* **7**, 420 (1962).

^{14a} L. VAN ITALLIE et M. KERBOSCH, *Arch. Pharm.* **250**, 199 (1912).

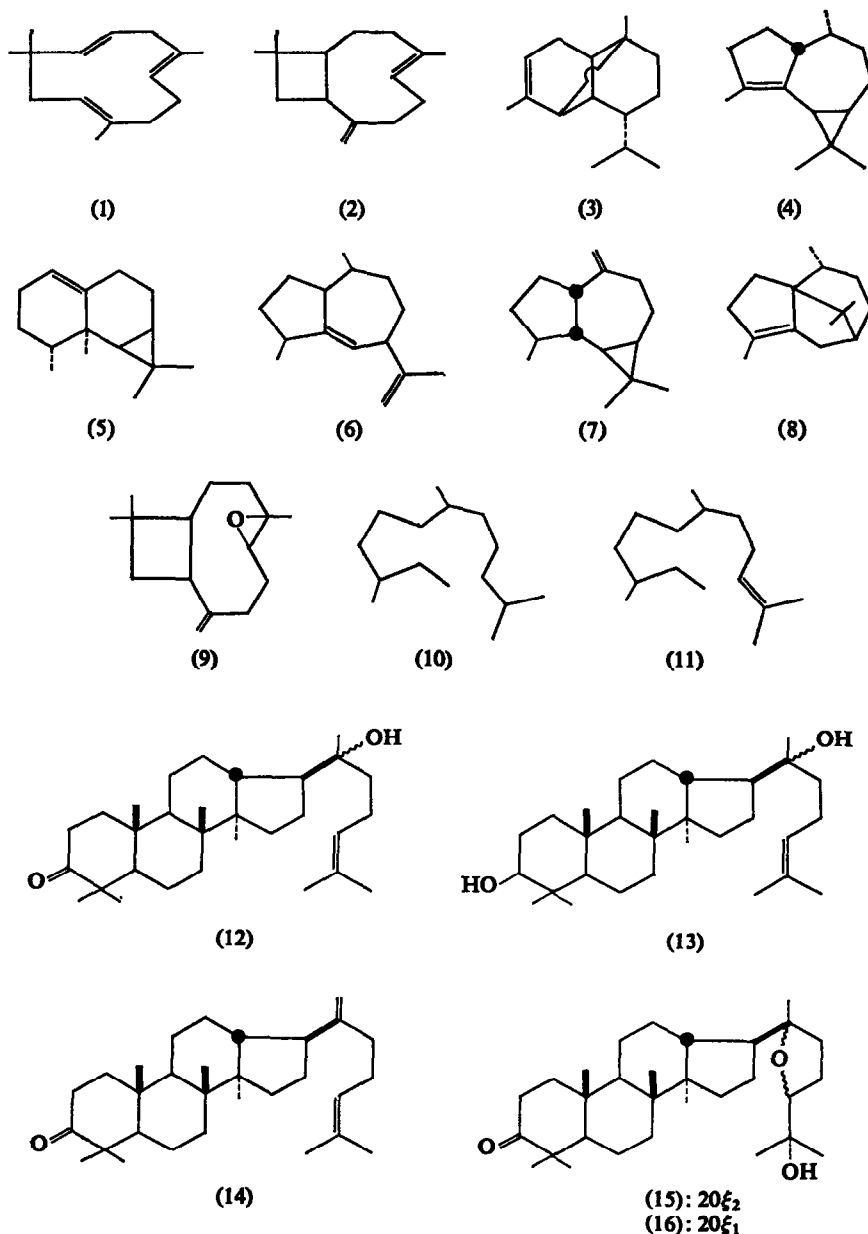
^{14b} L. COSSERAT, G. OURISSON et T. TAKAHASHI, *Chem. & Ind. (London)* 190 (1956).

^{14c} P. CRABBE, G. OURISSON et T. TAKAHASHI, *Tetrahedron* **3**, 279 (1958).

¹⁵ J. S. MILLS, *J. Chem. Soc.* 2196 (1956).

¹⁶ C. M. M. HALLS et E. W. WARNHOFF, *Chem. & Ind. (London)* 1956 (1963).

Les deux derniers triterpènes sont des produits nouveaux, dont la structure est établie dans la Partie Expérimentale.



Variation de la Composition Sesquiterpénique dans une Espèce

Dans plusieurs cas, nous avons analysé des échantillons provenant d'une même espèce et il en ressort que la composition peut varier, bien que l'on retrouve les mêmes constituants.

Exemple 1. D. geniculatus Vesque s.sp. *grandis* Ashton.

Constituant	Échantillon No. 25 (Sungai Labuk, Sabah) (%)	Échantillon No. 26 (Sungai Labuk, Sabah) (%)
Alloaromadendrène	65	trace
Caryophyllène	20	80
Humulène	10	15

(Pourcentages mesurés par chromatographie en phase gazeuse)

Il est cependant à noter que l'identification de ce dernier échantillon n'est pas absolument certaine, la feuille n'étant pas typique, alors que la tige l'est.

Exemple 2. D. appendiculatus Scheff.

Constituant	Échantillon No. 4 (Pehang, Malaisie) (%)	Échantillon No. 5 (Pehang, Malaisie) (%)
Caryophyllène	75	30
Humulène	20	65

Mais dans d'autres cas, les échantillons de différentes origines, et de la même espèce, ont une composition plus constante.

Exemple 3. D. gracilis Bl.

Constituant	Échantillon No. 30 (Selangor, Malaisie) (%)	Échantillon No. 31 (Sandakan, Sabah) (%)
Caryophyllène	75	75
Humulène	20	20

Exemple 4. D. verrucosus Foxw.

Constituant	Échantillon No. 71 (Batang Rejang, Sarawak) (%)	Échantillon No. 72 (Batang Rejang, Sarawak) (%)	Échantillon No. 73 (Trengganu, Malaisie) (%)
Cypérène	5	5	5
Caryophyllène	70	70	70
Humulène	20	20	20

Facteurs d'Imprécision

Une difficulté majeure de ces études est la possibilité d'évolution du matériel d'étude. Des essences riches en produits oxydables se polymérisent plus rapidement; la composition de l'essence se modifie.

On ne peut donc tirer aucune conclusion des modifications *quantitatives* dans ce domaine si l'on n'a pas de contrôle sur "l'histoire" des échantillons.

TABLEAU 3. COMPOSITION DES RÉSINES DE *Dipterocarpus*—LES SESQUITERPÈNES

No. d'ordre	Noms des espèces	α -Gurjunène (4)	Calarène (5)	Alloaromadendrene (7)	Cypérène (8)	Caryophyllène (2)	Humulène (1)	Copaène (3)	Farnésane (10)
Groupe I									
2	<i>D. alatus*</i>	PIG-75	PIG-15	PG-5					
3	<i>D. alatus*</i>	G-65	G-5	G-30					
7	<i>D. boudii</i>	PIG-60	PIG-20	PG-15					
8	<i>D. boudii</i>	PG-10		P					
9	<i>D. boudii</i>	PG-10		P					
18	<i>D. cornutus</i>	PIG-85		PG-10					
22	<i>D. dyeri*</i>	PIG-65	PEIG-5	PIG-20					
23	<i>D. fagineus</i>	PIG-75		PG-20					
40	<i>D. humeratus</i>	PG-70		PG-20					
43	<i>D. intricatus*</i>	PG-70		PG-20					
44	<i>D. intricatus*</i>	G-70	G-10	G-20					
45	<i>D. jourdainii*</i>	G-80	G-5	G-10					
62	<i>D. sublamellatus</i>	PIG-80		PG-5					
63	<i>D. sublamellatus</i>	G-70	G-5	G-25					
Groupe II									
1	<i>D. acutangulus</i>			PG-30	PEG-50	P			
6	<i>D. artocarpifolius</i>	G-10			G-5	G-70			
10	<i>D. borneensis</i>	PIG-10				PIG-80			
12	<i>D. chariaceus</i>			P		P	P		
25	<i>D. geniculatus</i>			PIG-65		PEIG-20	PIG-10		
26	s.sp. <i>grandis</i>			P		PEIG-80	PIG-15		
27	s.sp. <i>geniculatus</i>				PIG-20	PEIG-15	PE		
35	<i>D. grandiflorus</i>	PG-3		PIG-95		traces	traces		
36	<i>D. grandiflorus</i>	G-10	G-10	G-80		?	?		
37	<i>D. grandiflorus</i>	PIG-20		PEIG-50		PG-4	PEIG-20		
38	<i>D. hispidus</i>			PIG-50		PEIG-35	PIG-15		
51	<i>D. palembanicus</i>			PG-10	PEG-5	PEG-50	PG-30		
55	<i>D. pseudofagineus</i>	PG-3				PEG-75	PG-15		
58	<i>D. sarawakensis</i>			PIG-20	PIG-15	PEG-10	PE		
61	<i>D. stellatus</i>	traces		traces	P	PEIG-35	PEIG-15		
	s.sp. <i>stellatus</i>								

TABLEAU 3—*suite*

No. d'ordre	Noms des espèces	α -Gurjunène (4)	Calarène (5)	Alloaro- madendrène (7)	Cypérène (8)	Caryo- phyllène (2)	Humulène (1)	Copaène (3)	Farnésane (10)
65	<i>D. tuberculatus</i>	PIG-90		PIG-4		PEG-4			
66	<i>D. tubercalatus</i>	PIG-90		PIG-6		PEG-2			
71	<i>D. verrucosus</i>	traces		traces	PG-5	PEIG-70	PIG-20		
72	<i>D. verrucosus</i>				PG-5	PEIG-70	PIG-20		
73	<i>D. verrucosus</i>				PG-5	PEIG-70	PIG-20		
Groupe III									
24	<i>D. cf. fagineus</i>				PEG-5	PEIG-50	PIG-30	PG-10	
48	<i>D. obtusifolius</i>	G-15			G-15		PG-15	P	
49	<i>D. obtusifolius</i>	PG-15					PEIG-60	PG-10	
50	<i>D. obtusifolius</i>	PG-25					PEIG-50	PG-15	
52	<i>D. cf. palembanicus</i>				PEG-25		PG-10	PG-20	
74	<i>D. warburgii</i>			PG	PG-10	PEG-30	PG-15	PG-30	
75	<i>D. warburgii</i>			PG	P	PG	PG	PG	
76	<i>D. warburgii</i>			PIG-55	PG	PEG	PG-5	PIG-35	
Groupe IV									
4	<i>D. appendiculatus</i>					PEIG-75	PIG-20		
5	<i>D. appendiculatus</i>					PEIG-30	PIG-65		
13	<i>D. concavus</i>					PEIG-75	PIG-25		
14	<i>D. concavus</i>					PEIG-65	PIG-25		
15	<i>D. confertus</i>					PEIG-80	PIG-20		
16	<i>D. confertus</i>					G-80	G-20		
17	<i>D. confertus</i>					PIG-75	PIG-20		
19	<i>D. costatus</i>					G-80	G-20		
20	<i>D. costatus</i>					PEIG-80	PG-15		
21	<i>D. costatus</i>					PEIG-70	PG-15		
28	<i>D. geniculatus</i> s.sp. <i>geniculatus</i>					PFIG-40	PEIG-60		
29	<i>D. glandulosus</i>					PEIG-80	PIG-20		
30	<i>D. gracilis</i>					PAIG-80	PEIG-15		
31	<i>D. gracilis</i>					PEIG-75	PIG-20		
32	<i>D. gracilis</i>					PEIG-75	PIG-25		

TABLEAU 3—suite

33	<i>D. gracilis</i>	G-75	G-25	
34	<i>D. gracilis</i>	PEIG-70	PEIG-30	
38	<i>D. hasseltii</i>	G-90	G-10	
41	<i>D. indicus</i>	G-70	G-25	
42	<i>D. indicus</i>	P	P	
46	<i>D. nudus</i>	PG-75	PG-20	
47	<i>D. oblongifolius</i>	PEIG-55	PIG-45	
53	<i>D. pilosus</i>	G-60	G-35	
54	<i>D. pilosus</i>	I	I	
56	<i>D. rigidus</i>	PEIG-40	PIG-30	
57	<i>D. rigidus</i>	PEIG-85	PIG-10	
60	<i>D. stellatus</i>	PEIG-75	PIG-25	
59	s.sp. <i>parvus</i>	G-80	G-20	
64	<i>D. trinervis</i>	G-85	G-15	
Groupe V				
11	<i>D. caudiferus</i>	PG-35	PG-10	PG-30
Groupe VI				
77	<i>D. zeylanicus</i>	PEIG-20	PIG-15	PIG-50
78	<i>D. zeylanicus</i>	PEIG-65	PIG-35	G
Espèce non-classée				
67	<i>D. turbinatus</i>	PIG-75	PIG-15	
68	<i>D. turbinatus</i>	G-20	G-15	
69	<i>D. turbinatus</i>	PIG-60	PE-5	
70	<i>D. turbinatus</i>	PIG-60	PE-5	PG-5 PG-5

P: chromatographie sur couche mince; I: spectre infra-rouge; E: époxydation; G: chromatographie en phase gazeuse (les nombres indiquent les pourcentages approximatifs, évalués par la méthode G).

Variation de la Composition Sesquiterpénique dans des Espèces Confondues

D. caudiferus Merr. et *D. warburgii* Brandis. Foxworthy identifiait *D. caudiferus* avec *D. warburgii*; ceci n'a pas été admis par tous les botanistes, et la composition chimique de la résine permet de les distinguer :

No. 11 -- <i>D. caudiferus</i> (%)	No. 75 -- <i>D. warburgii</i> (%)
Caryophyllène 35	Alloaromadendrène 55
Humulène 10	Humulène 5
Copaène 30	Copaène 35

D. appendiculatus Scheff. et *D. acutangulus* Vesque. Les résultats analytiques distinguent très nettement ces deux espèces et sont en accord avec les arguments d'Ashton^{3b} contre l'identité de *D. appendiculatus* Scheff. et *D. acutangulus* Vesque :

No. 4 -- <i>D. appendiculatus</i> (%)	No. 1 -- <i>D. acutangulus</i> (%)
Caryophyllène 60	Cypérène 50
Humulène 40	Alloaromadendrène 30
	Caryophyllène 15

RÉSULTATS ET CONCLUSIONS

Les Tableaux 3 et 4 résument les résultats obtenus sur les quelque 42 espèces étudiées (78 échantillons). Ces résultats méritent quelques commentaires.

TABLEAU 4. COMPOSITION DES RÉSINES DE *Dipterocarpus* - LES TRITERPÈNES

Triterpène	Distribution
Diptérocarpol (12)	Dans toutes les espèces analysées
Dammarènediol (13)	Dans toutes les espèces analysées, sauf dans <i>D. alatus</i> et <i>D. baudii</i>
Dammaradiénone (14)	Dans toutes les espèces analysées, sauf dans <i>D. appendiculatus</i> , <i>D. gracilis</i> , <i>D. rigidus</i> , <i>D. sublamellatus</i> , <i>D. verrucosus</i> , <i>D. zeylanicus</i>
20ξ ₂ -Ocotillone (15)	Dans <i>D. acutangulus</i> , <i>D. appendiculatus</i> , <i>D. baudii</i> , <i>D. dyeri</i> , <i>D. gracilis</i> , <i>D. grandiflorus</i> , <i>D. hispidus</i> , <i>D. pseudofagameus</i> , <i>D. stellatus</i> , <i>D. verrucosus</i> , <i>D. zeylanicus</i>
20ξ ₁ -Ocotillone (16)	Dans <i>D. appendiculatus</i> , <i>D. confertus</i> , <i>D. fagameus</i> , <i>D. gracilis</i> , <i>D. hispidus</i> , <i>D. verrucosus</i>

N. B. *D. borneensis* v. Sl. contient diptérocarpol et dammarènediol (renseignement fourni par le Dr. J. Fried; composants mineurs non identifiés). *D. lowii* Hook. f. contient également du diptérocarpol (D. H. GOSDON, Université de Nottingham, Thèse, 1954).

La présence de diptérocarpol a été antérieurement reconnue dans les oléorésines de: *D. trinervis* Bl. (= *D. hasseltii* Bl.),^{14a} *D. verrucosus* Foxw. et *D. grandiflorus* Blanco,¹⁷ *D. zeylanicus* Thw.¹⁸ et dans divers baumes de gurun commerciaux.¹⁹

Identification dans tous les cas, par chromatographie en couche mince; aussi par isolement (F, IR), toujours pour le diptérocarpol, et habituellement pour les plus abondants des autres constituants. Pour les ocotillones, cf. Partie Expérimentale.

En ce qui concerne les triterpènes, nous nous trouvons en présence de résultats extrêmement simples: le diptérocarpol (12) est présent dans toutes les espèces de *Dipterocarpus* étudiées, et c'est de très loin, dans tous les cas, le triterpène le plus abondant. Il est facilement isolable, même à partir d'échantillons minimes. Tous les autres triterpènes sont des compagnons mineurs du diptérocarpol, qui est ainsi le constituant triterpénique caractéristique du genre *Dipterocarpus*. Cependant, ce n'est pas un constituant de ce genre exclusivement car nous l'avons identifié dans plusieurs autres genres de la même famille.

Les compagnons du diptérocarpol sont tous structuralement très proches de celui-ci. Nous n'attachons guère de signification au fait que nous ayons isolé les uns ou les autres dans certaines espèces seulement: nous avons travaillé avec des échantillons parfois trop peu abondants pour que nous puissions prétendre en avoir reconnu tous les composants. Il n'a été possible d'isoler ces triterpènes mineurs que dans les échantillons les plus abondants: les eaux-mères de cristallisation du diptérocarpol ont alors été chromatographiées très soigneusement.

En ce qui concerne les sesquiterpènes, les résultats sont plus complexes. Nous pouvons tout d'abord distinguer deux groupes d'espèces, les unes contenant les hydrocarbures tricycliques apparentés: α - (4), β -gurjunènes (5) et alloaromadendrène (7); les autres contenant les hydrocarbures mono- et bicycliques: humulène (1) et caryophyllène (2).

Mais des divisions intermédiaires existent aussi, et si l'on tient compte de toutes les variantes, on doit diviser le genre *Dipterocarpus* en six groupes, selon le schéma dichotomique suivant:

Sesquiterpènes A: α -gurjunène (4), calarène (β -gurjunène) (5), alloaromadendrène (7), cypérène (8).

Sesquiterpènes B: caryophyllène (2), humulène (1), copaène (3), farnésane (10).

A. Sesquiterpènes A présents:

a. Sesquiterpènes B absents—Groupe I

a. Sesquiterpènes B aussi présents— α

α . Copaène absent—Groupe II

α . Copaène présent—Groupe III

B. Sesquiterpènes A absents, sesquiterpènes B présents:

b. Farnésane absent— β

β . Copaène absent—Groupe IV

β . Copaène présent—Groupe V

b. Farnésane présent—Groupe VI

N.B. Le γ -gurjunène (6) n'a été isolé que dans deux espèces, *D. intricatus* et *D. dyeri*, mais étant donné que nous ne l'avons pas recherché systématiquement dans les autres espèces, nous ne pouvons en tenir compte dans la classification.

Deux espèces, *D. alatus* et *D. turbinatus*, contiennent l'hydrocarbure inconnu HX¹, qui n'a cependant pas été recherché systématiquement, et pourrait être plus répandu (faibles quantités).

¹⁷ J. McLEAN et W. E. WATTS, *J. Org. Chem.* **25**, 1263 (1960).

¹⁸ L. B. DE SILVA, S. RODRIGO et R. O. B. WIJESKERA, *J. Sci. Ind. Res. (India)* **21B**, 403 (1962).

¹⁹ M. PALMADE et J. STREITH, Résultats non publiés. S. NAGAHAMA (Fukuoka) Communication personnelle.

Les espèces étudiées jusqu'ici se répartissent ainsi:*

Groupe I: *alatus*, *baudii*, *cornutus*, *dyeri*, *fagineus*, *humeralus*, *intricatus*, *jourdainii*, *sub-lamellatus*.

Groupe II: *acutangulus*, *artocarpifolius*, *borneensis*, *chartaceus*, *geniculatus* s.sp. *geniculatus* et *grandis*, *grandiflorus*, *hispidus*, *palembanicus*, *pseudofagineus*, *sarawakensis*, *stellatus* s.sp. *stellatus*, † *tuberculatus*, *verrucosus*, †

Groupe III: cf. *fagineus*, *obtusifolius*, cf. *palembanicus*, *warburgii*.

Groupe IV: *appendiculatus*, *concavus*, *confertus*, *costatus*, *geniculatus* s.sp. *geniculatus*, *glandulosus*, *gracilis*, *hasseltii*, *indicus*, *nudus*, *oblongifolius*, *pilosus*, *rigidus*, *stellatus* s.sp. *parvus*, *trinervis*.

Groupe V: *caudiferus*.

Groupe VI: *zeylanicus*.

CONCLUSION

Nous pensons avoir, dans ce travail, montré l'intérêt des méthodes chimio-taxonomiques, même pour l'étude de genres peu accessibles. Il restera à examiner si les renseignements apportés ici peuvent être pratiquement utilisés pour l'étude botanique du genre *Dipterocarpus*, ou son exploitation commerciale. Notons simplement que, grâce à la chromatographie sur couche mince et en phase gazeuse, il est possible de se faire une première idée de la composition d'une résine de *Dipterocarpus* en quelques minutes, sur un échantillon très petit. En fait, il est probable que peu de travail serait nécessaire pour rendre les méthodes analytiques utilisables sur le terrain.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Nous décrivons ici les caractéristiques des produits isolés, à l'exclusion de ceux que nous avons déjà trouvés dans des espèces du genre *Doona*.¹ Les abréviations sont les mêmes que dans l'article précédent. Les dichroïsmes circulaires ont été mesurés dans le dioxanne avec un Dichrographe Jouan-Roussel, et sont exprimés en $\Delta\epsilon$.

α -Gurjunène (4). Origine, isolement et structure: cf. réf. 7. Caractérisation: Chrom. gazeuse: $t=2$ min. Spectre i.r.: bandes caractéristiques à 1660, 1200, 1125, 1062 et 935 cm^{-1} . CCM: coloration violette par pulvérisation avec H_2SO_4 50% et chauffage à 120°. Chrom. fonctionnelle: nombreux produits, dont un glycol très polaire, par action de l'acide perphthalique (cf. réf. 7).

Calarène (5) (β -gurjunène). Origine, isolement et structure: cf. réf. 8. Caractérisation: Chrom. gazeuse: $t=2$ min. 25 sec. Spectre i.r.: bandes caractéristiques à 1665, 990, 832, 770, 735 cm^{-1} . CCM: coloration verte par révélation comme ci-dessus. Chrom. fonctionnelle un époxyde.

γ -Gurjunène (6). Origine: Résine de *D. dyeri* Pierre. Isolement et structure: cf. réf. 9. Caractérisation: Chrom. gazeuse: $t=3$ min (identique à l'alloaromadendrène). Spectre i.r.: bandes caractéristiques à 1790, 1640, 1220, 1180, 1170, 895, 830 cm^{-1} . CCM: coloration violette par révélation comme ci-dessus. Chrom. fonctionnelle: un spot polaire par époxydation.

* Pour une espèce, *D. turbinatus*, des échantillons d'origine différente ont donné des résultats différents. Nous ne pouvons pour l'instant résoudre cette contradiction, et provisoirement cette espèce sera laissée en dehors de toute classification.

† Les échantillons de résines de ces deux espèces ne contenaient que des traces d' α -gurjunène et d'alloaromadendrène.

Alloaromadendrone (7). Origine: Résine de *D. grandiflorus* Blanco. Isolement: Chromatographie sur silice ou alumine; cette résine contient l'alloaromadendrone pur à plus de 95 pour cent dans la fraction sesquiterpénique. Structure: L'ozonolyse donne l'alloapoaromadendrone $F=71-72^\circ$, $\Delta\epsilon_{295}+0,27$, qui donne, par traitement alcalin, l'épimère l'apoaromadendrone $F=83-84^\circ$, $\Delta\epsilon_{294}-0,53$. Cette dernière a été identifiée avec un échantillon authentique, aimablement fourni par le Dr. Y. R. Naves (Vernier-Genève). Caractérisation: Chrom. gazeuse: $t_H=3$ min. Spectre i.r.: bandes caractéristiques à 1640 et 1130 cm^{-1} . CCM: coloration *violette* par révélation comme ci-dessus.

Cypérène (8). Origine: Résine de *D. artocarpifolius* Pierre. Pour notre étude structurale, le cypérène a été isolé de l'essence de *Cyperus rotundus* L. Isolement: Chromatographies successives (SiO_2 , AgNO_3) des fractions riches en α -gurjunène. Séparation très difficile. Structure: Déduite du spectre de RMN et de réactions de dégradation; identifié au cypérène, de structure alors inconnue, par RMN. La structure du cypérène (8) a entre-temps été établie;^{11a} sa stéréochimie également.^{11b} Nos propres études structurales^{11c} sont en accord avec la structure (8). Caractérisation: Chrom. gazeuse: $t_H=2$ min. Spectre i.r.: bandes caractéristiques à 1690, 1060 et 985 cm^{-1} . CCM: coloration *jaune* par révélation comme ci-dessus.

Epoxys de caryophyllène (9). Origine: Résine de *D. zeylanicus* Thw. Isolement: Chromatographie sur alumine; élution par l'éther (10%) dans l'éther de pétrole. Purifié par CCM préparative sur silice. Structure: Déduite du spectre de RMN; confirmée par comparaison avec un échantillon authentique (i.r., RMN). Caractérisation: Spectre i.r.: bandes caractéristiques à 1635, 895, 865 cm^{-1} . CCM: coloration *bleue* par révélation comme ci-dessus.

Farnésane (10). Origine: Comme ci-dessus. Isolement: Chromatographie sur silice imprégnée de nitrate d'argent (10%). Elué à l'éther de pétrole. Structure: Déduite du spectre de RMN et du spectre de masse ($m/e=212$). Confirmée par identification avec un échantillon authentique obtenu par hydrogénation-hydrogénéolyse du farnésol (i.r., RMN). Nous ne savons pas si le farnésane naturel est ou non un mélange de diastéréoisomères. Caractérisation: Chrom. gazeuse: $t_H=1$ min 10 sec. CCM: Pas de coloration sur plaque par révélation comme ci-dessus.

Triméthyl-2,6,10 dodécène-2 (Hexahydrofarnésène) (11). Origine: Comme ci-dessus. Isolement: Comme ci-dessus. Elué à 5% d'éther dans l'éther de pétrole. Structure: Déduite du spectre de RMN et du spectre de masse ($m/e=210$). Confirmée par hydrogénation catalytique en farnésane, identifié par spectre de masse. Caractérisation: Chrom. gazeuse: $t_H=1$ min 30 sec. CCM: coloration *vert-jaune* par révélation comme ci-dessus.

Diptérocarpol (12), dammarènediol-3 β ,20 ξ_2 (13), dammaradiénone (14) cf. réf. 14, 15. Dans toutes les espèces étudiées, le diptérocarpol est obtenu par cristallisation directe du "sédiment" de la résine.

20 ξ_2 -Ocotillone (15). Origine: Résine de *D. hispidus* Thw. Isolement: CCM préparative, cf. plus loin. Structure: Déduite du spectre de RMN, du dichroïsme circulaire et de l'analyse. Confirmée par réduction (NaBH_4) en "ocotillol", identifié avec un échantillon authentique, aimablement fourni par le Professeur E. W. Warnhoff (London, Ontario) (F, i.r., RMN) et par comparaison des acétates correspondants et des trinarlactones¹⁴⁻¹⁶ obtenues par oxydation chromique (F, i.r., RMN). Caractérisation: cf. plus loin.

20 ξ_1 -Ocotillone (16). Origine et isolement: Comme ci-dessus. Structure: Spectre de RMN, DC et analyse *identiques* à ceux de la 20 ξ_2 -ocotillone (15). Oxydé en trinarlactone-20 ξ_1 (F, $[\alpha]_D$). Caractérisation: cf. plus loin.

Isolement des Ocotillones de D. hispidus Thw.

Résine de *D. hispidus* (150 g). Extraction par benzène à reflux. Filtration. Filtrat évaporé sur "Clarcel" pour obtenir une poudre perméable, mise en tête d'une colonne d'alumine (1600 g). L'éther de pétrole élue les sesquiterpènes (60 g); le benzène élue les triterpènes (20 g); l'éther élue 10 g de produits non cristallisés. Les acides restent sur la colonne. Triterpènes rechromatographiés sur alumine (1000 g). L'éther dans l'éther de pétrole élue, à 5°, 100 mg de dammaradiénone (14), à 10°, 15 g de diptérocarpol (12), à 13°, un mélange de diptérocarpol, des ocotillones (15 et 16) et de dammarènediol (13) (2 g). Cristallisation fractionnée dans l'éther-éther de pétrole pour éliminer le diptérocarpol. Eaux-mères (1,4 g) chromatographiées sur alumine (200 g). L'éther (15°) dans l'éther de pétrole élue la 20 ξ_2 -ocotillone (15) (1 g); puis un mélange (250 mg) de 20 ξ_1 -ocotillone (16) et de dammarènediol. CCM préparative sur silice: séparation de traces de dammarènediol et 200 mg de 20 ξ_1 -ocotillone (16).

20 ξ_2 -Ocotillone (15). $F=165$; $[\alpha]_D +63$; $\Delta\epsilon_{205} +0,73$; $\Delta\epsilon_{234} +0,64$. Analyse: $C_{30}H_{50}O_3$. Calc.: C, 78,55; H, 10,99; Tr., 78,73; 10,71%.

20 ξ_2 -Ocotillol: Par réduction de (15) ($NaBH_4$, MeOH). $F=200$; $[\alpha]_D -30$ (Litt. $F=198-200$; $[\alpha]_D +28$ ¹⁶). Spectre i.r. identique à celui d'un échantillon authentique. Acétate: $F=258-260$; $[\alpha]_D +45$ (Litt. $F=260-261$; $[\alpha]_D +41$ ¹⁶). Trinorlactone: Par oxydation chromique de l'acétate.¹⁶ $F=249-250$; $[\alpha]_D +45$ (Litt. $F=242-245,5$; $[\alpha]_D +42$ ¹⁶). Spectre i.r. identique à celui d'un échantillon authentique.

20 ξ_1 -Ocotillone (16). $F=186$; $[\alpha]_D +50$. $\Delta\epsilon_{295} +0,69$. Spectre de RMN indiscernable de celui de (15). Spectre i.r. différent. Analyse: $C_{30}H_{50}O_3$. Calc.: C, 78,55; H, 10,99; Tr., 78,29; 10,71%.

20 ξ_1 -Ocotillol: Par réduction de (16) ($NaBH_4$, MeOH). $F=205$; $[\alpha]_D +18$. Analyse: $C_{30}H_{52}O_3$. Calc. C, 78,20; H, 11,38; Tr., 78,16; 11,18%. Acétate: $F=220$. Analyse: $C_{32}H_{54}O_4$. Calc.: C, 76,44; H, 10,38; Tr., 76,33; 10,42%. Trinorlactone: Par oxydation chromique de l'acétate. $F=275-278$; $[\alpha]_D +31$ (Litt. $F=278-279$; $[\alpha]_D +28$). Analyse: $C_{29}H_{46}O_4$. Calc. C, 79,94; H, 10,11; Tr., 79,97; 10,16%.

Remerciements.—Nous remercions les différents collègues qui nous ont fourni des échantillons ou nous ont aidé pour leur récolte, et qui sont mentionnés dans le texte. Ce travail a été aidé par la Délégation Générale à la Recherche Scientifique (Contrat 63 FR. 035 A1).