

Dérivés Phloroglucinoliques d'*Hagenia abyssinica*. IV.*

Résonance Magnétique Nucléaire du ^{13}C de la Kosotoxine, du Pseudo-aspidinol et de l' α -Kosine

MAURI LOUNASMAA

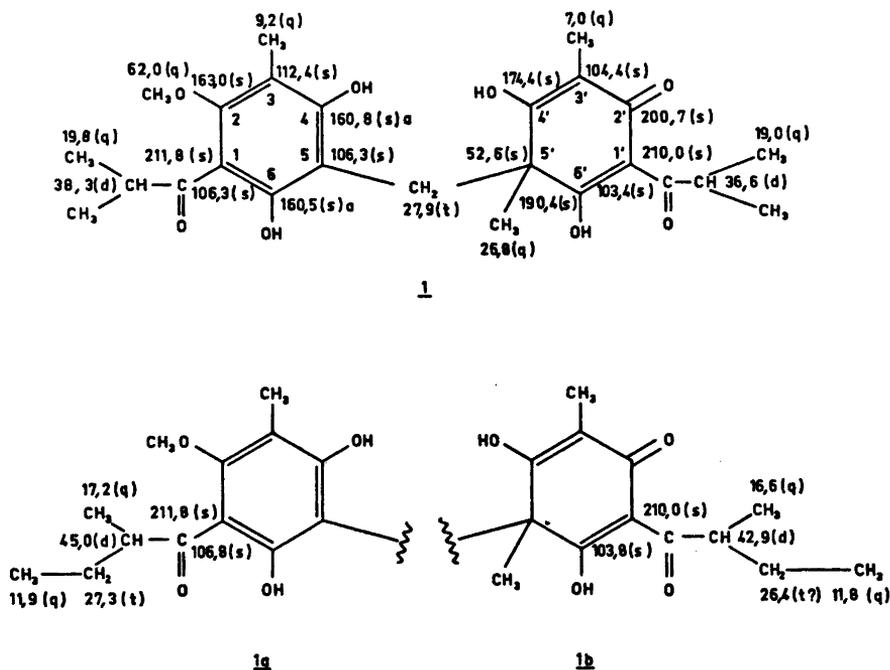
Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles, c/o Centre National de la Recherche Technique, Laboratoire de Chimie, SF-02150 Espoo, Finlande

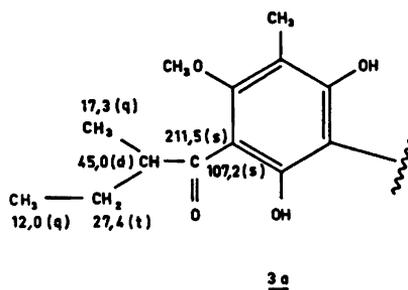
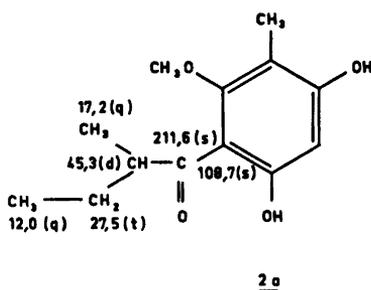
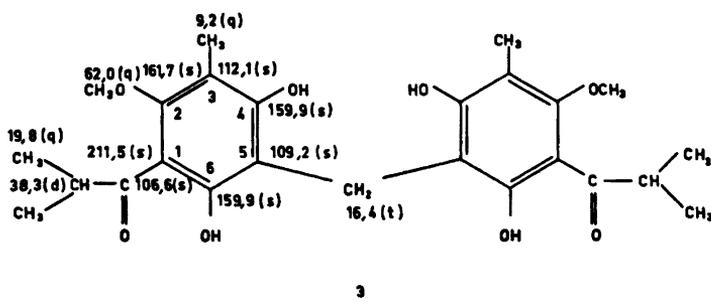
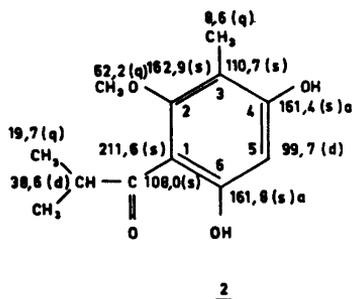
La RMN du ^{13}C a été utilisée pour confirmer la structure de la kosotoxine *1*. Les spectres de RMN du ^{13}C du pseudo-aspidinol *2* et de l' α -kosine *3* ont été également mesurés dans le but d'obtenir des spectres de référence.

^{13}C NMR spectroscopy has been utilized to confirm the structure of kosotoxin *1*. The ^{13}C NMR spectra of pseudo-aspidinol *2* and α -kosing *3* have also been measured in order to obtain reference spectra.

Il y a peu de temps nous avons proposé la structure *1* pour la kosotoxine, qui est le dérivé phloroglucinolique le plus abondant d'*Hagenia abyssinica* (Bruce) Gmel.¹⁻³ La structure proposée a été établie surtout grâce à l'utilisation de techniques spectrales telles que résonance magnétique nucléaire du ^1H et spectrométrie de masse, ainsi que de clivages réductifs alcalins.

* Partie III, Réf. 3.





Pour confirmer la structure proposée nous avons examiné le spectre de résonance magnétique nucléaire du ^{13}C de la kosotoxine 1. Comme produits de référence nous avons utilisé le pseudo-aspidinol 2 et l' α -kosine 3, dont les structures étaient connues auparavant et confirmées par les synthèses.⁴

Les déplacements chimiques trouvés, relatifs au TMS utilisé comme référence interne, sont donnés dans les formules. Les multiplicités des signaux, trouvées par les découplages partiels des hydrogènes sont indiquées entre parenthèses. L'attribution des signaux marqués par un α peut être renversée dans la même formule.

Dans les travaux antérieurs¹⁻³ nous avons montré que les dérivés phloroglucinoliques isolés d'*Hagenia abyssinica* sont des mélanges des homologues isobutyryles (iB) (majeur), isovaléryles (iV) (mineur) et méthyl-2 butyryles (2-MeB) (mineur) des chaînes latérales. Les résultats présents montrent la prédominance de la chaîne latérale méthyl-2 butyryle (2-MeB) parmi les homologues mineurs. Le fait que les échantillons utilisés consistaient, en outre des homologues isobutyryles (iB), des quantités suffisantes des homologues méthyl-2 butyryles (2-MeB) facilitait l'identification univoque de certains signaux (*vide infra*).

Le spectre du pseudo-aspidinol 2 est assez simple et se prête à l'identification facilement. Les signaux trouvés entre 8,6 ppm et 62,2 ppm sont identifiés sans difficulté par leurs déplacements chimiques et par leurs multiplicités. Ainsi, le signal à 8,6 (q) ppm représente le carbone du groupement méthyle attaché au noyau aromatique. Les signaux à 19,7 (q) et 38,6 (d) ppm peuvent être attribués aux carbones sp^3 de la chaîne latérale isobutyryle (iB) et ceux à 12,0 (q), 17,2 (q), 27,5 (t) et 45,3 (d) ppm aux carbones sp^3 de la chaîne latérale méthyl-2 butyryle (2-MeB). Le signal observé à 62,2 (q) ppm représente le carbone du groupement méthoxyle.

La multiplicité du signal à 99,7 (d) ppm permet son identification univoque au C-5. Le rapport caractéristique entre les intensités relatives des signaux* à 108,0 (s) et 108,7 (s) ppm rend possible l'attribution individuelle de ces signaux au C-1 dans 2 et 2a, respectivement, et permet également l'identification univoque du signal à 110,7 (s) ppm au C-3.

Les signaux trouvés à 161,4 (s), 161,8 (s) et 162,9 (s) ppm représentent des carbones fortement déblindés. Ils peuvent être attribués aux C-2, C-4 et C-6, qui se trouvent en position α par rapport à un atome d'oxygène. Le carbone le plus déblindé est probablement le C-2 attaché au groupement méthoxyle. La distinction entre les deux autres signaux, non indispensables à la compréhension du présent travail, n'a pas été tentée.

Le signal à 211,6 (s) ppm représente le carbone du groupement carbonyle de la chaîne latérale dans les différents homologues (*vide supra*).

L'identification des signaux du spectre de l' α -kosine 3 suit en grande partie le même principe que celle du pseudoaspidinol 2 (*vide supra*). Ainsi, à titre d'exemple, le déplacement chimique permet l'attribution du signal à 112,1 (s) ppm au C-3 et le rapport caractéristique entre les intensités relatives des signaux à

106,6 (s) et 107,2 (s) ppm rend possible l'attribution individuelle de ces signaux au C-1 dans 3 et 3a, respectivement. En conséquence, cela permet l'identification univoque du signal à 109,2 (s) ppm au C-5.

Le signal "supplémentaire" à 16,4 (t) ppm peut être attribué au carbone du groupement méthylène entre les deux noyaux aromatiques.

Le spectre de la kosotoxine 1, interprété partiellement en le comparant avec ceux des produits de référence, confirme la structure proposée. Le signal à 9,2 (q) ppm est attribué au carbone du groupement méthyle attaché au noyau aromatique. Les signaux à 19,8 (q) et 38,3 (d) ppm peuvent être attribués par analogie avec les cas précédents (*vide supra*) aux carbones sp^3 de la chaîne latérale isobutyryle (iB) et ceux à 11,9 (q), 17,2 (q), 27,3 (t) et 45,0 (d) ppm aux carbones sp^3 de la chaîne latérale méthyl-2 butyryle (2-MeB) attachées au noyau aromatique. En conséquence, les signaux à 19,0 (q) et 36,6 (d) ppm sont attribués aux carbones sp^3 de la chaîne latérale isobutyryle (iB) et ceux à 11,8 (q), 16,6 (q), 26,4 (partiellement caché) et 42,9 (d) ppm aux carbones sp^3 de la chaîne latérale méthyl-2 butyryle (2-MeB) attachées au noyau non-aromatique. L'attribution des signaux à 19,0 et 36,6 ppm aux carbones sp^3 de la chaîne latérale isobutyryle (iB) attachée au noyau non-aromatique est donnée par le fait que les signaux correspondants dans le spectre de l'acide méthyl-3 isobutyryl-5 filicinique (Va dans Réf. 3) apparaissent à 19,0 et 35,4 ppm⁵ et dans celui de la colupulone (4 dans Réf. 6) à 18,9 et 35,3 ppm.⁶

Le signal à 7,0 (q) ppm représente le carbone du groupement méthyle attaché au C-3' et celui à 26,8 (q) ppm le carbone du groupement méthyle attaché au centre chiral C-5', qui est lui-même représenté par le signal à 52,6 (s) ppm. L'intensité et la multiplicité du signal à 27,9 (t) ppm permet son identification univoque au carbone du pont méthylène entre les deux noyaux. Le signal trouvé à 62,0 (q) ppm représente le carbone du groupement méthoxyle.

Le signal à 112,4 (s) ppm est attribué par analogie avec les cas précédents (*vide supra*) au C-3. Les deux signaux presque superposés à 106,3 (s) ppm représentant les C-1 (dans 1) et C-5. Le faible signal à 106,8 (s) ppm est dû au C-1 (dans 1a) portant une chaîne latérale méthyl-2 butyryle (2-MeB). Le rapport carac-

* Quoique dans la spectroscopie RMN utilisant la transformée de Fourier l'intensité des signaux perde beaucoup de sa valeur diagnostique pour compter les carbones, elle peut toujours être appliquée dans les cas où les carbones à comparer sont substitués par un nombre égal d'hydrogènes et qui, en première approximation, possèdent des temps de relaxation similaires.

téristique entre les intensités relatives des signaux à 103,4 (s) et 103,8 (s) ppm permet l'attribution individuelle de ces signaux au C-1' dans *1* et *1b*, respectivement, et rend possible l'identification univoque du signal à 104,4 (s) ppm au C-3'.

Les signaux trouvés à 160,5 (s), 160,8 (s) et 163,0 (s) ppm sont attribués par analogie avec les cas précédents (*vide supra*) aux C-2, C-4 et C-6, qui se trouvent en position α par rapport à un atome d'oxygène. Le carbone le plus déblindé est probablement le C-2 attaché au groupement méthoxyle. La distinction entre les deux autres signaux, sans importance pour la compréhension du présent travail, n'a pas été tentée.

Les signaux observés à 174,4 (s) et 190,4 (s) ppm peuvent être attribués aux C-4' et C-6', respectivement. La différenciation entre ces deux signaux est basée sur le fait que le C-6' est le carbone β dans deux systèmes cétoniques α, β -insaturés, tandis que le C-4' ne l'est que dans une. Le signal à 200,7 (s) ppm est celui du C-2'.

Les signaux à 211,8 (s) et 210,0 (s) ppm représentent les carbones des groupements carbonyles des chaînes latérales attachées aux noyaux aromatique et non-aromatique, respectivement.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les spectres de RMN du ^{13}C ont été réalisés dans CDCl_3 à 22,63 MHz sur un spectromètre Bruker HX 90 E.

RÉFÉRENCES

1. Lounasmaa, M., Widén, C.-J. et Huhtikangas, A. *Phytochemistry* 12 (1973) 2017.
2. Lounasmaa, M., Widén, C.-J. et Huhtikangas, A. *Acta Chem. Scand. B* 28 (1974) 1200.
3. Lounasmaa, M., Widén, C.-J. et Huhtikangas, A. *Acta Chem. Scand. B* 28 (1974) 1209.
4. Orth, W. A. et Riedl, W. *Justus Liebigs Ann. Chem.* 663 (1963) 83.
5. Lounasmaa, M. *Résultats non publiés*.
6. Borremans, F., De Potter, M. et De Keukeleire, D. *Org. Magn. Res.* 7 (1975) 415.

Reçu le 1^{er} Juillet 1976.