

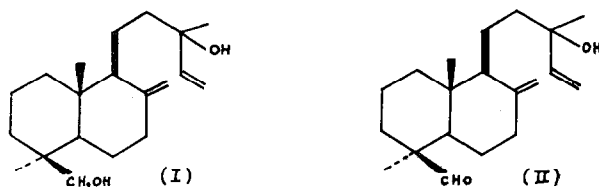
# ETUDE DES CONSTITUANTS CHIMIQUES DU BOIS DE CYPRES DU TASSILI, CUPRESSUS DUPREZIANA, A. CAMUS.

## IV: Isolement et identification des diterpènes Torulosol et Torulosal.

par A. DIARA, L. GASNER et L. PIOVETTI

Institut National Agronomique d'Alger, département de Technologie-chimie; Faculté des Sciences d'Alger, département de chimie, laboratoire de chimie organique - chimie des substances naturelles.

Les diterpènes Torulosol,  $C_{20}H_{34}O_2$  (I) et torulosal,  $C_{20}H_{32}O_2$  (II) ont été isolés au cours de l'étude chromatographique du neutre provenant d'un extrait éthéropétrolique du bois de cyprès.



Cette note fait suite à 3 articles récents (1) (2) (3) dans lesquels nous décrivons l'isolement de composés sesquiterpéniques à partir de la même fraction.

(I) et (II) ont été découverts, en 1961, dans le bois de « cupressus torulosa » (4).

Une partie de ce travail (étude physico-chimique par résonance magnétique nucléaire et spectrométrie de masse) a pu être réalisée grâce à un stage effectué par l'un de nous (L. P.) au centre de recherche Roure-Bertrand Dupont, 06, Grasse (France). Les auteurs en remerciant le Directeur, M. P. TEISSEIRE, ainsi que les responsables des laboratoires de spectrométrie, MM. P. ROULLIER et P. WITZ.

### PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur les appareils Perkin-Elmer modèles 457 et 225. Les fréquences sont exprimées en  $cm^{-1}$ . Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) ont été mesurés sur un appareil Variant modèle HA 100. Les déplacements chimiques ( $\delta$ ) sont donnés en

parties par million (ppm) à partir du tétraméthylsilane (TMS) utilisé comme étalon interne. Les constantes de couplage sont données en hertz. Le solvant utilisé est le chloroforme deutéré ( $\text{CDCl}_3$ ).

La chromatographie sur couches minces (CCM) analytique sur gel de silice GF 254 Merck a été employée systématiquement pour contrôler les fractions obtenues par chromatographie sur colonne.

Deux méthodes nous ont permis d'isoler le torulosol (I) et le torulosal (II).

— Séparation directe de la fraction neutre par chromatographie.

— Séparation de la fraction neutre en composés carbonylés et non carbonylés avec le réactif de Girard T, suivie d'une chromatographie sur colonne.

#### PREMIÈRE MÉTHODE.

— Séparation de la fraction neutre par chromatographie sur colonne.

La chromatographie de la fraction neutre éthéropétrolique sur colonne d'alumine neutre d'activité II a été décrite dans un article précédent (1).

Les fractions de cette chromatographie obtenues à la suite de celles contenant le cédrol (élutions benzène-Ether, Ether, Ether-méthanol et méthanol) sont réunies après contrôle par CCM sur gel de silice GF 254.

7,5 g des fractions réunies sont chromatographiés sur colonne d'alumine neutre d'activité I. Les élutions benzène-Ether (3:7, 2:8, 1:9) et Ether fournissent chacune une huile jaune dont les composés se révèlent être identiques après contrôle par CCM sur gel de silice GF 254. Les fractions correspondantes sont réunies, soit (A) = 1,109 g.

— Isolement du torulosol (I) et du torulosal (II).

La fraction (A) est chromatographiée sur couches épaisses d'alumine F254 Merck, éluant chlorure de méthylène.

On isole ainsi 2 composés qui cristallisent dans le tétrachlorure de carbone à froid. Ces derniers sont recristallisés dans des solvants tels que le tétrachlorure de carbone, l'éther éthylique ou le méthanol. Soient (I): 0,029 g, 1 tache en CCM sur gel de silice GF 254, éluant chlorure de méthylène-Ether (1:1),  $R_F=0,55$ ; (II): 0,124 g, 1 tache en CCM sur gel de silice GF<sub>254</sub>, éluant chlorure de méthylène-Ether (1:1)  $R_F=0,61$ .

Les caractéristiques physiques de ces deux produits sont les suivantes:

(I) :  $F=109^\circ$ ;  $(\alpha)^{25}_D = +32^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ,  $C=0,2$ ); masse  $M^+ = 306$ .

IR (pastille K Br)  $3590\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$ O-H libre);  $3380\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  O-H);  $3090\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$ =CH<sub>2</sub>);  $1645\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  C=C);  $1635\text{ cm}^{-1}$  (épaulement  $\nu$ C=C);  $1380\text{ cm}^{-1}$   $1370\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$ CH<sub>3</sub>);  $1030\text{ cm}^{-1}$ ,  $1020\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$ C-OH);  $995\text{ cm}^{-1}$ ,  $920\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$ CH<sub>2</sub>=CH);  $895\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$ =CH<sub>2</sub>).

RMN:  $\delta=0,64$  (3 H, S),  $0,96$  (3 H, S),  $1,25$  (3 H, S) CH<sub>3</sub>;  $3,38$  (1 H, d, J=11Hz),  $3,75$  (1H, d, J=11 Hz) système AB de CH<sub>2</sub>-OH;  $4,50$  (1H, m),  $4,80$  (1 H, m) = CH<sub>2</sub>;  $5,14$  (2 H, m),  $5,92$  (1 H, q, J<sub>cis</sub> = 11 Hz, J<sub>trans</sub> = 18 Hz) système ABX de CH=CH<sub>2</sub>.

Les données: F, ( $\alpha$ )<sub>D</sub>, IR correspondent à celles du torulosol telles qu'elles existent dans la littérature (5). De plus les données du spectre de RMN sont en accord avec la structure du torulosol (I).

(II) F=78-80°; ( $\alpha$ )<sub>D</sub><sup>20</sup> = +20-25° (CH Cl<sub>3</sub>, C=1); masse M<sup>+</sup> = 304.

IR (dans C Cl<sub>4</sub>)  $3600\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  O-H);  $3080\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  = CH<sub>2</sub>);  $2720\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  CH de CHO);  $1720\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  C=O);  $1640\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  C=C);  $1385\text{ cm}^{-1}$ ,  $1370\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$  CH<sub>3</sub>);  $1030\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  C-OH);  $990\text{ cm}^{-1}$ ,  $920\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$  CH<sub>2</sub>=CH);  $895\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$ =CH<sub>2</sub>).

RMN  $\delta=0,55$  (3H,S),  $1,00$  (3H, S),  $1,25$  (3H, S) CH<sub>3</sub>;  $4,54$  (1H, m),  $4,88$  (1H, m)=CH<sub>2</sub>;  $5,14$  (2H, m),  $5,92$  (1H, q, J<sub>cis</sub> = 11 Hz, J<sub>trans</sub> = 18 Hz) système AB de CH=CH<sub>2</sub>;  $9,72$  (1H, S) -CHO.

Le spectre IR est identique au spectre d'un échantillon authentique de torulosol relevé dans la littérature (5). Les données du spectre de RMN sont en accord avec la structure du torulosol (II).

## DEUXIÈME MÉTHODE.

— Séparation en fraction carbonylées et non carbonylées.

10 g de fraction neutre éthéropétrolique sont traités par le réactif de Girard T (6). Cette réaction permet de séparer les composés non carbonylés (8, 48 g) des composés carbonylés (0,62 g).

— Isolement du torulosol (I).

4 g de fraction non carbonylée sont chromatographiés sur colonne d'alumine neutre d'activité II. L'élué benzène-Ether (1:1) fournit 0,24 g de cristaux qui sont recristallisés dans des solvants tels que le tétrachlorure de carbone, l'éther éthylique ou le méthanol.

Les caractéristiques physiques de ce produit sont identiques à celles décrites précédemment pour le torulosol (I).

— Isolement du torulosol (II).

0,5 g de fraction carbonylée sont chromatographiés sur colonne d'alumine neutre d'activité II. L'élution par le benzène fournit 0,08 g d'une huile qui cristallise après addition de tétrachlorure de carbone. Les cristaux obtenus sont recristallisés dans des solvants tels que le tétrachlorure de carbone, l'éther éthylique ou le méthanol.

Les caractéristiques physiques de ce produit sont identiques à celles décrites précédemment pour le torulosal (II).

Les cristaux obtenus après addition de tétrachlorure de carbone correspondent à un « composé d'inclusion » torulosal- $\text{CCl}_4$  (5).

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) ARBIB G., DIARA A., DOTTIN B., PIOVETTI L., 1972 - Annales de l'Institut National Agronomique (Alger), Vol. I, n. 1, pp. 11-13.
- (2) DIARA A., PIOVETTI L. - Annales de l'Institut National Agronomique (Alger), n. 2, actuellement sous presse.
- (3) DIARA A., PIOVETTI L. - Annales de l'Institut National Agronomique (Alger), n. 3, actuellement sous presse.
- (4) BARRETO H., ENZELL C., 1961 - Acta chem. Scand., 15, p. 1313.
- (5) ENZELL C., 1961 - Acta chem. Scand., 15, pp. 1303-1312.
- (6) BRUNS K., 1969 - Tetrahedron, 25, pp. 1771-1775.