

## 75. Identification et synthèse de nouveaux depsides isolés de la mousse de chêne (*Evernia Prunastri* (L.) ACH.)

4<sup>e</sup> Communication<sup>1)2)</sup>

par Gilles Nicollier, Michel Rebetez et Raffaele Tabacchi

Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel, Avenue de Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel (Suisse)

(27.XII.78)

---

### Identification and synthesis of new depsides isolated from oakmoss (*Evernia Prunastri* (L.) ACH.)

#### Summary

Lecanoric acid **5** and 4 new depsides have been isolated from oakmoss (*Evernia Prunastri* (L.) ACH.) extracts by means of silicagel column chromatography. Various spectral methods including <sup>13</sup>C-NMR, were used in determining the structure of 4,2''-*O*-methylgyrophoric acid (**1**), lecanoric acid (**5**), 2'-*O*-methylevernic acid (**2**), 3'-methylevernic acid (**3**) and methyl 3'-methyllecanorate (**4**).

---

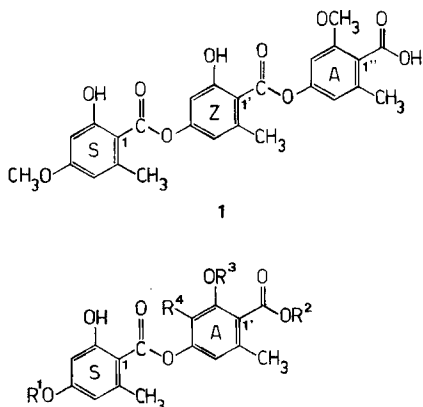
**Introduction.** - Nous avons précédemment signalé la présence dans les extraits du lichen *Evernia Prunastri* (L.) ACH. de plusieurs composés depsidiques et phénoliques inconnus [1]. En effet, l'analyse des produits d'hydrolyse ou d'alcoolyse des extraits dont on a préalablement éliminé les depsides principaux (atranorine, chloratranorine et acide évernique), montre la présence d'orcinol (dihydroxy-1,3-méthyl-5-benzène) et de son éther monométhyle ainsi que de sparassol (hydroxy-2-méthoxy-4-méthyl-6-benzoate de méthyle). La quantité élevée de ces composés laisse supposer la présence de depsides autres que l'acide évernique et l'atranorine, dont la structure doit comporter une ou plusieurs unités orcinol ou  $\beta$ -orcine-carboxylate de méthyle (dihydroxy-2,4-diméthyl-3,6-benzoate de méthyle). Nous identifions maintenant 4 nouveaux depsides, l'acide *O*-diméthyl-4,2''-gyrophorique (**1**), l'acide *O*-méthyl-2'-évernique (**2**), l'acide méthyl-3'-évernique (**3**) et le méthyl-3'-lécanorate de méthyle (**4**), à côté de l'acide lécanorique (**5**) (*Schéma 1*).

**Résultats.** - Les depsides **2** et **5** ont été isolés à partir d'une fraction étherée obtenue par extraction acide d'une concrète benzénique de mousse de chêne de Yougoslavie. Le mélange a ensuite été séparé sur colonne de silicagel puis purifié sur colonne *Sephadex* LH20. **1**, **3** et **4** ont été obtenus directement à partir de l'extrait étheré de la concrète benzénique filtré sur terre à foulon puis chromatographié sur une colonne de polyamide.

1) Une partie de ce travail a été présentée au VII<sup>e</sup> Congrès International des Huiles Essentielles à Kyoto 6-11 octobre 1977.

2) 3<sup>e</sup> Communication: [1].

Schéma 1



- 1 *O*-diméthyl-4,2''-gyrophorique  
 2  $R^1 = R^3 = \text{CH}_3$   $R^2 = R^4 = \text{H}$   
 acide *O*-méthyl-2'-évernique  
 3  $R^1 = R^4 = \text{CH}_3$   $R^2 = R^3 = \text{H}$   
 acide méthyl-3'-évernique  
 4  $R^1 = R^3 = \text{H}$   $R^2 = R^4 = \text{CH}_3$   
 méthyl-3'-lécanorate de méthyle  
 5  $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = \text{H}$   
 acide lécanorique  
 8  $R^1 = \text{CH}_3$   $R^2 = R^3 = R^4 = \text{H}$   
 acide évernique

La structure de ces nouveaux depsides a été établie par spectroscopie IR.,  $^1\text{H}$ - et  $^{13}\text{C}$ -RMN., SM. et confirmée par synthèse. D'autre part, l'alcoololyse méthanolique conduit pour 3 et 4 au  $\beta$ -orcine-carboxylate de méthyle (6), pour 1 et 2 au sparassol et pour 5 à l'orsellinate de méthyle (7). Ces résultats d'hydrolyse sont en accord avec ceux observés sur d'autres depsides [2]. Les composés monoarylés ont été analysés et identifiés par chromatographie sur couche mince ainsi que par CG./SM. sous forme de dérivés triméthylsilylés. Les spectres IR. des depsides 1, 2, 3 et 4 présentent des absorptions caractéristiques à 3350–3400 (OH) et 1650 (CO)  $\text{cm}^{-1}$  indiquant un groupe hydroxyle en position *ortho* par rapport à 1 ou 2 groupes carbonyles. Le spectre IR. de 5 présente en plus 2 bandes à 3450 et 3530  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux 3 groupes hydroxyles.

La fragmentation en spectrométrie de masse de tous les composés est semblable à celle de depsides analogues décrits dans la littérature [3] [4]. On observe en particulier un  $M^+$  de faible intensité et le pic de base correspond aux fragments obtenus par la rupture de la liaison depsidique.

Les spectres  $^1\text{H}$ -RMN. (60 MHz) ne montrent que des singulets à 2,3–2,7 ppm pour les groupes méthyle et à 3,75 ppm pour les groupes méthoxy. Les protons aromatiques *méa* donnent un singulet large à 6,2–6,35 pour le cycle A et à 6,5–6,57 pour le cycle S. Les mêmes signaux observés à haute fréquence (360 MHz) montrent des spectres de type AB ( $\Delta\nu = 3\text{--}4\text{ Hz}$ ;  $J = 2\text{ Hz}$ ).

Les spectres  $^{13}\text{C}$ -RMN. (22,11 MHz) confirment les structures proposées. L'assignation des signaux de résonance (Tabl.) a été possible par comparaison avec les spectres que nous avons décrits précédemment [4], par calcul théorique d'après les règles d'additivité et par découplage partiel (off-resonance). Il faut noter l'effet de la modification de la densité électronique à longue distance à travers la liaison depsidique. Une modification même faible des substituants dans un cycle se traduit par une variation jusqu'à 1,5 ppm du déplacement chimique des atomes de carbone du même cycle ainsi que de celui de certains atomes de carbone de l'autre cycle. Les acides évernique (8) et lécanorique (5) possèdent des déplacements chimiques assez semblables, et identiques pour le cycle A. Par contre, l'acide *O*-méthyl-2'-évernique

Tableau. Déplacements chimiques des atomes de carbone depsidiques<sup>a)</sup>

	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)
<b>1</b>	106,93	161,19	98,68	162,90	109,51	142,29	163,88
<b>2</b>	109,91	160,21	99,18	162,63	109,91	140,40	167,29
<b>3</b>	108,02	162,14	98,98	162,92	110,30	140,93	167,39
<b>4</b>	105,53	162,21	100,76	162,69	111,78	141,65	167,87
<b>5</b>	107,54	160,48	100,30	161,57	110,00	140,29	166,89
<b>8</b>	108,25	159,58	98,99	162,23	109,91	139,85	166,44

	C(1')	C(2')	C(3')	C(4')	C(5')	C(6')	C(7')
<b>1</b>	110,31	153,0	105,35	161,19	110,31	142,29	162,90
<b>2</b>	123,07	151,32	103,50	156,66	108,65	136,13	
<b>3</b>	115,87	152,14	109,24	161,66	115,87	139,39	
<b>4</b>	116,19	151,97	111,02	159,93	116,91	137,89	
<b>5</b>	115,44	152,26	107,19	160,48	114,54	139,82	
<b>8</b>	115,50	152,30	107,17	159,58	114,54	139,79	

	C(1'')	C(2'')	C(3'')	C(4'')	C(5'')	C(6'')	
<b>1</b>	110,79	158,03	99,7	158,03	108,48	139,0	

Déplacements chimiques des atomes de carbone des substituants<sup>a)</sup>

	CH <sub>3</sub> sur				OCH <sub>3</sub> sur			COOCH <sub>3</sub>	COOH
	C(6)	C(3')	C(6')	C(6'')	C(4)	C(2')	C(2'')		
<b>1</b>	22,72		22,89	22,72	54,94		54,94		172,5
<b>2</b>	18,69		21,31		56,07	55,25			168,17
<b>3</b>	22,27	9,11	23,30		55,18				173,47
<b>4</b>	22,46	9,23	22,76					52,14	
<b>5</b>	20,87		21,15						170,35
<b>8</b>	20,76		20,90		54,95				170,33

a) Spectres enregistrés à 22,11 MHz dans DMSO (D<sub>6</sub>) (ppm/TMS)

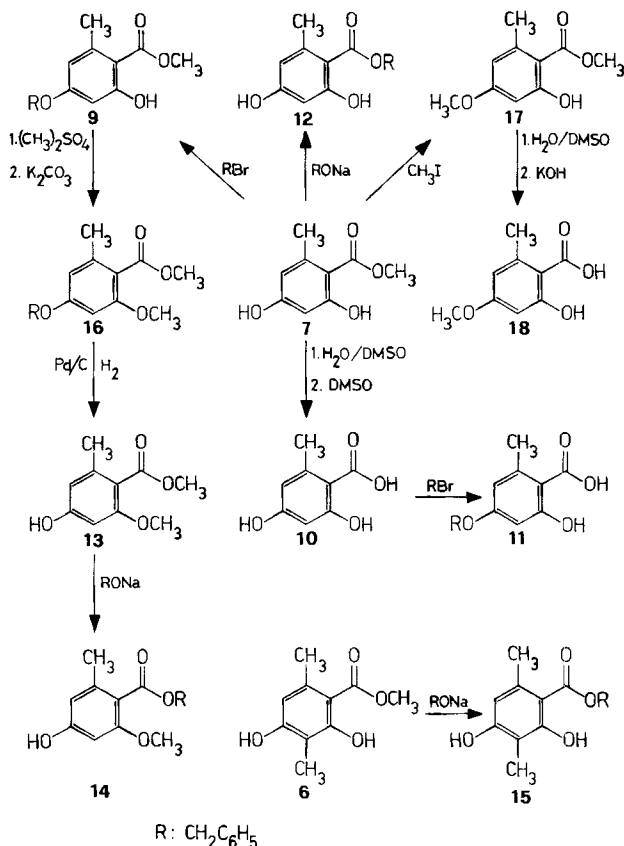
(2) montre une différence importante pour C(1') (+ 7,5 Hz) due à la rupture de la liaison hydrogène entre le groupe carboxyle de **5** ou **8** avec le groupe hydroxyle phénolique voisin. Cette même cause doit être responsable des modifications des déplacements pour les atomes de carbone (0,5 à 1,5 ppm) du cycle S.

Pour le tridepside **1** l'influence de l'extension de la conjugaison par un cycle supplémentaire se traduit d'une part sur les valeurs du déplacement chimique des atomes de carbone assurant la liaison depsidique C(7) et C(7'), (163,8 et 162,9) et d'autre part par des modifications du déplacement de presque tous les atomes de carbone des cycles S et Z par rapport à l'acide évernique (**8**).

**Synthèse.** – Les noyaux précurseurs pour l'obtention des 5 depsides sont l'orsellinate de méthyle (**7**) et le  $\beta$ -orcine-carboxylate de méthyle (**6**) dont la synthèse a déjà été décrite [5].

La protection sélective des groupes phénoliques est obtenue par benzylation au moyen de bromure de benzyle (**7** → **9**, **10** → **11**). Les groupes carboxyle libres ont été obtenus par hydrogénolyse après transestérification de l'ester correspondant par le

Schéma 2



benzylate de sodium (7 → 12, 13 → 14, 6 → 15). Les méthylations sont faites par le sulfate de méthyle (9 → 16) ou l'iodure de méthyle (7 → 17) (Schéma 2).

La formation des depsides a lieu entre les acides carboxyliques 18 et 11, et les esters phénoliques appropriés 6, 12, 14 et 15 en présence d'anhydride trifluoracétique. Ce réactif s'est révélé d'un emploi plus aisé et plus général que le *N,N*-dicyclohexylcarbodiimide. L'hydrogénolyse (Pd/C) du groupe protecteur donne les depsides 1, 5, 2, 3, 4 et 8 en partant des dérivés benzylés 19, 20, 21, 22, 23 et 24 (Schéma 3).

Schéma 3

	Acide	Ester	Depside	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
	8	+	14	19	Me	14	H
	11	+	12	20	CH <sub>2</sub> Ph	CH <sub>2</sub> Ph	H
	18	+	14	21	Me	CH <sub>2</sub> Ph	Me
	18	+	15	22	Me	CH <sub>2</sub> Ph	H
	11	+	6	23	CH <sub>2</sub> Ph	Me	H
	18	+	12	24	Me	CH <sub>2</sub> Ph	H

Nous remercions M. le Prof. A. Jacot-Guillarmod et M. J. Garnero de l'intérêt porté à ce travail, la maison Robert et Cie à Grasse pour la fourniture du matériel de départ, Mlle C. Zbinden pour son aide précieuse, les maisons Givaudan SA (Dübendorf) et Spectrospin AG (Fällanden) pour l'enregistrement des spectres  $^{13}\text{C}$ -RMN.

### Partie expérimentale

**1. Généralités.** - Voir [4]. Les intensités des spectres IR. sont notées  $w$  = faible,  $m$  = moyenne,  $s$  = forte,  $vs$  = très forte.

**2. Isolement.** - Voir [1] [4]. Les produits **2** et **5** ont été obtenus par chromatographie sur colonne de silicagel (L 75 cm,  $\varnothing$  int. 5 cm; ligroïne/AcOEt de 4:1 à 1:4) d'un extrait étheré obtenu par extraction acide de 100 g de concrète benzénique de mousse de chêne de Yougoslavie. Les depsides **1**, **3**, **4** ont été isolés après filtration de l'extrait étheré sur terre à foulon (ligroïne) puis séparés sur colonne de polyamide (Macherey-Nagel, L 75 cm,  $\varnothing$  int. 5 cm; MeOH/H<sub>2</sub>O 1:1). Tous les depsides ont été finalement purifiés par passage sur une colonne Sephadex LH20 (MeOH).

L'hydrolyse a été effectuée avec une solution de KOH à 5% dans le méthanol sous chauffage à reflux. Les produits monoarylés ont été analysés et identifiés par chromatographie sur couche mince de silicagel (ligroïne/AcOEt 4:1; toluène/AcOH 5:1) et sous forme de dérivé triméthylsilylé (réactif bis(triméthylsilyl)-*N*,*O*-trifluoracétamide) par CG/SM. Quantités isolées: **1** et **5**: 100 mg, **2**, **3**, **4**: 40 mg; propriétés physiques et spectroscopiques: cf. Synthèses.

**3. Synthèses.** - 3.1. *Benzyloxy-4-hydroxy-2-méthyl-6-benzoate de méthyle (9) (Benzyloxy-4-orsellinate de méthyle)* [6]. Un mélange de 50 ml d'acétone anhydre, 7 g de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> fraîchement calciné, 1,7 ml de bromure de benzyle fraîchement distillé et 2,5 g d'orsellinate de méthyle (**7**) est porté à reflux sous agitation pendant 5-8 h (réaction contrôlée par CCM. sur silicagel, toluène/acide acétique 20:3). Le mélange réactionnel est ensuite versé dans acide chlorhydrique dilué froid. La suspension est extraite à l'éther; la phase organique est séchée et évaporée; le résidu huileux cristallise à froid. Rdt. produit brut **9**: 3 g; F. 45-50°; utilisé directement pour l'hydrolyse. - IR. (KBr): 2980 $m$ , 1710 $m$ , 1650 $s$ , 1615 $s$ , 1575 $vs$ . -  $^1\text{H}$ -RMN. (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz): 2,48 ( $s$ , 3 H, CH<sub>3</sub>-Ar); 3,85 ( $s$ , 3 H, CH<sub>3</sub>OCO-Ar); 5,00 ( $s$ , 2 H, OCH<sub>2</sub>-Ar); 6,35 ( $s$ , 2 H, H-Ar); 7,30 ( $s$ , 5 H, H-Ar). - SM. ( $m/z$ , 1%): 272 ( $M^+$ , 97), 241 (18), 240 (61), 211 (11), 181 (5), 150 (5), 122 (5), 121 (12), 92 (32), 91 (100), 65 (34).

3.2. *Benzyloxy-4-méthoxy-2-méthyl-6-benzoate de méthyle (16)*. 11 g de **9**, 4 ml de sulfate de méthyle, 17 g de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et 120 ml d'acétone sont chauffés à reflux 10 h sous agitation. La réaction est contrôlée par CCM. (silicagel, toluène/acide acétique 20:3). Le mélange réactionnel est ensuite versé dans acide chlorhydrique dilué froid. La suspension acide est extraite à l'éther, les phases étherées sont séchées et évaporées. On obtient 10 g de résidu huileux **16** (87%) utilisés directement pour l'hydrogénolyse.

3.3. *Hydroxy-4-méthoxy-2-méthyl-6-benzoate de méthyle (13) (Isoéverninate de méthyle)* [6]. A la solution de 10 g de **16** dans 300 ml d'acétate d'éthyle, on ajoute 2 g de Pd/C à 10%. La suspension est agitée une nuit sous H<sub>2</sub>. Lorsque la consommation d'hydrogène a cessé, le catalyseur est essoré sur verre fritté, puis le solvant est évaporé. Rdt: résidu solide **13**, 5 g (71%); F. 110-112° (ligroïne). - SM. ( $m/z$ , 1%): 196 (80)  $M^+$ , 183 (24), 182 (96), 165 (91), 164 (47), 151 (78), 150 (100), 123 (17), 122 (85), 121 (32), 109 (10), 107 (11), 94 (45), 77 (15), 69 (47).

3.4. *Hydroxy-4-méthoxy-2-méthyl-6-benzoate de benzyle (14) (Isoéverninate de benzyle)* [6]. 5 g de **13** sont traités de la manière décrite plus haut avec l'orsellinate de méthyle (**7**) pour donner 4,5 g d'une huile jaune. Après 2 passages sur résine Sephadex LH20 (MeOH), le produit **14** reste huileux. -  $^1\text{H}$ -RMN. (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz): 2,1 ( $s$ , 3 H, CH<sub>3</sub>-Ar); 3,55 ( $s$ , 3 H, CH<sub>3</sub>O-Ar); 5,25 ( $s$ , 2 H, OCH<sub>2</sub>-Ar); 6,20 ( $s$ , 2 H, H-Ar); 6,75 (large, 1 H, OH); 7,3 ( $s$ , 5 H, H-Ar).

3.5. *Dihydroxy-2,4-méthyl-6-benzoate de benzyle (12)*, voir [5].

3.6. *Acide hydroxy-2-méthoxy-4-méthyl-6-benzoïque (18)*, voir [5].

3.7. *Acide O-benzyl-4-orsellinique (11)*. Après hydrolyse de l'orsellinate de méthyle (**7**) dans NaOH 2N et acidification, l'acide orsellinique (**10**) est extrait à l'éther. La benzylation en **4** est effectuée à l'aide de bromure de benzyle et de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> comme pour la préparation de **9**. Le résidu (**11**) est re-

cristallisé dans benzène/acétone, F. 167-170°. -  $^1\text{H-RMN}$ . ( $\text{DMSO}(D_6)$ , 60 MHz): 2,50 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{-Ar}$ ); 5,2 (s, 2 H,  $\text{OCH}_2\text{-Ar}$ ); 6,53 (s, 2 H, H-Ar); 7,50 (s, 5 H, H-Ar).

3.8. *Dihydroxy-2,4-diméthyl-3,6-benzoate de benzyle* (15) ( $\beta$ -*orcinecarboxylate de benzyle*). A 20 ml d'alcool benzylique, on ajoute sous  $\text{N}_2$  0,1 g Na puis 2 g de  $\beta$ -*orcinecarboxylate de méthyle* (6). La solution est agitée et chauffée à 130° pendant 18 h. Le mélange est ensuite refroidi, versé dans acide chlorhydrique dilué froid et extrait à l'éther. La solution étherée est séchée ( $\text{MgSO}_4$ ), puis l'éther est évaporé et l'excédent d'alcool benzylique distillé sous pression réduite. Le produit (15) est recristallisé dans l'hexane. Rdt. 70%. F. 114-117°. -  $^1\text{H-RMN}$ . ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz): 2,09 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{-Ar}$ ); 2,4 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{-Ar}$ ); 5,1 (s, 1 H, OH); 5,3 (s, 2 H,  $\text{OCH}_2\text{-Ar}$ ); 6,1 (s, 1 H, H-Ar); 7,32 (s, 5 H, H-Ar).

4. **Deptides.** - *Procédé général.* Les acides carboxyliques 11 ou 18 (1 mmol) et les esters phénoliques 7, 12, 14 ou 15 (1 mmol) dissous dans une solution de toluène anhydre (4 ml) et d'anhydride trifluoroacétique (1 ml) sont laissés à température ambiante pendant 4 h. Le solvant est ensuite évaporé et le résidu recristallisé dans l'hexane ou le toluène.

Les solutions des depsides benzylés (0,5 mmol) 19-24 dans l'acétate d'éthyle (10 ml) sont agitées pendant 2 h sous  $\text{H}_2$  en présence de 30 mg de Pd/C à 10%. Le catalyseur est essoré et le solvant évaporé. Les depsides sont recristallisés dans les solvants appropriés.

4.1. *Acide O-diméthyl-4,2''-gyrophorique* (1). - 4.1.1. *Evernate de benzyle* (24) (70%) recristallisé dans MeOH, F. 93°. -  $^1\text{H-RMN}$ . ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz): 2,55 (s, 6 H,  $\text{CH}_3\text{-C}(6)$ ,  $\text{CH}_3\text{-C}(6')$ ); 3,8 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{O-C}(4)$ ); 5,35 (s, 2 H,  $\text{OCH}_2\text{-Ar}$ ); 6,3 (2d, AB,  $J=1$  Hz, 2 H, H-Ar); 6,6 (m, 2 H, H-Ar); 7,35 (s, 5 H, H-Ar); 11,35 (s, 1 H, OH); 11,5 (s, 1 H, OH).

4.1.2. *Acide évernique* (8) (80%) recristallisé dans cyclohexane/acétone, F. 170-171°. - UV. (MeOH):  $\lambda_{\text{max}}$  305, 270, 230 nm. -  $^1\text{H-RMN}$ . ( $\text{DMSO}(D_6)$ , 60 MHz): 2,43 (s, 6 H,  $\text{CH}_3\text{C}(6)$ ,  $\text{CH}_3\text{-C}(6')$ ); 3,84 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{O-C}(4)$ ); 6,50 (s, 2 H, H-Ar); 6,75 (s, 2 H, H-Ar).

4.1.3. *O-diméthyl-4,2''-gyrophorate de benzyle* (19) (33%) recristallisé dans hexane/acétone, F. 162-165°. -  $^1\text{H-RMN}$ . ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz): 2,25 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{-C}(6')$ ); 2,60 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{-C}(6)$ ); 2,86 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{-C}(6'')$ ); 3,75 (s, 6 H,  $\text{CH}_3\text{O-C}(4)$  et  $\text{CH}_3\text{O-C}(2'')$ ); 5,32 (s, 2 H,  $\text{OCH}_2\text{-Ar}$ ); 6,33 (s, 2 H, H-Ar); 6,60 (s, 4 H, H-Ar); 7,35 (s, 5 H, H-Ar); 11,2 (s, 2 H, OH).

4.1.4. *Acide O-diméthyl-4,2''-gyrophorique* (1) (30%) recristallisé dans hexane/acétone, F. 140-145°. - UV. (MeOH):  $\lambda_{\text{max}}$  298, 258, 227 nm. - IR. (KBr): 3400m, 2985s, 2920m, 2840m, 1640s, 1450s, 1430m, 1405m, 1355m, 1255s, 1190m, 1155m, 830m. -  $^1\text{H-RMN}$ . ( $\text{DMSO}(D_6)$ , 360 MHz): 2,5 (s, 9 H,  $\text{CH}_3\text{-C}(6)$ ,  $\text{CH}_3\text{-C}(6')$ ,  $\text{CH}_3\text{-C}(6'')$ ); 3,74 (s, 6 H,  $\text{CH}_3\text{O-C}(4)$ ,  $\text{CH}_3\text{O-C}(2'')$ ); 6,30, 6,32 (2d,  $\Delta\nu=7$ , 2 Hz, AB,  $J=2$  Hz, 6 H, H-C(3), H-C(5), H-C(3'), H-C(5'), H-C(3''), H-C(5'')); 12,03 (s, 1 H, OH). - SM. ( $m/z$ , %): 182 (75), 165 (42), 164 (100), 150 (15), 138 (90), 136 (89), 124 (57), 123 (42), 122 (21), 121 (73), 109 (72), 107 (73), 95 (52), 93 (63), 79 (42), 77 (58), 69 (50), 67 (53), 65 (57), 51 (71), 44 (73), 43 (45).

4.2. *Acide lécanorique* (5). - 4.2.1. *Benzyl-4-lécanorate de benzyle* (20) (40%) recristallisé dans l'hexane, F. 117-120°. -  $^1\text{H-RMN}$ . ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz): 2,4 (s, 6 H,  $\text{CH}_3\text{-Ar}$ ); 5,1 (s, 4 H,  $\text{OCH}_2\text{-Ar}+2\text{ OH}$ ); 5,35 (s, 2 H,  $\text{OCH}_2\text{-Ar}$ ); 6,45 (m, 4 H, H-Ar); 7,35 (s, 10 H, H-Ar).

4.2.2. *Acide lécanorique* (5) (98%) recristallisé dans le cyclohexane, F. 127°. - UV. (MeOH):  $\lambda_{\text{max}}$  300, 260, 230 nm. - IR. (KBr): 3530s, 3450s, 2940-2850s, 1650s, 1600m, 1450m, 1355m, 1260s, 830m. -  $^1\text{H-RMN}$ . ( $\text{DMSO}(D_6)$ , 60 MHz): 2,35 (s, 6 H,  $\text{CH}_3\text{-C}(6)$ ,  $\text{CH}_3\text{-C}(6')$ ); 6,2 et 6,6 (s, 4 H, H-Ar). - SM. ( $m/z$ , %): 151 (36), 150 (86), 149 (30), 125 (53), 124 (100), 123 (98), 122 (81), 109 (68), 107 (72), 96 (22), 95 (36), 94 (54), 53 (36).

4.3. *Acide O-méthyl-2'-évernique* (2). - 4.3.1. *O-méthyl-2'-évernate de benzyle* (21). -  $^1\text{H-RMN}$ . ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz): 2,25 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{-Ar}$ ); 2,55 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{-Ar}$ ); 3,75 (s, 6 H,  $\text{CH}_3\text{O-Ar}$ ); 5,3 (s,  $\text{OCH}_2\text{-Ar}$ ); 6,3 (s, 2 H, H-Ar); 6,55 (s, 2 H, H-Ar); 7,35 (s, 5 H, H-Ar).

4.3.2. *Acide O-méthyl-2'-évernique* (2) (84%) recristallisé dans ligroïne/acétate d'éthyle, F. 162°. - UV. (MeOH):  $\lambda_{\text{max}}$  300, 267-270, 230 nm. - IR. (KBr): 3400m, 3060m, 2970-2930m, 1675s, 1620m, 1500m, 1435m, 1260s, 1255m, 1210m. -  $^1\text{H-RMN}$ . ( $\text{DMSO}(D_6)$ , 60 MHz): 2,22 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{-C}(6)$ ); 2,40 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{-C}(6)$ ); 3,75 (s, 6 H,  $\text{CH}_3\text{O-C}(4)$ ,  $\text{CH}_3\text{O-C}(2')$ ); 6,35 (s, 2 H, H-Ar); 6,75 (s, 2 H, H-Ar); 10,45 (s, 1 H, OH). - SM. ( $m/z$ , %): 302 ( $\text{M}^+$ , 3), 182 (12), 166 (9), 165 (78), 164 (26), 139 (8), 138 (100), 137 (12), 136 (17), 124 (15), 109 (50), 108 (30), 107 (48), 95 (20), 94 (12), 93 (26), 79 (20), 78 (12), 77 (26), 65 (20), 44 (73), 39 (52).

4.3. *Acide méthyl-3'-évernique (3)*. - 4.3.1. *Méthyl-3'-évernate de benzyle (22)* (50%) recristallisé dans le méthanol, F. 85-88°. -  $^1\text{H}$ -RMN. ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz): 2,1 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{-Ar}$ ); 2,5 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{-Ar}$ ); 2,6 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{-Ar}$ ); 3,8 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{O-Ar}$ ); 5,4 (s, 2 H,  $\text{OCH}_2\text{-Ar}$ ); 6,2-6,4 (m, 2 H, H-Ar); 7,35 (s, 5 H, H-Ar).

4.3.2. *Acide méthyl-3'-évernique (3)* (90%) recristallisé dans l'hexane, F. 159°. - UV. (MeOH):  $\lambda_{\text{max}}$  305, 267-270, 230. - IR. (KBr): 3400w, 3060w, 2960-2930m, 1650s, 1620s, 1570s, 1500m, 1440m, 1235s, 1210m, 1150s, 1090s. -  $^1\text{H}$ -RMN. ( $\text{DMSO}(\text{D}_6)$ , 60 MHz): 2,05 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{-C}(3')$ ); 2,4 (s, 6 H,  $\text{CH}_3\text{-C}(6)$  et  $(6')$ ); 3,75 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{O-C}(4)$ ); 4,6 (s, 1 H, OH-Ar); 6,35 (s, 2 H, H-C(5) et H-C(3)); 6,5 (s, 1 H, H-C(5')); 10,4 (s, 1 H, OH-Ar). - SM. ( $m/z$ , %): 347 (14), 346 ( $\text{M}^+$ , 63), 183 (6), 182 (37), 167 (11), 166 (46), 165 (100), 164 (68,5), 150 (6), 149 (17), 138 (12), 137 (11), 136 (54), 122 (6), 121 (11), 109 (11), 108 (11), 107 (11,5), 95 (12), 79 (11), 77 (14), 69 (6), 67 (6), 44 (11), 43 (23),  $m^*$  147,78 (182  $\rightarrow$  165), 112,78 (164  $\rightarrow$  136), 85 (136  $\rightarrow$  108).

4.4. *Méthyl-3'-lécanorate de méthyle (4)*. - 4.4.1. *O-Benzyl-4-lécanorate de méthyle (23)* (65%) recristallisé dans MeOH, F. 115-118°. -  $^1\text{H}$ -RMN. ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz): 2,1 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{-Ar}$ ); 2,5 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{-Ar}$ ); 2,6 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{-Ar}$ ); 3,8 (s, 3 H,  $\text{COOCH}_3$ ); 5,4 (s, 2 H,  $\text{OCH}_2\text{-Ar}$ ); 6,35 (s, 2 H, H-Ar); 6,5 (s, 1 H, H-Ar); 7,4 (s, 5 H, H-Ar).

4.4.2. *Méthyl-3'-lécanorate de méthyle (4)* (90%) recristallisé dans le cyclohexane, F. 125-128°. - UV. (MeOH):  $\lambda_{\text{max}}$  306, 267-271, 230. - IR. (KBr): 3420m, 2970-2920w, 1660s, 1625s, 1580s, 1445s, 1390m, 1300w, 1250s, 1190m, 1150m, 1100m. -  $^1\text{H}$ -RMN. ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz): 2,2 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{-C}(3')$ ); 2,5 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{-C}(6')$ ); 2,6 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{-C}(6)$ ); 3,95 (s, 3 H,  $\text{COOCH}_3$ ); 6,35 (s, 2 H, H-Ar); 6,5 (s, 1 H, H-Ar). - SM. ( $m/z$ , %): 346 ( $\text{M}^+$ , 16), 197 (9), 196 (74), 168 (2), 166 (9), 165 (32,5), 164 (98), 163 (19), 152 (32,5), 151 (100), 150 (9), 137 (28), 136 (93), 135 (37), 121 (9), 109 (14), 108 (23), 107 (37), 91 (12), 83 (19), 79 (46,5), 77 (45), 69 (28), 55 (32,5), 53 (45), 43 (32,5)  $m^*$  137,22 (196  $\rightarrow$  164), 112,78 (164  $\rightarrow$  136), 85,76 (136  $\rightarrow$  108).

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. Gavin, G. Nicollier & R. Tabacchi, *Helv.* 61, 352 (1978).
- [2] C.F. Culbertson, 'Chemical and Botanical Guide to Lichen Products'. University of North Carolina Press 1969.
- [3] S. Huneck, C. Djerassi, D. Becher, M. Barber, M. von Ardenne, K. Steinfelder & R. Tümmeler, *Tetrahedron* 24, 2707 (1968).
- [4] G. Nicollier & R. Tabacchi, *Helv.* 59, 2979 (1976).
- [5] G. Nicollier, M. Rebetez, R. Tabacchi, H. Gerlach & A. Thalmann, *Helv.* 61, 2899 (1978).
- [6] J.A. Elix, *Austral. J. Chemistry* 27, 1767 (1974).