

81. Triterpènes de la «mousse de chêne» (*Evernia Prunastri* (L.) ACH.)

5^e Communication¹⁾

par Gilles Nicollier et Raffaele Tabacchi

Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel, avenue de Bellevaux 51, 2000 Neuchâtel (Suisse)

et José Gavin, José Luis Breton et Antonio G. Gonzalez

Département de Chimie organique, Université de la Laguna, Instituto de Investigaciones Químicas del C.S.I.C., Carretera La Esperanza 2, La Laguna, Tenerife (Espagne)

(7.III.79)

Triterpenoids from 'Oakmoss' (*Evernia Prunastri* (L.) ACH.)

Summary

Seven triterpenoids have been isolated from 'oakmoss' (*Evernia Prunastri* (L.) ACH.) extracts by column chromatography and identified as friedelin (1), taraxerol (2), 29-nor-21 α -hopan-3,22-dione (3), moretenone (4), ursolic acid (5), lupeol (6) and lanosterol (7).

Introduction. - La présence de triterpènes dans les lichens est connue, bien que très peu d'espèces aient été étudiées sous cet aspect [1]. Généralement, il s'agit de composés qu'on retrouve aussi chez les plantes supérieures. Dans la mousse de chêne (*Evernia Prunastri* (L.) ACH.) seul la friedeline a été identifiée jusqu'ici [1]. Nos études précédentes sur la composition chimique de ce lichen ont permis la mise en évidence de composés mono- et polyphénoliques (depsides), de mono- et sesquiterpènes, ainsi qu'une série d'hydrocarbures aliphatiques et aromatiques [2-5]. Poursuivant l'étude des fractions lourdes par chromatographie sur colonne de gel de silice, nous avons isolé et identifié 7 triterpènes.

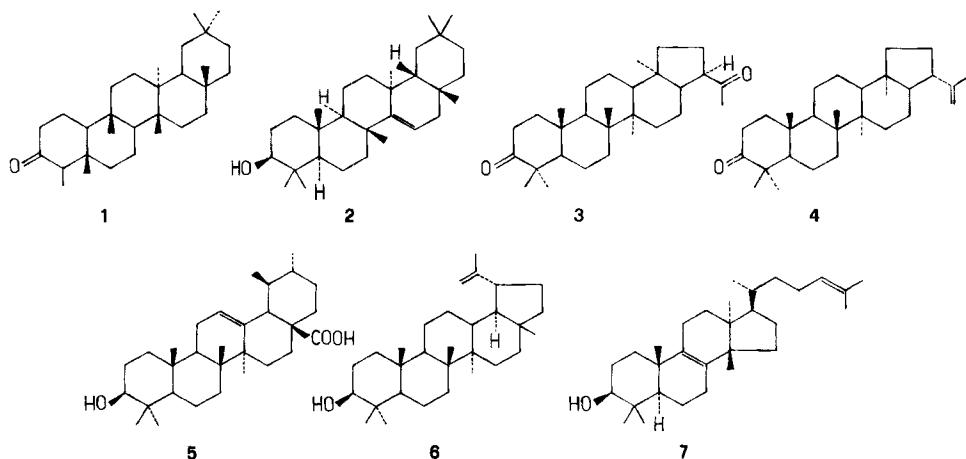
Isolement et identification des substances. - L'isolement des triterpènes a été effectué à partir d'extraits de concrètes de «mousse de chêne» de Yougoslavie. La friedeline (1), le taraxerol (2) et le nor-29-hopane-21 α -dione-3,22 (3) ont été obtenus après chromatographie sur gel de silice du résidu de distillation de la fraction neutre de la concrète éthéro-pétroliques de laquelle ont été isolés les mono- et les sesquiterpènes. La moréténone (4) provient de la chromatographie sur une même colonne d'une fraction acide de concrète benzénique. La filtration préalable sur terre à foulon de l'extrait brut de cette concrète nous a permis d'isoler par chromatographie sur gel de silice l'acide ursolique (5), et par chro-

¹⁾ 6^e Communication [5].

matographie sur alumine d'une fraction éluée au toluène, le lupéol (**6**) et le lanostérol (**7**). La structure de ces triterpènes a été établie par spectroscopie IR., ^1H -RMN., SM. (v. partie exper.) ainsi que par comparaison avec des échantillons authentiques (**1**, **2** et **3**) et les données de la littérature [6-12].

Le spectre de masse des composés **3** et **4** montre le même pic de base à m/z 189 ainsi qu'un pic important à m/z 205 correspondant à la scission du cycle C. Les mêmes valeurs sont observées pour **6**; seul le rapport des intensités relatives est modifié.

Les spectres ^1H -RMN. montrent une similitude remarquable surtout pour les déplacements chimiques des groupes méthyle. $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(18)$ apparaît pour **3** et **4** à 0,72 ppm. Le fait que le $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(17)$ du lupéol (**6**) se trouve pratiquement à la même valeur (0,73) indique bien que la chaîne isopropényle n'est plus en C(21) mais en C(19). Notons encore que les protons oléfiniques de cette chaîne sont presque isochrones (100 ou 200 MHz) pour **3** et **4** (singulet large à 4,69) tandis que pour **6** ils donnent deux multiplets distincts à 4,55 et 4,68 ppm. Ceci confirme de nouveau la position d'attache de la chaîne du lupéol en C(19) où la rotation est moins libre qu'en C(21).



Discussion. - Les études sur la présence de triterpènes dans les lichens montrent que les composés pentacycliques tels que l'acide ursolique, ou les dérivés du taraxène, du fiedelane et de l'hopane (caractérisé par la contraction du cycle E) se rencontrent fréquemment. La présence de triterpènes dans *Evernia Prunastri* (L.) ACH. n'est donc pas surprenante. Parmi les composés identifiés, seul l'acide ursolique et la fiedelane sont largement répandus chez les lichens. Le lupéol a été identifié uniquement dans *Cetraria Nivalis* (L.) ACH. [11] tandis que **2**, **3**, **4** et **7** sont des composés connus jusqu'ici uniquement comme constituants des plantes supérieures.

Il est important de relever que **1**, **3**, **5** et des dérivés de **2** et de **7** ont été identifiés dans les feuilles de différentes espèces du genre *Quercus* [1] [7], (communément appelé chêne) lequel est justement l'hôte d'*Evernia Prunastri* (L.) ACH.

Nos résultats montrent pour la première fois qu'il existe une relation étroite entre la composition chimique du lichen parasite et de son hôte. Relevons enfin que du point de vue biogénétique la fiedeline et le taraxerol dérivent du lupéol [1].

Nous remercions M. le Prof. A. Jacot-Guillarmod et M. J. Garnero pour l'intérêt porté à ce travail, la maison Robertet et Cie à Grasse pour la fourniture du matériel de départ, M. P.A. Rebetez pour son aide technique précieuse.

Partie expérimentale

Généralités. Voir [2] (Abréviation supplémentaire: *vs* = très fort).

1^e Méthode de séparation. 400 g de concrète éthéro-pétrolique préparée avec de la mousse de chêne triée de Yougoslavie (produit Robertet et Cie, Grasse) sont traités suivant la méthode décrite précédemment [2]. La fraction neutre est soumise à une distillation fractionnée, le résidu est chromatographié sur une colonne de gel de silice ($L = 75$ cm, $\varnothing = 5$ cm) (élution: ligroïne/AcOEt, polarité croissante). Obtenus: 20 à 30 mg de **1**, **2** et **3**.

2^e Méthode de séparation. 20 g de fraction acide, obtenue à partir de la concrète benzénique traitée comme précédemment sont chromatographiés sur une colonne de silicagel (élution: ligroïne/AcOEt de polarité croissante, $L = 75$ cm, $\varnothing = 5$ cm). Obtenus: 10 mg de **4** et de 55 mg de **5**.

3^e Méthode de séparation. 20 g d'extrait éthéré obtenu par extraction de la concrète benzénique sont filtrés sur une colonne de terre à foulon ($L = 75$ cm, $\varnothing = 5$ cm, éluant: ligroïne) et chromatographiés sur silicagel ($L = 75$ cm, $\varnothing = 5$ cm, éluant: toluène). La première fraction obtenue (1 g) est chromatographiée à nouveau sur alumine ($L = 85$ cm, $\varnothing = 3$ cm, éluant: ligroïne/AcOEt 8:2). Obtenus: 10 mg de **6** et 40 mg de **7**.

Données analytiques. - *Friedeline* (**1**) [9]. Quantité isolée 50 mg, F. 254–256°, $[\alpha]_D^{25} = -25^\circ$ ($c = 0,32$, CHCl_3). - IR. (CHCl_3): 2900 vs , 1720 vs , 1394 s , 1387 s , 1365 m . - $^1\text{H-RMN}$. (CDCl_3 , 100 MHz): 0,73 (3 H); 0,88 (3 H); 0,92 (3 H); 0,96 (3 H); 1,01 (3 H); 1,06 (3 H); 1,18 (3 H); 1,27 (3 H) (groupes méthyle). - SM. (m/z , 1%): 426 (100) (M^+), 411 (27), 341 (9), 302 (41), 273 (45), 246 (12), 232 (20), 218 (32), 205 (45), 179 (36), 163 (36), 125 (63), 95 (91), 81 (36), 69 (98), 55 (81).

Taraxerol (**2**) [12]. Quantité isolée: 30 mg, F. 280–282°, $[\alpha]_D^{25} = -6,97^\circ$ ($c = 0,86$, CHCl_3). - IR. (CHCl_3): 3600–3670 s , 2920–2850 vs , 1600 m , 1450 m , 1380 m . - $^1\text{H-RMN}$. (Pyridine, 100 MHz): 0,90 (3 H); 0,96 (3 H); 0,98 (3 H); 1,04 (3 H); 1,11 (3 H); 1,20 (6 H); 1,30 (6 H, groupes méthyle); 5,60 (*m*, 1 H, $C=CH$). - SM. (m/z , 1%): 426 (22) (M^+), 411 (11), 393 (2,3), 302 (39), 287 (36), 284 (6), 269 (17), 257 (12,5), 204 (100), 189 (35), 149 (55), 135 (59), 133 (54), 121 (57), 109 (61), 107 (55), 95 (66), 81 (59), 69 (69).

*Nor-29-hopan-21 a -dione-3,22 (**3**)* [7]. Quantité isolée: 25 mg, F. 262,5°, $[\alpha]_D^{25} = +23,5^\circ$ ($c = 0,85$, CHCl_3). - IR. (KBr): 2950–2850 vs , 1708–1698 vs , 1440–1460 m , 1380–1360 m . - $^1\text{H-RMN}$. (CDCl_3 , 100 MHz): 0,72 (*s*, 3 H, 3 H–C(28)); 0,95 (*s*, 3 H, 3 H–C(25)); 0,97 (*s*, 3 H, 3 H–C(27)); 1,03 (*s*, 6 H, 3 H–C(24) et 3 H–C(26)); 1,09 (*s*, 3 H, 3 H–C(23)); 1,2 à 1,9 (*m*, 25 H); 2,12 (*s*, 3 H, 3 H–C(30)). - SM. (m/z , 1%): 426 (3), 411 (1), 383 (0,5), 265 (2), 220 (1), 206 (5), 205 (6), 191 (15), 189 (45), 177 (2), 149 (10), 97 (35), 85 (49), 83 (35), 81 (35), 57 (93), 55 (55), 43 (100), 41 (60).

Moretenone (**4**) [6]. Quantité isolée: 10 mg, F. 190°, $[\alpha]_D^{25} = +50^\circ$ ($c = 0,03$, CHCl_3). - IR. (KBr): 2940–2850 vs , 1725 vs , 1650 m , 1410 s , 1380 s . - $^1\text{H-RMN}$. (CDCl_3 , 200 MHz): 0,72 (*s*, 3 H, 3 H–C(28)); 0,88 (*s*, 3 H, 3 H–C(25)); 0,89 (*s*, 3 H, 3 H–C(27)); 1,02 (*s*, 6 H, 3 H–C(24) et 3 H–C(26)); 1,04 (*s*, 3 H, 3 H–C(23)); 1,06–1,56 (*m*, 24 H); 1,6 (*s*, 3 H, 3 H–C(29)); 4,69 (*s*, 2 H, 2 H–C(30)). - SM. (m/z , 1%): 425 (16), 424 (46) (M^+), 409 (20), 381 (3), 368 (6), 205 (33), 204 (20), 190 (26), 189 (100), 119 (30), 105 (33), 394,53 (m^* , 424 → 409), 319,39 (424 → 368).

Acide ursolique (**5**) [11]. Quantité isolée: 55 mg, F. 262°, $[\alpha]_D^{25} = +60^\circ$, méthylé avec CH_2N_2 : F. 110°. - IR. (KBr): 3500–3400 m , 2910 vs , 2850 vs , 1700 vs , 1450 m , 1400 m , 1270–1250 m , 710 m . - $^1\text{H-RMN}$.

(CDCl₃+DMSO-d₆, 200 MHz): 0,64 à 1,4 (*m*, 21 H, 7 groupes méthyles); 5,75 (*s*, 1 H, H-C(3)); 6,13 (*m*, 1 H, H-C(12)). - SM. (*m/z*, 1%): 456 (4) (*M*⁺), 438 (6), 249 (20), 248 (100), 207 (16), 203 (60), 189 (20), 133 (32), 121 (12), 95 (12), 81 (16), 59 (20), 193,39 (*m**, 248→219), 172,77 (248→207), 166,16 (248→203), 87,13 (203→133).

Lupeol (6) [8]. Quantité isolée: 10 mg, F. 210 [α]_D²⁵ = +24° (*c*=0,03, CHCl₃). - IR. (KBr): 3400*m*, 2920*vs*, 2860*s*, 1620*w*, 1460*m*, 1380*m*, 1140–1110*m*. - ¹H-RMN. (CDCl₃, 200 MHz): 0,73 (3 H); 0,85 (3 H); 0,9 (3 H); 0,925 (3 H); 0,98 (3 H); 1,05 (3 H); 1,1 (3 H); 1,6 (*s*, 3 H, 3 H-C(30)); 1,3 à 1,7 (23 H); 3,65 (*t*, 1 H, H-C(3)); 4,55 (*m*, 1 H, H-C(29)); 4,68 (*m*, 1 H, H-C(29)). - MS. (*m/z*, 1%): 426 (14, *M*⁺), 411 (4), 383 (0,5), 218 (30), 207 (10), 206 (1), 205 (1), 204 (7), 203 (6), 189 (20), 149 (17), 135 (11), 125 (17), 121 (11), 111 (29), 109 (23), 107 (11), 97 (58), 83 (86), 69 (88), 57 (87), 55 (88), 43 (100).

Lanosterol (7) [10]. Identifié sous forme d'acétate de lanostéryl (40 mg), F. 130°. - IR. (KBr): 3400*m*, 2960*vs*, 2850*m*, 1720*vs*, 1480–1450*m*, 1380*s*, 1245*s*, 690*m*. - ¹H-RMN. (C₆D₆, 200 MHz): 0,75 (*s*, 3 H, 3 H-C(13)); 0,80 (*s*, 3 H, 3 H-C(20)); 0,82 (*s*, 3 H, 3 H-C(14)); 0,85 (*s*, 3 H, 3 H-C(18)); 0,9 (*s*, 3 H, 3 H-C(19)); 1,0 (*s*, 3 H, 3 H-C(10)); 1,5–1,6 (6 H, 3 H-C(26) et 3 H-C(27)); 1,25–1,76 (*m*, 23 H); 2,1 (*s*, 3 H, COCH₃); 4,65 (*m*, 1 H, 1 H-C(3)); 5,15 (*m*, 1 H, H-C(24)). - MS. (*m/z*, 1%): 469 (35), 468 (100, *M*⁺), 454 (26), 453 (52), 408 (8), 394 (10), 393 (21), 383 (8), 351 (3), 323 (8), 315 (8), 301 (22), 241 (8), 191 (8), 189 (9), 109 (26), 107 (15), 97 (26), 83 (26), 81 (26), 69 (52).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C.F. Culberson, Chemical and Botanical Guide to Lichen Products. University of North Carolina Press 1969, and second Supplement to 'Chemical and Botanical Guide to Lichen Products' American Bryological and Lichenological Society, Missouri Botanical Garden, St. Louis (1977).
- [2] J. Gavin & R. Tabacchi, Helv. 58, 190 (1975).
- [3] G. Nicollier & R. Tabacchi, Helv. 59, 2979 (1976).
- [4] J. Gavin, G. Nicollier & R. Tabacchi, Helv. 61, 352 (1978).
- [5] G. Nicollier, M. Rebetez & R. Tabacchi, Helv. 62, 711 (1979).
- [6] Wai-Haan Hui & Man-Moon Li, J. chem. Soc. Perkin I, 897 (1977).
- [7] Wai-Haan Hui & Man-Moon Li, Phytochemistry 15, 985 (1976).
- [8] M.N. Galbraith, C.J. Miller, J.W.L. Rawson, E. Ritchie, J.S. Shannon & W.C. Taylor, Austral J. Chemistry 18, 226 (1965).
- [9] H. Budzikiewicz, J.M. Wilson & C. Djerassi, J. Amer. chem. Soc. 85, 3688 (1963).
- [10] F. Hemmert, B. Lacoume, J. Levisalles & G.R. Petit, Bull. Soc. chim. France 161, 976 (1966).
- [11] Troger Bruun, Acta chem. Scand. 23, 3038 (1969).
- [12] M. Shamma, R.E. Glick & R.O. Mumma, J. org. Chemistry 27, 4512 (1962).