

PLANTES DE NOUVELLE-CALÉDONIE, CVI.¹ ALCALOÏDES DE SARCOMELICOPE GLAUCA

SOFIA MITAKU, ALEXIOS-LEANDROS SKALTOUNIS, FRANÇOIS TILLEQUIN, MICHEL KOCH,

Département de Pharmacognosie de l'Université René Descartes, UA au CNRS no. 484, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, 4 avenue de l'Observatoire, F-75006 Paris, France

JACQUES PUSSET, et GÉRARD CHAUVIÈRE

Laboratoire des Plantes Médicinales du CNRS, Montraléa, Nouvelle Calédonie

ABSTRACT.—A novel furoquinoline alkaloid, 7-hydroxy-8-(3-methyl 2-butenyl)-4-methoxyfuro[2,3b] quinoline (**1**) has been isolated from *Sarcomelicope glauca* leaves. Two new acridone alkaloids, *cis*-1,2-dihydroxy-1,2-dihydroacronycine (**4**) and *trans*-1,2-dihydroxy-1,2-dihydroacronycine (**5**) have been isolated from the stem bark. Their structures have been elucidated by spectral analysis and chemical correlations. In addition, 12 other alkaloids have been isolated from the leaves and bark of this species.

Le genre *Sarcomelicope* Engler (Rutacées) a été récemment révisé par Hartley (1) qui y rattache actuellement six espèces dont cinq sont endémiques de Nouvelle-Calédonie. Parmi ces dernières, deux ont fait l'objet d'études chimiques antérieures: *Sarcomelicope leiocarpa* (P.S. Green) Hartley (2) et *Sarcomelicope argyrophylla* Guill. (3). Toutes deux se caractérisent par la présence d'alcaloïdes de séries acridone et furo[2,3b]quinoléine.

Poursuivant notre étude systématique des alcaloïdes des Rutacées néo-calédoniennes, nous décrivons dans la présente publication la composition alcaloïdique des feuilles et des écorces de tronc de *Sarcomelicope glauca* Hartley, espèce endémique de l'Île des Pins.

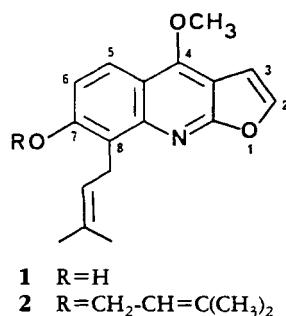
RÉSULTATS

Les feuilles de *S. glauca* contiennent 0,18% d'alcaloïdes totaux. Après chromatographies successives, dix alcaloïdes ont été isolés et neuf identifiés à des composés connus (4) par leurs constantes physiques, leurs caractéristiques spectrales, et par comparaison avec des échantillons authentiques. Il s'agit de deux quinolones-2: la méthoxy-4 N-méthyl-quinolone-2 et la N-méthyl-flindersine, de quatre acridones: la normélécopicine, la mélécopicine, la mélécopidine, et la tétraméthoxy-1,2,3,4 acridanone-9 et de trois furo[2,3b] quinoléines: la skimmianine, la kokusaginine, et l'haplopine.

Le dixième alcaloïde isolé des feuilles est un produit nouveau. Présent en faible quantité, il n'a pas été obtenu à l'état cristallisé, $[\alpha]^{20}_D = 0^\circ$. Son spectre de masse présente un ion moléculaire $M^+ = 283$ dont l'analyse à haute résolution correspond à la formule brute $C_{17}H_{17}NO_3$. Son spectre ir se caractérise par une bande hydroxyle à 3450 cm^{-1} . Son spectre uv qui présente des maximums d'absorption à 252, 306 (ép.), 318, 330, et 342 nm suggère une structure de furo[2,3b]quinoléine porteuse de substituants oxyénés en 4 et 7 et d'un substituant alkyle en 8 (5-7). Il est nettement modifié en milieu alcalin ce qui indique la présence d'un groupement phénolique. Son spectre de rmn présente, en zone aromatique, deux systèmes AB à 8,08 et 7,05 ppm ($J=8\text{ Hz}$) et 7,57 et 7,04 ppm ($J=2\text{ Hz}$) caractérisant respectivement les protons en 5, 6, 2, et 3 d'une furo[2,3b]quinoléine substituée en 4, 7, et 8. Il montre par ailleurs à 6,02 ppm un signal large de un proton échangeable contre D_2O attribuable à un hydroxyle

¹Plantes de Nouvelle-Calédonie, 105: Bubialine et bubialidine, alcaloïdes nouveaux extraits de *Bubia* sp., Wintéracée néo-calédonienne, J. Hurtado, A. Ahond, J. Guilhem, C. Poupat, J. Pusset, M. Pusset, T. Sévenet, et P. Potier, *J. Nat. Prod.*, (soumis à publication).

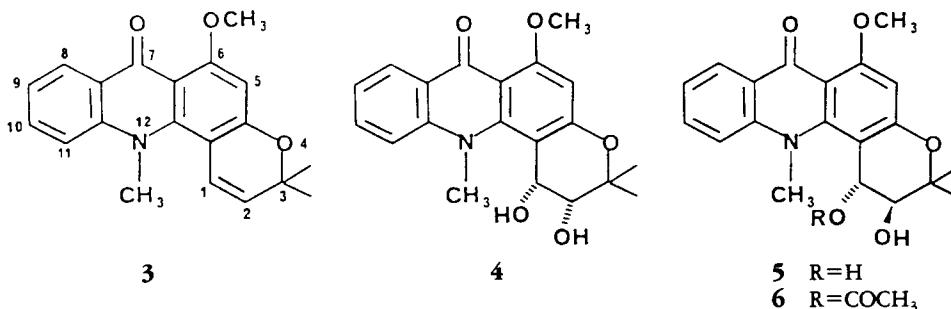
phénolique et à 4,42 ppm un singulet de trois protons attribuable à un groupement méthoxyle en position 4 (8). Enfin, les signaux d'une chaîne $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH-CH}_2\text{-Ar}$ apparaissent sous forme d'un triplet de un proton oléfinique à 5,40 ppm ($J=7$ Hz), d'un doublet de deux protons à 4,11 ppm ($J=7$ Hz), et de deux singulets de trois protons chacun à 1,91 et 1,77 ppm. L'ensemble de ces données conduit à attribuer à cet alcaloïde nouveau une structure d'hydroxy-7 méthoxy-4 (méthyl-3 butène-2 yl)-8 furo[2,3b]quinoléine (**1**). Cette structure est confirmée par corrélation chimique. Le traitement de la méthoxy-4 (méthyl-3 butène-2 yl)-8(méthyl-3 butène-2 yloxy-1)-7 furo[2,3b]quinoléine (**2**) précédemment synthétisée dans notre laboratoire (7), par l'acide bromhydrique gazeux dans le MeOH anhydre conduit à l'hydroxy-7 méthoxy-4 (méthyl-3 butène-2 yl)-8 furo[2,3b]quinoléine (**1**), identique au produit naturel.



Les écorces de *S. glauca* renferment 0,47% d'alcaloïdes totaux. Après chromatographies successives, huit alcaloïdes ont été isolés et six identifiés à des produits connus (4). Il s'agit d'une quinolone-2: la *N*-méthyl flindersine, de deux furo[2,3b]quinoléines: la dictamnine et l'évolitrine et trois acridones: la méllicopicine, la méllicopidine, et l'acronycine (**3**).

Le septième alcaloïde isolé des écorces de *S. glauca* est un produit nouveau qui cristallise dans le MeOH en aiguilles incolores, $f=232-234^\circ$, $[\alpha]^{20}\text{D}=-10^\circ$ (MeOH, $c=0,2$). Son spectre de masse présente un ion moléculaire $\text{M}^+=355$ dont l'analyse à haute résolution correspond à la formule brute $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_5$. Son spectre ir montre une bande hydroxyle intense à 3400 cm^{-1} . Son spectre uv, caractéristique d'une acridone, présente des maximums d'absorption à 230, 269 (ép.), 276, 298, 320, et 384 nm, proches de ceux décrits pour la dihydro-1,2 acronycine (9, 10). Son spectre de rmn présente, en zone aromatique, un système de quatre protons de 8,04 à 7,18 ppm, et un singulet de un proton à 6,16 ppm. En zone aliphatique, apparaissent quatre singulets de trois protons chacun à 3,80, 3,77, 1,42, et 1,39 ppm correspondant à des groupements méthoxyle, *N*-méthyle, et *gem*-diméthyle. Deux doublets à 4,97 ppm ($J=4,5$ Hz) et 4,55 ppm ($J=9$ Hz), disparaissant par addition de D_2O sont attribuables à deux hydroxyles alcooliques. Enfin, un doublet dédoublé à 5,04 ppm ($J=9$ Hz, $J'=4,5$ Hz) et un triplet à 3,64 ppm ($J=4,5$ Hz) sont transformés en un système AX de deux protons ($J=4,5$ Hz) après addition de D_2O . L'ensemble de ces données conduit à envisager pour cet alcaloïde une structure de dihydroxy-1,2 dihydro-1,2 acronycine. La faible constante de couplage ($J=4,5$ Hz) entre H-1 et H-2 suggère une relation *cis* (axiale-équatoriale) entre ces deux protons et donc une structure de *cis*-dihydroxy-1,2 dihydro-1,2 acronycine (**4**). Cette structure est définitivement établie par corrélation chimique. L'oxydation de l'acronycine (**3**) par le tétr oxyde d'osmium selon un procédé précédemment décrit en séries chromène (11) et pyranoquinolone (12, 13) conduit à la (\pm) *cis*-dihydroxy-1,2 dihydro-1,2 acronycine (**4**) présentant des caractéristiques identiques (uv, ir, sm, rmn, ccm) à celles du produit naturel. La faible quantité de produit naturel disponible n'a toutefois pas permis de déterminer les configurations absolues en 1 et 2.

Le huitième alcaloïde isolé des écorces est également un produit nouveau qui n'a pas été obtenu à l'état cristallisé, $[\alpha]^{20}_{\text{D}} = -6^\circ$ (MeOH, $c=0,7$). Ses caractéristiques spectrales sont très proches de celles de l'alcaloïde précédent: ion moléculaire $M^+ = 355$ correspondant à la formule brute $C_{20}H_{21}NO_5$ en sm, bande hydroxyle intense sur le spectre ir et spectre uv de type dihydro-1,2 acronycine. Il se distingue cependant nettement par la partie aliphatique de son spectre de rmn. Deux doublets à 5,65 ppm ($J=5$ Hz) et 4,94 ppm ($J=8$ Hz) qui disparaissent par addition de D_2O caractérisent deux hydroxyles alcooliques tandis qu'un triplet à 4,66 ppm ($J=8$ Hz) et un doublet dédoublé à 3,31 ppm ($J=8$ Hz, $J'=5$ Hz) sont transformés en un système AX de deux protons ($J=8$ Hz) après addition de D_2O . Ces données conduisent à attribuer à ce produit une structure de *trans*-dihydroxy-1,2 dihydro-1,2 acronycine (**5**). Cette structure a été confirmée par corrélation chimique. L'action de l'anhydride chromique dans l'AcOH (12,13) sur l'acronycine (**3**) conduit à la (\pm) *trans*-acétoxy-1 hydroxy-2 dihydro-1,2 acronycine (**6**). L'hydrolyse de cette dernière par le méthylate de sodium fournit la (\pm) *trans*-dihydroxy-1,2 dihydro-1,2 acronycine (**5**), de caractéristiques identiques (uv, ir, sm, rmn, ccm) à celles du produit naturel. Ici encore, la faible quantité de produit naturel isolé n'a pas permis de déterminer les configurations absolues en 1 et 2.



DISCUSSION

Les alcaloïdes isolés de *S. glauca* dérivent tous biogénétiquement de l'acide anthranilique. D'un point de vue chimiotaxonomique, il est à remarquer que les alcaloïdes majeurs isolés des écorces de tronc appartiennent à la série acridone, ce qui est le cas chez tous les *Sarcomelicope* étudiés à ce jour. L'acronycine, dont la biogénèse associe les métabolismes anthranilique et terpénique, a été isolée des écorces de toutes les espèces de *Sarcomelicope* qui ont été étudiées (2,3,9,14-16). Les deux alcaloïdes nouveaux isolés des écorces de *S. glauca* sont des produits résultant de l'oxydation de l'acronycine, alcaloïde majeur des écorces. Ces éléments mettent en relief la grande homogénéité chimique du genre *Sarcomelicope* et confortent pleinement la récente révision botanique de Harley (1).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

APPAREILLAGE.—Les points de fusion sont mesurés sur un microscope à platine chauffante Reichert et ne sont pas corrigés. Les pouvoirs rotatoires sont déterminés avec un polarimètre électronique Perkin-Elmer 141. Les différents spectres sont enregistrés sur les appareils suivants: uv, Unicam SP 800; ir, Beckman 4250; sm, VG Micromass 70-70F en impact électronique; rmn ^1H , Bruker WH 270.

MATERIEL VEGETAL.—Les échantillons de *S. glauca* étudiés (feuilles: 2,6 kg; écorces de tronc: 1,5 kg) ont été récoltés sur terrain péridotitique à la base du pic N'Ga dans l'Île des Pins (Nouvelle-Calédonie) en novembre 1983. Un échantillon d'herbier est déposé au Centre ORSTOM de Nouméa sous le numéro Pusset-Chauvière 593.

EXTRACTION ET ISOLEMENT DES ALCALOÏDES.—*Feuilles*.—Les feuilles séchées et pulvérisées (2,6 kg) sont humectées par de l'ammoniaque à 10% (1,3 litres) puis lixivierées par Et_2O (30 litres). Les alcaloïdes totaux sont ensuite purifiés à l'état de chlorhydrates solubles dans l'eau puis de bases solubles dans CH_3Cl_2 .

selon le procédé habituel. La solution CH_2Cl_2 séchée sur Na_2SO_4 anhydre, filtrée et distillée sous pression réduite fournit un résidu d'alcaloïdes totaux pesant 4,7 g (Rdt=0,18%). Dix alcaloïdes sont isolés par chromatographies successives sur colonnes de silice. Ce sont, par ordre de polarité croissante, la skimmianine (3 g), la *N*-méthylflindersine (48 mg), la mélicopicine (420 mg), la mélicopidine (140 mg), la tétraméthoxy-1,2,3,4, acridanone-9 (565 mg), l'hydroxy-7 méthoxy-4 (méthyl-3 butène-2-yl)-8 furo[2,3b]quinoléine (135 mg), la normélicopicine (95 mg), l'haplopine (45 mg), la méthoxy-4 *N*-méthyl quinolone-2 (50 mg), et la kokusaginine (145 mg).

Ecorces de tronc.—Les écorces de tronc séchées et pulvérisées (1,5 kg), extraites dans les mêmes conditions que les feuilles, fournissent 7 g d'alcaloïdes totaux (Rdt=0,47%). Huit alcaloïdes sont isolés de la même manière: dictamine (140 mg), *N*-méthylflindersine (145 mg), évolitrine (75 mg), mélicopicine (350 mg), mélicopidine (2,45 g), acronycine (3,7 g), *cis*-dihydroxy-1,2 dihydro-1,2 acronycine (72 mg), et *trans*-dihydroxy-1,2 dihydro-1,2 acronycine (70 mg).

Les caractéristiques physiques et spectrales des alcaloïdes antérieurement décrits sont conformes à celles précédemment publiées. Ces composés ont, de plus, été identifiés par comparaison avec des échantillons authentiques.

DESCRIPTION DES PRODUITS NOUVEAUX.—*Hydroxy-7 méthoxy-4 (méthyl-3 butène-2 yl)-8 furo[2,3b]quinoléine (1).*—Non obtenue à l'état cristallisé, $[\alpha]^{20}\text{D}=0^\circ$ (CHCl_3); $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_3$ (smhr, tr. 283, 1211; calc. 283, 1208); uv λ MeOH max nm (log ϵ) 252 (4,54), 306 (ép.) (3,77), 318 (3,85), 330 (3,84), 342 (3,79); ir KBr ν max cm^{-1} 3450, 2940, 1635, 1600, 1375, 1100, 985, 730; sm m/z (%) 283 (M^+) (36), 268 (16), 266 (4), 252 (10), 240 (100), 228 (28), 225 (12), 212 (8), 186 (4); rmn ^1H (270 MHz, CDCl_3 , TMS) δ ppm 8,08 (1H, d, $J=8$ Hz, H-5); 7,57 (1H, d, $J=2$ Hz, H-2); 7,05 (1H, d, $J=8$ Hz, H-6); 7,04 (1H, d, $J=2$ Hz, H-3); 6,02 (1H, s large, éch. D_2O , OH-7); 5,40 (1H, t, $J=7$ Hz, $\text{CH}=\text{CMe}_2$); 4,42 (3H, s, OMe); 4,11 (2H, d, $J=7$ Hz, Ar- $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CMe}_2$); 1,91 et 1,77 (2×3H, 2s, CMe₂).

Cis-dihydroxy-1,2 dihydro-1,2 acronycine (4).—Cristallise du MeOH en aiguilles, $f=232-234^\circ$; $[\alpha]^{20}\text{D}=-10^\circ$ (MeOH, $c=0,2$); $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_5$ (smhr, tr. 355, 1434; calc. 355, 1419); uv λ MeOH max nm (log ϵ) 230 (3,93), 269 (ép.) (4,22), 276 (4,30), 298 (3,74), 320 (3,57), 384 (3,52); ir KBr ν max cm^{-1} 3400, 2920, 1650, 1600, 1585, 1390, 1095; sm m/z (%) 335 (M^+) (36), 337 (17), 326 (19), 320 (5), 308 (20), 284 (6), 280 (4), 266 (9), 254 (34), 236 (13), 105 (15), 97 (16), 83 (21), 77 (18), 69 (37), 57 (78), 43 (100); rmn ^1H (270 MHz, DMSO-d_6 , TMS) δ ppm 8,04 (1H, dd, $J=8$ Hz, $J'=2$ Hz, H-8); 7,60 (1H, td, $J=8$ Hz, $J'=2$ Hz, H-10); 7,41 (1H, dd, $J=8$ Hz, $J'=2$ Hz, H-11); 7,18 (1H, td, $J=8$ Hz, $J'=2$ Hz, H-9); 6,16 (1H, s, H-5); 5,04 (1H, dd, $J=9$ Hz, $J'=4,5$ Hz transformé en d, $J=4,5$ Hz par addition de D_2O , H-1); 4,97 (1H, d, $J=4,5$ Hz, éch. D_2O , OH-2); 4,55 (1H, d, $J=9$ Hz, éch. D_2O , OH-1); 3,80 et 3,77 (2×3H, 2s, OMe et NMe); 3,64 (1H, t, $J=4,5$ Hz transformé en d, $J=4,5$ Hz par addition de D_2O , H-2); 1,42 et 1,39 (2×3H, 2s, CMe₂).

Trans-dihydroxy-1,2 dihydro-1,2 acronycine (5).—Non obtenue à l'état cristallisé, $[\alpha]^{20}\text{D}=-6^\circ$ (MeOH, $c=0,7$); $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_5$ (smhr, tr. 355, 1431; calc. 355, 1419); uv λ MeOH max nm (log ϵ) 230 (3,94), 269 (ép.) (4,20), 276 (4,29), 298 (3,72), 320 (3,57), 384 (3,50); ir KBr ν max cm^{-1} 3400, 2980, 2935, 1640, 1600, 1270, 1105, 805; sm m/z (%): 355 (M^+) (30), 337 (4), 326 (12), 308 (8), 285 (12), 284 (10), 266 (5), 254 (22), 236 (15), 97 (12), 83 (13), 69 (20), 57 (37), 44 (100); rmn ^1H (270 MHz, DMSO-d_6 , TMS) δ ppm 8,06 (1H, dd, $J=8$ Hz, $J'=2$ Hz, H-8); 7,67 (1H, td, $J=8$ Hz, $J'=2$ Hz, H-10); 7,51 (1H, dd, $J=8$ Hz, $J'=2$ Hz, H-11); 7,22 (1H, td, $J=8$ Hz, $J'=2$ Hz, H-9); 6,22 (1H, s, H-5); 5,65 (1H, d, $J=5$ Hz, éch. D_2O , OH-2); 4,94 (1H, d, $J=8$ Hz, éch. D_2O , OH-1); 4,66 (1H, t, $J=8$ Hz transformé en d, $J=8$ Hz par addition de D_2O , H-1); 3,80 (6H, s, OMe et NMe); 3,31 (1H, dd, $J=8$ Hz, $J'=5$ Hz transformé en d, $J=8$ Hz par addition de D_2O , H-2); 1,40 et 1,28 (2×3H, 2s, CMe₂).

CORRELATIONS CHIMIQUES.—*Hydroxy-7 méthoxy-4 (méthyl-3 butène-2 yl)-8 furo[2,3b]quinoléine (1).*—Une solution de 7 mg de méthoxy-4 (méthyl-3 butène-2 yl)-8 (méthyl-3 butène-2 yloxy-1)-7 furo[2,3b]quinoléine (2) dans 2 ml de MeOH anhydre saturé de HBr gazeux est agitée pendant 5 min à 20° puis évaporée sous pression réduite. Le résidu obtenu fournit, après chromatographie préparative sur couche mince de silice (solvant: CH_2Cl_2), 5 mg d'hydroxy-7 méthoxy-4 (méthyl-3 butène-2 yl)-8 furo[2,3b]quinoléine (1) (Rdt: 89%), identique au produit naturel (uv, ir, sm, rmn, ccm).

(±) *Cis-dihydroxy-1,2 dihydro-1,2 acronycine (4).*—Une solution de 200 mg d'acronycine (3) dans 25 ml de pyridine anhydre est additionnée de 180 mg de OsO_4 et agitée pendant 3 h à 20°. Le milieu réactionnel est ensuite additionné de 20 ml de solution aqueuse saturée de métabisulfite de sodium puis extrait par 3×50 ml de CH_2Cl_2 . La solution organique est séchée sur Na_2SO_4 anhydre puis évaporée sous pression réduite. Le résidu obtenu fournit, après cristallisation dans MeOH, 214 mg de (±) *cis*-dihydroxy-1,2 dihydro-1,2 acronycine (4) (Rdt: 97%) de caractéristiques identiques (f, uv, ir, sm, rmn, ccm) à celles du produit naturel.

(\pm) *Trans-acétoxy-1 hydroxy-2 dihydro-1,2 acronycine* (**6**).—Une solution de 75 mg d'acronycine (**3**) dans 1 ml d'AcOH est additionnée d'une solution de 20 mg de CrO_3 dans 1 ml d'AcOH et le mélange obtenu est maintenu 6 h à 40° sous agitation. Le milieu réactionnel est ensuite additionné de 20 ml d'eau puis extrait par 3 × 20 ml de CH_2Cl_2 . La solution organique est séchée sur Na_2SO_4 anhydre puis évaporée sous pression réduite. Le résidu obtenu fournit, après chromatographie sur colonne de silice (solvent: CH_2Cl_2 -MeOH, 99:1), 7 mg de (\pm) *trans-acétoxy-1 hydroxy-2 dihydro-1,2 acronycine* (**6**), non obtenue à l'état cristallisé (Rdt: 7,5%); $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_6$; uv λ MeOH max nm 230, 275, 295 (ép.), 320, 383; sm m/z (%) 397 (M^+) (37), 380 (3), 368 (13), 337 (20), 322 (18), 308 (22), 254 (28), 97 (20), 83 (24), 69 (39), 57 (54), 43 (100); rmn ^1H (270 MHz, CDCl_3 , TMS) δ ppm 8,33 (1H, dd, $H=8$ Hz, $J=2$ Hz, H-8); 7,64 (1H, td, $J=8$ Hz, $J'=2$ Hz, H-10); 7,37 (1H, dd, $J=8$ Hz, $J'=2$ Hz, H-11); 7,22 (1H, td, $J=8$ Hz, $J'=2$ Hz, H-9); 5,66 (1H, d, $J=8$ Hz, H-1); 5,42 (1H, s, H-5); 4,97 (1H, d, $J=8$ Hz, H-2); 3,83 et 3,43 (2 × 3H, 2s, OMe et NMe); 2,26 (3H, s, OAc-1); 1,60 (1H, s large, éch. D_2O , OH-2); 1,52 et 1,41 (2 × 3H, 2s, CMe₂).

(\pm) *Trans-dihydroxy-1,2 dihydro-1,2 acronycine* (**5**).—Une solution de 7 mg de (\pm) *trans-acétoxy-1 hydroxy-2 dihydro-1,2 acronycine* (**6**) dans 1 ml de solution 0,3 N de MeONa dans MeOH est maintenue 6 h à 20° sous agitation. Le milieu est ensuite neutralisé par addition de résine Amberlite IRC 50 H^+ puis évaporé sous pression réduite. Le résidu obtenu (6 mg) est constitué de (\pm) *trans-dihydroxy-1,2 dihydro-1,2 acronycine* (**5**) pure (Rdt: 95%), de caractéristiques identiques (uv, ir, sm, rmn, ccm) à celles du produit naturel.

BIBLIOGRAPHIE

1. T.G. Hartley, *Aust. J. Bot.*, **30**, 359 (1982).
2. G. Baudouin, F. Tillequin, M. Koch, M.E. Tran Huu Dau, J. Guilhem, J. Pusset, et G. Chauvière, *J. Nat. Prod.*, **48**, 260 (1985).
3. M. Brum-Bousquet, F. Tillequin, M. Koch, et T. Sévenet, *Planta Med.*, 536 (1985).
4. I. Mester, "Structural diversity and distribution of alkaloids in the Rutales," in: P.G. Waterman et M.F. Grundon: "Chemistry and Chemical Taxonomy of the Rutales," Academic Press, London, 1983, pp. 31-96 (et références citées).
5. L.H. Briggs et R.C. Cambie, *Tetrahedron*, **2**, 256 (1958).
6. F. Tillequin, G. Baudouin, M. Ternoir, M. Koch, J. Pusset, et T. Sévenet, *J. Nat. Prod.*, **45**, 486 (1982).
7. F. Tillequin, G. Baudouin, et M. Koch, *J. Nat. Prod.*, **46**, 132 (1983).
8. A.V. Robertson, *Aust. J. Chem.*, **16**, 451 (1963).
9. R.D. Brown, L.J. Drummond, F.N. Lahey, et W.C. Thomas, *Aust. J. Sci. Res.*, **A2**, 622 (1949).
10. R.D. Brown et F.N. Lahey, *Aust. J. Sci. Res.*, **A3**, 593 (1950).
11. R.C. Jennings et A.P. Ortrridge, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1733 (1984).
12. R.C.F. Brown, J.J. Hobbs, G.K. Hughes, et E. Ritchie, *Aust. J. Chem.*, **7**, 348 (1954).
13. S. Mitaku, A.L. Skaltsounis, F. Tillequin, M. Koch, J. Pusset, et G. Chauvière, *J. Nat. Prod.*, **48**, 772 (1985).
14. G.H. Svoboda, *Lloydia*, **29**, 206 (1966).
15. B. Cougé, F. Tillequin, M. Koch, et T. Sévenet, *Plant. Med. Phytother.*, **14**, 208 (1980).
16. S. Funayama et G.A. Cordell, *J. Nat. Prod.*, **47**, 285 (1984).

Received 9 July 1986