

INVERTÉBRÉS MARINS DU LAGON NÉO-CALÉDONIEN, III.<sup>1</sup>  
ÉTUDE STRUCTURALE DE TROIS NOUVEAUX DITERPÈNES ISOLÉS  
DU PENNATULAIRE, CAVERNULINA GRANDIFLORA

A. CLASTRES, P. LABOUTE,

Centre ORSTOM, B.P. A5, Nouméa Cedex, Nouvelle-Calédonie

A. AHOND, C. POUPAT, et P. POTIER

Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS, 91190, Gif-sur-Yvette, France

ABSTRACT.—Three new diterpenes, related to stylatulide but non-halogenated, have been isolated from a new species of sea-pen, *Cavernulina grandiflora*: cavernuline (1), *O*-deacetyl-propionyl cavernuline (5), and cavernulinine (6). The structures are proposed on the basis of spectral evidence.

Après avoir étudié les diterpènes isolés du Pennatulaire, *Pteroides laboutei* (1), nous avons entrepris l'étude de ceux extraits d'un autre Pennatulaire, *Cavernulina grandiflora*. De ce dernier, récolté sur la côte ouest de Nouvelle-Calédonie, trois composés ont été séparés à partir de l'insoluble dans l'éther de pétrole d'un extrait chlorométhylénique de l'organisme lyophilisé. Ces trois produits sont des diterpènes du même type que ceux précédemment décrits (1).

Le composé **1** a pour formule brute  $C_{30}H_{44}O_{10}$ ; sur son spectre ir, on note la présence de bandes à 3350, 1770 et 1730  $cm^{-1}$  attribuables à des groupements hydroxyle,  $\gamma$ -lactone et ester: ceux-ci sont confirmés par l'examen des spectres rmn (Tableaux 1 et 2). Le spectre de rmn  $^{13}C$ , qui confirme l'existence de 30 carbones, indique la présence de deux doubles liaisons, de six carbones  $sp^3$  porteurs d'oxygène (entre 83 et 67 ppm) et de quatre carbones de carbonyles: en plus de deux acétates (deux singulets de trois protons chacun à 1,96 et 2,01 ppm sur le spectre de rmn  $^1H$ ), la molécule porte donc un troisième groupement ester; celui-ci a été identifié à un hexanoate (caproate): un triplet de trois protons à 0,88 ppm, deux multiplets de quatre et deux protons à 1,33 et 1,55 ppm et un triplet de deux protons à 2,23 ppm ont été attribués à l'enchaînement  $CH_3-(CH_2)_4COO-$ . Quatre groupements méthyles sont également visibles sur le spectre de rmn  $^1H$ : trois sous forme de singulets à 1,29, 1,89 et 2,01 ppm et un sous forme de doublet ( $J=7$  Hz) à 1,23 ppm; par analogie avec les autres composés déjà décrits de la série, le méthyle à 1,29 ppm a été localisé en 15 et celui à 1,23 ppm, qui couple avec un quadruplet à 3,16 ppm, en 18; l'affinement des signaux à 2,01 et 1,89 ppm lorsqu'on irradie les protons à 5,36 et 5,51 ppm nous a orientés vers des méthyles vinyliques. Ces mêmes irradiations ont mis en évidence le couplage de ces deux protons vinyliques avec deux protons résonnant respectivement à 5,47 et 5,18 ppm. Les déplacements chimiques des carbones des méthyles vinyliques (24,5 et 27,9 ppm) sont en faveur de doubles liaisons *Z* (2). Deux protons mobiles (OH), échangeables par l'eau lourde, résonnent sous forme d'un singulet à 1,65 ppm et d'un doublet à 2,93 ppm qui couple avec un doublet dédoublé de un proton à 4,54 ppm: le premier a donc été attribué à un alcool tertiaire, le second à un alcool secondaire; l'obtention d'un dérivé monoacétylé **2**, dont le spectre montre un déblindage (de 4,54 à 5,99 ppm) du proton géminale de l'ester, confirme cette attribution. Ce proton géminale, à 4,54 ppm, sur le spectre de l'alcool, couple aussi avec un singulet large à 2,64 ppm.

Ces données nous ont amenés à rapprocher **1** d'un composé isolé du *Stylatula* sp. (3) (**3**) qui possède également deux doubles liaisons ( $\Delta 5$ ,  $\Delta 11$ ), trois groupements esters

<sup>1</sup>Partie II: A. Clastres, A. Ahond, C. Poupat, P. Potier et S. Kan, *J. Nat. Prod.*, **47**, 155 (1984).



TABLEAU 1. Spectres de rnmn <sup>1</sup>H de 1, 5, 6 comparés à celui de 3 (dans CDCl<sub>3</sub>).

N° Protons	1	5	6	3(3)
2	4,83, d, $J_{2,3}=7$ Hz	4,84, d, $J_{2,3}=7$ Hz	4,83, d, $J_{2,3}=7$ Hz	5,03, d, $J=7$ Hz
3	2,93, dt, $J=15$ et 5 Hz	2,93, dt, $J=15$ et 5 Hz	2,92, dt, $J=15$ et 5 Hz	—
	1,55, m	1,55, m	1,57, m	—
4	2,48, d.ép., $J_{4,4}=15$ Hz	2,47, d.ép., $J_{4,4}=14$ Hz	2,47, d.ép., $J_{4,4}=14$ Hz	—
	1,95, m	1,95, m	1,95, m	—
6	5,36, d, $J_{6,7}=10$ Hz	5,36, d, $J_{6,7}=10$ Hz	5,36, d.ép., $J_{7,6}=10$ Hz	5,42, m
7	5,47, d, $J_{7,6}=10$ Hz	5,47, d, $J_{7,6}=10$ Hz	5,47, d, $J_{6,7}=10$ Hz	5,42, m
9	4,54, dd, $J_{9,OH}=7$ Hz	4,53, dd, $J_{9,OH}=7$ Hz	4,52, dd, $J_{9,OH}=7$ Hz	5,99, s
	$J_{9,10}=4$ Hz	$J_{9,10}=4$ Hz	$J_{9,10}=4$ Hz	—
10	2,64, s.ép., $W_{1/2}=9$ Hz	2,63, s.l., $W_{1/2}=10$ Hz	2,62, s.ép., $W_{1/2}=9$ Hz	2,97, s.ép.
12	5,51, s.ép., $W_{1/2}=10$ Hz	5,50, s.ép., $W_{1/2}=10$ Hz	5,51, s.ép., $W_{1/2}=10$ Hz	5,42, m
13	5,18, dd, $J_{13,14}=2$ Hz	5,17, dd, $J_{13,14}=2$ Hz	5,16, s.ép., $W_{1/2}=6$ Hz	—
	$J_{13,12}=3$ Hz	$J_{13,12}=3$ Hz	—	—
14	5,30, s.ép., $W_{1/2}=6$ Hz	5,30, s.ép., $W_{1/2}=6$ Hz	5,26, s.ép., $W_{1/2}=5$ Hz	4,76, s.ép.
15	1,29, s	1,29, s	1,29, s	0,98, s
16	2,01, s	2,02, s	2,02, s	2,0, s.ép.
17	3,16, q, $J_{17,18}=7$ Hz	3,17, q, $J_{17,18}=7$ Hz	3,16, q, $J_{17,18}=7$ Hz	—
18	1,23, d, $J_{18,17}=7$ Hz	1,23, d, $J_{18,17}=7$ Hz	1,20, d, $J_{18,17}=7$ Hz	1,21, d, $J=7$ Hz
20	1,89, s	1,88, s	1,87, s	2,0, s.ép.
2'	2,23, t, $J_{2',3'}=7$ Hz	2,22, t, $J_{2',3'}=7$ Hz	—	—
3'	1,55, m	1,55, m	—	—
4'	1,33, m	1,30, m	—	—
5'	1,33, m	1,30, m	—	—
6'	0,88, t, $J_{6',5'}=7$ Hz	0,87, t, $J_{6',5'}=7$ Hz	—	—
OH(C-8)	1,63, s	1,63, s.ép.	1,63, m	3,67
OH(C-9)	2,93, d, $J_{OH,9}=7$ Hz	2,88, d, $J_{OH,9}=7$ Hz	3,13, d, $J_{OH,9}=7$ Hz	—
Autres substituants	2 x CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> 1,96, s 2,01, s	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> : 1,96, s CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> : 1,07, t, $J=7$ Hz 2,29, dq, $J=16$ et 7 Hz	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> : 1,07, t, $J=7$ Hz 2,28, dq, $J=16$ et 7 Hz 2 x CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> : 0,90, t, $J=7$ Hz 0,97, t, $J=7$ Hz 1,57, m 2,18, t, $J=7$ Hz 2,20, t, $J=7$ Hz	3 x CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> 1,96, s 2,03, s 2,17, s

TABLEAU 2. Spectres de  $^{13}\text{C}$  comparés de **1** et **3** (dans  $\text{CDCl}_3$ ) (entre parenthèses, multiplicité des signaux sur le spectre de découplage partiel hors résonance).

N° carbonés	1	3	N° carbonés	1	3
1 . . . . .	47,1 (s)	44,5	18 . . . . .	6,9 (q)	7,0
2 . . . . .	70,9 <sup>a</sup> (d)	73,5 <sup>a</sup>	19 . . . . .	173,7 (s)	176,6
3 . . . . .	31,6 <sup>b</sup> (t)	28,5	20 . . . . .	24,5 (q)	24,3
4 . . . . .	28,9 <sup>b</sup> (t)	26,7			
5 . . . . .	140,0 <sup>c</sup> (s)	134,7	1' . . . . .	178,3 (s)	—
6 . . . . .	120,6 (d)	120,5 <sup>c</sup>	2' . . . . .	34,3 (t)	—
7 . . . . .	78,4 <sup>a</sup> (d)	70,4 <sup>a</sup>	3' . . . . .	31,2 <sup>b</sup> (t)	—
8 . . . . .	82,9 (s)	81,8	4' . . . . .	24,4 (t)	—
9 . . . . .	68,2 (d)	79,1 <sup>a</sup>	5' . . . . .	22,4 (t)	—
10 . . . . .	41,6 (d)	40,3	6' . . . . .	13,9 (q)	—
11 . . . . .	147,6 <sup>c</sup> (s)	147,0			
12 . . . . .	117,5 (d)	117,7 <sup>c</sup>	$\text{CH}_3\text{CO}_2$ . .	21,4 (q)	21,4 x 2
13 . . . . .	74,9 <sup>a</sup> (d)	31,9		21,2 (q)	21,2
14 . . . . .	72,7 <sup>a</sup> (d)	74,8 <sup>a</sup>			
15 . . . . .	15,9 (q)	14,5	$\text{CH}_3\text{CO}_2$ . .	171,2 (s)	169,8
16 . . . . .	27,9 (q)	27,5		170,9 (s)	171,3
17 . . . . .	43,9 (d)	43,8			170,5

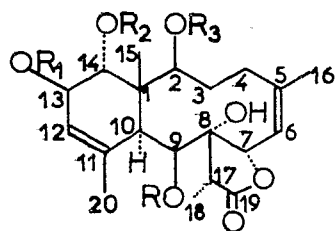
<sup>a</sup>Valeurs pouvant être inversées.<sup>b</sup>Valeurs pouvant être inversées.<sup>c</sup>Valeurs pouvant être inversées.

qui sont trois acétates et un alcool tertiaire. Cette analogie nous a fait attribuer les positions 20 et 16 aux méthyles à 1,89 et 2,01 ppm, les positions 6, 7, 12 et 13 aux protons à 5,36, 5,47, 5,51 et 5,18 ppm. L'oxydation, par  $\text{MnO}_2$ , de l'alcool secondaire en cétone **4** se traduisant par un déplacement des signaux: de 5,47 à 5,13, de 2,64 à 4,40, de 3,16 à 3,66 ppm nous a fait situer la fonction alcool en position 9: le signal à 2,64 ppm est donc dû au H-10. L'acétylation confirme notre attribution puisqu'elle fait apparaître sur le spectre de  $^{13}\text{C}$  un singulet de trois protons à 2,19 ppm présent dans toutes les molécules acétylées en cette position. Le déplacement chimique du H-13 (5,18 ppm) ne pouvant s'expliquer que par la présence sur le même carbone d'un des esters, il ne restait à définir que la position des deux autres esters, dont les protons géminaux résonnent à 4,83 (d,  $J=7$  Hz) et 5,30 (s large) ppm. Une forte présomption pour les positions 2 et 14, toujours substituées dans tous les exemples décrits de diterpènes de ce type d'origine marine, a été en partie confirmée par les expériences de découplage: celles-ci ont, en effet, permis d'attribuer la position 14 au signal à 5,30 ppm ( $J_{13,14}=2$  Hz;  $J_{12,13}=3$  Hz). L'emploi d'euprotium ( $\text{fod})_3$  a rendu plus facile l'attribution, non seulement de ces signaux vers 5 ppm mais encore de ceux vers 2 ppm. La mesure des constantes de couplage des protons géminaux a permis de préciser la configuration des carbones porteurs des groupements hydroxyle et esters (C-9, C-2, C-13 et C-14). Seule la position exacte du groupement caproate n'a pu être précisée. Nous proposons donc pour ce premier composé la structure **1** et le nom de cavernuline.

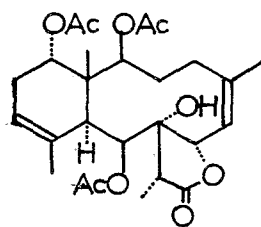
Le composé **5** a pour masse moléculaire  $M^+$  578. L'examen de ses spectres révèle qu'il ne diffère de **1** que par le remplacement d'un acétate par un propionate (un doublet de quadruplets de 2 protons à 2,29 ppm,  $J=16$  et 7 Hz, et un triplet de trois protons à 1,07 ppm,  $J=7$  Hz) (Tableau 1): c'est donc une *O*-désacétyl-propionyl cavernuline.

Le troisième composé, **6**, a même masse moléculaire que le **5** ( $m/z$  578): l'examen de ses spectres montre qu'il ne diffère de **1** que par le remplacement des acétates et caproate par deux groupements butyrates (deux triplets de 2 protons à 2,18 et 2,20 ppm,  $J=7$  Hz, un multiplet de quatre protons à 1,57 ppm et deux triplets de trois protons à 0,90 et 0,97 ppm,  $J=7$  Hz) et un groupement propionate (un doublet de quadruplets de

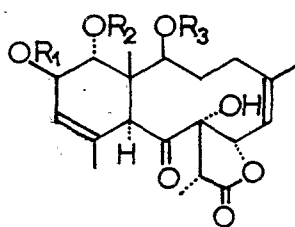
deux protons à 2,28 ppm,  $J=16$  et 7 Hz, et un triplet de trois protons,  $J=7$  Hz, à 1,07 ppm) (Tableau 1): la structure proposée est donc **6**: nous l'avons appelée cavernulinine.



- 1 R=H  
R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>=Ac, Ac, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO  
2 R=Ac  
R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>=Ac, Ac, n-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>CO  
5 R=H  
R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>=Ac, n-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO, n-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>CO  
6 R=H  
R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>=n-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO, n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CO, n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CO



3

4 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>=Ac, Ac, n-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>CO

## PARTIE EXPÉRIMENTALE<sup>2</sup>

**MATÉRIEL ANIMAL.**—*Cavernulina grandiflora* n. sp. a été récolté sur la côte ouest de la Nouvelle-Calédonie; nouvelle espèce, décrite récemment (4), un holotype a été déposé dans les collections du Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris sous le n° Oct. A 1981-6.

**EXTRACTION ET FRACTIONNEMENT.**—Les 240 g de *C. grandiflora* lyophilisé, correspondant à 1,4 kg d'organisme congelé aussitôt après la récolte, sont extraits par CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; en agitant trois fois, avec l'éther de pétrole, les 49 g d'extrait ainsi obtenus, on sépare une fraction soluble, riche en lipides et stérols (43,7 g) et 5,3 g d'insoluble. De cet insoluble on sépare, après chromatographie sur colonne (3 x 50 cm) de silice neutre (100 g) avec des mélanges de solvants de polarité croissante utilisant hexane, Et<sub>2</sub>O et MeOH les trois composés qui cristallisent du mélange hexane-Me<sub>2</sub>CO: **1** (394 mg), **5** (72 mg) et **6** (12 mg).

**COMPOSÉ 1** (C<sub>30</sub>H<sub>44</sub>O<sub>10</sub>).—F=251-253°;  $[\alpha]_D -19,6^\circ$  (c=0,52, CHCl<sub>3</sub>); ir (CHCl<sub>3</sub>)  $\gamma$  max 3350, 1770, 1730 cm<sup>-1</sup>; uv (MeOH) pas d'absorption au-dessus de 215 nm; Microanalyse [% (valeurs calculées)] C 63,6 (63,8) H 7,8 (7,8) O 28,4 (28,3); sm ( $m/z$ ) 564 (M<sup>+</sup>), 546, 504, 476, 444, 390, 361, 346, 328, 221; rmn <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) voir Tableaux 1 et 2.

**ADDITION D'EU (FOD)<sub>3</sub>.**—À une solution de 20 mg de **1** dans 0,5 ml de CDCl<sub>3</sub> est ajoutée, goutte à goutte, une solution de 60 mg d'Eu (fod)<sub>3</sub> dans 0,5 ml de CDCl<sub>3</sub>.

**ACÉTYLATION DE 1.**—Une solution de 26 mg de **1** dans 1 ml de pyridine est additionnée de 1 ml Ac<sub>2</sub>O et agitée 24 h à température ambiante; un contrôle par c.c.m. [hexane-EtOAc (6:4)] ayant montré que la réaction était très incomplète, le mélange réactionnel a été chauffé à 60° puis à 100°. Après addition de 10 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et plusieurs lavages par HCl 1%, la phase organique a été séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; le résidu d'évaporation, purifié par c.c.e. de gel de silice [hexane-EtOAc (6:4)] a conduit à 16 mg de **2**; ir (CHCl<sub>3</sub>)  $\gamma$  max 1770, 1730 cm<sup>-1</sup>; sm ( $m/z$ ) 606 (M<sup>+</sup>), 588, 563, 546, 328; rmn <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  5,98 (d,  $J=3$  Hz, C<sub>9</sub>-H), 5,45 (s large, 1H,  $W_{1/2}=9$  Hz, C<sub>12</sub>-H), 5,35 (s large, 3H,  $W_{1/2}=5$  Hz, C<sub>6</sub>-H, C<sub>7</sub>-H et C<sub>14</sub>-H), 5,20

<sup>2</sup>Les points de fusion ont été mesurés sur microscope chauffant Reichert et les pouvoirs rotatoires au moyen du polarimètre électronique Perkin-Elmer 141 MC pour la raie D du sodium. Les spectres ir ont été enregistrés sur spectrophotomètre Perkin-Elmer type 297 et les spectres uv sur appareil Beckman Model 26. Les spectres de masse ont été exécutés sur spectrographe AEI, type MS 50, à 70 eV. Les spectres de rmn <sup>1</sup>H ont été enregistrés à 80 MHz sur appareil Brüker WP 80 ou à 400 MHz sur l'appareil expérimental de l'Institut d'Electronique Fondamentale d'Orsay (5,6) et les spectres de rmn <sup>13</sup>C sur appareil Brüker HX 90.

1,07  
nine.

(s ép., 1H, C<sub>13</sub>-H), 4,87 (d, 1H, J=8 Hz, C<sub>2</sub>-H), 2,84 (s large, 1H, W<sub>1/2</sub>=8 Hz, C<sub>10</sub>-H), 2,50 (m, 3H, C<sub>3</sub>-H, C<sub>4</sub>-H et C<sub>17</sub>-H), 2,26 (t, 2H, J=7 Hz, C<sub>2</sub>-H(2)), 2,19 (s, 3H, CH<sub>3</sub>COO), 2,05 (s, 3H, C<sub>20</sub>-H(3)), 2,03 (s, 3H), 2,02 (s, 3H), 1,96 (s, 3H, CH<sub>3</sub>COO), 1,63 (s, OH), 1,57 (m, 3H, C<sub>3</sub>-H(2) et C<sub>3</sub>-H), 1,32 (m, 4H, C<sub>4</sub>-H(2) et C<sub>5</sub>-H(2)), 1,25 (d, 3H, J=7 Hz, C<sub>18</sub>-H), 1,08 (s, 3H, C<sub>15</sub>-H(3)), 0,90 (t, 3H, J=7 Hz, C<sub>6</sub>-H(3)).

OXYDATION DE 1.—70 mg MnO<sub>2</sub> sont ajoutés à une solution de 12 mg de 1 dans 6 ml CHCl<sub>3</sub>; après 48 h à température ambiante, le milieu réactionnel est filtré et le solvant distillé; après purification par c.c.e. de gel de silice [hexane-EtOAc (5:5)], on obtient 7 mg de 4; ir (CHCl<sub>3</sub>) γ max 1770, 1730 cm<sup>-1</sup>; sm (m/z 502, 442, 386, 326; uv (MeOH) pas d'absorption au-dessus de 215 nm; rmn <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ 5,53 (s large, 1H, C<sub>12</sub>-H), 5,45 (d large, 1H, J=10 Hz, C<sub>6</sub>-H), 5,36 (s ép., 1H, C<sub>13</sub>-H), 5,21 (d, 1H, J=4 Hz, C<sub>14</sub>-H), 5,13 (d, 1H, J=10 Hz, C<sub>7</sub>-H), 4,89 (d, 1H, 8 Hz, C<sub>2</sub>-H), 4,40 (s, 1H, C<sub>10</sub>-H), 3,66 (q, 1H, J=7 Hz, C<sub>17</sub>-H), 2,45 (d, 1H, J=15 Hz, C<sub>4</sub>-H), 2,30 (t, 2H, J=7 Hz, C<sub>2</sub>-H(2)), 2,02 (s, 3H), 2,01 (s, 3H), 1,96 (s, 3H, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>), 1,89 (m, 1H, C<sub>4</sub>-H), 1,70 (s, 3H), 1,63 (m, 3H, C<sub>3</sub>-H(2) et C<sub>3</sub>-H), 1,33 (m, 4H, C<sub>4</sub>-H(2) et C<sub>5</sub>-H(2)), 1,22 (d, 3H, J=7 Hz, C<sub>18</sub>-H), 1,16 (s, 3H, C<sub>15</sub>-H(3)), 0,90 (t, 3H, J=7 Hz, C<sub>6</sub>-H(3)).

COMPOSÉ 5 (C<sub>31</sub>H<sub>46</sub>O<sub>10</sub>).—F=262-264°; [α]<sub>D</sub>-24° (c=0,5, CHCl<sub>3</sub>); ir (CHCl<sub>3</sub>) γ max 3375, 1770, 1710 cm<sup>-1</sup>; uv (MeOH) pas d'absorption au-dessus de 215 nm; sm (m/z 578, 560, 518, 504, 476, 444; rmn <sup>1</sup>H voir Tableau 1.

COMPOSÉ 6 (C<sub>31</sub>H<sub>46</sub>O<sub>10</sub>).—F=275-277°; [α]<sub>D</sub>-24,3° (c=0,3, CHCl<sub>3</sub>); ir (CHCl<sub>3</sub>) γ max 3380, 1765, 1730 cm<sup>-1</sup>; sm (m/z) 578 (M<sup>+</sup>), 560, 504, 416, 346, 328, 313; rmn <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) voir Tableau 1.

#### REMERCIEMENTS

Nous remercions Mme M.-J. D'Hondt, du Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris, pour l'identification des échantillons et Mr. S. Kan, de l'Institut d'Électronique Fondamentale d'Orsay, pour nous avoir permis d'accéder à l'appareil expérimental de rmn à 400 MHz (5, 6).

#### BIBLIOGRAPHIE

1. A. Clastres, A. Ahond, C. Poupat, P. Potier et S.K. Kan, *J. Nat. Prod.*, **47**, 155 (1984).
2. P. Crews et E. Kho-Wiseman, *J. Org. Chem.*, **42**, 2812 (1977).
3. S.J. Wratten et D.J. Faulkner, *Tetrahedron*, **35**, 1907 (1979).
4. M. D'Hondt, *Bull. Mus. Nat. Hist. Nat., Paris*, à paraître.
5. P. Gonord, S.K. Kan et M.J. Sauzade, *J. Magn. Res.*, **24**, 457 (1976).
6. S.K. Kan, P. Gonord, M. Fan, M. Sauzade et J. Courtiou, *Rev. Sci. Instrum.*, **49**, 785 (1978).

Received 18 April 1983

ouvelle-  
ions du

nt à 1,4  
c l'éther  
(43,7 g)  
de silice  
les trois

ix 3350,  
[culées]  
46, 328,

goutte à

de 1 ml  
c montré  
addition  
le résidu  
CHCl<sub>3</sub>) γ  
Hz, C<sub>6</sub>-  
H), 5,20

toires au  
ir ont été  
an Model  
es de rmn  
mental de  
üker HX

