

horiz 8355

INVERTÉBRÉS MARINS DU LAGON NÉO-CALÉDONIEN, VIII.¹ MÉTABOLITES TERPÉNIQUES DE *XENIA MEMBRANACEA*

H. LELONG, A. AHOND,* A. CHIARONI, C. POUPAT,* C. RICHE, P. POTIER,
Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS, 91190 Gif-sur-Yvette, France

J. PUSSET, M. PUSSET,

Laboratoire des Plantes Médicinales du CNRS, B.P. 643, Nouméa, Nouvelle-Calédonie

P. LABOUTE, et J.L. MENOU

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

ABSTRACT.—Two new diterpenoids, havannahine [4] and desoxyhavannahine [5], have been isolated from the soft coral *Xenia membranacea*. Their structures were elucidated by ¹H- and ¹³C-nmr analysis and X-ray diffraction on crystalline havannahine [4].

Sept espèces de corail mou du genre *Xenia* ont été étudiées de façon plus ou moins exhaustive. Les composés diterpéniques caractérisés, cyclononanes, appartiennent, pour la plupart, à l'un des trois groupes: xénicine [1] (1), xéniaphyllane (2) (ex.: xéniaphyllénol [2]) ou xéniolide (3) (ex.: xéniolide A [3]); dans les deux espèces qui ont donné lieu à l'étude la plus approfondie, *Xenia macrospiculata* et *Xenia obscuronata*, des terpénoïdes des trois groupes ont été identifiés, ainsi que quelques composés d'autres types (2-6).

Depuis l'isolement du premier de ces diterpènes d'origine marine, la xénicine [1], par Schmitz *et al.* en 1977 (1), huit autres dérivés du même type ont été caractérisés, tous extraits de *Octocorallia* (Alcyonacea ou Gorgonacea), une quinzaine de xéniolides et autant de xéniaphyllanes ont été isolés des mêmes organismes (2-7, 10, 11). Même si les diterpènes cyclononaniques que sont les caryophyllènes ont été identifiés depuis longtemps dans de nombreuses essences végétales et si, plus récemment, des composés voisins ont été extraits d'algues marines (12-17), les xénicines, xéniaphyllanes, et xéniolides semblent, pour le moment, caractéristiques des *Octocorallia* et, plus particulièrement, du genre *Xenia*.

Les deux premiers composés, havannahine [4] et desoxyhavannahine [5], isolés de l'extrait alcoolique du *Xenia membranacea* Schenk (Xeniidae) de Nouvelle-Calédonie ont le squelette des xénicines.² Pourtant, la rmn¹H, qui devrait permettre de différencier d'emblée les xénicines et xéniolides à squelette oxa-2 bicyclo [7.4.0] tridécanes des xéniaphyllanes à squelette bicyclo [7.2.0] undécane, grâce à trois signaux de méthyle à champ fort pour les uns et quatre pour les autres, montre seulement deux signaux pour la havannahine [4] (1,73 et 1,76 ppm) et pour la desoxyhavannahine [5] (1,75 et 1,78 ppm). Par contre, l'existence de deux doublets fins à champ faible (6,22 et 6,37 ppm pour 4, 6,33 et 6,47 ppm pour 5) est favorable à la présence des deux protons H-1 et H-3 des xénicines.

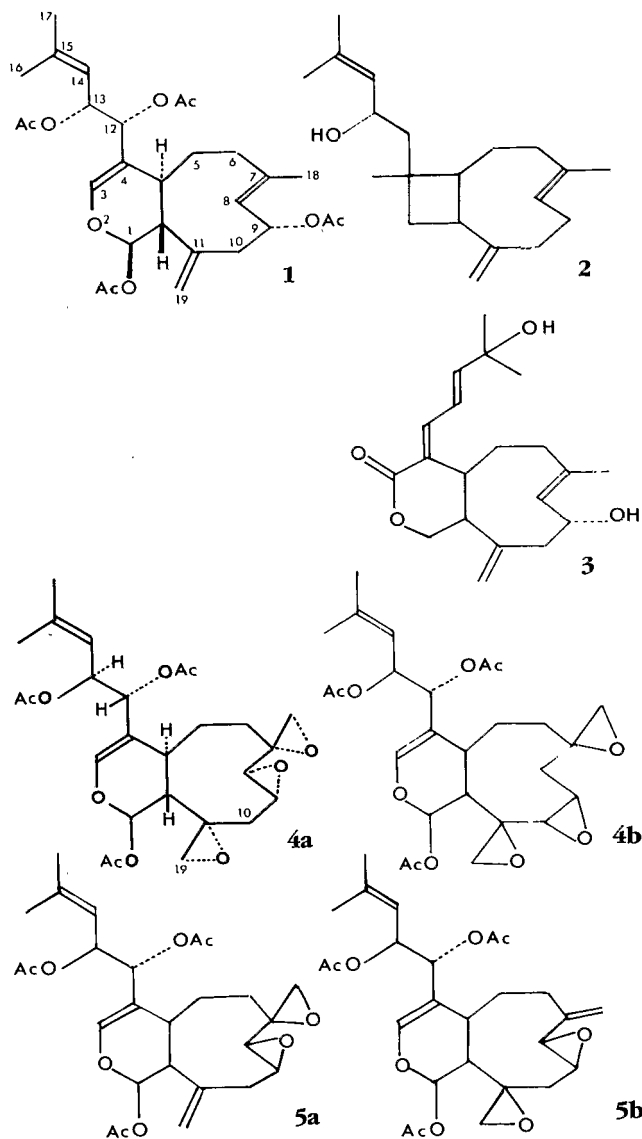
La formule brute de la havannahine [4] s'établit à C₂₆H₃₄O₁₀; le pic moléculaire à m/z 506 enregistré en i.e. est très faible (0,6%) mais apparaît plus nettement en ionisation chimique (MH⁺ 507). La présence de trois ions-fragments à m/z 447, 387, et 327 (pertes successives de soixante unités) sont en faveur de la présence de trois groupements acétates, ce que confirme l'observation, sur le spectre de rmn¹H, de trois signaux de méthyles d'acétyles à 2,08, 2,06, et 2,02 ppm et, sur le spectre ir, celle d'une forte ab-

¹Partie VII: M. Bedoya Zurita, A. Ahond, C. Poupat, P. Potier, et J.L. Menou, *J. Nat. Prod.*, **49**, 809 (1986).

²Communication préliminaire lors du Ve Symposium International de Chimie Marine (IUPAC), Paris, 2-6 septembre 1985.

Fonds Documentaire IRD
Cote: B* 23 587 Ex: univ. de

Fonds Documentaire IRD
010023587



sorption à 1720 cm^{-1} . Outre les six carbones de ces groupements acétates (trois quaternaires à 169,95, 169,55, et 169,1 ppm et trois carbones de méthyles à 20,95, 20,85, et 20,8 ppm), l'étude des spectres de rmn^{13}C a permis de dénombrer vingt autres carbones répartis en quatre carbones quaternaires, neuf carbones méthines, cinq méthylènes, et deux méthyles. Les deux méthyles, dont les carbones résonnent à 25,6 et 18,3 ppm, sont portés par un carbone insaturé comme dans la xénicine [1] (4). Quatre carbones, deux quaternaires, et deux méthines, sont attribuables à deux doubles liaisons de type $>\text{C}=\text{CH}-$, à δ 111,6 et 141,2 ppm pour l'une, 139,7 et 119,6 ppm pour l'autre, comparables aux doubles liaisons 3,4 et 14,15 de la xénicine [1] (4). Trois carbones de type méthine, qui résonnent à 89,3, 75,1, et 69,6 ppm sont attribuables aux carbones porteurs des groupements acétates. Parmi les onze signaux restants, cinq sont attribuables à des carbones liés uniquement à des carbones, trois méthyléniques à 33,6, 27,8, et 24,8 ppm, et deux méthines à 33,2 et 27,1 ppm; les six autres sont attribuables à des carbones liés à un hétéroatome qui, compte tenu de la microanalyse, ne peut être que l'oxygène, deux méthyléniques à 51,1 et 50,1 ppm, deux méthines à 56,0 et 55,3

ppm, et deux quaternaires à 58,1 et 52,7 ppm: ces données sont en faveur de l'existence de trois époxydes, un de type -HC-CH- , deux de type >C-CH_2 . L'examen du spectre de rmn^1H à haut champ et les expériences de double irradiation qui sont résumées sur le Schéma 1 ont permis d'établir les trois structures partielles présentées.

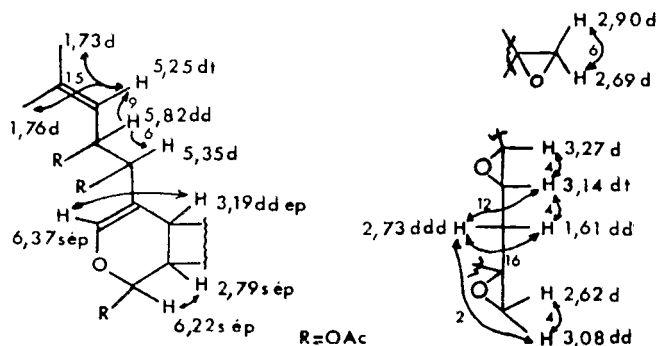


SCHÉMA 1

L'ensemble des données spectrales a conduit à deux structures possibles pour la havannahine, **4a** et **4b**. La diffraction des rayons X a permis de trancher en faveur de la structure **4a**: sur la Figure 1, la molécule apparaît en perspective. La numérotation des atomes et la configuration relative représentée sont celles de la structure de la xénicine [**1**], dont la configuration absolue est connue (1) et de la désacétyl-9 *épi*-13 xénicine, dont on ne connaît que la configuration relative (7). Le squelette est identique: un cycle dihydropyranne juxtaposé à un cycle carboné à neuf chaînons; la jonction des deux cycles est *trans*. Les distances interatomiques et les angles de valence sont normaux. Les principaux angles de torsion décrivant la stéréochimie de **4** sont reportés dans le Tab-

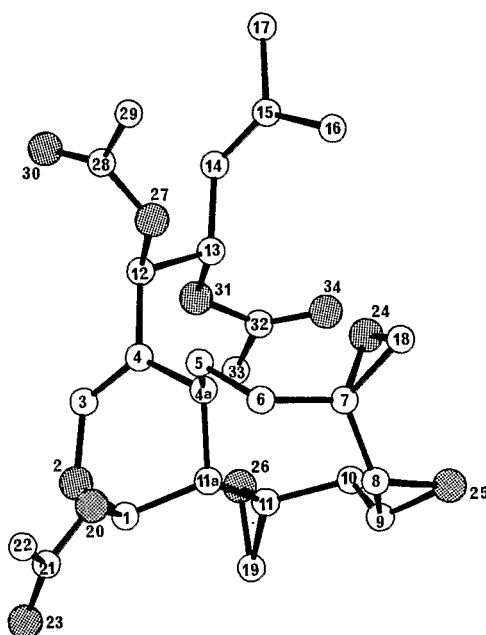


FIGURE 1. Vue en perspective de la havannahine [**4**]. (Les atomes d'oxygène sont en pointillé; les atomes d'hydrogène n'ont pas été dessinés pour une plus grande clarté.)

leau 1. La cohésion cristalline est assurée par des contacts de van der Waals normaux. Une faible liaison hydrogène de 2,97 Å relie une molécule d'eau à l'atome d'oxygène O-30.

Le second composé isolé, **5**, amorphe, présente de nombreuses analogies spectrales avec **4**. Sur le spectre de masse, en impact électronique, le pic moléculaire est également très faible à m/z 490 (0,6%); il est plus visible sur le spectre enregistré en ionisation chimique (MH^+ 491), sur lequel on observe également trois fragments importants à m/z 431, 371, et 311. Comme dans le cas précédent, ces fragments traduisent la présence de trois groupements acétates (méthyles d'acétates à 2,08, 1,96, et 1,94 ppm sur le spectre de rmn^1H et large bande à 1735 cm^{-1} sur le spectre ir) mais il faut remarquer que pic moléculaire et fragments ont 16 unités de moins que ceux observés sur le spectre de la havannahine [**4**].

TABLEAU 1. Principaux Angles de Torsion (°)
de la Havannahine [**4**]

C11A	C1	O2	C3	-34.9 (0.5)
C1	O2	C3	C4	7.2 (0.5)
O2	C3	C4	C4A	2.1 (0.6)
C3	C4	C4A	C11A	15.4 (0.5)
C4	C4A	C11A	C1	-38.7 (0.5)
C4A	C11A	C1	O2	51.7 (0.5)
C11A	C4A	C5	C6	48.7 (0.5)
C4	C4A	C5	C6	175.6 (0.7)
C4A	C5	C6	C7	46.7 (0.5)
C5	C6	C7	C8	-110.6 (0.7)
C6	C7	C8	C9	99.9 (0.7)
C7	C8	C9	C10	-3.0 (0.6)
C8	C9	C10	C11	-90.2 (0.7)
C9	C10	C11	C11A	57.1 (0.6)
C10	C11	C11A	C4A	64.4 (0.5)
C11	C11A	C4A	C5	-140.0 (0.6)
C11	C11A	C1	O2	-74.8 (0.5)
O2	C1	O20	C21	93.6 (0.6)
C11A	C1	O20	C21	-140.7 (0.6)
C1	O20	C21	O23	-8.3 (0.6)
C3	C4	C12	C13	-107.5 (0.7)
C4A	C4	C12	C13	64.5 (0.6)
C4A	C4	C12	O27	-51.9 (0.5)
C4	C12	C13	C14	-176.9 (0.7)
C12	C13	C14	C15	107.6 (0.7)
O31	C13	C14	C15	-136.9 (0.8)
C13	C14	C15	C17	-179.8 (0.9)
C4	C12	O27	C28	-124.6 (0.7)
C12	O27	C28	O30	-1.7 (0.7)
C4	C12	C13	O31	64.7 (0.5)
C12	C13	O31	C32	-148.2 (0.7)
C14	C13	O31	C32	90.3 (0.6)
C13	O31	C32	O34	1.4 (0.6)

Outre les six carbones des groupements acétates (169,7, 169,5, 169,0, et $3 \times 20,9$ ppm) et les trois carbones qui les portent (91,0, 74,9, 69,2 ppm) les spectres de $rmn^{13}C$ montrent dix-sept autres carbones répartis en quatre quaternaires, six méthines, cinq méthylènes, et deux méthyles. Aux deux doubles liaisons $>C=CH-$ comparables à celles de la havannahine, s'ajoute une double liaison de type $>C=CH_2$ dont les carbones résonnent à 141,3 et 114,8 ppm. Les deux méthyles sont analogues aux deux méthyles de bout de chaîne portés par une double liaison. Parmi les neuf carbones restants, quatre

carbones seulement semblent liés à un hétéroatome tel que l'oxygène, deux méthines qui résonnent à 56,8 ppm, un quaternaire à 56,9 ppm, et un méthylénique à 48,9 ppm. Le composé **5** porte donc seulement deux époxydes mais il possède aussi un groupement exométhylénique. Comme dans le cas de la havannahine [4], l'examen du spectre de rmn^1H et les résultats des doubles irradiations ont permis de proposer les quatre structures partielles décrites dans le Schéma 2.

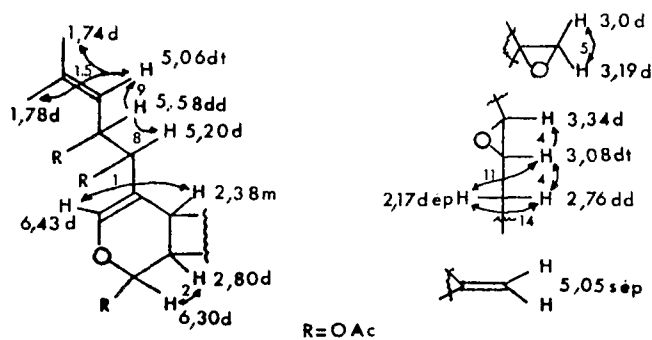


SCHÉMA 2

L'ensemble des résultats spectraux permet de considérer que **5** est une désoxyhavannahine mais conduit à deux hypothèses de structure **5a** et **5b**. Sur les modèles de Dreiding, le remplacement d'un époxyde par un méthylène exocyclique ne semble pas affecter la conformation du cycle de neuf chaînons, quelle que soit l'hypothèse retenue. Si la conformation de **4** et **5** est identique, signaux et constantes de couplage observés en rmn^1H doivent peu différer; c'est, en effet, le cas: seule l'absence d'une constante 4J de 2 Hz entre l'un des protons H-10 et l'un des protons H-19 est remarquée sur le spectre de **5**. Nous proposons donc pour la désoxyhavannahine la structure **5a**.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

GENERALITÉS.—Les spectres de rmn^1H ont été enregistrés à 400 MHz sur appareil Bruker WM 400 ou sur l'appareil expérimental de l'Institut d'Electronique Fondamentale d'Orsay (18, 19) et les spectres de rmn^{13}C sur appareils Bruker WP 200 à 50,32 MHz ou WM 400 à 100,1 MHz avec le TMS comme référence interne; les spectres de masse en impact électronique ont été exécutés sur spectrographe Kratos MS 50 à 70 eV sous une tension de 8 kV et les spectres en ionisation chimique sur appareil AEI MS9, le gaz employé étant l'isobutane.

MATÉRIEL.—Le matériel animal a été récolté dans la passe de "la Sarcelle" au sud de la Nouvelle-Calédonie, entre 3 et 14 m de profondeur: des échantillons sont conservés au Centre ORSTOM de Nouméa sous la référence HA 217.

EXTRACTION ET FRACTIONNEMENT.—L'extrait alcoolique brut a été préparé par macération de l'organisme lyophilisé dans EtOH à 95°, à partir des 100 g d'animal traités, 18,65 g d'extrait brut ont été obtenus.

Les 18,65 g de l'extrait brut lyophilisé ont été dissous dans CH_2Cl_2 ; la solution organique, extraite par l'eau, a conduit à 12,7 g de composés solubles dans CH_2Cl_2 . Les deux composés décrits ont été séparés d'une partie aliquote de cette fraction chlorométhylénique par chromatographies successives sur colonnes de silice neutre (Merck, art. 7736). La havannahine [4] cristallise du mélange hexane-AcOEt (4:6).

HAVANNAHINE [4].— $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_{10}$; C:61,1%, H:6,7%, O:32,2% (calc. C:61,6, H:6,7, O:31,6). F 181°; $\alpha_D + 33^\circ$ (CHCl_3 , $c=1,27$); uv λ max (EtOH) pas d'absorption entre 200 et 400 nm; $\text{ir } \nu \text{ cm}^{-1}$ (CHCl_3) 1720, 1660; sm ie (m/z) 506 (0,6%, M^+), 379 (100); sm ic (m/z) 507 (MH^+), 447, 387 et 327; rmn^1H (CDCl_3 , 400 MHz, δ) 6,37 (s ép., $W_{1/2}=2,5$ Hz, 1H, $\text{C}_3\text{-H}$), 6,22 (s ép., $W_{1/2}=3$ Hz, 1H, $\text{C}_1\text{-H}$), 5,82 (dd, $J=9$ et 6 Hz, 1H, $\text{C}_{13}\text{-H}$), 5,35 (d, $J=6$ Hz, 1H, $\text{C}_{12}\text{-H}$), 5,25 (dt, $J=9$ et 1,5 Hz, 1H, $\text{C}_{14}\text{-H}$), 3,27 (d, $J=4$ Hz, 1H, $\text{C}_8\text{-H}$), 3,19 (dd ép., $J=12$ et 6 Hz, 1H, $\text{C}_{4a}\text{-H}$), 3,14 (dt, $J=12$ et 4 Hz, 1H, $\text{C}_9\text{-H}$), 3,08 (dd, $J=4$ et 2 Hz, $\text{C}_{19}\text{-H}$), 2,90 (d, $J=6$ Hz, 1H, $\text{C}_{18}\text{-H}$), 2,79 (s ép., $W_{1/2}=3$ Hz, 1H, $\text{C}_{11a}\text{-H}$), 2,73 (ddd, $J=16$, 12 et 2 Hz, 1H, $\text{C}_{10}\text{-H}$), 2,69 (d, $J=6$ Hz, 1H, $\text{C}_{18}\text{-H}$), 2,62 (d, $J=4$ Hz,

1H, C₁₉-H), 2,08-2,06-2,02 (3s, 3×3H, 3 H₃C-CO), 1,76 [d, J=1,5 Hz, 3H, C₁₇-H(3)], 1,73 [d, J=1,5 Hz, 3H, C₁₆-H(3)], 1,61 (dd, J=16 et 4 Hz, 1H, C₁₀-H). Les protons portés par C₅ et C₆ n'ont pas été identifiés. rnm^{13}C (CDCl₃, 100, 1 MHz, δ) 170,0, 169,6 et 169,1 (3 CO-CH₃), 141,2 (C-3), 139,7 (C-15), 119,6 (C-14), 111,6 (C-4), 89,3 (C-1), 75,1 (C-12), 69,6 (C-13), 58,1 (C-7 ou C-11), 56,0 et 55,3 (C-8 et C-9), 52,7 (C-11 ou C-7), 51,1 et 50,1 (C-18 et C-19), 33,6 (C-10), 33,2 (C-11a ou C-4a), 27,8 (C-5 ou C-6), 27,1 (C-4a ou C-11a), 25,6 (C-17), 24,8 (C-6 ou C-5), 21,0, 20,9 et 20,8 (3 CH₃-CO), 18,3 (C-16).

ANALYSE AUX RAYONS X.—Les intensités ont été mesurées sur un diffractomètre Philips PW 1100 à l'aide de la radiation K α du cuivre ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) selon la technique $\theta-2\theta$ jusqu'à $\theta=68^\circ$. Sur les 2251 réflexions indépendantes collectées, 1753 d'entre elles répondant au critère $I > 3\sigma(I)$, $\sigma(I)$ déduit de mesures statistiques, ont été considérées comme observées et conservées dans les calculs d'affinement. Les corrections d'absorption ont été négligées ($\mu=7,12 \text{ cm}^{-1}$).

Données cristallographiques:

Formule moléculaire	C ₂₆ H ₃₄ O ₁₀ , ½H ₂ O
Poids moléculaire	506,6+18,0
Système cristallin	monoclinique
Groupe spatial	P 2 ₁
Z	2
a, Å	8,980 (3)
b	15,677 (6)
c	10,250 (4)
β (°)	110,30
Volume, Å ³	1353,36
D _{calc} , g cm ⁻³	1,265

La structure a été résolue par les méthodes directes, programme DEVIN (20) et recyclages successifs de Fourier. Ces calculs et l'affinement anisotrope des atomes, selon la méthode des moindres carrés minimisant la fonction $\sum w(F_o - |F_c|)^2$, ont été réalisés à l'aide du programme SHELX (21) dans lequel $w = 1/\sigma^2(F_o) + 0,06 F_o^{-2}$.

Des séries de Fourier différence ont permis de repérer la plupart des atomes d'hydrogène et la présence d'une molécule d'eau de cristallisation. Cette molécule ayant un facteur d'agitation thermique élevé a été affinée avec un coefficient d'occupation fixé arbitrairement à 0,5 pour tenir compte d'un désordre probable de position et pour conserver à cet atome un facteur de température proche de ceux des atomes environnants.

En fin d'affinement, tous les atomes d'hydrogène affectés d'un facteur de température isotrope équivalent à celui de l'atome porteur, ont été recalculés en position théorique à 1,00 Å de cet atome.³

La valeur finale du facteur R est de 0,070 ($R_w=0,096$). Dans la série-différence finale, le maximum et le minimum de densité électronique sont respectivement de 0,38 et de $-0,32 \text{ e \AA}^{-3}$. Les coordonnées atomiques correspondantes sont données dans le Tableau 2.

DÉSOXYHAVANNAHINE [5].—C₂₆H₃₄O₉ Amorphe; $\alpha_D + 37^\circ$ (CHCl₃, $c=1,04$); uv λ max (EtOH) pas d'absorption entre 200 et 400 nm; ir $\nu \text{ cm}^{-1}$ (CHCl₃) 1735, 1670; sm ie (m/z) 490 (0,6), 363 (100); ic 491, 431, 371, 311; rnm^1H (CDCl₃, 400 MHz, δ) 6,43 (d, J=1 Hz, 1H, C₃-H), 6,30 (d, J=2 Hz, 1H, C₁-H), 5,58 (dd, J=9 et 8 Hz, 1H, C₁₃-H), 5,20 (d, J=8 Hz, 1H, C₁₂-H), 5,06 (d t, J=9 et 1 Hz, 1H, C₁₄-H), 5,05 [s ép., 2H, C₁₉-H(2)], 3,34, (d, J=4 Hz, 1H, C₈-H), 3,19 (d, J=5 Hz, 1H, C₁₈-H), 3,08 (dt, J=11 et 4 Hz, 1H, C₉-H), 3,0 (d, J=5 Hz, 1H, C₁₈-H), 2,80 (s ép., 1H, C_{11a}-H), 2,76 (dd, J=14 et 4 Hz, 1H, C₁₀-H), 2,38 (m, 1H, C_{4a}-H), 2,17 (dd ép., J=14 et 11 Hz, 1H, C₁₀-H), 2,08, 1,96 et 1,94 (3s, 3×3H, 3 H₃C-CO), 1,76 [d, J=1 Hz, 3H, C₁₇-H(3)], 1,73 [d, J=1,5 Hz, 3H, C₁₆-H(3)]. Les protons portés par C₅ et C₆ n'ont pas été identifiés. rnm^{13}C (CDCl₃, 50,32 MHz, δ) 169,7 169,5 169,0 (3 CO-CH₃), 141,6 (C-3), 141,3 (C-11), 140,5 (C-15), 119,8 (C-14), 114,8 (C-19), 110,5 (C-4), 91,0 (C-1), 74,9 (C-12), 69,2 (C-13), 56,9 (C-7), 56,8 (C-8 et C-9), 48,9 (C-18), 39,2 (C-11a ou C-4a), 34,1 (C-10), 30,4 (C-4a ou C-11a), 28,9 (C-5 ou C-6), 27,9 (C-6 ou C-5), 25,8 (C-17), 20,9 (3 CH₃-CO), 18,6 (C-16).

²Communication préliminaire lors du Ve Symposium International de Chimie Marine (IUPAC), Paris, 2-6 septembre 1985.

³Les données cristallographiques pour cette structure ont été déposées au "Cambridge Crystallographic Data Centre" et peuvent être obtenues sur demande adressée au Dr. Olga Kennard, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW, UK.

TABLEAU 2. Coordonnées Fractionnaires ($\times 10^4$) des Atomes Non-hydrogène et Facteur de Température Isotrope Équivalent ($\text{\AA}^2 \times 10^3$; $U^* = \frac{8\pi^2}{3} \sum_{ij} U_{ij}^* a_i^* a_j^* a_i^* a_j^*$)

	x	y	z	U*
C1	-2325 (6)	5358 (1)	1961 (1)	52 (6)
O2	-2113 (4)	5651 (3)	3264 (4)	61 (4)
C3	-585 (6)	5902 (4)	4037 (7)	51 (5)
C4	605 (6)	5958 (3)	3562 (6)	42 (5)
C4A	429 (5)	5781 (3)	2099 (6)	42 (5)
C5	1349 (7)	4981 (4)	1901 (6)	52 (6)
C6	1105 (7)	4731 (3)	390 (6)	49 (5)
C7	1227 (7)	5463 (4)	-523 (7)	54 (6)
C8	-315 (8)	5705 (4)	-1619 (6)	58 (6)
C9	-1366 (8)	6419 (4)	-1574 (6)	55 (6)
C10	-1102 (8)	7008 (4)	-378 (7)	53 (6)
C11	-1885 (6)	6673 (3)	609 (6)	46 (5)
C11A	-1349 (6)	5776 (4)	1190 (6)	45 (5)
C12	2130 (6)	6335 (4)	4559 (6)	47 (5)
C13	2480 (6)	7241 (4)	4166 (6)	48 (5)
C14	4031 (7)	7594 (4)	5110 (7)	55 (6)
C15	5331 (6)	7703 (4)	4802 (7)	58 (6)
C16	5513 (11)	7496 (10)	3439 (11)	131 (16)
C17	6822 (8)	8069 (6)	5886 (9)	79 (9)
C18	2708 (9)	5587 (6)	-809 (8)	75 (8)
C19	-3457 (7)	7027 (5)	470 (7)	66 (7)
O20	-1868 (5)	4467 (3)	2045 (5)	62 (4)
C21	-2985 (9)	3855 (4)	1872 (8)	75 (8)
C22	-2348 (12)	3014 (5)	1884 (10)	93 (11)
O23	-4346 (6)	4033 (4)	1801 (8)	107 (8)
O24	2296 (5)	6152 (3)	147 (5)	65 (4)
O25	-373 (6)	6471 (3)	-2391 (5)	69 (5)
O26	-2049 (5)	7307 (3)	1588 (5)	63 (4)
O27	3474 (4)	5824 (3)	4517 (4)	52 (4)
C28	4481 (7)	5493 (5)	5666 (8)	68 (7)
C29	5834 (8)	5070 (6)	5391 (9)	80 (9)
O30	4363 (8)	5610 (7)	6788 (7)	144 (12)
O31	1203 (4)	7750 (3)	4301 (5)	58 (4)
C32	728 (7)	8411 (4)	3448 (8)	57 (6)
C33	-583 (8)	8889 (5)	3712 (9)	77 (8)
O34	1277 (6)	8592 (3)	2573 (6)	83 (6)
W	3652 (21)	9367 (13)	1154 (17)	134 (5)

REMERCIEMENTS

Nous remercions le Dr. S.K. Kan, Institut d'Électronique Fondamentale, Université Paris-Sud, de nous avoir aimablement donné accès à son spectromètre expérimental de RMN à haut champ.

BIBLIOGRAPHIE

1. D.J. Vanderah, P.A. Steudler, L.S. Cieresco, F.J. Schmitz, J.D. Ekstrand, et D. Van der Helm, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5780 (1977).
2. A. Groweiss et Y. Kashman, *Tetrahedron Lett.*, 2205 (1978).
3. Y. Kashman et A. Groweiss, *Tetrahedron Lett.*, 4833 (1978).
4. Y. Kashman et A. Groweiss, *J. Org. Chem.*, **45**, 3814 (1980).
5. Y. Kashman, A. Groweiss, S. Carmely, Z. Kinamoni, D. Czarkie, et M. Rotem, *Pure Appl. Chem.*, **54**, 1995 (1982).
6. A. Groweiss et Y. Kashman, *Tetrahedron*, **39**, 3385 (1983).
7. J.C. Braekman, D. Daloze, B. Tursch, J.P. Declerq, G. Germain, et M. Van Meerssche, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **88**, 71 (1979).

8. B.F. Bowden, J.C. Coll, E. Ditzel, S.J. Mitchell, et W.T. Robinson, *Aust. J. Chem.*, **35**, 997 (1982).
9. S.J. Coval, P.J. Scheuer, G.K. Matsumoto, et J. Clardy, *Tetrahedron*, **40**, 3823 (1984).
10. R.E. Schwartz, P.J. Scheuer, V. Zabel, et W.H. Watson, *Tetrahedron*, **37**, 2725 (1981).
11. M. D'Ambrosio, A. Guerriero, et F. Pietra, *Z. Naturforsch.*, **39c**, 1180 (1984).
12. J. Finer, J. Clardy, W. Fenical, L. Minale, R. Riccio, J. Battaile, M. Kirkup, et R.E. Moore, *J. Org. Chem.*, **44**, 2044 (1979).
13. M. Ishitsuka, T. Kusumi, J. Tanaka, et M. Kakisawa, *Chem. Lett. Jap.*, 1517 (1982).
14. M. Enoki, R. Ishida, et T. Matsumoto, *Chem. Lett. Jap.*, 1749 (1982).
15. M. Ochi, N. Masui, H. Kotsuki, I. Miura, et T. Tokoroyama, *Chem. Lett. Jap.*, 1927 (1982).
16. B.N. Ravi et R.J. Wells, *Aust. J. Chem.*, **35**, 121 (1982).
17. M. Ishitsuka, T. Kusumi, H. Kakisawa, Y. Kawakami, Y. Nagai, et T. Sato, *J. Org. Chem.*, **48**, 1937 (1983).
18. P. Gonord, S.K. Kan, et M.J. Sauzade, *J. Magn. Reson.*, **24**, 457 (1976).
19. S.K. Kan, P. Gonord, M. Fan, M. Sauzade, et J. Courtieu, *Rev. Sci. Instrum.*, **49**, 785 (1978).
20. C. Riche, Program DEVIN, Seventh European Crystallographic Meeting, Jerusalem, August 29-September 3, 1982, Abstract p. 25.
21. G.M. Sheldrick, SHELX 76, Program for Crystal Structures Determination, University of Cambridge, England, 1976.

Received 7 July 1986