

ÉTUDE CHIMIOTAXONOMIQUE DE QUELQUES ESPÈCES DE *HAZUNTA**

ANNE-MARIE BUI†, MAURICE-MARIE DEBRAY‡, PIERRE BOITEAU† et PIERRE POTIER†

†Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S., 91190-Gif/Yvette, France; ‡Centre ORSTOM, B.P. N° 5, Nouméa, Nouvelle-Calédonie

(Revised received 20 October 1976)

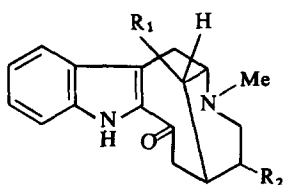
Key Word Index—*Hazunta*; Apocynaceae; alcaloïdes; acylindoles; chemotaxonomy.

Abstract—The alkaloidal composition of several species of the genus *Hazunta* has been systematically studied. Among the twenty-four alkaloids isolated, ten are new.

La classification du genre *Hazunta*, décrit par Pichon en 1948 [1] a été dernièrement revue et modifiée par Markgraf [3-6]. Il s'agit d'un genre endémique à Madagascar qui comprend, jusqu'ici, huit espèces décrites.

L'ensemble des alcaloïdes isolés figure dans le tableau 1.

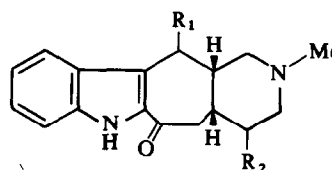
On peut remarquer que le genre *Hazunta* contient les trois types biogénétiques d'alcaloïdes indoliques, avec cependant prédominance du sous-type α -acylindolique. Toutes les espèces de *Hazunta* étudiées contiennent toujours les cinq mêmes alcaloïdes α -acylindoliques: vobasine 1a, tabernaemontanine 1b, drégamine 1c [15-16], silicine 2a et méthuénine 2c représentant des alcaloïdes du type ervatamine décarboxylés en position 16 [17-19]. La silicine 2a est identique à la descarbométhoxy-dihydro-vobasine déjà décrite [20]. L'hydrogénation catalytique de la méthuénine 2c conduit à un mélange (1/1) de silicine 2a et épi-20 silicine 2b. L'oxo-6 silicine 2d et l'oxo-6 méthuénine 2e [17] sont deux alcaloïdes nouveaux isolés de *Hazunta*. De plus, l'oxydation de la silicine 2a et de la méthuénine 2c fournit respectivement 2d et 2e. La synthèse totale de l'oxo-6 silicine a été réalisée [21, 22].



1a vobasine: $R_1 = \text{COOMe}$; $R_2 = \text{éthylidène}$
 1b tabernaemontanine: $R_1 = \text{COOCH}_3$; $R_2 = \text{éthyle } \beta$
 1c drégamine: $R_1 = \text{COOMe}$; $R_2 = \text{éthyle } \alpha$

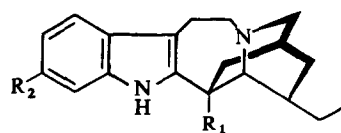
L'établissement, par les rayons X, de la configuration absolue de la silicine [19], joint à cette suite de réactions, fixe définitivement les configurations en positions 15, 16 et 20 de tous les composés de type ervatamine que nous avons isolés [23, 24]. Il est intéressant de noter que,

dans le genre *Hazunta*, les alcaloïdes α -acylindoliques possédant un groupement carbométhoxyle en position 16 sont toujours de type vobasine, alors que les produits descarbométhoxylés sont toujours du type ervatamine [23, 24].

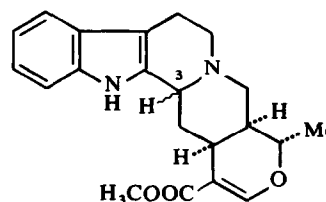


2a $R_1 = \text{H}$; $R_2 = \text{éthyle } \beta$
 2b $R_1 = \text{H}$; $R_2 = \text{éthyle } \alpha$
 2c $R_1 = \text{H}$; $R_2 = \text{éthylidène}$
 2d $R_1 = \text{O}$; $R_2 = \text{éthyle } \beta$
 2e $R_1 = \text{O}$; $R_2 = \text{éthylidène}$

A côté de ces alcaloïdes α -acylindoliques très abondants, un certain nombre de produits connus ont été isolés [26] des sept taxons étudiés: l'ibogamine 3a [25], l'isovoacangine 3b, la réserpine 4a [27], l'isoréserpine 4b [28], la tétraphyllicine 5a [29] et ses trois dérivés mono- di- et triméthoxy-benzoylés, la voacarpine 6 [30], la dihydro-1,2 ellipticine 7, la vincandine 8† [32], la normacusine B 9 [33] et la stemmadénine 10 [34, 35].



3a ibogamine: $R_1 = \text{H}$; $R_2 = \text{H}$
 3b isovoacangine: $R_1 = \text{COOMe}$; $R_2 = \text{OMe}$



4a réserpine: $H_{(3)} = \beta$
 4b isoréserpine: $H_{(3)} = \alpha$

* Partie 17 dans la série 'Plantes malgaches'.

† Plus de 90% des alcaloïdes totaux dans les feuilles de *H. membranacea* et *H. membranacea forma pilifera*.

Tableau 1

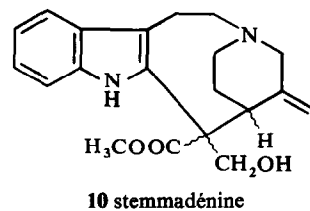
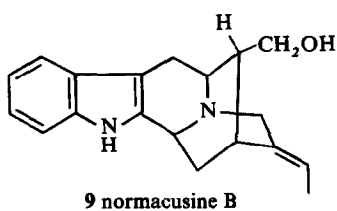
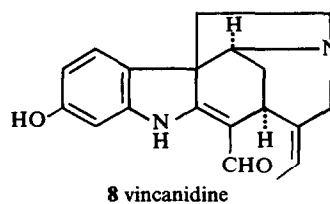
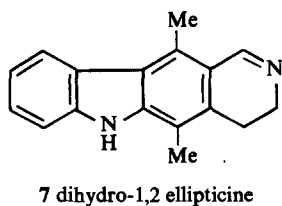
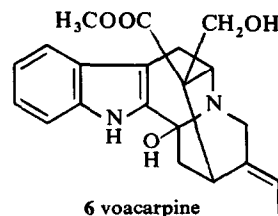
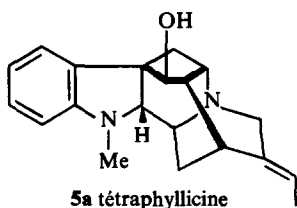
Espèces étudiés	Partie	Rdt	Produits isolés
<i>H. coffeoides</i>	F†	2	1b
	ET	8	1a, 1b, 1c, 3a, 2a, 2c
	ER	32	1a, 1b, 1c, 3a, 2a, 2c*
<i>H. costata</i>	F	14	1b, 10, 2a
	ET	20	1a, 1b, 1c, 2a, 2c, 3a, "X"
<i>H. membranacea</i>	ER	70	1b, 1c, 2a, 2c, 3a, 3b, "T"
	F	8	8‡
<i>H. membranacea</i> forma <i>pilifera</i>	ET	11	1a, 1b, 1c, 2a, 2c
	ER	34	1a, 1b, 1c, 2a, 2c
<i>H. membranacea</i> forma <i>pilifera</i>	F	5	8‡, "Q"
	ET	5	1a, 2a, 2c, 3a, 4a, 4b, 5a, 5b, 5c, 5d, 7
<i>H. modesta</i> var. <i>methuenii</i> subvar. <i>methuenii</i>	F	11	1a, 1b, 1c, 3b, 2a, 2c, 9, "H"
	ET	27	1a, 1b, 1c, 2a, 2c, 2e, 3a
<i>H. modesta</i> var. <i>modesta</i> subvar. <i>modesta</i>	ER	72	1a, 1b, 1c, 2a, 2b, 3a
	F	10	1a, 1b, 2a, 2c, 3b, 9
<i>H. modesta</i> subvar. <i>modesta</i>	ET	17	1a, 1b, 1c, 2a, 2c, 3b, 9
	ER	55	1a, 1b, 1c, 2a, 2c, 3a, 3b "Q"
<i>H. silicicola</i>	F	8	"H"
	ET	18	1a, 1b, 1c, 2a, 2c
	ER	70	1a, 1b, 1c, 2a, 2c, 2d, 3a, 7, "L", "M"

* 1a, 1b, 1c, 2a, 2c représentent environ 50% des alcaloïdes totaux dans les écorces de tiges et de racines. † F = feuilles; ET = écorces de tiges; ER = écorces de racines. ‡ 8 (vincanidine) représente 90% des alcaloïdes totaux dans les feuilles.

On trouve également sept composés apparemment nouveaux, non complètement identifiés: "H", "L", "M", "O", "Q", "T" et "X", et dont l'établissement des structures fera l'objet de communications ultérieures.

L'étude chimique systématique des alcaloïdes isolés des diverses espèces de *Hazunta* disponibles montre la grande homogénéité de ce genre et le rapproche de

genres voisins, tels que *Pandaca*, *Tabernaemontana* (*sensu stricto*). On note la présence constante d'alcaloïdes α -acylindoliques et, tout particulièrement, de dérivés de l'ervatamine, trouvés pour la première fois dans le genre *Ervatamia*. Il semble, par contre, que ces alcaloïdes α -acylindoliques soient absents des *Tabernaemontanae* africaines.



PARTIE EXPERIMENTALE

Les plantes

**H. coffeoides* (Bojer) Pichon (syn. *Tabernaemontana coffeoides* Boj.) [1] Jacquemin 869†; Arbuste ou petit arbre pouvant atteindre 10 m, à tiges fourchues, à feuilles membraneuses, glabres et caduques. Endémique aux Comores et Seychelles.

**H. costata* Markgraf [3] Debray 1474†; Arbuste de 1 à 2 m, à tiges quadrangulaires, à feuilles subcoriaces, elliptiques et caduques.

H. decaryi Markgraf [3].

H. graciliflora Pichon [1].

**H. membranacea* (A.D.C.) Pichon (syn. *Tabernaemontana membranacea* (A.D.C.) Pichon [2] Boiteau 1044†, Debray 1069†; Arbuste à feuilles glabres, elliptiques, brièvement acuminées et caduques.

**H. membranacea* (DC.) Pichon *forma pilifera* Markgraf [4], Broin 175†, Boiteau 2025†; Les nervures des feuilles sont plus ou moins garnies de poils longs à la face inférieure.

**H. silicicola* Pichon [1] Jacquemin 252†, 261, Debray 1624†, Broin 172†; Arbuste de 1 à 6 m, à feuilles coriaces, luisantes, elliptiques et caduques.

**H. modesta* (Baker Pichon (syn. *Tabernaemontana modesta* Bak.) [7] comprenant les variétés et sous-variétés suivantes:

var. Methuenii (Stapf et M. L. Green) Pichon:

**subvar. Methuenii* (syn. *Hazuntia angustifolia* Pichon) Broin 178†, Boiteau 2523†; Arbuste de 2 à 6 m, à feuilles glabres, membraneuses et caduques.

subvar. velutina (Pichon) Markgraf [13, 14].

var. modesta

subvar. brevituba Mgf [2]; *subvar. divaricata* (Boivin) Mgf (syn. *Tabernaemontana divaricata* (Boivin).

**subvar. modesta*, Debray 904†, Boiteau 2501†; Petit arbre ou arbuste de 4 à 5 m de haut, à feuilles glabres, ou parfois pubescentes, à peu près subcoriaces, environ deux fois plus longues que larges.

subvar. montana Mgf [2].

Les alcaloïdes

Les alcaloïdes ont été extraits de la manière habituelle: la poudre végétale, alcalinisée par de l'ammoniaque, est épuisée par lixiviation, ou dans un Soxhlet, par de l'éther. Les alcaloïdes totaux sont purifiés par chromatographie de partage sur différents supports (alumine, silice, Séphadex), par cristallisation directe de la base, ou par formation d'un sel cristallisé. Les produits connus ont été identifiés par comparaison à des échantillons de référence.

Silicine 2a. $F = 112^\circ$ (MeOH); $[\alpha]_D = -18^\circ$ (CHCl_3 , $c = 1\%$). UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ (e) 239 (15200), 314 (22300). IR: $\nu \text{ cm}^{-1}$ (Nujol) 1645 (C=O en 3), 3300 (N—H). RMN: δCDCl_3 (ppm): 9,73 (1H, s élargi, N—H), 2,25 (3H, s, N—Me), 0,95 (3H, t, CH_2 —Me). SM: m/e 124, 138, 130, $M^+ \cdot 296$.

Méthuéine 2c. $F = 205^\circ$ (MeOH); $[\alpha]_D = +21^\circ$ (CHCl_3 , $c = 1\%$). UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ (e) 238 (13800), 314 (19700). IR: $\nu \text{ cm}^{-1}$ (Nujol) 1645 (C=O), 3300 (N—H). RMN: δCDCl_3 (ppm): 9,1 (1H, s, élargi, N—H), 7 à 7,8 (1H en 9, 10, 11, 12) 2,32 (3H, s, N— CH_3), 5,4 (1H, d, C—CH en 19), 1,5 (3H, d dédoublé, C=C— CH_3 en 18). SM: m/e 122, 136, 130, $M^+ \cdot 294$.

Hydrogénation de la méthuéine → *silicine* + *épi-20 silicine*. 200 mg de méthuéine en solution dans l'éthanol avec 20 mg de PtO_2 . Adams sont traités avec de l'hydrogène sous agitation magnétique pendant 12 h. Après filtration du catalyseur sur célite et évaporation de l'éthanol sous pression réduite, les 200 mg obtenus sont oxydés dans un mélange de pyridine et anhydride chromique, sous agitation magnétique, pendant 10

min. Après alcalinisation par l'ammoniaque, l'extraction par un mélange C_6H_6 -acétate d'éthyle fournit 185 mg d'un mélange de silicine 2a (90 mg) et épi-20 silicine (85 mg) séparés par chromatographie sur silice 4 min, hydratée à 14%.

Epi-20 silicine 2b. $F = 190^\circ$ (méthanol). UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ (e) 239 (17000), 314 (21350). IR: $\nu \text{ cm}^{-1}$ (Nujol) 3380 (N—H), 1645 (C=O en 3). RMN: δCDCl_3 (ppm): 9,05 (s élargi, N—H), 7,23 à 7,75 (4H, m, Ar—H), 2,28 (3H, s, N—Me), 0,87 (3H, t, CH_2 — CH_3). SM: m/e 124, 138, 130, $M^+ \cdot 296$.

Oxydation de la méthuéine 2c → *oxo-6 méthuéine 2e*. Oxydation de la silicine 2a → *oxo-6 silicine 2d*. L'oxydation est faite avec le réactif de Jones dans l'acétone, sous agitation magnétique, à température ambiante, pendant 5 minutes. Après alcalinisation par le carbonate de sodium et extraction par l'éther, 100 mg de silicine 2a fournissent 62 mg d'oxo-6 silicine 2d; 100 mg de méthuéine 2c fournissent 55 mg d'oxo-6 méthuéine 2e.

Oxo-6 silicine 2d. $F > 260^\circ$; $[\alpha]_D = -40^\circ$ (pyridine, $c = 1$). UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ (e) 227 (19200), 260 (17700), 335 (13200) milieu acide inchangé; milieu alcalin: 240 (23400), 280 (24100), 359 (15100). IR: $\nu \text{ cm}^{-1}$ (Nujol) 1670 (C=O en 3), 1615 (C=O en 6). RMN: δ pyridine (ppm): 12,6 (1H, s élargi, N—H), 7,22 et 7,4 (1H, m, Ar—H), 2,3 (3H, s, N—Me), 0,95 (3H, t, CH_2 — CH_3). SM: m/e 124, 138, 171, 293, $M^+ \cdot 310$.

Oxo-6 méthuéine 2e. $F > 260^\circ$; $[\alpha]_D = -15^\circ$ (pyridine, $c = 1$). UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ (e) 227 (20400), 260 (19500), 336 (14000) milieu acide inchangé; milieu alcalin: 240 (15800), 279 (18000), 360 (11600). IR: $\nu \text{ cm}^{-1}$ (Nujol) 1670 (C=O en 3), 1615 (C=O en 6). RMN: δ pyridine (ppm): 9,6 (1H élargi, N—H), 7,2 à 7,4 (1H, m, Ar—H), 5,5 (1H, d, C=CH), 1,7 (3H, d, C=Me en 18). SM: m/e 122, 136, 171, 291, $M^+ \cdot 308$.

Prod. "H". $F = 207^\circ$ (hexane); $[\alpha]_D = -280^\circ$ (CHCl_3 , $c = 0,5$). UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ (e) milieu neutre: 228 (13900), 324 (21360), 345 (19450); milieu acide: 252 (15970), 318 (19620), 348 (15280); milieu alcalin: 294 (11400), 370 (7460), 435 (7740). IR: $\nu \text{ cm}^{-1}$ (Nujol) 3300 (N—H), 3450 (OH) 1660 (COOMe). RMN: δCDCl_3 (ppm): 5,5 (1H échangeable par D_2O , s, O—H), 3,98 (3H, s, Ar— OCH_3), 6,45 et 6,9 (2H, s, protons en 9 et 12), 5,75 (2H, s, protons en 14 et 15), 3,78 (3H, s, COOCH_3 en 22), 0,65 à 0,85 (5H, m, CH_2 —Me en 20). SM: m/e 107, 122, 135, 260, 275, $M^+ \cdot 382$.

Prod. "L". $F = 142^\circ$ (méthanol). UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ (e) milieu neutre: 239 (7400), 314 (11000); milieu acide: inchangé; milieu alcalin: 230 (18240), 310 (14900). SM: m/e 124, 138, 146, $M^+ \cdot 312$.

Prod. "M". $F = 256^\circ$ (chlorhydrate méthanol); $[\alpha]_D = +137^\circ$ (EtOH, $c = 0,3$). UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ (e) milieu neutre: 239 (12350), 314 (19700), milieu acide: inchangé; milieu alcalin: 239 (24100), 314 (27350). IR: $\nu \text{ cm}^{-1}$ (Nujol) 3300 (N—H), 1620 (C=O en 3). RMN: δCDCl_3 (ppm): 9,1 (1H, s élargi, N—H), 7 à 7,8 (1H, m protons en 9, 10, 11 et 12), 2,4 (3H, s, N—Me), 5,4 (1H, q, C—CH), 1,61 (3H, d dédoublé, C=C—Me). SM: m/e 122, 130, 136, $M^+ \cdot 294$.

Prod. "O". $F = 135^\circ$ (benzène); $[\alpha]_D = -52^\circ$ (CHCl_3 , $c = 0,5$). UV: qualitatif milieu neutre, λ_{max} 229, 274, 280, 297, 309. IR: $\nu \text{ cm}^{-1}$ (Nujol) 3300 (N—H), 1700 (COOMe). SM: m/e 186, 199, 214, 239, 255, 323, 351, 367, $M^+ \cdot 382$.

Prod. "Q". $F = 190^\circ$ (éther); $[\alpha]_D = -64^\circ$ (CHCl_3 , $c = 0,5$). UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ (e) milieu neutre: 228 (38500), 278 (5800), 299 (8350); milieu acide: 275 (6500), 296 (9600), 304 (7000); milieu alcalin: 267 (15400), 276 (15400), 299 (17000). SM: m/e 122, 136, 160, 173, 184, 199, 224, 268, 279, 307, 337, 351, $M^+ \cdot 366$.

Prod. "T". $F = 242^\circ$ (hexane); $[\alpha]_D = -42^\circ$ (CHCl_3 , $c = 1$). UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ (e) milieu neutre: 228 (63900), 287 (17400), 296 (17400); milieu acide: 222 (66000), 285 (20700), 294 (20700); milieu alcalin: 287 (21500), 296 (21500). IR: $\nu \text{ cm}^{-1}$ (Nujol) 3350 (N—H), 3420 (N—H), 1730 (COOMe). RMN: δCDCl_3 (ppm): 7,63 et 7,70 (1H, s, 2N—H), 6,79 et 7,21 (1H, d, $J = 9$ Hz, protons en 9 et 10), 6,95 à 7,1 (4H, m, Ar—H), 5,25 (1H, m, C(3)H), 3,95 (3H, s, ArOMe), 3,70 (3H, s, COOMe), 2,55 (3H, s, N—Me), 2,48 (3H, s, COOMe), 0,93 (3H, t, CH_2 —Me), 0,82 (3H, t, CH_2 —Me). SM: m/e 122, 124, 136, 182, 196, 393, 511, 524, 648, 676, $M^+ \cdot 706$.

Prod. "X". $F = 268^\circ$ (méthanol); $[\alpha]_D = -33^\circ$ (CHCl_3 , $c = 1$). UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ (e) 226 (46650), 228 (45725), 286 (13000), 295 (12500);

* Le nom des sept espèces de *Hazuntia* qui ont été étudiées est précédé d'un astérisque.

† Les numéros indiqués correspondent à ceux des échantillons botaniques déposés au Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris.

milieu acide: inchangé; milieu alcalin: 286 (9000), 295 (8800). IR: ν cm^{-1} (Nujol) 3250, 3350 (N—H), 3450 (O—H), 1740 (COOMe). RMN; δ CDCl_3 (ppm): 7,63 et 7,70 (1H, s, 2N—H), 6,80 et 7,22 (1H, d, $J = 9$ Hz, protons en 9 et 10), 6,95 à 7,1 (4H, m, Ar—H), 5,25 (1H, m, C(3)H), 3,98 (3H, s, Ar—OMe), 3,72 (3H, s, COOMe), 2,58 (3H, s, N—Me), 2,50 (3H, s, COOMe), 1,18 (3H, d, C—H—Me), 0,92 (3H, t, CH_2 —Me). SM: 122, 124,

128, 138, 152, 182, 196, 393, 509, 522, 675, 704, M^+ : 722.

Remerciements—Nous remercions tout particulièrement M. Jacquemin (ORSTOM) et Broin pour la récolte d'échantillons; Mrs. les Drs. B. C. Das et A. Ahond pour leur contribution en spectrométrie de masse et de résonance magnétique nucléaire, Mrs. A. Escaut, J.-P. Dupuis, G. Delanchy, D. Joseph pour leur contribution à l'extraction des alcaloïdes.

BIBLIOGRAPHIE

- Pichon, M. (1948) *Not. Syst.* **XIII**, fasc. 3, 208.
- De Candolle, A. (1844) *Prodomus* **VIII**, 370.
- Markgraf, F. (1970) *Adansonia* sér. 2, **XI**(1), 27.
- Markgraf, F. (1972) *Adansonia* sér. 2, **XII**(1), 61.
- Markgraf, F. (1972) *Adansonia* sér. 2, **XII**(2), 217.
- Markgraf, F. et Boiteau, P. (1976) in *Flore de Madagascar et des Comores*. (Humbert, H. ed.) Apocynacées (sous presse).
- Baker (1877) *Flora Mauritius and Seychelles*, 244.
- Baker (1882) *J. Botany*, **XX**, 219.
- Le Men, J. et Taylor, W. I. (1965) *Experimentia* **21**, 508.
- Hesse, M. (1964) (1968) *Indolalkaloïde in Tabellen*, Springer, Berlin.
- Pernet, R. (1959) *Mémoires Inst. Sci. Madagascar*, série B, **IX**, 226.
- Neuss, N. (1954) (1956) (1960) (1961) (1962) dans *Physical data of Indole and dihydroindole Alkaloids*, Eli Lilly, Indianapolis.
- Potier, P., Bui, A.-M., Das, B. C., Le Men, J. et Boiteau, P. (1968) *Ann. Pharm. Fr.* **26**, 170.
- Bui, A.-M. (1970). Diplôme d'Etudes Supérieures (Orsay).
- Renner, U. (1959) *Experimentia* **15**, 185.
- Renner, U., Prins, D. A., Burlingame, A. L. et Biemann, K. (1963) *Helv. Chim. Acta* **46**, 2186.
- Bui, A.-M., Massiot, G., Das, B. C. et Potier, P. (à paraître).
- Ahond, A., Bui, A.-M. et Potier, P. (à paraître).
- Shafiee, A., Ahond, A., Bui, A.-M., Langlois, Y., Riche, C. et Potier, P. (1976) *Tetrahedron Letters* **12**, 921.
- Combes, G., Fonzes, L. et Winternitz, F. (1968) *Phytochemistry* **7**, 477.
- Machado-Reis, F. de A. (1976) Thèse d'Etat (Orsay).
- Reis, F., Bannai, K. et Husson, H.-P. (1976) *Tetrahedron Letters* **14**, 1085.
- Knox, J. R. et Slobbe, J. (1971) *Tetrahedron Letters* 2149.
- Knox, J. R. et Slobbe, J. (1975) *Australian J. Chem.* **28**, 1813, 1825, 1843.
- Dickel, D. F., Holden, C. F., Maxfield, R. C., Paszek, L. E. et Taylor, W. I. (1958) *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 123.
- Walls, F., Collera, O. et Sandoval, A. (1958) *Tetrahedron* **2**, 173.
- Klohs, M. W., Draper, M. D., Keller, F. et Malesh, W. (1954) *Chem. Ind.* 1264.
- Stoll, A., Hofmann, A. et Brunner, R. (1955) *Helv. Chim. Acta* **38**, 270.
- Djerassi, C. et Fishman, J. (1955) *Chem. Ind.* 627.
- Denayer-Tournay, M., Pecher, J., Martin, R. H., Spitteller-Friedmann, M. et Spitteller, G. (1965) *Bull. Soc. Chim. Belge* **74**, 170.
- Lehner, H. et Schmutz, J. (1961) *Helv. Chim. Acta* **44**, 444.
- Yunussov, S. Yu. et Yuldashev, P. Kh. (1958) *Chem. Abstr.*
- Bartlett, M. F., Sklar, R., Taylor, W. I., Schlittler, E., Amari, R. L. S., Beak, P., Bringi, N. V. et Wenkert, E. (1962) *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 622.
- Walls, F., Collera, O. et Sandoval, A. (1958) *Tetrahedron* **2**, 173.
- Sandoval, A., Walls, F., Shoolery, J. N., Wilson, J. M., Budzikiewicz et Djerassi, C. (1962) *Tetrahedron Letters* 409.
- Kan-Fan, C., Husson, H.-P. et Potier, P. (1976) *Bull. Soc. Chim. Fr.* **7-8**, 1227.