

THEORIE DES GRAPHS ET TERPENES. II.
ENUMERATION DES TERPENES MONOCYCLIQUES REGULIERS

par Jean-Michel KORNPORBST ^(.) et Frank HARARY ^(..).

(.) Laboratoire des Produits Naturels, Faculté des Sciences,
Université de Dakar-Fann, Sénégal.

(..) Department of Mathematics, The University of Michigan,
Ann Arbor, USA.

(received: November 1978)

Summary : The total number of regular monocyclic terpenes is obtained by using the "chromatic graph" associated with the "black graph" defining the isopentane unit. The set of all possible structures can be constructed successively from a subset of irreducible structures, called "basic cycles". A numerical relation between black graphs, their associated chromatic graphs and basic cycles, shows that there exist just five of the latter, independent of cycle length. This property is convenient in classifying the regular natural terpene skeletons into structural families.

1 - Introduction.

La vaste famille des terpènes se prête bien au traitement formel de la théorie des graphes par suite de la dualité de définition de ces composés. Cette dualité, exprimée par RUZICKA (1), repose sur deux règles bien connues.

- " Empiric isoprene rule " , qui traduit un souci purement structural, les terpènes étant définis à partir d'un certain nombre d'unités isopentane ; lorsque celles-ci sont reliées " tête à queue " , la structure est dite " régulière " . Cette théorie structurale est aujourd'hui abandonnée mais reste néanmoins à la base de toute la nomenclature des terpènes.

- " Biogenetic isoprene rule " , qui traduit un souci purement biogénétique, les terpènes étant définis comme produits du métabolisme du pyrophosphate d'isopentényle (2).

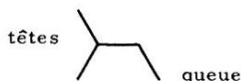
Ces deux règles ne sont pas corrélatives mais on peut espérer obtenir des relations du type structure/biosynthèse par une étude globale de celles-ci et des schémas biogénétiques admis.

Dans le cadre de cet article, nous nous limiterons aux structures monocycliques régulières.

2 - Génération des structures monocycliques régulières.

Convention : Nous adopterons la convention suivante pour distinguer les extrémités de l'unité isopentane.

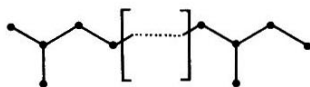
Etant donné un enchainement régulier de p unités isopentane, on génère



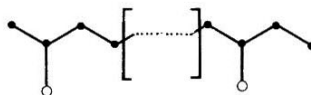
l'ensemble des structures monocycliques régulières de classe p en établissant toutes les liaisons possibles entre deux sommets non contigus. Il va de soi que cet algorithme ne modifie pas la nature de l'enchainement des unités.

3 - Enumération des structures monocycliques régulières.

Au graphe représentatif d'un enchainement régulier de p unités isopentane, appelé " Graphe Noir (GN) " , nous associons le " Graphe Chromatique Associé (GCA) " , dans lequel les extrémités de la tête de chaque unité sont considérées distinctement.



GN



GCA

Nous déterminons successivement :

- le nombre des structures monocycliques générées à partir du GCA, soit N_{GCA} .
- le nombre des structures isomorphes obtenues à partir des structures précédentes par suppression du chromatisme, soit Δ_{GCA} .

Le nombre des structures monocycliques générées à partir du GN est alors :

$$N_{GN} = N_{GCA} - \Delta_{GCA}$$

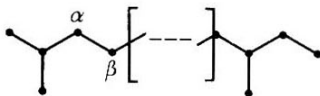
a) Calcul de N_{GCA} . Le nombre des cycles obtenu à partir du graphe chromatique associé est égal au nombre des liaisons possibles entre tous les points du graphe, diminué du nombre des lignes reliant deux points contigus.

$$\text{On peut donc écrire : } N_{GCA} = C_n^2 - 4p - (p-1).$$

Il y a, en effet, quatre lignes par unité isopentane et une ligne pour relier deux unités entre elles ; après simplification ($n = 5p$) la relation précédente devient :

$$N_{GCA} = \frac{(n-1)(n-2)}{2}$$

b) Calcul de Δ_{GCA} . Considérons l'enchaînement suivant :



Pour une seule unité il n'y a que les deux sommets α et β qui conduisent à des structures identiques par formation de liaison avec les extrémités de la tête. Pour chaque unité supplémentaire, cinq

nouveaux points seront ajoutés ; en conséquence, si p est le nombre d'unités formant le graphe noir, le nombre des structures isomorphes résultant de la suppression du chromatisme sera :

$$\Delta_{\text{GCA}} = 2 + 5(p-1) = 5p - 3 = n - 3.$$

c) Calcul de N_{GN} . Les relations précédentes conduisent à :

$$N_{\text{GN}} = 4 + \frac{n(n-5)}{2} = 4 + 25 \frac{p(p-1)}{2}$$

Le tableau 1 donne les premières valeurs des nombres N_{GCA} et N_{GN} .

Tableau 1

p	1	2	3	4	5
n	5	10	15	20	25
N_{GCA}	6	36	91	171	276
N_{GN}	4	29	79	154	254

Intervention de la taille du cycle ; Fonctions $N_{\text{GN}} = N_{p,k} = F(p,k)$.

a) Intervalle de variation de la taille k en fonction du nombre d'unités p . Quatre points séparant les extrémités d'une unité isopentane, la taille maximale d'un cycle obtenu à partir d'un enchaînement de p unités sera : $k_{\text{max.}} = 4p$.
D'où l'intervalle de variation de k : $3 \leq k \leq 4p$.

b) Calcul de $N_{p,3} = F(p,3)$ et de $N_{p,4} = F(p,4)$.

Chaque unité isopentane permet de construire un cyclopropane ou un

cyclobutane mais ne permet pas de construire un cycle de taille supérieure.

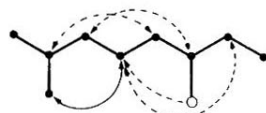
Calcul de $N_{p,3}$:



La première unité est noire et permet de construire trois cyclopropanes (raccords en traits plein sur le schéma), chacune des unités suivantes est chromatique et permet la formation de quatre cyclopropanes ; enfin, pour chaque couple d'unités, il existe deux cyclopropanes les reliant l'un à l'autre (raccords en pointillés).

$$\begin{aligned} \text{Au total : } N_{p,3} &= 3 + 4(p-1) + 2(p-1) \\ &= 6p - 3. \end{aligned}$$

Calcul de $N_{p,4}$:



En utilisant le même principe

de calcul que précédemment on trouve respectivement : un cyclobutane pour la première unité noire, deux cyclobutanes pour chaque unité chromatique supplémentaire et quatre cyclobutanes permettent de relier deux unités l'une à l'autre.

$$\begin{aligned} \text{Au total : } N_{p,4} &= 1 + 2(p-1) + 4(p-1) \\ &= 6p - 5. \end{aligned}$$

c) Calcul de $N_{p,k}$ pour $k > 4$. A partir de $k = 5$, toutes les unités ne peuvent être prises en considération pour la formation des cycles et il est intéressant de déterminer le nombre minimal d'unités compatibles avec une taille donnée.

De la double inégalité $3 \leq k \leq 4p$ on déduit la borne inférieure de p : $p \geq k/4$. Ceci conduit à représenter les valeurs de k par l'un des quatre nombres suivants :

$$4a - 1 ; 4a ; 4a + 1 ; 4a + 2.$$

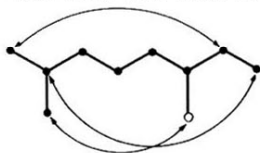
Première possibilité. $k = 4a - 1$ avec $a > 1$ (7, 11, 15, ...).

Cela implique $p \geq a - 1/4$ et la valeur minimale de p compa-

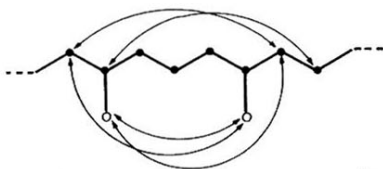
tible avec k est donc : $p_{\min.} = a = (k+1)/4$. Sur les $(k+1)/4$ premières unités d'un enchainement de p unités, seule la première est noire ; les suivantes sont chromatiques. Le nombre total de cycles obtenus est égal à la somme des trois termes suivants :

- Nombre de cycles obtenus à partir des $(k+1)/4$ premières unités.
- Nombre de cycles obtenus à partir des unités suivantes, par groupes de $(k+1)/4$.
- Nombre de cycles formés à partir de deux groupes différents de $(k+1)/4$ unités.

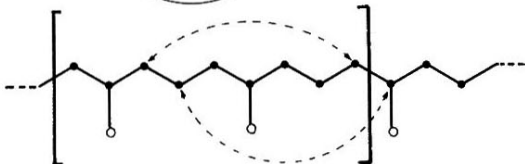
Ce raisonnement ne faisant pas intervenir la valeur de a , il suffit de faire le calcul pour $a = 2$. Ceci conduit à $k = 7$ et $p_{\min.} = 2$. Les trois cas sont les suivants :



Trois cycloheptanes
pour les deux premières
unités.



Cinq cycloheptanes pour
tout groupe de deux
unités chromatiques
consécutives.



Deux cycloheptanes
pour relier deux
groupes de deux
unités.

Au total, on obtient :

$$N_{p, k=4a+1} = 3 + 5 \left[p - \frac{k+1}{4} \right] + 2 \left[p - \frac{k+1}{4} \right]$$

$$\text{soit : } N_{p, k = 4a + 1} = 7p - \frac{7k - 5}{4}.$$

Deuxième possibilité. $k = 4a$ avec $a > 1$ (8, 12, 16, ...).

Cela implique $p \geq a$ donc $p_{\min.} = a = k/4$. Le raisonnement précédent reste valable en considérant les $k/4$ premières unités ; le calcul fait pour $a = 2$ donne, pour les trois termes précédents, les valeurs 1, 2 et 4.

D'où la relation :

$$N_{p, k = 4a} = 1 + 2 \left[p - \frac{k}{4} \right] + 4 \left[p - \frac{k}{4} \right].$$

$$\text{Soit : } N_{p, k = 4a} = 6p - \frac{3k - 2}{2}.$$

Troisième possibilité. $k = 4a + 1$ (5, 9, 13, ...).

Cela implique $p \geq a + 1/4$ donc $p_{\min.} = a + 1 = (k + 3)/4$.

Comme précédemment il faut considérer des groupes de $(k + 3)/4$ unités et faire le calcul pour $a = 1$; les trois valeurs obtenues sont 5, 6 et 0.

D'où la relation :

$$N_{p, k = 4a + 1} = 5 + 6 \left[p - \frac{k + 3}{4} \right].$$

$$\text{Soit : } N_{p, k = 4a + 1} = 6p - \frac{3k - 1}{2}.$$

Quatrième possibilité. $k = 4a + 2$ (6, 10, 14, ...).

Cela implique $p \geq a + 1/2$ donc $p_{\min.} = a + 1 = (k + 2)/4$.

En considérant des groupes de $(k + 2)/4$ unités et en faisant le calcul pour $a = 1$ on trouve respectivement 4, 5 et 1.

D'où la relation :

$$N_{p, k = 4a + 2} = 4 + 5 \left[p - \frac{k + 2}{4} \right] + \left[p - \frac{k + 2}{4} \right]$$

$$\text{Soit : } N_{p, k = 4a + 2} = 6p - \frac{3k - 2}{4}.$$

Les relations précédentes permettent de faire trois remarques :

- La relation $N_{p,k} = 4a$ calculée pour $a > 1$ reste vraie pour $a = 1$.

- Les relations $N_{p,k} = 4a$ et $N_{p,k} = 4a + 2$ sont identiques ; il ne reste donc plus qu'une seule relation pour les cycles de taille paire.

- Il n'existe qu'une seule structure ayant un cycle de taille maximale $4p$.

Tous les résultats précédents sont résumés dans le tableau 2.

Tableau 2

Valeurs des fonctions $N_{p,k} = F(p, k)$

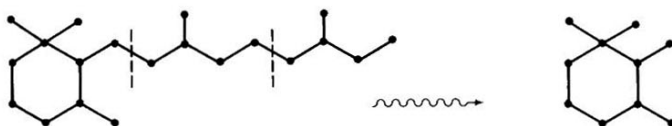
$N_{p,3} = 6p - 3$	;	$N_{p,k=4a-1} = 7p - \frac{7k-5}{4}$
$N_{p,k \text{ pair}} = 6p - \frac{3k-2}{2}$	;	$N_{p,k=4a+1} = 6p - \frac{3k-1}{2}$

4 - Notion d'homologie en série terpénique : Cycles de base.

Etant donnée une structure terpénique régulière nous définissons la structure homologue inférieure ou supérieure par élimination ou addition d'une unité isopentane, la nature de l'enchaînement restant inchangée.

Cycle de base : Nous appellerons " cycle de base " (CB), toute structure monocyclique n'ayant pas d'homologue inférieur.

Exemple de détermination d'un cycle de base/ Considérons le graphe représentatif du squelette de la molécule de vitamine A₁. En éliminant progressivement une unité isopentane on obtient :



La dernière structure obtenue, tétraméthyl 1,1,2,3-cyclohexane, est un " cyclohexane de base ".

5 - Enumération des cycles de base.

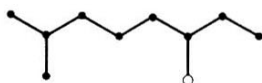
L'énumération des cycles de base sera d'abord envisagée en fonction du nombre p d'unités isopentane.

a) $p = 1$. Une seule unité ; tous les cycles sont de base par définition.

On obtient : $N_{CB}^{p=1} = 4$.



b) $p = 2$. Deux unités ; seuls les cycles formés à partir d'une unité seront extérieurs à la deuxième. Cependant, les deux unités étant reliées différemment l'une par rapport à l'autre, il faut compter différemment les cycles formés à partir de chacune d'elles.



La première unité est noire, donc pour elle, $N_{CB} = 4$.

La deuxième unité est chromatique, donc : $N_{CB} = 6$.

Le nombre des cycles de base formés à partir de deux unités est égal au nombre total des cycles possibles diminué du nombre des cycles extérieurs à une unité.

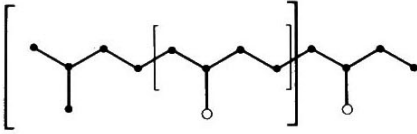
D'où :

$$N_{CB}^{p=2} = N_{GN}^{p=2} - \left[N_{GN}^{p=1} + N_{GCA}^{p=1} \right]$$

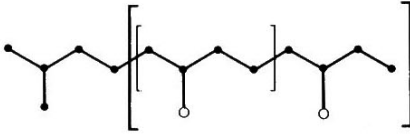
$$= 29 - (4 + 6) = 19.$$

c) $p = 3$. Trois unités ; il faut considérer ici les cycles formés par deux unités seulement, donc extérieurs à la troisième. Comme

précédemment, il faut envisager différemment deux unités accolées.



Les deux unités entre crochets sont noires par rapport à la troisième.



Les deux unités entre crochets sont chromatiques par rapport à la troisième.

Pour obtenir le nombre des cycles de base, il reste à tenir compte de l'unité chromatique centrale, qui est comptée deux fois.

Au total il reste :

$$\begin{aligned} N_{CB}^{p=3} &= N_{GN}^{p=3} - \left[N_{GN}^{p=2} + N_{GCA}^{p=2} \right] + N_{GCA}^{p=1} \\ &= 79 - (29 + 36) + 6 = 20. \end{aligned}$$

d) $p = 4$. Le raisonnement précédent s'applique de la même façon mais ici c'est un groupe de deux unités chromatiques qui est compté deux fois.

$$\text{Ce qui donne : } N_{CB}^{p=4} = 154 - (91 + 79) + 36 = 20$$

e) p quelconque. Le raisonnement précédent, généralisé pour un nombre quelconque d'unités est traduit par la formule :

$$N_{CB}^p = N_{GN}^p - \left[N_{GN}^{p-1} + N_{GCA}^{p-1} \right] + N_{GCA}^{p-2}$$

Associée aux valeurs du Tableau 1, la relation ci-dessus conduit au résultat suivant :

Théorème.

Pour p supérieur à 2, le nombre des cycles de base est constant et égal à 20.

Intervention de la taille des cycles.

a) Intervalle de variation de k en fonction de p .

Nous avons vu précédemment que la taille maximale d'un cycle formé à partir de p unités isopentane est égale à $4p$. Ce cycle de taille maximale est nécessairement un cycle de base.

Le plus petit cycle compatible avec p unités contiendra $(p - 2)$ unités et deux atomes supplémentaires appartenant chacun aux deux unités extrêmes de la chaîne. Ainsi, dans l'exemple suivant ($p = 4$), le plus petit cycle de base est obtenu en créant une liaison entre les sommets α et β .



Sachant que quatre points séparent les extrémités d'une unité, on a :

$$k_{\min.} = 4(p - 2) + 2 = 4p - 6.$$

L'intervalle de variation de la taille k des cycles de base formés à partir de p unités isopentane est donc :

$$4p - 6 \leq k_{CB} \leq 4p.$$

Inversement, les valeurs de p permettant d'obtenir des cycles de base de taille k donnée, appartiennent à l'intervalle :

$$k/4 \leq p \leq (k + 6)/4.$$

L'intervalle entre les bornes étant inférieur à 2 et p devant être entier, il y a au plus deux valeurs de p compatibles avec un cycle de base de taille k donnée.

b) Calcul de $N_{CB} = f(k)$. Il est commode, une fois encore, de représenter les valeurs de k par l'un des quatre nombres $4a - 1$; $4a$; $4a + 1$; $4a + 2$.

Le Tableau 3 résume les déterminations du nombre des valeurs entières de p en fonction de la structure arithmétique de k .

Tableau 3

Structure arithmétique de k	Limites de compatibilité pour p	Interprétation graphique	Nb. de valeurs de p
4a - 1	$a - 1/4 \leq p \leq a + 5/4$		2
4a	$a \leq p \leq a + 3/2$		2
4a + 1	$a + 1/4 \leq p \leq a + 7/4$		1
4a + 2	$a + 1/2 \leq p \leq a + 2$		2

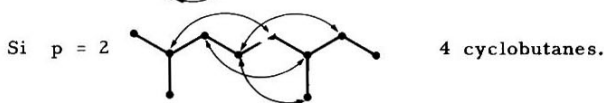
Il reste à énumérer, pour chaque cas, le nombre des cycles de base.

a) $k = 4a - 1$. (3, 7, 11,...). On obtient des cycles de base si $p = a$ et $p = a + 1$, et ceci quelle que soit la valeur de a. Prenons $a = 1$; cela entraîne $k = 3$ et $p = 1$ ou $p = 2$.



Au total : $3 + 2 = 5$ " cyclopropanes de base ".

b) $k = 4a$ (4, 8, 12,...). Les cycles de base correspondent à $p = a$ et $p = a + 1$, quel que soit a. En prenant $a = 1$ on obtient $k = 4$ et $p = 1$ ou $p = 2$.



Au total : $1 + 4 = 5$ " cyclobutanes de base ".

c) $k = 4a + 1$ (5, 9, 13, ...). Les cycles de base ne sont obtenus que pour $p = a + 1$, quel que soit a ; en prenant $a = 1$ on obtient $k = 5$ et $p = 2$.

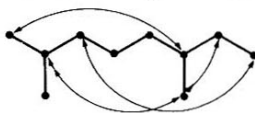
Pour obtenir un cyclopentane il faut relier un point d'une unité à un point "equidistant" de l'autre unité. Ceci



étant valable pour tous les points de l'unité chromatique, il y a donc cinq "cyclopentanes de base".

d) $k = 4a + 2$ (6, 10, 14, ...). Les cycles de base s'obtiennent pour $p = a + 1$ et $p = a + 2$, quel que soit a ; en prenant $a = 1$ on obtient $k = 6$ et $p = 2$ ou $p = 3$.

Si $p = 2$



4 cyclohexanes

Si $p = 3$



La liaison $\alpha\beta$ est la seule qui permette de réaliser un cyclohexane contenant les trois unités. Ainsi, au total, on obtient "cinq" cyclohexanes de base.

L'ensemble de ces résultats permet d'énoncer le théorème suivant :

Théorème. Pour une taille donnée, le nombre des cycles de base est constant et égal à 5.

6 - Conclusion

Toute structure régulière étant déductible d'un cycle de base par homologation supérieure, nous disposons ainsi d'un moyen permettant de répartir logiquement les terpènes réguliers en familles structurales, chacune d'elle étant caractérisée par son cycle de base. Cette simplification permet de corréler formellement des structures

apparemment distinctes ainsi que les systèmes polycycliques ayant un cycle de base " commun ". Ce dernier aspect sera présenté ultérieurement dans le cadre d'une étude systématique sur ordinateur.

Annexe

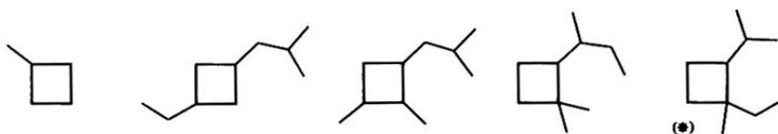
Cycles de base de C_3 à C_{10}

Les graphes représentatifs de squelettes naturels sont marqués d'une astérisque.

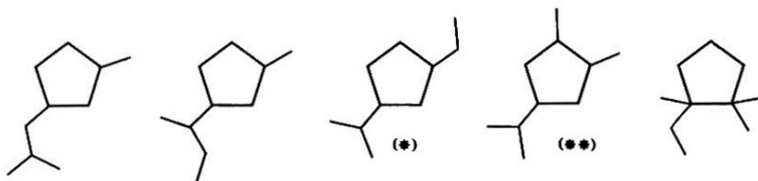
Cyclopropanes de base. Aucun squelette naturel connu.



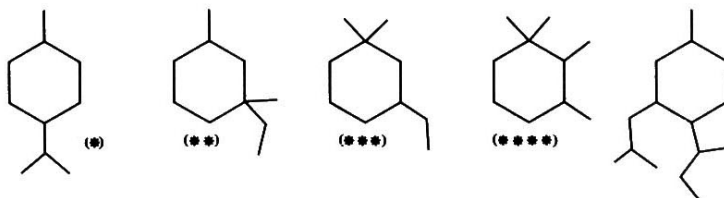
Cyclobutanes de base. Un squelette naturel connu. (3).



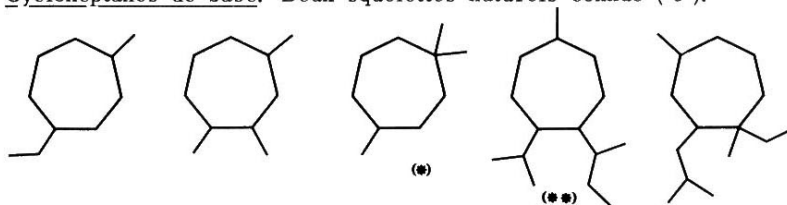
Cyclopentanes de base. Deux squelettes naturels connus (4).



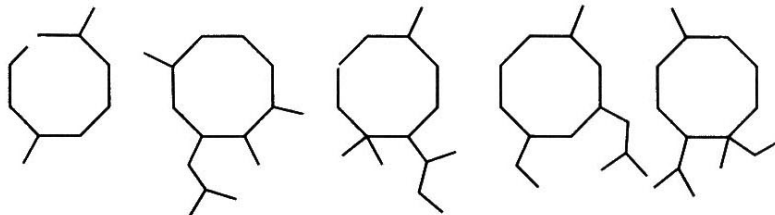
Cyclohexanes de base. Quatre squelettes naturels connus (5).



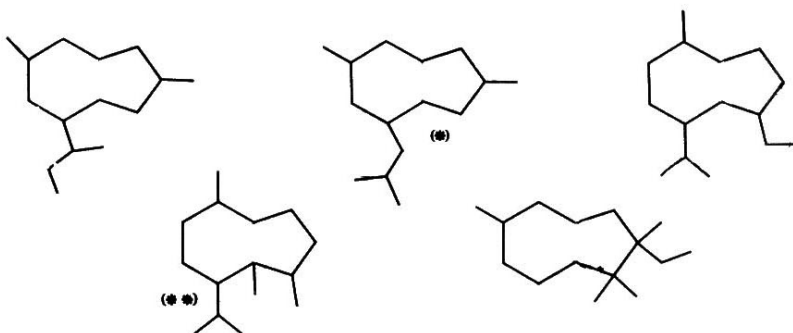
Cycloheptanes de base. Deux squelettes naturels connus (6).



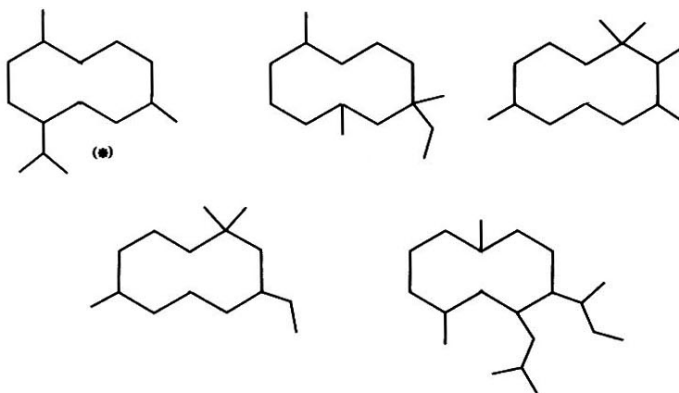
Cyclooctanes de base. Aucun squelette naturel connu.



Cyclononanes de base. Deux squelettes naturels connus (7).

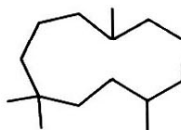


Cyclodécanes de base. Un squelette naturel connu (8).

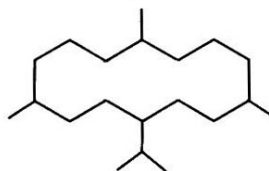


Pour les tailles supérieures à 10 deux squelettes naturels correspondent à des cycles de base.

$k = 11$ squelette de l'humulane (9).



$k = 14$ squelette du cembreane (10).



Bibliographie et notes

Pour tous renseignements concernant la théorie des graphes et les problèmes d'énumération, on consultera avec intérêt les ouvrages suivants : F.HARARY " Graph Theory ", Addison-Wesley, Reading (Mass.) 1969. F.HARARY, E.M.PALMER " Graphical enumeration ", Academic Press, New-York, 1973.

Concernant plus particulièrement la théorie et les

applications des graphes chromatiques en chimie, on consultera avec intérêt les articles suivants : J.E.DUBOIS " Darc system in chemistry " dans W.WIPKE, S.HELLER, E.HYDE, R.FELDMANN " Computer representation and manipulation of chemical information " John Wiley, pp 239 à 264, 1974. J.E.DUBOIS " Ordered chromatic graph and limited environment concepts " dans A.T.BALABAN " Chemical applications of Graph theory " Academic Press, London, 1976.

Pour la partie I de cette série voir R.JACQUIER, J.M.KORNPBST Match, 4, 1978.

1 - L.RUZICKA, Proc.Roy.Soc., 1959, 341. La dualité de définition est également bien soulignée par E.LEETE dans " Techniques of Organic Chemistry ", vol. XI, part one, Chapter VII, Interscience, New-York, 1963.

2 - Il existe de nombreuses mises au point sur la biosynthèse des terpènes. Parmi les plus récentes, voir par exemple : T.W.GOODWIN dans " Rodd's Chemistry of Carbon Compounds, second Edition edited by S.COFFEY, Vol II, Part E, pp 54 à 127, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1971. T.W.GOODWIN, " Aspects of Terpenoid Chemistry and Biochemistry " Academic Press, 1971. D.V.BANTHORPE, B.V.CHARLWOOD dans " Chemistry of Terpenes and Terpenoids " Edited by A.A.NEWMAN, Academic Press, 1972. T.W.GOODWIN dans " Supplement to the 2nd Edition of Rodd's Chemistry of Carbon Compounds , Edited by M.F.ANSELL, Vol II, Part C/D/E, pp 237 à 289, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1974. On consultera également les mises au point annuelles dans les volumes " Specialist Periodical Reports - Terpenoids and Steroids " The Chemical Society, 1971, 1972, 1973, 1974, 1975, 1976, 1977.

3 - (●) Ce squelette est celui du Grandisol décrit par J.H.TUMLINSON D.D.HARDEE, R.C.GUELDNER, A.C.THOMPSON, P.A.HEDIN, J.P.MINYARD, Science, 1969, 166, 1010.

4 - (●) squelette rarissime ; l'acétyl-1 isopropényl-4 cyclopentène a

été isolé de Eucalyptus globulus , H. SCHMIDT, Chem. Ber. , 1974, 80, 528. (●●) Ce squelette, très répandu, est celui du Plinol , de la Loganine , de la Népétalactone,...etc. Pour une étude d'ensemble voir W.I. TAYLOR, A.R. BATTERSBY " Cyclopentanoid Terpene derivatives ", Marcel Dekker, New-York, 1969.

5 - (●) Squelette du Menthane, très répandu ; voir en particulier les références citées en 2 et le catalogue T.K. DEVON, A.I. SCOTT, " Handbook of Naturally Occuring Compounds , Vol. 2 Terpenes Academic Press, New-York and London, 1972. (●●) Squelette du Violacène, monoterpène halogéné extrait de Plocamium violaceum , P. CREWS, E. KHO-WISEMAN, P. MONTANA, J. Org. Chem. , 1978, 43, 116. (●●●) Squelette d'une hormone sécrétée par l' Anthonome mâle du cotonnier (Anthonomus grandis B.) , voir référence 3 ; ce squelette est également celui de la Pleraplysilline-1 (Pleraplysilla spinifera), G. CIMINO, S. de STEFANO, L. MINALE, E. TRIVELLONE, Tetrahedron, 1972, 28, 4761. (●●●●) Quelques terpènes contiennent un tétraméthyl-1,1,2,3 cyclohexane (par exemple le Safranal, le Karahanaéther , Y. NAYA, M. KOTAKE, Tetrahedron Letters , 1968, 1645). Pour d'autres exemples voir les articles correspondant à ce squelette dans les ouvrages cités en 2 et L. MINALE, G. CIMINO, S. de STEFANO, G. SODANO dans " Progress in the Chemistry of Organic Natural Products " , Vol. 33, p 16, Springer-Verlag, Wien, New-York, 1976.

6 - (●) Squelette peu répandu (acide Thujiq, Eucarvone, Karahana-ènone) ; voir également les articles correspondant à ce squelette dans les ouvrages cités en 2. (●●) Squelette de l' α-Myodesmone (Myosporum deserti), cité par M.D. SUTHERLAND et R.J. PARK dans J.B. PRIDHAM " Terpenoids in Plants " p. 147, Academic Press, London, 1967.

7 - (●) Le Siamol , extrait de Fokiena hodginsii L. posséderait ce squelette rarissime , H.P. KORTHALS, D. MERKEL, M. MUHL-STADT, Ann. Chem. , 1971, 745, 39. (●●) Squelette de la Xenicine

(*Xenia elongata*), D.J. VANDERAH, P.A. STEUDLER, L.S. CIERES-ZKO, F.J. SCHMITZ, J.D. EKSTRAND, D. Van der HELM, J. Amer. Chem. Soc., 1977, 99, 5780.

8 - (●) Squelette connu du Germacrane ; pour une vue d'ensemble voir H. YOSHIOKA, T.J. MABRY, B.N. TIMMERMAN, " Sesquiterpene Lactones ", University of Tokyo Press, 1973. Voir également les articles correspondant à ce squelette dans les ouvrages cités en 2. ainsi que le catalogue DEVON, SCOTT.

9 - Squelette connu de l' Humulane ; voir articles cités en 2.

10 - Squelette connu du Cembrane ; voir, par exemple : B.E. CROSS, J.C. STEWART, J. Chem. Soc (C), 1971, 245 ; K. NAKANISHI, T. GOTO S. ITO, S. NATORI, S. NOZOE, " Natural Products Chemistry ", Vol. 1 Kodansha Ltd. Tokyo, 1974 Co-published by Academic Press, Inc. New-York, p. 290 et suivantes ; voir également les articles correspondant à ce squelette dans les ouvrages cités en 2.