

MÉTABOLITE HALOGÉNÉ NOUVEAU, SUBSTANCE MAJORITAIRE DE *PTILONIA MAGELLANICA*, ALGUE RHODOPHYCÉE

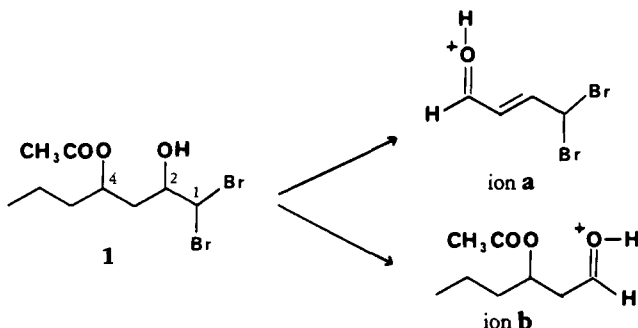
FRANÇOIS NICOD, FRANÇOIS TILLEQUIN,¹ JACQUELINE VAQUETTE*

Laboratoire de Pharmacognosie, UFR des Sciences Médicales et pharmaceutiques, 4, Place Saint-Jacques, F-25030 Besançon, France

Ptilonia magellanica (Montagne) J. Agardh. (Bonnemaisoniacées Rhodophycées) est une Algue commune dans les eaux des Iles Kerguelen. Des essais d'activités antibactériennes et antifongiques ont abouti à des résultats nettement positifs pour les extraits chloroformique et méthanolique (1); à partir de l'extrait chloroformique ont été isolés plusieurs métabolites halogénés dont le composé majoritaire est une substance nouvelle. La détermination de structure

L'étude de son spectre de rmn^1H à 270 Mhz (voir partie expérimentale), confirmée par double irradiation, permet de lui attribuer une structure de: acétoxy-4 dibromo-1,1 heptanol-2 [1].

Cette structure est confirmée par l'étude des fragmentations observées en sm: ions en impact électronique à $m/z=287-289-291$ (M-COCH₃); 271-273-275 (M-OCOCH₃); 227-229-231 (ion a) et 159 (ion b), qui proviennent des fragmentations suivantes:



de ce composé fait l'objet de cette note.

Le composé a été isolé sous forme d'une huile jaune pâle, (α)²⁰D=0; son sm, qui a été réalisé par ionisation chimique (gaz réactant: NH₃), présente un groupement d'ions moléculaires (M+NH₄)⁺=348-350-352 (intensités relatives 1:2:1) compatible avec la formule brute C₉H₁₆Br₂O₃. Il ne présente pas d'absorption en uv au-delà de 215 nm. Son spectre ir montre des bandes intenses à 3420 cm⁻¹ (OH), 2975 cm⁻¹ (CH aliphatiques) ainsi qu'à 1720 et 1240 cm⁻¹ (ester acétique).

La présence d'un métabolite secondaire halogéné issu de la voie polyacétique n'est pas surprenante chez une Bonnemaisoniacée puisque de tels composés ont été isolés d'Algues appartenant aux genres *Bonnemaisonia* (2,4) et *Delisea* (5,6). Cependant, la présence de l'acétoxy-4 dibromo-1,1 heptanol-2 est intéressante du point de vue chimiotaxonomique; en effet, ce type de composé dioxygéné en positions 2 et 4 peut être considéré comme un précurseur biogénétique de la plupart des métabolites halogénés isolés des Algues des genres *Bonnemaisonia*, *Delisea*, *Asparagopsis*, et *Ptilonia* (7).

PARTIE EXPERIMENTALE

Le pouvoir rotatoire a été déterminé à l'aide d'un polarimètre électronique Polartronic I

¹UA du CNRS no. 484, Laboratoire de Pharmacognosie, Faculté des Sciences pharmaceutiques et Biologiques de l'Université René Descartes, 4, avenue de l'Observatoire, F-75005 Paris, France.

*Pour les demandes de tirés à part.

Schmidt-Haensch. Les différents spectres ont été enregistrés sur les appareils suivants: uv sur un spectrophotomètre Beckman DB-GT; ir sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 257, en solution dans CHCl_3 ; sm sur un spectrographe VG Micromass 70-70 F, soit en impact électronique, soit en ionisation chimique en utilisant NH_3 comme gaz réactant; rmn ^1H à l'aide d'un appareil Bruker WH 270.

MATÉRIEL VÉGÉTAL.—Les thalles de l'Algue ont été récoltées par l'un d'entre nous (FN) à Port aux Français (Iles Kerguelen) en eaux profondes, en mars 1983. Un échantillon d'herbier est conservé au Laboratoire de Pharmacognosie de l'UFR des Sciences Médicales et Pharmaceutiques de Besançon sous le numéro FN 382 PM.

EXTRACTION ET ISOLEMENT DU MÉTABOLITE HALOGÉNÉ.—Les thalles lyophilisés (751 g) sont traités par lixiviation à froid avec CHCl_3 . La solution CHCl_3 est évaporée à sec. On obtient 18 g de résidu sirupeux. Une première filtration sur colonne de silice (Kieselgel Merck 70-230 mesh ASTM) est effectuée. Le mélange obtenu par élution avec l'éluant C_6H_6 - CHCl_3 (80:20 v/v) (7g) est chromatographié sur colonne de silice (Kieselgel Merck 70-325 mesh ASTM) désactivée avec 10% d'eau. A partir des fractions éluées au C_6H_6 on isole 214 mg d'une substance huileuse, l'acétoxy-4 dibromo-1,1 heptanol-2.

DESCRIPTION DU MÉTABOLITE HALOGÉNÉ NOUVEAU [1].—Acétoxy-4 dibromo-1,1 heptanol-2, huile jaune pâle ($\alpha^{20}\text{D}=\text{O}$; $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_3$, M^+ 332; sm (ic NH_4) m/z (%) ($\text{M}+\text{NH}_4^+$) 348, 350, 352 (19,37,17); sm (ie) m/z (%) 287, 289, 291 (8,16,8); 271, 273, 275, (3,6,3); 227, 229, 231 (25,49,24); 159 (66); 99 (100); rmn ^1H (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) 0,93 (3H,

t , $J=7\text{Hz}$, CH_3 -7); 1,38 (2H, m, CH_2 -6); 1,60 (2H, m, CH_2 -5); 1,87 (1H, ddd, $J=16\text{Hz}$, $J'=8\text{Hz}$, $J''=1\text{Hz}$, H-3a); 2,07 (3H, s, CH_3 -COO-4); 2,08 (1H, ddd, $J=16\text{Hz}$, $J'=5\text{Hz}$, $J''=1\text{Hz}$, H-3b); 2,76 (1H, s élargi, éch. D_2O , OH-2); 3,92 (1H, ddd, $J=5\text{Hz}$, $J'=4\text{Hz}$, $J''=1\text{Hz}$, H-2); 5,01 (1H, m, H-4); 5,78 (1H, d, $J=4\text{Hz}$, H-1); uv (MeOH) λ max nm pas d'absorption à $\lambda>215\text{nm}$; ir (CHCl_3) ν max cm^{-1} 3420, 2975, 1720, 1240.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été financé en partie par les TAAF, pour la récolte du matériel végétal, et par le Conseil Scientifique de l'Université de Franche-Comté.

BIBLIOGRAPHIE

1. F. Nicod, J. Vaquette, et R. Delépine, *Pl. Méd. Phytobér.*, **19**, 173 (1985).
2. J.F. Siuda, G.R. Van Blaricom, P.D. Shaw, R.D. Johnson, R.V. White, L.P. Hager, et K.L. Rinehart, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 937 (1975).
3. O.J. McConnell et W. Fenical, *Tetrahedron Lett.*, 1851 (1977).
4. O.J. McConnell et W. Fenical, *Tetrahedron Lett.*, 4159 (1977).
5. R. Kazlauskas, P.T. Murphy, R.J. Quinn, et R.J. Wells, *Tetrahedron Lett.*, 37 (1977).
6. A.F. Rose, J.A. Pettus, Jr., et J.J. Sims, *Tetrahedron Lett.*, 1847 (1977).
7. O.J. McConnell et W. Fenical, in: "Marine Algae in Pharmaceutical Science." Ed. by H.A. Hoppe, T. Levring, et Y. Tanaka, Walter de Gruyter, Berlin, 1979, pp. 403-427.

Received 2 June 1986