

SHORT REPORT

L'ACIDE DIMÉTHYLSULFONIUM-3 PROPANOÏQUE DE *SPARTINA ANGLICA*

F. LARHER*, J. HAMELIN* et G. R. STEWART†

*Laboratoire de Biologie végétale, U.E.R. Sciences Biologiques, Groupe de Recherche de Physioco chimie structurale, U.E.R. Structure et Propriétés de la Matière, Université de Rennes, B.P. 25 A, 35031 Rennes Cédex, France; †Département de Botanique, Université de Manchester, Grande Bretagne

(Received 23 June 1977)

Key Word Index—*Spartina anglica*; Gramineae; halophyte; onium compounds; dimethylated sulphonium compounds; betaines; 3-dimethylsulphoniumpropanoic acid; salt resistance.

Abstract—3-Dimethylsulphoniumpropanoic acid was isolated from *Spartina anglica* leaves; its structure was determined by spectroscopic methods and confirmed by comparison with a synthetic sample. It is suggested that this compound may have a role in salt resistance.

INTRODUCTION

Au cours de la recherche de composés à groupement ammonium quaternaire triméthylé chez les halophytes de vases salées [1], nous avons mis en évidence, dans *Spartina anglica* C. E. Hubbard (*Spartina townsendii* auct. non Groves), à côté de la glycine-bé taïne et de la choline, un autre composé révélable au réactif de Dragendorff. Par les méthodes habituelles de co-chromatographie et de coélectrophorèse, ce composé n'a pu être identifié ni à l'un des composés déjà caractérisés chez *Limonium vulgare* Mill. [2, 3] ni à une bé taïne connue. Nous avons donc été amenés à l'isoler puis à le purifier pour en déterminer la structure par spectroscopie. Il s'agit d'une bé taïne soufrée, l'acide diméthyl sulfonium-3 propanoïque.

RESULTATS ET DISCUSSION

La bé taïne, extraite des feuilles de *S. anglica* sous forme de chlorhydrate, est très soluble dans l'eau, les alcools et les acides dilués. Elle est insoluble dans le chloroforme. Elle est stable en milieu acide (HCl 6N, 105°, 24 hr). Elle est instable en milieu alcalin (NaOH 6N, 40°, 1 hr) et dans ces conditions, elle s'hydrolyse en acide acrylique et en diméthylsulfure. Elle ne réagit pas à la ninhydrine mais donne une réaction positive au réactif de Dragendorff.

Le spectre IR du chlorhydrate lyophilisé, mis en suspension dans le nujol, présente la bande large caractéristique du groupement —OH d'acide carboxylique vers 3400 cm^{-1} et une vibration de valence $\text{C}=\text{O}$ d'acide à 1704 cm^{-1} . Le spectre de RMN du chlorhydrate solubilisé dans l'eau lourde, effectué à 100 MHz, révèle les signaux suivants (δ par rapport au TMS): $\delta = 2,98\text{ ppm}$ (s 6H); $3,02\text{ (m 2H)}$; $3,56\text{ (m 2H)}$. Le SM, comme c'est le cas pour les sels d'ammonium quaternaires [4], ne présente pas le pic correspondant à l'ion moléculaire; cependant, la formule brute des principaux ions fragments a été déterminée: $\text{Me}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}^+$: $m/e = 120$; $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}^+$: $m/e = 72$; $\text{Me}-\text{S}-\text{Me}^+$: $m/e = 62$; $\text{MeCl } m/e = 52$ et 50.

L'ensemble de ces données nous conduit à proposer la structure chlorhydrate de l'acide diméthylsulfonium-3 propanoïque: $[\text{Me}_2\text{S}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}] \text{Cl}^-$. Pour confirmer cette détermination, la synthèse de l'acide diméthylsulfonium-3 propanoïque a été réalisée au laboratoire par addition de diméthylsulfure à l'acide acrylique, à la température ambiante. Après trois jours, le mélange est additionné de benzène anhydre, puis l'acide diméthylsulfonium-3 propanoïque est précipité, à l'état de chlorhydrate, par de l'acide chlorhydrique sec [5]. Le spectre de l'échantillon authentique ainsi préparé est parfaitement superposable à celui du composé extrait de *S. anglica*. De plus, les propriétés chromatographiques et électrophorétiques sont identiques pour les deux produits.

L'acide diméthylsulfonium-3 propanoïque, à notre connaissance, n'a jamais été signalé chez les plantes supérieures, il n'est connu que chez les algues marines et en particulier chez *Polysiphonia fastigiata* [6]. Comme *Spartina anglica* est une graminée qui pousse dans des stations périodiquement recouvertes par l'eau de mer, il serait intéressant de voir si sa formation ou son accumulation est liée à la vie en présence de chlorure de sodium. Pour un autre composé à groupement onium méthylé, l'acide triméthylammonio-3 propanoïque, caractérisé chez *Monostroma nitidum* [7] et retrouvé dans les Plombaginacées halophytes [1], l'un de nous a montré que la teneur était d'autant plus forte que le milieu était riche en sel [8].

Les deux bé taïnes soufrée et azotée présentent des similitudes de structure, de polarité et de propriétés. Le groupement $-\text{SMe}_2^+$ pour la première et le radical $-\text{NMe}_3^+$ pour la seconde se trouvent en position β par rapport à la fonction acide, ce qui permet d'expliquer leur instabilité en milieu alcalin. Dans les deux bé taïnes il se produit une β -élimination d'Hoffman libérant le diméthylsulfure pour la première et la triméthylamine pour la seconde. On peut suggérer pour l'acide diméthylsulfonium-3 propanoïque un rôle analogue à celui attribué à la glycine bé taïne [9] et à l'acide triméthyl-

ammonium-3 propanoïque [2] dans l'osmorégulation. Mais, la structure et la polarité de ces composés conduiraient aussi à leur conférer un rôle dans l'ajustement de la perméabilité cellulaire en présence de chlorure de sodium. Nous nous proposons d'étudier ce rôle et de déterminer l'importance des composés à groupement sulfonium diméthylé dans les plantes adaptées aux biotopes littoraux.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN sont réalisés à 100 MHz.

Extraction. La fraction soluble totale est obtenue en EtOH (80%) à 0°.

Purification. Elle est réalisée par électrophoréchromatographie préparative sur papier Whatman 3MM. L'électrophorèse en haute tension est effectuée à pH 2 (HCO_2H 0,75 N-40 V/cm-75 mn) et la chromatographie dans le solvant $n\text{-BuOH-HOAc-H}_2\text{O}$ (12:3:5) pendant 15 hr. Après séchage des chromatogrammes, au four ventilé à 40°, les bandes contenant la bétaline sont éluées avec HCl 0,001 N. L'éluat est concentré sous vide à 30°, puis repris dans l'eau. La bétaline est ensuite précipitée à l'état de reineckate par addition d'une solution saturée acide de sel de reinecke. Le précipité est lavé 3 fois à l'eau distillée, puis repris dans Me_2CO 70%. La bétaline est enfin libérée de son sel par une chromatographie de 14 hr dans le solvant $n\text{-BuOH-HOAc-H}_2\text{O}$ élue, puis soumise à une dernière électrophorèse en haute tension à pH 2 (HCO_2H 0,75 N). La masse du produit recueilli, à l'état de chlorhydrate lyophilisé, est de 50 mg pour 10 g de matériel végétal sec.

Propriétés électrophorétiques. Les mobilités électrophorétiques (ME) du produit, exprimées par rapport à celles de la choline, sont déterminées à différents pH sur papier Whatman 3MM;

pH 2 (HCOOH 0,75 N), ME = 0,80; pH 3,4 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N-HOAc-H}_2\text{O}$; 0,6:10:989,4), ME = 0,71; pH 3,9 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N-HOAc-H}_2\text{O}$; 7,5:25:967,5), ME = 0,20; pH 5,3 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N-HOAc-H}_2\text{O}$; 10:4:986), ME = 0,04; pH 8 ($\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ 0,1 M), ME = 0,13; pH 11,3 (NH_4OH 0,2 N), ME = 0,11.

Propriétés chromatographiques. Le rapport R_f , distance parcourue par le composé/distance parcourue par la choline, est calculé, après développement des chromatogrammes dans différents solvants (20°, papier Whatman 3MM); $n\text{-BuOH-HOAc-H}_2\text{O}$ (12:3:5), R_f 0,85; $\text{BuOH-HCOOH-H}_2\text{O}$ (15:3:2), R_f 0,64; $n\text{-BuOH-HCOOH-H}_2\text{O}$ (3:1:1), R_f 0,71; $n\text{-BuOH-C}_5\text{H}_5\text{N-HOAc-H}_2\text{O}$ (4:1:1:2), R_f 0,69; $\text{EtOH-NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}$ (15:4:1), R_f 0,76.

Remerciements.—Nous remercions très vivement M. Guénou, Ingénieur chimiste, qui a enregistré les spectres de masse sur un appareil Varian MAT 311.

REFERENCES

1. Larher, F. (1977) *Comm. Colloq. Soc. Bot. France, Paris* 29 et 30 avril.
2. Larher, F. et Hamelin, J. (1975) *Phytochemistry* 14, 205.
3. Larher, F. et Hamelin, J. (1975) *Phytochemistry* 14, 1789.
4. Bercht, C. A. L., Lousberg, R. J. J., Kuppers, F. J. E. M. and Salemink, C. A. (1973) *Phytochemistry* 12, 2457.
5. Méthode utilisée par analogie avec celle employée pour la préparation de l'acide β -triméthylaminopropionique [2].
6. Challenger, F. and Simpson, M. I. (1948) *J. Chem. Soc.* II 1591.
7. Abe, S. and Kaneda, T. (1973) *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.* 39, 383.
8. Larher, F. (1976) Thèse Doct. Sc. Nat. Rennes.
9. Wyn Jones, R. G., Storey, R., Leight, R. A., Ahmad, N. and Pollard, A. (1977) *Regulation of Cell Membrane Activities in Plants* (Marre, E. and Ciferri, O. eds) p. 121. Elsevier Amsterdam.

2,3,4-TRITHIAPENTANE IN THE ESSENTIAL OIL FROM *HUMULUS LUPULUS*

TERENCE L. PEPPARD and F. RICHARD SHARPE

Brewing Research Foundation, Nutfield, Redhill, Surrey, U.K.

(Received 13 June 1977)

Key Word Index.—*Humulus lupulus*; Cannabinaceae; hop drying; 2,3,4-trithiapentane.

INTRODUCTION

The essential oil of hops is an extremely complicated mixture, containing well over 100 components [1]. Several of these are reported to contain sulphur, and recent investigations [2, 3] have led to the identification of *S*-methylthio-2-methylbutanoate, *S*-methylthio-4-methylpentanoate and 4,5-epithiocaryophyllene.

The composition of sulphur components in hops is modified by the traditional process of 'sulphuring' in

which sulphur is burnt in the initial flow of hot air during the drying process [4]. This treatment with sulphur dioxide bleaches the hop bracteoles, improving the appearance of the hops on physical examination [5], and also considerably modifies the spectrum of sulphur compounds in the essential oil. We previously reported [6] the existence of a component which was prominent in the steam distilled oil from unsulphured hops but which was largely absent from oil obtained from sulphured hops. We