

NEW C₃₃ ALIPHATIC KETONE FROM *CYCLOSORUS STRIATUS*

CHUKWUEMEKA M. EKWEZOR and JOSEPH I. OKOGUN

Department of Chemistry, University of Ibadan, Nigeria

(Received 20 October 1978)

Key Word Index—*Cyclosorus striatus*; Thelypteridaceae; aliphatic ketone; structural determination.

INTRODUCTION

Various hypothetical schemes have been proposed for the biogenesis of aliphatic constituents of plants [1]. One of such schemes which appeared to be supported by empirical evidence was that of Channon and Chibnall [2] which proposed the condensation of two fatty acid molecules involving dehydration and decarboxylation to yield a symmetrical ketone. However, in some cases, this scheme has some difficulties. For instance, cabbage leaf wax has been shown to contain 15-nonacosanone and the C₂₉ *n*-paraffin but no pentadecanoic acid which would be required for the formation of the ketone and *n*-alkane if the condensation pathway had operated [3]. Furthermore, some biosynthetic studies using radio-labelled substrates have failed to support the scheme [4].

An alternative hypothesis [4] suggesting sequential addition of acetate units to form long-chain fatty acids which are subsequently transformed to other aliphatic constituents has not received full acceptance, possibly because of the rare occurrence of naturally occurring non-symmetrical aliphatic ketones [5, 6] which should be intermediates in the proposed biogenetic pathway. We now report the isolation of a non-symmetrical aliphatic ketone, 12-tritriacontanone, from leaves of *Cyclosorus striatus*.

RESULTS AND DISCUSSION

Hexane extraction of the dried leaves of *C. striatus* gave a gum which was chromatographed on Si gel. Diploptene (hop-22(29)-ene) was eluted by petrol (60–80°). The ketone, C₃₃H₆₆O, mp 74–75° (plates from EtOAc), $\nu_{\max}$ 1704 (saturated ketone), a minor constituent of the dried leaves (ca 0.007%) Et₂O–petrol (1:19). (Found: C, 82.59; H, 14.07. C₃₃H₆₆O requires: C, 82.77; H, 13.89%).

The ¹H NMR spectrum which was dominated by a methylene envelope (δ 1.1–1.4) and additional bands centred at δ 2.29 (4H, *t*, *J* = 6 Hz, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-$), also showed absorptions of termi-

nal methyl groups of long acyclic carbon chains at δ 0.83 (6H, *s*). The MS showed M⁺ *m/e* 478 (15%), 338 (12%, β -cleavage), 323 (81%, α -cleavage), 198 (14% β -cleavage), 183 (100%, α -cleavage), 58 (14%, double rearrangement peak). All ions were in agreement with the established *n*-alkanone fragmentation pattern [7]. Wolff-Kishner reduction of the ketone yielded a product which showed no ketone IR absorption. The compound crystallized from EtOAc as plates, mp 66–68° (lit. mp [8] for C₃₃H₆₈, 66–67°) and was confirmed to be a C₃₃ *n*-alkane by GLC. The ketone must therefore be 12-tritriacontanone (1).

As far as we know, this compound has no precedent in plant extractives. This is another naturally occurring

non-symmetrical aliphatic ketone which may be considered to have arisen biogenetically from docosanoic acid, being preferentially extended through the stepwise addition [4] of acetate units to form tetratriacontan-13-onanoic acid, H₄₃C₂₁COC₁₁H₂₂CO₂H, which was subsequently decarboxylated to 1. Alternatively, 1 could arise from condensation of docosanoic acid and dodecanoic acids. In that case, the previously reported 10-nonacosanone [5] would arise from condensation of eicosanoic and decanoic acids. However, the natural occurrence of 9-hentriacontanone [6] cannot be rationalized on the basis of condensation of the unknown C₉ and C₂₃ (odd-carbon number) fatty acids. Therefore, the generation of aliphatic ketones in nature is still better explained on the basis of the theory of Kolatukuddy [4].

EXPERIMENTAL

Mps were uncorr. 60 MHz ¹H NMR spectra were recorded using TMS as internal standard; chemical shifts are reported in δ (ppm) units. MS were obtained at 70 eV. GLC was carried out on a PYE 104 FID instrument modified to take open tubular columns. A 50 m × 0.25 mm glass column coated with OV-101 was utilized under the following conditions: N₂ (carrier gas) flow rate 2 ml/min, temp. programming 140–270° at 4° min.

Wolff-Kishner reduction. A mixture of 100 mg of ketone, 3 mg of KOH, 5 ml of hydrazine hydrate and 50 ml of diethylene glycol was refluxed for 2.5 hr. H₂O and excess hydrazine were removed by a take-off condenser until the reaction temp. rose to 195–200°. The mixture was then refluxed continuously for 4 hr, after which the soln was cooled and diluted with 50 ml of H₂O. This was then poured slowly into 40 ml of 6 N HCl and half of this soln was extracted with 3 × 50 ml Et₂O. The Et₂O layer on distillation yielded a white solid (40 mg) which crystallized into plates, mp 66–68° from EtOAc.

Acknowledgement—C.M.E. acknowledges a postgraduate bursary from the University of Ibadan. We are grateful to Mr. G. A. Adesida for collecting plant materials and to Mr. P. Mowete for elemental analysis.

REFERENCES

1. Kolatukuddy, P. E. (1968) *Science* **159**, 498.
2. Channon, H. T. and Chibnall, A. C. (1929) *Biochem. J.* **28**, 169.
3. Mazliak, P. (1968) in *Progress in Phytochemistry* (Reinhold, L. and Liwschitz, Y., eds.) Vol. 1. Interscience, London.
4. Kolatukuddy, P. E. (1966) *Biochemistry* **5**, 2265.
5. Kariyone, T. and Ageta, H. (1959) *Yakugaku Zasshi* **79**, 47.
6. Stoianova-Ivanova, B., Mladenova, K. and Popov, S. (1971) *Phytochemistry* **10**, 1291.

7. Budzikiewicz, H., Djerassi, C. and Williams, D. H. (1964) in *Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds* (Budzikiewicz, H., Djerassi, C. and Williams, D. H., eds.), Holden-Day, San Francisco.
8. Broadhurst, M. G. (1962) *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A* **66**, 241.

Phytochemistry, 1979, Vol. 18, pp. 1396-1397. © Pergamon Press Ltd. Printed in England.

0031-9422/79/0801-1396\$02.00/0

L'ACIDE DIMÉTHYLSULFONIUM-5 PENTANOÏQUE DE *DIPLLOTAXIS TENUIFOLIA*

F. LARHER et J. HAMELIN

Laboratoire de Biologie végétale, U.E.R. Sciences Biologiques, Groupe de Recherche de Physicochimie structurale, U.E.R. Structure et Propriétés de la Matière, Université de Rennes, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cédex, France

(Reçu le 23 juin 1978)

Key Word Index—*Diplotaxis tenuifolia*; Cruciferae; coastal dune plant; dimethylated sulfonium compounds; thétin; 5-diméthylsulphonium pentanoïque acid; water stress resistance.

INTRODUCTION

Récemment, l'un de nous a mis en évidence, pour de nombreuses plantes des dunes, des falaises et des grèves littorales, une accumulation de composés à groupement onium méthylé et en particulier de glycine bêtaïne [1]. Parmi ces plantes, *Diplotaxis tenuifolia* (L.) DC. a retenu notre attention; en effet, ses fleurs présentent une teneur relative, en composés oniums méthylés, de 280 μmol par g de matière sèche. Parmi ces composés seules la glycine-bêtaïne et la choline sont facilement caractérisées. Plusieurs autres substances, révélables au réactif de Dragendorff, sont séparées par électrophorèse en haute tension mais ne peuvent être identifiées par les méthodes habituelles de coélectrophorèse. L'une d'elles a été isolée et purifiée, sa structure a été déterminée par spectroscopie et confirmée par synthèse univoque; il s'agit d'une thétine, l'acide diméthylsulfonium-5 pentanoïque.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Le composé extrait des fleurs de *D. tenuifolia*, sous forme de chlorhydrate, est lyophilisé. Dans ces conditions, il est stable à la température du laboratoire. Comme de nombreux composés oniums extraits des végétaux, il est très soluble dans l'eau, l'alcool et les acides dilués, et insoluble dans les solvants non polaires comme le chloroforme ou l'éther de pétrole. Il est stable, aussi bien en milieu chlorhydrique concentré (HCl 6 N, 105°, 16 hr) qu'en milieu alcalin (NaOH 6 N, 40°, 1 hr). Il donne, avec le réactif de Dragendorff, une coloration orange caractéristique. Il forme, en milieu acide, en présence du sel de Reinecke, un reineckate insoluble dans l'eau à 4° et soluble dans l'acétone à 70%.

Le spectre IR du produit lyophilisé, mis en suspension dans le nujol, présente vers 3400 cm^{-1} la bande large caractéristique du groupement-OH d'acide carboxylique et vers 1705 cm^{-1} une vibration de valence $\text{C}=\text{O}$ d'acide. Le spectre de RMN du composé solubilisé dans l'eau lourde, effectué à 100 MHz, révèle les signaux suivants (δ par rapport au TMPS): δ 3.23 ppm (s, 6H); 3.66 (m, 2H); 2.78 (m, 2H); 2.15 (m, 4H). Le SM permet d'établir la formule brute des ions fragments les plus abondants:

$\text{Me}_2\text{S}^+(\text{CH}_2)_4\text{-CO}_2\text{H}$ $m/e = 163$; $\text{MeS}^+(\text{CH}_2)_4\text{-CO}_2\text{H}^{++}$ $m/e = 148$; $^+\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_3\text{-CO}_2\text{H}$ $m/e = 101$; $\text{CH}_2=\text{CH-(CH}_2)_2\text{-CO}_2\text{H}^{++}$ $m/e = 100$; Me_2S^{++} $m/e = 62$; MeCl $m/e = 52$ et 50. Tous ces résultats suggèrent la structure du chlorhydrate de l'acide diméthylsulfonium-5 pentanoïque:



Cette thétine a été synthétisée sous forme de bromure, à partir de l'acide δ -bromovalérique et de diméthyle sulfure selon la méthode décrite par Challenger et Simpson [2]. Ses propriétés spectroscopiques, chromatographiques et électrophorétiques, superposables à celles du produit isolé de *D. tenuifolia*, confirment l'identification proposée.

Cet acide diméthylsulfonium-5 pentanoïque est identifié pour la première fois chez les végétaux. Il s'agit d'une thétine, rappelant par sa structure l'acide diméthylsulfonium-3 propanoïque, connu chez les algues marines [2] et retrouvé chez *Spartina anglica* [3], *Sp. maritima*, *Sp. gracilis* et *Sp. alterniflora*. Il pourrait provenir, par désamination et S-méthylation, de l'analogue supérieur de la méthionine, acide aminé qu'il reste à mettre en évidence chez *D. tenuifolia*.

Comme les bêtaïnes des Plombaginaceae halophytes [4], l'acide diméthylsulfonium-5 pentanoïque ne se trouve qu'à l'état conjugué. Sa fonction acide est, selon toute vraisemblance, engagée dans une liaison ester dont nous ne connaissons pas, pour le moment, la composante alcoolique. Toutefois, le comportement électrophorétique de l'ester fait déjà apparaître un caractère acide nettement marqué.

L'acide diméthylsulfonium-5 pentanoïque prend, chez *D. tenuifolia* une telle importance quantitative qu'il doit participer, sous forme combinée, à l'adaptation biochimique de la plante à son milieu. Il pourrait apporter une contribution à l'ajustement osmotique de la plante se développant dans les sables littoraux pauvres en eau. L'étude de l'évolution de sa teneur relative parallèlement aux variations du potentiel hydrique du milieu et la mise en évidence de son action éventuelle sur la modulation