

BYSSOMÉRULIOL I, NOUVEAU COMPOSÉ ISOLÉ DE *BYSSOMERULIUS CORIUM* (BASIDIOMYCÈTE)

M. C. LUNEL, J. FAVRE-BONVIN et N. ARPIN

Département de Biologie Végétale, Service de Phytochimie (Laboratoire associé au CNRS No. 44), Université Claude Bernard, 43 Bd du 11 novembre 1918, 69622, Villeurbanne, France

(Revisé reçu 24 septembre 1979)

Key Word Index—*Byssomerulius corium*; Basidiomycete; Aphyllophorales; phloracetophenone derivative; byssomeruliol

Abstract—Fruit bodies of *Byssomerulius corium* contain a great amount, ca 10% of dry wt, of new compounds, byssomeruliols, derivatives of phloracetophenone with a hydroxylated long hydrocarbon chain. The structure of the major compound, byssomeruliol I has been established by a study of the spectral properties of the natural product and its derivatives.

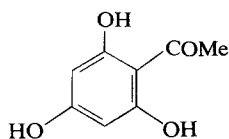
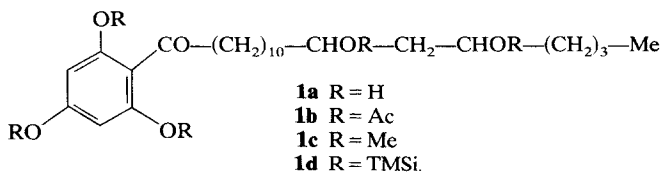
INTRODUCTION

Byssomerulius corium (Fr.) Parm. est une Aphyllophorale lignicole dont l'hyménium blanc, à aspect velouté et à larges bords enroulés par dessiccation, se teinte progressivement de taches rouges sur fond jaune-crème. Au cours de nos recherches sur la répartition des mycosporines chez les champignons supérieurs [1], nous avons remarqué l'intense absorption en UV, plus précisément à 286 nm, suivie d'un épaulement vers 310–320 nm, que présentaient les extraits méthanoliques de *B. corium*. Le profil ainsi obtenu suggérerait la présence simultanée de mycosporine et d'autres substances désignées de ce fait comme P286; il s'agit de dérivés à longue chaîne hydrocarbonée mono- et dihydroxylée de la phloracétophénone. Nous rapportons ici la structure du composé P286 majeur, **1a**, ou byssoméruliol I.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les composés P286 extraits par le MeOH se solubilisent en phase étherée après acidification. Alors que la chromatographie sur polyamide acétylé ne donne que deux composants, la CLHP permet d'isoler quatre autres P286 mineurs. L'ensemble de ces P286 constitue ca 10% du poids sec de la fructification et le composé majeur, **1a**, 35% du total des P286.

1a cristallise sous forme d'aiguilles groupées en amas; les spectres UV présentent des maximums à 227, 286 et 330 (ép.) nm. Par alcalinisation on observe un effacement quasi total de l'absorption à 227 nm, des effets bathochrome et hypochrome de l'absorption à 286 nm (λ_{\max} 320 nm, 75%). L'addition d' AlCl_3 provoque également un effet bathochrome: λ_{\max} 312 nm. Ces données, ajoutées à celles de l'IR (CO conjugué et chélaté à 1625 cm^{-1} et phényl substitué à 825, 785



2 Phloracétophénohe

Fig. 1.

Tableau 1. ^1H RMN, 250 MHz. Valeurs des déplacements chimiques (ppm/TMS) de **1a** et des dérivés **1b** et **1c**

H arom.	—CHOH—CH ₂ — CHOH—	—CO—CH ₂ —	—CO—CH ₂ —CH ₂ —	—CHOH—CH ₂ — CHOH	CH ₂ aliph.	Me	—OAc ou —OMe
1a (C ₅ D ₅ N) 6,54 (2H, s)	4,18 (2H, m)	3,42 (2H, t, <i>J</i> = 7,5 Hz)	1,90 m	1H à 1,90 1H à 1,68	1,68 m 1,26 m	0,89 (3H, t)	
1b (CDCl ₃) 6,92 (2H, s)	4,91 (2H, <i>quint</i> , <i>J</i> = 6, 5 Hz)	2,70 (2H, t, <i>J</i> = 7,5 Hz)	1,65 m	1H à 1,85	1,27 m 1,45–1,76 m	0,88 (3H, t)	2,29 (3H) 2,26 (6H) 2,04 (6H)
1c (CDCl ₃) 6,08 (2H, s)	3,24 (2H, <i>quint</i> , <i>J</i> = 6 Hz)	2,70 (2H, t, <i>J</i> = 7,5 Hz)		1H à 1,77	1,47 1,56 m 1,25	0,90 (3H, t)	3,80 (3H) 3,75 (6H) 3,30 (6H)

et 725 cm^{-1}) sont compatibles avec une structure $\text{Ar}(\text{OH})_n\text{—CO—}$.

En fait la structure partielle 'phloracétophénone' pour **1a** est très fortement suggérée par les spectres UV, entièrement superposables, des produits purs **1a** et **2** avant et après addition de réactifs [2]. D'ailleurs les ions à m/e 153 (C₇H₅O₄) et 168 (C₈H₈O₄) observés pour **1a**, ceux à m/e 369 et 384 pour **1d** correspondent à un squelette $\text{Ar—}(\text{OH})_3\text{—CO—CH}_2\text{—}$. De plus, les déplacements chimiques des ^1H et ^{13}C en RMN du chromophore de **1a** sont identiques à ceux observés pour la phloracétophénone (**2**), comme indiqué dans les Tableaux 1 et 2. Le pic moléculaire à m/e 424 (C₂₄H₄₆O₆) permet de déduire que $R(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}_2)$ est une chaîne saturée. (Si dans les conditions standard, l'intensité de l'ion à m/e 424 ne représente que 1% du pic de base, la présence d'un pic unique à m/e 425 (MH) en FD et CI/D ne laisse aucun doute sur le fait que m/e 424 est l'ion moléculaire.)

Les ions moléculaires à m/e 784 et 494 pour **1d** et **1c**, respectivement, indiquent la présence de 5 OH dans la molécule, dont 2 OH alcooliques sur la chaîne aliphatique. Ce résultat est confirmé par l'étude des spectres ^1H RMN des dérivés acétylés et perméthylés (**1b** et **1c**): on observe, en effet, les signaux des acétates alcooliques à 2,04 (6-H), aromatiques à 2,25 (6-H) et 2,29 (3-H) pour **1b**, les signaux méthyles à 3,30 (6-H); 3,75 (6-H) et 3,80 (3-H) ppm pour **1c**. Il reste donc à situer ces deux OH sur la chaîne et à préciser la nature de cette dernière; la présence d'un

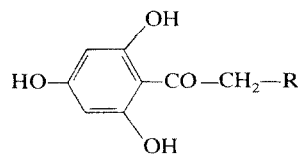


Fig. 2.

Me résonnant à 0,94 ppm sous forme d'un triplet, indiquant un reste Et terminal, et l'absence de CH₂OH dans le spectre de ^{13}C RMN excluent la possibilité de toute ramification: ces deux OH secondaires substituent donc 2 CH isochrones ($\delta = 71,7$ en ^{13}C).

Dans **1c**, les CHOH résonnent sous forme d'un quintuplet révélant ainsi l'existence de 2 CH₂ en α de chacun d'eux; par irradiation de ces CHOH, le double doublet (1 H, *J* = 15 et 10 Hz) centré à 1,75 ppm donne un doublet (*J* = 15 Hz). Compte-tenu de l'isochronicité, en ^{13}C et ^1H , des CHOH, ce résultat ne peut s'expliquer que par la présence d'un CH₂ intercalaire, CH₂ dont chaque H résonne sous forme d'un double doublet (*J*_{gem} = 15 Hz).

On se trouve donc en présence d'un glycol 1-3 ce qui explique la formation d'acide malonique lors de l'oxydation de **1a** par Cr₂O₃ puis par NaOH à 1%.

Ces résultats se trouvent entièrement corroborés par la SM; en outre, les fragmentations obtenues et récapitulées dans la Fig. 3 permettent de situer précisément cet enchaînement glycol 1-3 comme

Tableau 2. ^{13}C RMN; 25,2 MHz de **1a** et **2**

	δ	γ	β	α	C-1	C-12-14	C-18	CH ₂
Phloracétophénone (2) (C ₅ H ₅ D)	166 (s)	95 (d)	165 (s)	105 (s)	203 (s)			23,1; 25,3; 26; 28,1; 29,9(6); 38,5; 38,8;
1a (C ₅ H ₅ D)	166 (s)	95,7 (d)	165,8 (s)	105,2 (s)	205,9 (s)	71,7 (d)	14,3 (q)	44,1; 44,5.

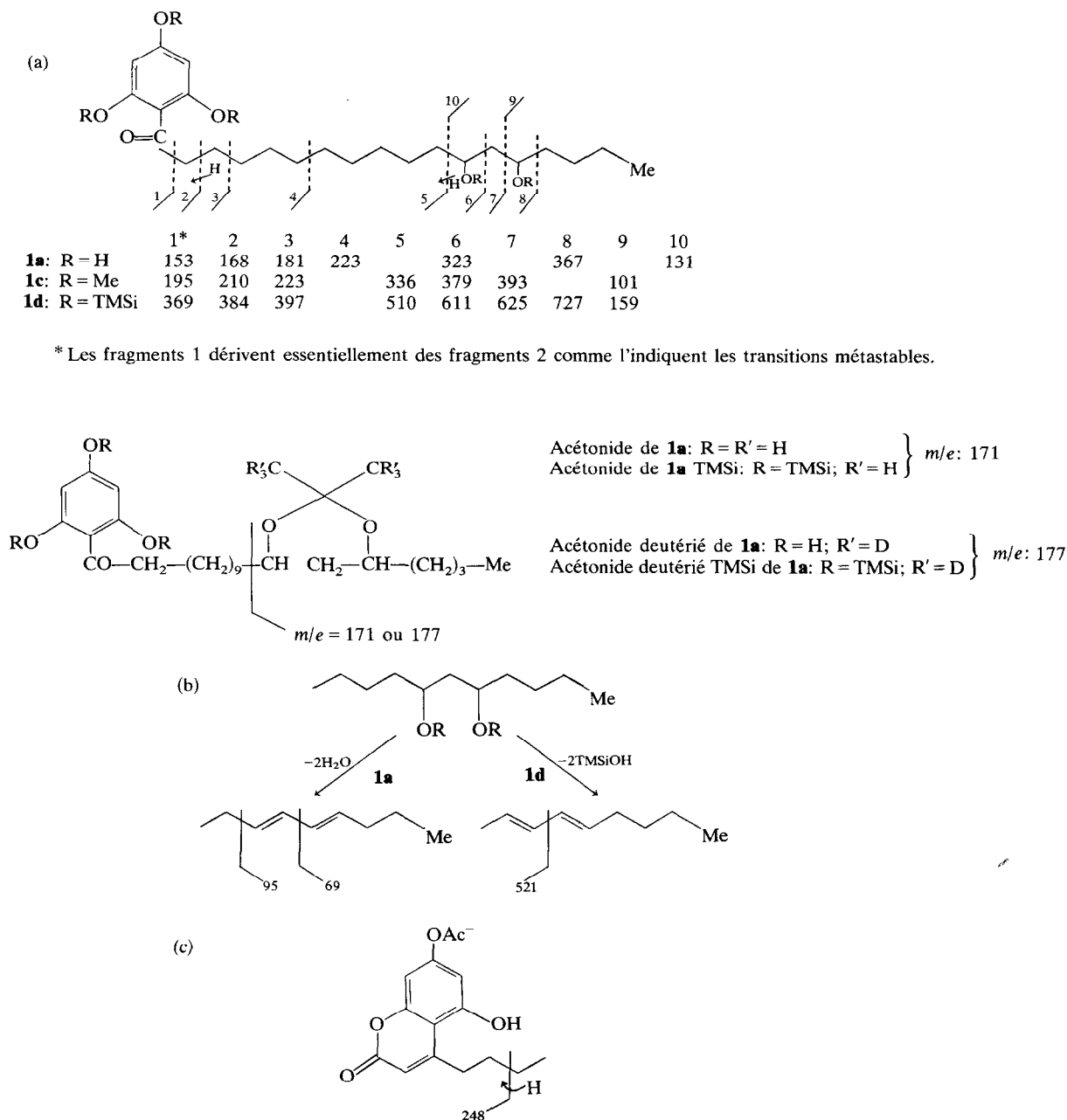


Fig. 3.

indiqué dans la formule **1a**; un tel schéma de fragmentation est bien connu par ailleurs [3].

La présence exclusive d'ions à m/e 171 dans les acétonides de **1a** et d'ions à m/e 177 dans les acétonides deutériés de **1a** assurent d'une façon non équivoque la structure proposée. Ce type structural ne dérive pas d'une biogenèse communément attendue: on doit admettre que la chaîne aliphatique entièrement réduite dans un premier temps a subi une oxydation secondaire comme cela se produit par ailleurs [4].

Les ions à m/e 69 et 95 dans **1a**, à 521 dans **1d** peuvent être expliqués par une double déshydratation et ceux à m/e 248 et 206 dans l'acétate **1b** correspondant à une cyclisation après déshydratation, ce qui

justifie le M^+ obtenu à m/e 616 contre 634 attendu. Si des chaînes aliphatiques hydroxylées d'une part et des composés aromatiques de type phloroglucine d'autre part sont des produits très communs, les byssoméruliols représentent, à notre connaissance, les premières combinaisons trouvées *in natura* entre ces deux sortes de métabolites.

Nous avons repéré de tels composés dans une autre espèce, également lignicole, la pézize *Plectania coccinea*, mais ce qui est remarquable chez *B. corium*, c'est leur extrême concentration, qui explique la texture particulière de ce champignon, et très vraisemblablement l'ancienne dénomination spécifique de 'papyrinus'.

Mentionnons enfin que ces composés rougissent très

facilement, lentement sans addition de réactifs, instantanément en présence de FeCl_3 et, enfin, après chauffage dans le spectromètre de masse. Ces observations doivent être rapprochées de celles très fréquentes effectuées par les mycologues *in natura* relatives à l'apparition de points et de taches rouges sur les fructifications vieillissantes.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les fructifications de *B. corium* ont été récoltées dans la région lyonnaise sur branches pourrissantes de feuillus. Après macération dans MeOH pendant 48 hr, l'extrait filtré est soumis à purification. Tout d'abord les P 286 sont transférés dans l' Et_2O après acidification ($\text{pH}=1$) de l'hypophase hydrométhanolique; les extraits éthers sont purifiés sur polyamide acétylé MN SC 6Ac, où l'addition d'un mélange contenant 3% de MeOH dans l'acétate d'éthyle permet l'élution, successivement de 2 composés majeurs dont P 286 **1a**. Après évaporation et reprise par MeOH, cette dernière fraction est chromatographiée en HPLC sur miniprep Jobin-Yvon avec une phase RP8 Lichroprep 25-40 μm Merck; solvant utilisé: 78% MeOH dans H_2O . Avec un débit de 9 ml/min et sous une pression de 5 bars, le composé pur est élué au bout de 5 min.

P 286 **1** (**1a**): UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm ($\log \epsilon$): 227 (4,15), 286 (4,23), 330 (ép., 3,43). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3350, 2850, 1625, 1530, 1470, 1375, 1340, 1290, 1200, 1180, 1160, 1110, 1075, 1020, 990, 965, 915, 825, 785, 725. RMN de ^1H et ^{13}C : Cf. Tableaux 1 et 2. SM (70 eV), m/e 424 (M^+ , 1%; 424,283; $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_6 = 424,2825$), 406 ($\text{M}-\text{H}_2\text{O}$, 1%; 406,271; $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_5 = 406,2719$); 388 ($\text{M}-2 \text{H}_2\text{O}$, 3%); 367 ($\text{M}-[\text{Me}-(\text{CH}_2)_3]$, 2%); 323 ($\text{M}-101$; 101 = $\text{Me}-(\text{CH}_2)_4-\text{CHOH}$; 5%); 305 (406-101; 2%); 181 (2%; 181,050; $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4 = 181,0493$); 168 (34%; 168,0423; $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4 = 168,0420$); 153 (100%; 153,0188; $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4 = 153,0186$); 124 (21%); 95 (14%); 69 (22%).

1b. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 244 et 275. ^1H RMN et ^{13}C RMN: Tableaux 1 et 2. SM: m/e 616 (M^+ ; 5%); 574 ($\text{M}-42$; 57%); 532 ($\text{M}-2x$ 42; 20%); 514 (532-18; 7%); 472 (514-42; 17%); 454 (472-18; 85%); 412 (454-42; 15%); 429 (472-43; 22%); 387 (429-42; 17%); 248 (82%); 206 (248-42; 100%).

1c. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 272. ^1H RMN et ^{13}C RMN: Tableaux

1 et 2. SM: m/e 494 (M^+ ; 1%; 494,360; $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}_6 = 494,3607$); 462 ($\text{M}-\text{MeOH}$; 1%); 393 ($\text{M}-101$; 101 = $\text{Me}-(\text{CH}_2)_3-\text{CHOMe}$); 379 ($\text{M}-101-15$; 6%); 379,248; $\text{C}_{22}\text{H}_{35}\text{O}_5 = 379,2484$); 210 (5%); 195 (100%; 195,0658; $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4 = 195,0657$); 101 ($\text{Me}-(\text{CH}_2)_3-\text{CHOMe}$; 30%; 101,0966; $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O} = 101,0966$).

1d. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 286. SM: m/e 784 (M^+ ; 424+5 TMSi; 8%); 769 (784-15; 42%); 694 ($\text{M}-90$; 12%); 625 (5%); 611 (8%); 384 (8%); 369 (100%).

Acétone de **1a**. SM: m/e 464 (M^+ ; 0,2%; 424+40); 449 (1%); 423 (5%); 381 (100%); 339 (10%); 321 (30%); 281 (10%); 263 (25%); 256 (15%); 171 (7%); 126 (45%).

Acétone- d_6 de **1a**. SM: m/e 470 (M^+ ; 0,3%; 424+46); 452 (10%); 384 (100%); 342 (20%); 321 (30%); 281 (10%); 263 (35%); 177 (10%).

Acétone TMSi de **1a**. SM: m/e 680 (M^+ ; 4%; 464+3 TMSi); 665 (50%); 533 (15%); 369 (100%); 171 (2%).

Acétone- d_6 TMSi de **1a**. SM: 686 (M^+ ; 5%; 470+3 TMSi); 671 (40%); 668 (10%); 533 (10%); 369 (100%); 177 (2%).

Les SM ont été enregistrés au centre de SM de Lyon et les spectres en CI/D sur un appareil R 10-10 B (Ribermag) en utilisant NH_3 comme gaz réactant. CPG: sur colonne pyrex (long. 1 m, ϕ int. 3 mm, remplie de chromosorb W-HP (100-120 mesh), imprégné d'OV 17 à 0,5%. **1c** (T° : 260°, débit 24 cm^3/min , temps de rétention: 13 min) **1d** (T° : 240°, débit 24 cm^3/min , temps de rétention: 15 min).

Remerciements—Nous remercions Mlle Noailly du C.I.L.A.M.P.A.C. de Marseille pour l'enregistrement des spectres de RMN- ^1H à 250 MHz, la société Ribermag, Rueil-Malmaison pour l'enregistrement des spectres de masse (CI/D) et enfin les Professeurs Boidin et Lebreton pour la lecture critique du manuscrit.

BIBLIOGRAPHIE

1. Arpin, N., Curt, R. et Favre-Bonvin, J. (1979) *Rev. Mycol.* **43**, 247.
2. Lebreton, Ph. (1960) Thèse ing. doct., Lyon.
3. Djerassi, C. et Williams, D. H. (1967) *Mass Spectrometry of Organic Compounds*. Holden-Day, New York.
4. Ahmad, I., Ahmad, F. et Osman, S. M. (1977) *Phytochemistry* **16**, 1761.