

SHORT COMMUNICATION

REMARQUES SUR LES STEROLS DES ALGUES ROUGES

A. ALCAIDE, M. DEVYS et M. BARBIER

Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S.
91-Gif-sur-Yvette

(Received 12 July 1967)

INTRODUCTION

IL EST connu depuis les travaux de Tsuda *et al.*¹ que le stérol principal des algues rouges (Rhodophytes) est le cholestérol. Récemment, Saito et Idler² ont montré la présence du cholestérol, du $\Delta 5,7$ -cholestadiénol et l'absence de stérols en C_{28} et C_{29} chez *Chondrus crispus*. Gibbons, Goad et Goodwin³ ont effectué l'analyse par chromatographie gaz-liquide, des stérols de treize espèces d'algues rouges appartenant à cinq familles différentes. Ces auteurs confirment la généralité de la présence du cholestérol dans ces végétaux; dans certains cas, le desmostérol et le 22-déhydrocholestérol ont été identifiés.

Rhodomenia palmata contiendrait 99 pour cent de desmostérol et 1 pour cent de cholestérol. En aucun cas des stérols en C_{28} et C_{29} n'ont été observés par Goodwin *et al.*,³ ces résultats pourraient selon ces auteurs présenter un intérêt biogénétique; ils avancent l'hypothèse selon laquelle les algues rouges ne possèderaient pas l'enzyme nécessaire à la transméthylation par la S-adénosyl-méthionine. (On sait que les atomes de carbone 28 et 29 des phyto-sterolis proviennent du méthyle de la méthionine;⁴⁻⁶ il en est de même pour le fucostérol produit par l'algue brune *Laminaria saccharina*.^{5, 6})

Nous montrons ici, qu'en accord avec les résultats précédents de Tsuda *et al.*,¹ de Saito et Idler,² et de Goodwin *et al.*,³ les stérols en C_{27} prédominent dans les trois algues rouges étudiées; nous avons cependant observé la présence de stérols en C_{28} et C_{29} .

DESCRIPTION DES EXPERIENCES

Les fractions stéroliques ont été isolées par chromatographie sur colonne et leurs acétates préparés selon des techniques déjà décrites.⁷ On a cristallisé une seule fois dans le méthanol

¹ K. TSUDA, S. AKAGI et Y. KISHIDA, *Science* **126**, 927 (1957); *Chem. Pharm. Bull. Tokyo* **6**, 101 (1958).
K. TSUDA, S. AKAGI, Y. KISHIDA, R. HAYATSU et K. SAKAI, *Chem. Pharm. Bull. Tokyo* **6**, 724 (1958).
K. TSUDA, K. SAKAI, K. TANABE et Y. KISHIDA, *Chem. Pharm. Bull. Tokyo* **7**, 747 (1959); *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 1442 (1960).

² A. SAITO et D. R. IDLER, *Can. J. Biochem.* **44**, 1195 (1966).

³ G. F. GIBBONS, L. J. GOAD et T. W. GOODWIN, *Phytochem.* **6**, 677 (1967).

⁴ M. CASTLE, G. BLONDIN et W. R. NES, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3306 (1963); S. BADER, L. GUGLIEMMETTI et D. ARIGONI, *Proc. Chem. Soc.* **16** (1964).

⁵ V. R. VILLANUEVA, M. BARBIER et E. LEDERER, *Bull. Soc. Chim. France* 1423 (1964); *Beiträge zur Biochemie und Physiologie von Naturstoffen* 509 (1965); V. R. VILLANUEVA, Thèse de Doctorat en Pharmacie, Paris (1964).

⁶ E. LEDERER, *Biochem. J.* **93**, 449 (1964); *Israel J. Med. Sci.* **1**, 1129 (1965).

⁷ M. BARBIER et O. SCHINDLER, *Helv. Chim. Acta* **42**, 1998 (1959).

et contrôlé l'homogénéité sur couche mince.⁸ Les analyses de ces acétates ont été effectuées par la spectrométrie de masse. Ces spectres ont été mesurés sur un appareil Atlas CH₄. Température d'introduction: 150°.

La recherche du cycloarténol et celle du lanostérol ont été effectuées par des chromatographies répétées, suivies de chromatographie sur couche mince des époxyacétates, suivant des procédés décrits.⁹⁻¹¹

RESULTATS ET DISCUSSION

Dans le cadre des études de biosynthèse des phytostérols entreprises dans notre laboratoire, nous avons effectué l'analyse des stérols de trois algues rouges, par la spectrométrie de masse de leurs acétates. Les résultats que nous avons obtenus ne sont pas entièrement en accord avec ceux de Saito et Idler² et de Gibbons, Goad et Goodwin.³ En particulier, nous observons des quantités non négligeables de stérols en C₂₈ et C₂₉. Nous reportons dans le Tableau 1 ci-dessous les valeurs approximatives, évaluées d'après les intensités des pics à M-60 dans les spectres de masse des acétates.⁸ On constate la présence dans les trois espèces étudiées de 6,4, 7,4 et 11,4 pour cent de stérols en C₂₈ et C₂₉. Les pics observés correspondent par leur masse et leurs fragmentations, à des stérols mono-insaturés en C₂₇ (m/e 368), C₂₈ (m/e 382), C₂₉ (m/e 396), et di-insaturés en C₂₇ (m/e 366), C₂₈ (m/e 380) et C₂₉ (m/e 394). Les fragmentations sont correctes pour des acétates de stérols ne différant entre eux que par les substitutions de leurs chaînes latérales. Les trois spectres possèdent un pic à m/e 296 correspondant à la fragmentation typique des chaînes latérales possédant une insaturation en 24-28.¹²

TABLEAU 1. ANALYSE DES ACÉTATES DES STÉROLS DE TROIS ALGUES ROUGES PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE*

Algues rouges*† m/e:	C ₂₇			C ₂₈			C ₂₉		
	366	%	368	380	%	382	394	%	396
<i>Rhodomela conferoides</i>	3,6		90	3		traces	2,2		1,2
<i>Chondrus crispus</i>	5,6		87	3,6		1,8	1,2		0,8
<i>Rhodymenia palmata</i>	61,8		26,8	6		1,8	3,6		traces

* Ces algues ont été triées manuellement et lavées; nous ne pensons pas d'autre part que ces pourcentages puissent être attribués à la présence de symbiontes. Les évaluations sont valables à ± 10 pour cent des valeurs indiquées.

† Nous remercions M. le Professeur Bocquet, sous-Directeur de la Station Biologique de Roscoff qui nous a envoyé ces algues.

Le désaccord avec les résultats d'auteurs précédents,^{2,3} peut provenir du fait que nos analyses ont été effectuées par la spectrométrie de masse de fractions stéroliques brutes.

Nous avons recherché dans ces trois algues rouges, le lanostérol et le cycloarténol par la chromatographie sur couche mince de leurs époxyacétates. Le cycloarténol est présent; le lanostérol n'existe pas en quantité décelable.

Remerciements—Nous remercions M. le Professeur E. LEDERER pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

⁸ M. F. HUGEL, Thèse de Docteur-Ingénieur, Paris (1964).

⁹ G. PONSINET et G. OURISSON, *Phytochem.* **4**, 799 (1965).

¹⁰ P. BENVENISTE, L. HIRTH et G. OURISSON, *Compt. Rend.* **259**, 2284 (1964); *Phytochem.* **5**, 31 (1966).

¹¹ M. DEVYS et M. BARBIER, *Compt. Rend.* **264**, 504 (1967).

¹² H. E. AUDIER, R. BEUGELMANS et B. C. DAS, *Tetrahedron Letters* 4341 (1966).