

TRANSFORMATION DU STIGMASTANOL EN STIGMASTEN-22 OL-3 β
PAR DICTYOSTELIUM DISCOIDEUM.

R. Ellouz et M. Lenfant

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

(Received in France 27 May 1969; received in UK for publication 2 June 1969)

Dans un précédent mémoire (1), nous avons montré que le stigmasten-22, ol-3 β 1a n'est pas le précurseur du stigmastanol 2a, stérol biosynthétisé par le myxomycète Dictyostelium discoideum. Nous apportons maintenant la preuve que dans cet organisme le stigmastanol 2a peut être converti en stigmasten-22 ol-3 β 1a.

Nous avons préparé le stigmastanol-3 β ³H-3 α 2b par réduction de la stigmastanone 3 par le borohydrure de sodium tritié.

Des cellules de Dictyostelium discoideum en croissance ont été incubées pendant 21 heures sous atmosphère d'azote, puis 72 heures sous air en présence de 5 mg de stigmastanol ³H-3 α 2b (radioactivité introduite 5×10^7 dpm).

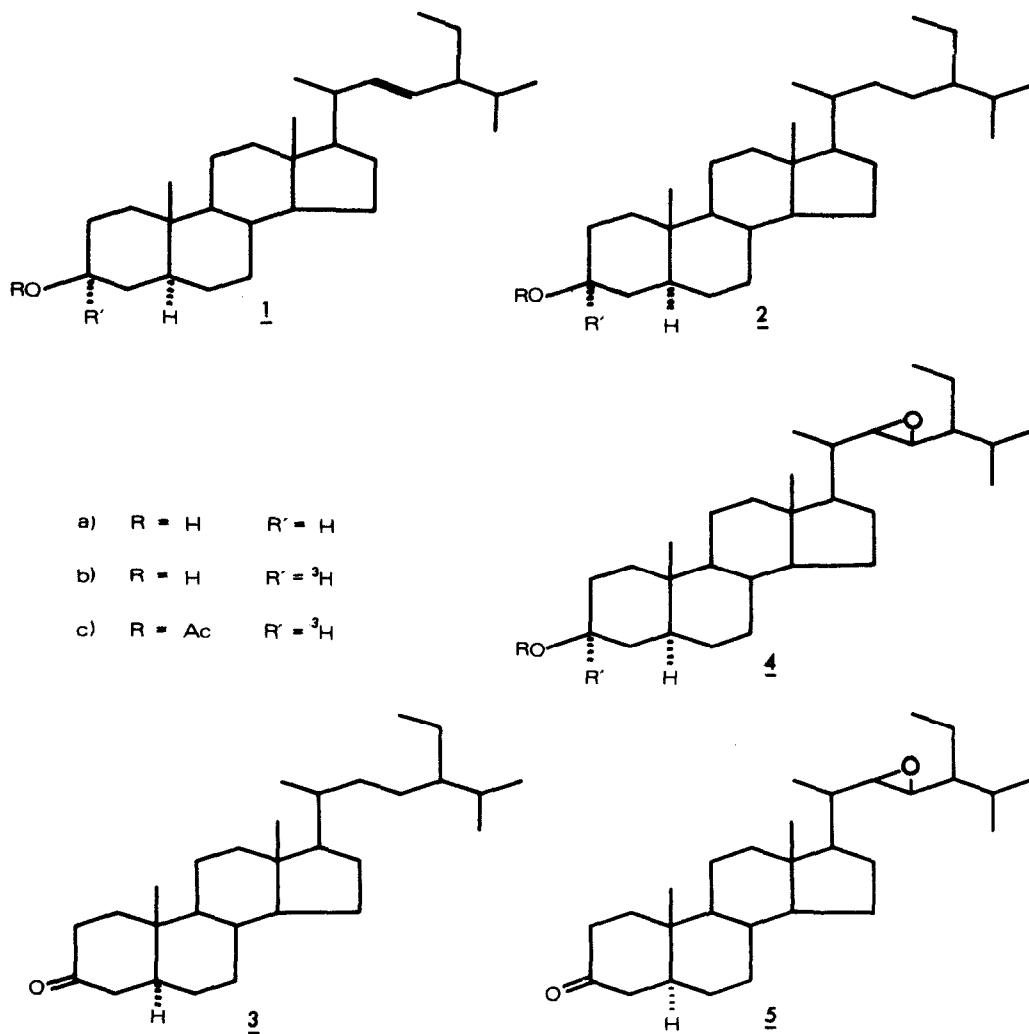
Les cellules récoltées ont été saponifiées, la fraction neutre isolée ($9,2 \times 10^6$ dpm*, taux d'incorporation calculé par rapport à la radioactivité introduite 18,5%) a été chromatographiée sur colonne (2). La fraction correspondant aux phytostérols (80 mg, $4,18 \times 10^6$ dpm*) a été acétylée et époxydée. L'acétate de stigmastanol 2c (20,8 mg, $3,57 \times 10^6$ dpm*) a été séparé par chromatographie sur couche mince de l'acétate d'époxy-22, 23 stigmastanol 4c (55,6 mg, $4,23 \times 10^5$ dpm*, taux d'incorporation calculé par rapport à la radioactivité introduite dans les cellules : 4,7%). Ce dernier, après addition d'entraîneur, a été cristallisé jusqu'à obtention d'une radioactivité spécifique constante (voir Tableau). Par saponification de 4c, nous avons obtenu l'époxy-22, 23 stigmastanol 4b dont l'activité spécifique est identique à celle de l'acétate 4c. L'oxydation de cet alcool par le réactif de Jones conduit à l'époxy-22, 23 stigmastanone 5 dépourvue de radioactivité, ce qui prouve que 2a a été converti en 1a sans randomisation.

La double liaison C-22, C-23 peut donc être introduite sur la chaîne latérale saturée des stérols après l'alkylation en C-24. Cette expérience est à rapprocher des travaux de Akhtar et coll.(3), qui ont montré que dans l'ergostérol de Saccharomyces cerevisiae la double liaison C-22, C-23 peut être introduite après la méthylation en C-24, notamment dans le méthyl-24 dihydro-25, 26 lanostérol. Ceci est en accord avec l'hypothèse de Heftmann

* Activité totale.

et coll.(4, 5), selon laquelle le β -sitostérol serait le précurseur du stigmastérol.

Le fait que la double liaison C-22, C-23 puisse être introduite sur la chaîne latérale saturée de 2a ne permet pas, cependant, d'affirmer que la biosynthèse du stérol 1a ait lieu uniquement par la transformation 2a \longrightarrow 1a.



Tableau

Composés	Radioactivité spécifique exprimée en dpm/mg/min.					
	Avant cristallisation	1 ^e cristallisation	6 ^e cristallisation	7 ^e cristallisation	8 ^e cristallisation	9 ^e cristallisation
Acétate d'époxy-22, 23 stigmastanol <u>4c</u>	1048 ± 46	952 ± 27	451 ± 16	436 ± 21	430 ± 16	435 ± 22
Epoxy-22, 23 stigmastanol <u>4b</u>	425 ± 20	430 ± 19				
Epoxy-22, 23 stigmastanone <u>5</u>	13	< 3				

Les mesures des radioactivités ont été effectuées sur un Compteur à Scintillation liquide Nuclear Chicago Mark I avec un rendement de 46% pour le tritium.

Nous remercions très vivement M. le Professeur E. Lederer pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, le Dr. P. Hunt pour des discussions fructueuses, Mlle E. Zissmann pour la préparation des cultures de Dictyostelium discoideum et le Commissariat à l'Energie Atomique, Saclay, pour une subvention ayant facilité l'achat des produits marqués.

Références

1. R. Ellouz, et M. Lenfant, Tetrahedron Letters, 609 (1969).
2. M. Lenfant, R. Ellouz, B. C. Das, E. Zissmann et E. Lederer, Europ. J. Biochem., 7, 159 (1969).
3. M. Akhtar, M. A. Parvez et P. F. Hunt, Biochem. J., 106, 623 (1968).
4. R. D. Bennet, E. Heftmann, W. H. Preston et D. R. Mann, Arch. Biochem. Biophys., 103, 74 (1963).
5. D. F. Johnson, E. Heftmann et G. V. C. Houghland, Arch. Biochem. Biophys., 104, 102 (1964)