

NOR-31 CYCLOARTENOL DANS LE POLLEN DE CACTUS

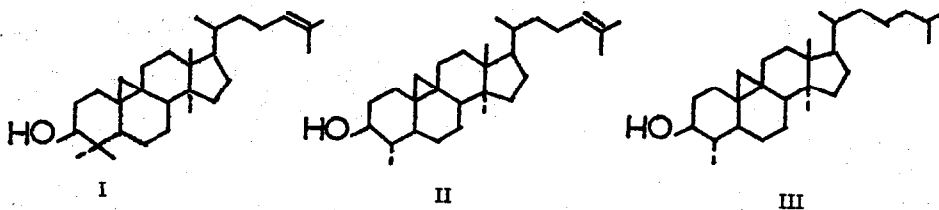
CARNEGIEA GIGANTEA (ENGELM.) BRITT. ET ROSE.

Michel DEVYS, Antonio ALCAIDE, Françoise PINTE et Michel BARBIER

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

(Received in France 13 October 1970; received in UK for publication 17 October 1970)

Le cycloarténol I, isolé de nombreux végétaux, est un intermédiaire dans la biosynthèse des phytostérols en C_{27} , C_{28} [voir par exemple (1)]. L'existence du nor-31 cycloarténol II a été pressentie (2) mais, à notre connaissance, cet alcool n'a jamais été isolé. Rappelons que le nor-31 cycloarténol III a été trouvé par divers auteurs (3), ainsi que le nor-31 lanostérol (4). Dans le cadre de l'analyse des constituants des pollens (5) l'examen de la fraction insaponifiable d'un pollen de Cactus saguaro Carnegiea gigantea (Engelm.) Britt. et Rose a été entrepris. Le méthylène-24 cholestérol en est le principal stérol (6). Les alcools triterpéniques ont été obtenus par la chromatographie de la fraction insaponifiable sur colonne d'alumine (élution par le benzène). On a ensuite précipité les digitonides puis acétylé les alcools récupérés (anhydride acétique/pyridine 72 h à 20°). La chromatographie sur couche mince (CCM) de ces acétates sur $Al_2O_3/AgNO_3$ 30/5 dans le système hexane-acétate d'éthyle 100/5 montre quatre taches. Ces substances ont été isolées en CCM préparatives. L'une correspond par son Rf, son point de fusion et son spectre de masse à l'acétate du cycloarténol I. Une seconde substance a été identifiée à l'acétate de méthylène-24 lophénol. La plus abondante est l'acétate du nor-31 cycloarténol II. Cet alcool triterpénique a précédemment été préparé à partir du cycloeucaalénol (7).



Après cristallisation dans le méthanol, l'acétate de nor-31 cycloarténol II, isolé du pollen de cactus, fond à 93-95° (aiguilles incolores); $[\alpha]_D^{20} = +63 \pm 2^\circ$ (HCCl₃); (mêmes constantes que celles publiées pour l'acétate de II de synthèse (7)). Le spectre de masse montre la masse moléculaire et les fragmentations attendues; le spectre de RMN indique le cyclopropane 9,19 ainsi que l'isopropylidène-24, 25. L'acétate de nor-31 cycloartanol III obtenu par H₂/Pt possède les mêmes constantes physiques, mêmes Rf, et même spectre de masse qu'un échantillon authentique. La présence d'un méthyle en 4 est confirmée par la deutériation (3) de la cétone-3 (8); la spectrométrie de masse donne en effet un pic à M+3. Le Rf de l'alcool obtenu par réduction de cette cétone par NaBH₄ (et purification par CCM) est identique à celui du nor-31 cycloarténol de départ; ceci est un argument supplémentaire en faveur de la structure 3β-OH méthyle-4α. L'ensemble des propriétés nous permet d'avancer pour le produit isolé, la structure du nor-31 cyclo-9,19 lanostène-24 ol-3β II.

Secondairement, au cours de ce travail, nous avons analysé les stérols de ce pollen de cactus; le méthylène-24 cholestérol est le stérol principal (6); les autres composants du mélange montrent en spectrométrie de masse des ions correspondant aux masses moléculaires et principales fragmentations des campestérol, β-sitostérol, fuco ou isofucostérol; l'analyse en CCM/AgNO₃ est en accord avec cette composition.

Nous remercions vivement le Dr. L.N. Standifer (Tucson) pour les échantillons de pollen et le Professeur E. Lederer pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Bibliographie

- 1) E. Lederer., Quart. Rev., **23**, 453 (1969)- L.J. Goad; Natural substances formed biologically from mevalonic acid, Academic Press, 45 (1970).
- 2) P. Benveniste, M.J.E. Hewlins et B. Fritig; Europ. J. Biochem., **9**, 526 (1969) - H. Singh, V.K. Kapoor et A. S. Chawla; J. Sc. Ind. Res., **28**, 339 (1969)
- 3) Pour une revue, voir: M. Devys, D. André et M. Barbier; C.R. Acad. Sc. Paris, **269**-Ser. D 798 (1969)
- 4) H.H. Rees, L.J. Goad et T.W. Goodwin; Phytochem., **7**, 1875 (1968); G. Charles, T. Njimi, G. Ourisson, J.D. Ehrhardt, C. Conreur, A. Cavé et R. Goutarel, C.R. Acad. Sc. Paris, **268**, Ser-C, 2105 (1969).
- 5) Pour une revue, voir: M. Barbier, Chemistry and Biochemistry of Pollens in Progress in Phytochemistry (1970) sous presse.
- 6) L.N. Standifer, M. Devys et M. Barbier; Phytochem., **7**, 1361 (1968)
- 7) U. Wrzeczono, C.F. Murphy, G. Ourisson, S. Corsano, J.D. Ehrhardt, M.F. Lhomme et G. Teller; Bull. Soc. Chim. France, 966 (1970)., J.S. Cox, F.E. King et T.J. King; J. Chem. Soc. 1384 (1956)
- 8) R.G. Curtis, I. Heilbron, E.R.H. Jones et G.F. Woods; J. Chem. Soc., 457 (1953)