

STRUCTURE CRISTALLINE ET MOLECULAIRE DE LA PHOMENONE,  
PHYTOTOXINE PRODUITE PAR LE CHAMPIGNON PHOMA  
EXIGUA VAR. NON OXYDABILIS.

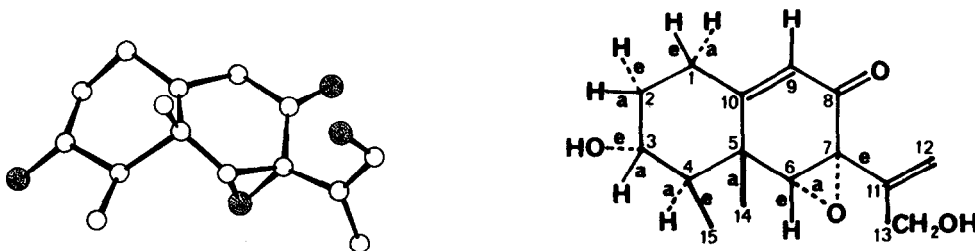
Claude RICHE, Claudine PASCARD-BILLY\*, Michel DEVYS  
Alain GAUDEMER, Michel BARBIER

Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, 91190-Gif-sur-Yvette, France  
et Jean-François BOUSQUET

Station Centrale de Pathologie Végétale, INRA, 78000-Versailles, France

(Received in France 12 June 1974; received in UK for publication 24 June 1974)

Une substance phytotoxique a récemment été isolée<sup>1,2</sup> des filtrats de culture de Phoma exigua var. non oxydabilis; nous proposons le nom de phoménone afin de la distinguer d'autres phytotoxines produites par les Phoma<sup>3-5</sup>. La phoménone cristallisée<sup>1</sup> (AcOEt, prismes incolores) fond à 148-149°C;  $[\alpha]_D^{20} = +225 \pm 2^\circ$ ;  $\Delta\epsilon_{332} = +4,06$ ;  $\Delta\epsilon_{248} = +6,5$ ;  $\Delta\epsilon_{220} = -15$  (méthanol); Rf 0,48 CCM SiO<sub>2</sub> Merck (AcOEt, coloration violette avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/100°C). La composition élémentaire et la masse moléculaire mesurée par spectrométrie de masse sont en accord avec la formule C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>. Les cristaux sont orthorhombiques, le groupe spatial est P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> et les dimensions de la maille sont a = 9,478 b = 10,130 c = 14,833 Å. La structure a été résolue par l'analyse aux rayons X en utilisant les méthodes directes et la fonction de phase mise au point dans cet Institut<sup>6</sup>; la valeur finale de R est de 8%. Cette méthode ne permet pas de préciser la configuration absolue; cependant le dichroïsme circulaire est en accord avec la stéréochimie représentée<sup>7,8</sup>.



La phoménone montre les caractéristiques suivantes:  $\lambda_{\max}$  240 nm  $\epsilon$  17.000 (méthanol). IR (KBr) 1675 cm<sup>-1</sup> (CO conjugué); 1110 cm<sup>-1</sup> (éther); 1640 et 880 cm<sup>-1</sup> (méthylène); 3300-3380 cm<sup>-1</sup> (OH). Spectre de masse: m/e 264 (M)<sup>+</sup> 50%, 249 (M-15)<sup>+</sup> 23%, 246 (M-18)<sup>+</sup> 17%, 235 (M-29)<sup>+</sup> 33%, 231 (M-18-15)<sup>+</sup> 40%, 123 100%, 91 90%. Le diacétate fond à 125-127°C, Rf 0,84 CCM SiO<sub>2</sub> (AcOEt); le spectre de masse ne montre pas d'ion moléculaire mais un ion intense à m/e 288 (M-60)<sup>+</sup>. Le produit de réduction par NaBH<sub>4</sub> (amorphe Rf 0,32) conduit à un triacétate amorphe Rf 0,72; spectre de masse = m/e 392 (M<sup>+</sup>), 332 (M-60)<sup>+</sup>,

272 (M-120)<sup>+</sup>, 212 (M-180)<sup>+</sup>. Les spectres de RMN<sup>9</sup> de la phoménone, de son diacétate et celui du triacétate du produit de réduction sont résumés au tableau ; la réduction du carbonyle s'est effectuée de façon stéréospécifique (OH en 8 β axial).

Nous remercions le Professeur E. Lederer pour son intérêt et les Professeurs G. Snatzke et K. Kuriyama pour des discussions du dichroïsme circulaire.

	Phoménone		Diacétate de Phoménone		Triacétate de dihydrophoménone
	CD <sub>3</sub> OD	CDCl <sub>3</sub>	CDCl <sub>3</sub>	CDCl <sub>3</sub> + C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	CDCl <sub>3</sub>
H 1a	2,67 (m)	2,60 (m)	2,43 (m)		
H 1e		2,05 (m)	2,06 (m)		
H 2a		1,3			
H 2e		1,3			
H 3	3,58 (dt)	4,88 (dt)	4,82 (dt)		
H 4		2,05			
H 6	3,40 (s)	3,31 (s)			3,03 (s)
H 9	5,70 (d)	5,77 (d)	5,70 (d)		5,13 (t)
-CH <sub>2</sub> (12)	5,25 (m)	5,37-5,41 (m)	5,33-5,39 (m)		5,28-5,38 (m)
-CH <sub>2</sub> OH (13)	4,20 (sl)	4,77 (m)	4,76 (q)		4,69 (m)
-CH <sub>3</sub> (14)	1,25 (s)	1,29 (s)	1,16 (s)		1,08 (sl)
-CH <sub>3</sub> (15)	1,20 (d)	1,13 (d)	1,05 (d)		1,02 (d)
OAc		2,01-2,08			2,03 (6H)
J 1a, 1e			14,5 Hz		2,07 (3H)
J 1a, 2a			14,5 Hz		H <sub>8</sub> : 5,86 (m)
J 1a, 2e			5 Hz		
J 1a, 9	1,8 Hz		2 Hz		
J 3, 2a	10,5 Hz		11,2 Hz		
J 3, 2e	4 Hz		4,5 Hz		
J 3, 4	10,5 Hz		11,2 Hz		

#### REFERENCES

- J.F. Bousquet, Ann. Phytopathol., 1973, n°4, sous presse.
- I. Vegh, M. Bourgeois, J.F. Bousquet et J. Velastegui, Bull. Soc. Mycol. Fr., 1974 sous presse.
- C. Takahashi, S. Sekita, K. Yoshihira, S. Natori, S. Udagawa, H. Kurata, M. Enomoto, K. Ohtsubo, M. Umeda et M. Saito, Chem. Pharm. Bull. Jap., 1973, 21, 2286.
- J.F. Bousquet et M. Barbier, Phytopathol. Z., 1972, 75, 365.
- W. Rothweiler et C. Tamm, Helv., 1970, 53, 696.
- C. Riche, Acta Cryst., 1973, A29, 133.
- G. Snatzke, Tetrahedron, 1965, 21, 421.
- P.R. Enslin, T.W. Naudé, D.J.J. Potgieter et A.J. Van Wyk, Tetrahedron, 1966, 22, 3213.
- <sup>9</sup> Les spectres de RMN ont été mesurés sur des appareils Varian A 60 et Bruker 90 Hz la raie du tétraméthylsilane est prise comme zéro de référence.