

STRUCTURE DES BACTÉRIOHOPANÉTÉROLS D'ACETOBACTER XYLINUM

M. ROHMER* et G. OURISSON**

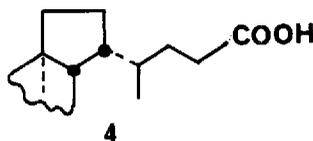
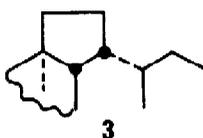
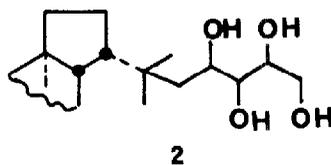
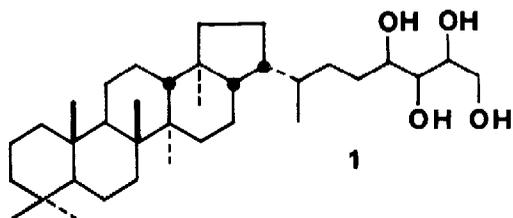
* Institut de Botanique, Laboratoire de Biochimie Végétale,
28 rue Goethe, 67083 Strasbourg-Cedex, France

** Institut de Chimie, Laboratoire de Chimie Organique des Substances
Naturelles, 1 rue Blaise Pascal, 67008 Strasbourg-Cedex, France.

(Received in UK 15 July 1976; accepted for publication 19 August 1976)

Des triterpènes appartenant à la série du hopane et comportant plus de trente atomes de carbone ont été identifiés dans la matière organique de roches sédimentaires (1,2). Leurs structures ont été établies par synthèse (1,3), mais leur origine est restée longtemps énigmatique.

Förster et coll. ont isolé à partir de la bactérie Acetobacter xylinum des triterpénoïdes en C₃₅ appartenant à la série du hopane (4). Ces auteurs ont proposé le nom de bactériohopane pour le squelette de ces composés, mais n'ont pu trancher entre deux structures possibles: 1, ou de préférence 2. Les structures de dérivés hopaniques à plus de trente atomes de carbone isolés de roches sédimentaires (3 et 4), nous ont suggéré l'exactitude de la structure 1 qui constituerait un précurseur idéal pour ces dérivés fossiles.



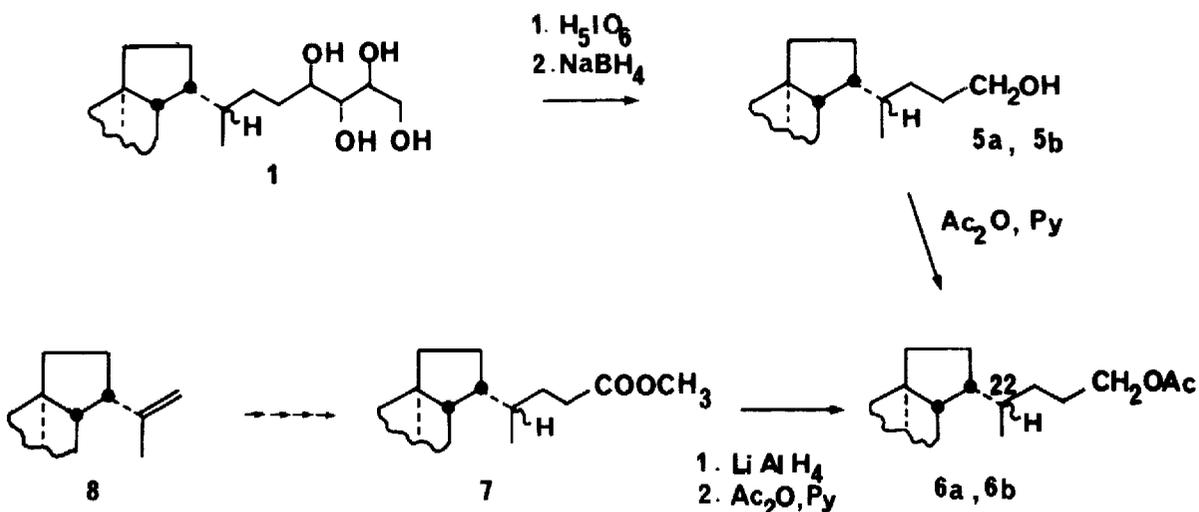
L'insaponifiable d'A. xylinum, qui contient les tétrols, est traité par H_5IO_6 , puis par $NaBH_4$. Deux fractions d'alcools primaires peuvent être séparées par CCM: la moins polaire correspond à un seul alcool saturé en C_{32} 5a, la plus polaire à un autre alcool saturé en C_{32} 5b et à des alcools insaturés (5). Les acétates de ces derniers alcools sont séparés par CCM sur silice imprégnée de nitrate d'argent.

Les spectres de RMN (250 MHz) et de masse des acétates 6a et 6b sont pratiquement identiques ; ils suggèrent une structure hopanique. Les spectres de RMN montrent clairement que ces acétates ne possèdent que sept groupements méthyles sur un système pentacyclique. Cela exclut formellement la structure 2 pour le tétrol correspondant, qui comporterait huit méthyles. De plus, dans la structure 1, le méthyle en C-22 doit apparaître sous forme d'un doublet, ce que nous observons effectivement dans les deux spectres. La position de ce doublet, attribué au méthyle en C-22, est la seule différence entre les deux spectres de RMN.

Dans la seule structure encore possible, 6, le carbone C-22 est asymétrique. Les deux acétates 6a et 6b obtenus à partir de la bactérie ayant des propriétés spectroscopiques si semblables pourraient être les deux épimères en C-22. Pour confirmer la structure, nous avons corrélié ces deux acétates obtenus à partir de bactéries à l'ester méthylrique 7 (mélange de deux épimères en C-22) synthétisé à partir du diploptène 8 (3). Les alcools épimères en C-22, obtenus après réduction par $LiAlH_4$ de l'ester 7, sont facilement séparables par CCM. La comparaison des propriétés physiques (RMN (250 MHz), CPG-SM, CPG, CCM, $(\alpha)_D$, F) montre que chacun des deux acétates de synthèse, 6a et 6b, épimères en C-22, correspond à l'un des acétates obtenus à partir d'A. xylinum.

Configuration en C-22. Dans la conformation décalée, qui rend minimales les interactions entre la chaîne latérale et le système pentacyclique, le méthyle C-30 est bien plus encombré dans l'isomère 22R par les carbones C-15, C-16, C-17 et C-28 que dans l'isomère 22S où seuls les carbones C-20 et C-28 se trouvent à proximité. L'encombrement stérique s'accompagnant d'un effet de déblindage, l'acétate en C_{32} , dont le méthyle C-30 résonne à champ faible (0,93 ppm) doit correspondre à l'épimère 22R, alors que celui dont le méthyle résonne à champ plus fort (0,80 ppm) doit correspondre à l'isomère 22S. De plus, l'hydroxyle en C-32 (ou ceux du tétrol) se trouve plus éloigné du système pentacyclique et est donc moins encombré dans l'épimère 22R que dans l'épimère 22S. L'alcool (ou le tétrol) de configuration 22R doit donc être plus polaire que l'alcool (ou le tétrol) de configuration 22S: ce qui est en accord avec leur comportement en CCM.

La corrélation de dérivés du bactériohopane avec le diploptène 8 montre donc sans ambiguïté que le squelette triterpénique est bien celui du hopane, et que la chaîne linéaire à cinq atomes de carbone supplémentaires est insérée en C₂₉ sur la chaîne latérale. D'après leur structure, ces dérivés du bactériohopane pourraient donc être les précurseurs des géolipides hopaniques à plus de trente atomes de carbone.



6a 29-(2-acétoxyéthyl)-(22S)-hopane. F = 121-2°C ; (α)_D = +25° ; νCHCl_3 cm⁻¹: 1725, 1250 ; RMN (250 MHz): région des méthyles 0,68 (3H, 18 α , s), 0,78 (3H, 4 β , s), 0,81 (3H, 4 α , s), 0,80 (3H, 22S, d, J = 7 Hz), 0,84 (3H, 10 β , s), 0,95 (6H, 8 β et 14 α , s), -O-C-CH₃ 2,04 (3H, s), -CH₂-OAc 4,06 (2H, t, J = 6 Hz) ; SM: 498 (M⁺, 4), 493⁰ (5), 369 (13), 277 (100), 217 (18), 191 (87).

6b 29-(2-acétoxyéthyl)-(22R)-hopane. F = 197-8°C ; (α)_D = +50° ; νCHCl_3 cm⁻¹: 1720, 1250 ; RMN (250 MHz): région des méthyles 0,70 (3H, 18 α , s), 0,78 (3H, 4 β , s), 0,81 (3H, 4 α , s), 0,84 (3H, 10 β , s), 0,93 (3H, 22R, d, J = 6 Hz), 0,95 (6H, 8 β et 14 α , s), -O-C-CH₃ 2,04 (3H, s), -CH₂OAc 4,01 (2H, t, J = 6 Hz) ; SM: 498 (M⁺, 4), 493⁰ (5), 369 (15), 277 (100), 217 (14), 191 (84).

Références

1. A. ENSMINGER, P. ALBRECHT, G. OURISSON, B.J. KIMBLE, J.R. MAXWELL, G. EGLINTON, Tetrahedron Letters, 3861 (1972).
2. A. VAN DORSSELAER, P. ALBRECHT, G. OURISSON, P.W. BROOKS, S.J. GASKELL B.J. KIMBLE, R.P. PHILP, J.R. MAXWELL, G. EGLINTON, Tetrahedron Letters, 1349 (1974).
3. A. VAN DORSSELAER, Thèse d'Etat, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1975).
4. H.J. FÖRSTER, K. BIEMANN, W.G. HAIGH, N.H. TATTRIC, J.R. COLVIN, Biochem. J., 135, 133 (1973).
5. M. ROHMER, G. OURISSON, Tetrahedron Letters (1976) publication suivante.

A D D E N D U M

(15th July 1976)

These papers had been sent when we learnt of the work of Langworthy, Mayberry and Smith^{1,2}, on the lipids of Bacillus acidocaldarius. A pentacyclic triterpenetetrol was isolated both free and as a constituent of complex glycolipids. On the basis of mass spectral data, the authors have tentatively assigned it to the hopane series, and have proposed, with reservations, a structure identical with that proved now for the bacteriohopanetetrol of Förster et al. (to which they do not refer). On the basis of the vary fragmentary structural data presented, it is not possible to conclude rigorously to this identity, which is however highly probable (at least for the carbon skeleton).

1. T.A. LANGWORTHY, W.R. MAYBERRY and P.F. SMITH, Biochim. Biophys. Acta, 431, 550 (1976).
2. T.A. LANGWORTHY and W.R. MAYBERRY, ibid., 431, 570 (1976).