

MÉTHYL-HOPANES D'ACETOBACTER XYLINUM ET D'ACETOBACTER RANCENS:  
UNE NOUVELLE FAMILLE DE COMPOSÉS TRITERPÉNIQUES

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)

Chez la bactérie Acetobacter xylinum, Förster et coll. ont signalé la présence d'homologues supérieurs, l'un saturé, l'autre monoinsaturé des bactériohopanététrols (1). Le spectre de masse de la fraction totale des tétraacétates permet de tirer les conclusions suivantes pour les ions provenant de ces homologues supérieurs, saturé (de masse 728) et insaturé (de masse 726):

1. Les ions de masse 383 et 381 correspondent à la perte de la chaîne latérale: le carbone supplémentaire se trouve donc sur le système pentacyclique.
2. La rupture du cycle C donne les ions 493 (et non 493 + 14), ainsi que 205 pour le produit saturé, et 203 pour le produit insaturé: le carbone supplémentaire se trouve donc sur le cycle A ou sur le cycle B.

Après oxydation par  $H_5IO_6$  et réduction par  $NaBH_4$  des tétrols, nous obtenons deux alcools en  $C_{33}$  de configuration 22R (2) d'après leur comportement en CCM, dont les acétates accompagnent en CCM de silice imprégnée de  $AgNO_3$  les acétates 1 et 3. Les spectres de masse des acétates 2 et 4 se discutent de la même façon que ceux des tétraacétates dont ils dérivent.

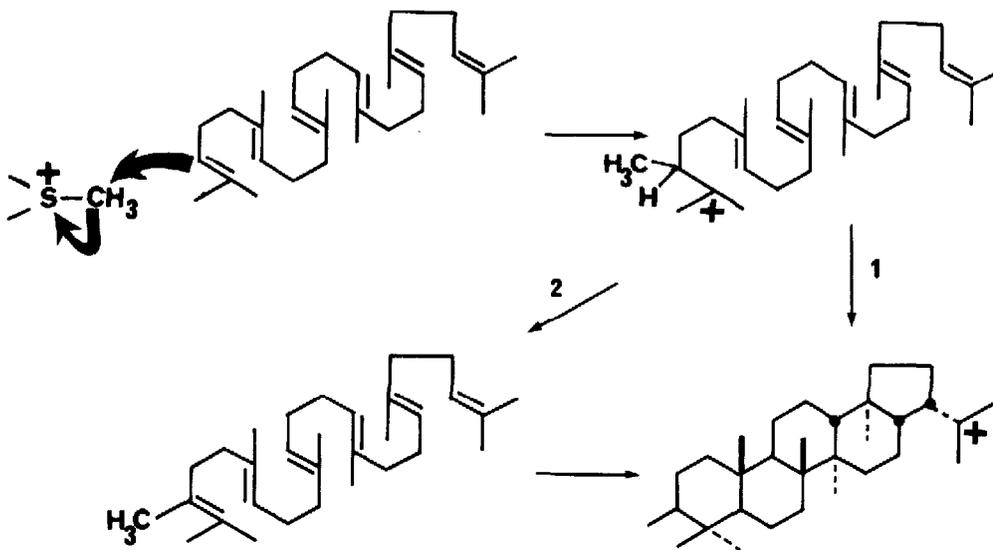
Pour obtenir plus de précisions sur la position de ce méthyle, nous avons soumis la fraction d'acétates à double liaison  $\Delta^6$  (3 + 4) d'Acetobacter rancens (bactérie qui contient une plus grande proportion de composés méthylés) à la séquence de réactions ayant servi à localiser la double liaison  $\Delta^6$  (3). Les spectres de masse des homologues de l'hydrocarbure, des triméthylsilyléthers des alcools en C-6 et C-7, des cétones en C-6 et C-7 avant et après deutériation sont en accord avec les structures postulées de tous ces dérivés, et démontre donc la position  $\Delta^6$  de la double liaison ainsi que l'absence du Carbone supplémentaire sur le cycle, en particulier dans les positions C-5, C-6 et C-7.

Il semble donc que le méthyle supplémentaire se trouve sur le cycle A. Pour des raisons biogénétiques, et par analogie avec la structure des irones, nous avons postulé que ce méthyle se trouve en C-3. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons synthétisé à partir de la 22-hydroxy hopan-3-one 5, le mélange des 3 $\alpha$ -méthyl et 3 $\beta$ -méthyl 29-éthyl hopanes 6 (tableau 1). Les spectres de masse enregistrés en CPG- SM des deux isomères de synthèse sont identiques entre eux et identiques à celui de l'hydrocarbure en C-33 6 obtenu à partir de la bactérie. Cet hydrocarbure a de plus le même temps de rétention sur colonne remplie (Dexsil (1%), OV-17 (1%)) et sur colonne capillaire (OV-101, Apiezon) que l'isomère de synthèse ayant le plus long temps de rétention. Cette corrélation montre donc que le méthyle supplémentaire est fort probablement situé en C-3 sur le squelette hopanique.

Dans ce cas une hypothèse simple peut être formulée pour le schéma biogénétique conduisant à ces composés. La S-adénosyl méthionine est un donneur biologique de " $\text{CH}_3^+$ ". La méthylation pourrait avoir lieu sur le squalène en C-3. A partir du carbocation obtenu, deux voies sont possibles:

1. Cyclisation directe
2. Élimination d'un proton, formation de 3-méthyl squalène et cyclisation du 3-méthyl squalène en 3-méthyl hopanes.

Cette dernière voie nous semble la plus probable, étant donné que nous savons que la squalène-cyclase d'Acetobacter rancens est peu spécifique au niveau du site initiateur de la cyclisation et qu'elle pourrait donc également cycliser le 3-méthylsqualène (4).



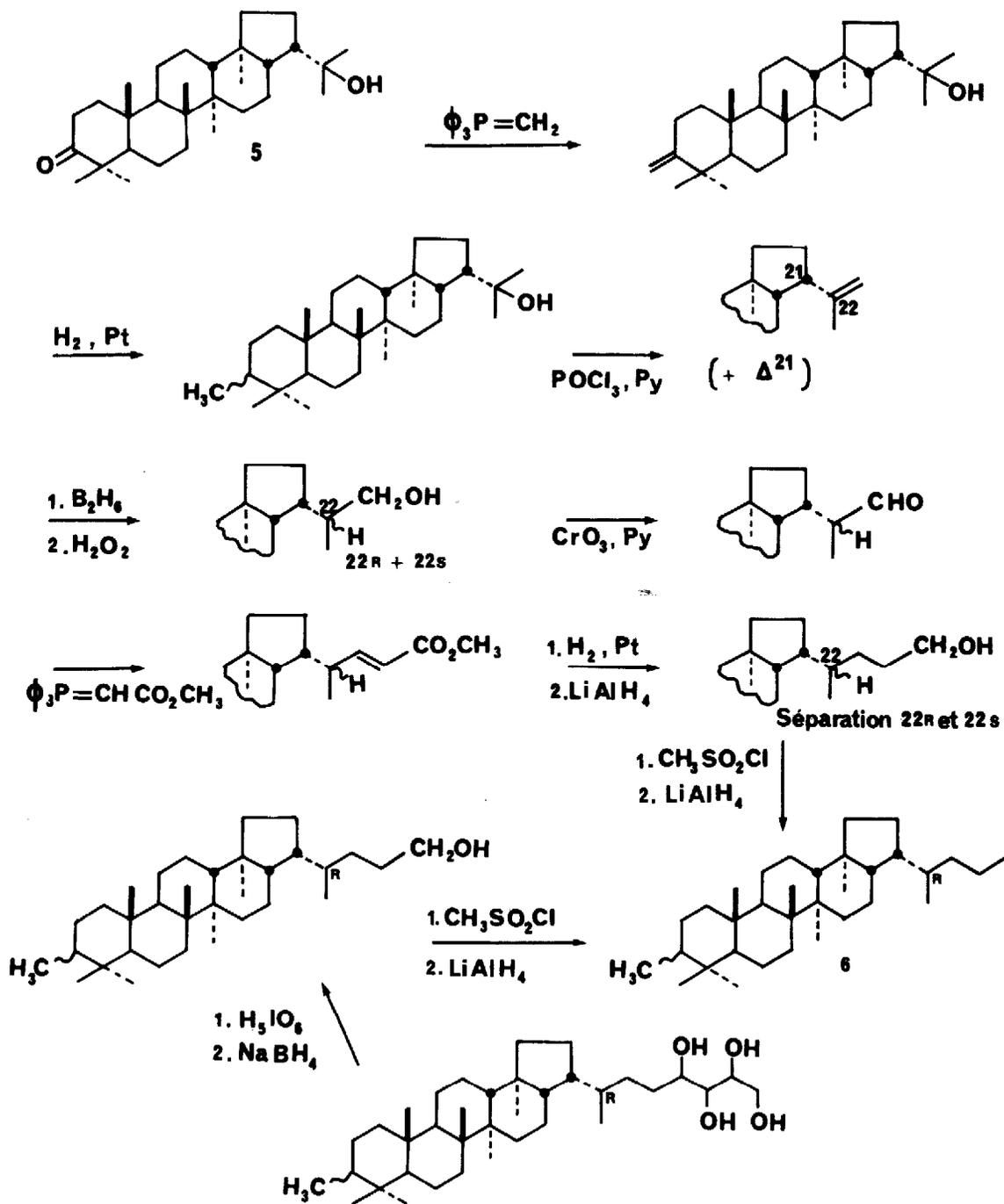
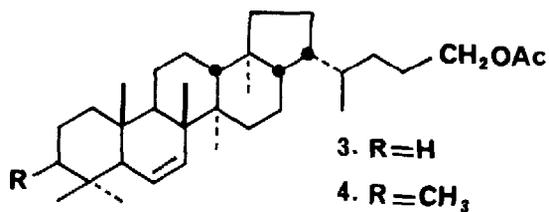
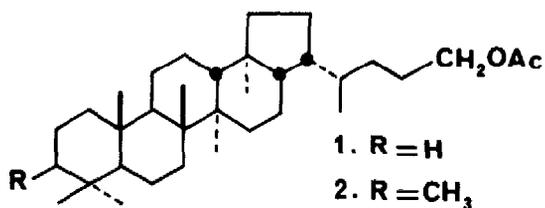
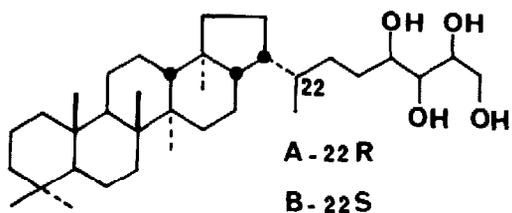


TABLEAU 1. Corrélation d'un méthylhopane d'*A. xylinum* avec l'hydroxyhopanone.



### Références

1. H.J. FÖRSTER, K. BIEMANN, N.H. TATTRIE, J.R. COLVIN, Biochem. J., **135**, 133 (1973).
2. M. ROHMER, G. OURISSON, Tetrahedron Letters (1976) publication précédente.
3. M. ROHMER, G. OURISSON, Tetrahedron Letters (1976) publication précédente.
4. C. ANDING, M. ROHMER, G. OURISSON, J. Amer. Chem. Soc., **98**, 1274 (1976).