

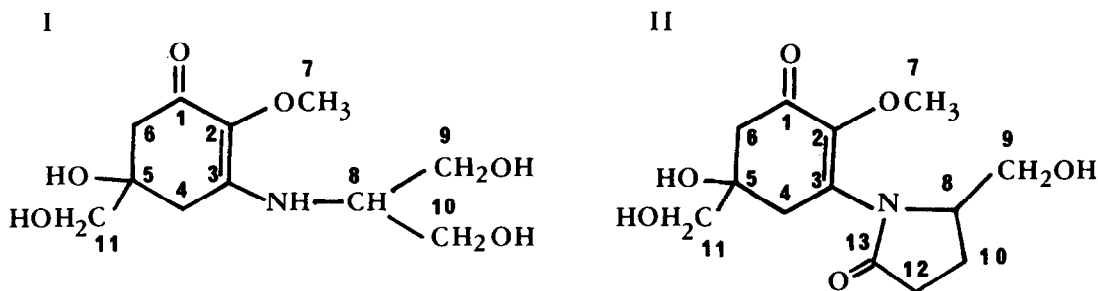
STRUCTURE DE LA MYCOSPORINE 2, NOUVELLE MOLECULE, ISOLEE DE BOTRYTIS CINEREA<sup>1</sup>.

N. ARPIN<sup>\*</sup>, J. FAVRE-BONVIN et Simone THIVEND.

Université Claude Bernard LYON-1, Département de Biologie Végétale,  
43 Bd du 11 Novembre 1918, F-69621 VILLEURBANNE.

(Received in France 20 December 1976; received in UK for publication 2 February 1977)

Au niveau fongique les processus de reproduction sexuée comme asexuée peuvent s'accompagner d'une synthèse de composés hydrosolubles, présentant une absorption unique à 310 nm (P 310)<sup>2</sup>. Nous avons tout récemment élucidé pour la première fois la structure de l'une de ces substances, (I)<sup>3</sup> que nous avons appelée "mycosporine". Isolée de cultures sporulantes de Botrytis cinerea, purifiée sur résines comme décrit par ailleurs<sup>4</sup>, la mycosporine 2 a été identifiée à la structure II, sur la base de ses propriétés spectrales.



La mycosporine 2, de consistance pâteuse à température ordinaire donne un pic de plus haute masse à m/e: 267 (C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>5</sub>) correspondant à M-18 comme dans le cas de la mycosporine 1 (M-18 243 (C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>5</sub>)); le dérivé triacétylé correspond, là aussi, à un produit aromatisé par déshydratation et énolisation.

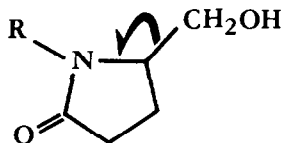
L'étude comparative des spectres de CMR dans D<sub>2</sub>O de I et II (tableau) montre, chez II, la présence de deux CH<sub>2</sub> et d'un CO supplémentaires et la disparition d'un CH<sub>2</sub>OH; l'H porté par N dans I est donc absent de II.

Le comportement chimique, les spectres UV et de CMR confirment la substitution de l'azote par la même cyclohexénone que dans I; le déblindage du C-3 s'explique par le voisinage d'un N au lieu d'un NH.

Spectres de CMR des mycosporines 1 et 2 :  $\delta$  en ppm/TMS (Varian XL 100).

C n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
<b>I</b>	190	134,5	162,7	37,6	76,3	47,1	63,3	60,8	65,5	65,5	71,8		
<b>II</b>	181 ou 179	134	171	38,5	75,9	43,1	64	60,8	67,5	29,3	71,5	34,1	179 ou 181
	s	s	t	t	s	t	q	d	t	t	t	t	s

Dans le spectre de PMR ( $D_2O, \delta$  ppm/ $H_2O$ ) on observe les  $CH_2$  en 4 ( $\delta$ : -2,28 et -1,99,  $J_{gem}$ : 18 Hz, dd) et 6 ( $\delta$ : -1,96 et -1,87,  $J_{gem}$ : 18 Hz, dd), le  $-CH_2OH$  en 5 ( $\delta$ : -1,25, s)  $OCH_3$  ( $\delta$ : -1,16, s) et un enchaînement:  $-CH_2(a)-CH_2(b)-CH(c)-C \begin{matrix} H(d) \\ | \\ OH \\ | \\ H(e) \end{matrix}$  confirmé par des expériences de découplage;  $CH_2(a)$ :  $\delta$ : -2,31,  $J$ : 7 Hz, t;  $CH_2(b)$ :  $\delta$ : -2,86, m;  $CH(c)$ :  $\delta$ : -0,87, m;  $CH(d)$ :  $\delta$ : -1,06,  $J_{gem}$ : 11,5 Hz,  $J_{dc}$ : 4 Hz, dd;  $CH(e)$ :  $\delta$ : -1,21 massif.



Un important départ de 31 uma à partir de M-18, dans le spectre de masse de **II**, confirme la présence d'un  $-CH_2OH$  sur le C en  $\alpha$  de l'azote; il s'agit d'un mécanisme caractéristique chez les dérivés azotés; chez l'acétate on constate également un pic à M-73 ( $CH_2OAc$ ). Ce mécanisme a été confirmé par l'étude de la fragmentation de **I**, de son acétate ainsi que de son acétate réduit au niveau du C-11 ( $CH_2OAc \rightarrow CH_3$ )<sup>5</sup>.

Après purification de la mycosporine 2 acétylée, peu stable, on observe en RMN une très nette aromatisation de la cyclohexénone:  $\delta(CDCl_3)$ : 6,41 et 6,54 (H aromatiques), 4,97 ( $CH_2OAc$  du C-5) et 2,34 ( $-OAc$  phénolique) comme dans le cas de la mycosporine **I**<sup>3</sup>.

La structure **II** est donc la seule compatible avec l'ensemble des données spectrales et chimiques pour la mycosporine 2.

Les mycosporines semblent dériver biogénétiquement de la condensation entre une unité polyacétique (cyclohexénone) et un acide aminé (sérine pour **I**, acide glutamique cyclisé pour **II**) dont la fonction acide serait réduite en  $-CH_2OH$ .

REMERCIEMENTS: Nous remercions Melle NOAILLY (CILAMPAC, Marseille) (✱) et M. SIMEON (Lyon) (○) pour l'enregistrement des spectres de PMR à 250 MHz (✱) et de CMR (○).

## BIBLIOGRAPHIE.

- 1- Recherches chimiotaxinomiques sur les champignons, XXXVI- Pour XXXV voir FAVRE-BONVIN J., KAOUADJI M. et ARPIN N., Phytochemistry, 1977, sous presse.
- 2- Voir références dans 3.
- 3- FAVRE-BONVIN J., ARPIN N. et BREVARD C., Canad. J. Chem., 54, 1105-1113, (1976) et C.R. Acad. Sci. PARIS, série D, 997-1000, (1976).
- 4- ARPIN N., THIVEND S. et FAVRE-BONVIN J., Bull. Soc. Myc. Fr. sous presse.
- 5- DERUAZ D. et FAVRE-BONVIN J., résultats à paraître.