

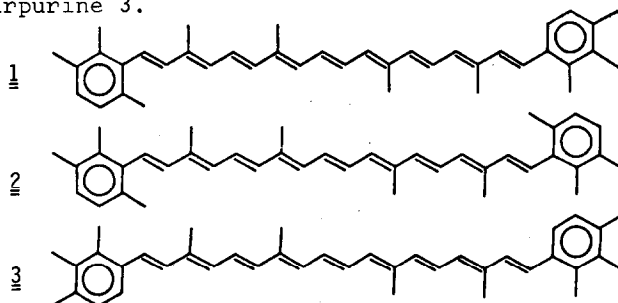
## HYDROCARBURES AROMATIQUES D'ORIGINE GEOLOGIQUE. II<sup>1</sup>

### Nouveaux Carotanoïdes Aromatiques Fossiles

Jean SCHAEFLE, Bernard LUDWIG, Pierre ALBRECHT\* et Guy OURISSON, Laboratoire de Chimie Organique des Substances Naturelles, Associé au CNRS, Université Louis Pasteur, Institut de Chimie, 1 rue Blaise Pascal, 67008, STRASBOURG (France).

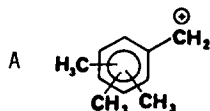
(Received in UK 1 August 1977; accepted for publication 25 August 1977)

Dans les milieux sédimentaires ont été isolés jusqu'ici deux dérivés fossiles de caroténoïdes: le lycopane<sup>2</sup> et le  $\beta$ -carotane.<sup>3</sup> Nous décrivons ici l'isolement et la synthèse de trois nouveaux dérivés fossiles de cette série, dérivant probablement, par saturation de la chaîne polyénique, de caroténoïdes naturels d'origine marine<sup>4</sup> ou bactérienne,<sup>5</sup> le réniératène 1, l'isoréniératène 2 et la réniérapurpurine 3.



L'extrait organique du schiste du Toarcien de Jouy-aux-Arches (Bassin de Paris, Jurassique, env. 180.10<sup>6</sup> ans) contient une fraction aromatique (chromatographie sur colonne de silice) qui a été séparée par chromatographie en couche mince en quatre fractions de polarité comparable à celle des di-(73%), tri-(14%), tétra-(8%) et penta-aromatiques (5%) condensés (marqueurs naphthalène, phénanthrène, benz(a)anthracène et 1,2,6,7-dibenzanthracène).

La fraction "triaromatique", analysée par chromatographie gazeuse à haute résolution couplée au spectromètre de masse et à l'ordinateur, présente trois constituants majeurs (mais ne représentant au total que 1% env. de la fraction "triaromatique" !). Les spectres de masse de ces produits montrent qu'il s'agit d'isomères C<sub>40</sub>H<sub>66</sub> (M<sup>+</sup> 546) présentant un pic de base de masse 133. Une telle fragmentation intense peut correspondre à un ion C<sub>10</sub>H<sub>13</sub><sup>+</sup>, A,

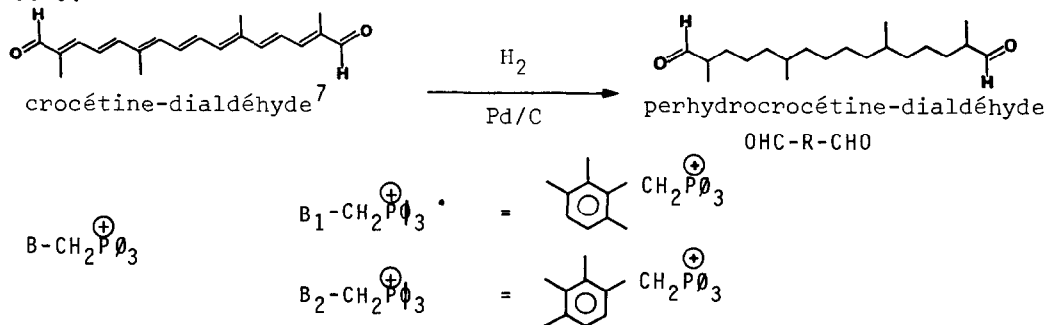


produit par rupture benzylique d'un dérivé triméthyl-benzénique. Si deux

tels fragments étaient présents dans les substances isolées, le reste, de masse  $546 - (2 \times 133) = 280$ , pourrait être une chaîne saturée  $C_{20}H_{40}$ .

Sur ces bases ténues, et en admettant que l'origine probable de tout constituant sédimentaire complexe réside dans une substance bio-organique mère, de structure voisine, nous avons supposé que les trois substances isolées pouvaient être les dérivés octadécahydrogénés des caroténoïdes 1-3. Nous avons pu confirmer cette hypothèse par comparaison avec des échantillons authentiques obtenus par synthèse totale.

Nous avons utilisé pour les trois synthèses des méthodes comparables, par condensation de Wittig des phosphoranes dérivés des sels de phosphonium de type  $B-CH_2P^{\oplus}O_3$  avec le perhydrocrocétine-dialdéhyde  $OHC-R-CHO$  au lieu du crocétine-dialdéhyde utilisé précédemment par WEEDON pour la synthèse de 1, 2 et 3.<sup>6</sup>



Les deux phosphoranes ont été obtenus selon WEEDON,<sup>5</sup> avec des modifications de détail pour le second:

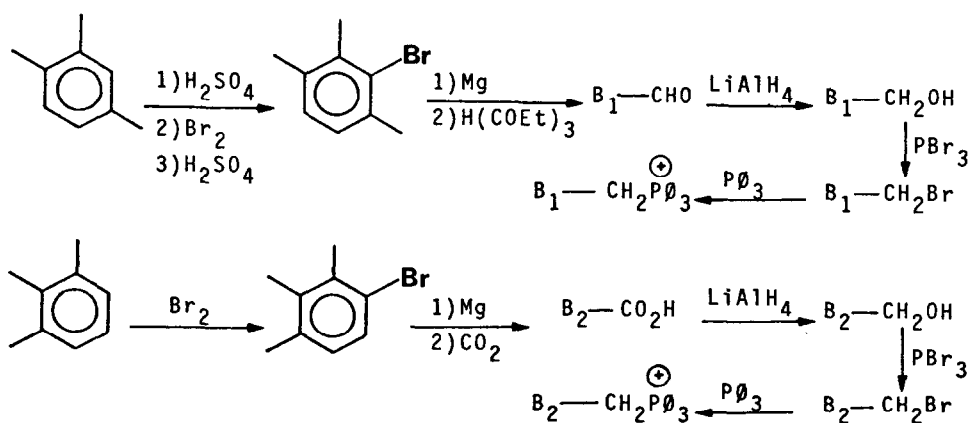


TABLEAU I



A côté des hydrocarbures aromatiques polycycliques condensés et des triterpènes partiellement aromatisés, ces dérivés amorcent une nouvelle famille de composés aromatiques sédimentaires, dont nous étudierons la répartition. S'il est tentant de les faire dériver, comme il a été indiqué plus haut, de caroténoïdes aromatiques, on ne peut cependant pas éliminer, pour l'instant, l'hypothèse de leur origine par transposition aromatisante de carotènes courants, comme le  $\beta$ -carotène.

*Nous remercions le Dr. O. ISLER (Hoffmann-La Roche, Bâle) pour l'envoi du crocétine-dialdéhyde, l'Institut Français du Pétrole pour une bourse de thèse à B.L., Rhône-Poulenc pour une bourse de thèse à J.S., et ELF-Aquitaine pour une subvention généreuse.*

Hydrocarbure 4: RMN(CDCl<sub>3</sub>): 4H benzyliques: 6,92; 2 CH<sub>3</sub>: 2,28(s); 2 CH<sub>3</sub>: 2,23(s); 2 CH<sub>3</sub>: 2,20(s). SM: M<sup>+</sup> 546 (29%), 133 (100%). IR: (CH) 800cm<sup>-1</sup>. Anal. Calc. pour C<sub>40</sub>H<sub>66</sub>: C 87,98%, H 12,13%. Tr. C 87,9%, H 12,1%.

Hydrocarbure 5: RMN: 6,91, 2,23, 2,20, 2,18. SM: M<sup>+</sup> 546 (31%), 133(100%). IR 795 cm<sup>-1</sup>. Anal. Tr. C 87,8%, H 11,9%.

Hydrocarbure 6: RMN: 6,90, 2,28, 2,26, 2,20. SM: M<sup>+</sup> 546 (30%), 133(100%). IR 795 cm<sup>-1</sup>. Anal. Tr. C 87,9%, H 12,0%.

#### Références:

- 1- 1ère Partie: A.Ch.Greiner, C.Spyckerelle et P.Albrecht, Tetrahedron, 1976, 32, 257-260.
- 2- B.J.Kimble, J.R.Maxwell, R.P.Philp, G.Eglinton, P.Albrecht, A.Ensminger, P.Arpino et G.Ourisson, Geochim. Cosmochim.Acta, 1974, 38, 1165-1181.
- 3- M.T.J.Murphy, A.McCormick et G.Eglinton, Science, 1967, 157, 1040-1042.
- 4- M. Yamaguchi, Bull.Chem.Soc.Japan, 1957, 30, 111-114 et 979-983; 1958, 31, 739-742; 1960, 33, 1560-1562.
- 5- C.Grundmann et Y.Takeda, Naturwissenschaften, 1937, 25, 27.
- 6- R.D.G.Cooper, J.B.Davis et B.C.L.Weedon, J.Chem.Soc., 1963, 5637-5641.
- 7- O.Isler, H.Gutmann, H.Lindlar, M.Montavon, R.Rüegg, G.Ryser et P.Zeller, Helv.Chim.Acta, 1956, 39, 463-473.