

STRUCTURE DE LA NOR-MYCOSPORINE GLUTAMINE, NOUVELLE SUBSTANCE
 ISOLEE DE PYRONEMA OMPHALODES (BULL ex FR.) FUEKEL.

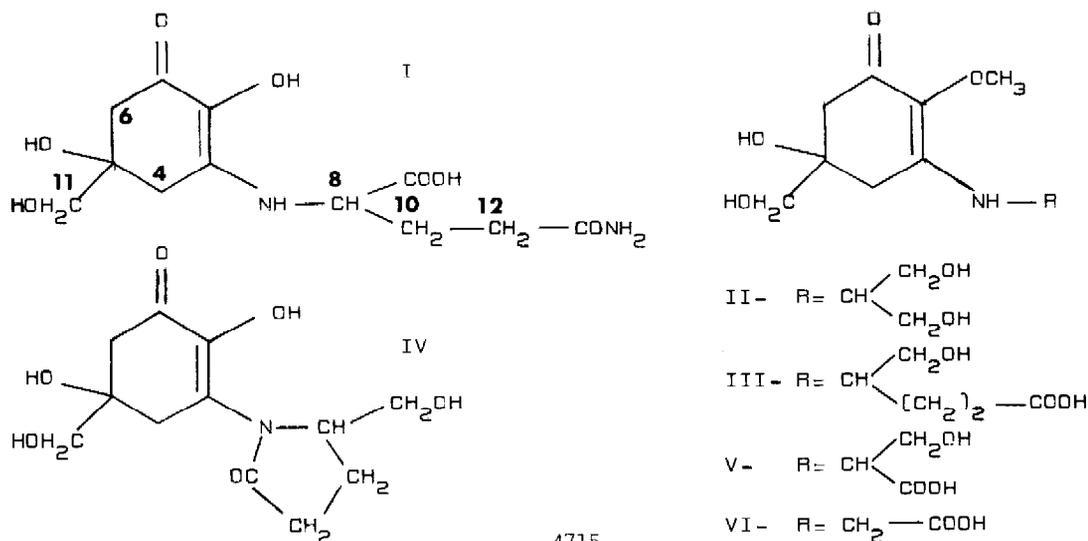
Marie-Christine LUNEL, Noël ARPIN et Jean FAVRE-BONVIN

Département de Biologie Végétale, Service de Mycochimie,
 Université Claude Bernard, 43 Bd du 11 Novembre 1918,
 69622 VILLEURBANNE, France (Laboratoire Associé au CNRS n°44).

Abstract: Nor-Mycosporin Glutamin, a new unstable compound isolated from sporulating cultures of Pyronema omphalodes, has the structure (I).

Au cours de notre étude du chimisme de la reproduction des champignons, nous avons isolé des cultures fructifiantes de Pyronema omphalodes une nouvelle substance à laquelle nous attribuons la structure (I) et que nous proposons d'appeler "Nor-Mycosporine Glutamine". Ce composé extrêmement labile, déjà mentionné par LEACH ¹ sous l'étiquette P 310, absorbe en fait à 320 nm (ϵ : 33000) dans l'eau (324 nm dans MeOH). Comme tous les composés de cette série ², cette substance est sous forme amorphe à la température ordinaire.

L'étude comparative du spectre de RMN-¹H de (I) dans la pyridine et de ceux des autres mycosporines (Tableau) permet de confirmer le squelette cyclohexénone dépourvu de OCH₃. Par des expériences de découplage, on peut mettre en évidence un enchaînement -NH-CH-CH₂-CH₂- identique à celui trouvé dans la mycosporine-2 "forme ouverte" (III).



Spectres de RMN-¹H: δ /TMS; Pyridine; CAMECA 250 MHz.

| | 4a(d) ^{α} | 4b(d) ^{α} | 6a(d) ^{α} | 6b(d) ^{α} | 8(m) | 10(m) | OCH ₃ | NH(d) ^{β} | 11(s) | 12(m) |
|-----|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---------|--------------------|------------------|-------------------------------------|-------|-------|
| I | 3.04 | 3.23 | 3.23 | 3.44 | 4.92 | 2.78 1H 2.54 1H | | 6.70 | 3.99 | 2.78 |
| II | 2.97 | 3.25 | 3.18 | 3.46 | 4.1-4.3 | | 3.82 | 7.02 | 4.00 | |
| III | 3.00 | 3.20 | 3.20 | 3.50 | 3.9-4.2 | 2.30 | 3.80 | 6.80 | 4.00 | 2.73 |
| IV | 3.00 | 3.20 | 3.20 | 3.50 | 3.9-4.2 | 2.30 | 3.80 | | 4.00 | 2.73 |
| V | 3.02 | 3.23 | 3.31 | 3.49 | 4.88 | | 3.93 | 7.17 | 4.04 | |

(d) ^{α} : doublet, J= 17 Hz (d) ^{β} : doublet, J= 10 Hz.

L'effet bathochrome de 35 nm observé en UV en présence d'AlCl₃, inexistant avec les autres mycosporines, corrobore la présence d'un OH en ortho du CO. Ce composé s'hydrolyse très facilement en libérant de la glutamine et une très faible quantité d'acide glutamique. Par CLHP on sépare effectivement deux substances absorbant à 320nm correspondant à ces deux amino-acides et nous avons pu montrer que le deuxième est généralement un artéfact provenant de l'hydrolyse du -CONH₂ mais qui pourrait exister dans des cultures âgées de P. omphalodes.

Le spectre de masse du produit naturel n'a pu être enregistré qu'en D/CI. Il montre un ion de plus haute masse à m/z: 285 correspondant à [M-H₂O]H⁺, comme le confirme d'une part le SM de la Mycosporine-2 "forme ouverte" (III)⁵ mesuré dans les mêmes conditions et d'autre part le SM de son dérivé TMSi en EI (m/z: 662). Dans ce dernier on observe un ion important M-18-117 (m/z: 527) qui confirme la présence de la fonction acide en β du NH (localisation de la charge sur le NH induisant un départ de -COOTMSi)⁶. Cette fonction acide explique l'hydrolyse facile de ces composés selon le mécanisme proposé par ITO et HIRATA⁷ pour la mycosporine glycine (VI). P. omphalodes synthétise d'autres mycosporines mineures absorbant à 310nm; de ce fait on peut considérer la nor-mycosporine comme un éventuel précurseur de ces substances à partir de l'acide déhydro-5 quinique.

BIBLIOGRAPHIE.

- 1- LEACH C.M., Can. J. Botany [1965] 43, 185-200.
- 2- FAVRE-BONVIN J., ARPIN N. et BREVARD C., Can. J. Chem. [1976] 54, 1105-1113
- 3- ARPIN N., FAVRE-BONVIN J. et THIVEND S., Tetrahedron Letters 1977, 819-820.
- 4- ARPIN N., CURT R. et FAVRE-BONVIN J., Rev. Mycol. [1979] 43, 247-257.
- 5- FAYRET J., BERNILLON J., BOUILLANT M-L., FAVRE-BONVIN J. et ARPIN N., Phytochem., à paraître.
- 6- DERUAZ D. et FAVRE-BONVIN J., à paraître.
- 7- ITO S. et HIRATA Y., Tetrahedron Letters 1977, 2429-2430.

REMERCIEMENTS: Nous remercions Melle NOAILLY (CILAMPAC, Marseille) pour l'enregistrement des spectres de RMN-¹H à 250 MHz et MM. HARDY et KRIEN (NERMAG, Paris) pour l'enregistrement des spectres de masse en D/CI (Appareil R10-10B, avec NH₃ comme gaz réactif couplé à un système informatique SIDAR) et en couplage CLHP-SM.

(Received in France 9 March 1980)