

DIANTHALEXINE, NOUVELLE PHYTOALEXINE, DE TYPE BENZOAZINONE, ISOLEE DE L'OEILLET
DIANTHUS CARYOPHYLLUS L. (CARYOPHYLLACEES).

Marie-Louise BOUILLANT*, Jean FAVRE-BONVIN* et Pierre RICCI*

* Université Claude Bernard LYON-1, Département de Biologie Végétale, Service de Mycochimie,
43 Bd du 11 nov. 1918, F-69622 VILLEURBANNE Cedex (LA CNRS n° 44).

☆ INRA, Station de Botanique et de Pathologie Végétale, F-06602 ANTIBES.

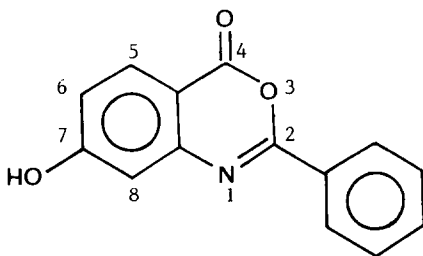
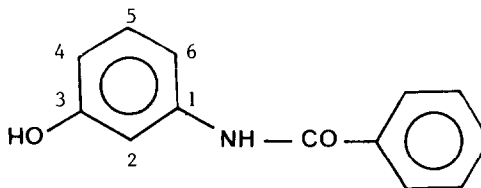
Abstract - The major phytoalexin from carnation has been identified as 7-hydroxy 2-phenyl 4H-3, 1-benzoxazin-4-one, and named dianthalexin (1).

Au cours de son infection par *Phytophthora parasitica* Dastur comme après élicitation biotique ou abiotique^{1,2} l'oeillet, *Dianthus caryophyllus* L. var. Scania, accumule dans les tissus avoisinant l'agression plusieurs substances présentant une activité fongitoxique, absentes des tissus sains.

Un broyat méthanolique ou acétonique des tiges d'oeillets infestés ou élicités montre par CCM (TLC) au moins quatre de ces composés dont un très majoritaire, fongitoxique vis à vis de *Cladosporium herbarum* et de *Phytophthora parasitica*³. Cette phytoalexine que nous nommons dianthalexine a pu être isolée par chromatographie sur colonne d'alumine (Hexane -AcOEt-MeOH: 60/40/1), sous forme de cristaux blancs (F: 229-31°C) (Rdt: 0,015%/poids frais). Elle a un Rf de 0,53 par CCM sur gel de silice (Hexane-AcOEt-MeOH: 60/40/1) et un temps de rétention de 10 mn en chromatographie liquide haute performance (CLHP) sur Microbondapak C-18 (Diamètre 4 mm; longueur: 30 cm; MeOH 60%; 2 ml/mn).

Sur le spectre de masse (SM) du produit naturel on note: - un ion de plus haute masse à m/z 239 (100%; 239,0583; calc. pour C₁₄H₉NO₃: 239,0582), correspondant à l'ion moléculaire, confirmé par Désorption/Ionisation Chimique (MH⁺ à m/z: 240), - à partir de cet ion une perte de CO à m/z 211 (3%; 211,0630; calc. pour C₁₃H₉NO₂: 211,0633) et de CO₂ à m/z 195 (40%; 195,0684; calc. pour C₁₃H₉NO: 195,0684), - un ion C₆H₅-CO⁺ (80%; m/z: 105), - une rupture homolytique entre un noyau phényl et le reste de la molécule (m/z: 162; 45%; 162,0188; calc. pour C₈H₄NO₃: 162,0191 et m/z: 77).

Le spectre de RMN-¹H de la dianthalexine montre uniquement des protons aromatiques. Les protons d'un des noyaux résonnent à δ: 8,27 (2H; m.; J_{ortho}: 9Hz) et 7,55-7,68 (3H; m.), le déblindage important de deux d'entre eux justifiant la présence d'une double liaison conjuguée. Des expériences de double irradiation ont permis ces attributions ainsi que celle des H d'un autre noyau aromatique 1,2,4 trisubstitué: δ: 8,06 (1H; d.; J= 8,1 Hz); 7,12 (1H; dd.; J= 8,1 et 2,6 Hz); 7,09 (1H; m.). Ces données conduisent à l'hypothèse d'une structure phényl-2 4H-3 1-benzoxazine-4-one hydroxylée en position 7 (1'H en 5, déblindé par le CO, présente un seul couplage ortho) (1). Ceci est confirmé par la fréquence IR du CO à 1764 cm⁻¹ en accord avec les données de la littérature^{4,5}, l'obtention d'un dérivé mono-TMS (m/z: 311) par traitement avec le BSTFA, et d'acide benzoïque (Chromatographie en phase gazeuse, CLHP) au cours de l'hy-

12

drolyse alcaline de la dianthalexine.

Pour assurer définitivement la structure, la dianthalexine synthétique a été obtenue par traitement thermique ($T^{\circ} \geq 240^{\circ}\text{C}$) de l'acide hydroxy-4 N-benzoyl anthranilique⁶ et trouvée identique par CCM, CLHP, SM et RMN-¹H au produit naturel.

De même, le produit de méthanolyse (élution par MeOH sur colonne d'alumine) de la dianthalexine (M^+ : 271; 271,0852; calc. pour $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_4$: 271,0844; 239 + MeOH) s'est révélé identique (CCM, CLHP, SM) à l'ester méthylique de l'acide hydroxy-4 N-benzoyl anthranilique synthétique.

Au cours de la réaction de cyclodéshydratation thermique, l'acide hydroxy-4 N-benzoyl anthranilique se décarboxyle partiellement en hydroxy-3 N-benzoyl aniline (2) (SM, RMN-¹H), en quantité équivalente à la benzoxazinone. Ce composé s'avère d'ailleurs fongitoxique vis à vis de *Cladosporium herbarum*.

La dianthalexine, molécule nouvelle à l'état naturel, est la première mention d'une phytoalexine dans la famille des Caryophyllacées. Une autre phytoalexine de type benzoxazinone, l'avénalumine 1, isolée de l'avoine et résultant de la cyclodéshydratation de l'acide hydroxy-5 N-p-hydroxy cinnamoyl anthranilique, a été décrite récemment⁷, ce qui renforce l'intérêt de ces substances (phénolamides) dans l'étude des relations hôte-parasite.

SPECTRE UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (log ϵ): 261 (4,65); 292 (4,15); 302 (4,13) et 320 (infl.).

REMERCIEMENTS: Nous remercions la Société RHONE-POULENC Agrochimie, LYON, pour la synthèse de l'acide hydroxy-4 N-benzoyl anthranilique et Melle NOAILLY, Faculté de Pharmacie, MARSEILLE, pour l'enregistrement des spectres de RMN-¹H à 250 MHz (CAMECA).

BIBLIOGRAPHIE

- 1) RICCI P., MAIA N., DARTIGUES V. et PONCHET J., Ann. Phytopathol. 12, 377-8 (1980).
- 2) RICCI P. et JACQUEMOND M., Abstr. 3rd International Congress of Plant Pathology, MUNICH, (1978).
- 3) RICCI P., BOUILLANT M.-L. et BERNILLON J., en préparation.
- 4) GIBSON C.K.J. and LINDSEY A.S., J. Chem. Soc. (C) 1792-5 (1967).
- 5) BAIN D.I. and SMALLEY R.K., J. Chem. Soc. (C) 1593-7 (1968).
- 6) Van der STELT B., SUURMOND B.G. and NAUTA W.Th., Recueil Tr. Chim. Pays-Bas, 72, 195-201 (1953).
- 7) MAYAMA S., TANI T., MIZUNO Y. and IRIE H., Tetrahedron Letters, 22, 2103-6 (1981).

(Received in France 19 July 1982)