



Structure de Deux Nouvelles Iminomycosporines Isolées de *Pocillopora eydouxi*

Taivini T. Teai^a, Phila Raharivelomanana^b, Jean-Pierre Bianchini^b, Robert Faure^b,
Paul M.V. Martin^a et Aimé Cambon^{b*}

^aInstitut Territorial de Recherches Médicales Louis Malardé, BP 30 Papeete, Tahiti, Polynésie Française.

^bUniversité Française du Pacifique. BP 6570 Faaa Aéroport, Tahiti, Polynésie Française.

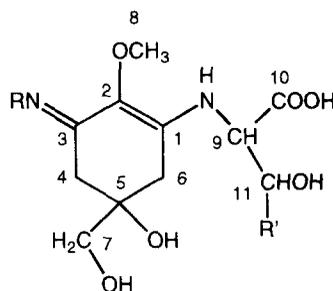
Résumé: Deux nouvelles molécules UV absorbantes de la famille des iminomycosporines à résidu acides aminés ont été isolées et caractérisées à partir du corail récifal *Pocillopora eydouxi*: la palythine-sérine (**1**) ($\lambda_{\max} = 320$ nm) et la N-méthylmycosporine-sérine (**2**) ($\lambda_{\max} = 325$ nm).
© 1997 Published by Elsevier Science Ltd.

La présence d'iminomycosporines à résidu acides aminés, absorbant la lumière UV chez les coraux est bien connue. Ces composés sont fréquents chez divers organismes marins^{1,2}.

La N-méthylmycosporine-thréonine, une mycosporine comportant la thréonine comme résidu acide aminé au lieu de la glycine usuelle et à fonction N-méthylimine, a été isolée de *P. damicornis* et *Stylophora pistillata*³. La présente communication concerne l'identification de deux nouvelles iminomycosporines substituées par la sérine, obtenues à partir de *P. eydouxi*: la palythine-sérine **1** et la N-méthylpalythine-sérine **2** accompagnées de la N-méthylmycosporine-thréonine **3**. Les structures des composés **1** et **2** ont été établies par comparaison de leurs données spectrales (SM, RMN) avec celles du composé **3**^{3,4}.

Les échantillons de coraux Scléactiniaires *P. eydouxi* ont été collectés à une profondeur de 0,5m dans le lagon de Arue, Tahiti (149°32' W, 17°31 S, Archipel de la Société). Les extraits méthanoliques de ces coraux montrent une forte absorption de la lumière UV entre 320-330 nm. Les composés **1** (cristaux blancs granuleux), **2** (cristaux jaunes) et **3** ont été isolés de ces extraits par CLHP sur phase inverse⁵.

Le composé **1** présente un ion pseudomoléculaire $[MH]^+$ à m/z 275 sur son spectre CL/ISE/SM compatible avec la formule moléculaire $C_{11}H_{18}N_2O_6$. Le spectre de RMN du 1H du composé **1** présente des signaux dus aux éléments structuraux communs entre les composés **1** et **3**: le cycle imino-mycosporine (protons H-4 et H-6), le groupe méthylène hydroxylé H-7 et le groupe méthoxyle H-8 (tableau 1). Les protons déblindés résonant à 4,37, 3,95 et 4,03 ppm sont respectivement dus au groupe méthine



- 1** (R,R'=H)
2 (R=CH₃,R'=H)
3 (R,R'=CH₃)

* Fax: (33) 04 92 07 61 56 E-mail: cambon@unice.fr.

H-9 en α d'une fonction acide et au groupe hydroxyméthanol H-11. Ces derniers signaux sont attribuables aux protons de la sérine ⁶. L'ensemble de ces données spectroscopiques permet d'attribuer la structure palythine-sérine au composé 1.

Sur le spectre CL/IES/SM du composé 2, l'ion pseudomoléculaire $[MH]^+$, à m/z 289, est compatible avec la formule moléculaire $C_{12}H_{20}N_2O_6$. Le spectre de RMN du 1H du composé 2 présente également les signaux dus aux éléments structuraux communs aux composés 1 et 3. Le groupe méthylimine H-12 constitue un motif supplémentaire par rapport aux éléments de 1. D'après les données de RMN du 1H , la sérine constitue, comme dans le composé 1, le résidu acide aminé du composé 2. En conséquence, le composé 2 est identifié à la N-méthylpalythine-sérine.

Tableau 1: Données de RMN 1H (400 MHz) de la palythine-sérine 1 et de la N-méthylpalythine-sérine 2 dans D_2O .

Atome N°	Composé 1 $\delta^* \text{ } ^1H$, m, J(Hz)	Composé 2 $\delta^* \text{ } ^1H$, m, J(Hz)
1	-	-
2	-	-
3	-	-
4	2,89 d (17,6)	2,88 s
5	-	-
6	2,85 d (17)	2,83 AB q (17,5)
7	3,60 s	3,59 s
8	3,70 s	3,64 s
9	4,37 dd (6,7 ; 3,7)	4,30 dd (6,6 ; 3,8)
10	-	-
11	4,03 dd (11,9 ; 3,7) 3,95 dd (11,6 ; 7,2)	3,99 dd (11,8 ; 3,7) 3,90 dd (11,8 ; 6,7)
12	-	3,09 s

* en ppm. (référence interne: 1,4-dioxane)

Le substituant sérine comme résidu acide aminé présent dans ces deux nouvelles molécules a été également signalé dans une iminomycosporine isolée de *Mytilus galloprovincialis*⁷.

Palythine-sérine 1: UV $\epsilon_{(\max)320}$ 1.05×10^4 ; CL/IES/SM m/z 275 $[MH]^+$, m/z 260 $[M-15]^+$.

N-méthylmycosporine-sérine 2: UV $\epsilon_{(\max)325}$ 1.66×10^4 ; CL/IES/SM m/z 289 $[MH]^+$, m/z 274 $[M-15]^+$.

Remerciements. Les auteurs expriment leurs vifs remerciements à Mr J.H. Drollet pour l'identification taxonomique des coraux et aux Dr. W.C. Dunlap et Dr. A.M. Legrand pour leurs précieux conseils.

Références et notes

- Karentz, D.; Mc Euen, F.S.; Land, M.C.; Dunlap, W.C. *Mar. Biol.* **1991**, *108*, 157-166.
- Shick, J.M.; Dunlap, W.C.; Chalker, B.E.; Banaszak, A.T.; Rosenzweig, T.K. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **1992**, *90*, 139-148.
- Wu Won, J.; Rideout, J.A.; Chalker, B.E. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 5255-5256.
- Teai, T.T.; Thèse de Sciences, **1996**, Université Française du Pacifique, Papeete, Polynésie Française.
- Une colonne semi-préparative de Lichrorep RP-18, éluée avec une solution aqueuse d'acide acétique à 0,1%, a été utilisée pour éliminer la majeure partie des composés non polaires. Les fractions contenant les composés intéressants ont été lyophilisées et redissoutes dans de l'eau désionisée. La purification finale des composés 1, 2 et 3 a été effectuée par chromatographies successives sur colonnes semi-préparatives Develosil 7-C8 et Develosil TMS-5 éluées respectivement avec des solutions aqueuses d'acide acétique à 0,2 et 0,1%. La détection, pour les deux systèmes, était à 320 nm. Les rendements pour les composés 1, 2 et 3 ont été respectivement de 0,0006, 0,00014 et 0,00005 % par rapport à la masse de corail entier.
- Tsujino, I.; Yabe, K.; Sekikawa, I. *Botanica Marina* **1980**, *23*, 65-68.
- Chioccaro, F.; Misuraca, G.; Novellino, E.; Ptota, G. *Tetrahedron Lett.* **1979**, *34*, 3181-3182.