

SUR LA BIOSYNTHESE DE L'ACIDE BOURGEANIQUE

Bernard BODO* et Darius MOLHO

Laboratoire de Chimie du Muséum National d'Histoire Naturelle, 63 rue Buffon, 75005-Paris.

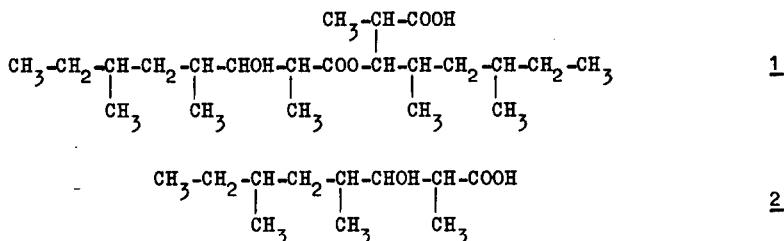
et

Judith POLONSKY

Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S. - 91190 - Gif/Yvette.

(Received in France 27 February 1974; received in UK for publication 5 March 1974)

L'acide bourgeanique 1 (1), métabolite de plusieurs Lichens (2), est l'ester formé par O-acylation d'une molécule de l'hydroxy-acide en C₁₁, 2, par une deuxième molécule de cet acide. La structure de ce dernier suggère une biosynthèse faisant intervenir une chaîne poly-β-cétonique. Deux hypothèses biogénétiques peuvent être formulées. Le composé 2 serait formé : soit à partir de trois unités propioniques plus une unité acétique, soit par condensation de quatre unités acétiques suivie de méthylation par la méthionine.



La structure 2 est très voisine de celle des acides aliphatiques ramifiés des glandes uropygiennes des Palmipèdes, pour lesquels la biogénèse polypropionique a été démontrée (3). L'utilisation de l'acide propionique pour élaborer des acides ramifiés a été également prouvée dans le cas de divers métabolites des Bactéries [érythromycine, méthymycine, acide mycocérosique (4,5,6)] et des Invertébrés comme les Ascaris [acide méthyl-2 butyrique (7)].

Par ailleurs, il a été prouvé que le portentol, métabolite de Lichens du genre Roccella, qui a une structure polypropionique, est biosynthétisé à partir d'acide acétique (malonique) et de méthionine (8).

Nous avons étudié la biogénèse de l'acide bourgénanique à l'aide de $[1-^{14}\text{C}]$ acétate de sodium, $[1-^{14}\text{C}]$ propionate de sodium et de $\text{L}[\text{CH}_3-^{14}\text{C}]$ méthionine.

Le lichen Desmaziera evernicoides (Nyl.) Foll. et Hun., (10 g) fraîchement récolté (au mois de juin) est mis en suspension dans une solution de Czapek-Dox stérile (150 cm³) contenant le précurseur (100 μCi), et agité pendant 48 h sous éclairage (200 W). Le lichen est ensuite lavé abondamment à l'eau, séché et extrait à l'acétone. L'acide bourgénanique isolé est purifié par cristallisations répétées jusqu'à radioactivité constante. Les valeurs des radioactivités de l'acide bourgénanique et les pourcentages d'incorporation sont consignés dans le tableau suivant :

Précurseur	Radioactivité dpm/m.mole . 10^{-6}	Incorporation %
$[1-^{14}\text{C}] \text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$	3,09	1,17
$[1-^{14}\text{C}] \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Na}$	0,04	0,01
$[\text{CH}_3-^{14}\text{C}]$ méthionine	46,32	11,33

Ces résultats montrent que l'acide acétique et la méthionine sont incorporés et que l'acide propionique ne l'est pas de façon significative.

L'acide bourgénanique radioactif provenant de l'expérience réalisée avec la méthionine est soumis à l'oxydation selon Kuhn-Roth. L'acide acétique radioactif obtenu est isolé sous forme de son p-phényl phénacylate que l'on purifie par chromatographie sur plaque de gel de silice. L'acide acétique est ensuite régénéré par saponification et dégradé par la réaction de Schmidt en CO₂ et méthylamine, captée sous forme de N-(dinitro-2,4 phényl) méthylamine.

L'examen du schéma I, dans lequel sont représentées ces dégradations, indique la présence exclusive de la radioactivité dans les groupes méthyles.

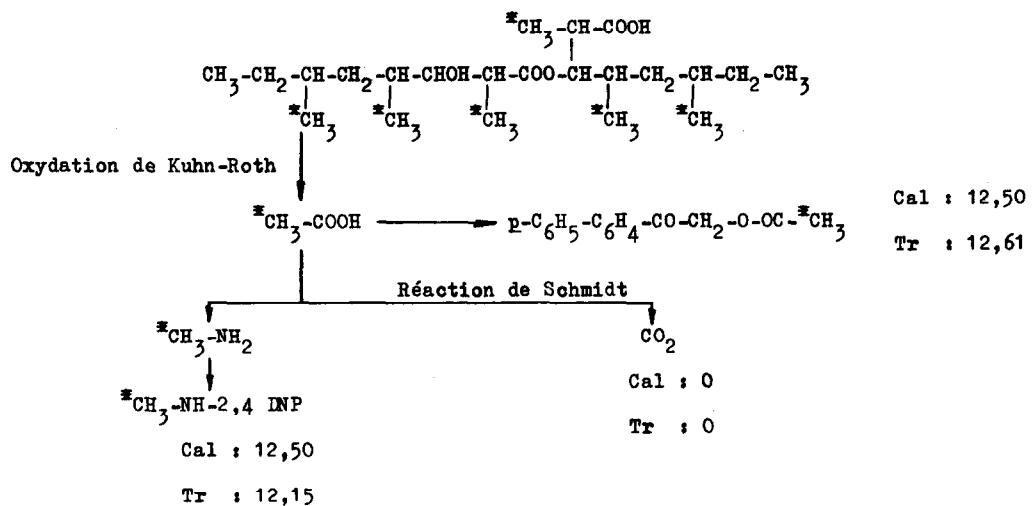
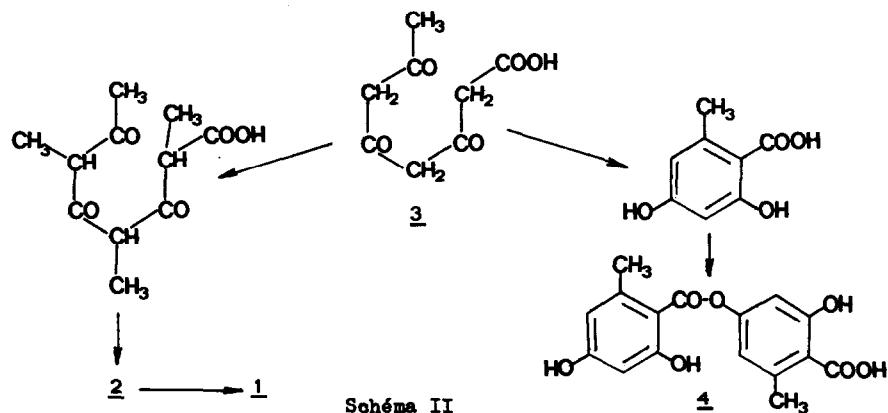


Schéma I

Les valeurs portées indiquent les activités spécifiques molaires exprimées en % de celle de l'acide bourgénanique. (Une mole de cet acide donne 8 moles d'acide acétique.)

L'ensemble des résultats vérifie la deuxième hypothèse biogénétique : l'acide bourgéanique est biosynthétisé par méthylation d'une chaîne polyacétique.

Cette biosynthèse peut donc être rapprochée de celle des depsides, constituants caractéristiques des Lichens. La voie acétique-malonique a été démontrée pour plusieurs d'entre eux (9,10), dont l'acide lécanorique 4 (schéma II).



La méthylation de la chaîne poly- β -cétionique 3 et la réduction des carbonyles, dans le cas de l'acide bourgénanique, constituerait une déviation de cette voie

biogénétique.

On connaît d'ailleurs différents depsides, comme l'acide barbatique (11) et la nephroactine (12), qui ont des degrés de C-méthylation intermédiaires entre ceux des acides lécanorique et bourgénanique.

Il serait intéressant de savoir s'il existe un rapport entre ces degrés de C-méthylation, comme on a pu l'envisager pour l'0-méthylation (13), et le niveau d'évolution des Lichens.

Bibliographie

- (1) - B.BODO, P.HEBRARD, L.MOLHO et D.MOLHO, *Tetr.Lett.*, p.1631 (1973).
- (2) - Desmaziera evernioides et Ramalina bourgeana (1) ; R.leptocarpha (S.HUNECK, R.D.A.), R.tingitana (J.L.BRETON FUNES, Espagne), Cladonia conista (C.F.CULBERSON, U.S.A.) : Communications personnelles ; Stereocaulon tomentosum (T.BRUUN, *Acta chim.scand.*, 27, 3120 (1973)).
- (3) - R.E.NOBLE, R.L.STJERNHOLM, D.MERCIER et E.LEDERER, *Nature*, 199, 600 (1963).
- (4) - J.W.CORCORAN, T.KAMEDA et J.C.BUTTE, *Fed.Proc.*, 19, 227 (1960).
- (5) - A.J.BIRCH, E.PRIDE, R.W.RICKARDS, P.J.THOMSON, J.D.DUTCHER, D.PERLMAN et C.DJERASSI, *Chem.Ind.*, p.1245 (1960).
- (6) - E.LEDERER, *Pure appl.Chem.*, 2, 587 (1961).
- (7) - J.J.SAZ et A.WEIL, *J.biol.Chem.*, 235, 914 (1960) et 237, 2053 (1962).
- (8) - D.J.ABERHART, A.CORBELLA et K.H.OVERTON, *Chem.Comm.*, p.664 (1970).
- (9) - K.MOSBACH, *Acta chem.scand.*, 18, 329 (1964).
- (10) - M.YAMAZAKI, M.MATSUO et S.SHIBATA, *Chem.pharm.Bull.*, 13, 1015 (1965).
- (11) - A.St.PFAU, *Helv.chim.Acta*, 11, 864 (1928).
- (12) - M.NUNO, Y.KUWADA et K.KAMIYA, *Chem.Comm.*, p.76 (1969).
- (13) - M.E.HALE Jr, *Israel J.Bot.*, 15, 150 (1966).