

STRUCTURE CRISTALLINE ET MOLECULAIRE DE LA PHOMENONE,  
PHYTOTOXINE PRODUITE PAR LE CHAMPIGNON Phoma  
EXIGUA VAR. NON OXYDABILIS.

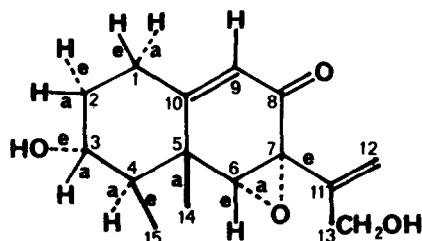
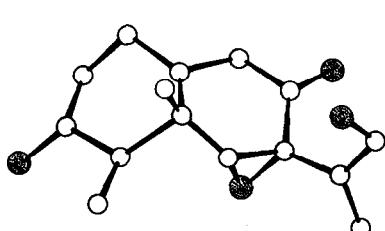
Claude RICHE, Claudine PASCARD-BILLY\*, Michel DEVYS  
Alain GAUDEMÉR, Michel BARBIER

Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, 91190-Gif-sur-Yvette, France  
et Jean-François BOUSQUET

Station Centrale de Pathologie Végétale, INRA, 78000-Versailles, France

(Received in France 12 June 1974; received in UK for publication 24 June 1974)

Une substance phytotoxique a récemment été isolée<sup>1, 2</sup> des filtrats de culture de Phoma exigua var. non oxydabilis ; nous proposons le nom de phoménone afin de la distinguer d'autres phytotoxines produites par les Phoma<sup>3-5</sup>. La phoménone cristallisée<sup>1</sup> (AcOEt, prismes incolores) fond à 148-149°C ;  $[\alpha]_D^{20} = +225 \pm 2^\circ$  ;  $\Delta \epsilon_{332} = +4,06$  ;  $\Delta \epsilon_{248} = +6,5$  ;  $\Delta \epsilon_{220} = -15$  (méthanol) ; Rf 0,48 CCM SiO<sub>2</sub> Merck (AcOEt, coloration violette avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/100°C). La composition élémentaire et la masse moléculaire mesurée par spectrométrie de masse sont en accord avec la formule C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>. Les cristaux sont orthorhombiques, le groupe spatial est P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> et les dimensions de la maille sont a = 9,478 b = 10,130 c = 14,833 Å. La structure a été résolue par l'analyse aux rayons X en utilisant les méthodes directes et la fonction de phase mise au point dans cet Institut<sup>6</sup> ; la valeur finale de R est de 8 %. Cette méthode ne permet pas de préciser la configuration absolue ; cependant le dichroïsme circulaire est en accord avec la stéréochimie représentée<sup>7, 8</sup>.



La phoménone montre les caractéristiques suivantes :  $\lambda_{\text{max}}$  240 nm  $\epsilon$  17.000 (méthanol). IR (KBr) 1675 cm<sup>-1</sup> (CO conjugué) ; 1110 cm<sup>-1</sup> (éther) ; 1640 et 880 cm<sup>-1</sup> (méthylène) ; 3300-3380 cm<sup>-1</sup> (OH). Spectre de masse : m/e 264 (M)<sup>+</sup> 50 %, 249 (M-15)<sup>+</sup> 23 %, 246 (M-18)<sup>+</sup> 17 %, 235 (M-29)<sup>+</sup> 33 %, 231 (M-18-15)<sup>+</sup> 40 %, 123 100 %, 91 90 %. Le diacétate fond à 125-127°C, Rf 0,84 CCM SiO<sub>2</sub> (AcOEt) ; le spectre de masse ne montre pas d'ion moléculaire mais un ion intense à m/e 288 (M-60)<sup>+</sup>. Le produit de réduction par NaBH<sub>4</sub> (amorphe Rf 0,32) conduit à un triacétate amorphe Rf 0,72 ; spectre de masse = m/e 392 (M<sup>+</sup>), 332 (M-60)<sup>+</sup>.

272 ( $M-120$ )<sup>+</sup>, 212 ( $M-180$ )<sup>+</sup>. Les spectres de RMN<sup>9</sup> de la phoménone, de son diacétate et celui du triacétate du produit de réduction sont résumés au tableau ; la réduction du carbonyle s'est effectuée de façon stéréospécifique (OH en 8  $\beta$  axial).

Nous remercions le Professeur E. Lederer pour son intérêt et les Professeurs G. Snatzke et K. Kuriyama pour des discussions du dichroïsme circulaire.

	Phoménone	Diacétate de Phoménone		Triacétate de dihydropoménone
	$CD_3OD$	$CDCl_3$	$CDCl_3 + C_6D_6$	$CDCl_3$
H <sub>1a</sub>	2, 67 (m)	2, 60 (m)	2, 43 (m)	
H <sub>1e</sub>		2, 05 (m)	2, 06 (m)	
H <sub>2a</sub>		1, 3		
H <sub>2e</sub>		1, 3		
H <sub>3</sub>	3, 58 (dt)	4, 88 (dt)	4, 82 (dt)	
H <sub>4</sub>		2, 05		
H <sub>6</sub>	3, 40 (s)	3, 31 (s)		3, 03 (s)
H <sub>9</sub>	5, 70 (d)	5, 77 (d)	5, 70 (d)	5, 13 (t)
-CH <sub>2</sub> (12)	5, 25 (m)	5, 37-5, 41 (m)	5, 33-5, 39 (m)	5, 28-5, 38 (m)
-CH <sub>2</sub> OH (13)	4, 20 (s1)	4, 77 (m)	4, 76 (q)	4, 69 (m)
-CH <sub>3</sub> (14)	1, 25 (s)	1, 29 (s)	1, 16 (s)	1, 08 (s1)
-CH <sub>3</sub> (15)	1, 20 (d)	1, 13 (d)	1, 05 (d)	1, 02 (d)
OAc		2, 01-2, 08		2, 03 (6H)
J <sub>1a, 1e</sub>			14, 5 Hz	2, 07 (3H)
J <sub>1a, 2a</sub>			14, 5 Hz	H <sub>8</sub> : 5, 86 (m)
J <sub>1a, 2e</sub>			5 Hz	
J <sub>1a, 9</sub>	1, 8 Hz		2 Hz	
J <sub>3, 2a</sub>	10, 5 Hz		11, 2 Hz	
J <sub>3, 2e</sub>	4 Hz		4, 5 Hz	
J <sub>3, 4</sub>	10, 5 Hz		11, 2 Hz	

#### REFERENCES

- <sup>1</sup>J. F. Bousquet, Ann. Phytopathol., 1973, n°4, sous presse.
- <sup>2</sup>I. Végh, M. Bourgeois, J. F. Bousquet et J. Velastegui, Bull. Soc. Mycol. Fr., 1974 sous presse.
- <sup>3</sup>C. Takahashi, S. Sekita, K. Yoshihira, S. Natori, S. Udagawa, H. Kurata, M. Enomoto, K. Ohtsubo, M. Umeda et M. Saito, Chem. Pharm. Bull. Jap., 1973, 21, 2286.
- <sup>4</sup>J. F. Bousquet et M. Barbier, Phytopathol. Z., 1972, 75, 365.
- <sup>5</sup>W. Rothweiler et C. Tamm, Helv., 1970, 53, 696.
- <sup>6</sup>C. Riche, Acta Cryst., 1973, A29, 133.
- <sup>7</sup>G. Snatzke, Tetrahedron, 1965, 21, 421.
- <sup>8</sup>P. R. Enslin, T. W. Naudé, D. J. J. Potgieter et A. J. Van Wyk, Tetrahedron, 1966, 22, 3213.
- <sup>9</sup>Les spectres de RMN ont été mesurés sur des appareils Varian A 60 et Bruker 90 Hz la raie du tétraméthylsilane est prise comme zéro de référence.