

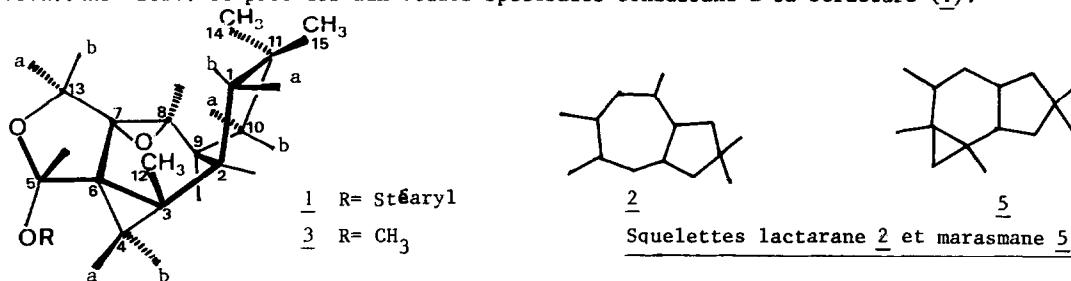
STRUCTURE DU STEARYL-VELUTINAL, SESQUITERPENOÏDE NATUREL DE *LACTARIUS VELUTINUS* Bert¹.

Jean FAVRE-BONVIN, Katia GLUCHOFF-FIASSON et Jacques BERNILLON

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

Abstract: Stearyl-velutinal, a new natural sesquiterpenoid isolated from *Lactarius velutinus* Bert., has the structure 1; this very labile compound is responsible for the dark-blue reaction of the fungus to the 'sulfo-vanilllic' mixtures.

Depuis une dizaine d'années, de nombreux sesquiterpènes, généralement de type lactarane (2), ont été décrits à partir de Russulaceae, champignons dont certaines cellules bleuissent au réactif "sulfo-vanillique"². Analysant divers Lactaires dans des conditions très douces, nous avons eu la surprise de n'obtenir, au lieu de ces multiples composés, qu'une substance très labile notamment sur silice. Nous avons pu l'isoler (CLHP sur alumine) de *Lactarius velutinus* Bert. et procéder aux études spectrales conduisant à sa structure (1).



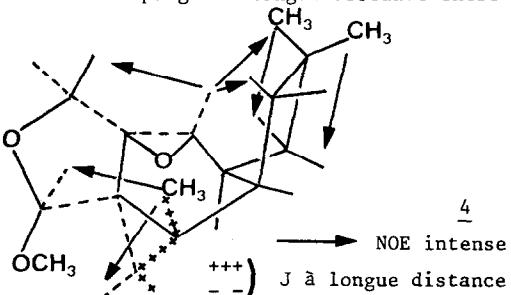
Ce composé, amorphe et blanc, (F: 29°C; $[\alpha]_D^{20}$: +55°, hexane) a un spectre de masse en EI constitué de 3 ions principaux à m/z 284 ($C_{18}H_{36}O_2$), 232 ($C_{15}H_{20}O_2$) et 214 (232 - H_2O), dont les deux premiers ne sont pas reliés. Par couplage CLHP-SM puis par D/CI l'ion moléculaire a pu être mis en évidence à m/z 516 (dans les deux cas MH^+ trouvé à m/z 517); l'ion à m/z 284 a pu être attribué à l'acide stéarique (CPG de l'ester méthylique du produit de méthanolysé) qui estérifie donc dans le produit naturel, par une liaison très labile, un sesquiterpénoïde de m/z 250, que nous proposons d'appeler vélutinal.

Sur les spectres de RMN-¹³C et ¹H du produit naturel on repère bien l'acide stéarique et le squelette sesquiterpénique avec un cycle furane réduit mais différent du lactarane en particulier par la présence d'un CH_2 cyclopropanique.

Les déplacements chimiques de l'un des CH (¹³C: 99,5 ppm; ¹H: 6,24 ppm) et la forte instabilité de la molécule suggèrent la présence d'un hémiacétal dont l'OH serait estérifié par l'acide stéarique. La méthanolysé douce (5h. dans MeOH à 20°C) conduit au composé 3 dont le spectre de RMN-¹H, en accord avec les résultats précédents, confirme l'hypothèse de l'hémi-

acétal (blindage de l'¹H-5 à 4,76 ppm dû à la substitution d'un CH₃ à l'acide). Par des expériences de découplage on assure en outre l'enchaînement: -⁸CH-⁹CH(¹⁰CH₂)⁻²CH-¹CH₂- et donc la partie diméthylcyclopentane du squelette.

Les couplages à longue distance entre H que nous avons pu montrer (4) permettent de situer les différents substituants. Ce composé a



donc le squelette carboné ⁵ de l'acide marasmique et de l'isovelléral également isolés de Basidiomycètes supérieurs²; le type lactarane en dérive aisément par extension de cycle. La présence de l'époxyde vicinal a été confirmée par réaction colorée³ et par fixation de TMCS.

Des expériences de NOE (4) ont permis de confirmer l'ensemble des résultats et d'assurer la stéréochimie de la molécule, qui s'avère identique à celle des composés déjà décrits².

Le "vélutinal" est à la base de la réaction à la "sulfo-vanilline" de tous les Hyménomyctères que nous avons analysés, que leur hyménium soit orné (*Lactarius*, *Bondarzewia*, *Lentinellus*, *Auriscalpium*) ou lisse (*Peniophora*, *Vararia*)⁴; à côté de l'acide stéarique, divers acides gras, en cours d'identification, contribuent parfois à son estérification.

Spectre de RMN-¹H du Stéaryl-Vélutinal (CDCl₃, CAMECA 350 MHz), ppm/TMS, J en Hz:
6,24 (1H; H-5; s); 4,26 (1H; H-13a; d; J_{gem}: 10); 4,16 (1H; H-13b; d; J_{gem}: 10); 2,82 (1H; H-8; d; J₈₋₉: 1,3); 2,34 (2H; -CO-CH₂-; t; J: 7,5); 2,22 (1H; H-2; ddd; J_{2-1b}: 13; J₂₋₉: 6,5; J_{2-1a}: 6,5); 1,91 (1H; H-9; m); 1,80 (1H; H-10b; dd; J_{gem}: 14; J_{10b-9}: 8); 1,55-1,70 (4H; H-1a H-10a; CO-CH₂-CH₂-; m); 1,23-1,31 (28H; -(CH₂)₁₄-; m); 1,22 (3H; H-12; s); 1,06 (1H; H-1b; dd; J_{gem}: 13; J_{1b-2}: 13); 1,06 (3H; H-15; s); 1,04 (3H; H-14; s); 0,88 (3H; CH₃ acide stéarique; t; J: 6,5); 0,86 (1H; H-4b; d; J_{gem}: 5,6); 0,48 (1H; H-4a; d; J_{gem}: 5,6).

Spectre de RMN-¹³C du Methyl-Vélutinal (CDCl₃, VARIAN XL-100), ppm/TMS, fig. off res.
105,4 (d; C-5); 68,3 (t; C-13); 65,8 (s; C-7); 58,3 (d; C-8); 54,3 (q; OCH₃); 46,4 (t; C-1 ou 10); 45,8 (t; C-1 ou 10); 43,2 (d; C-9 ou 2); 38,6 (d; C-9 ou 2); 36,7 (s; C-11); 31,8 (q; C-14 ou 15); 31,6 (q; C-14 ou 15); 31,3 (s; C-6); 23,4 (s; C-3); 20,6 (q; C-12); 17,2 (t; C-4; J_{C-H}: 160 Hz).

Remerciements:

Nous remercions M. HARDY (Sté NERMAG) pour l'enregistrement des spectres de masse (RIBER R-10-10B), Mme ROBERJOT et M. GOBERT (Sté RHONE-POULENC, études par RMN) et la Société JOBIN-YVON (CLHP Mini-Prep).

BIBLIOGRAPHIE.

- 1) Recherches chimiotaxinomiques sur les Champignons XXXXV; XXXXIV: J.L. FIASSON, Biochem. Syst. Ecol., à paraître.
- 2) W.A. AYER and L.M. BROWNE, Tetrahedron 37, 2199-2248 (1981).
- 3) J.G. BUCHANAN and J.C.P. SCHWARZ, J. Chem. Soc. 1962, 4770-7.
- 4) K. GLUCHOFF-FIASSON et R. KUHNER, C. R. Acad. Sci. Paris, sous presse.
(Received in France 19 February 1982)