



## ÉTUDE PRÉLIMINAIRE D'UNE ÉPONGE NÉO-CALÉDONIENNE : *AXINELLA CARTERI* DENDY

M. IMALALEN<sup>1</sup>, J. GARNIER<sup>2</sup>, J. MAHUTEAU<sup>1</sup>, Michel PLAT<sup>1</sup>, D. DUHET<sup>3</sup>  
et C. DEBITUS<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Chimie thérapeutique II, SDI 62330 au CNRS, Faculté de Pharmacie,  
Université de Paris-Sud, rue J.B. Clément, F 92296 Chatenay Malbry Cédex

<sup>2</sup>Laboratoire de Botanique, Faculté de médecine et de Pharmacie de Rouen,  
F 76800 Saint Etienne du Rouvray

<sup>3</sup>Centre ORSTOM, BP A 5, Nouméa, Nouvelle Calédonie

Le genre *Axinella*, famille des Axinellidées, classe des Démosponges, est répandu sous toutes les latitudes et la composition chimique de quelques espèces de l'hémisphère boréal a déjà été étudiée : *A. cannabina* (1,2), *A. polypoides* (3,4), *A. verrucosa* (5), originaires de la Méditerranée, *A. agnata* (6), du littoral de la Manche, *A. damicronis* (7), de l'Atlantique et *A. polycapella* (8), de la Mer des Caraïbes.

Cette composition est assez homogène puisqu'à l'exception d'*A. polycapella* qui renferme des composés polyphénoliques, les autres espèces contiennent des sesquiterpènes et des stérols. Parmi elles, *A. verrucosa* se distingue par son contenu de 3- $\beta$ -hydroxyméthyl-A-nor-stéranes.

*A. carteri* Dendy, collectée par l'équipe de plongeurs-biologistes du centre ORSTOM de Nouméa dans le chenal de l'îlot Canard, au large de l'Anse Vata, dans le lagon de Nouméa, par une profondeur de 6 à 10 m, dans une eau de température  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ , a été lyophilisée sur place. Un échantillon du lot étudié de référence R1257 est conservé au Museum National d'Histoire Naturelle.

### Etude chimique:

L'extraction est conduite selon le schéma général représenté Fig. 1.

L'extrait B est chromatographié sur colonne de Kieselgel<sup>®</sup> et élué par des mélanges de polarité croissante, successivement  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ , 100 fractions ont été obtenues puis regroupées en 19 fractions en fonction de leur composition suivie par c.c.m. ; d'eux d'entre elles, choisie d'après leur abondance et la simplicité relative de leur composition, font l'objet de l'étude rapportée ici.

Après purification par chromatographies sur colonne, puis préparatives sur plaques de Kieselgel<sup>®</sup>, la fraction la moins polaire conduit à l'isolement d'un produit A et la plus polaire à celui d'un produit B.

D'après la microanalyse ( $\text{C}\%=80.25$ ,  $\text{H}\%=12.51$ ,  $0\%_{\text{diff}}=7.24$ ) et la masse moléculaire ( $M_r=416$ ) de B, ce composé possède la formule brute  $\text{C}_{29}\text{H}_{52}\text{O}$ . L'étude de sa fragmentation en spectrométrie de masse ainsi que celle des spectres de RMN du  $^1\text{H}$  et du  $^{13}\text{C}$  permettent de conclure que B est constitué d'un mélange de trois 3  $\beta$  hydroxyméthyl A nor  $\text{D}_5$  stigmastanes **1**, **2** et **3** (Fig. 2) qui n'ont pu, jusqu'à présent, être séparés les uns des autres.

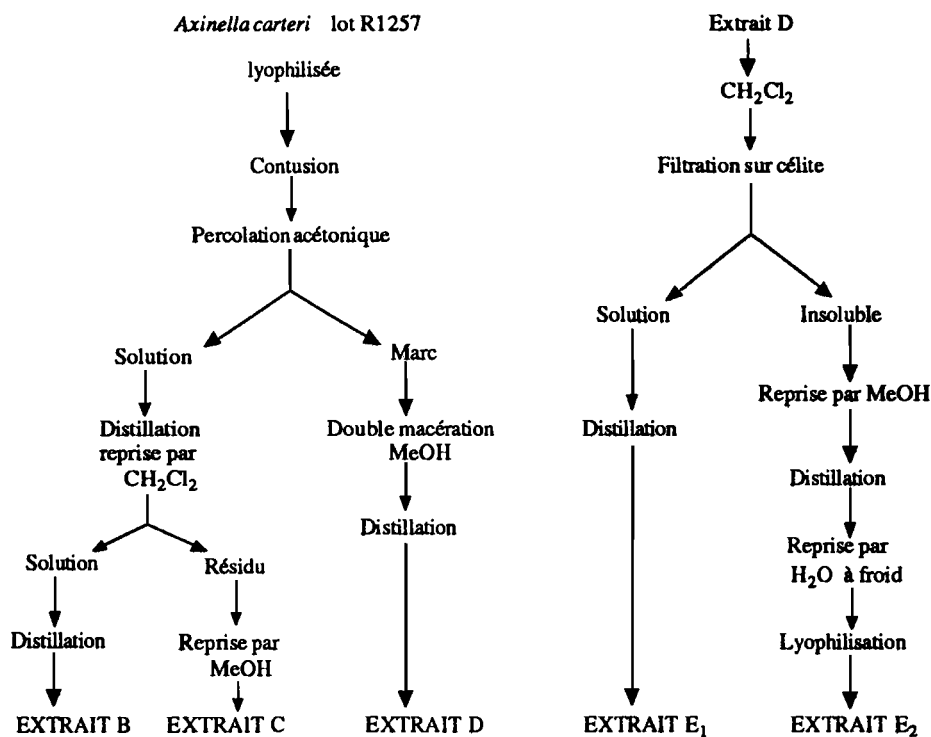


Figure 1

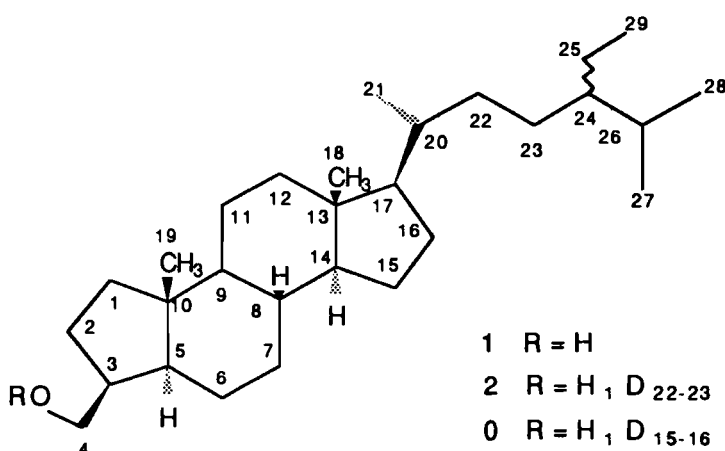


Figure 2

L'analyse du spectre de RMN du  $^1\text{H}$  montre que le composé majoritaire est le 3- $\beta$ -hydroxyméthyl-A-nor- $\beta$ -sitostérol **1**. Les composés insaturés correspondants  $\Delta_{22}$  et  $\Delta_{15}$ , respectivement **2** et **3** sont très minoritaires. Des mélanges similaires ont déjà été signalés par divers auteurs (3, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15) dans d'autres éponges appartenant à la famille des Axinellidées.

Le composé **A** possède la formule brute  $\text{C}_{48}\text{H}_{80}\text{O}_2$  compatible avec la masse moléculaire  $M_r=718$  et l'analyse centésimale (Cp-82.45, Hp-12.4, Op<sub>diff</sub>-5.15). L'examen des données spectroscopiques (RMN du  $^1\text{H}$  et du  $^{13}\text{C}$ ) met en évidence des similitudes avec celles de **B** et permet d'identifier les déplacements chimiques d'une partie des carbones à ceux d'un



acide gras monoinsaturé en C<sub>18</sub>. La saponification de A conduit à l'isolement de l'acide éicosénoïque (20:11) et d'un mélange de 1 et 2 seuls.

### Conclusion

Si la présence de stérols à cycle A modifié paraît être un traceur de la famille des Axinellidées, il semble que *A. carteri* soit la seule d'où aient pu être extraits leurs esters d'acides gras.

Des tests de cytotoxicité, réalisés au préalable par l'ORSTOM de Nouméa sur un extrait aqueux (extrait A), s'étant montré positifs, l'étude est poursuivie sur la fraction E<sub>2</sub> qui fournit une réaction de Dragendorff positive et pourrait contenir des composés azotés rencontrés également dans des Axinellidées (10,16) et doués d'activité cytostatique (17,18,19).

**Remerciements :** nous remercions les plongeurs du Centre ORSTOM de Nouméa pour la collecte du matériel, ainsi que le Professeur C. Lévi, du Museum National d'Histoire Naturelle, pour l'identification de celui-ci.

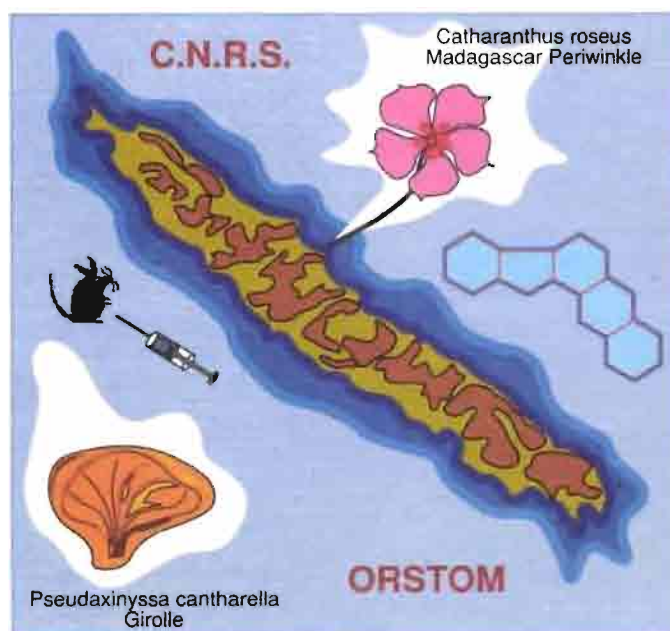
### Bibliographie

1. Cafieri F., Fattorusso E., Magno C., Santacroce C. et Sica D., *Tetrahedron* **29**, 4259-4292 (1973)
2. Itoh T., Sica D. et Djerassi C., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 147-153 (1983)
3. Minale L. et Sodano G., *Ibid.*, 1888 (1974)
4. Hagen B., Donadey J.G. et Vacelet C., *Cell. Tissue Res.* **229**(3), 551-571 (1983)
5. Minale L. et Sodano G., *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, 2380 (1974)
6. Graziano G. et Francesco P., *Helv. Chim. Acta*, **71** (1), 62-71 (1988)
7. Dini A., Minale L., Pizza C., Riccio R., Zollo F., *Comp. Biochem. Physiol.* **71B** (2), 285-288, (1982)
8. Wratten J. et J. Meinwald, *Experientia* **37** (1), 13-14 (1987)
9. De Nanteuil G., Ahond A., Poupat C., Potier P., Pusset M., Pusset J. et Laboute P., *Tetrahedron* **41** (24), 6035-6039 (1985)
10. Kitagawa I., Kobayashi M., Kitakana K., Kido M. et Kyogoku Y., *Chem. Pharm. Bull.* **31** (1), 2321-2328 (1983)
11. Cimino G., De Rosa S., De Stefano S., Mazzarella L., Puliti R. et Sodano G., *Tetrahedron Lett.* **23**, 767-768 (1982)
12. Kanazawa A., Teshima S. et Hyodo S., *Comp. Biochem. Physiol.* **62B**, 521-525 (1979)
13. Bohlin L., Gehrken H.P., Scheuer P.J. et Djerassi C., *Steroids*, **35**, 295-304 (1980)
14. Bohlin L., Sjöstrand U., Sullivan B.W et Djerassi C., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1023-1028 (1981)
15. Bergquist P.R., Hofheinz W. et Oesterhelt G., *Biochim. Syst. Ecol.*, **8**, 432-435 (1980)
16. De Nanteuil G., Ahond A., Guilhem J., Poupat C., Tran Huu Dau G.E., Potier P., Pusset M., Pusset J. et Laboute P., *Tetrahedron*, **41** (24), 6019-6033 (1985)
17. Ahond A., Bedoya-Zurita M., Colin M., Fizames C., Laboute P., Lavelle F., Laurent D., Poupat C., Pusset J., Pusset M., Thoison O., Potier P., *C. R. Acad. Sci. Paris*, **307** (II), 145-148 (1988)
18. Almourabit A., Ahond A., Bedoya-Zurita M., Heng R., Marques-Braga R., Poupat C. et Potier P., *Troisième Symposium sur les Substances Naturelles d'Intérêt Biologique de la Région Pacifique-Asie*, Nouméa, Nouvelle-Calédonie, 26-30 août 1991.
19. Lavelle F., Curaudeau A., Bayssas M., Ahond A., Poupat C., Pusset J., Laurent D. et Potier P., *Ibid.*

# Troisième Symposium sur les substances naturelles d'intérêt biologique de la région Pacifique-Asie

Nouméa, Nouvelle-Calédonie, 26-30 Août 1991

## ACTES



Editeurs : Cécile DEBITUS, Philippe AMADE,  
Dominique LAURENT, Jean-Pierre COSSON