

Pyridin und 50 ml Propionsäureanhydrid bei 20° hält. Man dampft i.V. zur Trockene, löst den Rückstand in 300 ml abs. Methanol, filtriert, versetzt mit 100 ml abs. Äthanol und engt bis zur beginnenden Kristallisation ein: 8 g (60%) farblose Kristalle, Smp. 250–251° (Zers.). IR.: 3110 (NH), 2532 ( $\geq\text{N}^{\oplus}\text{—H}$ ), 1808, 1773, 1758 (Carbonylbanden).

$\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_7, \text{HCl}$  Ber. C 56,75 H 5,95 N 8,27 Cl 6,98%  
 (508,98) Gef. „ 56,96 „ 6,13 „ 8,30 „ 7,06%

28. 1, 2, 3, 8, 9 $\beta$ -Hexahydro-5, 6-dihydroxy-1-methyl-spiro[7H-benzo[de]chinolin-7( $\beta$ -3'), 4'-imidazolidin]-2', 5'-dion-hydrobromid (**35**·HBr). 20 g (60 mmol) der Base **34** werden wie unter 24. angegeben mit wässriger Bromwasserstoffsäure verseift: 18,1 g (78%) **35**·HBr, Smp. 312–315°.

IR.: 3524, 3088 (breit) (NH, OH); 2720 ( $\geq\text{N}^{\oplus}\text{—H}$ ); 1763, 1716 (Amidcarbonyl); 1605, 1504 (Aromatenbanden).

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4, \text{HBr}$  Ber. C 46,89 H 4,72 N 10,94 Br 20,80%  
 (384,28) Gef. „ 47,07 „ 4,77 „ 10,98 „ 20,99%

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] F. Schneider & K. Bernauer, Helv. 53, 938 (1970).
- [2] H. Besendorf, unveröffentlicht.
- [3] M. Shamma & W. A. Slusarchyk, Chem. Reviews 64, 59 (1964).
- [4] M. Shamma in «The Alkaloids» (Ed. R. H. F. Manske), Academic Press 1967, 9, 1.
- [5] T. Kametani: «The Chemistry of the Isoquinoline Alkaloids», Hirokawa Publ. Comp., Elsevier Publ. Comp. 1969.
- [6] K. Bernauer, Chimia 18, 407 (1964).
- [7] G. C. Morrison & J. Shavel, Jr., J. org. Chemistry 29, 2486 (1964).
- [8] W. Oberhänsli, unveröffentlicht.
- [9] M. Gerold, A. Hürlimann & K. v. Planta, Helv. physiol. Acta 24, 58 (1966).
- [10] M. Gerold & H. Tschirky, Arzneimittelforsch. 18, 1285 (1968).
- [11] M. Gerold & H. Fünfschilling, Arzneimittelforsch. 21, 2071 (1971).
- [12] E. C. van Leersum, Pflügers Arch. Ges. Physiol. 142, 377 (1911).
- [13] M. R. Amin, W. H. Linnel & L. K. Sharp, J. Pharm. Pharmacol. 9, 588 (1957).

74. Contribution à la phytochimie du genre *Gentiana*. II.Etude des cyclitols dans les feuilles de *Gentiana lutea* L.par Günter Bellmann<sup>1)</sup> et André Jacot-Guillarmod

Institut de chimie de l'Université de Neuchâtel

(14. II. 73)

*Summary.* L-(+)-bornesitol has been isolated from the leaves of *G. lutea* L. in the proportion of 1,6% by weight of dried material. *Meso*-inositol has also been detected by chromatography. Distribution of L-(+)-bornesitol and its taxonomic interest are discussed.

Le L-(+)-bornésitol, contrairement à son antipode, n'est que peu répandu chez les végétaux. Il n'a été décelé jusqu'à présent que dans deux familles, notamment

<sup>1)</sup> Adresse présente: *Battelle Memorial Institute*, centre de recherche de Genève, 7, Route de Drize, CH-1227, Carouge-Genève.

dans le *latex* de quelques *Apocynacées* fournissant le caoutchouc de Bornéo et dans une *Rubiacée* (tab. 1).

L-(+)-bornésitol

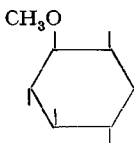


Tableau 1. *Distribution du L-(+)-bornésitol dans les végétaux*

Famille	Genre	Espèces	Références
<i>Apocynacées</i>	<i>Urceola</i>	<i>elastica</i> DC.	[1]
	<i>Urceola</i>	<i>esculenta</i> Benth.	[1]
	<i>Dyera</i>	<i>costulata</i> Hook	[2]
	<i>Dyera</i>	<i>lowii</i> Hook	[2]
	<i>Amsonia</i>	<i>angustifolia</i> Michx.	[3]
	<i>Amsonia</i>	<i>tabernaemontana</i> Walt.	[3]
	<i>Vinca</i>	<i>difformis</i>	[3]
	<i>Vinca</i>	<i>major</i>	[3]
	<i>Vinca</i>	<i>minor</i>	[4]
	<i>Tanghinia</i>	<i>venenifera</i> Poir.	[4]
	<i>Thevetia</i>	<i>neveifolia</i> Juss.	[4] [5]
	<i>Ochrosia</i>	<i>nakaiana</i> Koidz.	[6]
	<i>Plumeria</i>	<i>acutifolia</i> Poir.	[6]
	<i>Rubiacées</i>	<i>Sarcocephalus</i>	<i>diderichii</i> Walt.

Dans le cadre de nos études sur la phytochimie du genre *Gentiana* [8] nous avons isolé le L-(+)-bornésitol d'extraits méthanoliques des feuilles de *G. lutea* L. dans la proportion élevée de 1,6% en poids de matériel végétal sec. Le méso-inositol a été également mis en évidence par chromatographie sur couche mince de cellulose. Le L-(+)-bornésitol de *G. lutea* L a été caractérisé par déméthylation en méso-inositol et par son dérivé penta-acétylé. Son identité à un échantillon authentique de L-(+)-bornésitol a été établie par comparaison de leurs spectres IR. et RMN.

Des examens préliminaires par chromatographie sur couche mince font état d'une présence assez généralisée de bornésitol dans le genre *Gentiana*. Une publication ultérieure sera consacrée plus particulièrement à la distribution de ce cyclitol à l'intérieur du genre.

La présence de L-(+)-bornésitol dans les *Gentianacées* est particulièrement intéressante pour la chimiotaxonomie au niveau des familles constituant l'ordre des *Contortae* ou *Gentianales*; cette substance n'ayant été décelée que dans deux familles proches des *Gentianacées*, les *Apocynacées* et les *Rubiacées* (tab. 1). Les *Apocynacées* sont associées aux *Gentianacées*, *Loganiacées*, *Buddleiacées* et *Asclepiadacées* pour former l'ordre des *Contortae* de Wettstein [9], alors que Melchior [10] donne à ses *Gentianales* à peu près les mêmes caractères que Wettstein mais y inclut les *Rubiacées*.

Nous remercions le Professeur C. Favarger (Institut de botanique, Neuchâtel) pour ses précieux conseils, et le Professeur Th. Posternak (Ecole de chimie, Genève) pour la mise à disposition d'un échantillon authentique de L-(+)-bornésitol. Au Battelle Memorial Institute, centre de recherche de Genève, nous exprimons notre reconnaissance pour l'octroi d'une bourse d'étude (à G. B.).

## Partie expérimentale

**1. Extraction et purification des cyclitols.** - Les feuilles de *G. lutea* L. sont soumises à un séchage uniforme à 30° pendant 70 h. sous presse et avec ventilation. 500 g de feuilles séchées sont finement pulvérisées et traitées trois fois successivement avec 1,5 l de CHCl<sub>3</sub> à ébullition durant 5 h. Après filtration, on traite le matériel végétal successivement cinq fois avec 2 l de MeOH à ébullition durant 10 h. Les extraits méthanoliques sont réunis et concentrés à 500 ml. Après 2 jours dans une armoire frigorifique, on filtre la solution et purifie le résidu cristallin par traitement au charbon actif et par recristallisations répétées dans le méthanol. On recueille 8 g de cristaux incolores de L-(+)-bornésitol. La présence de méso-inositol a été décelée dans l'extrait brut par chromatographie sur couche mince de cellulose.

**2. Données analytiques.** - 2.1. L-(+)-bornésitol de *G. lutea* L.: F. 205°-206° recristallisé dans le méthanol (Litt. [7]: 201°-202°, échantillon authentique: 204°-205,5°). F. mélange avec échantillon authentique: 204°-205,5°. Analyse élémentaire: Trouvé: C 43,49; H 7,35; O (par différence): 49,16. Calc.: C 43,32; H 7,28; O 49,40. PM. (par tonométrie dans l'eau à 60°): 194 (calc. 194,19). Pouvoir rotatoire spécifique (H<sub>2</sub>O, 25°, c = 3,5196 g/100 ml):

$\lambda$ [nm]	$[\alpha]_{\lambda}^{25}$
589	+ 32,13 (Litt. [7] $[\alpha]_{\text{D}} = + 31,4$ )
578	+ 33,47
546	+ 37,79
436	+ 62,17
365	+ 93,65

2.2. Dérivé déméthylé. 200 mg de bornésitol traités avec 3 ml de HI 57% à ébullition pendant 1 h: F. 222°-223° après recristallisation dans EtOH. Dérivé identique à un échantillon authentique de méso-inositol Fluka «puriss». (F. mél. 222°-223°, spectres IR. superposables).

2.3. Dérivé penta-acétylé. Acétylation par Ac<sub>2</sub>O/AcONa. Substance dimorphe: F. 140° et 158° (Litt. [7]: 138°-139° et 157°). Pouvoir rotatoire spécifique (c = 1,9612 g/100 ml, acétone):

$\lambda$ [nm]	$[\alpha]_{\lambda}^{20}$
589	+ 9,23 (Litt. [7] $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = + 11,8$ (c = 0,76))
578	+ 9,64
546	+ 10,91
436	+ 17,85
365	+ 26,21

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. Girard, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 73, 426 (1871).
- [2] S. J. Angyal et al., J. chem. Soc. 1957, 1414.
- [3] V. Plouvier, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 253, 3047 (1961).
- [4] V. Plouvier, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 260, 1003 (1965).
- [5] S. Nishibe et al., Phytochemistry 10, 896 (1971).
- [6] S. Nishibe et al., Phytochemistry 10, 2543 (1971).
- [7] F. E. King & L. Jurd, J. chem. Soc. 1953, 1192.
- [8] G. Bellmann & A. Jacot-Guillarmod, Helv. 56, 284 (1973).
- [9] R. Wettstein, «Handbuch der Systematischen Botanik», p. 1017, Leipzig, Wien 1924.
- [10] H. Melchior dans «Syllabus der Pflanzenfamilien» édité par A. Engler, vol. II, p. 408-410, Berlin 1964.