

- [12] H. Prinzbach, P. Vogel & W. Auge, *Chimia* 21, 469 (1967).
 [13] J. Meinwald, Y. C. Meinwald & T. N. Baker, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 2513 (1963); W. L. Nelson & D. R. Allen, *J. Heterocyclic Chemistry* 9, 561 (1972); T. A. Eggelle, H. de Koning & H. O. Huisman, *Tetrahedron* 29, 2445, 2491 (1973).
 [14] R. M. Fantazier, *Org. Magnetic Resonance* 5, 77, 83 (1973).
 [15] D. N. Butler & R. A. Snow, *Canad. J. Chemistry* 50, 795 (1972).

23. Contribution à la phytochimie du genre *Gentiana*¹⁾

V. Identification d'un nouveau O-glucoside de C-glucoside flavonique dans les feuilles de *Gentiana nivalis* L.

par Kurt Hostettmann et André Jacot-Guillarmod

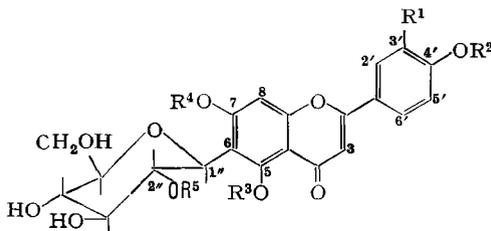
Institut de chimie de l'Université, Av. de Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel

(19. XII. 73)

Summary. A new flavonic heteroside, isoorientin-3'-O-glucoside, has been isolated from leaves of *Gentiana nivalis* L. by means of column chromatography on polyamide. The determination of the structure is described.

1. Introduction. – Dans un récent mémoire [2], nous avons décrit l'isoorientine-4'-O-glucoside I et l'isovitexine-4'-O-glucoside II que nous avons isolés à partir des feuilles de *Gentiana lutea* L.

Dans le cadre de notre étude phytochimique du genre *Gentiana*, nous avons identifié, dans les feuilles de *Gentiana nivalis* L., section *Cyclostigma* [3], un nouveau



- | | | | |
|--------------|---|----------|--|
| I: | R ¹ = OH, R ² = R ³ = R ⁴ = R ⁵ = H
R ² = β-D-glucopyrannosyle | VII [8]: | R ¹ = OH, R ² = R ³ = R ⁴ = H
R ⁵ = arabinosyle |
| II: | R ¹ = R ³ = R ⁴ = R ⁵ = H
R ² = β-D-glucopyrannosyle | VIII: | R ¹ = O-β-D-glucopyrannosyle
R ² = R ³ = R ⁴ = R ⁵ = H |
| III [4]–[7]: | R ¹ = OH, R ² = R ³ = R ⁵ = H
R ⁴ = β-D-glucopyrannosyle | IX: | R ¹ = OH, R ² = R ³ = R ⁴ = R ⁵ = H |
| IV [5]: | R ¹ = OH, R ² = R ³ = R ⁵ = H
R ⁴ = rutinosyle | X: | R ¹ = O-β-D-glucopyrannosyle
R ² = R ³ = R ⁴ = CH ₃ , R ⁵ = H |
| V [6]: | R ¹ = OH, R ² = R ³ = R ⁴ = H
R ⁵ = rhamnosyle | XI: | R ¹ = OH, R ² = R ³ = R ⁴ = CH ₃ ,
R ⁵ = H |
| VI [4]: | R ¹ = OH, R ² = R ³ = R ⁴ = H
R ⁵ = xylosyle | | |

¹⁾ Partie IV, voir [1].

C-glucoside flavonique encore non décrit, l'isoorientine-3'-O-glucoside VIII. La présente communication est relative à l'établissement de sa structure.

Rappelons à ce sujet qu'un certain nombre d'autres O-glycosides de l'isoorientine III-VII ont été décrits ces dernières années.

2. Résultats. - L'extraction des feuilles de *Gentiana nivalis* L. a été entreprise selon la technique mise au point précédemment [2]. L'extrait méthanolique chromatographié sur colonne de polyamide (MeOH/H₂O 1:1) fournit VIII (320 mg pour 60 g de feuilles).

Les spectres UV, enregistrés en présence des réactifs usuels montrent qu'il s'agit d'une flavone possédant des groupes hydroxyles libres dans les positions 5, 7 et 4' [9]. La valeur R_f élevée (C.C.M. polyamide Merck DC₁₁, MeOH/H₂O 9:1, R_f = 0,72), ainsi que la solubilité dans l'eau, indiquent que VIII est un hétéroside. L'hydrolyse acide conduit au glucose et à l'isoorientine, s'isomérisant peu à peu en orientine [2]. La comparaison des spectres UV, de VIII et de IX précise que la position d'attache du glucose ne peut se trouver que sur le cycle B et probablement en 3'. Une vérification a été apportée par l'examen des spectres UV, de VIII méthylé (X), puis de X hydrolysé (XI). En effet, les spectres UV, de XI indiquent la présence d'un groupe hydroxyle libre en position 3' [9].

Spectres UV, (max. en nm)

Composé	MeOH	AlCl ₃	AlCl ₃ /HCl	NaOAc	NaOMe
VIII	273	281, 300	281, 298	281	280
	339	357, 384	350, 383	400	401
IX	255, 272	278, 303	279, 297	275, 324	268, 278 sh
	349	333, 428	361, 384	388	336, 406
X	265	265	265	265	265
	327	327	327	327	327
XI	244, 265	244, 265	244, 265	267, 322	244, 265
	336	336	336	336	379

Le spectre RMN.²⁾ du dérivé acétylé de VIII confirme la structure proposée: vers 1,82, groupe acétoxy en 2" du sucre relié au squelette flavonique par une liaison carbone, signal caractéristique d'un 6-C-glucoside [10]; entre 1,95-2,15, 21 protons correspondant à 7 acétoxyes aliphatiques; à 2,33, groupe acétoxy aromatique (position 4'); à 2,50-2,53, deux groupes acétoxyes aromatiques (positions 5 et 7); entre 3,50 et 6,0, 14 protons de sucres, dont à 4,92 (*J* = 10 Hz) celui en 1" de la partie C-glucosidique indiquant qu'il s'agit de la conformation β [11]; 5 protons aromatiques: 6,70 (H-3); 7,28 (H-5'); 7,38 (H-8); 7,50 (H-2'); 7,67 (H-6').

Nous remercions Messieurs les Prof. C. Favarger et R. Tabacchi de l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail, et M. Y. S. Kellenberger de l'aide qu'il nous a apportée.

²⁾ Enregistré dans CDCl₃ (δ en ppm par rapport au TMS pris comme référence interne).

Partie expérimentale

1. *Isolement et techniques analytiques.* Le matériel végétal a été récolté près de la Tour de Fameilon (canton de Vaud). 60 g de poudré de feuilles et de tiges séchées sont extraites à chaud, successivement par la ligroïne, l'éther, le chloroforme, l'acétate d'éthyle et le méthanol. L'extrait méthanolique est chromatographié sur une colonne de polyamide *Macherey-Nagel* SC₆ avec le méthanol à 50% comme éluant. Les fractions riches en substance VIII sont encore purifiées par filtration sur gel de Sephadex LH 20.

L'hydrolyse acide et la recherche des sucres ont été effectuées comme décrites précédemment [2].

L'acétylation a été effectuée par l'anhydride acétique en présence de pyridine, et la méthylation par un excès de solution étherée de diazométhane [2].

Les spectres UV. ont été enregistrés sur un appareil *Unicam* SP 800 en solution dans le méthanol et en présence des réactifs habituels [9].

2. *Données analytiques. Substances VIII:* quantité isolée 320 mg., F. 204° (déc.) recristallisé dans le méthanol à 70%, Rf = 0,72 (Polyamide *Merck* DC₁₁ UV₂₅₄, MeOH/H₂O 9:1), Rf = 0,44 (cellulose F₅₀ *Merck*, AcOH 15%)

$C_{27}H_{30}O_{16} \cdot 2 H_2O$ (628,36) Calc. C 50,10 H 5,26% Trouvé C 50,33 H 5,48%

Dérivé acétylé de VIII: F. 147° (déc.) recristallisé dans l'éthanol.

$C_{49}H_{52}O_{27}$ (1072,74) Calc. C 54,85 H 4,89% Trouvé C 54,51 H 4,95%

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *K. Hosteltmann & A. Jacot-Guillarmod*, *Phytochemistry*, sous presse.
- [2] *K. Hosteltmann, G. Bellmann, R. Tabacchi & A. Jacot-Guillarmod*, *Helv.* 56, 3050 (1973).
- [3] *R. Scharfetter*, *Biographien von Pflanzensippen*, p. 315–331, Springer, Wien, 1950.
- [4] *R. E. Alston*, *Recent Advances in Phytochemistry* (éd. T. J. Mabry), Vol. 1, p. 305–327, Century Crofts, New York, 1968.
- [5] *E. A. Julian, G. Johnson, D. K. Johnson & B. J. Donnelly*, *Phytochemistry* 10, 3185 (1971).
- [6] *R. T. Sherwood, M. Shamma, J. L. Moniot & J. R. Kroschewsky*, *Phytochemistry* 12, 2275 (1973).
- [7] *J. W. McClure & K. G. Wilson*, *Phytochemistry* 9, 763 (1970).
- [8] *M. Adamska & J. Lutomski*, *Planta Med.* 20, 224 (1971).
- [9] *T. J. Mabry, K. R. Markham & M. B. Thomas*, *The Systematic Identification of Flavonoids*, Springer, New York, 1970.
- [10] *B. Gentili & R. M. Horowitz*, *J. org. Chemistry* 33, 1571 (1968).
- [11] *B. Gentili & R. M. Horowitz*, *Chemistry & Ind.*, 1964, 498.

24. Sur la composition de l'arôme de Thé noir IV

par **Paul Cazenave, Ian Horman, Françoise Mueggler-Chavan**
et **Rinantonio Viani**

Société d'assistance technique pour produits Nestlé SA, Vevey

(23 XI 73)

Summary. 17 substances were shown to be present in the aroma of black tea. This brings the total number of substances now identified to 187. Many of these new aromatic constituents are present only in traces. Nevertheless they possess an appreciable olfactive intensity whose flowery and/or fruity characteristics are found in many perfumed black teas such as: Kenya, Darjeeling, Ceylan, China and Oolong.

The components were identified by GC/MS. and their presence in the aroma verified by GC.