

- [11] B. S. Tyagi, B. B. Ghatge & S. C. Bhattacharyya, J. org. Chemistry 27, 1430 (1962).
[12] S. P. Acharya & H. C. Brown, J. Amer. chem. Soc. 89, 1925 (1967).
[13] G. Ohloff, K. H. Schulte-Elte & W. Giersch, Helv. 48, 1665 (1965).
[14] A. B. Booth, brevet amer. 3 407 242 (1968).
[15] I. J. Bardyschew, Sh. F. Kochanskaja, G. N. Bobrownitzkaja & W. I. Kulikow, Ž. obšč. Chim. 34, 3120 (1964).
[16] B. M. Mitzner, E. T. Theimer & S. K. Freeman, Applied Spectroscopy 19, 169 (1965).
[17] G. Ohloff, G. Uhde, A. F. Thomas & E. sz-Kovats, Tetrahedron 22, 309 (1966).
[18] Y. R. Naves, Bull. Soc. chim. France 1959, 555.

127. Contribution à la phytochimie du genre *Gentiana*. VII¹⁾ Etude des composés flavoniques et xanthoniques dans les feuilles de *Gentiana verna* L. (1^{ère} communication)

par Kurt Hostettmann et André Jacot-Guillarmod

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

(2. V. 74)

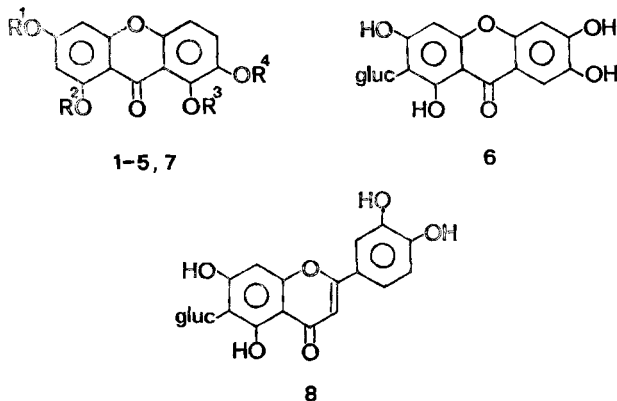
Summary. A new xanthone-O-glycoside, the 1,7-dihydroxy-3-methoxyxanthone-8-O- β -D-glucopyranoside (**7**), has been isolated from the leaves of *Gentiana verna* L. by means of column chromatography on polyamid. Six known xanthonones: 1-hydroxy-3,7,8-trimethoxyxanthone-1-O-primeveroside (**2**); 1,7,8-trihydroxy-3-methoxyxanthone (**3**); 7-hydroxy-3,8-dimethoxyxanthone-1-O-primeveroside (**4**); 7,8-dihydroxy-3-methoxyxanthone-1-O-primeveroside (**5**); mangiferin **6** and the flavone C-glycoside isoorientin **8** have also been isolated and identified.

1. Introduction. – L'étude des composés flavoniques et xanthoniques dans les espèces de la section *Cyclostigma*, l'une des dix-neuf sections du genre *Gentiana*, n'a fait l'objet que d'un nombre restreint de travaux. Dans deux récents mémoires, nous avons décrit d'une part un O-glucoside de C-glucoside flavonique, isolé à partir de feuilles de *Gentiana nivalis* L. [2], et d'autre part, dix xanthonones en provenance de *Gentiana bavarica* L. [1]. En ce qui concerne *Gentiana verna* L., mentionnons que Lebreton & Dangy-Caye [3] ont mis en évidence l'isorientine, l'orientine, l'isovitexine et la mangiférine dans les feuilles. Enfin relevons que, selon Rivaille & Raulais [4], les racines de cette espèce contiennent la décussatine et son primevéroside. Le présent travail a trait à la détermination des structures de sept xanthonones **1–7**, dont l'une **7** est décrite pour la première fois, et d'une flavone **8**, isolées à partir des feuilles de *Gentiana verna* L. L'étude d'autres substances analogues est en cours et fera l'objet d'une communication ultérieure.

2. Résultats. – 2.1. *Isolement des composés.* Les feuilles séchées ont été extraites à chaud par des solvants de polarité croissante: ligroïne, éther, chloroforme, acétate d'éthyle, méthanol. L'extrait étheré, chromatographié sur colonne de polyamide (MeOH/H₂O/AcOH 90 : 5 : 5), fournit les composés **1** et **3** qui sont encore purifiés par filtration sur gel de Sephadex LH 20. Les hétérosides **2**, **4–8** ont été isolés à partir de l'extrait méthanolique chromatographié sur colonne de polyamide avec, comme

¹⁾ Partie VI, voir [1].

éluant, un mélange MeOH/H₂O dont la teneur en MeOH est graduellement augmentée. Les fractions de tête (MeOH à 50%) permettent l'obtention de **2** et **4**; MeOH à 70% fournit **5**; MeOH à 90% donne un mélange de **6** et **8**, ainsi que **7**. Les composés **6** et **8** sont séparés par chromatographie sur colonne de polyamide (toluène/MeOH/AcOH 45:32:16), puis purifiés par filtration sur gel de Sephadex LH 20.



1: R¹ = R³ = R⁴ = CH₃
R² = H

2: R¹ = R³ = R⁴ = CH₃
R² = primevérosyle

3: R¹ = CH₃
R² = R³ = R⁴ = H

4: R¹ = R³ = CH₃, R⁴ = H
R² = primevérosyle

5: R¹ = CH₃, R³ = R⁴ = H
R² = primevérosyle

6: mangiférine

7: R¹ = CH₃, R² = R⁴ = H
R³ = β-D-glucosyle

8: isoorientine

2.2. Détermination des structures. Les structures ont été établies sur la base de l'étude des spectres UV., des spectres RMN. des dérivés acétylés, du comportement chromatographique et du comportement à l'hydrolyse acide. La position d'attache des sucres à l'aglycone a été vérifiée par méthylation des groupes hydroxyles phénoliques, suivie de l'hydrolyse acide.

Composés 1–6, 8. Les données analytiques correspondant à celles que nous avons décrites précédemment ou à celles d'autres auteurs: **1, 2:** [1] [4]; **3:** [1] [5] [6]; **4, 5:** [1]; **6:** [7] [8]; **8:** [7] [9].

Composé 7. Les spectres UV. enregistrés en présence des réactifs usuels montrent qu'il s'agit d'une xanthone tétrasubstituée en 1, 3, 7, 8 [5]. Le déplacement bathochrome important obtenu lors de l'addition de AlCl₃ indique la présence d'un groupe hydroxyle libre au voisinage de la fonction carbonyle (position 1 ou 8).

Tableau. *Spectres UV.* (max. en nm)

Composé	MeOH	AlCl ₃	AlCl ₃ /HCl	NaOAc	NaOMe
7	236, 264	238, 276	238, 276	266, 313	248, 270
	315, 380	328, 422	328, 422	400	308, 405
3	234, 267	246, 278	240, 272	271, 325	275sh, 276
	325, 383	350, 430	330, 360	400	358, 410
9	239, 262	242, 279	241, 278	263, 317	239, 271
	317, 370	348, 415	345, 415	370	312, 400

L'hydrolyse acide conduit au glucose et à la trihydroxy-1,7,8-méthoxy-3-xanthone **3**. La comparaison des spectres UV. de **7** et de **3** précise que le glucose ne peut être attaché à l'aglycone qu'en position 1 ou 8. La méthylation de **7**, suivie de l'hydrolyse acide conduit à **9** dont les spectres UV. correspondent à ceux de l'hydroxy-8-triméthoxy-1,3,7-xanthone (isodécussatine) [5] et diffèrent de ceux de l'hydroxy-1-triméthoxy-3,7,8-xanthone (décussatine) [1] [5] [10]. Le composé **7** est par conséquent la dihydroxy-1,7-méthoxy-3-O-glucosyl-8-xanthone ou swertianine-8-O-glucoside.

Le spectre RMN.²⁾ du dérivé acétylé de **7** confirme la structure proposée: quatre protons aromatiques formant des spectres *AB* à 6,71 et 6,90 ($J = 2,3$ Hz) et à 7,36 et 7,58 ($J = 9,5$ Hz); un groupe méthoxyle (singulet à 3,98); deux groupes acétoxyles aromatiques à 2,38 et 2,52, dont un seul au voisinage de la fonction carbonyle (position 1) [11]; quatre groupes acétoxyles aliphatiques à 2,01, 2,03, 2,07 et 2,21. On constate que l'effet de l'empêchement stérique conduit à une différenciation des groupes acétoxyles du glucose, indiquant que la position d'attache de ce dernier est bien en 8. Un tel effet a déjà été observé dans le cas de spectres RMN. de flavonols acétylés [12].

3. Discussion. – La substance **7** (swertianine-8-O-glucoside) est un nouveau O-glucoside xanthonique. Rappelons à ce propos que de telles substances sont peu fréquentes dans la nature [8]; elles n'ont été rencontrées récemment que dans la famille *Gentianaceae*, genres *Gentiana* [1] [5] [13] et *Swertia* [14]. La mangiférine **6** est en revanche largement répandue [8]. Il n'est pas étonnant d'ailleurs de la trouver simultanément avec l'isoorientine **8**, ces deux C-glucosides possédant en effet un précurseur commun [15].

L'étude phytochimique des feuilles des espèces de la section *Cyclostigma* révèle de grandes différences quant au contenu en polyphénols. *Gentiana verna* L. et *Gentiana nivalis* L. [2] se distinguent par la présence simultanée de xanthonés et de C-glycosides flavoniques, alors que dans les feuilles de *Gentiana bavarica* L., nous n'avons mis en évidence que des xanthonés tétrasubstituées en 1,3,7,8 [1]. Cette différence pourrait être expliquée par la diversité que présente cette section du point de vue cytologique. Nous poursuivons actuellement nos recherches en vue d'établir une relation entre les nombres chromosomiques et le contenu en polyphénols.

Nous remercions Mrs. les Prof. C. Favarger & R. Tabacchi de l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail, et Mlle C. Monnier de l'aide apportée lors de l'isolement des composés.

Partie expérimentale

1. *Isolement et techniques analytiques.* Le matériel végétal a été récolté au Mont-Crosin et au Mont-Soleil (canton de Berne). 200 g de poudre 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 [16]. Les différents extraits ont été analysés par CCM. sur polyamide *Macherey-Nagel* DC₁₁ UV₂₅₄ [(MeOH/H₂O/AcOH 90:5:5) = solvant a; (toluène/MeOH/AcOH 45:32:16) = solvant b; (MeOH/H₂O 9:1) = solvant c] et par CCM. sur plaques finies de cellulose F *Merck* avec AcOH 5%. La chromatographie préparative sur colonne de polyamide *Macherey-Nagel* SC₆ (grosseur des grains < 0,16 mm) de l'extrait étheré avec le solvant a fourni **1** (30 mg) et **3** (25 mg). L'extrait méthanolique est chromatographié sur une colonne de polyamide MN SC₆ avec, comme éluant, un mélange MeOH/H₂O dont la teneur en MeOH est progressivement augmentée. Les fractions de tête

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

(MeOH à 50%) permettent l'obtention de **2** (40 mg) et **4** (65 mg); MeOH à 70% fournit **5** (340 mg); MeOH à 90% donne un mélange de **6** et **8**, ainsi que **7** (43 mg). Les composés **6** et **8** sont séparés par CC. de polyamide MN SC₆ (solvant b). Tous les composés ont encore été purifiés par filtration sur gel de Sephadex LH 20 (solvant MeOH) avant la recristallisation.

L'hydrolyse acide, la recherche des sucres, l'acétylation, la méthylation, ainsi que l'enregistrement des spectres UV. et RMN. ont été effectués comme décrits précédemment [16].

2. *Données analytiques des substances isolées. Composé 7.* Quantité isolée: 43 mg, F 219–220° (déc), recristallisé dans MeOH; Rf = 0,40 (solvant c).

C₂₀H₂₀O₁₁ · H₂O (454,38) Calc. C 52,85 H 4,88% Tr. C 52,38 H 4,64%

Composés 1–6, 8. Les données analytiques de ces composés ont été décrites dans les précédents mémoires [1] [7].

BIBLIOGRAPHIE

- [1] K. Hostettmann, R. Tabacchi & A. Jacot-Guillarmod, *Helv.* 57, 294 (1974).
- [2] K. Hostettmann & A. Jacot-Guillarmod, *Helv.* 57, 204 (1974).
- [3] P. Lebreton & M. P. Dangy-Caye, *Plant. médicin. et Phytothér.* 1973, VII, 87.
- [4] P. Rivaille & D. Raulais, *C. r. hébd. Séances Acad. Sci.* 269, Série D, 1121 (1969).
- [5] P. Rivaille, J. Massicot, M. Guyot & V. Plouvier, *Phytochemistry* 8, 1533 (1969).
- [6] M. Komatsu, T. Tomimori & N. Mikuriya, *Chem. pharm. Bull.* 17, 155 (1969).
- [7] G. Bellmann & A. Jacot-Guillarmod, *Helv.* 56, 284 (1973).
- [8] I. Carpenter, H. D. Locksley & F. Scheinmann, *Phytochemistry* 8, 2013 (1969).
- [9] B. H. Koeppen, C. B. J. Smit & D. G. Roux, *Biochem. J.* 83, 507 (1962).
- [10] G. H. Stout, B. J. Reid & G. D. Breck, *Phytochemistry* 8, 2417 (1969).
- [11] J. Massicot, J. P. Marthe & S. Heitz, *Bull. Soc. chim. France* 1963, 2712.
- [12] J. M. Schwendimann, R. Tabacchi & A. Jacot-Guillarmod, *Helv.* 57, 552 (1974).
- [13] J. Carbonnier, M. Massias, M. C. Jarreau-Carbonnier & D. Molho, *Travaux lab. de la Jai-sinia* 4, 169 (1972).
- [14] T. Tomimori & M. Komatsu, *Yakugaku Zasshi* 89, 1276 (1969); H. Inouye, S. Ueda, M. Inada & M. Tsujii, *Yakugaku Zasshi* 91, 1022 (1971); T. Tomimori, M. Yoshizaki & T. Namba, *Yakugaku Zasshi* 93, 442 (1973); S. Ghosal, P. V. Sharma, R. K. Chaudhuri & S. K. Bhattacharya, *J. pharm. Sci.* 62, 926 (1973).
- [15] E. C. Bate-Smith, *Lloydia* 28, 313 (1965).
- [16] K. Hostettmann, G. Bellmann, R. Tabacchi & A. Jacot-Guillarmod, *Helv.* 56, 3050 (1973).

128. Etude par spectrométrie de masse des cyclopenténols, cyclopentène-diols-3, 4 et cyclopentène-triols-3, 4, 5

par Gérard A. Singy et Armand Buchs

Laboratoire de spectrométrie de masse, Université de Genève, 16 Bd d'Yvoy, 1211 Genève 4

(28. II. 74)

Summary. The mass spectra of cyclopentene-1-ol-3, -1-ol-4, those of *cis*- and *trans*-cyclopentene-3,4-diol and of the three stereoisomers of cyclopentene-3,4,5-triol have been studied. Decomposition modes based upon results obtained using deuterium labelled analogues are discussed.

Dans le cadre d'une étude systématique par spectrométrie de masse de cyclopentanes et cyclopentènes (poly)hydroxylés, nous avons déjà publié une partie de nos résultats: études des cyclopentane-diols-1,2 [1], cyclopentène-diols-3,5 [2], benzoyloxy-cyclopentènes [3]. Ce mémoire apporte une conclusion à nos recherches consacrées à la fragmentation des (poly)hydroxy-cyclopentènes. Outre les cyclopent-