

- [5] *Houben/Weyl*, Band 10, Teil 1: «Aliphatische Nitrosoverbindungen».
- [6] *H. Dietrich & D. C. Hodkin*, J. chem. Soc. 1961, 3686.
- [7] *J. E. Baldwin, A. K. Qureshi & B. Sklarz*, J. chem. Soc. C 1969, 1073.
- [8] *W. Pritzkow, H. Schaefer, P. Pabst, A. Ebenroth & J. Beger*, J. prakt. Chem. [4] 29, 123 (1965).
- [9] *H. Matsumoto, T. Nagahama & H. O. Larson*, Biochem. J. 95, 13c (1965).
- [10] *B. W. Langley, B. Lythgoe & L. S. Rayner*, J. chem. Soc. 1952, 4191.
- [11] a) *F. D. Greene & St. S. Hecht*, Tetrahedron Letters 1969, 575; b) *K. G. Taylor & T. Riehl*, J. Amer. chem. Soc. 94, 250 (1972); c) *R. A. Moss & G. M. Love*, ibid. 95, 3070 (1973); d) *J. Swigert & K. G. Taylor*, ibid. 93, 7337 (1971).
- [12] *J. P. Freeman*, J. org. Chemistry 28, 2508 (1963).
- [13] *T. E. Stevens*, J. org. Chemistry 29, 311 (1964).
- [14] *E. H. White, M. J. Todd, M. A. Ribi, Th. J. Ryan, A. A. F. Sieber, R. E. Dicherson & J. Bördner*, Tetrahedron Letters 1970, 4467.
- [15] a) *R. A. Moss & M. J. Landon*, Tetrahedron Letters 1969, 3897; b) *R. A. Moss, M. J. Landon, K. M. Luchter & A. Manantoo*, J. Amer. chem. Soc. 94, 4392 (1972).
- [16] *W. J. McGahren & M. P. Kunstmann*, J. org. Chemistry 37, 902 (1972).
- [17] *A. H. Lambertson & H. M. Yusuf*, J. chem. Soc. C 1969, 397.
- [18] a) *G. Kobayashi & S. Furukaira*, Pharm. Bull. Japan 1, 347 (1953); b) *V. Boekelheide & W. J. Linn*, J. Amer. chem. Soc. 76, 1286 (1954); c) *O. H. Bullit & J. T. Maynard*, ibid. 76, 1370 (1954); d) *D. H. R. Barton, N. J. A. Gutteridge, R. H. Hesse & M. M. Pechet*, J. org. Chemistry 34, 1473 (1969); e) *N. J. A. Gutteridge & J. R. M. Dales*, J. chem. Soc. C 1971, 122; f) *Th. Cohen & J. H. Fager*, J. Amer. chem. Soc. 87, 5701 (1965); g) *V. J. Traynelis & Sr. Ann Immaculata Gallagher*, ibid. 87, 5710 (1965); h) *R. Bodalski & A. R. Katritzky*, Tetrahedron Letters 1968, 257; i) *J. P. Alazard, B. Khémis & X. Lusinchi*, ibid. 1972, 4795; j) *J. A. Berson & T. Cohen*, J. Amer. chem. Soc. 77, 1281 (1955); k) *V. J. Traynelis & R. F. Martello*, ibid. 80, 6590 (1958).
- [19] *P. DeMayo*, 'Molecular Rearrangements', Interscience Publishers, New York 1963, p. 72.
- [20] *P. D. Bartlett*, 'Organic Chemistry', Vol. III, *H. Gilman*, ed., John Wiley and Sons, Inc., New York 1953, p. 35.
- [21] *G. J. Leuck, R. P. Perkins & F. C. Whitmore*, J. Amer. chem. Soc. 51, 1831 (1929).
- [22] *F. F. Blicke & H. C. Parke*, J. Amer. chem. Soc. 61, 1200 (1939).
- [23] *E. Müller & H. Metzger*, Chem. Ber. 89, 396 (1952).
- [24] *Houben/Weyl*, Band 10, Teil 2, 92.
- [25] *A. U. Blackham & N. L. Eatough*, J. Amer. chem. Soc. 84, 2922 (1962).
- [26] *S. G. Cohen, S. J. Crossos & D. B. Sparrow*, J. Amer. chem. Soc. 72, 3947 (1950).
- [27] *R. Biela, R. Höring & W. Pritzkow*, J. prakt. Chem. [4] 36, 197 (1967).

## 16. Contribution à la phytochimie du genre *Gentiana*. X<sup>1)</sup>

### Etude des composés flavoniques et xanthoniques dans les feuilles de *Gentiana verna* L.

(2ème communication)

par **Kurt Hostettmann** et **André Jacot-Guillarmod**

Institut de Chimie de l'Université, Avenue de Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel

(23. XII. 74)

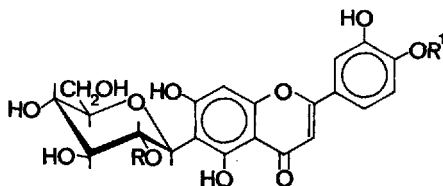
*Summary.* One new (1) and one previously identified (2) flavone-C-glycosides were isolated from leaves of *Gentiana verna* L. by means of column chromatography. The columns used were polyamid and cellulose. The structure of the new compound was established as iso-orientin-2''-O-

<sup>1)</sup> Partie IX, v. Helv. 57, 2557 (1974).

glucoside by means of UV. and NMR. spectroscopy. The known compound was shown to be *iso-orientin-4'-O-glucoside*.

**1. Introduction.** – Dans une récente communication [1], nous avons signalé la présence dans les feuilles de *Gentiana verna* L. de sept xanthones et d'un C-glucoside flavonique dont les structures ont pu être établies. Ces substances avaient été obtenues à partir d'extraits à l'éther et au méthanol. L'étude approfondie de la fraction méthanolique nous a permis de caractériser encore deux O-glucosides de C-glucosides flavoniques (**1** et **2**) dont l'un (**1**) est décrit pour la première fois.

**2. Résultats.** – 2.1. *Isolement des composés.* L'extraction a été réalisée comme décrit précédemment [1]. L'extrait méthanolique chromatographié sur colonne de polyamide (éluant MeOH à 50%) fournit en plus des substances déjà identifiées une



**1:** R =  $\beta$ -D-Glucosyle    **2:** R = H    **3:** R = R<sup>1</sup> = H  
 R<sup>1</sup> = H                      R<sup>1</sup> =  $\beta$ -D-Glucosyle

fraction contenant **1** et **2** ainsi que des impuretés non flavoniques. Les hétérosides **1** et **2** ont été séparés sur colonne de cellulose microcristalline (AcOH 10%) et purifiés encore par filtration sur gel de Sephadex LH 20 (solvant MeOH).

2.2. *Détermination des structures. Composé 1.* Les spectres UV. (MeOH) avant et après addition des réactifs usuels sont caractéristiques d'une flavone possédant des groupes hydroxyles libres en 5, 7, 3' et 4' [2]. L'hydrolyse acide conduit au glucose et à l'*iso-orientine* (**3**) s'isomérisant peu à peu en orientine. Les spectres UV. de **1** avant et après hydrolyse acide étant identiques (voir tableau), la position d'attache du glucose à l'*iso-orientine* ne peut être que sur la partie C-glucosidique. Une vérification supplémentaire a été apportée par la méthylation de **1**, suivie de l'hydrolyse acide. Les spectres UV. de l'aglucone résultant correspondent à ceux de la tétraméthyl-*iso-orientine* [3]. Dans le spectre RMN.<sup>2)</sup> de **1** acétylé, on relève:

- cinq protons aromatiques à 6,57 (H-C(3)), à 7,37 (H-C(5'), J = 9,2 Hz), à 7,38 (H-C(8)), à 7,71 (H-C(2'), J = 2,5 Hz), à 7,76 (H-C(6'), J = 2,5 et 9 Hz).
- quatre groupes acétoxyles aromatiques à 2,29–2,30 (positions 3' et 4'), 2,38 (position 7) et 2,45 (position 5).
- sept<sup>3)</sup> groupes acétoxyles aliphatiques (singulets entre 1,90 et 2,12).
- quatorze protons aliphatiques (multiplet complexe entre 3,40 et 5,40).

Le signal du groupe acétyle en 2'' caractéristique des 6-C-glucosides flavoniques acétylés (dans la région 1,70–1,83 [4]) est absent. De ce fait, le glucose ne peut être attaché qu'en cette position.

<sup>2)</sup> Enregistré dans CDCl<sub>3</sub> ( $\delta$  en ppm par rapport à TMS pris comme référence interne).

<sup>3)</sup> Ce chiffre confirme que le glucose est fixé sur la partie C-glucosidique de l'*iso-orientine*.

**Composé 2.** Les spectres UV. indiquent qu'il s'agit d'une flavone possédant des groupes hydroxyles libres en position 3', 5 et 7, la position 4' étant substituée [2] (voir tableau). L'hydrolyse acide fournit du glucose et de l'iso-orientine **3** (partiellement isomérisée en orientine). La position d'attache du sucre ne peut donc être qu'en 4'. L'identité de **2** avec l'iso-orientine-4'-O-glucoside a été établie par comparaison avec un échantillon authentique (Rf, F. IR.) [5].

Tableau. Spectres UV. (max. en nm, solvant = MeOH)

Composé	Solvant pur	Solvant additionné de:			
		AlCl <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub> /HCl	NaOAc	NaOMe
<b>1</b>	256, 271	277, 303sh	275, 297sh	278, 327	270, 277sh
	349	338, 422	360, 381	394	336sh, 407
<b>2</b>	272, 335	282, 295sh	280, 295	276, 378	268, 280
		352, 380	348, 380		
<b>3</b>	255, 271	278, 300sh	278, 396sh	276, 324	268, 378sh
	349	334, 428	360, 382	393	336sh, 406

**3. Discussion.** - La substance **1** décrite ici pour la première fois est le quatrième O-glucoside de l'iso-orientine connu; la position d'attache du glucose dans les isomères de **1** est située en 3', 4' ou 7 [6]. La substance **2**, a été identifiée jusqu'à présent dans *Briza media* L. (*Gramineae*) [7], *Coronilla varia* L. (*Leguminosae*) [8] et dans les six espèces de la section *Coelanthae* (genre *Gentiana*) [5] [9].

Les auteurs remercient Mrs les Prof. *Claude Favarger* et *Raffaele Tabacchi* de l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail. Ils expriment leur gratitude à Mlle *Christiane Monnier* de l'aide apportée lors de l'isolement des composés.

### Partie expérimentale

*Généralités.* Voir [1] [5].

250 g de feuilles et de tiges séchées ont fourni 75 mg de **1** et 18 mg de **2**.

**Composé 1**, recristallisé dans MeOH, F. 212°; Rf = 0,66 (polyamide *Macherey-Nagel* DC<sub>11</sub>, MeOH/H<sub>2</sub>O 9:1), Rf = 0,72 (cellulose F<sub>50</sub> *Merck*, AcOH 10%). Dérivé acétylé: recristallisé dans EtOH, F. 145°.

C<sub>49</sub>H<sub>52</sub>O<sub>27</sub> (1072,74) Calc. C 54,85 H 4,89% Tr. C 54,0 H 5,03%

**Composé 2**, recristallisé dans H<sub>2</sub>O, F. 216° (déc.); Rf = 0,70 (polyamide MN DC<sub>11</sub>, MeOH/H<sub>2</sub>O 9:1), Rf = 0,54 (cellulose F<sub>50</sub> *Merck*, AcOH 10%).

### BIBLIOGRAPHIE

- [1] *K. Hostettmann & A. Jacot-Guillarmod*, *Helv.* 57, 1155 (1974).
- [2] *T. J. Mabry, K. R. Markham & M. B. Thomas*, *The Systematic Identification of Flavonoids*, Springer, New York, 1970.
- [3] *L. Rosprim*, Dissertation, Ludwigs-Maximilians-Universität München, 1966.
- [4] *B. Gentili & R. M. Horowitz*, *J. org. Chemistry* 33, 1571 (1968).
- [5] *K. Hostettmann, G. Bellmann, R. Tabacchi & A. Jacot-Guillarmod*, *Helv.* 56, 3050 (1973).
- [6] *K. Hostettmann & A. Jacot-Guillarmod*, *Helv.* 57, 204 (1974).
- [7] *C. A. Williams & B. G. Murray*, *Phytochemistry* 11, 2507 (1972).
- [8] *R. T. Sherwood, M. Shamma, J. L. Moniot & J. R. Kroschewski*, *Phytochemistry* 12, 2275 (1973).
- [9] *K. Hostettmann, Luong Minh Duc, M. Götz & A. Jacot-Guillarmod*, *Phytochemistry* (1975), sous presse.