

**211. Contribution à la phytochimie du genre *Gentiana*. XXII¹⁾.
Identification de nouveaux O-glucosides de la mangiférine dans
Gentiana asclepiadea L.**

par Michel Goetz et André Jacot-Guillarmod

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

(22. VIII. 77)

Dédié au Professeur Y. R. Naves à l'occasion de son 75^e anniversaire

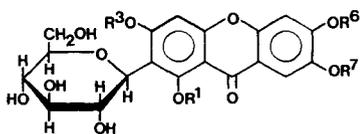
**Phytochemistry of genus *Gentiana*. XXII.
Identification of new O-glucosides of mangiferin in *Gentiana asclepiadea* L.**

Summary

Two new O-glucosides of mangiferin (mangiferin-7-O- β -D-glucoside (**1**) and mangiferin-6-O- β -D-glucoside (**2**)) have been isolated from the leaves of *Gentiana asclepiadea* L. This is the first full structure elucidation of naturally occurring O-glucosides of C-glucosylxanthones. The known C-glucosylflavone, saponarin (**5**) was also identified.

1. Introduction. – Bien que la présence de mangiférine ait été observée dans de nombreuses espèces végétales, aucun O-glucoside de celle-ci n'a été identifié jusqu'à présent. L'existence de telles substances a cependant été prouvée dans *Asplenium montanum* [1] et dans *Hedysarum flavescens* [2], sans que les auteurs puissent toutefois en décrire les structures.

Nous avons été à même d'isoler, dans les feuilles de *Gentiana asclepiadea* L., le 7-O- β -D-glucoside (**1**) et le 6-O- β -D-glucoside (**2**) lesquels sont donc les premiers O-glucosides de la mangiférine décrits. Nous avons identifié aussi la saponarine (**5**), déjà signalée dans plusieurs familles [3] mais rencontrée pour la deuxième fois seulement dans les Gentianacées [4].



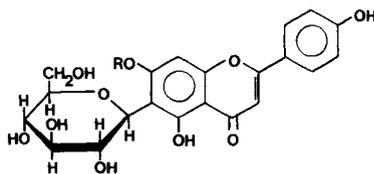
1 R¹ = R³ = R⁶ = H; R⁷ = β -D-glucosyle

2 R¹ = R³ = R⁷ = H; R⁶ = β -D-glucosyle

3 R¹ = R³ = R⁶ = CH₃; R⁷ = H

4 R¹ = R³ = R⁷ = CH₃; R⁶ = H

Mangiférine: R¹ = R³ = R⁶ = R⁷ = H



5 R = β -D-glucosyle

2. Isolement des composés. – Composés **1** et **2**. En raison de leurs structures très voisines, ces substances ont présenté quelques difficultés pour leur séparation et leur purification. Il nous a fallu procéder en trois étapes. Les fractions contenant **1** et **2**

¹⁾ Partie XXI, v. Helv. 60, 2099 (1977).

provenant du passage de l'extrait méthanolique sur colonne de polyamide comme décrit précédemment [5] sont d'abord soumises à une purification grossière sur colonne de cellulose microcristalline (solvant: $\text{CHCl}_3/\text{AcOH}/\text{H}_2\text{O}$ 20:15:3). La séparation proprement dite est effectuée sur colonne de cellulose (solvant: *n*-BuOH/AcOH/ H_2O 10:4:7) et la purification est achevée par filtration sur gel de Sephadex LH20 (éluant: MeOH).

Composé 5. Son comportement chromatographique est très voisin de celui de l'iso-orientine-4'-*O*-glucoside, abondant dans *Gentiana asclepiadea* L. [6]. Ces substances ont pu être séparées par passage sur colonne de cellulose (solvant: $\text{CHCl}_3/\text{AcOH}/\text{H}_2\text{O}$ 20:15:3) et **5** purifié par recristallisations répétées dans le méthanol.

3. Détermination des structures. – **Composés 1 et 2.** Les spectres UV. (voir tableau 1) de ces composés présentent quelques analogies: ils sont caractéristiques de

Tableau 1. Spectres UV. des composés 1–5 (max. en nm., solvant = MeOH)^{a)}

Composé	Dans solvant pur	Dans solvant additionné de				
		AlCl_3	AlCl_3/HCl	NaOMe	NaOAc	$\text{H}_3\text{BO}_3/\text{NaOAc}$
1	353, 315	390, 340	392, 335	381, 303	379, 303	354, 315
	257, 242	266, 233	266, 233	272, 238	271, 230	257, 242
2	365, 312	411, 340	407, 330	400, 339	390, 339	368, 313
	260, 243	271, 235	278sh, 274	275, 252	274	261, 243
3	334, 309	335, 309	335, 309	380, 309	333, 309	–
	273sh, 252	274sh, 252	274sh, 252	270, 232	273sh, 252	–
	230sh	230sh	230sh		229	–
4	330, 310	333, 311	333, 311	367, 277	366, 275sh	–
5	329, 272	378, 349	376, 343	385, 271	388, 270	–
		301, 279	300, 279			

^{a)} sh = épaulement.

xanthones et ressemblent à ceux de la mangiférine; on y note en revanche l'absence du groupement *o*-dihydroxyle présent dans ce *C*-glucoside. **1** et **2** se comportent de la même manière lors de l'hydrolyse acide: ils donnent la mangiférine et du glucose; ils fournissent tous deux cette même xanthone par traitement avec la β -glucosidase. La position d'attache de la partie *O*-glucosidique a pu être déterminée par la méthylation totale suivie de l'hydrolyse acide: **1** et **2** donnent respectivement **3** et **4**, dont les spectres UV. nous précisent la position du groupe hydroxyle libre. Enfin les spectres RMN.²⁾ des dérivés acétylés de **1** et de **2** ont permis de vérifier les structures proposées (voir tableau 2). On y relève notamment le grand déplacement des protons H-C(5) et H-C(8) par rapport à ceux de la mangiférine acétylée ainsi que les protons anomériques des parties *C*- et *O*-glucosidiques dont les grandes constantes de couplage indiquent la configuration β . Enfin, on note la présence du signal acétoxy aux environs de 1,80 caractéristique des 2-*C*-glucosylxanthones [7].

Composé 5. L'identification a été faite par comparaison avec un échantillon authentique isolé auparavant dans nos laboratoires [4] (co-chromatographie, F., spectres UV. et IR., comportement à l'hydrolyse acide et enzymatique, méthylation suivie de l'hydrolyse).

²⁾ Enregistrés à 270 MHz dans CDCl_3 , δ en ppm par rapport au TMS pris comme référence interne.

Tableau 2. Spectres RMN²) des dérivés acétylés de **1**, de **2** et de la mangiférine (entre parenthèses constante de couplage *J* en Hz)

	H-C(4)	H-C(5)	H-C(8)	H des parties glucosiques	
1	7,20	7,24 (1)	7,79 (1)	14H; <i>m</i> entre 3,79 et 5,81 dont H-C(1) ^{a)} à 4,84 (10) et H-C(1) ^{b)} à 4,23 (10)	
2	7,19	7,01 (1)	7,86 (1)	14H; <i>m</i> entre 3,78 et 5,80 dont H-C(1) ^{a)} à 4,85 (10) et H-C(1) ^{b)} à 4,20 (10)	
Mangiférine	7,28	7,45 (1)	8,08 (1)	7H; <i>m</i> entre 3,80 et 5,80 dont H-C(1) ^{a)} à 4,87 (10)	
	Ac-C(1)	Ac-C(3)	Ac-C(6)	Ac-C(7)	Ac des parties glucosidiques
1	2,50	2,47	2,32	–	8Ac dont Ac-C(2) ^{a)} à 1,78
2	2,52	2,49	–	2,29	8Ac dont Ac-C(2) ^{a)} à 1,80
Mangiférine	2,53	2,47	2,33	2,32	4Ac dont Ac-C(2) ^{a)} à 1,79

a) Partie C-glucosidique. b) Partie O-glucosidique.

Les auteurs remercient Monsieur le Prof. *Cl. Favarger* de l'identification du matériel végétal, Monsieur le Prof. *R. Tabacchi* de son intérêt pour ce travail et Mademoiselle *M. Perrenoud* de son aide technique précieuse. Ils expriment leur gratitude à la maison *F. Hoffmann-La Roche & Co* à Bâle (laboratoire du Prof. *W. Boguth*) pour le relevé des spectres RMN. 270 MHz.

Partie expérimentale

Généralités. Voir [5].

350 g de feuilles séchées ont fourni 13 mg de **1**, 8 mg de **2** et 20 mg de **5**.

Analyses par CCM.: polyamide *Macherey-Nagel* DC₁₁, MeOH/H₂O 9:1 (système a); cellulose F₅₀ *Merck*, *n*-BuOH/AcOH/H₂O 10:4:7 (système b); cellulose F₅₀ *Merck*, CHCl₃/AcOH/H₂O 20:15:3 (système c).

Composé 1. F. 220–221° (déc.); Rf=0,73 (système a); Rf=0,50 (système b); Rf=0,21 (système c).

Dérivé acétylé: F. 165–167°, recristallisé dans EtOH.

C₄₇H₅₀O₂₇ (1046,89) Calc. C 53,92 H 4,81% Tr. C 53,39 H 4,97%

Composé 2. F. 209–210° (déc.); Rf=0,77 (système a); Rf=0,45 (système b); Rf=0,20 (système c).

Dérivé acétylé: F. 251–253°, recristallisé dans EtOH.

C₄₇H₅₀O₂₇ (1046,89) Calc. C 53,92 H 4,81% Tr. C 53,79 H 4,91%

Composé 5. F. 234–236°. Rf=0,72 (système a); Rf=0,58 (système b); Rf=0,35 (système c).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *D. M. Smith & J. B. Harborne*, *Phytochemistry* 10, 2117 (1971).
- [2] *V. I. Glyzin, A. I. Ban'kowski, M. G. Pimenov & K. I. Borydev*, *Chim. Prir. Soedin* 9, 434 (1973).
- [3] *J. Chopin & M. L. Bouillant*, in *The Flavonoids* (*J. B. Harborne, T. J. Mabry & H. Mabry*, édit.), Chapman and Hall, London 1975.
- [4] *A. Marston, K. Hostettmann & A. Jacot-Guillarmod*, *Helv.* 59, 2596 (1976).
- [5] *K. Hostettmann & A. Jacot-Guillarmod*, *Helv.* 57, 1155 (1974).
- [6] *M. Goetz, K. Hostettmann & A. Jacot-Guillarmod*, *Phytochemistry* 15, 2014 (1976).
- [7] *B. Gentili & R. M. Horowitz*, *J. org. Chemistry* 33, 1571 (1968).