

**136. Contribution à la phytochimie de genre *Gentiana*. XXIV.<sup>1)</sup>  
Nouveaux C-glycosides flavoniques dans les feuilles de *Gentiana  
asclepiadea* L.**

par Michel Goetz<sup>2)</sup> et André Jacot-Guillarmod

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

(10.IV.78)

---

Phytochemistry of genus *Gentiana*, XXIV. New C-glycosylflavones from the leaves of  
*Gentiana asclepiadea* L.

*Summary*

*p*-Hydroxybenzoyl-2''-isoorientin-4'-*O*- $\beta$ -D-glucoside (**1**) was isolated from the leaves of *Gentiana asclepiadea* L. by means of column chromatography. This is the first occurrence in nature of a *p*-hydroxybenzoate of isoorientin. *p*-Hydroxybenzoyl-2''-isoorientin (**2**) was also shown to be present in the same plant.

---

**1. Introduction.** - Des travaux antérieurs nous ont permis d'isoler et d'identifier douze C-glycosides flavoniques et xanthoniques à partir des feuilles de *Gentiana asclepiadea* L. [1]. Le présent mémoire a trait à l'isolement et à la détermination de structure d'un nouveau composé flavonique, le *p*-hydroxybenzoyl-2''-iso-orientine-4'-*O*- $\beta$ -D-glucoside (**1**). La présence de l'aglucone, la *p*-hydroxybenzoyl-2''-iso-orientine (**2**) a également été démontrée.

**2. Composé 1.** - Après une première chromatographie de l'extrait méthanolique sur colonne de polyamide [2], les fractions contenant **1** sont passées sur colonne de cellulose microcristalline (solvant: BuOH/AcOH/H<sub>2</sub>O 4:1:7, phase supérieure). **1** est encore purifié par chromatographie sur couches minces à l'échelle préparative (gel de silice F<sub>254</sub>, solvant: AcOEt/MeOH/H<sub>2</sub>O 21:4:3) et par filtration sur gel de Sephadex LH 20 (MeOH 80%).

Les spectres UV. de **1**, avant et après addition des réactifs usuels [3] sont caractéristiques d'un squelette flavonique possédant des groupes hydroxyle libres en position 5 et 7. L'hydrolyse acide fournit l'iso-orientine (spectres UV. et co-chromatographie avec un échantillon témoin) avec isomérisation progressive en orientine, ainsi que du glucose et de l'acide *p*-hydroxybenzoïque (identifiés par comparaison avec des échantillons authentiques). L'hydrolyse enzymatique avec la  $\beta$ -glucosidase (*Sigma Corp.*, St.-Louis U.S.A.) conduit à un composé **2** possédant un groupe hydroxyle libre en 4'. La méthylation (CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>) de **1** suivie de l'hydrolyse

<sup>1)</sup> Partie XXIII, voir Phytochemistry, sous presse.

<sup>2)</sup> Adresse actuelle: Department of Chemistry, Cornell University, Ithaca, N. Y. 14853 U.S.A.

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

Composé	Solvant pur	Solvant additionné de			
		AlCl <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub> /HCl	NaOMe	NaOAc
I	334,272	375,350	375,345	380,300 (e)	380,300 (e)
		293 (e), 278	293 (e), 280	267	278,270 (e)
II	345,280 (e) 275	421,280 (e)	375,285 (e)	408,280 (e)	405,280 (e)
		276	276	275	278

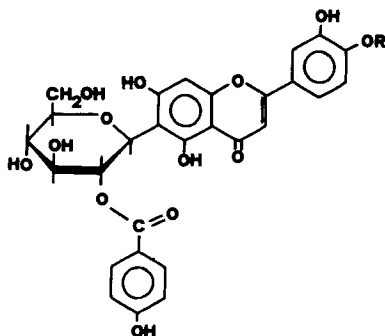
(e) = épaulement

acide fournit la 5,7,3'-triméthyliso-orientine et de l'acide anisique. Le spectre RMN.<sup>3)</sup> du dérivé acétylé de **1** indique que le reste acyle se trouve en position 2'' en raison de l'absence du signal acétoxyde entre 1,73 et 1,80, caractéristique des 6-C-glucosylflavones acétylées [4]. Les grandes constantes de couplage ( $J = 10$  Hz) pour les protons anomériques (à 4,20 et 4,87) précisent la configuration  $\beta$  pour les restes glucopyranosyles. On relève encore: a) sept groupes acétoxyde aliphatiques entre 1,98 et 2,09; b) quatre groupes acétoxyde aromatiques à 2,28, 2,31, 2,37 et 2,48; c) neuf protons aromatiques, dont un à 6,51 (H-C(3)), un à 7,13 (H-C(5')),  $J = 9,5$  Hz), un à 7,31 (H-C(8)), un à 7,53 (H-C(2')),  $J = 2,5$  Hz), un à 7,67 (H-C(6')),  $J = 2,5$  et 9,5 Hz) et enfin deux à 6,49 et deux à 7,28 (reste *p*-hydroxybenzoylé,  $J = 2,5$  et 9,5 Hz).

**3. Composé 2.** - La substance obtenue par hydrolyse enzymatique de **1** a également pu être mise en évidence dans des fractions provenant de la chromatographie de l'extrait méthanolique sur colonne de polyamide (co-chromatographie avec plusieurs systèmes de solvants, voir partie expérimentale).

**4. Conclusion.** - Le *p*-hydroxybenzoyl-2''-iso-orientine-4'-*O*- $\beta$ -D-glucoside (**1**) et son aglucone (**2**) sont des nouveaux composés naturels. Un homologue de **2**, le *p*-hydroxybenzoyl-2''-vitexine a été rencontré dans *Vitex lucens* [5].

Dans le genre *Gentiana*, des dérivés acylés de C-glucosides flavoniques n'ont été rencontrés que dans *Gentiana burseri* LAPEYR. [6] et *Gentiana punctata* L. [7]

1 R =  $\beta$ -D-glucosyle

2 R = H

<sup>3)</sup> Enregistré à 270 MHz dans CDCl<sub>3</sub> ( $\delta$  par rapport au TMS pris comme référence interne).

(section *Coelanthé*), dans *Gentiana cruciata* L. [8] (section *Aptera*) et dans *Gentiana asclepiadea* L. (section *Pneumonanthé*). Cela pourrait avoir une signification particulière si l'on se réfère aux relations phylogénétiques préconisées par Scharfetter [9].

Les auteurs remercient vivement Monsieur le Prof. *Cl. Favarger* de son aide dans l'identification du matériel végétal, Monsieur le Prof. *R. Tabacchi* de l'intérêt qu'il a porté à ce travail et Monsieur *J.-L. Boss* de son aide technique précieuse. Ils expriment leur gratitude à la maison *Hoffmann-La Roche et Co.* à Bâle (laboratoire du Prof. *W. Boguth*) pour le relevé du spectre RMN.

### Partie expérimentale

*Généralités.* Voir [1].

350 g de feuilles séchées de *Gentiana asclepiadea* L. ont fourni 15 mg de **1**. - CCM.: système A = polyamide *Macherey-Nagel* DC<sub>11</sub>, MeOH/H<sub>2</sub>O 9:1; système B = cellulose F<sub>50</sub> *Merck*, AcOH 10%; système C = silicagel 60 F<sub>254</sub> *Merck*, AcOEt/MeOH/H<sub>2</sub>O 21:4:3.

*Composé 1.* F. 204-5°, recristallisé dans MeOH; Rf = 0,68 (système A); Rf = 0,70 (système B); Rf = 0,38 (système C).

*Dérivé acétylé:* F. 104-6°, recristallisé dans EtOH.

C<sub>56</sub>H<sub>56</sub>O<sub>29</sub> (1193,04) Calc. C 56,38 H 4,73% Tr. C 56,72 H 4,44%

*Composé 2.* Rf = 0,28 (système A); Rf = 0,63 (système B). Acides *p*-hydroxybenzoïque et anisique. - CCM.: silicagel 60 F<sub>254</sub>, toluène/pyridine 85:15; cellulose F<sub>50</sub> *Merck*, AcOH 4% et toluène/AcOH/H<sub>2</sub>O 125:72:3. Révélateur: Echtsalz B (*Fluka*) 0,2% H<sub>2</sub>O.

### BIBLIOGRAPHIE

- [1] *M. Goetz, K. Hostettmann & A. Jacot-Guillarmod*, *Phytochemistry* 15, 2014 (1976).  
*M. Goetz & A. Jacot-Guillarmod*, *Helv.* 60, 1322 (1977).  
*M. Goetz & A. Jacot-Guillarmod*, *Helv.* 60, 2104 (1977).
- [2] *K. Hostettmann & A. Jacot-Guillarmod*, *Helv.* 57, 1155 (1974).
- [3] *T.J. Mabry, K.R. Markham & M.B. Thomas*, 'The Systematic Identification of Flavonoids', Springer, New York 1970.
- [4] *B. Gentili & R.M. Horowitz*, *J. org. Chemistry* 33, 1571 (1968).
- [5] *R.M. Horowitz & B. Gentili*, *Chemistry & Ind.* 1966, 625.
- [6] *A. Jacot-Guillarmod, M.D. Luong & K. Hostettmann*, *Helv.* 58, 1477 (1975).  
*M.D. Luong, K. Hostettmann & A. Jacot-Guillarmod*, *Helv.* 59, 1294 (1976).
- [7] *M.D. Luong & A. Jacot-Guillarmod*, *Helv.* 60, 2099 (1977).
- [8] *M. Goetz, K. Hostettmann & A. Jacot-Guillarmod*, *Phytochemistry* 15, 2015 (1976).
- [9] *R. Scharfetter*, «Biographie von Pflanzensippen», 312, Springer, Wien 1953.