

28. Isolement et identification de deux glucosyl-lutéolines mono-*C*-substituées et de la diglucosyl-6,8-lutéoline di-*C*-substituée dans les tiges feuillées de *Passiflora incarnata* L.

par C. Congora, A. Proliac et J. Raynaud*

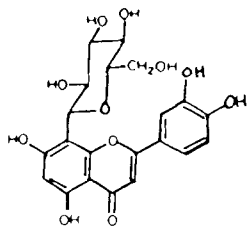
Département de Botanique Biologie cellulaire et Pharmacognosie-Matière médicale, Faculté de Pharmacie de Lyon, Université Claude Bernard, F-69373 Lyon

(24.V.85)

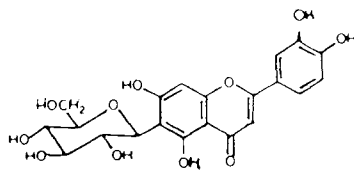
Isolation and Identification of two Mono-*C*-glucosyl-luteolins and of the Di-*C*-substituted 6,8-Diglucosyl-luteolin from the Leavy Stalks of *Passiflora incarnata* L.

The present work on *Passiflora incarnata* presents the isolation and the structural identification of *C*-glycosyl-luteolins, *i.e.* of orientin (1), homoorientin (2) and lucenin 2 (3). The latter compound is new for this plant.

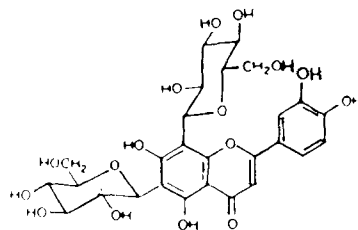
Passiflora incarnata L., plante de la famille des Passifloracées est originaire du sud des Etats-Unis; elle se trouve à l'état sauvage dans les buissons, sur les terrains secs [1]. La Passiflore ou fleur de la Passion est une magnifique liane dont les feuilles d'un beau vert sont alternes et profondément divisées en trois lobes lancéolés finement dentés. Les fleurs odorantes et solitaires ont une corolle formée de pétales blancs alternes, doublée d'une couronne de filaments pourpres ou roses [2]. Elle est connue pour ses activités sédatives [2]. Le contenu en hétérosides flavoniques de *Passiflora incarnata* L. a déjà fait l'objet de travaux antérieurs [3–5]. C'est ainsi que des dérivés mono-*C*-glycosyliques de l'apigénine et de la lutéoline ont été mis en évidence. Les structures de la vitexine, de l'isovitexine et de la saponarine pour les dérivés de l'apigénine et celles de l'orientine et de l'homoorientine pour les dérivés de la lutéoline ont été proposées. Cependant la détermination de ces structures ne reposent que sur des spectres UV et des valeurs chromatographiques ce qui est insuffisant. Dans le présent travail après isolement des *C*-hétérosides de lutéoline, nous avons réalisé une perméthylation et effectué les spectres de masse sur les composés perméthylés; nous avons ainsi pu confirmer définitivement les structures des deux dérivés mono-*C*-glycosyliques de la lutéoline: l'orientine (1) et l'homoorientine (2). Un troisième composé 3 présentant les caractéristiques d'un dérivé di-*C*-glycosylique a été isolé et identifié. Il s'agit de la première mention chez *Passiflora incarnata*.



1 Orientine



2 Homoorientine



3 Lucénine 2

Résultats. – L'isolement et la purification des hétérosides ont été réalisés sur 1 kg de tiges feuillées sèches selon le mode d'extraction et de fractionnement indiqué dans la *partie expér.* Trois hétérosides 1–3 ont été obtenus. Leurs spectres UV/VIS (MeOH) en présence de divers réactifs [6] orientent vers des dérivés de la lutéoline possédant des groupes OH libres en position 5, 7, 3' et 4'. Leurs résistances à une hydrolyse acide prolongée sont en faveur de structures de type C-glycosylique.

Les composés 1 et 2 ont en CCM (polyamide) un comportement de type monoside. Les spectres de masse de leurs dérivés perméthylés donnent un ion moléculaire important M^+ 560 et un fragment (100%) à $M^+ - 175$. Le composé 1 perméthylé présente très peu de fragments entre M^+ et $M^+ - 176$ ce qui oriente vers un dérivé C-hexosylé en position 8 [7]. Son comportement chromatographique après perméthylation est analogue à celui de la (β -D-glucopyranosyl)-8-lutéoline ou orientine perméthylée. Ces faits nous permettent de retenir la structure de l'orientine (1).

Le composé 2 perméthylé présente un fragment $M^+ - 31$ plus intense que M^+ et un fragment $M^+ - 103$ impliquant un dérivé C-hexosylé en position 6 [7]. Le R_f d'une glucosyl-6-lutéoline perméthylée s'avère identique à celui du composé 2 perméthylé et nous permet de retenir la structure de la (β -D-glucopyranosyl)-6-lutéoline ou homoorientine (2).

Le spectre de masse du composé 3 perméthylé révèle un ion moléculaire M^+ à 778, le pic de base (100%) à $M^+ - 31$ et une fragmentation principale typique pour une hexosyl-6-lutéoline. Ces faits sont en faveur d'une dihexosyl-6,8-lutéoline [7]. Le R_f de la diglucosyl-6,8-lutéoline perméthylée est identique à celui du composé 3 perméthylé et nous conduit à retenir la structure de la di(β -D-glucopyranosyl)-6,8-lutéoline ou lucénine 2.

Passiflora incarnata s'avère donc riche en composés C-glycosylique de la lutéoline, c'est-à-dire elle contient l'orientine (1), l'homoorientine (2) et la lucénine 2 (3). A ce jour la présence de lucénine 2 n'avait été mentionnée ni chez *Passiflora incarnata* ni même dans le genre *Passiflora* [8].

Partie expérimentale

Généralités. Chromatographies sur papier (CP): *Whatman n° 1* dans BuOH/EtOH/H₂O 4:1:5 (système I) et AcOH/H₂O 15:85 (système II). CCM: pour 1–3, polyamide *Schleicher et Schüll* avec H₂O/EtOH/butanone-2/acétylacétone 13:3:3:1 (système III); pour les dérivés perméthylés de 1–3, gel de silice ('DC-Fertigplatten Kieselgel') avec CHCl₃/acétone 8:2 (système IV) et CHCl₃/AcOEt/acétone 5:4:1 (système V). UV/VIS (λ_{max} en nm): dans le MeOH et en présence de divers réactifs [6]; *Beckman Model 25*. SM: selon la technique décrite par *Bouillant* [7]; *AEI MS 902* (70 eV).

Isolement et purification des composés. Des tiges feuillées de *Passiflora incarnata* L. (1 kg) sont épuisées au Soxhlet par le MeOH. Les extraits méthanoliques sont traités par MeOH/H₂O/CH₂Cl₂ 1:1:1 afin d'éliminer les chlorophylles. La phase MeOH/H₂O évaporée est reprise par l'eau puis traitée successivement par l'AcOEt et le BuOH. Chaque extrait est évaporé, repris par une faible quantité de MeOH puis chromatographié sur papier *Whatman n° 1* alternativement dans le système I et II. Les composés 1 et 2 sont purifiés à partir de la phase de l'AcOEt, tandis que 3 se trouve dans la phase du BuOH.

Orientine (= (dihydroxy-3,4-phényl)-2-(β -D-glucopyranosyl)-8-dihydroxy-5,7,4H-benzopyranne-1-one-4; 1). CP: R_f 0,33 (système I), 0,24 (système II). CCM: R_f 0,15 (système III). UV/VIS (MeOH): 255, 268, 350. UV/VIS (NaOAc): 273, 325. UV/VIS (NaOAc/H₃BO₃): 265, 375. UV/VIS (AlCl₃): 275, 413. UV/VIS (AlCl₃/HCl): 275, 385. UV/VIS (NaOMe): 268, 403. Composé perméthylé de 1: CCM: R_f 0,37 (système IV). SM: 560 (61, M^+), 427 (37, $M^+ - 133$), 399 (25, $M^+ - 161$), 385 (100, $M^+ - 175$), 371 (23, $M^+ - 189$), 353 (13).

Homoorientine (= (dihydroxy-3,4-phényl)-2-(β -D-glucopyranosyl)-6-dihydroxy-5,7,4H-benzopyranne-1-one-4; 2). CP: R_f 0,39 (système I), 0,34 (système II). CCM: R_f 0,20 (système III). UV/VIS (MeOH): 256, 270, 348.

UV/VIS (NaOAc): 273, 325, 370. UV/VIS (NaOAc/H₃BO₃): 267, 377. UV/VIS (AlCl₃): 271, 410. UV/VIS (AlCl₃/HCl): 279, 385. UV/VIS (NaOMe): 273, 408. Composé perméthylé de 2: CCM: R_f 0,55 (système IV). SM: 560 (11, M⁺), 529 (6, M⁺ - 31), 513 (11, M⁺ - 47), 457 (14, M⁺ - 103), 385 (100, M⁺ - 175), 371 (7, M⁺ - 189).

Lucénine 2 (= (dihydroxy-3,4-phényl)-2-di(β-D-glucopyranosyl)-6,8-dihydroxy-5,7-4H-benzopyranne-1-one-4; 3). CP: R_f 0,10 (système I), 0,50 (système II). CCM: R_f 0,53 (système III). UV/VIS (MeOH): 260, 271, 345. UV/VIS (NaOAc): 282, 325, 390. UV/VIS (NaOAc/H₃BO₃): 265, 375. UV/VIS (AlCl₃): 278, 420. UV/VIS (AlCl₃/HCl): 278, 380. UV/VIS (NaOMe): 280, 405. Composé perméthylé de 3: CCM: R_f 0,33 (système IV). SM: 778 (14, M⁺), 747 (100, M⁺ - 31), 731 (11, M⁺ - 37), 675 (16, M⁺ - 103), 603 (55, M⁺ - 175), 571 (10, M⁺ - 207).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. A. Gleason, 'Illustrated Flora of Northeastern United States and Adjacent Canada', Hafner Publishing Company, New York-London, 1963.
- [2] R. R. Paris, H. Moyses, 'Précis de matière médicale', Masson, Paris, 1967.
- [3] H. Schlicher, *Dtsch. Apotheker Ztg.* **1967**, 25, 849.
- [4] V. Quercia, L. Turchetto, N. Pierini, V. Cuozzo, G. Percaccio, *J. Chromatogr.* **1978**, 161, 396.
- [5] H. Schlicher, *Z. Naturforsch., B* **1968**, 23, 1393.
- [6] T. J. Mabry, K. R. Markham, M. B. Thomas, 'The Systematic Identification of Flavonoids', Berlin-Heidelberg-New York, 1970.
- [7] M. L. Bouillant, Thèse Doct. ès Sci. Lyon, 1976.
- [8] A. Ulubelen, G. Topcu, T. J. Mabry, *J. Nat. Prod.* **1982**, 45, 102.