

10-CAFEYL DESACETYLDAPHYLLOSIDE NOUVEL IRIDOÏDE DE *RANDIA FORMOSA*

D. SAINTY, P. DELAVEAU

*Laboratoire de Pharmacognosie, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques,
4 avenue de l'Observatoire, F-75270 PARIS Cédex 06*

F. BAILLEUL

*Laboratoire de Pharmacognosie, Faculté de Pharmacie
Rue du Professeur Laguesse, F-59045 LILLE Cédex*

et C. MORETTI

*Office de la Recherche Scientifique et Technique d'Outre-Mer,
Centre de Cayenne, Guyane*

ABSTRACT.—From stem bark of *Randia formosa* (Rubiaceae) four iridoids are isolated: 10-caffeoyl-deacetyldaphylloside (1), which is a new compound, and feretoside (2), gardenoside (3) and deacetylasperulosidic acid (4), which are already known.

Une recherche systématique sur les plantes à iridoïdes de la flore guyanaise a été entreprise dans le cadre d'une collaboration entre le centre ORSTOM de Cayenne et ce Laboratoire (1). L'étude des écorces de tiges de *Randia formosa* Schum. (Rubiacées) fait l'objet de la présente publication.

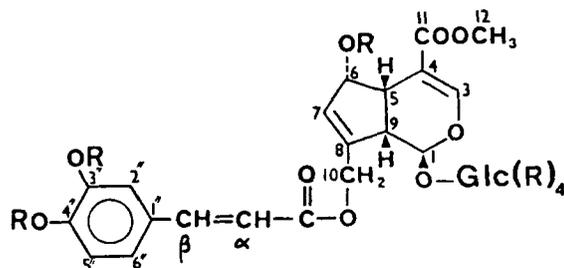
Le *R. formosa* est un arbrisseau inerme à rameaux rigides. Les feuilles, lancéolées, de 2 à 7 cm de long, sont pubescentes à la face inférieure. Les fleurs blanches, terminales, donnent naissance à une baie ovoïde (2). Le lot d'écorces de tiges étudié a été récolté à Montjoly (Guyane). Un échantillon d'herbier (CM 1170) est déposé au centre ORSTOM (Cayenne).

RESULTATS ET DISCUSSION

Quatre iridoïdes sont isolés par chromatographies successives d'un extrait méthanolique d'écorces de tiges de *R. formosa*. Le premier d'entre eux est un composé nouveau pour lequel nous proposons le nom de 10-caféyl desacétyldaphylloside (1). Son spectre uv présente un maximum d'absorption à 235 nm ($\log \epsilon$ 4,1) caractéristique d'un chromophore iridoïde et 3 maximums à 223 nm (4,1), 303 nm (3,8) et 330 nm (3,9) attribuables à un groupe ester caféique. L'étude du spectre de rmn du ^{13}C a permis d'attribuer à la copule iridoïde de 1 une structure de type desacétyldaphylloside (9) (3). La position du reste acide caféique a été fixée en C-10 par comparaison du spectre de rmn du ^1H du dérivé péracétylé 5 avec celui du pentaacétyldaphylloside (10) (4). A l'exception des signaux dus aux protons de l'acide phénol, les deux spectres ne diffèrent que par la présence, pour les deux protons en C-10, d'un système AB à 4,92 ppm pour 5 au lieu d'un singulet à 4,77 ppm pour 10. Cette localisation en C-10 du reste caféyl est confirmée par observation du spectre de rmn du ^{13}C de 1 qui, comparé à celui de l'acide desacétylasperulosidique (4) (4), diffère par un déblindage de 1,5 ppm du C-10 en α de la fonction ester et un blindage de 5,4 ppm du C-8 en β (5). Une hydrolyse alcaline de 1 permet de scinder les 2 fonctions ester (méthylique en C-11 et caféique en C-10); ceci fournit l'acide caféique et l'acide desacétylasperulosidique (4) identifiés après isolement par comparaison à des échantillons authentiques. Les 3 autres iridoïdes isolés férétoside (2) gardénoside (3) et acide desacétylasperulosidique (4) sont des composés connus dont les structures ont été identifiées par comparaison à des témoins sous forme libre et sous forme parcétylée.

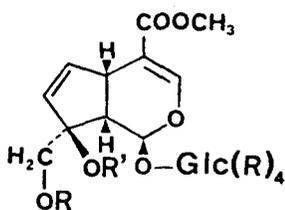
Pour la deuxième fois (3) l'acide desacétylasperulosidique (4) est isolé en l'absence d'asperuloside; cela confirme que 4 n'est pas un artefact d'extraction (6).

Si la présence des 4 iridoïdes isolés des écorces de tiges de *Randia formosa* est en accord avec les hypothèses biogénétiques précédemment émises (8) il faut



1 R = H

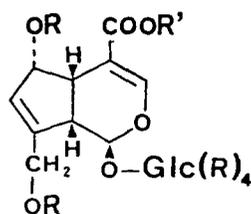
5 R = COCH₃



3 R = R' = H

7 R = COCH₃ R' = H

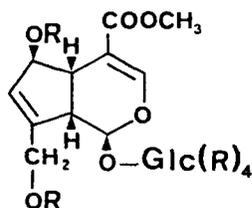
8 R = R' = COCH₃



4 R = R' = H

9 R = H R' = CH₃

10 R = COCH₃ R' = CH₃



2 R = H

6 R = COCH₃

cependant signaler que l'isolement d'iridoïdes estérifiés par des acides-phénols est un fait récent dans la famille des Rubiacées (8) (9).

PARTIE EXPERIMENTALE¹

EXTRACTION ET PURIFICATION DES IRIDOÏDES.—Les écorces de tiges pulvérisées (980 g) sont dégraissées par CHCl₃, puis lixiviées par MeOH à froid. L'extrait méthanolique distillé sous pression réduite laisse un résidu sec de 160 g.

¹Points de fusion (non corrigés) déterminés sur microscope Reichert; pouvoirs rotatoires sur Perkin-Elmer 241; spectres uv enregistrés sur spectromètre Unicam SP 800; spectres ir sur Beckman IR 4250; spectres de rmn du ¹H sur Cameca 250 (250 MHz, TMS); spectre de rmn du ¹³C sur Varian CFT 20 (20 MHz, TMS).

Des chromatographies successives sur colonnes de silice effectuées avec 40 g de cet extrait permettent d'obtenir: **1** (320 mg, rdt 0,13%), **2** (110 mg, rdt 0,04%), **3** (2,5 g, rdt 1,02%), et **4** (290 mg, rdt 0,12%).

10 Caféyl-desacétyldaphylloside (1).—Non obtenu à l'état cristallisé $[\alpha]^{20D} = -3,6^\circ$ (MeOH); uv: λ MeOH max nm (log ϵ): 223 (4,1), 235 (4,1), 303 (3,8), 330 (3,9); ir: ν max cm^{-1} : 3400, 1700, 1635, 1610, 1520, 1445; rmn ^{13}C (CD_3OD): δ : 42,3 (C-5), 46,3 (C-9), 51,9 (C-12), 62,9 (C-6'), 63,3 (C-10), 71,5 (C-4'), 74,8 (C-2'), 75,3 (C-6), 77,8 (C-3'), 78,3 (C-5'), 100,7 (C-1), 101,4 (C-1'), 108,0 (C-4), 114,8 (CH- β)*, 115,3 (C-5'*)*, 116,5 (C-2'*)*, 123,1 (C-6''), 127,6 (C-1''), 131,7 (C-7), 146,1 (C-8), 146,7 (C-3''), 147,4 (CH- α), 149,6 (C-4''), 155,4 (C-3), 168,8 (C=O), 169,3 (C-11).

(*Ces attributions peuvent être interverties).

L'acétylation de **1** ($\text{AC}_2\text{O}/\text{Py}$) fournit l'heptaacétyl caféyl-10 desacétyldaphylloside (**5**).

5.—Non obtenu à l'état cristallisé. $[\alpha]^{20D} = +11^\circ$ (CHCl_3); uv: λ MeOH max nm (log ϵ): 225 (4,2), 278 (4,3); ir: ν max cm^{-1} : 1755, 1640, 1510, 1440, 1375; rmn ^1H (CDCl_3): δ : 1,93 à 2,30 (21H, 7s, 7 x OCOCH_3), 2,65 (1H, t, $J_{2-3} = J_{3-1} = 8\text{Hz}$, H-9), 3,25 (1H, td, $J_{5-3} = J_{5-6} = 8\text{Hz}$, $J_{3-5} = 1,5\text{Hz}$, H-5), 3,71 (3H, s, COOCH_3), 3,73 (1H, m, H-5'), 4,17 (2H, système AB dédoublé, H-6'), 4,80 (1H, d, $J_{1-2} = 8\text{Hz}$, H-1), 4,92 (2H, système AB dédoublé, H-10), 4,94 (1H, d, H-1'), 5,05 à 5,23 (3H, 3t, H-2', 3', 4'), 5,74 (1H, dd, $J_{6-5} = 8\text{Hz}$, $J_{6-7} = 2\text{Hz}$, H-6), 6,07 (1H, d, $J_{7-6} = 2\text{Hz}$, H-7), 6,40 (1H, d, $J_{\beta-\alpha} = 16\text{Hz}$, H- β), 7,20 (1H, d, $J_{5'-6''} = 8,5\text{Hz}$, H-5''), 7,36 (1H, d, $J_{2'-6''} = 2\text{Hz}$, H-2''), 7,41 (1H, dd, $J_{6''-5''} = 8,5\text{Hz}$, $J_{6''-1''} = 2\text{Hz}$, H-6''), 7,54 (1H, d, $J_{3-5} = 1,5\text{Hz}$, H-3), 7,63 (1H, d, $J_{\alpha-\beta} = 16\text{Hz}$, H- α).

L'hydrolyse de **1** (NaOH 0,1 N/MeOH-20 heures à froid- neutralisation par résine Amberlite IR 120) fournit l'acide caféique et l'acide desacétylaspérulosidique (**4**) (obtenus par ccm préparative) identifiés par comparaison à des témoins (ccm, uv, ir).

Férétoside (2).—Non obtenu à l'état cristallisé. Constante physique ($[\alpha]$) et caractéristiques spectrales (uv, ir, rmn ^1H), identiques à celles précédemment décrites (**4**).

L'acétylation de **2** donne l'hexaacétylférétoside (**6**) identifié par comparaison à un échantillon authentique (f, ccm, ir, rmn ^1H).

Gardénoside (3).—Non obtenu à l'état cristallisé. Constante physique ($[\alpha]$) et caractéristiques spectrales (uv, ir, rmn ^{13}C) identiques à celles précédemment décrites (**10,11**). L'acétylation de **3** fournit le pentaacétylgardénoside (**7**) et l'hexaacétylgardénoside (**8**).

7.—Non obtenu à l'état cristallisé $[\alpha]^{20D} = -100^\circ$ (CHCl_3); uv: λ MeOH max nm (log ϵ): 234 (3,9); ir: ν max cm^{-1} : 1755, 1640, 1380, 1290, 1230; rmn ^1H (CDCl_3): δ : 1,91 à 2,11 (15 H, 5s, 5 x OCOCH_3), 2,76 (1H, dd, $J_{2-3} = 8\text{Hz}$, $J_{3-1} = 1\text{Hz}$, H-9), 3,60 (1H, m, H-5), 3,71 (3H, s, COOCH_3), 4,15 (2H, système AB dédoublé, H-10), 5,66 (1H, d, $J_{1-2} = 1\text{Hz}$, H-1), 5,67 (1H, dd, $J_{7-6} = 5,5\text{Hz}$, $J_{7-5} = 1,5\text{Hz}$, H-7), 6,22 (1H, dd, $J_{6-7} = 5,5\text{Hz}$, $J_{6-5} = 3\text{Hz}$, H-6), 7,28 (1H, d, $J_{3-5} = 1\text{Hz}$, H-3).

8.—Obtenu à l'état cristallisé. $f = 147^\circ$; $[\alpha]^{20D} = -85^\circ$ (CHCl_3); uv: λ MeOH max nm (log ϵ): 234 (3,9); caractéristiques spectrales (ir, rmn ^1H) identiques à celles précédemment décrites (**11**).

Acide desacétylaspérulosidique (4).—Non obtenu à l'état cristallisé. Constante physique ($[\alpha]$) et caractéristiques spectrales (uv, ir, rmn, ^1H) identiques à celles précédemment décrites (**3,4**). Identification confirmée par comparaison à des échantillons authentiques, sous forme libre et après acétylation (f, ccm, ir).

REMERCIEMENTS

Les auteurs expriment leur gratitude au Service Central de rmn de l'Université Paris XI (Paris sud) (Pr. A. Rabaron) pour l'enregistrement des spectres de rmn ^{13}C .

Received 11 August 1981

BIBLIOGRAPHIE

1. D. Sainty, F. Bailleul, P. Delaveau et H. Jacquemin, *J. Nat. Prod.*, **44**, 576 (1981).
2. A. Lemee, "Flores de Guyane Française", Lechevalier, Paris, **3**, 522 (1952).
3. F. Bailleul, A. Rabaron, M. Koch et P. Delaveau, *Planta Med.*, **37**, 316, (1979).
4. D. Sainty, F. Bailleul, P. Delaveau et H. Jacquemin, *Planta Med.*, **42**, 260, (1981).
5. R. Chaudhuri, F. Ü. Afifi-Yazar, O. Sticher et T. Winkler, *Tetrahedron*, **36**, 2317, (1980).
6. H. Inouye, M. Okigawa et N. Shimokawa, *Chem. Pharm. Bull.*, **17**, 1949, (1969).
7. H. Inouye, S. Ueda, Y. Aoki et Y. Takeda, *Chem. Pharm. Bull.*, **20**, 1287, (1972).
8. K. Bajtth-Horvath, A. Kocsis, M. Varga-Balazs, F. Hetenyi, P. Tetenyi et I. Mathe (Jr), *Planta Med.*, **39**, 267, (1980).
9. Y. Nishihama, K. Masuda, M. Yamaki, S. Takagi et K. Sakina, *Planta Med.*, **43**, 28, (1981).
10. H. Inouye, S. Saito, H. Tagushi et T. Endo, *Tetrahedron Letters*, 2347, (1969).
11. F. Bailleul, P. Delaveau, A. Rabaron, M. Plat et M. Koch, *Phytochemistry*, **16**, 723, (1977).