

## FLAVONOÏDES DE *SALICORNIA EUROPAEA*

MICHEL GESLIN et JEAN-FRANÇOIS VERBIST

Université de Nantes, Laboratoire de Matière Médicale, U.E.R. des Sciences Pharmaceutiques,  
1 rue Gaston Veil, 44 035 Nantes Cedex, France

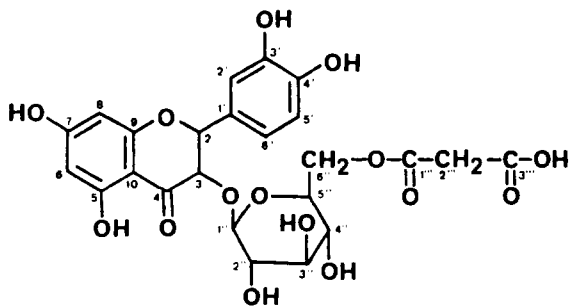
Certaines espèces annuelles de salicorne sont parfois utilisées en alimentation. En France, elles sont récoltées essentiellement dans les marais salants guérandais (Loire-Atlantique). A l'occasion d'une étude chimique et diététique de ces plantes (1), nous nous sommes intéressés aux flavonoïdes de l'une d'entre elles, *Salicornia europaea* L. (Chénopodiacees). Ils représentent 1,2% du poids sec des parties aériennes de cette espèce. Nous avons isolé huit flavonols: sept dérivés du quercétol et un dérivé de l'isorhamnétol. Quatre d'entre eux sont des produits répandus: le quercétol, le  $\beta$ -D-glucoside-3 quercétol ou isoquercitroside, le rutinoside-3 quercétol ou rutoside et le  $\beta$ -D-glucoside-3 isorhamnétol. Le (malonyl-6''  $\beta$ -D-glucoside)-3 quercétol (**1**) est le flavonoïde le plus abondant. Cette substance a déjà été isolée de quelques plantes (2-4) mais à notre connaissance la position du malonyl en 6'' du glucose n'avait pas encore été précisée. Nous avons pu le situer en comparant les spectres de rmn du  $^1\text{H}$  et du  $^{13}\text{C}$  du  $\beta$ -D-glucoside-3 quercétol avec ceux de son dérivé malonylé. En rmn du  $^1\text{H}$ , les deux doublés dédoublés correspondant aux deux protons en 6'' sont déblindés par la proximité du carbonyle de l'acide malonique. En rmn du  $^{13}\text{C}$ , le signal du C-6'' est déplacé vers les

champs faibles (de 62,5 à 64,9 ppm) tandis que le signal du C-5'' est déplacé vers les champs forts (de  $\approx 78,0$  à  $\approx 75,4$  ppm). Ces différences sont caractéristiques des effets, sur les carbones  $\alpha$  et  $\beta$ , de la présence d'un substituant sur l'hydroxyle du carbone  $\alpha$  (C-6'') (5). Le (malonyl-6''  $\beta$ -D-glucoside)-3 quercétol était accompagné de ses esters méthylique et éthylique probablement formés lors de son extraction. La dernière substance est un dérivé du  $\beta$ -D-glucoside-3 quercétol, à caractère cationique (déplacement vers la cathode en électrophorèse à pH 2,2). Elle correspond à un ester au niveau de glucose, entre la fonction alcool primaire en 6'' et un acide donnant une réaction positive à la ninhydrine. Cependant, les quantités disponibles ne nous ont pas permis d'identifier cette molécule qui est très fragile.

Les seuls flavonoïdes mis en évidence antérieurement dans le genre *Salicornia* étaient deux isoflavones et une flavanone isolés par Arakawa et coll. (6) également de *S. europaea*. C'est donc la première fois que des flavonols sont trouvés dans les salicornes.

### PARTIE EXPERIMENTALE

MATERIEL VEGETAL.—Les parties aériennes de *S. europaea* ont été récoltées dans les marais salants de Guérande (Loire-Atlantique, France) en



juillet 1981. Un spécimen est conservé au laboratoire de matière médicale de la Faculté de Pharmacie de Nantes.

**EXTRACTION ET ISOLEMENT DES FLAVONOÏDES.**—1 600 g de poudre lyophilisée ont été extraits par l'EtOH à 95% chaud, par percolation. L'extrait éthanolique a été évaporé sous pression réduite à 35°. Le résidu obtenu a été repris par l'eau bouillante et la solution aqueuse immédiatement filtrée. Après refroidissement, elle a été épuisée successivement par l'éther de pétrole, l'Et<sub>2</sub>O, l'EtOAc et le *n*-BuOH.

Les flavonoïdes ont été isolés à partir des fractions EtOAc et *n*-BuOH à l'aide de plusieurs systèmes de chromatographie sur colonne: 1, colonne pressurisée de silice greffée C18 15-25 μm, solvants: mélanges MeOH-H<sub>2</sub>O (10:90 à 35:75) en gradients discontinus; 2, colonne ouverte de cellulose microcristalline Avicel MERCK, solvants: H<sub>2</sub>O ou HOAc à 2 ou 4% dans l'eau; 3, colonne pressurisée de silice Lichroprep DIOL 25-40 μm MERCK, solvants CHCl<sub>3</sub>-MeOH (90:10 à 70:30) en gradients discontinus.

Nous avons obtenu: 56 mg de quercétol, 280 mg de β-D-glucoside-3 quercétol, 20 mg de rutoside, 25 mg de β-D-glucoside-3 isorhamnétol, 420 mg de (malonyl-6"-β-D-glucoside)-3 quercétol (**1**) accompagné de ses esters méthylique et éthylique (36 et 66 mg), et 50 mg de l'ester d'isoquercitroside non identifié. La pureté de ces substances a été vérifiée à l'aide de seize systèmes de ccm (silice, silice greffée C18, cellulose, polyamide).

**IDENTIFICATION.**—Les spectres ont été enregistrés avec les instruments suivants: spectrophotomètre uv Beckman BD-G, spectrographe de masse en désorption de champ Varian MAT 311 A, spectrographe de rmn du <sup>1</sup>H et du <sup>13</sup>C Brucker WM 250.

Tous les flavonoïdes ont été analysés par spectrométrie uv (7) et par l'étude ccm et spectrométrie uv de leurs hydrolysats acide (8), enzymatique (β-glucosidase) (9) et alcalin. Quercétol, β-D-glucoside-3-quercétol, et rutoside ont été chromatographiés en couche mince par rapport à des témoins. Rutoside et ester non identifié d'isoquercitroside ont été analysés par rmn du <sup>1</sup>H (250 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, TMS). β-D-glucoside-3-quercétol, (malonyl-6"-β-D-glucoside)-3-quercétol (**1**), et ses esters méthylique et éthylique ont été spectrographiés par sm (dc) et rmn du <sup>1</sup>H (250 MHz, CD<sub>3</sub>OD, TMS) et du <sup>13</sup>C (apt, 62,9 MHz, CD<sub>3</sub>OD, TMS) (10, 11). Nous précisons simplement l'identification de **1**.

(Malonyl-6"-β-D-glucoside)-3 quercétol (**1**).—Hydrolyse acide: quercétol+glucose. Hydrolyse par la β-glucosidase: négatif. Hydrolyse alcaline: β-D-glucoside-3 quercétol+acide malonique, uv: spectres avec les divers réactifs (7) semblables à ceux du β-D-glucoside-3 quercétol. Elec-

trophorèse pH 6,6: déplacement vers l'anode. sm (dc) *m/z* (%): 551 (100)(MH<sup>+</sup>), 507 (26)(MH<sup>+</sup>-CO<sub>2</sub>), 465 (12)(MH<sup>+</sup>-CO-CH<sub>2</sub>-COO<sup>-</sup>). Rmn du <sup>1</sup>H (250 MHz, CD<sub>3</sub>OD, TMS), δ ppm: 7,63 (1H, d, *J*=2,1 Hz, H-2'), 7,57 (1H, dd, *J*=8,4 Hz, *J'*=2,1 Hz, H-6'), 6,85 (1H, d, *J*=8,4 Hz, H-5'), 6,39 (1H, d, *J*=2,0 Hz, H-8), 6,21 (1H, d, *J*=2,0 Hz, H-6), 5,07 (1H, d, *J*=7,3 Hz, H-1"), 4,85 (H<sub>2</sub>O), 4,26 (1H, dd, *J*=11,5 Hz, *J'*=1 Hz, H-6"b), 4,12 (1H, dd, *J*=11,5 Hz, *J'*=4,5 Hz, H-6"a), 3,50 à 3,23 (≈10H, m, H-2", H-3", H-4", H-5", +CH<sub>2</sub> acide malonique +<sup>1</sup>H résiduels de CD<sub>3</sub>OD). Rmn du <sup>13</sup>C (apt, 62,9 MHz, CD<sub>3</sub>OD, TMS), δ ppm: 179,3 (C-4), 170,2 (C carboxylique de l'acide malonique), 168,4 (C ester carboxylique de l'acide malonique), 165,9 (C-7), 162,9 (C-5), 159,5 (C-2 ou C-9), 158,4 (C-2 ou C-9), 149,7 (C-4'), 145,7 (C-3'), 135,5 (C-3), 123,3 (C-6'), 123,0 (C-1'), 117,5 (C-5' ou C-2'), 115,8 (C-5' ou C-2'), 105,6 (C-10), 104,7 (C-1"), 99,9 (C-6), 94,8 (C-8), 77,8 (C-3"), 75,5 (C-2" ou C-5"), 75,4 (C-2" ou C-5"), 71,0 (C-4"), 64,9 (C-6"), 50 à 48 (CD<sub>3</sub>OD+C méthylénique de l'acide malonique).

#### REMERCIEMENTS

Nous remercions M.M. Godeau pour l'identification de *Salicornia europaea*, Mme M. Brumbousquet pour le témoin d'isoquercitroside, MM. J. C. Prome et J. Roussel de Centre de Recherche de Biochimie et Génétique Cellulaire du CNRS de Toulouse pour la réalisation des spectres de masse (dc), Mme F. Mabon et MM. N. Nauler et M. Berry du laboratoire de Chimie Organique Physique de la Faculté des Sciences de Nantes pour l'enregistrement des spectres de rmn du <sup>1</sup>H et du <sup>13</sup>C et leur contribution à leur interprétation.

#### BIBLIOGRAPHIE

1. M. Geslin, "Contribution à l'étude chimique et diététique des salicornes du pays Guérandais utilisées en alimentation," thèse 3ème cycle Pharm., Nantes, 1983, 230 pp.
2. F. Kreuzaler et K. Hahlbrock, *Phytochemistry*, **12**, 1149 (1973).
3. M. Woeldecke et K. Herrmann, *Z. Naturforsch., Teil C*, **28**, 355 (1974).
4. I. Aguinagalde et M.A. del Pero Martinez, *Phytochemistry*, **21**, 2875 (1982).
5. M.R. Vignon et J.A. Vottero, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 2445 (1976).
6. Y. Arakawa, Y. Asada, H. Ishida, H. Chiji et M. Isawa, *J. Fac. Agric. Hokkaido Univ., Univ.*, **61**, 1 (1982).
7. T.J. Mabry, K.R. Markham, et M.B. Thomas, "The Systematic Identification of Flavonoids," Berlin: Springer Verlag, 1970.

8. J.F. Biard, J.F. Verbist, et R. Monner, *Pl. Med. Phytoth.*, **8**, 63 (1974).
9. M. Brum-Bousquet, "Etude biochimique comparée des flavonoïdes de *Cytisus scoparius* (L.) Link et de *Cytisus striatus* (Hill) Rothm (Légumineuses-papilionacées)," thèse Sci. Pharm., Paris, 1982, 244 pp.
10. K.R. Markham, B. Ternai, R. Stanley, H. Geiger, et T.J. Mabry, *Tetrahedron*, **34**, 1389 (1978).
11. E. Wenker et H.E. Gottlieb, *Phytochemistry*, **16**, 1811 (1977).

*Received 2 February 1984*