

LES FLAVONOLS D'ASCLEPIAS SYRIACA

JEAN FRANÇOIS GONNET, FRANC KOZJEK* et JEAN FAVRE-BONVIN

Service de Phytochimie, Département de Biologie Végétale, Université Claude-Bernard Lyon I,
43, boulevard du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne, France

(Reçu le 31 mars 1973. Accepté le 15 mai 1973)

Key Word Index—*Asclepias syriaca*. Asclepiadaceae; milk weed flavonols; quercetin dimethylchroman derivative.

Abstract—Eight flavonoids are present in the leaves of *Asclepias syriaca*. Three have been identified as quercetin, kaempferol, isorhamnetin; a structure of a fourth, 3,5,3',4'-tetrahydroxy-7,8-(2",2"-dimethyl-4"-methyl-5",6") pyranoflavone(I), has been established by study of its spectral properties (UV, IR, MS, NMR) and those of its acetate.

Résumé—L'analyse flavonique des feuilles d'*Asclepias syriaca* a permis de mettre en évidence 8 flavonols dont 4 ont été identifiés: quercétine, kaempférol, isorhamnétine; la structure du quatrième, la tétrahydroxy-3,5,3',4'-(diméthyl-2",2" méthyl-4" 5",6")-7,8-pyranoflavone(I), a été établie à l'aide de ses propriétés spectrales (UV, IR, SM, RMN) et de celles de son acétate.

DANS UN précédent article,¹ relatif aux flavonols d'une vingtaine d'Asclépiadacées, nous avons signalé l'existence de flavonols originaux chez *Asclepias syriaca*. La chromatographie exploratoire d'un hydrolysat de feuilles de cette espèce a démontré en effet la présence de 8 dérivés flavoniques. Les techniques de chromatographie sur colonne et couches minces de polyamide ont permis d'isoler la quercétine, le kaempférol, l'isorhamnétine et 2 autres composés de fluorescence jaune-brun. L'instabilité et la très faible teneur des 3 autres substances, toutes de fluorescence jaune-brillant, ont empêché leur identification. En ce qui concerne les flavonoïdes de fluorescence jaune-brun, nous avons pu isoler respectivement 3 mg d'un flavonol qui apparaît être une quercétine portant sur le C-8 une chaîne de formule brute $C_{10}H_9O_2$ dont la structure reste à préciser, et 12 mg du composé (I) dont l'étude fait l'objet de la présente communication.

Cette substance se présente à l'état cristallisé sous forme d'aiguilles jaunes, F 234–235°. La fluorescence et le spectre UV en milieu neutre indiquent qu'il s'agit d'un flavonol de type quercétine. Confirmation en est apportée par l'ensemble des propriétés spectrales UV, IR, SM et RMN (VOIR PARTIE Expérimentale) qui permettent de localiser des groupements hydroxyles en 3,5,3' et 4'. Par contre l'absence de déplacement de la bande II du spectre UV après addition de NaOAc démontre l'absence d'hydroxyle libre en 7. Quant au C-8 il ne porte ni proton aromatique ni méthoxyle (RMN), ni hydroxyle (Le λ_{max} UV en milieu neutre serait, dans ces deux derniers cas, situé au delà de 380 nm²). L'obtention d'un tétraacétate (SM et RMN) confirme la présence de 4 groupements -OH au sein de la molécule. La SM à haute résolution attribue une masse moléculaire correspondant à la formule brute $C_{21}H_{20}O_7$ (Calc. 384,1208. Tr. 384,1188). Ce résultat et les précédents

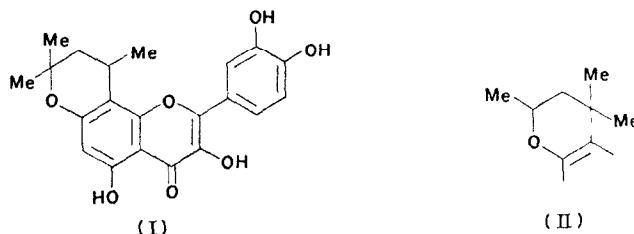
* Adresse actuelle: Fakulteta za Naravoslovje in Tehnologijo, 61000 Ljubljana, Aškerčeva 9, Yougoslavie.

¹ KOZJEK, F., JAY, M. et NETIEN, G. (1973) à paraître.

² COMBIER, H. (1968) Thèse Docteur-Ingénieur, Lyon.

conduisent à l'hypothèse de l'existence d'une chaîne, de formule brute $C_6H_{12}O$, reliant les carbones 7 et 8. Les spectres de RMN du flavonol et de son acétate permettent de déceler sur le noyau A la présence d'un système dérivé du diméthyl-2,2-chromanne, structure naturelle relativement répandue.

Les protons d'un groupement *gem*-diméthyle sont mis en évidence par 2 singulets, le premier à δ^* 1,33 (3H), le second, à δ 1,46, étant superposé à un doublet centré à δ , 1,47 (J 7 Hz), caractérisant un troisième groupement -Me couplé à un proton benzylique. La présence de ce dernier est démontrée par le multiplet centré à δ 3,25 (1H) consécutif au couplage de ce proton, non seulement avec ceux du méthyle, mais également avec les deux protons d'un -CH₂-, corrélativement mis en évidence par le doublet centré à δ 2,0 (2H, J ca. 7 Hz). Ce groupement -CH₂- ne peut être situé qu'entre les carbones 2" et 4": la proximité d'un atome d'oxygène (et dans une mesure moindre celle du noyau benzénique A) induirait un déblindage notable de ces deux protons qui résoneraient à des champs plus faibles. De la même manière un proton -CH-Me, adjacent à une fonction oxygénée subirait un déplacement chimique beaucoup plus fort, ce qui exclut l'enchaînement figuré dans la formule (II).



D'un point de vue biogénétique, une telle molécule pourrait résulter de la cyclisation d'un groupement diméthyl-allyle fixé sur le C-8 avec l'hydroxyle en 7 de quercétine, par ailleurs présente dans cette espèce. Un tel phénomène a déjà été signalé pour plusieurs composés flavoniques et surtout isoflavoniques.³⁻⁶ Cette structure se révèle cependant originale par la méthylation de l'un des carbones de l'unité en C₅; de telles modifications, par introduction d'un fragment en C₁ (ou d'un OH), bien qu'assez rares, ont déjà été remarquées dans le règne végétal.^{5,6}

Si la présence de quercétine, kaempférol (et de leucoanthocyanes)¹ permet d'inscrire l'*Asclepias syriaca* dans le contexte polyphénolique de la famille des Asclépiadacées, la découverte des 5 autres composés devrait permettre d'affiner la discussion taxinomique au niveau du genre *Asclepias*, très homogène dans son chimisme majeur, ou de discuter de l'existence éventuelle de races géographiques de cette espèce. Il semble, à la lumière des résultats obtenus sur des échantillons de cette même espèce, récoltés non plus en Yougoslavie, mais dans le sud de la France, que le second terme de cette alternative soit le plus probable; en effet, les spécimens français, bien que récoltés au même stade physiologique (fin de floraison), se sont révélés dépourvus de ces structures flavoniques complexes. Seule une extension de cette étude permettrait d'apporter une réponse à ce problème.

* En ppm par rapport au TMS.

³ VENKATARAMAN, K. (1972) *Phytochemistry* **11**, 1571.

⁴ MERLINI, L. (1973) *Phytochemistry* **12**, 669.

⁵ WHALLEY, W. B. (1961) *Chemistry of Natural Phenolic Compounds*, p. 20, Pergamon Press, Oxford.

⁶ OLLIS, W. D. et SUTHERLAND, O. I (1961) *Chemistry of Natural Phenolic Compounds*, p. 74, Pergamon Press, Oxford.

PARTIE EXPERIMENTALE

Extraction. 160 g de feuilles sèches d'*Asclepias syriaca* (récoltées près de Ljubljana, Yougoslavie) sont hydrolysées à reflux pendant 40 min par HCl 2N à 100°. Après refroidissement, l'hydrolysat est extrait par Et₂O. Après évaporation libre de ce dernier, l'extrait est solubilisé par l'H₂O bouillante et filtré. La précipitation, obtenue après séjour de 24 hr en glacière, permet de recueillir environ 200 mg d'aglycones flavoniques.

Séparation. Les flavonoïdes sont séparés sur colonne de polyamide selon une technique exposée précédemment.⁷

Isollement de (I). La 8° fraction de la colonne (élue par C₆H₆-MeCOEt, 19:1) contient un seul composé dont la purification ultérieure est obtenue par chromatographie sur polyamide, colonne (CHCl₃-MeOH, 9:1) puis CCM (C₆H₆-MeCOEt-MeOH, 6:1:3); une dernière filtration sur colonne de polyamide permet d'éliminer l'adsorbant pour CCM entraîné lors de l'élution des plaques. La cristallisation dans C₆H₆-MeOH (1:1) permet de recueillir environ 12 mg de composé pur.

Propriétés. Fluorescence jaune-brun; F.: 234-235° *R_f* en chromatographie sur papier (Whatman No. 1): 0,95 dans l'AcOH 60% et 0,96 dans le TBA (*t*-BuOH-AcOH-H₂O, 3:1:1). UV: MeOH, λ_{max} 260, 272 infl, 375 nm; NaOAc, λ_{max} 263, 302 infl, 385 nm; H₃BO₃, λ_{max} 264, 390 nm; AlCl₃, λ_{max} 284, 464 nm; AlCl₃-HCl, λ_{max} 280, 302 infl, 366, 432 nm; NaOMe, dec. IR: 3300, 3030, 1655, 1585, 1540, 1494, 1408, 1352, 1315, 1250, 1205, 1165, 1130, 1000, 967, 874, 814 et 795 cm⁻¹. SM: *m/e* = 385 (19%), 384 (*M*, 75%), 370 (27%), 369 (100%), 355 (4%), 353 (4%), 330 (8%), 329 (31%), 328 (16%), 327 (10%), 315 (4%), 302 (4%), 179 (8%), 137 (20%). RMN (*in* CD₃OD, valeurs δ en ppm par rapport au TMS): 7,80 (*J* 2,5 et 9 Hz, 1H) et 7,62 (*J* 2,5 Hz, 1H) pour H₂' et H₆', 6,95 (*J* 9 Hz, 1H) pour H₃', 6,15 (1H) pour H₆, 1,97 (*J ca.* 7 Hz, 2H), 1,48 (*J* 7 Hz, 3H), 1,43 (3H), 1,33 (3H).

Dérivé acétylé (pyridine, Ac₂O). UV: MeOH, λ_{max} 256 et 330 nm. IR: 3400, 2970, 1770, 1640, 1612, 1494, 1482, 1408, 1385, 1370, 1198, 1150, 1130, 1065, 1010, 962, 906, 788 cm⁻¹. SM: 552 (*M*, 4%), 510 (43%), 468 (75%), 426 (100%), 411 (16%); 385 (12%), 384 (78%), 355 (15%), 329 (15%), 328 (18%), 327 (15%), 299 (15%), 271 (9%), 137 (18%), 109 (4%), 43 (87%). RMN (*in* CDCl₃, Varian A-60 avec accumulateur de spectres C-1024 et Varian HA-100): 7,81 (*J* 9, 2,5 Hz, 1H) et 7,70 (*J* 2,5 Hz, 1H) pour H₂', et H₆', 7,31 (*J* 9 Hz, 1H) pour H₅', 6,58 (1H) pour H₆, 3,25 (*m*, 1H), 2,43 (3H) et 2,35 (9H) pour 4 × 3 protons des acétates, 2,0 (*J ca.* 7 Hz, 2H), 1,47 (*J* 7 Hz, 2H), 1,47 (*J* 7 Hz, 3H), 1,46 (3H) et 1,33 (3H).

⁷ GONNET, J. F. et JAY, M. (1972) *Phytochemistry* **11**, 2313.