

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.

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'hydrolysate 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

Isolement 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 inf, 375 nm; NaOAc, λ_{max} 263, 302 inf, 385 nm; H₃BO₃, λ_{max} 264, 390 nm; AlCl₃ λ_{max} 284, 464 nm; AlCl₃-HCl, λ_{max} 280, 302 inf, 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 H₅', 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.