

SUR LA PRÉSENCE DE MÉTHYL-3 QUERCÉTINE CHEZ *ASPLENIUM VIRIDE*

BERNARD VOIRIN et MAURICE JAY

Service de Phytochimie, département de Biologie Végétale U E R des Sciences de la Nature Université Claude
Bernard Lyon 1, 43 Bd du 11 novembre 1918, 69621 Villeurbanne, France

(Reçu le 15 juillet 1973 Accepté le 6 août 1973)

Key Word Index—*Asplenium viride*, Asplenieae, Pteridophyta, flavonol, 3-*O*-methylquercetin

Lors d'une précédente étude chimiotaxinomique des Filicinaées,¹ nous avons identifié chez *Asplenium viride*, quercétine et kaempférol. À côté de ces flavonoïdes majeurs, nous avons observé sur le chromatogramme (papier Whatman No 1, acide acétique 60%) d'un extrait flavonique global plusieurs aglycones dont les faibles teneurs nous avaient alors interdit toute identification. Une analyse récente s'insérant dans le cadre d'une révision du chimisme des Asplénies à l'aide de techniques chromatographiques sur couches minces et sur colonne de polyamide,² nous a permis d'isoler l'un d'entre eux, composé de fluorescence violette, identifié à la méthyl-3 quercétine par ses caractéristiques physicochimiques.

Le spectre UV en milieu méthanolique [$\lambda_{\max}$ (MeOH) 256, (268), (292), 359 nm] oriente vers une structure flavonique à phényle latéral ortho-disubstitué, la position de la bande 1 militant plus en faveur d'un flavonol 3-*O*-substitué que d'un flavone. L'utilisation des réactifs classiques^{3,4} permet de localiser quatre hydroxyles en 5, 7, 3' et 4'. Quant aux protons aromatiques, la spectrométrie de RMN les situe en 2', 6', (d 7,72* J 2,5 Hz, q 7,53 J 8,5 et 2,5 Hz), 5' (d 7,01 J 8,5 Hz) 8 et 6 (d 6,48 J 2,5 Hz, et a 6,26 J 2,5 Hz). En outre cette dernière technique nous révèle l'existence d'un groupement méthoxyle résonant à 3,86 ppm. L'ensemble de ces résultats nous conduit donc tout naturellement à l'identification de la méthyl-3 quercétine. Cette structure se trouve parfaitement confirmée par SM où nous relevons le pic moléculaire à 316 et les fragmentations caractéristiques $m/e = 273$ ($M - 43$), $m/e = 153$ (dihydroxylation du noyau A), $m/e = 137$ (dihydroxylation de noyau B)⁵.

Ce résultat constitue la troisième mention de flavonols méthyles chez les Asplénies, après les identifications de méthyl-4' kaempférol chez *A. diplaziorum*⁶ et de diméthyl-3,4' kaempférol chez *A. platyneuron*.⁷ Bien que fragmentaires, ces données semblent néanmoins témoigner d'une aptitude certaine des Asplénies à la synthèse de dérivés méthylés aussi bien de kaempférol que de quercétine. Notons en outre que cette aptitude n'est pas limitée au sein des Ptéridophytes, aux seules Asplénies, puisque l'un de nous a déjà rapporté la

* Valeurs données en ppm (Echelle δ) par rapport au TMS

¹ VOIRIN, B (1970) These Doc, Lyon, France

² GONNET, J F, JAY M, VOIRIN, B et LEBRETON, P (1973) sous presse

³ JURD, L (1962) dans *The Chemistry of Flavonoid Compounds* (GEISSMAN, T A, ed), p 107 Pergamon Press, Oxford

⁴ MABRY, T J, MARKHAM, K R et THOMAS, M B (1970) *The Systematic Identification of Flavonoids*, Springer, New York

⁵ AUDIER, H (1966) *Bull Soc Chim Fr* 2892

⁶ VOIRIN, B (1967) *Compt Rend* 264D, 665

⁷ HARBORNE, J B, WILLIAMS, CH et SMITH, D M (1973) *Biochem Systematics* 1, 51

presence de méthyl-3 quercétine chez *Ophioglossum vulgatum*⁸, *O. lusitanicum*, *O. reticulatum*¹ (Ophioglossacees) et chez *Polystichum aculeatum*¹ (Aspidiacees)

EXPERIMENTALE

30 g de frondes seches d *Asplenium viride* (recoltees a la Combe d Ire reserve des Bauges-74 France) sont hydrolysees par fractions de 3 g, par HCl 2 N pendant 40 mn au bain-marie bouillant. Les flavoroides sont extraits par Et₂O, apres evaporation spontanee du solvant le residu flavonique est dissous dans H₂O bouillante et immediatement filtre sur creuset, puis place en chambre froide. Le precipite d'aglycones flavoniques est solubilise dans un volume minimal de MeOH puis place a la partie superieure d'une colonne de polyamide (Macherey Nagel SC 6) dont l'elution est obtenue par du C₆H₆ progressivement enrichi en MeCOEt puis MeOH.⁹ La CCM de polyamide (MN DC 11 solvant C₆H₆-MeCOEt-MeOH 6:1:3) des 10 fractions collectees montre la presence dans la fraction 4 d'un compose de fluorescence violette. Apres purifications par chromatographie sur papier (AcOH 60%) et sur colonne de polyamide, environ 10 mg d'un compose jaune citron sont obtenus: fluorescence violette R_f CP Whatman No 1 BAW 0.88 TBA 0.79 AcOH 15% 0.15 AcOH 60% 0.64 UV λ_{max} MeOH 256 (268), (292) 359 nm, AlCl₃, 275 (304) 332, 438 nm, AlCl₃/HCl 268 300 (367) 406 nm NaOAc 266 (303), (322), 386 nm, NaOAc/H₃BO₃, 260, (305) 377 nm NaOMe 272 326, 405 nm.

SM Principaux pics situes en valeur m e a 316 (100%) 301 (4) 298 (18) 287 (16) 273 (36) 203 (10) 153 (20) 137 (16), 121 (8), 108 (6), 69 (12).

RMN in (CD₃)₂CO (60 MC) deplacements chimiques en ppm (echelle δ) par rapport au TMS 7.72 (J 2.5 Hz 1H) 7.53 (J 2.5 et 8.5 Hz 1H) 7.01 (J 8.5 Hz 1H) 6.48 (J 2.5 Hz 1H) 6.26 (J 2.5 Hz 1H) 3.86 (3H).

⁸ MARKHAM K. R. MABRY T. J. et VOIRIN, B. (1969) *Phytochemistry* **8**, 469.

⁹ WOHLNWEBER E. (1970) These Universite Heidelberg Allemagne.

Phytochemistry 1974 Vol 13 pp 276 to 278 Pergamon Press Printed in England

BIFLAVONYLS FROM DRUPES OF *RHUS SUCCEDANEA*

FA-CHING CHEN, YUH-MEEI LIN and CHI-MING LIANG

Chemistry Research Center National Taiwan University Taipei 107 Taiwan Republic of China

(Received 19 June 1973 Accepted 9 July 1973)

Key Word Index—*Rhus succedanea* Anacardiaceae biflavones amentoflavone, hinokiflavone.

Plant *Rhus succedanea* L. *Source* Fukuoka Prefecture, Japan. *Uses* Japan wax from the fruits. *Previous work* Fustin and fisetin from heartwoods¹ and rhoifolin from leaves² Ellagic acid³ and fatty acids⁴ from seeds. No work on biflavones has been reported on either this or sister species*.

Present work The coarsely powdered and defatted drupes (98.4 kg) were completely exhausted with 95% EtOH (1080 l). The EtOH extract was concentrated *in vacuo* yielding crude yellow pigments I and II which were formerly named as rhusnetin and rhusnin, each ca 0.26% yield⁵. Further concentration yielded crude yellow pigment III, ca 2% named

* Added in proof. After submission of this paper the isolation of two biflavanones, 8,3-binarigenin and 8,8-biliquiritigenin, from the sister species *Semecarpus anacardium* has been reported by RAO N. S. P. ROW L. R. and BROWN, R. T. (1973) *Phytochemistry* **12**, 671.

¹ OYAMADA, T. (1934) *J. Chem. Soc. Japan* **55**, 755, (1939) *Ann.* **538**, 44.

² HATTORI S. and MATSUDA H. (1952) *Arch. Biochem. Biophys.* **37**, 85.

³ CHEN F. C. (1948) *Acta Chim. Taiwanica* **1**, 57. (1950) *J. Taiwan Pharm. Assoc.* **2**, 17.

⁴ CHEN F. C. (1948) *Acta Chim. Taiwanica* **1**, 59. (1950) *J. Taiwan Pharm. Assoc.* **2**, 20.

⁵ CHEN, F. C. (1948) *Acta Chim. Taiwanica* **1**, 63.