

IDENTIFICATION DE C-GLUCOSIDES FLAVONIQUES DANS LE GENRE *GENTIANA* (SECTION COELANTHE)*

KURT HOSTETTMANN, LUONG MINH DUC, MICHEL GOETZ et
ANDRE JACOT-GUILLARMOD

Institut de Chimie, Université de Neuchâtel, 2000 Neuchâtel, Suisse

(Reçu le 2 juillet 1974)

Key Word Index—*Gentiana* Spp.; Gentianaceae; flavone C-glucosides; chemotaxonomy.

Abstract—Isoorientin, isovitexin, isoorientin-4'-O-glucoside and isovitexin-4'-O-glucoside have been identified in the leaves and roots of *Gentiana punctata* L., and in the leaves of *G. purpurea* L., *G. pannonica* Scop., *G. villarsii* Ronn., and *G. burseri* Lapeyr. Comparison with other gentians is discussed.

Résumé—Les C-glucosides flavoniques isoorientine, isovitexine, isoorientine-4'-O-glucoside et isovitexine-4'-O-glucoside ont été identifiés dans les feuilles et les racines de *Gentiana punctata* L., et dans les feuilles de *G. purpurea* L., *G. pannonica* Scop., *G. villarsii* Ronn. et *G. burseri* Lapeyr. La comparaison avec d'autres espèces est discutée.

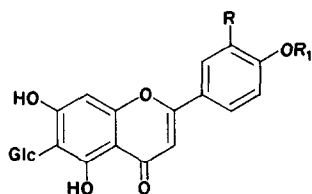
INTRODUCTION

Gentiana purpurea L., *G. punctata* L., *G. pannonica* Scop., *G. villarsii* Ronn. et *G. burseri* Lapeyr. forment avec *G. lutea* L. la section Coelanthé [2], l'une des dix-neuf sections du genre *Gentiana*. L'étude phytochimique des racines de quelques-unes de ces espèces a fait l'objet de divers travaux, notamment en ce qui concerne le contenu en xanthonés [3,4], en alcaloïdes [5] et en secoïridoïdes [6,7,8]. Les feuilles, en revanche, n'ont été que peu étudiées [9]. Dans deux mémoires précédents [10,11], nous avons signalé avoir isolé à partir des feuilles de *G. lutea* L. les C-glucosides flavoniques isoorientine **1**, isovitexine **2**, isoorientine-4'-O-glucoside **3**, isovitexine-4'-O-glucoside **4**, trois xanthonés ainsi que le L-(+)-bornésitol [12]. Relevons enfin que nous avons aussi mis en évidence ce cyclitol, peu répandu dans la nature, dans les autres espèces de la section Coelanthé [13].

Dans le présent travail, nous décrivons l'identification de quatre C-glucosides flavoniques **1–4**, isolés à partir des feuilles de *G. purpurea*, *G. pannonica*, *G. villarsii*, *G. burseri* et à partir des feuilles et des racines de *G. punctata*.

RESULTATS ET DISCUSSION

Les feuilles séchées moulues ont été extraites à chaud, successivement par la ligroïne, Et₂O, AcOEt et MeOH, selon le procédé décrit précédemment [11]. Les composés **1–4** ont été isolés à partir de l'extrait méthanolique de chaque espèce par chromatographie préparative sur colonne de polyamide.



- (1) R = OH; R₁ = H
(2) R = R₁ = H
(3) R = OH; R₁ = Glc
(4) R = H; R₁ = Glc

Les structures ont été établies sur la base de l'étude du comportement chromatographique, du comportement à l'hydrolyse acide, des spectres UV, avant et après hydrolyse acide, des spectres IR, et par comparaison directe avec des échantillons authentiques. La position d'attache des sucres au squelette flavonique a été vérifiée par méthylation des groupes hydroxyles phénoliques, suivie de l'hydrolyse acide [11].

Dans les racines de *G. punctata*, nous avons également identifié, en plus des xanthonés déjà décrites par Verney et Debelmas [4], les composés

* Partie VIII de la série 'Contribution à la Phytochimie du genre *Gentiana*'. Pour la partie VII, voir [1].

Tableau 1. Quantités isolées (mg) à partir de feuilles séchées (100 g) d'espèces du genre *Gentiana*

	<i>G. purpurea</i>	<i>G. punctata</i>	<i>G. pannonica</i>	<i>G. villarsii</i>	<i>G. burseri</i>
(1)	50	40	60	95	50
(2)	3	7	5	2	3
(3)	75	45	70	350	80
(4)	18	22	10	75	15

1-4. Leur concentration est cependant très faible (0.005%) par rapport à celle des xanthones (0.20%).

On constate que la répartition des C-glucosides 1-4 est uniforme à l'intérieur de la section *Coclanthe*. La substance 3 se trouve en concentration particulièrement grande dans les feuilles de *G. villarsii*. Signalons cependant que dans les feuilles de *G. punctata*, *G. pannonica* et *G. burseri* se trouvent en trace d'autres C-glucosides flavoniques. La détermination de leur structure fera l'objet d'une communication ultérieure [14]. Il ressort du présent travail que la section *Coclanthe* se distingue par une distribution générale de C-glucosides flavoniques et, à l'exception de *G. lutea* par l'absence de xanthones dans les feuilles. Ce fait est particulièrement intéressant car les feuilles d'autres espèces (section *Cyclostigma*) se caractérisent surtout par la présence de nombreuses xanthones tétrasubstituées en 1, 3, 7, 8 [1,15].

PARTIE EXPERIMENTALE

Provenance du matériel végétal. *G. purpurea* L., Valais, Suisse; *G. punctata* L., Grisons, Suisse; *G. pannonica* Scop., Churfirsten, Suisse; *G. villarsii* Ronn., Dpt Hautes-Alpes, France; *G. burseri* Lapeyr., Dpt Pyrénées orientales, France.

Isolément des composés 1-4. 100 g de poudre de feuilles séchées sont extraits successivement par la ligroïne, Et₂O, AcOEt et MeOH. La chromatographie préparative sur colonne a été effectuée de la manière suivante: 12-15 g d'extrait méthanolique, en solution dans 50-70 ml MeOH-H₂O (9:1) sont introduits sur une colonne de polyamide (Macherey-Nagel SC₆) de longueur 100 cm et de diamètre intérieur 6,5 cm. L'élution avec le solvant MeOH-H₂O (9:1) fournit 4, un mélange de 3 et 4, un mélange de 1 et 2. 3 et 4 sont séparés par CC de polyamide (Macherey-Nagel SC₆) avec H₂O comme éluant. La CC de cellulose microcristalline (Merck) avec AcOH 15% fournit 1 et 2. La pureté des composés isolés a été vérifiée par CCM: polyamide (Macherey-Nagel DC₁₁), MeOH-H₂O (9:1), solvant a; cellulose (Merck), AcOH 15%, solvant b.

Identification. Les spectres UV ont été enregistrés dans MeOH en présence des réactifs usuels [16]. Les procédés d'hydrolyse, de recherche des sucres et de méthylation ont été décrits dans un mémoire précédent [11]. Les spectres UV et IR sont identiques à ceux d'échantillons authentiques et sont conformes aux données de la littérature [10,11,17,18]. (1) F = 235-236°,

recrist. dans MeOH: R_f 0.40 (solvant a), R_f 0.26 (solvant b). (2) F = 232-233°, recrist. dans MeOH: R_f 0.45 (solvant a), R_f 0.40 (solvant b). (3) F = 216 (déc.), recrist. dans H₂O; R_f 0.70 (solvant a), R_f 0.55 (solvant b). L'hydrolyse acide conduit à 1 (partiellement isomérisé en orientine) et au β-D-glucose. (4) F = 206-207 (déc.), recrist. dans MeOH: R_f 0.80 (solvant a), R_f 0.68 (solvant b). L'hydrolyse acide conduit à 2 (partiellement isomérisé en vitexine) et au β-D-glucose.

Remerciements.—Les auteurs remercient M. le Prof. C. Favarger, Institut de Botanique, Université de Neuchâtel, de l'identification du matériel végétal. M. le Prof. R. Tabacchi de l'intérêt qu'il a témoigné à l'égard de ce travail, ainsi que Mlle J. Ghilezan de l'aide apportée lors de l'isolement des composés. Ils expriment leur profonde reconnaissance à la maison CIBA-GEIGY à Bâle pour l'octroi d'une bourse d'étude (à K.H.).

BIBLIOGRAPHIE

- Hostettmann, K. et Jacot-Guillarmod, A. (1974) *Helv. Chim. Acta* **57**, 1155.
- Scharfetter, R. (1953) *Biographien von Pflanzensippen*, pp. 315-331, Springer, Wien.
- Jossang, P., Carbonnier, J. et Molho, D. (1972) *Travaux lab. de la Jaysinia* **5**, 143.
- Verney, A. M. et Debelmas, A.-M. (1973) *Ann. Pharm. Fr.* **31**, 415.
- Popov, S. S. et Marekov, N. L. (1971) *Chem. Ind. London* **23**, 655.
- Inouye, H. et Nakamura, Y. (1971) *Yakugaku Zasshi* **91**, 755.
- Verney, A. M. (1973) *Riv. ital. Ess. Prof., Piante off., Ar. Sap., Cosm., Aer.* **232**.
- Wagner, H. et Vasirian K. (1974) *Phytochemistry* **13**, 615.
- Lebreton, P. et Dangy-Caye, M. P. (1973) *Plant. Médicin. et Phytothér.* **7**, 87.
- Bellmann, G. et Jacot-Guillarmod, A. (1973) *Helv. Chim. Acta* **56**, 284.
- Hostettmann, K., Bellmann, G., Tabacchi, R. et Jacot-Guillarmod, A. (1973) *Helv. Chim. Acta* **56**, 3050.
- Bellmann, G. et Jacot-Guillarmod, A. (1973) *Helv. Chim. Acta* **56**, 773.
- Hostettmann, K. et Jacot-Guillarmod, A. (1974) *Phytochemistry* **13**, 1625.
- Luong Minh Duc, Hostettmann, K. et Jacot-Guillarmod, A. (1974) *Helv. Chim. Acta* en préparation.
- Hostettmann, K., Tabacchi, R. et Jacot-Guillarmod, A. (1974) *Helv. Chim. Acta* **57**, 294.
- Mabry, T. J., Markham, K. R. et Thomas, M. B. (1970) *The Systematic Identification of Flavonoids*, Springer, Wien.
- Williams, C. A. et Murray, B. G. (1972) *Phytochemistry* **11**, 2507.
- Sherwood, R. T., Shamma, M., Moniot, J. L. et Kroschewski (1973) *Phytochemistry* **12**, 2275.