

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* Rönn., 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* Rönn. et *G. burseri* Lapeyr. La comparaison avec d'autres espèces est discutée.

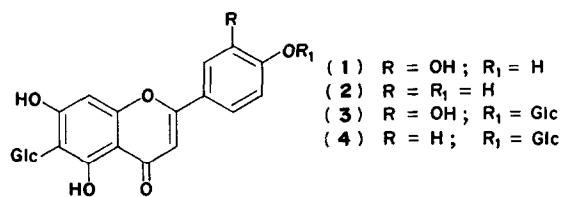
INTRODUCTION

Gentiana purpurea L., *G. punctata* L., *G. pannonica* Scop., *G. villarsii* Rönn. et *G. burseri* Lapeyr. forment avec *G. lutea* L. la section Coelanthe [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 xanthones [3,4], en alcaloïdes [5] et en secoiridoïdes [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 xanthones 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 Coelanthe [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, Et_2O , 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.



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 xanthones 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 Coelanthé. 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 Coelanthé 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., Churfürsten, Suisse; *G. villarsii* Ronn., Dpt Hautes-Alpes, France; *G. burseri* Lapeyr., Dpt Pyrénées orientales, France.

Isollement des composés 1-4. 100 g de poudre de feuilles séchées sont extraits successivement par la ligroïne, Et_2O , 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 - H_2O (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 - H_2O (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 H_2O 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 - H_2O (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 sucre 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 H_2O ; 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

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