

6. Bouillant, M. L., Favre-Bonvin, J. and Chopin, J. (1975) *Comptes rendus de l'Assemblée annuelle du Groupe Polypénols*, Gargnano sul Garda.
7. Basset, A., Bouillant, M. L. and Chopin, J. unpublished results.
8. Chopin, J. and Bouillant, M. L. (1975) in *The Flavonoids* (Harborne, J. B., Mabry, T. J. and Mabry, H., eds) Chap. 12. Chapman & Hall, London.
9. Gentili, B. and Horowitz, R. M. (1968) *J. Org. Chem.* **33**, 1571.
10. Horowitz, R. M. and Gentili, B. (1966) *Chem. Ind. (London)* 625.
11. Geissman, T. A. and Fiedler, U. (1956) *Naturwissenschaften* **43**, 226.
12. Nikolov, N. (1971) *Pharmazia* **21**, 42; Nikolov, N., Horowitz, R. M. and Gentili, B. (1976) *Int. Congress for Research on Medicinal Plants*, Section A, Munich.
13. Harborne, J. B. and Hall, E. (1964) *Phytochemistry* **3**, 421.
14. Nabeta, K., Kadota, G. and Tani, T. (1977) *Phytochemistry* **16**, 1112.
15. Hostettmann, K. and Jacot-Guillarmod, A. (1976) *Helv. Chim. Acta* **59**, 1584.
16. Chopin, J., Durix, A. and Bouillant, M. L. (1968) *Compt. Rend.* **266**, 1334.
17. Horowitz, R. M., Gentili, B. and Gaffield, W. A. (1974) *Am. Chem. Soc. Meeting*, Los Angeles.
18. Van Brederode, J. and Van Nigtevecht, G. (1974) *Biochem. Genet.* **11**, 65.
19. Popovici, G., Weissenböck, G., Bouillant, M. L., Dellamonica, G. and Chopin, J. (1977) *Z. Pflanzenphysiol.* in preparation.

Phytochemistry, 1977, Vol. 16, pp. 2043-2044. Pergamon Press. Printed in England.

SUR LA PRÉSENCE D'AMENTOFLAVONE CHEZ *TMESIPTERIS TANNENSIS*

BERNARD VOIRIN et MAURICE JAY

Laboratoire de Phytochimie, Département de Biologie Végétale, Université Claude Bernard, Lyon 1, 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne, France

(Received 15 July 1977)

Key Word Index—*Tmesipteris tannensis*; Psilotales; Pteridophyta; amentoflavone; 3'-8" biapigenin; chemosystematics; phylogeny.

L'analyse flavonique d'un échantillon fraîchement récolté de *Tmesipteris tannensis* a permis de mettre en évidence diverses flavones dont l'une—composé majeur—présente un spectre UV-visible, dans le MeOH, de type flavone monosubstituée sur le phényle latéral (λ_{max} en nm: 270, (291), 334). Chromatographié dans divers systèmes (Tableaux 1 et 2), ce composé révèle un comportement analogue à celui d'une biflavone, apigénol C—C apigénine. Les données de la SM, pic moléculaire nettement apparent M^+ à m/e 538 (40%) ($C_{30}H_{18}O_{10}$), confirment les données précédentes : dimère de l'apigénine mode de liaison des monomères de type C—C. L'interprétation du spectre de RMN (12 H) (Tableau 3) permet tout d'abord de retenir un mode de liaison entre le noyau B d'un monomère et le noyau A de l'autre; en effet, au niveau des protons du noyau A, nous retrouvons les H-6 et H-8 d'un des monomères (A_1) (doublets centrés respectivement à 6,20 et 6,45 ppm et présentant chacun une constante de couplage de type *méta*) et un seul proton

Tableau 2. R_f ($\times 100$) des biflavones

Solvants	Données expérimentales		Données de la littérature [12]	
	1	2	1	2
Amentoflavone (<i>Psilotum</i>)	17	40	17	40
Composé <i>Tmesipteris</i>	17	40	—	—
Sotetsuflavone	—	—	37	52
Hinokiflavone	—	—	32	47
Cupressuflavone	15	37	16	36

Système: TLC gel de Si; solvant 1: C_6H_6 - HCO_2H -Py (36:5:9); solvant 2: C_6H_6 -Py- HCO_2H -Dioxane (5:1:2:2).

Tableau 1. R_f ($\times 100$) des flavones

Solvants	Système I		Système II	
	1	2	3	4
Apigénine	50	90	90	90
Vitexine	0-10	0-10	62	59
Amentoflavone (<i>Psilotum</i>)	10	28	90	92
Composé <i>Tmesipteris</i>	10	27	90	92

Système I: TLC gel de Si G Merck, solvant 1: C_6H_6 -Py- $(NH_4)OH$ (80:20:une goutte); solvant 2: C_6H_6 -Dioxane- $HOAc$ (90:25:4); solvant 3: $AcOEt$ -Py- H_2O (80:12:10) + ca 5 cm³ MeOH; système II: Papier Whatman 1, solvant B.A.W. n -BuOH- $HOAc$ - H_2O (4:1:5) (phase supérieure).

pour l'autre monomère (A_2) dont le δ (6,37 s) l'identifie à un H-6" (H-6", δ 6,40 ppm selon [1], H-8 δ 6,68 selon [2]). C'est donc sur ce monomère et au niveau du C 8" que se situe un des points de liaison de la biflavone;—au niveau du noyau B, le second monomère (B_2) nous montre évidemment un double système AB, correspondant aux protons 2"-6" (δ 7,59 J = 9 Hz) et 3"-5" (δ 6,70 J = 9 Hz), au premier monomère (B_1), nous attribuons le multiplet centré à 7,99 ppm (J = 9 Hz) aux protons en 2' et 6' et le doublet centré à 7,12 ppm (J = 9 Hz) au proton 5' [2]: le second point de liaison de la biflavone se situe donc au niveau du carbone en 3'. L'ensemble de ces données et les valeurs chromatographiques nous permettent donc d'identifier le composé à l'amentoflavone.

La diagnose flavonique de *Tmesipteris* se révèle donc identique à celle de *Psilotum triquetrum* [3]: absence de proanthocyanine, de flavonol et de flavone, présence de biflavone. Ce résultat que nous n'avions pu obtenir lors d'une précédente analyse effectuée sur un gramme

Tableau. 3. Spectres de RMN (δ ppm)* in DMSO

	2'	6'	2''	6''	5'	3'''	5'''	6''	8''	8	6	3	3''
Putraflavone (3'-8'') (1)	7,90 d <i>J</i> = 2Hz		7,50 d		6,70	6,70	6,40 s	—	6,40	6,20 d <i>J</i> = 2Hz	6,70	7,20	
Composé <i>Tmesipteris</i>	7,99 m <i>J</i> = 9Hz		7,59 d <i>J</i> = 9Hz	7,12 d <i>J</i> = 9Hz	6,70 d <i>J</i> = 9Hz	6,37 s	—	—	6,45 d <i>J</i> = 2,5Hz	6,20 d <i>J</i> = 2,5Hz	[6,81 s 6,76 s]		
Robustaflavone (3'-6'') (2)	7,87 d, 7,94 d <i>J</i> = 2Hz, <i>J</i> = 2,9Hz		7,97 d <i>J</i> = 9Hz	7,09 d <i>J</i> = 9Hz	7,03 d <i>J</i> = 9Hz	—	6,68 s	—	6,52 d <i>J</i> = 2Hz	6,23 d <i>J</i> = 2Hz	[6,80 s 6,80 s]		

*Déplacements chimiques par rapport au TMS.

d'un échantillon d'herbier [3] nous montre l'homogénéité biochimique de l'ordre des Psilotales, homogénéité déjà soulignée par Caldicott *et al.* [4] après étude de la cutine des deux genres.

Il convient de noter en outre que, parmi l'ensemble des Ptéridophytes, une telle définition flavonique se rencontre également chez les Selaginellales (Lycopside) [3, 5, 6]. Ce résultat mérite attention puisque des auteurs comme Baker [7], Campbell [8] et Scott [9] ont, sur des critères classiques, proposé précisément d'inclure les genres *Psilotum* et *Tmesipteris* dans les Lycopside. Il semble, pour notre part, que cette analogie de composition révèle l'expression d'un caractère ancestral, et traduit plus un élément de filiation qu'un caractère de parenté étroite. L'ensemble des considérations phylogénétiques concernant les divers taxons précédemment cités sera envisagé prochainement, à la lumière notamment de données nouvelles relatives aux Isoetales.

PARTIE EXPERIMENTALE

Tmesipteris tannensis a été récolté en Nouvelle Zélande. 30 g de frondes séchées ont été hydrolysées par fraction de 3 g suivant la technique utilisée au laboratoire [10] et les flavonoïdes sont récupérés par extraction éthérée. Après évaporation de Et₂O, le résidu est repris par H₂O bouillante. La filtration sur verre fritté n°4 permet l'élimination des substances lipophiles. Après refroidissement et acidification par HCl, on procède à une nouvelle extraction par Et₂O. Après évaporation du solvant, le résidu repris par MeOH est chromatographié sur CM de silice (Merck, solvant C₆H₆-EtOAc-HOAc 10:3:2). La bande inférieure majeure, récupérée et élue par le MeOH, est à nouveau chromatographiée à l'aide du système polyamide Macherey

Nagel DC6, solvant C₆H₆-MeEtCO-MeOH, 6:2:2; la bande inférieure, après récupération, est chromatographiée sur colonne de polyamide Macherey Nagel SC6 suivant la technique antérieurement décrite [11]. Le composé inconnu est récupéré dans les deux dernières fractions (n°5 et 6). Les valeurs de *R*_f (Tableaux 1 et 2) ont été comparées à celles d'un échantillon d'amentoflavone extrait de *Psilotum*.

Remerciements—Nous remercions vivement Monsieur le Professeur Brownlie, Université de Canterbury, Nouvelle Zélande, pour la récolte et l'envoi de l'échantillon de *Tmesipteris*.

REFERENCES

1. Garg, H. S. et Mitra, C. R. (1971) *Phytochemistry* **10**, 2787.
2. Lin, Y. M. et Chen, F. C. (1974) *Phytochemistry* **13**, 1617.
3. Voirin, B. (1970) Thèse Doct., Univ. Lyon.
4. Caldicott, A. B., Simoncini, B. R. T. et Eglinton, G. (1975) *Phytochemistry* **14**, 2223.
5. Hsu, H. Y. (1963) in *Chemical Plant Taxonomy* (Swain, T. ed.) p. 104. Academic Press, London.
6. Okigawa, M., Hwa, C. W., Kawano, N. et Rahman, W. (1971) *Phytochemistry* **10**, 3286.
7. Baker, J. G. (1887) *Handbook of the Ferns-Allies*. Bell, London.
8. Campbell, D. H. (1905) *The Structure and Development of the Mosses and Ferns*. New York.
9. Scott, D. H. (1920-1923) *Studies in Fossil Botany* Vol. 2. London.
10. Lebreton, Ph., Jay, M., Voirin, B. et Bouchez, M. P. (1967) *Chim. Anal. Franc.* **49**, 375.
11. Jay, M., Gonnet, J. F., Wollenweber, E. et Voirin, B. (1975) *Phytochemistry* **14**, 1605.
12. Chexal, K. K., Handa, B. K. et Rahman, W. (1970) *J. Chromatog.* **48**, 484.

INDUCED PTEROCARPANS OF *PSOPHOCARPUS TETRAGONOLOBUS*

NIGEL W. PRESTON

Wye College, University of London, Ashford, Kent TN25 5AH, England

(Revised received 15 May 1977)

Key Word Index—*Psophocarpus tetragonolobus*; Leguminosae; winged bean; pterocarpan; antifungal.

Among the numerous phenolic compounds induced in immature winged bean pods inoculated with spore suspensions of *Botrytis cinerea* or *B. fabae* are 3 which inhibit *Cladosporium cucumerinum*. Two of these inhi-

bitory compounds were also induced by the action of CuCl₂ solution on winged bean leaves.

The first compound, (M⁺ 324, C₂₀H₂₀O₄) had PMR, UV and MS identical to phaseollidin [1, 2] (1). The