

515 (10), 497 (11), 385 (50), 371 (100), 369 (25), 357 (60), 356 (32), 355 (68), 342 (30), 341 (78), 328 (15), 219 (5), 187 (20), 155 (13).

*Glycoside C peracetate*  $\delta = 2.40\text{--}2.35$  ppm (12 pr) OAc-5,7,3',4';  $\delta = 21.2\text{--}1.89$  (21 pr) OAc-3',4",6",2",3",4",6";  $\delta = 5.5\text{--}3.00$  (14 pr) CH-sugar;  $\delta = 6.65\text{--}7.85$  (5 pr) CH-aromatic.

**Acknowledgements**—This work was supported by US Public Health Service Grant DA-00328-03. We are grateful to Dr. Monique C. Braude, Chief Preclinical Pharmacology Division of Research, National Institute on Drug Abuse, Washington, D.C. for arranging procurement of the marijuana plant material that was used in this work.

#### LITERATURE

1. Segelman, A. B., Sofia, R. D., Segelman, F. P., Harahal, J. J. and Knoblock, L. C. (1974) *J. Pharm. Sci.* **63**, 962.
2. Bouillant, M. L., Favre-Bouvin, J. and Chopin, J. (1975) *Phytochemistry* **14**, 2267.
3. Paris, R. R. and Paris, M. R. (1973) *Compt. Rend.* **277**, 2369.
4. Mabry, T. J., Markham, K. R. and Thomas, M. B. (1970) *The Systematic Identification of Flavonoids*. Springer-Verlag New York.
5. Wagner, H. and Seligmann, O. (1973) *Tetrahedron* **29**, 3029.
6. Gentili, B. and Horowitz, R. M. (1968) *J. Org. Chem.* **33**, 1571.
7. Wagner, H., Rosprim, L. and Galle, K. (1974) *Phytochemistry* **14**, 1089.
8. Moutis, B., Bouillant, M. L. and Chopin, J. (1976) *Phytochemistry* **15**, 1053.
9. Nikolov, N., Horowitz, R. M. and Gentili, B. (1978) *Phytochemistry* **17**, in press.
10. Paris, R. R., Henri, E. and Paris, M. (1970) *Planta Med.* **4**, 70.
11. Rösler, H., Mabry, T. J. and Kagan, J. (1965) *Chem. Ber.* **98**, 2193.
12. Brimacombe, J. S., Jones, B. D., Stacey, M. and Willard, J. J. (1966) *Carbohydr. Res.* **2**, 267.
13. Barger, G. (1906) *J. Chem. Soc.* **89**, 1210.

*Phytochemistry*, 1978, Vol. 17 pp. 826-827 Pergamon Press Printed in England

## LES FLAVONOÏDES DES GRAINES DE *LENS CULINARIS*

AGNES D'ARCY et MAURICE JAY

Service de Phytochimie, Département de Biologie Végétale, U.E.R. des Sciences de la Nature, Université Claude Bernard, Lyon I, 69621 Villeurbanne, France

**Key Word Index**—*Lens culinaris*; Leguminosae; flavones; tricetin; luteolin; flavonols; kaempferol; 5-deoxykaempferol; proanthocyanins; anthocyanins.

**Abstract**—Polyphenols isolated from *Lens culinaris* seed coats include tricetin, luteolin, a diglycosyldelphinidin and two proanthocyanidins. The cotyledons contain mainly a kaempferol glycoside and 5-deoxykaempferol.

#### INTRODUCTION

Dans le cadre d'une étude sur les rapports sol-plante, nous avons été amenés à analyser la composition flavonique des semences de la Lentille. Bien que l'objet de ces travaux soit physiologique, il nous a paru intéressant, devant l'indigence des données bibliographiques polyphénoliques [1] relatives à cette espèce, de rapporter ici les résultats de l'analyse structurale qui a révélé l'existence de 7 composés aglycones à l'intérieur de cet organe.

#### RESULTATS

Les téguments livrent une anthocyanine dont l'aglycone est facilement identifié après hydrolyse à la delphinidine. Le comportement chromatographique du produit naturel plaide en faveur d'une diglycosyldelphinidine dont la structure n'a pu être totalement élucidée du fait de la très faible teneur de ce composé (de l'ordre de 60 ppm). La chromatographie d'un extrait *n*-BuOH obtenu à partir d'un hydrolysat des téguments révèle l'existence de deux anthocyanes respectivement identifiées par comparaison avec des substances témoins à la delphinidine et la cyanidine. Ces deux composés proviennent de l'oxydation des proanthocyanides correspondantes, pro-delphinidine et procyanidine présentes dans le rapport

60%, 40% pour une teneur globale de l'ordre de 1.5 p.mille. (Les cotylédons sont dépourvus de ces composés).

Téguments et cotylédons donnent à l'hydrolyse deux aglycones flavonols, l'un majeur identifié au kaempferol, l'autre mineur identifié au désoxy-5-kaempferol. La configuration structurale de ces deux composés a été assurée par comparaison chromatographique avec des témoins et par SM, et pour le kaempferol par spectro-métrie UV en présence de réactifs. Le kaempferol est présent à l'état naturel sous forme d'hétérosides et principalement d'un tétraglycoside (en 3 et 7) dont la structure est actuellement à l'étude. La teneur de ce dernier atteint 150 ppm dans les cotylédons et 750 ppm dans les téguments.

Deux flavones majeures coexistent dans les téguments d'où elles ont pu être extraites sous forme d'aglycones libres. Il s'agit d'une flavone largement distribuée la lutéoline dont l'identification a été réalisée par confrontation chromatographique et spectrophotométrique avec un échantillon témoin, et d'une flavone très rare la tricétine dont c'est ici la quatrième mention à l'état naturel après celles de Lamer *et al.* [2] dans les feuilles de *Thuja* et de *Lathyrus*, et de Beckmann et Geiger [3] dans les feuilles de *Metasequoia*; il semble en outre qu'il s'agisse là de la première citation de tricétine non liée.

Dans les téguments tricétine et lutéoline atteignent des

teneurs respectives de 300 et 600 ppm; dans les cotylédons ces flavones présentes à l'état de traces existent sous forme hétérosidique.

L'identification de la tricétine repose sur ses propriétés spectrophotométriques UV en accord avec celles de la littérature [2] et les caractéristiques SM du dérivé acétyle [4]. L'interprétation de spectre de RMN [5] du dérivé acétyle dissout *in*  $\text{CDCl}_3$  confirme l'existence des acétyles (*s* 2.42 ppm 1 OAc, *s* 2.32 ppm 4 OAc) et montre dans la région des protons aromatiques 4 signaux: deux doublets (*J* = 2.5 Hz) à 6.83 et 7.32 ppm = H-6 et H-8, un singulet à 6.55 ppm = H-3 et un singulet à 7.58 ppm pour 2 protons magnétiquement équivalents = H-2' et H-6'.

En conclusion, nous pouvons souligner le fait que l'organe graine de *Lens culinaris* montre sur le plan polyphénolique une large diversité de classes et d'espèces moléculaires et apporte dans le cas présent des arguments à valeur chimiosystématique. Par la chimie de sa graine la Lentille est une Légumineuse comme en témoigne la présence de désoxy-5 flavonoïde, et un représentant de la tribu des Viciées [6] comme semble le démontrer la présence de tricétine jusqu'alors connue chez *Lathyrus* autre représentant de cette même tribu.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

**Matériel.** Les graines de *Lens culinaris* Medicus, Lentille verte du Puy variété Anicia, proviennent de la Société Elite-Clause.

**Méthodes.** L'analyse a été conduite selon les protocoles du laboratoire, soit après hydrolyse acide du matériel [7, 8], soit après extraction directe au MeOH-H<sub>2</sub>O (7:3). Dans ce dernier cas, après évaporation de la solution hydrométhanolique, le résidu est repris à l'aide de H<sub>2</sub>O et la solution aqueuse est alors épuisée successivement par Et<sub>2</sub>O, AcOEt et *n*-BuOH.

La Tricétine a été isolée de la fraction Et<sub>2</sub>O (extrait hydro-méthanolique) par CP dans AcOH-H<sub>2</sub>O (3:2) et purifiée en ultime étape par passage sur colonne de polyamide MNSC6 avec elution dans MeOH-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (3:2) UV  $\lambda_{\max}$  nm MeOH:

248 (260) 270, 355; NaOAc 270, 400; NaOAc/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>: 260, 370; AlCl<sub>3</sub>: 273, 420; AlCl<sub>3</sub>/HCl: 273, 390; NaOMe: instable.  $R_f \times 100$ : CP, BAW (4:1:5 phase supérieure): 69 (lutéoline 82) AcOH-H<sub>2</sub>O (6:4) 15 (lutéoline 25) Forestal: 38 (lutéoline 58); CCM polyamide: C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-MeOH-MeCOEt (4:3:3): 29 (lutéoline 43). SM: les valeurs entre parenthèses représentent les intensités relatives; principaux pics *m/e*: M<sup>+</sup> 512 (2%) 470 (65) 428 (35) 386 (59) 344 (71) 302 (100) 286 (18) 273 (15) 271 (8) 153 (12), 150 (7). RMN: CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz; dérivé acétyle (Py-Me<sub>2</sub>CO, 24 hr, temp. ambiante) échelle δ/TMS: résultats voir texte.

**Diglycosyl delphinidine.** L'extraction a été réalisée sur les téguments par du MeOH-HCl 0.1% à froid; l'extrait concentré a été purifié en CP dans deux solvants successifs: BAW (4:1:5 phase supérieure) puis BBFW, phase supérieure du mélange *n*-BuOH-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-HCOOH-H<sub>2</sub>O (100:19:10:25).  $R_f \times 100$ : CP, HCl 1%: 27; BAW (4:1:5 phase supérieure): 18; AcOH-HCl-H<sub>2</sub>O (15:3:82): 43; résultats très semblables à ceux de la 3-rhamnoside-5-glucoside delphinidine extraite des pétales de *Lathyrus odoratus* (9). L'hydrolyse acide a fourni de la delphinidine identifiée par cochromatographie avec un témoin. Les sucres n'ont pu être identifiés. Vis.  $\lambda_{\max}$  nm: 534 in MeOH-HCl 0.1% (aglycone 560 in *n*-BuOH).

#### BIBLIOGRAPHIE

1. Harborne, J. B., Boulter, D. et Turner, B. L. (1971) *Chemotaxonomy of the Leguminosae* p. 62. Academic Press, London
2. Lamer, B., Malcher, E. et Grimshaw, J. (1968) *Tetrahedron Letters* **12**, 1419.
3. Beckmann, S. et Geiger, H. (1968) *Phytochemistry* **7**, 1667.
4. Audier, H. (1966) *Bull. Soc. Chim. France* 2892.
5. Mabry, T. J., Markham, K. R. et Thomas, M. B. (1970) *The Systematic Identification of Flavonoids*. Springer, New York.
6. Jay, M., Lebreton, P. et Letoublon, R. (1971) *Boissiera* **19**, 219.
7. Lebreton, P., Jay, M. et Voirin, B. (1967) *Chim. Anal. France* **49**, 375.
8. Jay, M., Gonnet, J. F., Wollenweber, E. et Voirin, B. (1975) *Phytochemistry* **14**, 1605.
9. Harborne, J. B. (1967) *Comparative Biochemistry of the Flavonoids* p. 35. Academic Press, London.

*Phytochemistry*, 1978, Vol. 17, pp. 827-829. Pergamon Press Printed in England.

## LES FLAVONOÏDES DU *LOTUS CORNICULATUS*

MAURICE JAY, AURANGZEB HASAN, BERNARD VOIRIN et MARIE-ROSE VIRICEL

Département de Biologie Végétale, Service de Phytochimie, Université Claude Bernard Lyon I, 69621 Villeurbanne, France

(Received 12 December 1977)

**Key Word Index**—*Lotus corniculatus*; Leguminosae; flavonoids; 5-deoxyflavonoids; fisetin; geraldol; 5-deoxy-kaempferol; 8-methoxyflavonoids; sexangularetin; limocitrin.

#### INTRODUCTION

Poursuivant notre investigation au niveau des représentants de la tribu des Lotées (Famille des Légumineuses) [1, 2], nous rapportons ici des résultats relatifs au chimisme polyphénolique du *Lotus corniculatus* L. Cette espèce est probablement, au sein des Légumineuses, une de celles qui ont reçu le plus d'attention de la part

des chercheurs; sur le plan polyphénolique, les travaux récents [3-10] nous révèlent l'existence—dans les feuilles, de quercétine et de kaempferol—dans les fleurs, de gossypétine, de méthyl-7-gossypétine et de méthyl-8-gossypétine (*corniculatusine*). Nous avons pu, grâce à une méthodologie plus systématique, mettre en évidence, tant au plan foliaire qu'au plan floral, six flavonoïdes nouveaux pour cette espèce.