

NOUVELLES C-ARABINOSYL FLAVONES EXTRAITES DE *ALMEIDEA GUYANENSIS* (RUTACEAE)

MAURICE JAY*, JACQUELINE GLEYE‡, MARIE LOUISE BOUILLANT†, EDOUARD STANISLAS‡ et CHRISTIAN MORETTI‡

*Laboratoire de Phytochimie; †Laboratoire de Chimie Biologique Université Claude Bernard, Lyon I, 43 boulevard du 11 novembre 69621 Villeurbanne, France and ‡Laboratoire de Matière Médicale, Université Paul Sabatier, 31 allée Jules Guesde 31400 Toulouse France

(Reçu le 14 juin 1978)

Key Word Index—*Almeidea guyanensis*; Rutaceae; C-glycosylflavones; 6,8-di-C-arabinosylgenkwanin; 2''-O-glucosyl-6-C-arabinosylgenkwanin; 2''-O-glucosyl-8-C-arabinosylgenkwanin; permethyl derivatives; MS.

INTRODUCTION

Almeidea guyanensis est une Rutaceae ligneuse sud-américaine récoltée par l'un de nous en Guyane. Sont rapportés ici les premiers résultats concernant la fraction flavonoïdique extraite des écorces de tige où nous avons caractérisé trois glycosyl flavones qui sont des composés nouveaux.

RESULTATS ET DISCUSSION

Cet extrait livre, par chromatographie sur colonne de silice, deux fractions apparemment pures et homogènes dans les systèmes chromatographiques classiques. Dans les deux cas, —le spectre UV oriente vers des structures de type flavone-apigénine,—les comportements chromatographiques comparés avant et après hydrolyse prolongée témoignent de structures C-glycosylflavones.

Fraction 1

L'hydrolyse chlorhydrique prolongée conduit à l'apparition de trois substances de R_f différents de celui du produit initial en CP, AcOH 15%, mais conservant un comportement de glycosides. En outre ce traitement libère du glucose dont l'identification laisse supposer l'existence d'une O-glycosyl C-glycosyl flavone. La multiplicité des taches flavoniques peut s'expliquer soit par la pré-existence d'un mélange non détectable dans les systèmes classiques, soit comme le résultat d'isomérisations bien connues chez les mono-C-glycosylflavones.

La structure O-glycosyl C-glycosylflavone est confirmée par SM du dérivé perméthylé où sont relevés pics: M^+ 690 correspondant, compte tenu des résultats d'hydrolyse, à une PM O-glucosyl C-pentosylflavone, m/e 471 (M-PM glucosyl), m/e 455 (M-PMglucosyloxy) pic 100%; ce mode de fragmentation permet de plus de suggérer une liaison O-glycosyl-X''-C-pentosylflavone [1].

La nature de la C-pentosylflavone et le mode de liaison entre les deux sucres sont déterminés par SM et co-chromatographie, après hydrolyse chlorhydrique à chaud du dérivé perméthylé (traitement évitant tout risque d'isomérisation de type Wessely-Moser). Le produit issu d'hydrolyse et perméthylé sur l'-OH alcoolique rendu libre montre une fragmentation SM et un comportement chromatographique identiques à ceux d'une PM C-arabinosyl-6 apigénine de synthèse [2]. Quant au SM du produit directement issu d'hydrolyse il révèle une

fragmentation en tout point superposable à celle d'une hexa-OMe-5,7,4',3'',4'',6'' isovitexine témoin [1] et permet de ce fait de localiser l'-OH libre de la liaison osidique en position -2''.

Enfin, la nature de la flavone est précisée par UV du produit naturel en présence de NaOAc: l'absence d'effet bathochrome sur la bande II [3] témoigne d'un OH-7 bloqué; le blocage est le fait d'un groupement méthyle détecté par SM du produit naturel: pic de base m/e 297–298 correspondant à une Me-apigénine-CH₂, ion-fragment m/e 179 correspondant à un noyau A monohydroxylé monométhoxylé [4].

En conclusion, cette première fraction abrite la O-glucosyl-2''-C-arabinosyl-6 genkwanine, nouveau composé naturel. En outre, au cours de cette étude de la première fraction il a été possible de caractériser chromatographiquement et par SM l'isomère-8 correspondant, présent à l'état de traces: il s'agit là encore d'un composé naturel nouveau pour la littérature flavonique, composé dont cette même littérature connaît toutefois l'aglycone récemment isolé de *Mollugo distica*: C-arabinosyl-8 genkwanine appelée molludistine [5]. Nos identifications vont alors prendre pour noms: O-glucosyl-2'' isomolludistine pour l'isomère-6 et O-glucosyl-2'' molludistine pour l'isomère-8.

Fraction 2

L'hydrolyse chlorhydrique prolongée ne modifiant pas le comportement chromatographique du produit initial, nous sommes orientés vers une structure C-glycosylflavone non isomérisable, telle une di-C-glycosylflavone symétrique.

La SM du dérivé perméthylé confirme cette hypothèse puisqu'apparaissent un ion moléculaire m/e 660 et une fragmentation caractéristiques d'une PM di-C-pentosyl-6,8 apigénine et plus particulièrement d'une PM di-C-arabinosyl-6,8 apigénine (M-119 < M-131 > M-145) [4]. En outre il y a identité de comportement chromatographique entre le dérivé PM d'*Almeidea* et la PM di-C- α -L-arabinopyranosyl-6,8 apigénine de synthèse [6], la PM di-C-xylopyranosyl-6,8 apigénine se comportant différemment [7].

La nature de la flavone a pu être atteinte par analyse SM du dérivé TMS; M^+ apparaît à 1124 caractéristique d'une octa TMS di-C-pentosyl mono-OMe apigénine, et se trouve suivi d'un M-15 m/e 1109 important. Au vu du spectre UV le groupement OMe ne peut être localisé qu'en

C-7 de la flavone. En conclusion le flavonoïde isolé de cette deuxième fraction de colonne s'identifie à la di-C- α -L-arabinopyranosyl 6,8 genkwanine, nouveau composé naturel pour lequel nous proposons le nom de almeideïne.

PARTIE EXPERIMENTALE

300 g d'écorces de tiges d'*Almeidea guyanensis* Pulle récoltées en Guyane sont épuisées par MeOH. L'extrait méthanolique est passé sur colonne d'Amberlite XAD-2 et les flavonoides élués par l'eau ammoniacale à 5%; après neutralisation de la phase ammoniacale, la soln est passée de nouveau sur Amberlite XAD-2 avec élution par MeOH. La soln méthanolique de flavonoides est évaporée à sec et le résidu repris par 300 ml H₂O bouillante. La phase aq. après épuisement par Et₂O puis par EtOAc, est fixée à nouveau sur Amberlite XAD-2; la colonne est abondamment lavée avec H₂O puis les flavonoides sont élués par MeOH. Cette soln purifiée de flavonoides est chromatographiée sur colonne de gel de silice (70–230 mesh) avec comme solvant d'élution le mélange CHCl₃–MeOH–H₂O 65:25:4. Après contrôle CP, deux lots de fractions sont conservés; ils livrent chacun quelques dizaines de mg d'un composé cristallisé. La technique de perméthylation a été décrite antérieurement [4]. Les hydrolyses acides sont réalisées avec HCl 2N à 100° pendant 2 hr. L'identification du glucose est effectuée par CPG selon la technique de Swelley *et al.* [8]: Gas Chrome Q 80–100 imprégné de SE52 à 5%. Les dérivés PM et leurs produits d'hydrolyse sont purifiés par CCM sur gel de silice avec les mélanges solvants suivants: CHCl₃–EtOAc–Me₂CO (5:1:4) et (5:4:1). Les SM sont enregistrés sur un appareil AEI MS 902 à 70 eV, la température variant entre 150 et 190°.

O-glucosyl-2'' C-arabinosyl-6 genkwanine. UV λ_{\max} nm: MeOH-274, 336; NaOAc-270, 390; AlCl₃ et AlCl₃ + HCl-282, 302, 350, 382; NaOMe-270, 390 stable et sans diminution d'intensité de la bande I. $R_f \times 100$: CP AcOH 15% = 72; CCM gel Si, EtOAc–Py–H₂O–MeOH, 80:12:10:5 = 21. SM produit naturel (principaux pics m/e (%)) 298 (100%) 297 (100%) 269 (21) 268 (25) 267 (17) 179 (47) 121 (25) 118 (12). SM du dérivé PM: M^+ 690 (1%), 515 (7), 501 (6), 485 (1), 471 (26), 455 (100), 423 (8), 355 (6), 341 (60).

SM du dérivé PM après hydrolyse chlorhydrique (penta-OMe-

5,7,4',3',4'' isovitexine) M^+ 472 (40%) 457 (8), 455 (14), 441 (13), 425 (32), 413 (25) 411 (65), 409 (10), 355 (10), 341 (100), 327 (65), 311 (40). SM de la PM C-arabinosyl-6 genkwanine: M^+ 486 (24%), 471 (18), 455 (82), 439 (13), 427 (6), 425 (10), 397 (7), 395 (7), 367 (13), 355 (100), 341 (47), 325 (10), 323 (7), 311 (15).

O-glucosyl-2'' C-arabinosyl-8 genkwanine Ce composé n'a pas été isolé mais seulement caractérisé, chromatographiquement au sein du mélange. Son 'aglycone' a été élué de CCM sur gel de silice au stade penta OMe-5,7,4',3',4'' vitexine dont la méthylation ultérieure a donné la PM C-arabinosyl-8 genkwanine chromatographiquement identique à la PM molludisine. SM M^+ 486 (100%) 395 (14), 369 (10), 355 (90), 341 (64), 325 (10), 311 (10).

Di-C-arabinosyl-6,8 genkwanine (almeideïne). UV λ_{\max} nm: MeOH-272, 336; NaOAc: (256), (268), 398; AlCl₃ et AlCl₃ + HCl-276, 304, 386; NaOMe-254, 279, 396 stable et sans diminution d'intensité de la bande I. $R_f \times 100$: CP AcOH 15% = 57; CCM gel Si EtOAc–Py–H₂O–MeOH, 80:12:10:5 = 19. SM du dérivé PM: M^+ 660 (10%), 645 (17), 629 (100), 613 (9), 599 (16), 541 (28), 529 (44), 515 (24), 499 (6), 497 (8). SM du dérivé TMS: M^+ 1124 (3%), 1109 (100), 917 (40), 885 (50), 789 (34).

BIBLIOGRAPHIE

1. Bouillant, M. L., Besset, A., Favre-Bonvin, J. et Chopin, J. (1978) *Phytochemistry* **17**, 527.
2. Chopin, J., Biol, M. C. et Bouillant, M. L. (1972) *C. R.* **274**, 1840.
3. Jurd, L. (1962) *The Chemistry of Flavonoid Compounds* (Geissman, T. A., ed.) p. 107. Pergamon Press, Oxford.
4. Bouillant, M. L., Favre-Bonvin, J. et Chopin, J. (1975) *Phytochemistry* **14** 2267.
5. Chopin, J., Bouillant, M. L., Ramachandran Nair, A. G., Ramesh, P. et Mabry, T. J. (1978) *Phytochemistry* **17**, 299.
6. Besson, E. (1977) Thèse de Doctorat de 3ème cycle, No. 655, Lyon.
7. Chopin, J. et Bouillant, M. L. (1970) *C. R.* **270**, 331.
8. Swelley, C. C., Bentley, R., Makita, M. et Wells, W. W. (1963) *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2491.

5,3',4'-TRIHYDROXY-6,7,8-TRIMETHOXYFLAVONE FROM *SIDERITIS LEUCANTHA*

FRANCISCO TOMAS*, FEDERICO FERRERES* and ANTONIO GUIRADO†

Centro de Edafología Biología Aplicada del Segura, C.S.I.C. Avda, 18 de Julio no. 1, Murcia, Spain and †Departamento de Química Orgánica, Universidad de Murcia, Spain

(Received 19 June 1978)

Key Word Index—*Sideritis leucantha*; Labiatae; 5,3',4'-trihydroxy-6,7,8-trimethoxyflavone.

From the whole plant of *Sideritis leucantha* Cavanilles, we have now isolated and identified two flavonoids: 5,4'-dihydroxy-6,7,8,3'-tetramethoxyflavone, recently found in *S. mugronensis* [1], and 5,3',4'-trihydroxy-6,7,8-trimethoxyflavone, a new natural substance. The new flavone was identified by UV, NMR, MS spectra and TLC of its methyl derivative.

Free hydroxyls in 5,3' and 4' were identified by UV

[2], as was the presence of substituents in 6 and/or 8 in the flavone nucleus [3]. Nobiletin was obtained by permethylation, verified by TLC with an authentic sample and by its MS spectra. A triacetate was obtained by peracetylation; its MS spectra is in accordance with expectations. In the MS of the new flavone, peaks of m/e appeared at: 360 (M^+) (65) and 345 ($M^+ - 15$) (100); 211 (40) and 183 (35), which showed the structure of ring