

phenolic acetates), 7.92, 8.12 and 8.19 (3H each, s, aliphatic acetates), 9.24 (*d*, *J* = 6 Hz, 3H). (Found: C, 57.68; H, 4.81. $C_{33}H_{34}O_{16}$ requires: C, 57.72; H, 4.95%).

Hydrolysis of glycoside (1). Compound (1) 100 mg in 2 ml EtOH on hydrolysis with 6% HCl (20 ml) afforded the aglycone (2) mp 262°. Mass: (*m/e*) 330 (M^+). (Found: C, 62.0; H, 4.1. $C_{17}H_{14}O_7$ requires: C, 61.81; H, 4.24%). The aq. acid soln neutralized with (Ag_2O) , filtered and evapd to a syrup. PC in BuOH-HOAc- H_2O (4:1:5) indicated the presence of rhamnose. Acetylation of the aglycone 2 yielded the acetate (3), mp 200°. NMR ($CDCl_3$): Four A_2B_2 protons of ring B at 2.2 (*d*, *J* = 8.5 Hz, 2H), 2.8 (*d*, *J* = 8.5 Hz, 2H), 2.97 (s, 1H), 6.03 and 6.16 (s, 6H, OCH_3), 7.55, 7.68 and 7.71 (s, 9H, 3 $COCH_3$). (Found: C, 60.37; H, 4.24. $C_{23}H_{20}O_{10}$ requires: C, 60.52; H, 4.38%).

Methylation of the glycoside. Methylation of (1) with freshly prepared Ag_2O and MeI afforded a TLC pure methylated product as a viscous mass. This compound was hydrolysed with 6% HCl to give (4) mp 108° (EtOH). (Found: C, 63.29; H, 4.95. $C_{19}H_{18}O_7$ requires: C, 63.69; H, 5.02%).

(1) was methylated with CH_3N_2 and the product crystallized with MeOH. This methylated product was hydrolysed with 5% HCl for 4 hr. The mixture was then extracted with Et_2O and EtOAc and subsequently washed with H_2O , dried and the solvent removed. The product crystallized from Me_2CO as yellow

needles (5) mp 205°. It had λ_{max} (MeOH) 272, 326, 380; + $AlCl_3$ 270, 315, 350 and 438 nm. (Found: C, 62.67; H, 4.57. $C_{18}H_{16}O_7$ requires: C, 62.79; H, 4.65%).

Acknowledgements—The authors thank Dr. (Mrs.) Asima Chatterji for providing them with the sample of tambulin. One of the authors (P.K.J.) is also grateful to I.C.M.R. for providing S.R.F.

REFERENCES

1. Chailakhyan, M. Kh. and Lozhnikova, V. N. (1959) *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.* **128**, 1309.
2. Mabry, T. J., Markham, K. R. and Thomas, M. B. (1970) *The Systematic Identification of Flavonoids*, p. 45. Springer, New York.
3. Horowitz, R. M. (1957) *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 6561.
4. Sarin, J. P. S., Singh, S., Garg, H. S., Khanna, N. M. and Dhar, M. M. (1976) *Phytochemistry* **15**, 232.
5. Jurd, L. and Horowitz, R. M. (1957) *J. Org. Chem.* **22**, 1618.
6. Nordstrom, C. G. and Swain, T. (1953) *J. Chem. Soc.* 2764.
7. Chatterjee, A., Malakar, D. and Ganguly, D. (1976) *Indian J. Chem.* **14B**, 233.

NOUVEAUX AGLYCONES FLAVONIQUES O-METHYLES DERIVES DE LA MEARNSETINE CHEZ *ALLUAUDIA ASCENDENS*

ZAFERA ANTOINE RABESA et BERNARD VOIRIN

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

(Reçu le 28 juillet 1978)

Key Word Index—*Alluaudia ascendens*; Didieraceae; Centrospermae; 4'-O-methylmyricetin; mearnsetin; 3-O-methylmearnsetin; 6-methoxymearnsetin; 6-methoxy-3-O-methylmearnsetin.

INTRODUCTION

Poursuivant l'étude chimiosystématique des Didieraceae [1–3], nous avons isolé et identifié chez *Alluaudia ascendens* Drake cinq aglycones flavoniques majeurs; à côté du kaempférol figurent la méarnsétine, et trois flavonols O-méthylés, A, B, C, dérivés de celle-ci.

RESULTATS

L'identification de la méarnsétine a été obtenue par diverses données spectrales. En SM, outre la valeur du pic moléculaire (*m/e* 332 (100%)) caractéristique d'une flavone monométhoxylée pentahydroxylée, l'étude de la fragmentation [4] permet d'attribuer deux —OH au noyau A (pic à *m/e* 153 (13%)), un O—Me et deux —OH

au noyau B (pic à *m/e* 167 (6%)). Sur le phényle latéral, la localisation des substituants a été assurée grâce aux données de la RMN et de la spectrophotométrie UV-visible: la première révèle en effet la substitution des carbones 3', 4', 5' (s 7.30 δ , 2H aromatiques: H-2' et H-6'), la seconde l'absence de système o-diOH ($\Delta\lambda_1$ identiques in $AlCl_3$, MeOH neutre et acide); il ne subsiste donc qu'une possibilité structurale: méthoxylation en 4', hydroxylation en 3' et 5'. Quant au noyau A, la présence sur le spectre de RMN d'un double doublet à 6.19 δ et 6.38 δ (*J* = 2.5 Hz) caractéristique des protons en 6 et 8 montre classiquement la substitution en 5 et 7. Ces données se révèlent d'ailleurs identiques à celles fournies par la littérature [5–7]; en outre, la comparaison directe des données ultraviolettes et des valeurs de R_f

en chromatographie avec celles d'un échantillon de référence confirme l'identité de cet aglycone à la méarnsétine (O-méthyl-4' myricétine).

L'examen des spectres de masse des composés A, B, C laisse entrevoir la parenté de chacun d'eux avec la méarnsétine, A (M^+ , 346) ne différant de cet aglycone de base que par un $-\text{CH}_3$, B (M^+ 362) par un $\text{O}-\text{CH}_3$, et C (M^+ 376) par un $-\text{CH}_3$ et un $\text{O}-\text{CH}_3$. Par ailleurs, l'étude des fragments [4] montre, dans les trois cas, le pic à m/e 167 caractéristique d'une monométhoxylation dihydroxylation du noyau B. Et, comme la conjonction des données de la RMN et de la spectrophotométrie UV-visible permet de conclure à une localisation identique de ces substituants à celle observée sur le phényle latéral de la méarnsétine, la position des méthyles ou méthoxyles doit donc être recherchée au niveau soit de l'hétérocycle, soit noyau A.

Composé A

Au vu simplement de la fluorescence violette du composé en lumière de Wood, il est possible de soupçonner que le méthyle supplémentaire est en position 3; les preuves définitives en sont toutefois apportées par la RMN (méthoxyles: s 3.81 δ , 3H; s 3.83 δ , 3H) et la spectrophotométrie UV-visible (faible déplacement bathochrome in $\text{AlCl}_3/\text{MeOH}$: $\Delta\lambda_1$ 49 nm). Le composé A est donc la diO-Me-3,4'-tétra OH-3',5,5',7 flavone ou O-méthyl-3 méarnsétine, nouveau composé naturel.

Composé B

La fluorescence jaune-brun de ce dérivé et le déplacement bathochrome de la bande I in AlCl_3 ($\Delta\lambda_1$ 64 nm) traduisant l'existence d'un $-\text{OH}$ libre en 3, le méthoxyle supplémentaire se trouve donc localisé sur le noyau A. La valeur du déplacement chimique observé pour le proton résiduel du noyau A (s 6.55 δ) milite en faveur d'une O-substitution en 6, ce qui trouve confirmation en SM: la fragmentation s'accorde parfaitement avec le schéma dichotomique proposé par Goudard et al. [8] pour les méthoxy-6 flavonols. Le composé B est donc la diO-Me-4',6 pentaOH-3,3',5,5',7 flavone ou méthoxy-6 méarnsétine, nouvelle structure naturelle.

Composé C

Comme cette substance présente un ensemble de caractéristiques décrites pour A et B (fluorescence violette et λ_1 max nm 362 et 408 inflexion in AlCl_3 : $-\text{OCH}_3$ en 3; déplacement chimique important du proton résiduel du noyau A (s 6.56 δ) et importance relative des pics en SM [8]: $-\text{OCH}_3$ en 6), il est donc possible de l'identifier à la triO-Me-3,4',6 tétraOH-3',5,5',7 flavone ou méthoxy-6 O-méthyl-3 méarnsétine, autre substance flavonique nouvelle.

DISCUSSION

Si l'identification de la méarnsétine constitue une donnée intéressante du fait de sa distribution très restreinte (il s'agit en effet de la troisième mention en dehors de la famille des Leguminosae [7, 9]), la mise en évidence de trois composés nouveaux dérivés de cette molécule met tout particulièrement en relief l'originalité métabolique de *A. ascendens*. De plus, ces résultats,

venant s'ajouter à ceux acquis chez *A. dumosa* (C-Me-6 O-Me-3 kaempférol [3]) et chez *Didierea madagascariensis* (diC-Me-6,8 O-Me-3 kaempférol [2]), cette originalité peut être étendue au niveau même de la famille des Didiereaceae. A ce propos d'ailleurs, il convient de remarquer que la substitution du squelette flavonique présente une importante diversité, les C-Me figurant à côté des O-Me dont la position sur la molécule, pour ces derniers, apparaît également avec une grande variabilité: 3,3',4',6. Enfin, eu égard à nos résultats antérieurs [1-3], l'on peut ajouter que la trisubstitution du phényle latéral rencontrée chez les quatre composés décrits se présente comme un caractère nouveau pour la famille.

PARTIE EXPERIMENTALE

Matériel. *Alluaudia ascendens* a été récoltée dans le Sud de Madagascar en Décembre 1976.

Technique. 400 g de poudre d'écorce de tige sèche sont directement extraits par Et_2O . Après évaporation du solvant, le résidu sec, repris par MeOH est filtré sur verre fritté No. 4 avant d'être concentré puis déposé sur papier Whatman No. 3. La migration des aglycones flavoniques est obtenue par irrigation à l'aide de HOAc 5% pendant 72 hr (chromatographie à front perdu, l'extrémité des feuilles ayant été découpée en dents de scie). 5 bandes principales sont délimitées, découpées puis éluées par MeOH. La purification ultime des produits ainsi isolés est effectuée par CCM de polyamide (MN DC 6), le mélange solvant étant constitué par C_6H_6 -MeCOEt-MeOH.

Méarnsétine. Fluorescence UV jaune, R_f ($\times 100$): CP Whatman No. 1, solvant AcOH- H_2O (3:2): 38, solvant Forestal: 41, solvant *n*-BuOH-HOAc- H_2O (4:1:5 phase supérieure): 76; CCM polyamide 11 F 254 Merck, solvant C_6H_6 -MeCOEt-MeOH (4:3:3): 20. $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 263, 366; +NaOAc: 276, 311, 380; +NaOAc + H_3BO_3 : 264, 368; + AlCl_3 : 272, 310, 350, 424; + AlCl_3 + HCl: 272, 309, 350, 425; +NaOH: 279, 320, 412. SM: pics à m/e : 332 (M^+ ; 100%), 331 (5%), 317 (85%), 303 (8%), 289 (10%), 261 (13%), 167 (6%) et 153 (13%). RMN (δ en ppm/TMS) in MeOH- d_4 , XL-100 Varian: 3.89 (3-H, s); O-Me: 6.19 (1-H, d, $J = 2.5$ Hz); H-6: 6.38 (1-H, d, $J = 2.5$ Hz); H-8: 7.30 (2-H, s); H-2' et H-6'.

Composé A. Fluorescence UV violette, $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 267, 350; +NaOAc: 274, 304, 378; +NaOAc + H_3BO_3 : 267, 352; + AlCl_3 : 275, 304, 349, 399; + AlCl_3 + HCl: 275, 302, 346, 398; +NaOH: 276, 327, 400. SM: pics à m/e : 346 (M^+ ; 100%), 345 (54%), 331 (12%), 317 (10%), 303 (16%), 167 (7%) et 153 (10%). RMN (δ en ppm/TMS) in DMSO- d_6 , XL-100 Varian: 3.81 (3-H, s); O-Me: 3.83 (3-H, s); O-Me: 6.23 (1-H, d, $J = 2.5$ Hz); H-6: 6.43 (1-H, d, $J = 2.5$ Hz); H-8: 7.12 (2-H, s); H-2' et H-6'.

Composé B. Fluorescence UV jaune-brun, $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 264, 362; +NaOAc: 275, 304, 382; +NaOAc + H_3BO_3 : 268, 368; + AlCl_3 : 274, 311, 370 sh, 426; + AlCl_3 + HCl: 274, 310 sh, 368, 427; +NaOH: 276, 322 sh, 409. SM: pics à m/e : 362 (M^+ ; 100%), 361 (7%), 347 (21%), 344 (23%), 333 (16%), 319 (65%), 183 (4%) et 167 (18%). RMN (δ en ppm/TMS) in DMSO- d_6 , XL-100 Varian: 3.80 (6-H, s); 2 O-Me isochrones; 6.55 (1-H, s); H-8: 7.26 (2-H, s); H-2' et H-6'.

Composé C. Fluorescence UV violette, $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 272, 340; +NaOAc: 274, 300, 373; +NaOAc + H_3BO_3 : 273, 344; + AlCl_3 : 280, 308 sh, 362, 408 sh; + AlCl_3 + HCl: 283, 308 sh, 357, 410 sh; +NaOH: 270, 318 sh, 382. SM: pics à m/e : 376 (M^+ ; 100%), 375 (35%), 361 (42%), 358 (15%), 333 (19%), 183 (6%) et 167 (13%). RMN (δ en ppm/TMS) in DMSO- d_6 , XL-100 Varian: 3.77 (3-H, s); O-Me: 3.79 (3-H, s); O-Me: 3.81 (3-H, s); O-Me: 6.56 (1-H, s); H-8: 7.13 (2-H, s); H-2' et H-6'.

BIBLIOGRAPHIE

1. Rabesa, Z. A. et Lebreton, Ph. (1977) Colloque International sur les Plantes Malgaches et la Thérapie du Cancer, Sept. 1977, Antananarivo.

2. Rabesa, Z. A., Voirin, B., Favre-Bonvin, J. et Lebreton, Ph. (1978) *Phytochemistry* **17**, 1810.
3. Rabesa, Z. A. et Voirin, B. (1978) *Tetrahedron Letters* **39**, 3717.
4. Audier, H. (1966) *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2892.
5. Mackenzie, A. M. (1969) *Phytochemistry* **8**, 1813.
6. Hasan, A. (1976) These Doct. 3ème cycle, Lyon.
7. Ray, A. B., Dutta, S. C. et Dasgupta, S. (1976) *Phytochemistry* **15**, 1797.
8. Goudard, M., Favre-Bonvin, J., Lebreton, Ph. et Chopin, J. (1978) *Phytochemistry* **17**, 145.
9. Iyengar, M. A., Bhat, U. C., Katti, S. B., Wagner, H., Seligmann, O. et Herz, W. (1976) *Indian J. Chem.* **14B**, 714.

5-DEOXYFLAVONES FROM THE VOCHYSIACEAE

J. L. C. LOPES*, J. N. C. LOPES† and H. F. LEITAO FILHO‡

*Fac. Filosofia C. Letras, USP, and NPPN, 14100, Ribeirão Preto, Brazil;

†Fac. Farm. Odontologia and NPPN, 14100, Ribeirão Preto, Brazil;

‡Dep. Morf. e Sistemática Vegetais, UNICAMP, 13100, Campinas, Brazil

(Received 24 August 1978)

Key Word Index—*Qualea parviflora*; *Q. grandiflora*; *Salvertia convallariodora*; *Vochysia tucanorum*; *V. cinnamomea*; Vochysiaceae; 5-deoxyflavones; chemotaxonomy.

There have been no previous flavonoid surveys of the family Vochysiaceae. However, Correa *et al.* [1] did report the presence of ellagic acid in the wood of five South American genera. We now report the results of our investigation of the leaf flavonoids of five Brazilian species of Vochysiaceae. 7,3',4'-Trihydroxyflavone, 3'-methoxy-7,4'-dihydroxyflavone (geraldone) and their corresponding 7-glucosides were found in *Salvertia convallariodora* St.-Hil. In leaves of *Vochysia cinnamomea* Pohl both aglycones were identified, but in *V. tucanorum* Mart. only 7,3',4'-trihydroxyflavone was found. In two other members of the Vochysiaceae: *Qualea parviflora* Mart. and *Q. grandiflora* Mart. no flavonoids could be detected. These two 5-deoxyflavones have been identified previously in the Leguminosae: both in *Trifolium subterraneum* L. [2], only 7,3',4'-trihydroxyflavone in *T. repens* [3] and *Baptisia* spp. [4]. Their presence in the Vochysiaceae may suggest some link between the two families, although 5-deoxyflavonoids as a class are known in a number of other angiosperm families.

EXPERIMENTAL

The *Vochysia* and *Qualea* species were collected in Canastra Ridge, near Araxá, Minas Gerais, while *S. convallariodora* was collected at the base of the ridge, in December 1977. Dried leaf material was extracted in 70% MeOH and the conc. extracts first examined by 2D-PC in BAW/HOAc 15%, BAW/HOAc 50%, BAW/CAW. The flavonoids were isolated by PPC (Whatman 3MM) with BAW and then HOAc 50%. Identification was confirmed by co-PC with authentic markers in five solvents (BAW, Forestal, CAW, HOAc 50%, PhOH) and spectral properties in the UV/visible region [2].

Acknowledgements—We are grateful to Prof. J. B. Harborne for laboratory facilities at the University of Reading. Financial support was provided in part by FAPESP (Quim. 77/0708) and CNPq.

REFERENCES

1. Correa, D. B., Birchall, E., Aguilar, J. E. V. and Gottlieb, O. R. (1975) *Phytochemistry* **14**, 1138.
2. Wong, E. and Francis, C. M. (1968) *Phytochemistry* **7**, 2123.
3. Livingston, A. L. and Bickoff, E. M. (1964) *J. Pharm. Sci.* **53**, 1557.
4. Markham, K. R., Mabry, T. J. and Swift, W. T., Jr. (1970) *Phytochemistry* **9**, 2359.