

C-METHYL-6 O-METHYL-3 MYRICETINE, NOUVEL AGLYCONE FLAVONIQUE ISOLE DE *ALLUAUDIA DUMOSA*

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 26 octobre 1978)

Key Word Index—*Alluaudia dumosa*; Didiereaceae; Centrospermae; 6-C-methyl 3-O-methylmyricetin.

INTRODUCTION

L'isolement et l'identification, chez *Alluaudia dumosa* Drake, d'un flavonol nouveau, la C-méthyl-6 O-méthyl-3 myricétine, ne fait que confirmer la diversité et l'originalité du métabolisme flavonique des Didiereaceae, caractéristiques soulignées lors de précédents travaux [1]. Il s'agit en effet du neuvième aglycone nouveau décrit chez les Didiereaceae et, à notre connaissance, de la seconde mention d'un dérivé C-méthylé de flavonol à noyau B trihydroxylé [2] et de la première mention d'un dérivé C-méthylé de O-méthyl-3 myricétine.

RESULTATS

Sur le spectre de RMN, on note la présence de deux groupements méthyles, l'un existant sous forme O-CH₃ (s, 3-H, 3.82 δ) et l'autre sous forme C-Me (s, 3-H, 2.01 δ); si la valeur à 2.01 δ permet de localiser le C-Me en position 6 [3], diverses données spectrophotométriques UV-visibles ($\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ b I 361 nm in MeOH, $\Delta\lambda\text{b}$ I in AlCl₃ + 71 nm) et la fluorescence violet-noir en lumière de Wood prouvent que le méthoxyle se situe en position 3. Quant aux protons aromatiques, ils apparaissent sous forme de deux singulets: le premier à 6.49 δ caractérise le proton en 8 [3], le second, à 7.17 δ (2-H) traduit le caractère isochrone des protons du phényle latéral. Comme on observe par ailleurs, d'une part, en SM, un pic à *m/e* 153 caractéristique d'un noyau B trihydroxylé et d'autre part, en spectrophotométrie UV-visible, l'existence d'un système *o*-di-OH (+ AcONa + H₃BO₃; $\Delta\lambda\text{b}$ I + 23 nm), les hydroxyles se trouvent donc obligatoirement en 3', 4' et 5'. Le flavonol est donc la C-méthyl-6 O-méthyl-3 myricétine, flavonol naturel nouveau pour lequel nous proposons le nom de alluaudiol.

DISCUSSION

Comme l'identification de ce composé constitue la sixième mention de flavonol C-méthylé nouveau isolé chez les Didiereaceae [1, 3-5] et que la répartition de ce type de flavonol se limite, à l'heure actuelle, exclusivement à cette famille au sein des Angiospermes, les C-méthyl-flavonols se révèlent comme des marqueurs taxinomiques de premier ordre. A l'exception peut-être des Papilionaceae (isoflavones) rarement entité systématique est-elle apparue aussi bien définie par sa spécificité moléculaire polyphénolique. Ajoutons enfin que *A. dumosa* contient l'ensemble des flavonols C-méthylés identifiés jusqu'à présent chez les Didiereaceae.

Par ailleurs, du point de vue biogénétique, il est à remarquer que la dualité C- et O-méthylation déjà soulignée [1] se retrouve une fois de plus dans l'alluaudiol. En outre, il est intéressant de noter que, pour toutes les molécules C-méthylées isolées à ce jour, le groupement méthoxyle se trouve, à une exception près (la C-méthyl-6 O-méthyl-4' myricétine ou C-méthyl-6 méarnsétine), localisé en 3 (5 composés [1, 3, 4]).

PARTIE EXPERIMENTALE

Matériel. *Alluaudia dumosa* a été récoltée dans le sud de Madagascar en septembre 1977.

Technique. 140 g de poudre d'écorce de tige sèche sont extraits par Et₂O. Après évaporation à l'air libre du solvant, le résidu sec, repris par MeOH est filtré sur verre frité No. 4, concentré et chromatographié sur colonne de polyamide (Macherey Nagel SC 6) avec élution par du C₆H₆ progressivement enrichi en MeCOEt-MeOH. Quarante fractions de 100 ml ont été ainsi obtenues. L'examen en CCM de polyamide (Macherey Nagel DC 11, solvant C₆H₆-MeCOEt-MeOH, 4:3:3) de ces fractions révèle que le nouveau composé (fluorescence violet-noir) est recueilli entre la 23 ème et la 28 ème fraction. Il est, par la suite, purifié par chromatographie sur papier (Whatman No. 1), solvant AcOH 5% (24 hr) puis AcOH 40% (24 hr) suivie d'une CCM de polyamide (Macherey Nagel DC 6, solvant C₆H₆-Ether de pétrole 100-140-MeCOEt-MeOH, 2:2:3:3). R_f (× 100): CP Whatman No. 1, AcOH-H₂O (6:4): 53, Forestal: 56, *n*-BuOH-AcOH-H₂O (4:1:5), phase supérieure): 80. $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 258, 268 sh, 304 sh, 361; + AcONa: 272, 308 sh, 369; + AcONa + H₃BO₃: 262, 307, 384; + AlCl₃: 272, 322, (374), 432; + AlCl₃ + HCl: 277, 313, 369, 410 sh; + NaOH: 268, 364 (instable). SM: pics à *m/e*: 346 (M⁺ 100%), 345 (67%), 317 (15%), 303 (30%), 167 (17%) et 153 (10%). RMN (δ en ppm/TMS) in DMSO-*d*₆, XL-100 Varian: 2.01 (3-H, s): C-Me; 3.82 (3-H, s): O-Me; 6.49 (1-H, s): H-8; 7.17 (2-H, s): H-2' et H-6'.

BIBLIOGRAPHIE

1. Rabesa, Z. A. et Voirin, B. (1979) *Z. Pflanzenphysiol.*, sous presse.
2. Gottlieb, O. R. (1975) dans *The Flavonoids* (Harborne, J. B., Mabry, T. J. et Mabry, H., eds.) pp. 327 et 330. Chapman & Hall, London.
3. Rabesa, Z. A. et Voirin, B. (1978) *Tetrahedron Letters* 3717.
4. Rabesa, Z. A., Voirin, B., Favre-Bonvin, J. et Lebreton, Ph. (1978) *Phytochemistry* 17, 1810.
5. Rabesa, Z. A. et Voirin, B. (1979) *Phytochemistry* 18, 360.