

DEUX NOUVEAUX AGLYCONES FLAVONIQUES ISOLÉS DE *DECARYIA MADAGASCARIENSIS*

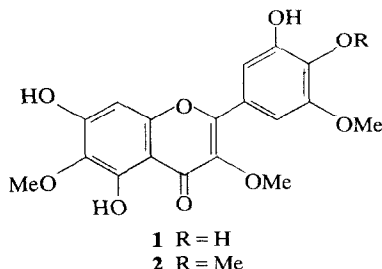
ZAFERA ANTOINE RABESA et BERNARD VOIRIN

Laboratoire de Phytochimie, Département de Biologie végétale, Université Claude Bernard, Lyon 1, 43 boulevard du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne, France

(Reçu le 23 avril 1979)

Key Word Index—*Decarya madagascariensis*; Didiereaceae; Centrospermae; new natural flavones; 5,7,3',4'-tetrahydroxy-3,6,5'-trimethoxyflavone; 5,7,3'-trihydroxy-3,6,4',5'-tetramethoxyflavone.

L'analyse de l'extrait éthéré d'écorce de tige et/ou d'épines de *Decarya madagascariensis* Choux, genre monospécifique de la famille des Didiéracées, nous a conduit à l'isolement de deux aglycones flavoniques nouveaux que leurs diverses propriétés spectrales permettent d'identifier respectivement à la tétrahydroxy-5,7,3',4' triméthoxy-3,6,5' flavone (**1**) et à la trihydroxy 5,7,3' tétraméthoxy-3,6,4',5' flavone (**2**).



Ces composés, de formules brutes $C_{18}H_{16}O_9$ et $C_{19}H_{18}O_9$, diffèrent donc par un groupement méthyle. Les spectres de RMN confirment cette différence en révélant 3-O Me pour le flavonoïde **1** et 4 pour le flavonoïde **2**. En outre, sur ces spectres, la présence de doubles doublets incomplètement résolus correspondant aux protons 2' et 6' traduit l'asymétrie d'une trisubstitution de chacun des noyaux B; cependant, puisque le composé **1**, à la différence du composé **2**, présente un système *o*-diOH ($\Delta\lambda$ bande I in $NaOAc + H_3BO_3 - MeOH = 27$ nm [1]), le premier est donc dihydroxylé en 3',4', monométhoxylé en 5', le second monohydroxylé en 3', diméthoxylé en 4',5'. Ceci trouve confirmation en SM où les ions fragments relatifs à ces noyaux apparaissent respectivement à *m/e* 167 et à *m/e* 181 [2]. Enfin, pour chacune de ces molécules, l'étude comparative des déplacements de

champ in $CDCl_3$ et C_6D_6 [3-4] (Tableau 1) permet de placer les deux méthoxyles résiduels sur les carbones 3 et 6 et, par suite, de localiser deux hydroxyles en 5 et 7. Cette structure des noyaux A (diOH-5,7 MeO-6) et des hétérocycles (O-Me-3) est confirmée d'une part, en SM, par la présence de pics dont les hauteurs relatives sont en accord avec la clé dichotomique proposée par Goudard *et al.* [5] et, d'autre part, en RMN, par l'existence de singulets à 6,552 δ et 6,555 δ in $CDCl_3$, correspondant au proton en 8. L'ensemble de ces données permet de conclure que le composé **1** est la tétrahydroxy-5,7,3',4', triméthoxy-3,6,5', flavone ou diO-méthyl 3,5' méthoxy-6 myricétine et le composé **2** la trihydroxy-5,7,3' tétraméthoxy-3,6,4',5', flavone ou triO-méthyl-3,4',5' méthoxy-6 myricétine.

L'importance de la méthylation et, de son degré d'expression soulignées lors de travaux antérieurs [6] nous avaient permis de considérer ces caractères comme des constantes fondamentales du métabolisme flavonique de la famille des Didiéracées. L'identification de deux nouveaux flavonoïdes polyméthylés chez *Decarya* ne fait donc que renforcer cette conclusion. En outre, la nature même des flavonoïdes rencontrés chez *Decarya*, *Didierea* et *Alluaudia* où la méthoxylation simultanée des carbones 3 et 6 constitue un trait commun, nous autorise à établir d'étroits liens de parenté entre les trois genres. Toutefois, au sein de cet ensemble, il faut noter que *Decarya* s'individualise par deux caractères propres: —le premier a trait à la nature même de la méthylation: à l'inverse en effet des espèces appartenant aux genres *Didierea* et *Alluaudia*, *Decarya madagascariensis* ne possède aucun flavonoïde mono- ou di-C-méthylé;— le second relève de la trisubstitution du phényle latéral: chez les Didiéracées précédemment étudiées, nous avons mis en évidence

Tableau 1. Déplacements de champ pour les nouveaux flavonoïdes (δ en ppm/TMS)

	1		2	
	$CDCl_3$	C_6D_6	$DMSO-d_6$	$CDCl_3$
O-Me	C_3	3,862	3,768	C_3
	et	3,647		et
	C_6	3,965	3,768	C_6
		4,044	3,814	
			3,853	
				3,937
				4,002
				4,042
				3,685
				3,685
				3,592
				3,372

deux types de substitution pour ce phényle, soit une trihydroxylation [7], soit une trisubstitution de type méarnsétine (diOH-3',5' mono-O-Me-4' [6, 8, 9]), or les composés **1** et **2** qui présentent une méthylation respectivement en 5' et en 4' et 5' apparaissent originaux parmi les 10 flavonoïdes à noyau B trisubstitués décrits à ce jour au sein de la famille.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Matériel. *Decarya madagascariensis* a été récoltée dans le Sud de Madagascar en août 1978.

Technique. 150 g de poudre d'épines et d'écorce de tige sèches sont directement extraits par Et₂O. Après évapn du solvant, le résidu sec, repris par MeOH est déposé sur papier Whatman No. 3. La migration des aglycones flavoniques est obtenue par irrigation à l'aide de HOAc 5% (24 hr, écoulement libre). Sept bandes principales sont délimitées, découpées puis éluées par MeOH. La purification ultime des nouveaux flavonoïdes **1** et **2** (3^{ème} et 4^{ème} bande à partir du dépôt) est effectuée par CCM de polyamide (MN DC 6).

Flavonoïde 1. Mélange solvant de purification CHCl₃-MeOH-MeCOEt-acétylacétone (60:10:5:1 puis 40:3:4:1); fluorescence violette; R_f ($\times 100$): CP Whatman No 1, solvant HOAc-H₂O (3:2): 66, solvant Forestal: 79, solvant *n*-BuOH-HOAc-H₂O (4:1:5 phase supérieure): 81. $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 255 sh, 270 sh, 360; +NaOAc: 274, 326, 395; +NaOAc +H₃BO₃: 263, 387; +AlCl₃: 276, 316, 448; +AlCl₃+HCl: 265, 277 sh, 312, 373, 413sh; +NaOH: 266, 346, 418 (stable). SM: pics à m/e : 376 (M^+ ; 100%), 375 (37%), 361 (62%), 358 (16%), 333 (25%), 183 (9%) et 167 (28%). RMN (δ en ppm/TMS), XL-100 Varian, in CDCl₃: 3,862 (3-H, s): O-Me; 3,965 (3-H, s): O-Me; 4,044 (3-H, s): O-Me; 6,552 (1-H, s): H-8; 7,351 (1-H, d, $J=2$ Hz): H-2'; 7,402 (1-H, d, $J=2$ Hz): H-6'; in C₆D₆: 3,229 (3-H, s): O-Me; 3,647 (3-H, s): O-Me; 3,668 (3-H, s): O-Me.

Flavonoïde 2. Mélange solvant de purification C₆H₆-Ether de pétrole 40-65-MeCOEt-MeOH (60:26:7:7); fluores-

cence violette; R_f ($\times 100$): CP Whatman No 1, solvant HOAc-H₂O (3:2): 85; solvant Forestal: 92, solvant *n*-BuOH-HOAc-H₂O (4:1:5 phase supérieure): 87. $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 255sh, 273, 338; +NaOAc: 276, 302, 373; +NaOAc +H₃BO₃: 274, 304sh, 352; +AlCl₃: 254sh, 261sh, 282, 309sh, 363, 408sh; +AlCl₃+HCl: 255sh, 263sh, 286, 308sh, 357, 411sh; +NaOH: 272, 315, 378 (stable). SM: pics à m/e : 390 (M^+ ; 100%), 389 (18%), 375 (52%), 372 (12%), 347 (17%) et 181 (4%). RMN (δ en ppm/TMS), XL-100 Varian, in DMSO-*d*₆: 3,768 (6-H, s): 2 OMe; 3,814 (3-H, s): O-Me; 3,853 (3-H, s): O-Me; 6,580 (1-H, s): H-8; 7,187 (1-H, d, $J=2$ Hz): H-2'; 7,237 (1-H, d, $J=2$ Hz): H-6'; in CDCl₃: 3,880 (3-H, s): O-Me; 3,937 (3-H, s): O-Me; 4,002 (3-H, s): O-Me; 4,042 (3-H, s): O-Me; 6,555 (1-H, s): H-8; 7,332 (2-H, m): H-2' et H-6'; in C₆D₆: 3,372 (3-H, s): O-Me; 3,592 (3-H, s): O-Me; 3,685 (6-H, s): 2 O-Me; 6,440 (1-H, s): H-8; 7,565 (2-H, m): H-2' et H-6'.

BIBLIOGRAPHIE

1. Mabry, T. J., Markham, K. R. et Thomas, M. B. (1970) in *The Systematic Identification of Flavonoids*. Springer, New York.
2. Audier, H. (1966) *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2892.
3. Wilson, R. G., Bowie, J. H. et Williams, D. H. (1968) *Tetrahedron* **24**, 1407.
4. Rodriguez, E., Carman, N. J. et Mabry, T. J. (1972) *Phytochemistry* **11**, 409.
5. Goudard, M., Favre-Bonvin, J., Lebreton, Ph. et Chopin, J. (1978) *Phytochemistry* **17**, 145.
6. Rabesa, Z. A. et Voirin, B. (1979) *Z. Pflanzenphysiol.* **91**, 183.
7. Rabesa, Z. A. et Voirin, B. (1979) *Phytochemistry* **18**, 692.
8. Rabesa, Z. A. et Voirin, B. (1979) *Phytochemistry* **18**, 360.
9. Rabesa, Z. A. et Voirin, B. (1979) *C. R. Acad. Sci. Ser. C* **289**, 167.