

arj/11/11/11

## LES XANTHONES DE *GENTIANA KOCHIANA*, *SWERTIA DECUSSATA* ET *S. PERENNIS* (GENTIANACÉES)

PIERRE RIVAILLE, JACQUES MASSICOT, MICHÈLE GUYOT et VICTOR PLOUVIER

avec la collaboration technique de MARCEL MASSIAS

Laboratoire de Chimie appliquée aux corps organisés, Muséum National d'Histoire Naturelle,  
63 rue de Buffon, Paris 5e

(Reçu le 28 décembre 1968)

**Résumé**—A partir du *Gentiana Kochiana* Perr. et Song., les substances suivantes ont été isolées et caractérisées: la décussatine ou hydroxy-1 triméthoxy-3,7,8 xanthone (II) (existant à l'état libre dans la plante), la gentiacauléine ou dihydroxy-1,7 diméthoxy-3,8 xanthone (III) (libre et comme aglycone du gentiacauloside), la gentiakochianine ou trihydroxy-1,7,8 méthoxy-3 xanthone (V) (libre et sous forme de glycoside), l'isogentiacauléine ou dihydroxy-3,8 diméthoxy-1,7 xanthone (IX) (uniquement sous forme d'un primevéroside, l'isogentiacauloside). La gentiakochianine (V) a également été trouvée dans le *Swertia decussata* Nimmo. La swertiapérennine ou dihydroxy-1,8 diméthoxy-3,7 xanthone (VII) a été isolée du *S. perennis* L. Ces substances sont nouvelles à l'exception de la décussatine (II) qui avait été décrite au préalable comme hydroxy-8 triméthoxy-1,3,7 xanthone et dont nous proposons une modification de structure. Les résultats obtenus permettent également de réviser la structure de la swertinine qui serait la dihydroxy-1,3 diméthoxy-7,8 xanthone (VIII) et non la dihydroxy-7,8 diméthoxy-1,3 xanthone.

**Abstract**—The following xanthenes have been isolated from *Gentiana Kochiana* Perr. and Song.: 1-hydroxy-3,7,8-trimethoxy xanthone (II) (free form), 1,7-dihydroxy-3,8-dimethoxyxanthone (III) (free and as the primeveroside), 1,7,8-trihydroxy-3-methoxyxanthone (V) (free and as a glycoside), 3,8-dihydroxy-1,7-dimethoxyxanthone (IX) (as the primeveroside). V has also been found in *Swertia decussata* Nimmo. 1,8-dihydroxy-3,7-dimethoxyxanthone (VII) has been isolated from *S. perennis* L. All are new natural products except II for which a new structure has been proposed and this result leads to a revised structure for swertinin, namely 1,3-dihydroxy-7,8-dimethoxyxanthone (VIII).

### INTRODUCTION

EN 1913, Bridel<sup>1</sup> a isolé du *Gentiana acaulis* L. un hétéroside jaune, la gentiacauléine (gentiacauloside). Il a montré que le sucre était le primevérose, mais pour l'aglycone (gentiacauléine), il s'est contenté de décrire quelques réactions colorées et d'indiquer qu'il s'agissait sans doute d'une flavone. La Gentiane que nous avons étudiée, *G. Kochiana* Perr. et Song., est une des formes de *G. acaulis* qui a été élevée au rang d'espèce. Il est d'ailleurs très probable que le *G. acaulis* étudié par Bridel était aussi le *G. Kochiana*, étant donnée la station où il l'a récolté (col du Lautaret, Hautes Alpes).

En plus de l'hétéroside décrit par Bridel, nous avons extrait de *G. Kochiana* plusieurs autres xanthenes existant dans la plante sous forme libre ou glycosidique. L'une d'elles présente les propriétés physiques de la "décussatine" isolée du *Swertia decussata* Nimmo par Dalal et coll.<sup>2,3</sup> mais nous avons prouvé que sa structure est différente. Pour élucider ce point, nous avons répété l'extraction de la décussatine du *S. decussata* suivant la technique

<sup>1</sup> M. BRIDEL, *J. Pharm. Chim.* **8**, 241 (1913); **10**, 329 (1914); **1**, 371 (1925).

<sup>2</sup> S. R. DALAL, S. SETHNA et R. C. SHAH, *J. Ind. Chem. Soc.* **30**, 453, 457 (1953); *Chem. Abstr.* **59**, 1657 (1955).

<sup>3</sup> R. C. SHAH, A. B. KULKARNI et S. R. DALAL, *J. Sci. Ind. Res.* **13B**, 175 (1954); *Chem. Abstr.* **49**, 6929 (1955).

de Dalal et coll. Cela nous a permis de montrer l'identité des deux substances et de corriger la structure donnée par ces auteurs. Nous avons également été amenés à proposer une nouvelle formule pour la swertinine isolée du *S. decussata* par Dalal, bien que nous n'ayons pu retrouver cette substance dans cette plante. En utilisant la technique d'extraction de la swertinine, nous avons extrait du *S. decussata* une autre xanthone non décrite par les auteurs indiens et qui s'est révélée identique à la gentiakochianine isolée du *G. Kochiana*. Les résultats obtenus ont déjà été exposés en partie dans deux notes préliminaires.<sup>4, 5</sup>

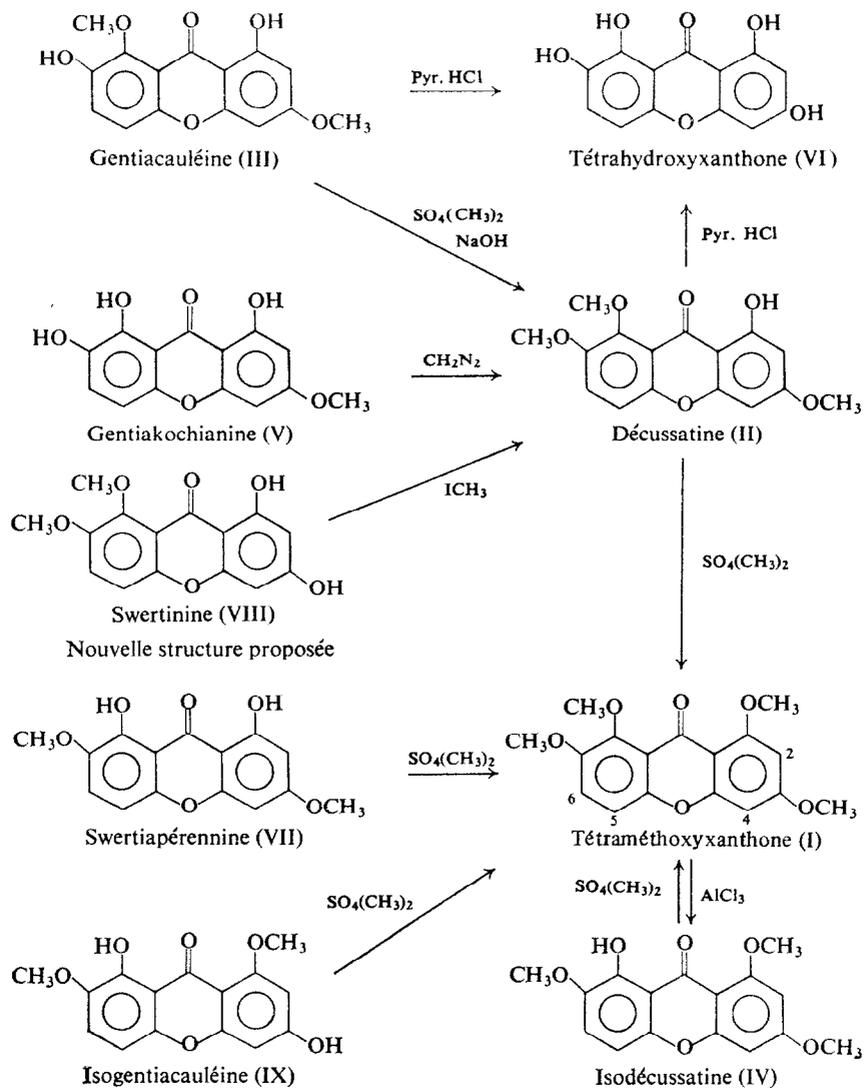


FIG. 1. CORRÉLATION ENTRE LES DIFFÉRENTES XANTHONES.

<sup>4</sup> V. PLOUVIER, J. MASSICOT et P. RIVAILLE, *C. R. Acad. Sci.* **264**, Série D, 1219 (1967).

<sup>5</sup> M. GUYOT, J. MASSICOT et P. RIVAILLE, *C. R. Acad. Sci.* **267**, Série C, 423 (1968).

## RÉSULTATS

Les différents aglycones obtenus conduisent tous par méthylation totale à une même substance dont les spectres u.v. et i.r. indiquent qu'elle possède le noyau xanthone.<sup>6</sup> Le spectre de R.M.N. montre la présence de 4 méthoxyles et de 4 protons aromatiques dont deux sont couplés en ortho et deux en méta. L'absence de protons ayant un déplacement chimique  $\delta$  voisin de 8 p.p.m. indique que les positions 1 et 8 sont occupées par des méthoxyles. En effet, pour les protons en 1 ou 8 des xanthonnes ayant seulement deux méthoxyles sur un même noyau aromatique, la littérature mentionne des déplacements chimiques allant de 7,73 à 8,04 p.p.m.<sup>7,8</sup> Il en résulte deux structures possibles : tétraméthoxy-1,3,7,8 ou tétraméthoxy-1,3,5,8 xanthone. Le point de fusion 165° et le spectre u.v. concordent avec ceux de la première structure (I)<sup>2,3</sup> et s'écartent de ceux de la seconde (F 209°).<sup>9</sup> Toutes les xanthonnes étudiées sont donc des dérivés partiellement méthylés de la tétrahydroxy-1,3,7,8 xanthone (VI) (Fig. 1).

Le nombre et la position relative des groupements hydroxyles et méthoxyles ont été déterminés principalement par R.M.N. après acétylation, en utilisant les règles suivantes établies antérieurement par l'un de nous:<sup>10</sup>

1. Sur la valeur du  $\delta$  des acétoxyles : 2,40 à 2,50 p.p.m. lorsqu'ils sont voisins du CO, c'est-à-dire en position 1 ou 8, inférieur à 2,40 p.p.m. pour toutes les autres positions (entre 2,30 et 2,35 dans le cas des xanthonnes). La présence d'un OH chélaté vers 12-13 p.p.m. dans le produit non acétylé confirme d'ailleurs la position 1 ou 8.

2. Sur les variations de  $\delta$  des protons aromatiques provoquées par le remplacement d'un méthoxyle par un acétoxyle. Dans le cas des flavones et isoflavones, les variations suivantes ont été observées :

$$\begin{aligned} \Delta\delta &= 0,18 \text{ à } 0,53 \text{ p.p.m. pour les protons en } ortho \\ &0,02 \text{ à } 0,18 \text{ p.p.m. pour les protons en } méta \\ &0,31 \text{ à } 0,32 \text{ p.p.m. pour les protons en } para \end{aligned}$$

L'étude de xanthonnes connues a montré que ces règles s'appliquent au noyau benzénique disubstitué en 1,3, mais moins bien au noyau disubstitué en 7,8. Nous avons déjà observé un phénomène identique pour certaines flavones:<sup>10</sup> cela est probablement dû à un effet d'encombrement stérique. Nous nous sommes donc limités à l'examen du  $\Delta\delta$  des protons en 2 et 4 (Tableau 1). Chacun des deux doublets observés pouvant être le proton 2 ou 4, il existe deux possibilités de calcul pour les  $\Delta\delta$  mais il est souvent possible d'éliminer l'une d'entre elles si elle donne des valeurs incompatibles avec celles qui ont déjà été déterminées sur des substances voisines.<sup>10</sup>

*Décussatine (II)*

Cette xanthone a été obtenue par épuisement du *Gentiana Kochiana* et par méthylation partielle de la gentiacauléine (III). Elle est monohydroxylée et triméthoxylée; son OH libre est en 1 ou 8. La comparaison des spectres de R.M.N. du dérivé acétylé de II (IIa) et de la tétraméthoxy-1,3,7,8 xanthone (I) montre que seuls les protons en 2 et 4 sont déplacés : le

<sup>6</sup> K. R. MARKHAM, *Tetrahedron* **20**, 991 (1964).

<sup>7</sup> O. R. GOTTLIEB, M. TAVEIRA MAGALHÃES, M. CAMEY, A. A. LINS MESQUITA et D. DE BARROS CORRÊA, *Tetrahedron* **22**, 1777 (1966).

<sup>8</sup> B. JACKSON, H. D. LOCKSLEY, I. MOORE et F. SCHEINMANN, *J. Chem. Soc.* 2579 (1968).

<sup>9</sup> S. R. DALAL et R. C. SHAH, *Chem. & Ind.* 664 (1956).

<sup>10</sup> J. MASSICOT, J. P. MARTHE et S. HEITZ, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2712 (1963).

groupement acétoxyyle est donc en 1, d'où la structure II pour la décussatine (hydroxy-1 triméthoxy-3,7,8 xanthone).

TABLEAU 1. SPECTRES DE RMN DES XANTHONES DANS  $\text{CDCl}_3$  (A L'EXCEPTION DES GLYCOSIDES QUI ONT ÉTÉ DISSOUS DANS LE DIMÉTHYLSULFOXYDE) :  $\delta$  en p.p.m. par rapport au T.M.S. pris comme référence interne.  $\Delta\delta$  représente l'augmentation de  $\delta$  provoquée par le remplacement d'un ou plusieurs méthoxyyles par un ou plusieurs acétoxyyles

	$\text{H}_2$ et $\text{H}_4$	$\text{H}_5$ et $\text{H}_6$	OH	$\text{OCH}_3$	$\text{OCOCH}_3$	$\Delta\delta$ $\text{H}_{2,4}$	Xanthonnes de comparaison
Tétraméthoxy-1,3,7,8 xanthone I	6,32 6,41	7,11 7,27		3,94 (6H) 3,99 4,08			
Hydroxy-1 triméthoxy-3,7,8 xanthone II	6,31 6,31	7,14 7,35	13,30	3,89 3,93 4,01			
Acétoxy-1 triméthoxy-3,7,8 xanthone IIa	6,56 6,71	7,12 7,29		3,90 3,90 3,98	2,50	0,24 et 0,30 ou 0,39 et 0,15	I
Dihydroxy-1,7 diméthoxy-3,8 xanthone III	6,39 6,39	7,20 7,41	13,22	3,80 4,08			
Diacétoxy-1,7 diméthoxy-3,8 xanthone IIIa	6,60 6,77	7,20 7,40		3,92 (6H) 2,47	2,35	0,04 et 0,06	IIa
Gentiaculoside	6,77 6,85	7,20 7,39	13,27	3,85 3,93			
Acétoxy-8 triméthoxy-1,3,7 xanthone IVa	6,33 6,42	7,27 7,27		3,85 (6H) 3,92	2,50	0,01 et 0,01	I
Triacétoxy-1,7,8 méthoxy-3 xanthone Va	6,52 6,74	7,20 7,43		3,89	2,31 2,41 2,41	0,28 et 0,47	VIa
Tétracétoxy-1,3,7,8 xanthone VIa	6,80 7,21	7,31 7,50			2,30 2,30 2,40 2,40		
Dihydroxy-1,8 diméthoxy-3,7 xanthone VII	6,69 7,18	6,30 6,35	11,60 11,75	3,88 3,95			
Diacétoxy-1,8 diméthoxy-3,7 xanthone VIIa	6,51 6,69	7,29 7,29		3,88 (6H)	2,42 2,45	-0,05 et -0,02	IIa
Diacétoxy-3,8 diméthoxy-1,7 xanthone IXa	6,51 6,70	7,11 7,31		3,85 3,90	2,31 2,45	0,19 et 0,29 ou 0,38 et 0,10 0,29 et 0,51 ou 0,70 et 0,10	I  VIa

Or, d'après Dalal et coll.<sup>2,3</sup> et Markham,<sup>6</sup> la décussatine isolée du *Swertia decussata* était l'hydroxy-8 triméthoxy-1,3,7 xanthone. Nous avons pu identifier la substance extraite du *S. decussata* à celle du *G. Kochiana*. En outre, une preuve supplémentaire a été apportée par la préparation de l'hydroxy-8 triméthoxy-1,3,7 xanthone dont les propriétés sont différentes de celles de la décussatine naturelle.

### Préparation de l'Hydroxy-8 Triméthoxy-1,3,7 Xanthone ou Isodécussatine (IV)

Le traitement de la tétraméthoxy-1,3,7,8 xanthone (I) par le chlorure d'aluminium dans l'acétonitrile fournit une xanthone triméthoxylée avec un OH libre au voisinage du CO et qui est différente de II. La comparaison du spectre de son dérivé acétylé (IVa) avec celui de I permet de constater que les protons en 2 et 4 ne sont pas déplacés : le groupement acétoxy se trouve donc en 8. La structure d'hydroxy-8 triméthoxy-1,3,7 xanthone attribuée à IV est confirmée par la réaction de Gibbs positive (mise en évidence d'un proton libre en para d'un OH); en outre, la méthylation de IV redonne I, ce qui exclut la possibilité d'une transposition au cours de la déméthylation.

### Gentiacauléine (III)

Elle a été extraite du *G. Kochiana* et possède deux hydroxyles et deux méthoxyles. La méthylation partielle conduisant à la décussatine (II), l'un des OH est en 1. L'examen du  $\delta$  des acétoxyles de son dérivé acétylé (IIIa) indique que le deuxième OH se trouve en 3 ou 7; la comparaison avec le spectre du dérivé acétylé de la décussatine (IIa) permet d'éliminer la position 3 puisque les protons en 2 et 4 ne sont pas déplacés. Remarquons également que si les deux OH se trouvaient en position 1 et 3, les protons aromatiques en 2 et 4 seraient échangés par simple dissolution de la gentiacauléine dans 1,5 mole de NaOD à 41°<sup>11</sup>. Cet échange n'ayant pas lieu, la structure de dihydroxy-1,7 diméthoxy-3,8 xanthone attribuée à III se trouve confirmée.

### Gentiauloside

Bridel<sup>1</sup> a montré que ce glycoside de la gentiacauléine est un primevéroside. Le spectre de R.M.N. indique que l'OH phénolique libre est au voisinage du CO, ce qui est confirmé, (1) par le déplacement chimique de 2,49 p.p.m. de l'acétoxy aromatique du dérivé acétylé,\* (2) par le déplacement bathochrome du spectre u.v. sous l'influence du chlorure d'aluminium. Le sucre est donc fixé en 7 et le gentiauloside est l'hydroxy-1 diméthoxy-3,8 primevéroside-7 xanthone. Cette structure a été confirmée par la similitude du spectre u.v. de son triacétate avec celui de la méthoxy-3 xanthone, conformément aux données de Gottlieb et coll.<sup>7</sup>

### Gentiakochianine (V)

Isolée du *G. Kochiana* et du *S. decussata*, cette trihydroxymonométhoxyxanthone conduit par méthylation partielle à la décussatine (II). D'après le spectre de R.M.N. de son dérivé acétylé, deux des acétoxyles sont en 1 et 8. De plus, la comparaison de ce spectre avec celui de la tétracétoxy-1,3,7,8 xanthone indique un fort déplacement pour les protons en 2 et 4, d'où la présence du méthoxy en 3. La gentiakochianine est donc la trihydroxy-1,7,8 méthoxy-3 xanthone.

### Gentiakochianoside

Par hydrolyse ménagée, ce glycoside donne la gentiakochianine (V), le primevérose et ses constituants, xylose et glucose. Le spectre de son dérivé acétylé montre la présence de deux acétoxyles phénoliques dont un seul au voisinage du CO (à 2,50 p.p.m.); l'autre, à 2,30 ou 2,33 p.p.m. est en position 7. Ainsi, le sucre peut se trouver en 1 ou en 8. Le spectre u.v. de ce dérivé acétylé diffère de celui de la diméthoxy-1,3 xanthone mais il est semblable à celui

\* On trouve également un acétoxy à 2,35 p.p.m. mais ce pic correspond à un acétoxy de la chaîne sucrée car on le retrouve sur les spectres des deux autres primevérosides de xanthones que nous avons examinés.

<sup>11</sup> J. MASSICOT, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2204 (1967).

de la diméthoxy-1,6 xanthone; le sucre est donc fixé en 8 et le gentiakochianoside est la dihydroxy-1,7 méthoxy-3 primevéroside-8 xanthone.

#### *Swertiapérennine (VII)*

Obtenue en épuisant à l'éther les racines de *S. perennis* L., cette dihydroxydiméthoxy-xanthone a le même squelette que les précédentes. Le  $\delta$  des acétoxyles de son dérivé acétylé indique leur position en 1 et 8. Une preuve supplémentaire est donnée par la comparaison du spectre de ce dérivé acétylé avec celui de la décussatine (IIa) : les protons en 2 et 4 ne sont pas déplacés. La swertiapérennine est donc la dihydroxy-1,8 diméthoxy-3,7 xanthone.

#### *Swertinine (VIII)*

Selon les auteurs indiens,<sup>3</sup> cette xanthone est la dihydroxy-7,8 diméthoxy-1,3 xanthone. Or, cette structure a été établie après une méthylation partielle conduisant à la "décussatine" : elle devait être revue puisque la formule de la "décussatine" est inexacte.

Nous avons traité les tiges de *S. decussata* selon la technique décrite par Dalal et coll.<sup>2</sup> sans pouvoir obtenir la swertinine. Cependant, les résultats obtenus par les auteurs indiens nous permettent de déduire la structure de cette xanthone : sa méthylation partielle conduisant à la décussatine, l'un des OH est en 1 et l'autre peut être en 3, 7 ou 8. S'il était en 7, ce serait la gentiacauléine (III); s'il était en 8, ce serait la swertiapérennine (VII). Ces deux xanthones ayant des propriétés différentes de la swertinine, nous proposons pour cette dernière la structure VIII : dihydroxy-1,3 diméthoxy-7,8 xanthone.

#### *Isogentiacauléine (IX)*

Cet aglycone de l'isogentiaculoside est une dihydroxydiméthoxyxanthone; l'un de ses OH est en 1 ou 8, l'autre est donc en 3 ou 7. La comparaison du spectre de son dérivé acétylé avec ceux des tétraméthoxy- et tétracétoxy xanthones (I et VIa) montre que dans les deux cas, les protons en 2 et 4 ont des  $\delta$  nettement différents : cela indique que ni les deux méthoxyles, ni les deux acétoxyles ne se trouvent sur le même noyau, c'est-à-dire que l'on n'a pas une diméthoxy-1,3, ni une diacétoxy-1,3 xanthone. Les deux formules possibles sont donc la diacétoxy-1,7 diméthoxy-3,8 xanthone et la diacétoxy-3,8 diméthoxy-1,7 xanthone. Or, la première structure correspond à la gentiacauléine : l'isogentiacauléine serait donc la dihydroxy-3,8 diméthoxy-1,7 xanthone (IX). Toutefois, il faut remarquer que le spectre u.v. de l'acétate d'isogentiacauléine est nettement différent de celui de la diméthoxy-1,7 xanthone. Il sera nécessaire d'effectuer de nouvelles vérifications à ce sujet.

#### *Isogentiaculoside*

Isolé du *G. Kochiana*, ce glycoside donne par hydrolyse acide l'isogentiacauléine, le primevérose et ses constituants, xylose et glucose. La coloration verte obtenue avec  $\text{FeCl}_3$  indique l'existence d'un OH chélaté; sur le spectre de R.M.N. de son dérivé acétylé, l'acétoxy aromatique se trouve à 2,50 p.p.m. : il est donc en position 8. Le primevérose se trouve ainsi en 3 et l'isogentiaculoside est l'hydroxy-8 diméthoxy-1,7 primevéroside-3 xanthone.

### PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les plantes fraîchement cueillies sont séparées en racines, tiges, feuilles et fleurs, séchées à 50°, pulvérisées et épuisées séparément par différents solvants. Les liqueurs éthanoliques sont soumises à une heure d'ébullition avec du noir animal qui absorbe leur chlorophylle. Les liqueurs non éthanoliques sont préalablement distillées à consistance d'extrait et celui-ci est repris par l'éthanol. Dans la plupart des cas, les produits étudiés cristallisent après concentration des filtrats éthanoliques (Tableau 2).

TABLEAU 2. EXTRACTION DES DIFFÉRENTES XANTHONES ET DE LEURS GLYCOSIDES

Espèces	Organes	Solvants	Produits isolés
<i>Gentiana Kochiana</i> Récolté en Juin dans les Alpes Région de Samoëns (Hte Savoie)	Racines	(a) Benzène (Soxhlet)	→ Gentiacauléine (III)
		(b) Éthanol (Soxhlet)	→ Gentiacauloside → Gentiakochianoside → Isogentiacauloside
	Feuilles	Benzène à reflux	→ Gentiacauléine (III) → Gentiakochianine (V) → Décussatine (II)
<i>Swertia decussata</i> Récolté en Inde. Région de Mahabaleshwar	Fleurs	Éther de pétrole (à froid)	→ Décussatine (II)
	Tiges	(a) Éther de pétrole (b) Éther	→ Masse brun verdâtre → Gentiakochianine (V)
<i>Swertia perennis</i> Récolté en Sept. dans les Alpes Région de Micussy (Hte Savoie)	Racines	Éther	→ Swertiapérennine (VII)

Les spectres u.v. sont enregistrés dans l'éthanol et les spectres i.r. en pastilles de KBr. Les sucres sont identifiés sur plaque de cellulose (Pleuger 83 M 087) par comparaison avec des échantillons authentiques; solvant butanol-éthanol-eau (4,1-1-1,9); révélateur phtalate d'aniline. Les méthylations totales sont effectuées par 48 h d'ébullition à reflux dans l'acétone anhydre en présence de  $\text{CO}_3\text{K}_2$  et d'un léger excès de sulfate de méthyle. Après filtration et évaporation du solvant, le produit obtenu est recristallisé dans l'éthanol. Les acétylations sont faites à froid pendant 24 h, avec un grand excès d'anhydride acétique en présence de quelques gouttes de pyridine. Le mélange est ensuite versé dans l'eau glacée et le précipité filtré est recristallisé dans l'éthanol.

### Gentiacauléine (III)

Obtenue après concentration des liqueurs benzéniques d'extraction, cette xanthone est purifiée par deux chromatographies successives sur gel de silice (élution avec  $\text{CHCl}_3$  à 5% de MeOH), puis par cristallisation dans l'éthanol ou par sublimation. Rdt 1% de racines sèches. Aiguilles jaunes, F 193,5-194°. Analyse: Trouvé: C 62,49; H 4,30. Calculé pour  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_6$ : C 62,60; H 4,20%. Spectre u.v.: bandes à  $\lambda_{\text{max}}$  370, 308, 262, 238 nm. Spectre i.r.: bandes à 690, 724, 748, 768, 792, 810, 834, 942, 968, 1055, 1080, 1155, 1200, 1310, 1375, 1470, 1605, 1650, 3400  $\text{cm}^{-1}$ .

*Dérivé acétylé (IIIa)*. Aiguilles incolores, F 150°. Analyse: Trouvé: C 61,09; H 4,32. Calculé pour  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_8$ : C 61,29; H 4,39%.

*Méthylation totale* → tétraméthoxy-1,3,7,8 xanthone (I). Aiguilles incolores, F 165°. Analyse: Trouvé: C 64,19; H 5,18. Calculé pour  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_6$ : C 64,55; H 5,10%.

*Déméthylation totale* → tétrahydroxy-1,3,7,8 xanthone (VI). La gentiacauléine est traitée par un excès de chlorhydrate de pyridine pendant deux heures à 180°. Le produit de la réaction est additionné d'eau, essoré, lavé à l'eau et recristallisé dans l'éthanol. Les rendements sont quantitatifs. Aiguilles jaunes, F 335°.

*Méthylation partielle de la gentiacauléine* → décussatine (II). 500 mg de gentiacauléine sont broyés au mortier avec 10  $\text{cm}^3$  de NaOH à 15%. Le liquide vert obtenu est versé dans un tube puis additionné de 2,5  $\text{cm}^3$  de sulfate de méthyle. Il suffit de chauffer pour voir bientôt précipiter un produit jaune. Dix min après refroidissement, il est recueilli (380 mg) et recristallisé dans l'acide acétique (18  $\text{cm}^3$ ): il donne 240 mg de décussatine pure. Aiguilles jaunes, F 151°. Analyse: Trouvé: C 63,58; H 4,66. Calculé pour  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_6$ : C 63,57; H 4,67%. Spectre u.v.: 378, 312, 260, 240 nm. Spectre i.r.: 750, 765, 790, 800, 819, 945, 960, 977, 1052, 1090, 1145, 1195, 1220, 1265, 1300, 1375, 1425, 1475, 1555, 1600, 1650  $\text{cm}^{-1}$ .

*Dérivé acétylé (IIa)*. Aiguilles incolores, F 167°. Analyse: Trouvé: C 62,85; H 4,58. Calculé pour  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_7$ : C 62,79; H 4,68%.

*Déméthylation partielle de la tétraméthoxy-1,3,7,8 xanthone* → hydroxy-8 triméthoxy-1,3,7 xanthone ou isodécussatine (IV). 50 mg de tétraméthoxy-1,3,7,8 xanthone sont chauffés à reflux pendant 3 heures dans l'acétonitrile anhydre en présence de 100 mg de chlorure d'aluminium. Le mélange réactionnel est ensuite traité par HCl à 5%. Après filtration et évaporation du solvant, le produit est recristallisé dans l'éthanol: obtenu 20 mg d'aiguilles jaune vif, F 178°. Analyse: Trouvé: C 63,62; H 5,27; O 31,42. Calculé pour  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_6$ : C 63,57; H 4,67; O 31,60%. Spectre u.v.: 370, 317, 262, 240 nm. Spectre i.r.: 775, 799, 812,

838, 865, 965, 981, 1048, 1060, 1100, 1148, 1210, 1245, 1275, 1300, 1310, 1410, 1450, 1550, 1600, épaulement à 1640  $\text{cm}^{-1}$ .

*Dérivé acétylé (IVa)*. Aiguilles incolores, F 204–206°. Analyse : Trouvé : C 62,65; H 4,94. Calculé pour  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_7$  : C 62,79; H 4,68%.

#### *Gentiacauloside*

Ce glycoside est purifié par cristallisation dans l'éthanol. Aiguilles jaunes, F 223°. Analyse : Trouvé : C 53,08; H 5,45. Calculé pour  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_{15}$  : C 53,60; H 5,15%. Spectre u.v. : 363, 304, 255, 238 nm. Spectre i.r. : 808, 988, 1080, 1145, 1205, 1300, 1430, 1615, 3430  $\text{cm}^{-1}$ .

L'hydrolyse est effectuée par l'acide sulfurique selon la méthode décrite par Bridel.<sup>1</sup>

*Dérivé acétylé*. Aiguilles incolores, F 147°.

#### *Gentiakochianine (V)*

Cette xanthone est purifiée par cristallisation dans l'éthanol. Aiguilles jaunes, F 226–227°. Analyse : Trouvé : C 61,15; H 3,97. Calculé pour  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6$  : C 61,34; H 3,98%. Spectre u.v. : 380, 324, 268, 232 nm. Spectre i.r. : 725, 812, 825, 838, 955, 1050, 1075, 1148, 1155, 1198, 1202, 1275, 1325, 1450, 1498, 1555, 1600, 1650, 3600  $\text{cm}^{-1}$ .

*Dérivé acétylé (Va)*. Aiguilles incolores, F 186–187°. Analyse : Trouvé : C 60,05; H 4,17. Calculé pour  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_9$  : C 60,00; H 4,03%. Spectre u.v. : 336, 300, 268, 238 nm. Pour comparaison, spectre u.v. de la méthoxy-3 xanthone : 332, 301, 268, 236 nm.

#### *Gentiakochianoside*

Ce glycoside est purifié par cristallisation dans l'eau. Aiguilles jaunes, F 206–207°. Analyse : Trouvé : C 50,56; H 4,81. Calculé pour  $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{O}_5 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  : C 51,19; H 5,11%. Spectre u.v. : 364, 306, 256, 238 nm. Spectre i.r. : 808, 960, 985, 1025, 1052, 1060, 1140, 1160, 1200, 1298, 1375, 1410, 1450, 1575, 1600, 1610, 2850, 3300  $\text{cm}^{-1}$ .

20 mg de ce glycoside sont hydrolysés à froid pendant 3 jours dans l'acétone à 1% d'HCl (technique conciliée par M. Frèrejacque). Après évaporation de l'acétone, le résidu est repris par l'eau et cette solution est neutralisée par l'amberlite I.R.93. Les produits d'hydrolyse sont la gentiakochianine et des sucres. Une chromatographie comparative avec les produits d'une hydrolyse semblable de la primevérine révèle que ces sucres sont le primevérose, le xylose et le glucose.

*Dérivé acétylé*. Aiguilles incolores, F 225°. Spectre u.v. : 336, 296, 240, 224 nm. Pour comparaison, diméthoxy-1,3 xanthone : 309, 304, 252, 236 nm; diméthoxy-1,6 xanthone : 340, 290, 243, 228 nm.

#### *Swertiapérennine (VII)*

Cette xanthone est purifiée par cristallisation dans l'éthanol. Aiguilles jaune d'or, F 189–190°. Rdt 1% de racines sèches. Analyse : Trouvé : C 62,42; H 4,53. Calculé pour  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_6$  : C 62,50; H 4,20%. Spectre u.v. : 380, 330, 263, 238 nm. Spectre i.r. : 705, 739, 750, 805, 830, 955, 975, 1049, 1075, 1150, 1160, 1198, 1200, 1215, 1240, 1260, 1280, 1298, 1380, 1430, 1498, 1555, 1600, 1645, 1650  $\text{cm}^{-1}$ .

*Dérivé acétylé (VIIa)*. Aiguilles incolores, F 202–203°. Analyse : Trouvé : C 60,74; H 4,42. Calculé pour  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_8$  : C 61,29; H 4,33%.

#### *Isogentiacauléine (IX)*

Obtenue par hydrolyse de l'isogentiacauloside, cette xanthone est purifiée par cristallisation dans l'éthanol et le benzène. Aiguilles jaunes, F 239°. Analyse : Trouvé : C 61,66; H 4,56. Calculé pour  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  : C 62,50; H 4,20%. Spectre u.v. : 385, 332, 312, 268, 238 nm. Spectre i.r. : 731, 760, 780, 805, 822, 850, 1050, 1075, 1148, 1152, 1200, 1225, 1275, 1315, 1425, 1498, 1550, 1598, 1610, 1645, 3350  $\text{cm}^{-1}$ .

*Dérivé acétylé (IXa)*. Aiguilles incolores, F 187°. Analyse : Trouvé : C 61,40; H 4,33. Calculé pour  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_8$  : C 61,29; H 4,30%. Spectre u.v. : 332, 300, 276, 238 nm. Pour comparaison : diméthoxy-1,7 xanthone : 367, (284, 308), 256, (236, 242) nm.

#### *Isogentiacauloside*

Ce glycoside est précipité dans l'éthanol d'extraction par addition d'acétone. Le précipité lavé à l'eau est recristallisé ensuite dans l'éthanol. Aiguilles jaunes, F 162–166°. Analyse : Trouvé : C 52,97; H 5,36. Calculé pour  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_{15}$  : C 53,60; H 5,15%. Spectre u.v. : 372, 308, 260, 240 nm. Spectre i.r. : 810, 830, 1060, 1150, 1170, 1205, 1240, 1295, 1460, 1620, 2920, 3350  $\text{cm}^{-1}$ .

L'hydrolyse effectuée dans un mélange à parties égales d'éthanol et d'eau contenant 5% d'acide sulfurique fournit l'isogentiacauléine, le primevérose et ses constituants, xylose et glucose.

*Dérivé acétylé*. Aiguilles incolores, F 214–216°.

*Remerciements*—Nous remercions tout particulièrement la Fondation Cognacq-Jay qui nous a permis d'effectuer plusieurs séjours à la Station Ecologique de Samoëns (Haute Savoie) où nous avons récolté et traité les plantes étudiées. Nous remercions également le Professeur P. V. Bole, de Bombay, grâce à qui nous avons pu nous procurer le *Swertia decussata*.