

UN NOUVEL AGLYCONE C-METHYL FLAVONIQUE, LE C-METHYL-6 O-METHYL-3 KAEMPFEROL  
ISOLE DE ALLUAUDIA DUMOSA.

ZAFERA ANTOINE RABESA et BERNARD VOIRIN

Laboratoire de Phytochimie, Département de Biologie végétale,  
Université Claude Bernard, LYON I, 43 Bd du 11 novembre 1918,  
69621 Villeurbanne, France.

L'extraction étherée de l'écorce de tige de Alluaudia dumosa Drake, l'une des six espèces que compte le genre au sein des Didiéréacées, a fourni une dizaine d'aglycones flavoniques dont l'un, isolé selon un protocole précédemment décrit <sup>1</sup>, apparaît comme un composé nouveau (I) de haute valeur taxinomique.

Par comparaison des relevés spectraux UV-visibles dans MeOH et en présence des réactifs classiques <sup>2</sup>, il est possible de déceler deux -OH libres en position 5 ( $\lambda$ I max. nm 356 et 406 inflexion/ $AlCl_3$ ) et 4' ( $\Delta\lambda$ I/NaOMe + 62nm). En RMN, on note la présence d'un méthoxyle ( $\delta$  3,81  $\underline{s}$ , DMSO) et d'un C-méthyle ( $\delta$  2,02  $\underline{s}$ , DMSO), seuls substituants carbonés comme le prouve, en SM, la valeur du pic moléculaire à m/e 314 ( $C_{17}H_{14}O_6$ ). L'étude des fragments <sup>3</sup>, qui confirme la monohydroxylation du noyau B (pic à m/e 121, 20%), permet de localiser le C-méthyle sur le noyau A (pic à m/e 167, 9%), et par suite le O-méthyle en position 3 de l'hétérocycle, en accord avec la fluorescence violette et le  $\lambda$ I max. à 339 nm dans MeOH. Un dernier hydroxyle peut être localisé en position 7, malgré l'absence de déplacement spectral UV (bande II) en présence de NaOAc, une telle anomalie devenant la règle chez les flavonoïdes C-substitués en 6 et/ou en 8 <sup>1,4,5</sup>. Toutefois le choix de la position 6 ou 8 du C-méthyle ne peut être fait sans ambiguïté sur la simple valeur du déplacement chimique observé sur le proton résiduel ( $\delta$  6,56  $\underline{s}$ , DMSO), bien que la valeur du singulet C-CH<sub>3</sub> à 2,02 $\delta$  milite en faveur du premier terme de l'alternative <sup>2,6</sup>. Celle-ci a néanmoins pu être résolue définitivement par comparaison des spectres de RMN dans CDCl<sub>3</sub> du dérivé partiellement méthylé (II) (diazométhane) en 7 et 4' (OH-5 libre détecté par spectrométrie UV-visible dans  $AlCl_3$  et SM) et d'une substance de référence constituée par la C-méthyl-6 di-O-méthyl-4',7 apigénine (III) : les valeurs extrêmement proches, voire identiques, des déplacements chimiques des protons et des C-méthyles observés pour ces deux produits (voir tableau) nous autorisent en effet à placer le C-méthyle en position 6. Le nouvel aglycone apparaît donc comme le C-méthyl-6 O-méthyl-3 kaempférol.

