

STRUCTURE D'UN NOUVEL HÉTÉROSIDE COUMARIQUE : LE DIOSPYROSIDE

Pierre FORGACS*, Jean-François DESCONCLOIS*, Jean-Louis POUSSET** et Alain RABARON**

* Laboratoire Roger BELLON - 90, rue M. Bourdarias- 94410 Alfortville - France.

** U.E.R. de Chimie Thérapeutique - rue J.B. Clément - 92290 Châtenay-Malabry - France.

A partir des feuilles de *Diospyros sapota* Roxb. (Ebénacées) récoltées à l'île de la Réunion en mai 1973, nous avons isolé un nouvel hétéroside coumarinique dont la structure fait l'objet de cette note.

Ce produit F = 249-250°, $[\alpha]_D^{20} = -100$ (c = 1, DMSO) est soluble dans la soude et donne un test au Cl_3Fe positif. Le spectre U.V. effectué dans l'éthanol-eau présente des maximums à λ (log ϵ) : 228 (4,44), 292 (4,09), 345 (4,21) déplacés en milieu alcalin 247 (4,49), 279 (4,08), 307 (4,11) et 395 (3,98).

Le spectre I.R. présente une bande à 1690 cm^{-1} et un massif à 3400 cm^{-1} caractéristique de groupements hydroxylés.

Par hydrolyse dans l'acide chlorhydrique N à reflux, cristallise par refroidissement une génine qui a été identifiée à l'esculetol.

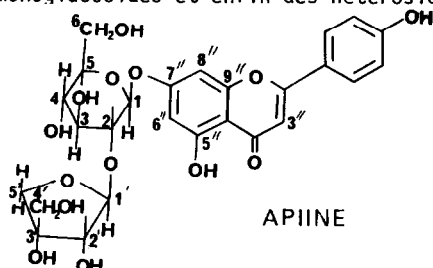
La partie soluble de l'hydrolysate neutralisée par une résine anionique IRA 68 est évaporée. La chromatographie en phase gazeuse des sucres triméthylsilylés sur une colonne OV 17,5 % sur Chromosorb W 100-120 mesh HP fournit quatre pics dont deux correspondent aux anomères du glucose et les deux autres à l'apiose (1).

Par hydrolyse partielle dans l'acide acétique à 10 % à reflux, on obtient un produit cristallisé F = 217°-219° identifié à la cichoriine ou glucose-7-esculetol, ce qui nous donne la succession suivante apiose-glucose-esculetol.

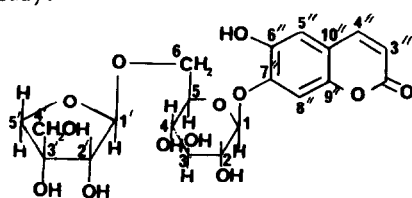
La liaison en 7 du glucose est confirmée par une méthylation du diospyroside par le sulfate de méthyle suivie d'une hydrolyse en milieu acide chlorhydrique N qui fournit le scopoletol ou méthyl-6-esculetol.

Les spectres de RMN du ^{13}C permettent par comparaison avec ceux de l'apiine (2) de déterminer la configuration absolue de la molécule.

Dans ce but nous avons systématiquement établi les spectres des génines puis des monoglucosides et enfin des hétérosides eux-mêmes (tableau).



4783



| | APIGENINE | APIGENINE- MONOGLUCOSIDE | APIINE | CICHOIRINE | DIOSPYROSIDE |
|------|-----------|-----------------------------|--------------|------------|--------------|
| 2" | 164,1 | 164,2 | 164,3 | 160,7 | 160,6 |
| 3" | 102,8 | 103,1 | 103,0 | 112,8 | 112,7 |
| 4" | 180,7 | 182,0 | 182,0 | 144,2 | 144,0 |
| 5" | 93,9 | 94,8 | 94,8 | 113,6 | 113,4 |
| 6" | 163,7 | 162,9 | 162,7 | 143,7 | 143,4 |
| 7" | 98,8 | 99,5 | 99,4 | 148,9 | 148,6 |
| 8" | 161,4 | 161,3 | 161,5 | 103,5 | 103,2 |
| 9" | 103,7 | 105,3 | 105,4 | 147,9 | 147,7 |
| 10" | 157,3 | 156,9 | 156,9 | 113,1 | 113,0 |
| (1 | : | 99,9 | 98,2 (-1,7) | 101,2 | 100,8 |
| (2 | : | 73,1 | 75,8* (+2,7) | 73,3 | 73,4 |
| (3 | : | 77,2 | 77,0** | 76,0 | 75,4* |
| (4 | : | 69,6 | 69,8 | 69,9 | 69,9 |
| (5 | : | 76,4 | 76,1* | 77,4 | 76,1* (-1,3) |
| (6 | : | 60,7 | 60,6 | 60,9 | 63,5 (+2,6) |
| (1' | : | : | 108,7 | : | 109,3 |
| (2' | : | : | 76,8** | : | 75,7* |
| (3' | : | : | 79,3 | : | 78,7 |
| (4' | : | : | 64,2 | : | 67,5 |
| (5' | : | : | 74,0 | : | 73,0 |

* ou ** Attributions pouvant être permutées - Solvant DMSO réf. TMS.

Les attributions des C ont été réalisées à partir des spectres en découplage par bruit et en "off resonance" compte tenu des travaux récents en RMN du ^{13}C des flavonoïdes (3) et des sucres (4).

L'examen des déplacements chimiques des carbones du glucose, de l'apigénine monoglucoside et de l'apiine démontre :

a) La stéréochimie β de la liaison avec la génine ($\delta_{\text{C}-1} = 99,9$ ppm)

b) La substitution en 2 du reste apiose ($\Delta\delta_{\text{C}-2} = + 2,7$ ppm ; $\Delta\delta_{\text{C}-1} = - 1,7$ ppm)

ce qui confirme la structure publiée (2).

La comparaison des déplacements chimiques des carbones du glucose de la cichoriine et du diospyroside montre d'une part la stéréochimie β de la liaison avec la génine $\delta_{\text{C}-1} = 100,8$ ppm, d'autre part la substitution en 6 du reste apiose ($\Delta\delta_{\text{C}-6} = + 2,6$ ppm ; $\Delta\delta_{\text{C}-5} = - 1,3$ ppm). Il restait à déterminer la stéréochimie du carbone anomérique de l'apiose : sa détermination sans ambiguïté ne pouvant être réalisée sans la comparaison des $\delta_{\text{C}-1}$ de l' α -apiose, on peut toutefois compte-tenu de la position à champ très faible du C-1 proposer la stéréochimie β .

Nous proposons donc pour le diospyroside la structure nouvelle de 7-[(6-O β -D apiofuranosyl β -D glucopyranosyl)oxy] 6 hydroxy 2H-1 benzopyrane 2-one. Un seul hétéroside phénolique présentant ce type de substitution : la furcatine (5) a été rencontrée dans les feuilles du *Viburnum furcatum*.

BIBLIOGRAPHIE

1. R.R. WATSON et N.S. ORENSTEIN : Adv. Carbohydr. Chem. Biochem. 1975, 31, 135.
2. R. HEMMING et W.D. OLLIS : Chem. and Ind. 1953, 85.
3. K.R. MARKHAM et B. TERNAI ; Tetrahedron 1976, 32, 565 ; ibid. 1976, 32, 2607.
4. E. BREITAMAIER et W. VOELTER : In : ^{13}C NMR Spectroscopy, Verlag Chemie, 1974, 223-242.
5. S. HATTORI et H. IMASEKI : J. Amer. Chem. Soc., 1959, 81, 4424.

(Received in France 23 June 1978)