

STRUCTURE D'UN NOUVEL HÉTÉROSIDE D'ISOFLAVONE : LE SAROTHAMNOSIDE

M. Brum-Bousquet^{*a}, Y. Lallemand^b, F. Tillequin^a et P. Delaveau^a

^a: Laboratoire de Pharmacognosie, Faculté de Pharmacie de l'Université René-Descartes, 4, avenue de l'Observatoire, 75270 Paris Cédex 06, France.

^b: Laboratoire de Chimie de l'E.N.S., associé au C.N.R.S. n° 32, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cédex 05, France.

Summary : The structure of sarothamnoside (genistein 7,4'-di-O-[4-O- β -D-glucopyranosyl- β -D-apiofuranoside]), a new isoflavone glycoside from Sarothamnus scoparius and S. patens, has been established by spectral analysis, mainly ¹³C NMR.

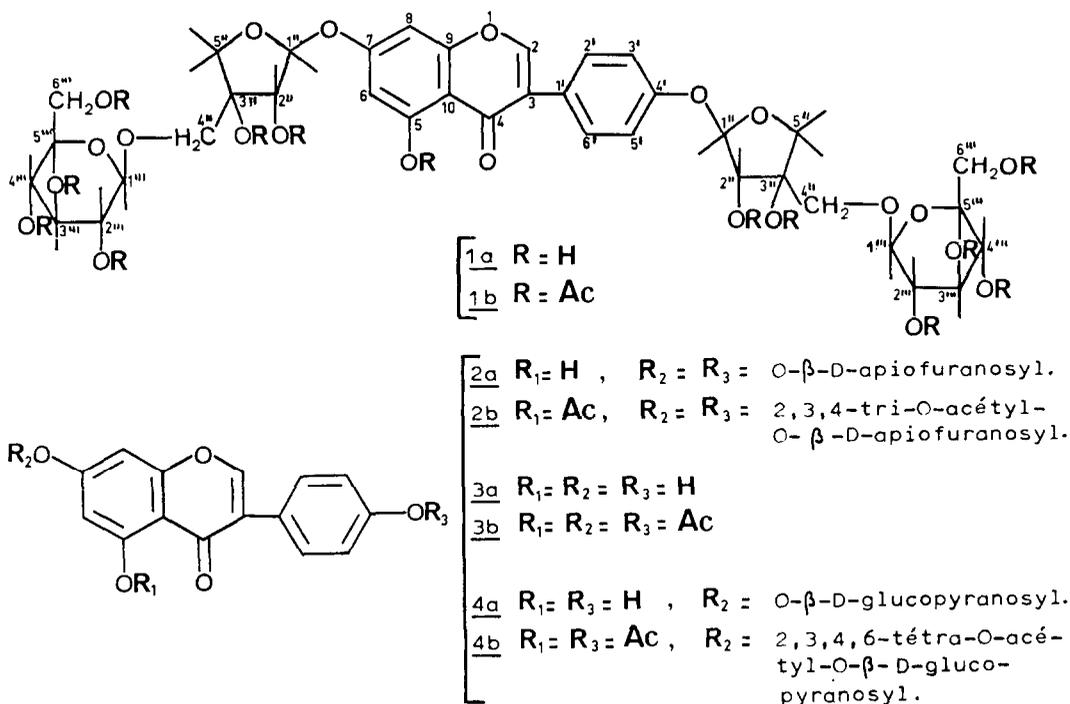
A partir des graines de Sarothamnus scoparius Koch et de Sarothamnus patens (L.) Webb (Légumineuses) (1), nous avons isolé un nouvel hétéroside d'isoflavone, pour lequel nous proposons le nom de sarothamnoside 1a. La détermination de sa structure fait l'objet de la présente note.

Ce produit F = 136-138°, $[\alpha]_D^{20} = -128^\circ$ (c = 0,1 ; H₂O) présente les spectres U.V. caractéristiques d'une hydroxy-5 isoflavone (2) : $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm : 262, 330 épaul. ; $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH} + \text{AlCl}_3}$ nm : 273, 310 épaul., 378 ; $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH} + \text{MeONa}}$ nm : 263, 350. Le spectre I.R. (KBr) présente des bandes à $\nu \text{ cm}^{-1}$: 3400 (O-H) et 1665 (C=O). Par hydrolyse dans H₂SO₄ N à reflux pendant 2 h, il fournit une génine identifiée au génistéol 3a (U.V., I.R., S.M., F.mélange), du glucose et de l'apiose (CCM).

Le spectre de masse en désorption de champ avec effet de sel permet de déterminer sa masse moléculaire : 858, suggérant une structure de tétrósíde. Celle-ci est confirmée par l'étude du spectre de RMN du ¹H de son dérivé acétylé (Ac₂O/Py.) 1b, qui présente les signaux correspondant à 12 OAc aliphatiques.

L'hydrolyse enzymatique par la β -glucosidase permet l'obtention d'un second hétéroside 2a, F = 150°, $[\alpha]_D^{20} = -187^\circ$ (c = 0,1 ; MeOH) dont les spectres U.V. présentent les mêmes maxima que ceux du sarothamnoside. Par hydrolyse dans H₂SO₄ N à reflux, il libère du génistéol et de l'apiose. Par acétylation (Ac₂O/Py.), il fournit un dérivé acétylé 2b dont le spectre de masse en ionisation chimique présente un ion moléculaire à (M+H)⁺ = 829 et un pic

important à $m/z = 259$, correspondant à l'ion oxonium de l'apiose acétylé. Le spectre de RMN du ^1H de 2b (C_6D_6 , TMS) présente les signaux de 6 OAc aliphatiques, le singulet caractéristique du OAc en 5 de la génine à 2,32 ppm et 4 singulets de un proton chacun à 5,55, 5,75, 5,96 et 6,03 ppm, attribuables aux quatre protons en positions 1 et 2 de chacun des deux apioses. Les constantes de couplage $J_{\text{H}1-\text{H}2'}$, pratiquement nulles, indiquent une configuration β des deux substituants apiosyl en 7 et 4'. L'ensemble de ces données conduit à attribuer à ce second hétéroside 2a une structure de 7,4'-di-O- β -D-apiofuranoside génistéol.



La comparaison entre les spectres de RMN du ^{13}C des dérivés acétylés du génistéol 3b, du génistoside 4b, du 7,4'-di-O- β -D-apiofuranoside génistéol 2b et du sarothamnoside 1b a permis de déterminer la structure du sarothamnoside 1a (Tableau I).

Etant donné la faible quantité de produit disponible et la complexité des spectres de RMN du ^{13}C , en particulier dans la région 60-100 ppm, une nouvelle méthode a été utilisée pour déterminer la nature CH, CH_2 ou carbone quaternaire de chaque résonance (3). Il a été en particulier possible d'identifier sans ambiguïté les carbones C-4" (CH_2) des deux apioses. L'ensemble des signaux observés a pu être attribué ensuite, compte tenu des travaux récents en RMN du ^{13}C des flavonoïdes (4) et des sucres peracétylés (5). On remarque

que les pics, attribuables aux carbones 4" des apioses qui apparaissent à 62,6 et 62,9 ppm sur le spectre de 2b, subissent un déplacement vers les champs faibles sur le spectre de 1b, où ils sont à 67,4 et 68,0 ppm. Ceci permet de conclure à une liaison 4" - 1" entre les deux β -apioses et les deux glucoses terminaux. La stéréochimie 1- β des deux glucoses est confirmée par les déplacements chimiques des deux C_{1''}, dont les signaux apparaissent à 100,7 et 100,8 ppm (5).

Tableau I : Spectre de RMN du ¹³C. Déplacements chimiques^{a)} des dérivés acétylés 1b, 2b, 3b et 4b.

	C	<u>3b</u>	<u>2b</u>	<u>1b</u>	C	<u>4b</u>
génine	2	152,5	151,3	151,3	2	151,7
	3	126,1 ^{b)}	125,7	125,9	3	125,6 ^{b)}
	4	175,4	174,4	174,6	4	177,3
	5	151,5	151,2 ^{d)}	151,2 ^{d)}	5	150,8 ^{d)}
	6	114,4	109,7	109,7	6	109,7
	7	158,3	159,5 ^{d)}	159,9 ^{d)}	7	160,0 ^{d)}
	8	109,2	102,1	102,1	8	102,5
	9	151,5	158,5 ^{d)}	158,7 ^{d)}	9	158,6 ^{d)}
	10	115,9	d)	d)	10	d)
	1'	129,3 ^{b)}	125,7	125,9	1'	128,8 ^{b)}
	2'	130,7	130,4	130,4	2'	130,1
	3'	122,1	116,6	116,6	3'	121,6
	4'	154,5	156,1 ^{d)}	156,4 ^{d)}	4'	154,7 ^{d)}
5'	122,1	116,6	116,6	5'	121,6	
6'	130,7	130,4	130,4	6'	130,4	
Deux apioses	1" - 1"		103,9-103,9	104,5-104,5		
	2" - 2"		76,5- 76,7	76,5- 76,7		
	3" - 3"		83,4- 83,7	84,3- 84,3		
	4" - 4"		62,6- 62,9	67,4- 68,0		
	5" - 5"		73,0- 73,5	72,7- 73,3		
Deux glucoses	1" - 1"			100,7-100,8	1"	98
	2" - 2"			71,1- 71,1	2"	70,8
	3" - 3"			72,7- 72,7 ^{b)}	3"	72,2 ^{c)}
	4" - 4"			68,3- 68,3	4"	68,1
	5" - 5"			71,9- 71,9 ^{b)}	5"	72,4 ^{c)}
	6" - 6"			61,8- 61,8	6"	61,8

a) Solvant CDCl₃ ; δ ppm réf. : TMS.

b) c) Attributions pouvant être permutées.

d) Les signaux du C₁₀ n'ont pu être repérés, et ceux des carbones quaternaires 5, 7, 9 et 4'¹⁰ attribués sans ambiguïté sur les spectres de 1b, 2b et 4b, compte tenu de la faible quantité de produit disponible.

En conclusion, nous proposons pour le sarothamnoside la structure nouvelle de 7,4'-di-O-[4-O- β -D-glucopyranosyl- β -D-apiofuranoside] génistéol : 1a. Cette molécule constitue le premier exemple d'une génine polyphénolique combinée à une chaîne 4-O- β -D-glucopyranosyl- β -D-apiofuranosyl, décrite à l'état naturel. Jusqu'ici, seuls deux hétérosides du β -D-apiofuranose ont été signalés dans la littérature (6-7).

Remerciements : Nous remercions Mr B. Das du Laboratoire de substances naturelles (C.N.R.S.) à Gif-sur-Yvette pour de fructueuses discussions et la réalisation des spectres de masse par I.C., Mr J.C. Promé du Centre de Recherche de Biochimie et Génétique cellulaire (C.N.R.S.) à Toulouse pour l'exécution des spectres de masse par F.D., Mr le Professeur G. Faugeras pour les échantillons de génistéol et de génistéoside et l'intérêt qu'il a porté à ce travail et Melle le Professeur J. Vaquette pour le témoin d'apiosé.

Références et Notes

- 1 - M. Brum-Bousquet et al., résultats non publiés.
- 2 - T.J. Mabry, K.R. Markham and M.B. Thomas, "The Systematic Identification of Flavonoids", Springer-Verlag, New York (1970).
- 3 - Cette méthode utilise le système d'excitation suivant : impulsion ^{13}C 90° , un temps d'attente de 8 ms pendant lequel le découpleur est arrêté, une impulsion ^{13}C 180° avec remise en route du découpleur. L'acquisition est ensuite déclenchée après un délai de 8 ms et avec découplage par bruit des protons. On peut montrer facilement que les carbones quaternaires et CH_2 donnent des pics positifs, et les CH et CH_3 des pics négatifs. La résolution et la sensibilité obtenues sont très supérieures à celles données par la technique d'off-resonance.
C. Le Coq, M.A. Delsol et J.Y. Lallemand, J. Chem. Soc. Chem. Comm., sous presse (1981).
- 4 - H. Wagner, V.M. Chari und J. Sonnenbichler, Tetrahedron Letters, 21, 1799 (1976).
- 5 - D.Y. Gagnaire, F.R. Taravel et M.R. Vignon, Carbohydr. Res., 51, 157 (1976).
- 6 - H. Wagner und G. Demuth, Tetrahedron Letters, 49, 5013 (1972).
- 7 - R.M. Ranganathan, S. Nagarajan, T. Mabry, Liu Yong-Long and P. Neuman, Phytochemistry, 19, 2505 (1980).

(Received in France 22 December 1980)