

STRUCTURE DU VENUSOL, NOUVELLE SUBSTANCE, ISOLEE DE *UMBILICUS PENDULINUS* D.C.

Arlette PROLIAC^{**}, Michel DESAGE^{***} et Jean FAVRE-BONVIN^{***}

Université Claude Bernard LYON 1 ^{**}Laboratoire de Botanique et de Biologie cellulaire

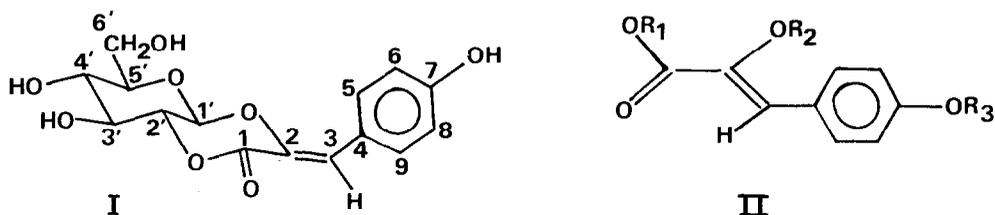
^{***}Département de Chimie analytique, Faculté de Pharmacie, 8 Avenue Rockefeller 69008 LYON

^{***}Département de Biologie végétale, Service de Mycochimie, 43 Bd du 11 nov. 1918,
69622 VILLEURBANNE FRANCE.

Abstract : Venusol, a new compound isolated from *Umbilicus pendulinus* D.C., has structure I.

L'analyse d'*Umbilicus pendulinus* D.C. (Nom vernaculaire : "nombril de Vénus", Crassulacées, Cotylédonoïdées) nous a conduits à l'isolement, par chromatographie sur colonne de cellulose d'un extrait alcoolique, à côté de flavonoïdes connus (1), d'un composé nouveau que nous proposons d'appeler Vénusol et auquel nous avons pu attribuer la structure I.

Ce composé cristallisé blanc (F: 259-260°C) (UV : λ max : 324nm; ϵ 24000) donne par SM un ion de plus haute masse à m/z : 324 (C₁₅H₁₆O₈). Par RMN ¹H (DMSO-D₆), on note la présence dans la molécule d'un noyau aromatique p. disubstitué (2H; 7,6 ppm; d; J=8Hz - 2H; 6,75 ppm; d; J=8Hz), d'un H vinylique (singulet) à 6,7 ppm ainsi que des H d'un sucre identifié par CPG (TMS), au glucose après hydrolyse acide (HCl 2N, 30 mn, ébull.). Cette réaction donne comme principal produit soluble dans l'éther de l'acide p. OH phényl pyruvique (CPG, SM). Les spectres de RMN ¹³C et d'IR sont en accord avec la présence d'un ester (ν_{CO} : 1705 cm⁻¹, δ : 159,9 ppm) de cet acide sous forme énolique II (C₆H₅ - $\underline{CH} =$, δ : 117,8 ppm; C =, δ : 135,3 ppm; $\nu_{C=C}$: 1630 cm⁻¹).



Avec un ion de plus haute masse à m/z 612 (324 + 4 TMS), le dérivé TMS ne possède que 4 OH libres; le COOH estérifie donc un OH du glucose déjà lié par ailleurs à l'OH énolique. L'absence totale de pouvoir réducteur du produit de saponification alcaline du vénusol nous a conforté dans l'hypothèse d'une liaison osidique avec l'OH énolique de l'acide p. OH phényl pyruvique.

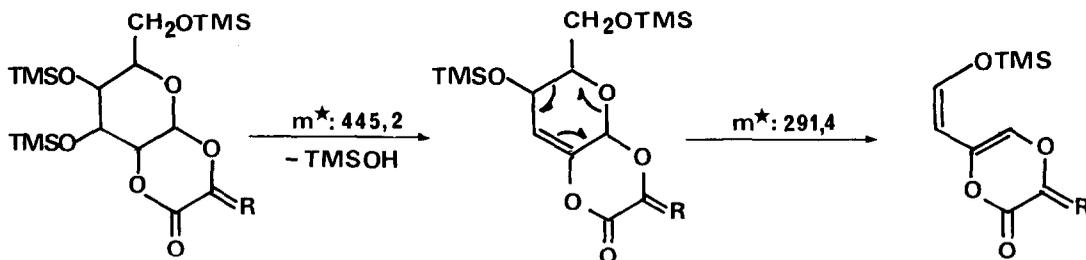
Le calcul théorique (2) nous permet de penser que la configuration Z peut être attribuée au groupement vinylique (δ calculé pour H_Z : 6,60; pour H_E : 6,11; δ trouvé : 6,7 ppm). Ceci est confirmé par les valeurs des déplacements chimiques :

a) des H aromatiques, identiques à celles trouvées par CASSIDEI et coll. (3) pour la forme Z de l'acide p. OH phénylpyruvique.

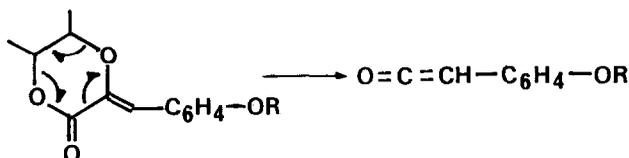
b) de l'H vinylique, très peu différente (6,9 ppm) de celle obtenue par GRAMLICH et PLIENINGER (4) pour l'éthyl-2 phénylpyruvate d'éthyle sous cette même forme Z.

La configuration β du glucose a pu être déduite des données de RMN (H-1; δ 5,15 ppm ; J = 8 Hz).

Les fragments importants observés à m/z 522 et 390 dans le SM du vénusol TMS confirment l'hypothèse d'une estérification interne de l'OH en 2 du glucose :



Un transfert circulaire concerté permet d'expliquer les pics de base dans les SM du produit naturel (m/z 134) et de son dérivé TMS (m/z 206) :



Si l'acide *p*. OH phényl pyruvique a été fréquemment cité comme intermédiaire dans de nombreuses réactions enzymatiques et comme produit du métabolisme de la tyrosine dans la tyrosinémie (5) c'est, à notre connaissance, la première fois qu'on le trouve sous forme liée.

Spectre de RMN-¹³C du Vénusol (DMSO, Varian XL 100), ppm/TMS

60,1 (t; C-6'); 69,2 (d; C-4'); 72,4 (d; C-2'); 78,3 (d; C-3' ou 5'); 78,4 (d; C-3' ou 5'); 94,1 (d; C-1'); 115,2 (2C; d; C-6,8); 117,8 (d; C-3); 123,7 (s; C-4); 131,8 (2C; d; C-5,9); 135,3 (s; C-2); 158 (s; C-7); 159,9 (s; C-1).

Spectre IR (KBr) 3400, 2900, 1705, 1630, 1600, 1510, 1450, 1355, 1330, 1250, 1190, 1160, 1135, 1085, 1050, 1010 cm^{-1} .

Spectre de Masse (70 eV) 324 (M^+ ; 6 %; $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_8$), 306 (2 %), 288 (15 %), 204 (10 %), 163 (70 %; $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3$), 134 (100 %; $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2$), 124 (50 %).

Remerciements : Nous remercions MM. ARPIN et ANKER pour leur lecture critique du manuscrit.

Bibliographie :

- 1) H. COMBIER, Thèse de Docteur-Ingénieur, Lyon, 1968.
- 2) U.E. MATTER, C. PASCUAL, E. PRETSCH, A. PROSS, W. SIMON and S. STERNHELL, *Tetrahedron*, 25, 691-7 (1969).
- 3) L. CASSIDEI, A. DELL'ATTI and O. SCIACOVELLI, *Z. Naturforsch.* 35c, 1-5 (1980).
- 4) W. GRAMLICH et H. PLIENINGER, *Chem. Ber.*, 112, 1571-84 (1979).
- 5) H. BICKEL, F.P. HUDSON and L.J. WOOLF, *Phenylketonuria*, G.Thieme Verlag, Stuttgart 1971; J.B. STANBURG, J.B. WYNGAARDEN and D.S. FREDRICKSON, *The Metabolic Basis of Inherited Disease*. McGraw-Hill Book Company, 1972.

(Received in France 7 November 1980)