

Phytochemistry, 1973, Vol. 12, pp. 953 to 954. Pergamon Press. Printed in England.

ISOSCUTELLARÉINE ISOLÉE DE *PINGUICULA VULGARIS*

M. JAY et J.-F. GONNET

Service de Phytochimie, Département de Biologie Végétale, Université Cl. Bernard Lyon I,
43 Bd du 11 novembre 1918, 69621 Villeurbanne, France

(Reçu le 18 novembre 1972. Accepté le 1 décembre 1972)

Key Word Index—*Pinguicula vulgaris*; Lentibulariaceae; 5,7,8,4'-tetrahydroxyflavone; isoscutellarein.

A partir d'un extrait hydro-alcoolique de feuilles de *Pinguicula vulgaris*, nous avons isolé et identifié la tétrahydroxy-5,7,8,4'-flavone (hydroxy-8 apigénine); il s'agit à notre connaissance de la première mention de ce composé à l'état naturel. Son dérivé tétraméthylé (tétraméthoxy-5,7,8,4'-flavone) identifié chez *Citrus aurantium* par Schneider *et al.* ayant été appelé 'isoscutellarein tetramethylether',¹ le nouveau composé est désigné ici comme isoscutellaréine.

Bien qu'appartenant à la classe des flavones, l'isoscutellaréine montre des propriétés spectrales UV tout à fait atypiques; de plus, vu l'instabilité de la molécule, l'emploi des réactifs classiques^{2,3} n'apporte aucune information précise ni sur la nature, ni sur la position des substituants. La structure a été assurée grâce aux techniques de spectrométrie de RMN et de SM. Le SM révèle un pic moléculaire 286 caractéristique d'une tétrahydroxyflavone; les ions résultant de la transposition rétro-Diels-Alder sont typiques d'une flavone à noyau-A trihydroxylé ($m/e = 168$), et à noyau-B monohydroxylé ($m/e = 118-119$).⁴

La position en 4' du groupement hydroxyle sur le noyau-B est précisée en spectrométrie de RMN par la mise en évidence d'un double système AB. Un singulet à 6,43 ppm témoigne de la présence d'un proton en 3 (structure flavone); il ne reste qu'un seul signal, singulet à 6,19 ppm, caractéristique d'un proton en 6.³ Il s'agit donc bien de la tétrahydroxy-5,7,8,4'-flavone, la position de l'hydroxyle en 5 étant en outre confirmée par la fréquence carbonyle caractéristique en spectrophotométrie IR ($\nu_{CO} = 1650 \text{ cm}^{-1}$).

Une ultime confirmation de la structure est apportée grâce à la réaction de transposition dite de Wessely-Moser,⁵ que montrent classiquement les hydroxy-8 flavones:⁶ en milieu acide à chaud, de tels composés se transposent en leur homologue 6-hydroxylé. Dans le cas précis, le traitement chlorhydrique permet effectivement la transposition quantitative de notre composé en une flavone identique à un échantillon témoin d'hydroxy-6 apigénine, ou scutellaréine.

EXPERIMENTALE

2 kg de feuilles fraîches de *Pinguicula vulgaris* L. (récoltées au col de Granon, Briançon, Hautes-Alpes, France) sont extraits par EtOH-H₂O (7:3) pendant 48 hr à froid. Repris par H₂O, cet extrait est épuisé par Et₂O; les phases Et₂O sont évaporées et le résidu dissout dans MeOH. L'extrait méthanolique est partagé en

¹ SCHNEIDER, G., UNKRICH, G. et PFAENDER, P. (1968) *Arch. Pharm.* **10**, 785.

² JURD, L. (1962) dans *The Chemistry of Flavonoid Compounds* (GEISSMAN T. A., ed.), p. 107, Pergamon Press, Oxford.

³ MABRY, T. J., MARKHAM, K. R. et THOMAS, M. B. (1970) *The Systematic Identification of Flavonoids*, Springer, New York.

⁴ AUDIER, H. (1966) *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2892.

⁵ WESSELY, F. et MOSER, G. H. (1938) *Monatsch. Chem.* **56**, 97.

⁶ HARBORNE, J. B. et CLIFFORD, H. T. (1969) *Phytochemistry* **8**, 2071.

10 fractions par chromatographie sur colonne de polyamide (Macherey Nagel, SC6), avec élution par du C_6H_6 progressivement enrichi en MeCOEt puis en MeOH.⁷ L'examen des diverses fractions par chromatographie monodimensionnelle sur CM de polyamide (Macherey Nagel, DC 11) (solvant C_6H_6 , MeCOEt, MeOH en diverses proportions) et par spectrophotométrie UV permet de retenir la fraction 5 qui après une ultime purification (colonne de polyamide éluee par $CHCl_3$ -MeOH-MeCOEt- Ac_2CH_2 , 95:3:1,5:0,5) livre 50 mg de poudre cristalline jaune citron. Fluorescence: Brune: m.p. 300–301°; R_f sur Whatman No. 1. TBA 0,75 (lutéoline 0,77); BAW 0,77 (0,79); Forestal 0,69 (0,67); AcOH 60% 0,55 (0,52). UV. λ_{max} (EtOH): 282, 308, (328), (366) nm; composé instable dans les réactifs classiques. MS. Principaux pics situés en valeur *m/e* à: 286 (100%), 258, 257, 168 (100%), 140 (25%), 129 (12%), 121 (8%), 119 (12%), 118 (8%), 112 (17%), 84 (8%), 69 (11%). Métastables à: 233 (286 $\rightarrow$ 268), 116,6 (168 $\rightarrow$ 140), 98,6 (286 $\rightarrow$ 168), 89,6 (140 $\rightarrow$ 112), 63 (112 $\rightarrow$ 84). NMR. (CD_3OD , 60 MC); 2H, *d*, δ 7,80 $\times 10^{-6}$ (*J* 8,5 et 2,5 Hz); 2H, *d*, δ 6,80 $\times 10^{-6}$ (*J* 8,5 et 2,5 Hz); 1H, *s*, δ 6,43 $\times 10^{-6}$; 1H, *s*, δ 6,19 $\times 10^{-6}$. IR. 1650, 1615, 1590, 1565, 1510, 1440, 1415, 1340, 1325, 1300, 1275, 1240, 1200, 1185, 1160, 1090, 1005, 960, 830 cm^{-1} .

Réaction de transposition de Wessely-Moser. 20 mg d'isoscutellaréine traités par HCl 4 N au BM bouillant pendant 45 min donnent, après refroidissement et purification sur colonne de polyamide, 15 mg de poudre cristalline identifiée comme scutellaréine par comparaison spectrale et chromatographique avec un échantillon de référence fourni par le Dr. Harborne.

⁷ WOLLENWEBER, E. (1970) Thèse Université, Heidelberg.

Phytochemistry, 1973, Vol. 12, pp. 954 to 955. Pergamon Press. Printed in England.

ALKALOIDS, TRITERPENES AND OTHER CONSTITUENTS OF *DISCARIA CRENATA*

P. PACHECO, S. M. ALBONICO* and M. SILVA

Laboratorio de Química de Productos Naturales, Universidad de Concepcion, Chile

(Received 31 October 1972. Accepted 28 November 1972)

Key Word Index—*Discaria crenata*; Rhamnaceae; triterpenes; benzyloquinoline alkaloids; peptide alkaloid.

Plant. *Discaria crenata* (Clos.) Regal. *Source.* Concepcion. Material collected in September (winter).

Present work. The dried, powdered plant material (3.3 kg) was extracted with C_6H_6 and then with alcohol. The C_6H_6 extract (81 g) was treated with 1 N HCl (100 $\times$ 15 ml) until all the alkaloids were removed (negative Mayer test). The acid fraction was basified and extracted with $CHCl_3$ to afford an alkaloid fraction (M) (1.9 g). Evaporation of the remaining benzene extract gave a neutral fraction (N). The EtOH extract was similarly

* Present address: Chemistry Department, University of Buenos Aires, Argentina.