

14 OCT 1988

Reprinted from JOURNAL OF NATURAL PRODUCTS, Vol. 45, No. 6, Nov-Dec, 1982

O. R. S. T. O. M. Fonds Documentaire

N° 3344 ext

Cote : B



10-CAFEYL DESACETYLDAPHYLLOSIDE  
NOUVEL IRIDOÏDE DE *RANDIA FORMOSA*

D. SAINTY, P. DELAVEAU

Laboratoire de Pharmacognosie, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques,  
4 avenue de l'Observatoire, F-75270 PARIS Cédex 06

F. BAILLEUL

Laboratoire de Pharmacognosie, Faculté de Pharmacie  
Rue du Professeur Laguesse, F-59045 LILLE Cédex

et C. MORETTI

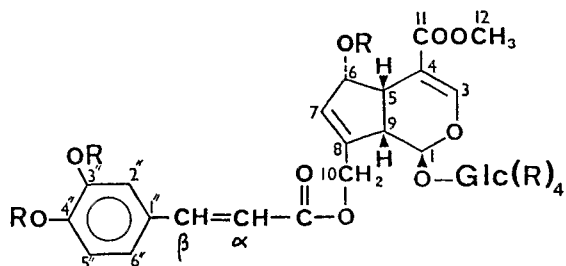
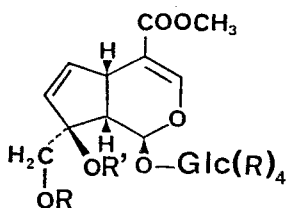
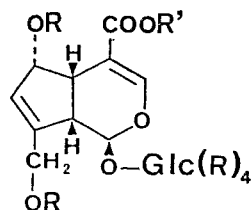
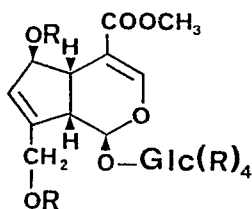
Office de la Recherche Scientifique et Technique d'Outre-Mer,  
Centre de Cayenne, Guyane

ABSTRACT.—From stem bark of *Randia formosa* (Rubiaceae) four iridoids are isolated: 10-caffeoyl-deacetyldaphylloside (1), which is a new compound, and feretoside (2), gardenoside (3) and deacetylasperulosidic acid (4), which are already known.

Une recherche systématique sur les plantes à iridoïdes de la flore guyanaise a été entreprise dans le cadre d'une collaboration entre le centre ORSTOM de Cayenne et ce Laboratoire (1). L'étude des écorces de tiges de *Randia formosa* Schum. (Rubiaceae) fait l'objet de la présente publication.

Le *R. formosa* est un arbrisseau inerme à rameaux rigides. Les feuilles, lancéolées, de 2 à 7 cm de long, sont pubescentes à la face inférieure. Les fleurs blanches, terminales, donnent naissance à une baie ovoïde (2). Le lot d'écorces de tiges étudié a été récolté à Montjoly (Guyane). Un échantillon d'herbier (CM 1170) est déposé au centre ORSTOM (Cayenne).

REÇUEIL DES ET DISCUSSION

1 R = H5 R = COCH<sub>3</sub>3 R = R' = H7 R = COCH<sub>3</sub> R' = H8 R = R' = COCH<sub>3</sub>4 R = R' = H9 R = H R' = CH<sub>3</sub>10 R = COCH<sub>3</sub> R' = CH<sub>3</sub>2 R = H6 R = COCH<sub>3</sub>

cependant signaler que l'isolement d'iridoïdes estérifiés par des acides-phénols est un fait récent dans la famille des Rubiacées (8) (9).

#### PARTIE EXPERIMENTALE<sup>1</sup>

EXTRACTION ET PURIFICATION DES IRIDOÏDES.—Les écorces de tiges pulvérisées (980 g) sont dégraissées par CHCl<sub>3</sub> puis lixiviées par MeOH à froid. L'extrait méthanolique distillé sous pression réduite laisse un résidu sec de 160 g.

<sup>1</sup>Points de fusion (non corrigés) déterminés sur microscope Reichert; pouvoirs rotatoires sur Perkin-Elmer 241; spectres uv enregistrés sur spectromètre Unicam SP 800; spectres ir sur Beckman IR 4250; spectres de rnm du <sup>1</sup>H sur Cameca 250 (250 MHz, TMS); spectre de rnm du <sup>13</sup>C sur Varian CFT 20 (20 MHz, TMS).

Des chromatographies successives sur colonnes de silice effectuées avec 40 g de cet extrait permettent d'obtenir: 1 (320 mg, rdt 0,13%), 2 (110 mg, rdt 0,04%), 3 (2,5 g, rdt 1,02%), et 4 (290 mg, rdt 0,12%).

10 *Caféyl-desacétyldaphylloside* (1).—Non obtenu à l'état cristallisé  $[\alpha]^{20D} = -3,6^\circ$  (MeOH); uv:  $\lambda$  MeOH max nm (log  $\epsilon$ ): 223 (4,1), 235 (4,1), 303 (3,8), 330 (3,9); ir:  $\nu$  max  $\text{cm}^{-1}$ : 3400, 1700, 1635, 1610, 1520, 1445; rmn  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$ : 42,3 (C-5), 46,3 (C-9), 51,9 (C-12), 62,9 (C-6'), 63,3 (C-10), 71,5 (C-4'), 74,8 (C-2'), 75,3 (C-6), 77,8 (C-3'), 78,3 (C-5'), 100,7 (C-1), 101,4 (C-1'), 108,0 (C-4), 114,8 (CH- $\beta$ )\*, 115,3 (C-5''), 116,5 (C-2''), 123,1 (C-6''), 127,6 (C-1''), 131,7 (C-7), 146,1 (C-8), 146,7 (C-3''), 147,4 (CH- $\alpha$ ), 149,6 (C-4''), 155,4 (C-3), 168,8 (C=O), 169,3 (C-11).

(\*Ces attributions peuvent être interverties).

L'acétylation de 1 ( $\text{AC}_2\text{O/Py}$ ) fournit l'heptaacétyl caféyl-10 desacétyldaphylloside (5).

5.—Non obtenu à l'état cristallisé.  $[\alpha]^{20D} = +11^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ); uv:  $\lambda$  MeOH max nm (log  $\epsilon$ ): 225 (4,2), 278 (4,3); ir:  $\nu$  max  $\text{cm}^{-1}$ : 1755, 1640, 1510, 1440, 1375; rmn  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ : 1,93 à 2,30 (21H, 7s, 7 x  $\text{OCOCH}_3$ ), 2,65 (1H, t,  $J_{9-5} = J_{9-1} = 8\text{Hz}$ , H-9), 3,25 (1H, td,  $J_{5-9} = J_{5-6} = 8\text{Hz}$ ,  $J_{5-3} = 1,5\text{Hz}$ , H-5), 3,71 (3H, s,  $\text{COOCH}_3$ ), 3,73 (1H, m, H-5'), 4,17 (2H, système AB dédoublé, H-6'), 4,80 (1H, d,  $J_{1-9} = 8\text{Hz}$ , H-1), 4,92 (2H, système AB dédoublé, H-10), 4,94 (1H, d, H-1'), 5,05 à 5,23 (3H, 3t, H-2', 3', 4'), 5,74 (1H, dd,  $J_{6-5} = 8\text{Hz}$ ,  $J_{6-7} = 2\text{Hz}$ , H-6), 6,07 (1H, d,  $J_{7-6} = 2\text{Hz}$ , H-7) 6,40 (1H, d,  $J_{\beta-\alpha} = 16\text{Hz}$ , H- $\beta$ ), 7,20 (1H, d,  $J_{5''-6''} = 8,5\text{Hz}$ , H-5''), 7,36 (1H, d,  $J_{2''-6''} = 2\text{Hz}$ , H-2''), 7,41 (1H, dd,  $J_{6''-5''} = 8,5\text{Hz}$ ,  $J_{6''-2''} = 2\text{Hz}$ , H-6''), 7,54 (1H, d,  $J_{3-5} = 1,5\text{Hz}$ , H-3), 7,63 (1H, d,  $J_{\alpha-\beta} = 16\text{Hz}$ , H- $\alpha$ ).

L'hydrolyse de 1 ( $\text{NaOH}$  0,1 N/MeOH-20 heures à froid- neutralisation par résine Amberlite IR 120) fournit l'acide caféique et l'acide desacétylaspérulosidique (4) (obtenus par ccm préparative) identifiés par comparaison à des témoins (ccm, uv, ir).

*Férétoside* (2).—Non obtenu à l'état cristallisé. Constante physique ( $[\alpha]$ ) et caractéristiques spectrales (uv, ir, rmn  $^1\text{H}$ ), identiques à celles précédemment décrites (4).

L'acétylation de 2 donne l'hexaacétylférétoside (6) identifié par comparaison à un échantillon authentique (f, ccm, ir, rmn  $^1\text{H}$ ).

*Gardénoside* (3).—Non obtenu à l'état cristallisé. Constante physique ( $[\alpha]$ ) et caractéristiques spectrales (uv, ir, rmn  $^{13}\text{C}$ ) identiques à celles précédemment décrites (10,11). L'acétylation de 3 fournit le pentaacétylgardénoside (7) et l'hexaacétylgardénoside (8).

7.—Non obtenu à l'état cristallisé  $[\alpha]^{20D} = -100^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ); uv:  $\lambda$  MeOH max nm (log  $\epsilon$ ): 234 (3,9); ir:  $\nu$  max  $\text{cm}^{-1}$ : 1755, 1640, 1380, 1290, 1230; rmn  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ : 1,91 à 2,11 (15 H, 5s, 5 x  $\text{OCOCH}_3$ ), 2,76 (1H, dd,  $J_{9-5} = 8\text{Hz}$ ,  $J_{9-1} = 1\text{Hz}$ , H-9), 3,60 (1H, m, H-5), 3,71 (3H, s,  $\text{COOCH}_3$ ), 4,15 (2H, système AB dédoublé, H-10), 5,66 (1H, d,  $J_{1-9} = 1\text{Hz}$ , H-1), 5,67 (1H, dd,  $J_{7-6} = 5,5\text{Hz}$ ,  $J_{7-5} = 1,5\text{Hz}$ , H-7), 6,22 (1H, dd,  $J_{6-7} = 5,5\text{Hz}$ ,  $J_{6-5} = 3\text{Hz}$ , H-6), 7,28 (1H, d,  $J_{3-5} = 1\text{Hz}$ , H-3).

8.—Obtenu à l'état cristallisé.  $f = 147^\circ$ ;  $[\alpha]^{20D} = -85^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ); uv:  $\lambda$  MeOH max nm (log  $\epsilon$ ): 234 (3,9); caractéristiques spectrales (ir, rmn  $^1\text{H}$ ) identiques à celles précédemment décrites (11).

*Acide desacétylaspérulosidique* (4).—Non obtenu à l'état cristallisé. Constante physique ( $[\alpha]$ ) et caractéristiques spectrales (uv, ir, rmn,  $^1\text{H}$ ) identiques à celles précédemment décrites (3,4). Identification confirmée par comparaison à des échantillons authentiques, sous forme libre et après acétylation (f, ccm, ir).

#### REMERCIEMENTS

Les auteurs expriment leur gratitude au Service Central de rmn de l'Université Paris XI (Paris sud) (Pr. A. Rabaron) pour l'enregistrement des spectres de rmn  $^{13}\text{C}$ .

Received 11 August 1981

#### BIBLIOGRAPHIE

1. D. Sainty, F. Bailleul, P. Delaveau et H. Jacquemin, *J. Nat. Prod.*, **44**, 576 (1981).
2. A. Lemece, "Flore de Guyane Française", Lechevalier, Paris, **3**, 522 (1952).
3. F. Bailleul, A. Rabaron, M. Koch et P. Delaveau, *Planta Med.*, **37**, 316, (1979).
4. D. Sainty, F. Bailleul, P. Delaveau et H. Jacquemin, *Planta Med.*, **42**, 260, (1981).
5. R. Chaudhuri, F. Ü. Affi-Yazar, O. Sticher et T. Winkler, *Tetrahedron*, **36**, 2317, (1980).
6. H. Inouye, M. Okigawa et N. Shimokawa, *Chem. Pharm. Bull.*, **17**, 1949, (1969).
7. H. Inouye, S. Ueda, Y. Aoki et Y. Takeda, *Chem. Pharm. Bull.*, **20**, 1287, (1972).
8. K. Bőjthe-Horvath, A. Kocsis, M. Varga-Balazs, F. Hetenyi, P. Tetenyi et I. Mathe (Jr), *Planta Med.*, **39**, 267, (1980).
9. Y. Nishihama, K. Masuda, M. Yamaki, S. Takagi et K. Sakina, *Planta Med.*, **43**, 28, (1981).
10. H. Inouye, S. Saito, H. Tagushi et T. Endo, *Tetrahedron Letters*, 2347, (1969).
11. F. Bailleul, P. Delaveau, A. Rabaron, M. Plat et M. Koch, *Phytochemistry*, **16**, 723, (1977).