

BIOCHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur le bartérioside, nouvel hétéroside cyanogénétique des écorces de racine du Barteria fistulosa Mast.* Note (*) de MM. **Michel Paris, Armand Bouquet et René-Raymond Paris**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Des écorces de racine du *Barteria fistulosa*, Passifloracée du Congo, a été isolée une substance cristallisée lévogyre fournissant par hydrolyse acide ou fermentaire (émulsine) de l'acide cyanhydrique et du glucose. Cet hétéroside serait un β -D-glucoside d'un hydroxynitrile à noyau cyclopenténique.

Au cours d'une étude des plantes médicinales du Congo, récoltées par l'un de nous (A. B.) dans le cadre d'une mission de l'O. R. S. T. O. M., nous avons été amenés à examiner des écorces du *Barteria fistulosa* Mast., arbre à rameaux retombants, à grandes feuilles luisantes ; les feuilles et les écorces de cette plante sont utilisées comme analgésiques en lotions contre les céphalées et les courbatures.

Au cours d'essais préliminaires, il a été constaté que les écorces de racines étaient douées d'une certaine toxicité (en injection intrapéritonéale chez la Souris, une dose de 20 g/kg provoque 100 % de morts en 24 h), qu'elles étaient riches en tanin et en leucoanthocyanes, qu'elles ne contenaient ni alcaloïdes, ni flavonosides mais qu'après macération dans l'eau elles dégagent de l'acide cyanhydrique : il y a rougissement du papier picrosodé au bout de 30 mn avec les écorces de racines pulvérisées et seulement après 4 h avec les écorces de tronc. Avec la teinture au 1/5^e, en chromatographie sur papier, en utilisant comme solvant le butanol acétique de Partridge et comme révélateur soit le réactif picrosodé après pulvérisation d'émulsine suivant un procédé déjà utilisé par l'un d'entre nous (*), soit le nitrate d'argent ammoniacal, a été caractérisée une substance de R_f voisin de 0,35 paraissant correspondre à un hétéroside cyanogénétique, dont l'extraction a été tentée.

Après divers essais (extraction à l'appareil de Soxhlet par l'éther aqueux après dégraissage au chloroforme, ou à l'acétate d'éthyle après épuisements successifs à l'éther de pétrole, au chloroforme et à l'éther) la méthode suivante a été adoptée. Les écorces de racines sont stabilisées par traitement à l'alcool bouillant pendant 1 h sous réfrigérant à reflux. Après séchage, les écorces sont pulvérisées et épuisées de nouveau dans un appareil de Soxhlet par du méthanol pendant 12 h. Les liqueurs extractives sont concentrées à basse température (< 40°) dans un évaporateur rotatif ; le résidu sec est aussitôt repris par l'eau bouillante. Le filtrat, dégraissé dans une ampoule à décantation par de l'éther de pétrole, est ensuite déféqué par de l'hydrate de plomb fraîchement préparé (afin d'éliminer les tanins et les acides organiques). La liqueur est essorée sur entonnoir de Büchner et le filtrat est évaporé jusqu'à consistance d'extrait mou. Celui-ci peut être repris par l'acétone, l'alcool ou l'acétate d'éthyle ; les meilleurs résultats ont été obtenus avec ce dernier solvant, employé par fractions de 100 ml jusqu'à ce que la réaction au papier picrosodé soit sensiblement négative. Chaque épuisement est concentré au demi. Il se dépose au bout de quelques jours un précipité blanc qui est recueilli par centrifugation, séché sous vide phosphorique. Le rendement en produit brut est de l'ordre de 0,50 g pour 100 g d'écorce de racine.

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

O. R. S. T. O. M.

N° : 4449

12 OCT. 1970

Collection de Références

Cote : B

n° 4449

Bol-

Avant purification, les différents précipités sont étudiés en chromatographie sur papier (papier Whatman n° 1, méthode ascendante, révélateur : nitrate d'argent sodique) avec les solvants suivants : I : N-butanol-acide acétique-eau (4-1-5) ; II : méthyléthylcétone-acétone-eau (30-11-6) ; III : méthyléthylcétone-acétone-eau (30-10-0,6). Seuls sont retenus les échantillons présentant une tache de R_f 0,30 (mélange I), 0,60 (II) et 0,15 (III).

Les précipités bruts exempts de glucose sont purifiés par dissolution dans de l'acétate d'éthyle bouillant ; par refroidissement lent, une poudre cristalline blanche est obtenue. Celle-ci est soluble dans l'eau et l'alcool, peu soluble dans l'acétate d'éthyle et l'acétone, insoluble dans le benzène, le chloroforme et l'éther. Le pF est de 157-158° (bloc Maquenne), la substance est lévogyre ; $[\alpha]_D$ (alcool) = -78° ; elle n'est pas réductrice vis-à-vis de la liqueur cupro-potassique mais le devient après ébullition de quelques minutes avec un acide minéral dilué. En chromatographie sur papier elle ne fournit qu'une seule tache de $R_f = 0,30$ (butanol acétique) et 0,60 (méthyléthylcétone-acétone-eau 30-10-0,6). Analyse élémentaire : calculé pour $C_{14}H_{23}NO_8$; C = 50,49 ; H = 6,36 ; N = 4,21 ; trouvé : C = 50,43 ; H = 6,40 ; N = 4,24.

Le spectre ultraviolet ne présente rien de caractéristique, au contraire pour le spectre infrarouge, cet hétéroside montre des bandes à 2,9-3,1 μ (OH) à 4,3 μ (CN) et à 11-11,8 et 12,4 μ ; il n'y a pas d'absorption dans la région des carbonyles.

Dans le spectre de R. M. N. (solution dans D_2O) on trouve un doublet à δ 4,85, un multiplet à 3,80 et un multiplet à 3,50 indiquant une structure de β -glucoside ; d'autre part deux paires de doublets à δ 6,05 et 6,30 sont caractéristiques de protons vinyliques et indiquent un noyau pentagonal substitué ; existent en plus deux paires de doublets à δ 2,50 et 2,75 en rapport avec une chaîne carbonée, probablement vinylique, sur le noyau cyclopenténique.

Cet hétéroside est hydrolysable par l'émulsine en fournissant HCN et un ose réducteur qui a été identifié au glucose par chromatographie sur couche mince (plaques de Kieselgel, solvant : butanol-isopropanol-eau (5-3-1), révélateur phosphate d'aniline) et par réactif à la glucose-oxydase (coloration bleue) ; dans les liqueurs d'hydrolyse n'ont pu être caractérisés ni aldéhyde, ni cétone. En particulier après épuisement de la liqueur aqueuse par le butanol, on ne note en chromatographie phase gazeuse aucun pic correspondant à des témoins de cétones : acétone, méthyléthylcétone, etc. Des extraits fermentaires de feuilles de Laurier-cerise et de graines de Lin ont également été essayés ; à partir de plantules de Lin a été préparé par précipitation à l'alcool un extrait agissant plus rapidement que l'émulsine.

L'hydrolyse est facilement réalisée en milieu acide (H_2SO_4 N au bain-marie bouillant) avec apparition de glucose et d'acide cyanhydrique, mais là aussi n'ont pu être détectés ni aldéhyde, ni cétone. Il s'agit donc d'un hétéroside cyanogénétique, différent du type amygdaline et du type linamarine⁽⁵⁾, qui se rapprocherait plutôt de la gynocardine⁽¹⁾. Grâce au Docteur Richard C. Clapp, nous avons pu disposer de cette substance et la comparer à notre hétéroside ; malgré certaines analogies notamment dans les spectres infrarouge et de R. M. N., les deux substances diffèrent par leurs constantes (pF, $[\alpha]_D$, R_f en chromatographie sur papier).

Pour ce nouvel hétéroside, nous proposons le nom de bartérioside. Au point de vue chimiotaxinomique, il est intéressant de signaler que si les *Barteria* sont généralement classés dans la famille de Passifloracées⁽³⁾, ils sont rattachés par Gatin⁽²⁾ aux Flacourtiacées, famille contenant des hétérosides cyanogénétiques du type gynocardine.

Etant donné les analogies de structure entre cette gynocardine et le bartérioside, le rapprochement en botanique systématique entre les *Barteria* et les Flacourtiacées paraît justifié et au point de vue biogénèse, il est intéressant de remarquer que ces hétérosides à noyau cyclopentène sont à rapprocher des huiles de Chaulmoogra qui, elles aussi, comportent un cycle penténique et sont caractéristiques des Flacourtiacées.

(*) Séance du 2 juin 1969.

(1) R. A. COBURN et L. LONG, *J. org. chem.*, 31, 1966, p. 4312.

(2) C. L. GATIN, *Dictionnaire de Botanique*, Lechevalier, Paris, 1924.

(3) J. HUTCHINSON et J. M. DALZIEL, *Flora of West Tropical Africa*, The Crown Agents for the colonies, Londres, 1, 1928, p. 172.

(4) R. PARIS, *Prod. pharm.*, 15, n° 8, 1960, p. 347.

(5) R. PARIS, in T. SWAIN, *Chemical Plant taxonomy*, Academic Press, Londres, 1963, p. 346.

M^{me} S. Jousset nous a apporté sa collaboration technique.

(Laboratoire de Matière médicale, Faculté de Pharmacie,
4, avenue de l'Observatoire, 75-Paris, 6^e.)