

CHIMIE VÉGÉTALE. — Les polyphénols de *Vernonia pectoralis* Bak. (Composées).

Note (\*) de M<sup>me</sup> Lucienne Bézanger-Beauquesne, M. Maurice Debray, M<sup>me</sup> Madeleine Pinkas et M. Francis Trofin, présentée par M. Roger Heim.

Les feuilles et sommités fleuries de *Vernonia pectoralis* Bak. contiennent du lutéolol, du quercétol et du 3-méthylquercétol à l'état libre, accompagnés d'acide caféique. — Connue à Madagascar sous le nom de Sakatavilotra, le *Vernonia pectoralis* y est utilisé comme tonique amer, en infusion contre la toux et en décoction pour fortifier les enfants (1). L'échantillon analysé provient de l'ORSTOM de Tananarive, par l'intermédiaire de l'un d'entre nous, M. Debray, qui ne cite pas moins de 12 autres espèces de *Vernonia* employées en médecine populaire malgache (2). L'objet de cette première Note est l'identification des divers composés phénoliques. Viendra ensuite l'étude des saponosides que la plante semble contenir en abondance.

I. FLAVONOÏDES. — Les essais préliminaires montrent la présence de 6 flavonoïdes avec prédominance de deux d'entre eux. Les sommités fleuries accompagnées des feuilles sont traitées d'abord au Soxhlet par de l'éther de pétrole et du benzène puis par de l'éthanol à 95° au bain-marie bouillant, sous réfrigérant à reflux. La teinture alcoolique est concentrée à presque siccité avec un évaporateur rotatif, sous pression réduite, et le résidu repris par de l'eau bouillante. On filtre sous vide après addition de kieselguhr.

La phase aqueuse est épuisée successivement par de l'éther, de l'acétate d'éthyle et du *n*-butanol saturés d'eau. Seule est retenue la phase éther qui contient chacun des flavonoïdes, les deux autres phases présentant la même composition.

1. Dérivé A. — Il n'existe qu'en faible quantité dans la plante. Son identification n'a donc pu être faite.

Nous l'avons obtenu par chromatographie préparative ascendante sur papier « Whatman 3 MM », dans le solvant isopropanol/acide formique/eau (4/5/3).

Le spectre ultraviolet fait penser à celui du 6-hydroxylutéolol. On peut le comparer à ce qu'on observe pour le 6-hydroxylutéolol-7-glucoside isolé d'une autre Composée, *Achillea ptarmica* L., par l'une d'entre nous et ses collaborateurs, qui l'ont identifié au glucoside signalé antérieurement dans une Bignoniacée, *Catalpa bignonioides*.

Table with 2 columns: Maximum and Minimum. Values are listed for Dérivé A and 6-hydroxylutéolol-7-glucoside.

Dérivé A. Maximum (258), 282, 348; Minimum (267), 308. 6-hydroxylutéolol-7-glucoside. Maximum (256), 283, 347; Minimum (265), 307.

Peut-être s'agit-il, effectivement, d'un flavonoïde apparenté au 6-hydroxylutéolol.

29 AOUT 1977
O. R. S. T. O. M.
Collection de Références
M 8656 B. B. V.

2. *Dérivé B.* — Il est séparé, en même temps que A, par chromatographie préparative sur papier « Whatman 3 MM » dans le solvant 4/5/3 précédemment indiqué. Il présente une fluorescence jaune en lumière ultraviolette. Son  $R_f$  est de 0,36.

Soumis à l'hydrolyse par l'acide sulfurique à 5 % durant 2 h au bain-marie bouillant, il ne libère aucun ose et conserve ses caractéristiques. Spectre ultraviolet et  $R_f$  dans 5 des solvants habituels le font identifier au *quercétol*.

3. *Dérivé C.* — Les dérivés C et D migrent, dans les divers solvants, au voisinage d'acides-phénols très abondants chez le *Vernonia pectoralis* comme dans la plupart des Composées. Pour obtenir ces dérivés dans un état de pureté suffisant, nous avons utilisé la technique suivante : la phase éther contenant les substances polyphénoliques est lavée 4 ou 5 fois avec une solution aqueuse de bicarbonate de soude à 5 %. On entraîne ainsi la presque totalité des acides-phénols. Le dérivé C est obtenu à partir de la phase organique lavée, par chromatographie préparative sur papier « Whatman 3 MM » dans le solvant isopropanol/acide formique/eau (2/5/5). Sa fluorescence est brune en lumière ultraviolette, son  $R_f$  de 0,50 environ.

Comme dans le dérivé précédent, C ne donne naissance à aucun ose par hydrolyse sulfurique et conserve le même spectre et les mêmes  $R_f$  dans 6 des solvants habituels. Ce sont ceux du *lutéolol*.

4. *Dérivé D.* — Il est obtenu en même temps que C par chromatographie préparative de la phase éther lavée, sur papier « Whatman 3 MM » dans le solvant 2/5/5.

Migrant aux environs de  $R_f$  0,60, il possède une fluorescence brune en lumière ultraviolette.

Comme B et C, il ne libère pas d'ose par hydrolyse sulfurique.

Son spectre ultraviolet montre que les OH en 5,7,3',4' sont libres et qu'il s'agit vraisemblablement d'un dérivé flavonolique.

Méthanol.....	255	(267)	(290)	355
Acétate de sodium .....		271	(315)	395
Acétate de sodium + acide borique .....			260	374
Chlorure d'aluminium .....	273	(300)	362	416
Chlorure d'aluminium + acide chlorhydrique .....	265	(300)	360	400
Soude .....	274		325	408

La liberté de OH en 4' est confirmée par le virage au jaune de la fluorescence après exposition aux vapeurs d'ammoniac.

Traité, en solution alcoolique, par le zinc et l'acide chlorhydrique, D se colore immédiatement en rose contrairement au quercétol témoin : il s'agit donc probablement d'un 3-méthyl-flavonol.

D est alors déméthylé, sous réfrigérant à reflux, pendant 4 h, à l'aide d'une solution d'acide iodhydrique de densité 1,97. Après refroidissement, neutralisation par le bicarbonate de soude, décoloration par l'hyposulfite de sodium, on épuise avec de l'éther, qui dissout l'excès de D et le produit de déméthylation (X).

Le dérivé X présente une fluorescence jaune en lumière ultraviolette. Ses  $R_f$  dans divers solvants, sur papier « Whatman 3 » et sur couche mince de cellulose, coïncident avec ceux du quercétol. Son spectre ultraviolet confirme l'identification.

Nous pouvons donc conclure que le dérivé D n'est autre que le 3-méthylquercétol.

II. ACIDES-PHÉNOLS. — Très abondants comme en témoignent les fluorescences bleu vif intenses accompagnant les flavonoïdes sur les chromatogrammes, ils peuvent être étudiés dans la solution bicarbonatée provenant du lavage de la phase éther (ou de la phase acétate d'éthyle) citée plus haut.

Cependant, le dérivé principal se montre plus pur quand on l'obtient par la méthode de Duret (3) qui permet, après chromatographie préparative, d'isoler un acide-phénol Y dominant.

$R_f$ . — Le tableau suivant établit la comparaison des  $R_f$  de Y avec ceux de l'acide caféique sur papier « Whatman 3 » (premier solvant) et sur couche mince de cellulose (les 5 autres) (plusieurs taches par suite d'isomérisation).

	Acide-phénol Y	Acide caféique témoin
Acide acétique à 45 % .....	0,80 + 0,87 + 0,91	0,78 + 0,88 + 0,95
Acide acétique à 30 % .....	0,62 + 0,75	0,64 + 0,76
Acide formique à 2 % .....	0,18 + 0,62	0,18 + 0,62
Isopropanol/acide formique/eau (2/5/5) .....	0,72 + 0,83	0,72 + 0,84
Butanol/acide acétique/eau (4/1/2,2) .....	0,74	0,74
Butanol/pyridine/eau (14/3/4) .....	0,71 + 0,90	0,74 + 0,91

Révélaté par la *p*-nitraniline diazotée, Y apparaît, comme l'acide caféique, sous forme d'une tache brun orangé virant au violacé par pulvérisation d'une solution aqueuse de carbonate de sodium à 15 %.

#### Spectre ultraviolet.

	Acide-phénol Y			Acide caféique témoin		
Méthanol .....	235	290	320	235	291	323
Chlorure d'aluminium .....	235	(323)	(350)	240	(323)	(352)
Soude .....	259		350	264		352

L'acide phénol le plus abondant de l'espèce étudiée est donc l'acide caféique.

En conclusion, nous dirons que *Vernonia pectoralis* contient des substances polyphénoliques : un acide-phénol, l'acide caféique, et des flavonoïdes.

Pour ce qui est de ces derniers, ils sont surtout constitués par des aglycones libres, quercétol et lutéolol, ce qui se rencontre rarement. Quant au 3-méthylquercétol également caractérisé, il a été mis en évidence chez d'autres *Vernonia* (*V. cinerea*,

*V. patens*)<sup>(4)</sup> et dans des genres différents appartenant aussi aux Composées : *Artemisia*, *Centaurea*, *Eupatorium*, *Haplopappus*.

(\*) Séance du 17 novembre 1975.

(1) R. PERNET, *Mém. Inst. scient. Madag.*, 9, Série B, 1959, p. 244-248.  
 (2) M. DEBRAY, H. JACQUEMIN et R. RAZAFINDRAMBAO, *Contribution à l'inventaire des plantes médicinales de Madagascar*, ORSTOM, Paris, 1971.  
 (3) S. DURET et R. PARIS, *Plantes méd. Phytothér.*, 4, 1970, p. 158-168.  
 (4) H. WÄGNER, M. A. IYENGAR, O. SELIGMANN et L. HÖRHAMMER, *Phytochem.*, 11, 1972, p. 3085-3087.

Laboratoire de Matière Médicale,

Faculté de Pharmacie,

rue du Professeur Laguësse, 59045 Lille Cedex.

La méthode de l'acide phénol Y permet d'obtenir des résultats plus précis que la méthode de l'acide phénol X. Elle est basée sur la formation d'un complexe coloré stable en solution aqueuse.

Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus lors de la comparaison des méthodes X et Y. Les valeurs indiquées sont exprimées en pourcentage de l'acide phénol Y.

Acide phénol X	Acide phénol Y
0,78 ± 0,03	0,70 ± 0,01
0,54 ± 0,04	0,62 ± 0,02
0,18 ± 0,01	0,18 ± 0,01
0,73 ± 0,01	0,71 ± 0,01
0,71	0,71
0,71 ± 0,01	0,71 ± 0,01

Révisé par la Commission de l'Académie des Sciences et des Lettres, sous la présidence de M. le Président de l'Académie, le 12 novembre 1975.

Spectre ultraviolet.

Acide phénol Y	Acide phénol X
232	230
235 (323)	230 (320)
239	230
232	231
235 (323)	230 (320)
239	230

L'acide phénol le plus abondant de l'espèce étudiée est donc l'acide phénol Y. En conclusion, nous dirons que *Neromia pectoralis* contient des substances polyphénoliques : un acide phénol, l'acide phénol Y, et des flavonoïdes. Pour ce qui est de ces derniers, ils sont surtout constitués par des aglycones libres, qu'est-ce qu'il faut dire. Quant au 3-méthylquercétol, également caractérisé, il a été mis en évidence chez d'autres *Neromia* (N. cinerea).