

**RECHERCHES PHYTOCHIMIQUES  
SUR QUELQUES RUBIACÉES MALGACHES**

par R. ANDRÉ (\*), P. DELAVEAU (\*) et H. JACQUEMIN (\*\*)

RÉSUMÉ

Essais chimiques préliminaires concernant des espèces des genres *Oldenlandia*, *Carphalea*, *Danais*, *Gaertnera*, *Paederia*, *Anthospermum*, *Borreria*. Etude de l'insaponifiable. Exploration chimique préliminaire des iridoïdes.

SUMMARY

Some chemical tests on species of genus *Oldenlandia*, *Carphalea*, *Danais*, *Gaertnera*, *Paederia*, *Anthospermum*, *Borreria*. Studies of unsaponifiable matter. Chemical exploration of iridoids.

Les Rubiacées malgaches constituent un ensemble végétal encore mal connu dont beaucoup d'espèces doivent être individualisées et identifiées. Le but du présent travail était d'associer les explorations botaniques au cours des missions (HJ), le triage au laboratoire du centre O. R. S. T. O. M. de Tananarive (HJ) et des essais chimiques plus approfondis dans ce laboratoire (PD et RA).

Malheureusement l'identification exacte de plusieurs espèces en cours au Laboratoire de Phanérogamie du Muséum national d'Histoire naturelle (Pr LEROY) n'est pas encore achevée et certaines espèces sont désignées par le n° d'herbier.

La recherche de certains constituants chimiques (iridoïdes, anthraquinones, stérols) pourrait servir à retenir des critères de chimio-taxonomie utilisables, plusieurs de ces plantes ayant déjà fait l'objet d'études dans le domaine des polyphénols [8]. Une étude plus approfondie a concerné le *Danais fragrans* Gaertn [1].

(\*) Laboratoire de Matière Médicale, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, Université René Descartes, 4, avenue de l'Observatoire, 75006 Paris.

(\*\*) Centre O. R. S. T. O. M. de Cayenne, Guyane.

29 AOÛT 1977  
O. R. S. T. O. M.

Collection de Référence

M 8668 B.B.U

I. — MATÉRIEL EXPLORÉ CLASSÉ SELON ENGLER ET PRANTL (1897) [4].

*Oldenlandia* sp. HJ 914 (Tribu des Oldenlandieae).

Petite plante herbacée à fleurs mauves constituant un peuplement sur sable nu.

Récolte : Réserve forestière d'Antsianitia (Nord de Majunga), le 3.II.1972.

*Oldenlandia* sp. HJ 1041 (Nom vernaculaire : Tsimpampoaka).

Petite plante herbacée fine à petits fruits ovoïdes.

Récolte : Mont Iharanandriana ou Casque de Behenjy, le 31.V.1972.

Emploi local : Inhalation de la fumée de la plante séchée, chauffée sur des braises, contre l'urticaire dû à la consommation de Crustacés.

*Oldenlandia* sp. HJ 1093.

Plante herbacée à tige de 10 cm de long. Feuilles vert clair de 1,5 cm de long. Fleurs blanches axillaires groupées par 2. Fruits de la grosseur d'une tête d'épingle.

Récolte : A Ambohijanaka (région de Tananarive), le 21.VIII.1972.

*Carphalea* sp. HJ 893 (Tribu des Oldenlandieae).

Arbrisseau à panicules de fleurs à calice rouge vif et corolle blanche.

Récolte : Galerie forestière située dans le Tampoketsa d'Ankazobe au PK 181 de la route de Majunga, le 31.I.1972, cette espèce constituant un peuplement abondant.

*Carphalea kirontron* H. Bn. HJ 1219.

Arbuste résistant aux feux de brousse.

Récolte : Station forestière d'Ampijoroa (dans l'Ankatafantsika), le 15.II.1973.

*Danais* sp. HJ 897, HJ 1242, HJ 1245 (Tribu des Cinchoneae).

HJ 897 : Liane à abondantes petites fleurs blanc jaunâtre axillaires et très parfumées.

HJ 1242 : Liane à fleurs blanchâtres à odeur agréable, caractérisées par de petites étamines et un long style bifide.

HJ 1245 : Liane à fleurs jaunâtres sans odeur caractéristique.

Récolte : Galerie forestière du Tampoketsa d'Ankazobe (PK 181 de la N1, route de Tananarive à Majunga) ; région de collines (1.000 à 1.200 m) à herbes rases brûlées tous les ans où serpentent des ruisseaux bordés de galeries forestières.

Dates de récolte : HJ 897 : le 31.I.1972 ; HJ 1242 : le 17.II.1973 ; HJ 1245 : le 23.II.1973.

*Danais* sp. HJ 1282 (Nom vernaculaire : Laingomantsina).

Très grande liane grimpant au sommet des arbres. Fleurs jaunâtres et fruits verts au moment de la récolte.

Les feuilles sèches froissées dégagent une odeur nauséabonde semblable à celle du *Paederia* HJ 1251.

Récolte : Exploitation forestière d'Esetra (pénéplaine d'Antaisaka entre Fort-Dauphin et Vangaindrana, forêt primaire « relicte » de climat tropical humide renfermant le seul représentant des Humbertiacees (*Humbertia madagascariensis*), le 6.III.1973.

Emploi local : feuilles utilisées comme dentifrice (action préventive et curative de la carie dentaire).

*Gaertnera* sp. HJ 943, HJ 1290 (Tribu des Psychotrieae).

Nom vernaculaire : Tanatananala.

Arbre portant des fruits bleu noir à maturité.

Récolte : HJ 943 : Station forestière de Mandena près de Fort-Dauphin le 21.II.1972. — HJ 1290 : Brousse secondaire proche de l'aérodrome de Fort-Dauphin, le 9.III.1973.

*Paederia* sp. HJ 945, HJ 1262 (Tribu des Paederieae).

Noms vernaculaires : Jamala ou Laingomantsina.

Liane à jeunes feuilles de couleur violet pourpre caractéristique due à la pubescence de leur face supérieure. Fleurs à pétales blanc jaunâtre et velues, corolle pourpre.

Récolte : Au bord de la route allant de Fort-Dauphin à Ranomafana avant le col du Manangotry, respectivement le 21.II.1972 et le 28.II.1973.

Réputation : Le broyat des feuilles est appliqué sur les dents cariées pour calmer la douleur.

*Paederia* sp. HJ 1251.

Jeunes feuilles pubescentes, très veloutées et blanchâtres ; feuilles âgées vertes, verticillées par 3 et parfois par 4. Fleurs jaunes. Racines tubérisées et très aqueuses.

Récolte : En début de floraison le 27.II.1973, sur la route Ihozy au pied du plateau de l'Horombe (région dévastée par les feux de brousse où cette espèce repousse après chaque dévastation).

Réputation : Décoction des tubercules ou « Tambavy » utilisée pour soigner les maux de ventre chez les enfants.

*Anthospermum* sp. HJ 1040 (Tribu des Anthospermeae).

Sous-arbrisseau à petites fleurs jaunes poussant dans les prairies à herbes courtes sous les « Tapia ».

Récolte : Face Nord-Ouest du mont Iharanandriana ou Casque de Behenjy, le 31.V.1972.

*Anthospermum emirnense* Bak. HJ 1043, HJ 1304.

Arbrisseau atteignant 1 m de haut dont les feuilles des rameaux fertiles sont plus petites et plus serrées que celles des rameaux stériles.

Récolte : Sommet Nord du Casque de Behenjy (altitude supérieure à l'espèce précédente) à Hazonodrana sur la route de Tananarive à Antsirabe, respectivement le 31.V.1972 et le 4.IV.1973.

*Borreria verticillata* Mey. HJ 942, HJ 1149 bis (Tribu des Sperma-coceae).

Noms vernaculaires : Feganlala ou Fesaho.

Arbrisseau à petites fleurs blanches.

Récolte : Respectivement le 20.II.1972 et le 9.XII.1972, le long des chemins de la station forestière de Mandena au Nord de Fort-Dauphin où cette espèce constitue un peuplement abondant.

Emploi : Dans le Sud de l'île, le jus provenant du broyat des feuilles est appliqué sur les plaies comme cicatrisant.

*Borreria stricta* L. HJ 969.

Herbe au port rabougri au moment de la pleine floraison.

Récolte : Station de Kiantasoa près de Babetville dans la région de la Sakay où cette espèce constitue un peuplement abondant dans les plantations de maïs.

*Borreria* sp. HJ 970.

Plante herbacée à port dressé deux fois plus grande que la précédente.

Récolte : Station de Kiantasoa, le 10.IV.1972.

## II. — RÉSULTATS DE L'EXPLORATION CHIMIQUE.

Celle-ci a été réalisée selon les méthodes habituelles du centre O. R. S. T. O. M. de Tananarive [2] et de ce Laboratoire [9]. Les conclusions sont rassemblées dans les tableaux I, II, III.

L'attention a été portée particulièrement sur les constituants de l'insaponifiable et sur les iridoïdes.

Le protocole utilisé pour l'étude de l'insaponifiable comporte une extraction au moyen de l'éther de pétrole et, après élimination du solvant par distillation, une pesée du résidu séché jusqu'à poids constant. Sur celui-ci est ensuite déterminée la fraction insaponifiable obtenue selon le procédé de la Pharmacopée française (8<sup>e</sup> édition) puis appréciation des principaux constituants après chromatographie en phase gazeuse [3]. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau IV.

TABLEAU I

Plante	N° hercier	Partie étudiée	Alcaloïdes	Cardénolides	Flavonediols	Flavonoïdes	Iridoïdes	Quinones libres	Quinones combinées	Saponoïdes	Stérols	Tanins
<i>Oldenlandia</i> sp.	HJ 914	F	±	0	0	+	++	0	0	±	0	0
		R	±	0	0	0	±	0	0	±	±	0
		T	±	0	0	+	0	0	0	±	+	0
<i>Oldenlandia</i> sp.	HJ 1041	PE	± ?	0	0	++	++	0	0	0	+	0
<i>Oldenlandia</i> sp.	HJ 1093	PE	0	0	0	+	++	0	0	0	+	0
<i>Carphalea</i> sp.	HJ 893	F	0	0	++	++	±	0	0	0	++	+
		FI	0	0	++	++	0	0	0	0	++	+
		ER	0	0	0	0	++	0	0	0	0	0
		ET	0	0	+	0	±	0	0	0	+	+
<i>Danais</i> sp.	HJ 897	F	0	0	0	++	±	0	0	0	0	+
		T	0	0	0	0	++	0	0	0	+	0
		ER	0	0	0	0	++	+	+	0	0	0
<i>Danais</i> sp.	HJ 1242	ET	0	0	0	+	+	0	0	0	0	+
		F	± ?	0	0	0	+	+	0	0	0	0
		ER	0	0	0	0	0	++	++	0	0	0
		ET	± ?	0	0	0	++	0	0	+	0	

TABLEAU II

Plante	N° herbar	Partie étudiée	Alcaloïdes	Cardé-nolides	Flava-nediols	Flavo-noïdes	Iridoïdes	Quinones libres	Quinones combinées	Sapo-nosides	Stérols	Tanins
<i>Danais</i> sp.	HJ 1245	F	± ?	0	0	++	+	0	0	0	0	+
		ER	0	0	0	0	++	+	+	0	±	0
		ET	± ?	0	0	0	+	0	0	0	±	0
<i>Danais</i> sp.	HJ 1282	F	± ?	0	0	+	++	0	0	+	+	±
		Fr	0	0	0	0	±	0	0	±	+	0
		ER	0	0	0	0	++	+	+	0	0	0
		ET	± ?	0	0	0	++	+	±	0	0	0
		Bois R	0	0	0	0	+	0	+	+	0	0
<i>Gaertnera</i> sp.	HJ 943 HJ 1290	F	0	0	++	±	0	0	0	0	0	+
		Fr	±	0	0	0	++	0	0	0	+	0
		Bois R	0	0	0	0	++	0	0	0	±	0
		ER	0	0	++	0	±	0	0	±	0	+
		ET	0	0	++	0	±	0	0	0	0	+
<i>Paederia</i> sp.	HJ 945 HJ 1262 HJ 1262 bis	F	0	0	0	+	+	0	0	0	+	0
		ER	±	0	0	0	++	0	0	0	0	0
		ET	±	0	0	0	++	0	0	0	0	0
<i>Paederia</i> sp.	HJ 1251	F	0	0	0	+	0	0	0	0	±	0
		R + tuber-cules	+	0	0	0	++	0	0	0	±	0
		T	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Anthospermum</i> sp.	HJ 1040	F	0	0	+	+	0	0	0	0	++	+
		T	0	0	±	0	0	0	0	±	+	0
		R	0	0	0	0	+	0	0	±	0	0

TABLEAU III

Plante	N° herbier	Partie étudiée	Alcaloïdes	Cardénolides	Flavonediols	Flavonoïdes	Iridoides	Quinones libres	Quinones combinées	Saponosides	Stérols	Tanins
<i>Anthospermum emir-nense</i> Bak.	HJ 1043 HJ 1304	F	0	0	+	+	0	0	0	±	+	+
		T	0	0	0	0	++	0	0	±	+	0
		R	0	0	0	0	+++	0	0	±	0	0
<i>Borreria verticillata</i> Meg.	HJ 942 = HJ 1149 bis	F	+	0	++	+	0	0	0	±	0	+
		ER	0	0	+	0	++	0	0	0	0	+
		Fl	±	0	+	0	0	0	0	±	++	0
		ET	0	0	+	0	+	0	0	0	0	+
<i>Borreria stricta</i> L.	HJ 969	F	0	0	+	+	±	0	0	0	0	+
		T	0	0	+	0	±	0	0	0	+	+
		Fr	0	0	++	±	±	0	0	0	0	++
		R	0	0	±	0	±	0	0	0	0	0
<i>Borreria</i> sp.	HJ 970	F	0	0	+	+	±	0	0	0	0	0
		T	0	0	±	+	±	0	0	0	±	0
		R	0	0	0	0	+	0	0	0	0	0
		Fr	0	0	+	±	±	0	0	0	0	+

TABLEAU IV

Désignation de la Plante	Organe	Fraction liposoluble +	Insaponifiable de la fraction liposoluble	Hydrocarbures ++	Alcools triterpéniques ++	Stérols totaux ++	Campe-stérol +++	Stigma-stérol +++	β-sito-stérol +++
<i>Anthospermum emirnense</i> HJ 1304 .....	R	0,3	3,2		11,6	31,6	25,5	27,4	47,1
<i>Borreria stricta</i> HJ 969 .....	PE	2,7	13,5						
<i>Borreria verticillata</i> HJ 1149 bis .....	T	1,45	4,9	6,12	1,0	15,7	34,8	41,9	23,2
<i>Carphalea</i> sp. HJ 1219 .....	ER	1,4	26,5	17,5	6,3	9,4	27,1	25,6	46,6
<i>Danais fragrans</i> HJ 1245 .....	ET		29	18,9	3,4	14,8	34,9	26,4	38,2
<i>Gaertnera</i> sp. HJ 1240 .....	R	0,75	18	21	12	10	30,1	27,8	41,9
<i>Oldenlandia</i> sp. HJ 1093 .....	PE	1,5	11,2	28,8	7,7	13,3	34,6	41,5	23,8
<i>Paederia</i> sp. HJ 1262 bis .....	JT	0,9	26,2	22,8	5,3	15,2	23,2	27,3	48,7

Toutes les valeurs numériques sont rapportées en pourcentage : + par rapport à 100 g d'organe sec ; ++ par rapport à 100 g d'insaponifiable ; +++ par rapport à 100 g de stérols totaux.

Comme les iridoïdes sont des constituants secondaires caractéristiques de nombreuses Gamopétales liées phylogénétiquement [6], il était intéressant de rechercher systématiquement ces substances dans les organes des espèces récoltées. Le protocole utilisé ici dérive de ceux de KOOIMAN [7] et de INOUBE [5], et comporte une chromatographie sur couche mince de silice d'un extrait alcoolique au 1/10 préparé par contact de l'organe pulvérisé dans l'alcool à 60°, 30 mn à ébullition à reflux. Mieux que le solvant de Partridge utilisé par les auteurs cités, un solvant original donne des résultats plus différentiels : chloroforme-éthanol-eau 50 : 35 : 10 (v/v). La révélation est faite par pulvérisation d'acide chlorhydrique au 1/10 et séjour à l'étuve à 100 °C pendant quelques minutes. Il apparaît des taches bleues passant au gris vert avec le temps. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau V.

TABLEAU V  
Recherche des iridoïdes en CCM

Nom de la plante	N° du lot	Organe	Rf des taches obtenues en CCM (X 10)
<i>Anthospermum</i> .....	HJ 1040	ER	(6-6,5) (7,5-8)
<i>Borreria verticillata</i> .....	HJ 942	R	(3,5-4) (4,5)
<i>Borreria stricta</i> .....		T	
<i>Carphalea</i> .....	HJ 893	ER	(6-6,5) (7,5-8)
<i>Carphalea</i> .....	—	ET	(6-6,5) (7,5-8)
<i>Danais fragrans</i> .....	HJ 897	ET	(2,5-3) (4,5-5) (5,5) (6) (6,5) (7,5-8)
<i>Danais fragrans</i> .....	—	F	(2,5-3) (6,5) (7,5-8)
<i>Danais fragrans</i> .....	—	ER	(2) (4,5-5) (5,5) (7,5-8)
<i>Gaertnera</i> .....	HJ 943	Fr	(7,5-8)
<i>Gaertnera</i> .....	—	ER	(3) (5) (7,5-8)
<i>Gaertnera</i> .....	—	ET	(3) (5) (7,5-8)
<i>Oldenlandia</i> .....	HJ 1041	F + Fr	(6,5)
<i>Paederia</i> .....	HJ 945	ET	(2,5-3) (4,5-5) (5,5-6) (7) (8-8,5)
<i>Paederia</i> .....	—	ER	(6-6,5) (7-7,5) (8-8,5)

Couche de Silice. Solvant : EtOH—CHCl<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>O 50 : 35 : 10. Révélation par HCl-H<sub>2</sub>O 9 : 1 V/V et chauffage à 100°.

Les valeurs de Rf sont représentées de façon approximative et multipliées par 10. Ex. : (2,5-3) veut dire Rf entre 0,25 et 0,30.

Légende des tableaux

F : feuilles. ER : écorces de racines. O : réaction négative.  
 Fl : fleurs. T : tiges. ± : réaction peu nette.  
 Fr : fruits. ET : écorces de tiges. + : réaction positive.  
 Gr : graines. PA : parties aériennes. ++ : réaction très positive.  
 R : racines. PE : plantes entières.

## CONCLUSION

Ces observations permettent de dégager les conclusions suivantes en dehors de celles déjà rapportées par PARIS et JACQUEMIN [8]. Les quelques Rubiacées malgaches étudiées ne renferment pas d'alcaloïdes et rarement des quinones. La teneur en insaponifiable est parfois très élevée sans relation avec les conditions écologiques. Les stérols rencontrés sont banaux et aucune exploitation de ces plantes n'est envisageable dans ce domaine. Les iridoïdes se rencontrent très fréquemment, leur nombre variant de deux à cinq pour les organes étudiés. Cette identité de silhouettes retrouvée chez plusieurs espèces confirme l'intérêt porté à ces substances comme critère de chimiotaxonomie que nous retenons lors de l'étude chimique approfondie en cours.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] ANDRÉ (R.), BAILLEUL (F.), DELAVEAU (P.), PARIS (R. R.) et JACQUEMIN (H.). — *Pl. méd. et Phyto.*, 1976, **10**, 110-118.
- [2] DEBRAY (A.), JACQUEMIN (H.) et RAZAFINDRAMBAO (R.). — Contribution à l'inventaire des plantes médicinales de Madagascar. Travaux et documents de l'O. R. S. T. O. M., 1971, **8**, Paris.
- [3] DELAVEAU (P.) et HOTELLIER (F.). — *Ann. Pharm. Fr.*, 1972, **30**, 495-502.
- [4] ENGLER (A.) et PRANTL (K.). — Die natürlichen Pflanzenfamilien. ENGELMAN (W.), 1887-1915, Leipzig, **39**, *IV*, 4, 50.
- [5] INOUE (S.), SHIMOKAWA (N.) et OKIGAWA (M.). — *Chem. Pharm. Bull.*, 1969, **a**, **17**, 1942-1948.
- [6] JENSEN (S. R.), NIELSEN (B. J.) et DAHLGREN (R.). — *Botanika Notiser*, 1975, **128**, 148-180.
- [7] KOOIMAN (P.). — *Acta Bot. Neerl.*, 1969, **18**, 124-137.
- [8] PARIS (R. R.) et JACQUEMIN (H.). — *Pl. méd. et Phyto.*, 1975, **9**, 118-124.
- [9] PARIS (R. R.) et NOTHIS (A.). — *Pl. méd. et Phyto.*, 1969, **3**, 274-287.
- [10] PLOUVIER (V.) et FAVRE-BONVIN (J.). — *Phytochem.*, 1971, **10**, 1697-1722.