

Bot.

**Sur les flavonoïdes d'une Moracée de la Côte d'Ivoire :
Le *Morus mesozygia* Stapf (*),**

par

R. PARIS, M. DEBRAY et M^{lle} S. ETCHEPARE (**).

(Laboratoire de Matière médicale, Faculté de Pharmacie, Paris.)

Le *Morus mesozygia* est une plante assez répandue en lisière de la forêt dense en Afrique Occidentale (Sénégal, Guinée, Côte d'Ivoire, Nigeria, Ghana) [3, 6]. Il s'agit d'un arbre de taille moyenne, à fût droit et cylindrique, à feuilles elliptiques cordées, crénelées, brusquement acuminées, ayant en général 8 à 10 cm de long sur 5 à 7 de large.

L'espèce est dioïque [1] : les fleurs mâles sont groupées en petits chatons, les fleurs femelles forment de petits capitules situés à l'extrémité d'assez longs pédoncules ; à maturité les fruits sont constitués par de petites masses verdâtres, charnues, contenant une graine par fruit. Ces fruits de saveur douceâtre sont comestibles. Le bois possède un aubier blanc grisâtre, le bois de cœur, jaune à l'état frais, brunit peu à peu à l'air [3].

Au cours d'essais préliminaires, l'un de nous ayant mis en évidence des pigments flavoniques dans le bois, nous avons procédé à une étude plus approfondie de ces substances polyphénoliques. Les échantillons provenaient d'Adiopodoumé et ont été obtenus grâce à l'obligeance de l'O. R. S. T. O. M.

Etant donné sa richesse en flavonoïdes, nous avons d'abord procédé à l'examen du bois.

Des essais en chromatographie sur papier (chromatographie ascendante avec le butanol acétique, l'acide acétique à 15 % et à 60 % + révélation par les vapeurs d'ammoniac, la potasse, le perchlorure de fer, le chlorure d'aluminium) effectués avec une alcoolature stabilisée (alcool à 95°) montrent l'existence de trois taches principales de dérivés flavoniques ayant sensiblement des R_f de 0,30, 0,50 et 0,60 dans l'acide acétique à 15 % ; l'une de ces taches se comporte comme un flavonol (fluorescence jaune-vert avec le chlorure d'aluminium) les deux autres donnent une coloration jaune avec la potasse.

Après ces essais préliminaires ont été tentées l'extraction et la séparation de ces pigments flavoniques.

(*) Mémoire présenté à l'Académie de Pharmacie, séance du 6 juillet 1966.

(**) Avec la collaboration technique de A. DANGEARD.

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

Collection de Référence

5 MAI 1967

n° 17514

DEBRAY

Le bois broyé est épuisé dans un appareil de SOXHLET par du méthanol bouillant pendant quatre heures. Les colatures sont concentrées à sec sous pression réduite ; le résidu est immédiatement repris par de l'eau bouillante (200 ml pour 300 g de bois) et dégraissé à l'éther de pétrole. Après refroidissement la liqueur aqueuse n'ayant pas fourni de précipité est épuisée dans une ampoule à décantation à plusieurs reprises d'abord par de l'acétate d'éthyle, puis par ce même solvant additionné de 5 % de méthanol. Les liqueurs éthéro-acétiques évaporées à sec, sont reprises par de l'alcool à 30°. Au bout de quelques jours, se forme un précipité de couleur jaune ; malheureusement, même après plusieurs passages dans l'alcool à 30°, ce précipité fournit d'abord trois taches, puis deux taches en chromatographie sur papier. Ce premier procédé d'extraction ne permettant pas une bonne séparation des flavonoïdes, nous avons utilisé la méthode des solvants successifs, la drogue étant traitée, toujours dans un appareil de SOXHLET, successivement par l'éther de pétrole, le chloroforme, l'éther, l'acétate d'éthyle, l'acétone et l'alcool ; chacun de ces extraits est analysé à l'aide de la chromatographie sur papier. A partir de l'éther, on trouve plusieurs taches de dérivés flavoniques, l'extrait éthéro-pétrolique ne contient pas de flavonoïdes, l'extrait chloroformique fournit une seule tache.

I. — Cette substance flavonique est d'abord obtenue par concentration du chloroforme puis recristallisée dans le méthanol ; il s'agit d'une poudre cristalline blanc grisâtre, dont ont été déterminées les constantes physiques : F 160° (substance déshydratée à 140°).

Spectre ultraviolet (dans alcool à 96°) λ max. : 288 m μ ;

Spectre infra-rouge : bandes à 2,9, 6,1, 6,3, 7,8, 8,4, 8,6, 8,8, 10, 11,7, 11,9, 13 et 14,4.

Réactions colorées : réaction de la cyanidine (ClH + Mg) : col. rouge violacé ; il en est de même en remplaçant le magnésium par le zinc, on obtient une teinte gris brun avec le chlorure ferrique.

Réaction de РАСНЕСО [7] : la substance traitée par l'anhydride acétique bouillant en présence d'acétate de sodium, puis hydrolysée par l'acide chlorhydrique fournit un pigment rouge : cette dernière réaction est caractéristique des flavonols.

Rf dans divers solvants : 0,95 (butanol acétique de PARTRIDGE), 0,45 (acide acétique à 15 %), 0,75 (acide acétique à 60 %).

Détermination de la structure ; ce n'est pas un hétéroside : il n'apparaît pas de sucre réducteur après hydrolyse acide ; d'autre part, on a procédé à une dégradation alcaline : le produit est fondu avec la potasse 3 min. à 300°, après acidification on épuise à l'éther qui est analysé par chromatographie sur papier (solvants : butanol acétique ; révélateurs : perchlorure de fer, paranitraniline, bleu de bromothymol).

On a pu mettre en évidence un phénol : le phloroglucinol et un acide : l'acide benzoïque.

D'après tous ces caractères, la substance A est un flavonol, qui a été identifié à la pinobanksine ou dihydrogalangol (5-7 dihydroxy flavonol).

(Nous sommes heureux de remercier le professeur ERDTMAN qui nous a fourni un échantillon de référence.)

II. — A partir d'extraits étherés a été séparé un deuxième flavonoïde (Substance B) ; le précipité obtenu par concentration de l'éther est séparé par centrifugation. Il est purifié par deux ou trois recristallisations dans l'eau bouillante, qui élimine ainsi diverses impuretés et notamment la substance A (flavonol).

Il s'agit d'une poudre cristalline jaune, de F (bloc MAQUENNE) : 285°.

Spectre ultraviolet : λ max. 265 et 384 m μ .

Spectre infra-rouge : bandes à 3,1, 6,1, 6,3, 7,6, 8,6, 9,1, 11,4, 12,1, 12,6 et 13,8.

Rf dans divers solvants : 0,85 (butanol acétique), 0,28 (acide acétique à 15 %), 0,68 (acide acétique à 60 %).

Les réactions colorées sont celles d'un flavonol : rouge cerise avec le magnésium en milieu chlorhydrique, rose avec le zinc chlorhydrique, teinte verte avec le perchlorure de fer, fluorescence bleu-vert avec le chlorure d'aluminium.

Il ne se forme pas de sucre réducteur après hydrolyse acide, ce n'est donc pas un hétéroside. Après dégradation alcaline ont été caractérisés par chromatographie sur papier un phénol, le phloroglucinol et un acide phénol, l'acide β résorcylique.

D'après ces résultats, la substance B a été identifiée au morin ou 5-7-2'2' tétra-hydroxyflavonol, déjà isolé de divers *Morus* [2].

III. — Enfin, en chromatographie sur papier, a été caractérisé un troisième pigment présentant les caractères du dihydromorin : Rf = 0,90 (butanol acétique) ; 0,80 (acide acétique à 15 %) ; 0,50 (acide acétique à 60 %).

Après le bois de cœur, ont été examinées les tiges et les feuilles.

Les alcoolatures de ces différents organes ont été analysées en chromatographie sur papier suivant les mêmes techniques que pour le bois, seules les feuilles ont montré des taches nettes de flavonoïdes, se colorant en jaune par l'ammoniaque ou la potasse, en vert par le chlorure ferrique et présentant une fluorescence jaune vert en lumière ultraviolette.

Un épuisement dans un appareil de SOXHLET par les solvants successifs indiqués précédemment a été effectué sur 100 g de feuilles sèches. Il faut arriver à l'acétate d'éthyle (après éther de pétrole, chloroforme, éther) pour obtenir des liqueurs assez riches en flavonoïdes. Par concentration de ce solvant à 50 ml on obtient au bout de quelques jours au réfrigérateur un précipité blanc jaunâtre peu abondant (rendement : 0,03 %), qui est recueilli par centrifugation et lavé à l'acétate d'éthyle. Ce précipité peut être purifié par recristallisation dans l'alcool à 30° ; F 198°.

Il ne présente qu'une tache en chromatographie sur papier : Rf 0,45 dans butanol-acétique aqueux (4-1-5) : 0,50 dans l'acide acétique à 15 % et 0,30 dans

l'acide acétique à 60 %, les réactions colorées sont celles d'un flavonol, notamment la coloration rouge cerise avec le magnésium en milieu chlorhydrique.

Le produit initial n'est pas réducteur, mais il le devient après quelques minutes d'ébullition avec un acide minéral dilué ; il s'agit donc d'un hétéroside. En solution à 1 % dans de l'acide sulfurique normal et après chauffage de deux heures au bain-marie bouillant, cet hétéroside fournit environ 25 % de génine insoluble dans la liqueur acide. Cette génine, colorée en jaune, soluble dans l'éther, se colorant en vert par le perchlorure de fer et présentant une fluorescence verte avec le chlorure d'aluminium, se comporte en chromatographie sur papier (méthode ascendante) comme le morin : $R_f = 0,85$ (butanol acétique), $0,25$ (acide acétique à 15 %), $0,70$ (acide acétique à 60 %).

Après neutralisation des liqueurs d'hydrolyse sulfurique par le carbonate de baryum, le filtrat est évaporé à sec puis repris par 1 ml d'eau distillée en présence de quelques gouttes de toluène. En chromatographie sur papier en utilisant comme solvant le mélange butanol, pyridine et eau (6-4.3) et comme révélateur le phosphate d'aniline, on met en évidence deux taches, l'une au niveau du glucose, l'autre, d'intensité plus faible, de même R_f que le rhamnose. La présence de ces deux sucres a été confirmée par l'examen du filtrat d'hydrolyse en chromatographie sur couche mince : a) plaque de cellulose, solvant : butanol-pyridine-eau, révélateur : phosphate d'aniline. b) plaque de silice (Kieselgel), solvant : butanol-isopropanol-eau (5-3-1), même révélateur. Cet hétéroside, rhamnoglycoside du morin, paraît nouveau, nous proposons de l'appeler provisoirement moroside ; la faible quantité de feuilles dont nous disposions n'a pas permis d'approfondir son étude, nous espérons pouvoir le faire prochainement grâce à une nouvelle quantité de matière première. Ainsi le *Morus mesozygia* contient différents types de flavonoïdes : dans le bois de cœur existe à l'état libre d'assez fortes proportions d'un flavonol, isomère du quercétol, le morin ou morol (5-7-2'-4 tétrahydroxyflavonol, déjà signalé dans d'autres espèces de *Morus* [2, 6]. Cette substance est accompagnée de petites quantités de flavanols (dihydro-2,3 flavanols) pinobanksine ou dihydrogalangol et dihydromorin, ce dernier a également été rencontré chez le *Morus lactea* [2, 7]. A notre connaissance, la pinobanksine n'a été rencontrée que chez les *Pinus* [4]. Par contre dans les feuilles, le morin se trouve à l'état combiné sous forme d'hétéroside.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] AUBREVILLE (A.). La flore forestière de la Côte d'Ivoire. 4, p. 18, planche 5, Larose édit., Paris 1936.
- [2] CARRUTHERS (W. R.), FARMER (R. H.) et LAIDLAW (R. A.). *Journ. chem. Soc.*, 1957, p. 4440.
- [3] DALZIEL (Z. M.). The Useful Plants of West Tropical Africa, p. 284, The Crown Agents for Colonies, Londres 1937.
- [4] ERDTMAN (H.). *Svensk Kem. Tidskr.*, 1944, 56, p. 95.
- [5] HUTCHINSON (J.) et DALZIEL (J. M.). Flora of West Tropical Africa. 4, p. 424. The Crown Agents for Colonies. Londres, 1936.
- [6] LAIDLAW (R. A.) et SMITH (G. A.). *Chem. Ind.*, 1958, p. 1325.
- [7] PACHECO (H.) et CHADENSON (M^{lle} M.). *C. R. Ac. Sc.*, 1956, 242, p. 1621.