

**SUR UNE EBENACEE GUYANAISE :  
DIOSPYROS GUIANENSIS Gürke**

par J. BRUNETON (\*) et C. MORETTI (\*\*)

Dans le cadre d'une étude systématique des ressources de la flore de la Guyane nous nous sommes intéressés à une Ebenacée : le *Diospyros guianensis*.

*Diospyros guianensis* Gürke (= *D. paralea* Steud [4]) est un petit arbre à feuilles pétiolées elliptiques, coriaces. Les fleurs, subsessiles, sont dioïques : fleurs mâles en groupes, fleurs femelles subsolitaires. La corolle est à quatre lobes ovales aigus, les étamines à filet très court. Le fruit est globuleux, lisse, luisant. L'utilisation en médecine populaire est réduite : traitement de la jaunisse à l'aide d'infusion de feuilles [9] et de certaines dermatoses par l'écorce rapée.

Le lot étudié a été récolté à Litani par l'un d'entre nous (C. M.) et un échantillon d'herbier est conservé au centre O.R.S.T.O.M. de Cayenne sous le n° CM 834. Les résultats qui font l'objet de cette note concernent les composés triterpéniques et quinoniques présents dans les différents organes de la plante.

Les écorces de tiges broyées sont extraites par l'éther de pétrole en Soxhlet. La solution organique, séchée sur sulfate de sodium, est distillée sous vide et laisse un résidu représentant 2 % du poids de drogue sèche. Le fractionnement de ce résidu est effectué par une suite de chromatographies sur colonne de silice et de chromatographies préparatives sur couche mince. On isole ainsi successivement quatre composés : une quinone et trois triterpènes.

1) *Méthyl-7 juglone* : 1. Isolé des premières fractions benzéniques, cristallisé dans l'hexane, F 122° ce composé (C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>) a un spectre de R.M.N. très caractéristique : s, 2,40 ppm (Ar—CH<sub>3</sub>) ; s, 6,95 ppm (2 H de l'enedione) ; 2 d, 7,30 et 7,47 ppm, J = 1,5 Hz (2 Ar — 4) ; s 11,9 ppm (Ar—OH). La position très déblindée du signal du proton

(\*) C.E.P.M., U.E.R. Médecine et Pharmacie, 16, bd Daviers, 49000 Angers.

(\*\*) O.R.S.T.O.M., B. P. 165, Cayenne, Guyane.

phénolique et la présence de deux protons aromatiques en *ortho* permet d'identifier la méthyl-7 juglone 1. Cette quinone est très fréquente chez les *Diospyros* [6], [7] mais aussi chez certaines espèces de *Drosera* [7] on remarquera que dans le cas de *D. guyanensis* 1 est la seule quinone mise en évidence, en particulier il n'a pas été retrouvé les dimères (isodiospyrine, mamegakinone, diospyrine, néodiospyrine...) qui accompagnent souvent ce composé.

2) *Lupéol* 2. Cristallisé dans l'acétone F 214°, C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>OM<sup>+</sup> 426 ce composé représente près de 0,5 % du poids de la drogue sèche et est identifié au lupéol, très argement répandu dans le règne végétal (PF, R.M.N., I.R., dérivé acétylé 3).

3) *Bétulinol* 4. Cristallisé dans l'acétone, F 254° D + 19° il est très proche du précédent : transparence en ultraviolet, absence de bande carbonyle en I.R. La formule brute (C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub>, M<sup>+</sup> à 442, 380 9) montre la présence d'un oxygène supplémentaire, ce dernier étant engagé dans une fonction alcool (diacétyl bétulinol 5) qui plus est il s'agit d'un alcool primaire formé par fonctionalisation d'un méthyl angulaire : pic à m/e 411 = M — 31 dans le spectre de masse [1].

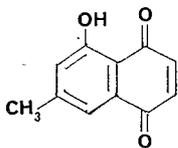
Le spectre de R.M.N. est très proche de celui du lupéol : on retrouve le doublet détriplé du proton méthylénique de la chaîne isopropényle caractéristique des lupanes [5], il n'y a par contre que six groupes méthyles et on note l'existence d'un système AB (3,32 et 3,80 ppm, J = 11,5 Hz) dû aux 2 protons d'un groupe hydroxyméthyl dont l'existence se trouve ainsi confirmée. Sur le spectre de masse outre les pics communs à M — 15, M — 18, M — 43 et surtout le pic de base à m/e 189 on note le pic à m/e 218 dans le spectre de 2 est à m/e 234 dans 4. Cet ion [2] correspondant aux cycles D et E de la molécule l'hydroxyle ne peut être qu'en 27 ou 28. L'ensemble des constantes permet alors d'identifier 4 au lupan-3, 28 diol ou bétulinol (diacétate 5, F 215°, D = + 21°).

4) *Acide bétulinique* 6. Très voisin des précédents ce composé F 298° (Ethanol) est trioxogéné (C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub> M<sup>+</sup> 456, 360 5). Une bande carbonyle (I. R.) et un ion à m/e 268 dans le spectre de masse indiquent la présence d'un groupe carboxylique en 18. 6 est donc l'acide bétulinique (Diazométhane : bétulinate de méthyle F 224°, + LiAlH<sub>4</sub> bétulinol).

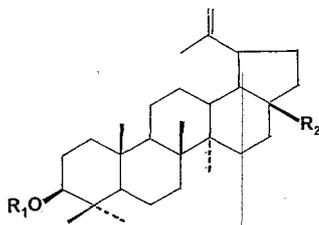
Autres organes. Les racines et les feuilles ont été extraites par le même procédé. Dans les deux cas les composants majoritaires sont le lupéol 2 et la méthyl-7 juglone 1 ; les racines fournissent également 0,06 % de saccharose.

En conclusion on notera que la composition chimique de ce *D. guyanensis* est très proche de celle des autres espèces du même genre. En effet

le lupéol, le bétulinol et l'acide bétulinique sont retrouvés chez la majorité des *Diospyros*, indépendamment de leur origine géographique [3], [8], il en est de même pour la méthyl-7 juglone.



1



2	R <sub>1</sub> = H	R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub>
3	R <sub>1</sub> = COCH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub>
4	R <sub>1</sub> = H	R <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub> OH
5	R <sub>1</sub> = COCH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub> -O-COCH <sub>3</sub>
6	R <sub>1</sub> = H	R <sub>2</sub> = COOH

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] BUDZIKIEWICZ (H.), DJERASSI (C.) et WILLIAMS (O. H.). — Structure elucidation of natural products by mass spectrometry, I, Holden day, San Francisco, 1964.
- [2] BUDZIKIEWICZ (H.), WILSON (J. M.) et DJERASSI (C.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 3638, 1963.
- [3] HEGNAUER (R.). — *Chemotaxonomie der Pflanzen*, IV, 45 Birkhauser Verlag, Bâle, 1966.
- [4] LEMEE (A.). — *Flore de la Guyane Française*, III A. Lechevalier Ed., Paris, 1953.
- [5] NAKANISHI (K.), GOTO (T.), ITO (S.), NATORI (S.) et NOZOE (S.). — *Natural Products Chemistry*, Kodansha, Tokyo, 1975.
- [6] TEZUKA (M.), TAKAHASHI (C.), KUROYANAGI (M.), SATAKE (M.), YOSHIHIRA (K.) et NATORI (S.). — *Phytochemistry*, **12**, 175, 1973.
- [7] THOMSON (R. H.). — *Naturally occurring quinones*, Academic press, Londres, 1971.
- [8] WIMALASEELA (W. H. M.), RAJASEKERA (N. D. S.), SULTANBAWA (M. U. S.), WANIGAMA (G. P.) et BALASUBRAMANIAM (S.). — *Phytochemistry*, **17**, 1007, 1978.