

## Flavonoïdes de *Glycoxylon huberi* Ducke

H. JACQUEMIN\*, A. BOISSONNAT\*\*, G. FAUGERAS\*\*\*, F. TILLEQUIN\*\*  
et P. DELAVEAU\*\*

(\*) Centre ORSTOM de Cayenne,  
B.P. 165, 97305 Cayenne (Guyane)

(\*\*) Département de Pharmacognosie de l'Université René Descartes,  
Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques,  
4, avenue de l'Observatoire, F 75270 Paris Cedex 06

(\*\*\*) Laboratoire de Pharmacognosie,  
UER de Médecine et de Pharmacie de Rouen,  
B.P. 97, F 76800 Saint-Etienne-du-Rouvray

---

### Flavonoids from *Glycoxylon huberi* Ducke,

H. JACQUEMIN, A. BOISSONNAT, G. FAUGERAS, F. TILLEQUIN and P. DELAVEAU. *Ann. Pharm. Fr.*, 1985, 43, 521-525.

SUMMARY. — *The flavonoids from the stem bark of Glycoxylon huberi (South American Sapotaceae) have been extracted and isolated by column chromatography over silica. They have been identified through their physical constants and spectral data with four dihydro-flavonols: 2,3-dihydromyricetin 3- $\alpha$ -L-rhamnoside, astilbin, engelitin and 2,3-dihydromyricetin.*

### Flavonoïdes de *Glycoxylon huberi* Ducke,

H. JACQUEMIN, A. BOISSONNAT, G. FAUGERAS, F. TILLEQUIN et P. DELAVEAU. *Ann. Pharm. Fr.*, 1985, 43, 521-525.

RÉSUMÉ. — *Les flavonoïdes des écorces de tronc de Glycoxylon huberi, Sapotacée sud-américaine, sont extraits puis séparés par chromatographies successives sur colonnes de silice. Leurs constantes physiques et leurs caractéristiques spectrales permettent de les identifier au dihydro-2,3 myricétol 3- $\alpha$ -L-rhamnoside, à l'astilbine, à l'engélitine et au dihydro-2,3 myricétol.*

---

## INTRODUCTION

*Glycoxylon huberi* Ducke (Sapotacées) a été initialement rencontré dans l'Etat d'Amapa au Brésil [2] et plus récemment en Guyane française dans la région de Saint-Georges de l'Oyapock. Il est fréquent dans les forêts inondées des bras de

---

Manuscrit reçu le 4 février 1985, accepté le 27 mars 1985.  
Tirés à part: P. DELAVEAU, à l'adresse ci-dessus (\*\*).

29 SEPT. 1986

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

N° : 23002

Cote : B 53

ex-1

l'estuaire de l'Amazone; il y semble limité aux «igapos» marginaux des canaux de Breves dont il est un des arbres les plus caractéristiques.

C'est un grand arbre de 30 m de haut à écorce gris cendré avec d'importants contreforts à la base. Les feuilles, opposées, courtement pétiolées, elliptiques ou ovales de forme assez variable, sont généralement aiguës à la base et obtuses ou échancrées au sommet. Elles se distinguent à première vue des feuilles des autres espèces par leur nervation caractéristique. La nervure médiane est saillante. Les nervures secondaires, au nombre de 10 à 16, sont proéminentes, sur les deux faces; il existe, en outre, un réseau de nervures plus jeunes distinctement marqué à la face inférieure.

Porté par un pédoncule trapu, dont la longueur n'atteint que rarement 6 mm, le fruit est ovulaire ou subglobuleux, de quelque 2,5 cm de longueur et 1,6 de diamètre avant maturité complète.

Cet arbre est connu sous le nom vernaculaire de «Marubika» en dialecte Palikour. Il ne paraît pas posséder de propriété médicinale, mais il est utilisé dans les cérémonies d'initiation des jeunes filles au moment de la puberté. L'écorce fraîche laisse exsuder un léger latex par incision et possède une saveur astringente et sucrée [4]. Au Brésil, son nom de «paó doce» s'explique par cette saveur sucrée qui nous a incités à entreprendre son étude chimique.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

### MATÉRIEL VÉGÉTAL

Les écorces de *Glycoxylon huberi* ont été récoltées par l'un de nous (H.J.) au village de Payuyn près de la crique de Gabaret (Guyane française). Sous le numéro d'herbier H.J. 2410, des échantillons d'herbier ont été déposés au Centre ORSTOM de Cayenne, au Museum National d'Histoire Naturelle de Paris (Laboratoire de Phanérogamie) et au Musée de Matière Médicale de la Faculté de Pharmacie de Paris.

Des essais préliminaires montrent la présence de flavonoïdes en quantité importante (réaction de la cyanidine: Mg + HCl: coloration violette intense) et de saponosides. La présente étude porte sur les flavonoïdes.

### EXTRACTION DES FLAVONOÏDES TOTAUX

Les écorces de tronc séchées de *Glycoxylon huberi* (3 kg) réduites en poudre fine sont dégraissées par le dichlorométhane dans un appareil type soxhlet. Une partie aliquote de la poudre dégraissée (1 kg) est extraite par l'acétate d'éthyle dans un appareil à extraction continue. La solution organique obtenue distillée sous pression réduite jusqu'à siccité, fournit un résidu pesant 53 g et présentant une réaction de la cyanidine fortement positive.

### ISOLEMENT DES FLAVONOÏDES

Le résidu provenant de la précédente extraction est soumis à une chromatographie sur colonne de silice (70-230 Mesh). L'élution est réalisée par des mélanges dichlorométhane-méthanol de polarité croissante.

Les flavonoïdes contenus dans les fractions obtenues sont finalement purifiées par chromatographies sur colonnes de silice H en utilisant comme éluant:

- le mélange acétate d'éthyle - acide acétique - eau (96-12-3) pour le flavonoïde le plus polaire (F<sub>1</sub>),
- le mélange acétate d'éthyle - acide acétique - eau (90-5-1) pour le flavonoïde de polarité intermédiaire (F<sub>2</sub>),
- le mélange dichlorométhane - acétone - acide acétique (50-50-5) pour les flavonoïdes les moins polaires (F<sub>3</sub> et F<sub>4</sub>).

#### DÉTERMINATION DE STRUCTURE DES FLAVONOÏDES ISOLÉS

Les points de fusion sont mesurés sur un microscope à platine chauffante Reichert et ne sont pas corrigés. Les pouvoirs rotatoires sont déterminés avec un polarimètre électronique Perkin-Elmer 141. Les spectres UV sont enregistrés sur un spectrophotomètre Unicam SP 800. Les spectres de RMN du <sup>1</sup>H sont enregistrés sur un appareil Bruker HX270. Les spectres de masse sont enregistrés sur un spectromètre R 10-10 C par le laboratoire d'applications de Nermag S.A.; nous remercions vivement Mme B. POLLET pour ces enregistrements.

#### Flavonoïde F<sub>1</sub>: dihydro-2,3 myricétol 3-α-L-rhamnoside (1)

Le flavonoïde F<sub>1</sub> cristallise du méthanol en prismes beige, F = 215-217 °C,  $[\alpha]_D^{20} = -95^\circ$  (CH<sub>3</sub>OH, C = 1); son spectre de masse en ionisation chimique (NH<sub>3</sub>) présente des ions intenses (M + H)<sup>+</sup> = 467 et (M + NH<sub>4</sub>)<sup>+</sup> = 484 indiquant une masse moléculaire de 466. Son spectre UV présente des maximums d'absorption à  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}} = 230$  et 292 nm, compatible avec un chromophore dihydroflavanone ou dihydrochalcone [9]. Il est fortement déplacé en milieu alcalin,  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH} + \text{NaOMe}} = 330$  nm, ce qui indique la présence d'hydroxyles phénoliques libres. Un fort déplacement bathochrome par addition de trichlorure d'aluminium,  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH} + \text{AlCl}_3} = 312$  nm, caractérise plus précisément un hydroxyle libre chélaté. Son spectre de RMN du <sup>1</sup>H (DMSO - d<sub>6</sub>, TMS) présente un système AB (J = 10 Hz) de deux protons à 5,04 et 4,65 ppm qui caractérise les H-2 et H-3 *trans*-diaxiaux d'un flavanonol dont l'hydroxyle en 3 est substitué. Ce spectre présente par ailleurs un singulet de deux protons à 6,40 ppm caractérisant les H-2' et H-6' d'un noyau B trisubstitué en 3', 4' et 5' et un système AB (J = 1,5 Hz) de deux protons à 5,93 et 5,88 ppm attribuable aux H-6 et H-8 d'un noyau substitué en 5 et 7. Un doublet (J = 7 Hz) de trois protons à 0,87 ppm met en évidence le CH<sub>3</sub> en 6'' d'un désoxy-6-hexose dont le proton anomérique apparaît sous forme de singulet à 4,95 ppm. L'hydrolyse acide de F<sub>1</sub> (solution méthanolique d'HCl 0,5 N; reflux 30 mn) fournit du rhamnose caractérisé par CCM et une génine identifiée au dihydro-2,3 myricétol (2) [3, 5] par ses constantes physiques et ses caractéristiques spectrales. Il est à remarquer que sur le spectre de RMN du <sup>1</sup>H (DMSO - d<sub>6</sub>, TMS) de cette génine, le H-3 n'apparaît plus sous forme d'un doublet mais d'un doublet de doublets (J = 10 Hz, J' = 5 Hz) par couplage avec l'hydroxyle géminé en position 3 qui disparaît par addition de D<sub>2</sub>O. L'acétylation de F<sub>1</sub> (Ac<sub>2</sub>O; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N; 20 °C; 48 h) fournit un dérivé octa-acétylé (3) caractérisé, sur son spectre de RMN du <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, TMS), par des signaux attribuables à trois acétoxydes d'alcools (3 singulets de trois protons chacun à 1,95; 1,99 et 2,12 ppm) et à cinq acétoxydes de phénols (5 singulets de trois protons chacun à 2,25; 2,27; 2,28; 2,31 et 2,37 ppm). L'ensemble de ces données conduit à attribuer au flavonoïde F<sub>1</sub> une structure de dihydro-2,3 myricétol-3-α-L-rhamnoside (1). Ce composé n'avait été précédemment rencontré à l'état naturel que dans les feuilles de *Catha edulis* Forsk. [3].

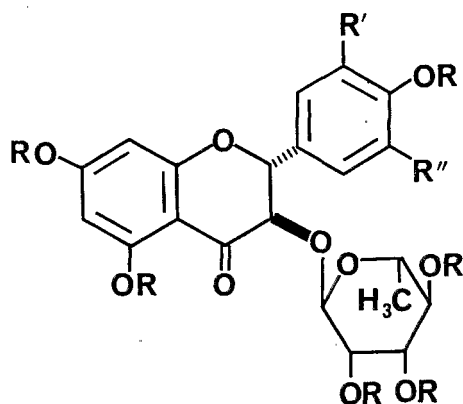
#### Flavonoïde F<sub>2</sub>: astilbine (4)

Le flavonoïde F<sub>2</sub> cristallise du méthanol en aiguilles, F = 180 °C;  $[\alpha]_D^{20} = +5^\circ$  (CH<sub>3</sub>OH, C = 1). Son spectre de masse en ionisation chimique (NH<sub>3</sub>) montre des ions intenses (M + H)<sup>+</sup> = 451 et (M + NH<sub>4</sub>)<sup>+</sup> = 468 en accord avec une masse moléculaire de 450. Son spectre UV indique une structure de flavonol confirmée par la présence du système AB (J = 10 Hz) des deux pro-

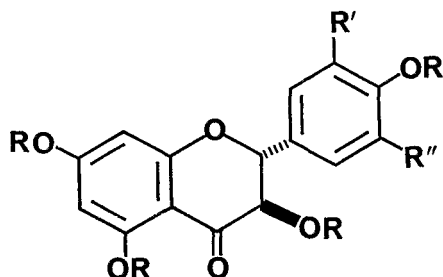
tons en 2 et 3 à 5,11 et 4,73 ppm sur son spectre de RMN du  $^1\text{H}$ . La comparaison de ses constantes physiques et de ses caractéristiques spectrales avec les données bibliographiques [6, 7, 11] et son hydrolyse acide en dihydro-2,3 quercétol (5) [1] et rhamnose permettent d'identifier ce composé à l'astilbine ou dihydro-2,3 quercétol-3 $\alpha$ -L-rhamnoside (4).

*Flavonoïde F<sub>3</sub>: engélitine (6)*

Le flavonoïde F<sub>3</sub> cristallise du méthanol en prismes,  $F = 172-173\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -15^\circ$  ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $C = 1$ ). Sa masse moléculaire, 434, est déduite de la présence d'ions intenses  $(M + \text{H})^+ = 435$  et  $(M + \text{NH}_4)^+ = 452$  sur son spectre de masse en ionisation chimique ( $\text{NH}_3$ ). Ses constantes physiques, ses spectres UV et de RMN du  $^1\text{H}$  [10, 11] et son hydrolyse acide en rhamnose et dihydro-2,3 kaempférol (7) sont en bon accord avec une structure d'engélitine ou dihydro-2,3 kaempférol-3 $\alpha$ -L-rhamnoside (6).



- |                           |                               |
|---------------------------|-------------------------------|
| 1: R = H                  | R' = R'' = OH                 |
| 3: R = CO-CH <sub>3</sub> | R' = R'' = OCOCH <sub>3</sub> |
| 4: R = H                  | R' = OH R'' = H               |
| 6: R = R' = R'' = H       |                               |



- |          |                 |
|----------|-----------------|
| 2: R = H | R' = R'' = OH   |
| 5: R = H | R' = OH R'' = H |

FIG. 1. — Flavonoïdes de *Glyoxyylon huberi* et composés dérivés.

*Flavonoïde F<sub>4</sub>: dihydro-2,3 myricétol (2)*

Le flavonoïde F<sub>4</sub> cristallise de l'eau en prismes, F = 225-227 °C. Ses spectres UV, de RMN du <sup>1</sup>H et de masse, identiques à ceux de la génine obtenue par hydrolyse acide du flavonoïde F<sub>1</sub> permettent de l'identifier au dihydro-2,3 myricétol (2) [5].

## CONCLUSION

Les flavonoïdes isolés des écorces de tronc de *Glycoxylon huberi* sont trois rhamnosides en 3 de flavanonols: le dihydro-2,3 myricétol 3 $\alpha$ -L-rhamnoside (1), l'astilbine (4) et l'engélitine (6) et un flavanonol libre: le dihydro-2,3 myricétol (2). Ces composés peuvent être considérés comme responsables de la saveur sucrée, mais astringente, de ces écorces de tronc [8].

D'un point de vue chimiotaxonomique, la présence de flavanonols chez une Sapotacée n'est pas surprenante. En effet, le dihydro-2,3 quercétol (5) avait été précédemment isolé des coques de fruits d'une autre Sapotacée, *Madhuca butyracea* [1].

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] AWASTHI Y.C. & MITRA C.R., *J. Org. Chem.*, 1962, 27, 2636-2637.
- [2] DUCKE A., *Arch. Jard. Bot., Rio de Janeiro*, 1922, 3, 235.
- [3] GELLERT M., SZENDREI K. & REISCH J., *Phytochemistry*, 1981, 20, 1759-1760.
- [4] GRENAND P., MORETTI C. & JACQUEMIN H., *Pharmacopées traditionnelles de Guyane: Créole, Wayapi, Palikur*, (sous presse, Editions ORSTOM).
- [5] HÄNSEL R. & KALFFENBACH J., *Arch. Pharm. (Weinheim)*, 1961, 294, 158-172.
- [6] HAYASHI K. & KAZUHIKO O., *Misc. Repts. Research Inst. Nat. Ressources*, 1950, 17-18, 19-24; *Chem. Abstr.*, 1953, 47, 705.
- [7] HAYASHI K. & KAZUHIKO O., *Misc. Repts. Research Inst. Nat. Ressources*, 1952, 26, 22-26; *Chem. Abstr.*, 1953, 47, 7493.
- [8] KONISHI F., ESAKI S. & KAMIYA S., *Agric. Biol. Chem.*, 1983, 47, 1419-1429.
- [9] MABRY T.J., MARKHAM K.R. & THOMAS M.B., *The systematic identification of flavonoids*, Springer Verlag, New York, Heidelberg, Berlin, 1970.
- [10] TOMINAGA T., *J. Pharm. Soc. Japan*, 1955, 75, 1399-1404.
- [11] TSCHESCHE R., DELHI S., SEPULVEDA S. & BREITMAIER E., *Phytochemistry*, 1979, 18, 867-869.