

Corynocarpus similis Hemsley, plante alimentaire et toxique de Vanuatu (ex-Nouvelles-Hébrides)

P.CABALION (+) et J.POISSON (++)

(+) ORSTOM, Centre de Port-Vila, Vanuatu (*)
(++) Centre d'Etudes Pharmaceutiques de Châtenay-Malabry, U.A.CNRS n°496
Rue J.B.Clément, 92296 Châtenay-Malabry

Corynocarpus similis Hemsley (Corynocarpacées) est un arbre que l'on ne rencontre qu'à Vanuatu et qui figure parmi les quatre ou cinq espèces du genre, réparties dans le S-O du Pacifique entre la Nouvelle-Guinée et la Nouvelle-Zélande, notamment : C.laevigatus (N.Zélande), C.dissimilis (N.Calédonie) et C.cribbianus (Australie). L'espèce de Vanuatu est connue sous divers noms vernaculaires cités selon l'origine géographique et linguistique. Les numéros des langues locales suivent l'ordre de TRYON (11). Les îles sont citées du Nord au Sud: Vanua-Lava, N'AR NAR(8); Santo, NAVAU(65), AMAKO(44), TAPWI(46?), TAPOI(41); Malo, VUNDONDORA(72 et 73); Pentecôte, GAMEA ou TANGBWIRI(30); TANGBWI(31); Vaté, NAKURUMA(155 à 158); Erromango, WALAOSI ou UVLAVSI(161); Anatom, NEPNAX ou NEPNAI(177). Ces noms, la plupart du temps génériques, sont souvent complétés par une épithète spécifique traduisant la couleur du fruit, mûr et comestible.

L'espèce C.laevigatus (Karaká) est connue pour les propriétés toxiques de ses graines, consommées par les Maoris (1,4,8,9) et dont le principe actif a été identifié à la karakine I, triester β -nitropropionique du glucose (3,5,6,7,9), libérant par hydrolyse l'acide β -nitropropionique responsable des effets convulsivants décrits (2).

Quelques observations rapportées par l'un de nous (P.C.) lors d'enquêtes sur les plantes médicinales et toxiques de Vanuatu, donnent à penser que les graines de C.similis sont également dangereuses (tradition orale de la famille de M. Peter Lowo, sud d'Erromango). Les graines, de la taille et de la dureté d'une noix, auraient été consommées au moins une fois (guerre, disette, cyclone ?) et provoqueraient une intoxication très sérieuse. Le pétail rejette les graines entières et consomme donc le fruit sans danger.

Il était intéressant de savoir si les graines de C.similis contiennent des esters nitropropioniques toxiques du type de la karakine, présents dans C.laevigatus et d'ailleurs retrouvés dans des espèces différentes, notamment certains Astragalus (10) et Indigofera (5).

Nous avons pu effectivement isoler et caractériser la karakine I à partir d'un échantillon de graines récolté le 10/11/1985 dans le sud de l'île d' Erromango, au village d'Happyland. Elle représente pratiquement le seul ester nitropropionique présent. Sa teneur n'est pas négligeable (env. 1%) et il n'est pas douteux que la consommation accidentelle de graines de C.similis donnerait lieu aux mêmes effets toxiques que le Karaká. On trouvera dans la partie expérimentale le protocole d'isolement et d'identification de la karakine.

PARTIE EXPERIMENTALE

340 g de graines de Corynocarpus similis mûres et séchées à une température inférieure à 60° C sont pulvérisées et percolées par de l'acétone. On recueille 2200 ml de percolat que l'on évapore totalement. Le résidu huileux est partagé par reprise avec 250 ml d'éther de pétrole et 200 ml d'eau. La phase aqueuse, ainsi qu'un important insoluble formé à l'interface avec la phase organique, sont séparés et lavés 2 fois par 200 ml d'hexane. L'ensemble est alors épuisé à 3 reprises par de l'acétate d'éthyle qui entraîne la majorité des produits. L'extrait obtenu (400 ml) est séché sur Na₂SO₄ et évaporé, donnant une huile brun-rouge (7,78 g). Celle-ci abandonne par repos à 0° de fines aiguilles blanches qui sont séparées et lavées à l'acétate d'éthyle froid. Par CCM(gel de silice;

(*) adresse actuelle: ORSTOM, 213 rue Lafayette, 75010 Paris. ORSTOM Fonds Documentaire

N° : 24213 ex. 1
Cote : B M
Date : 87 09 01

AcOEt/HCOOH/H₂O,50/48/1) on observe une tache unique. Après recristallisation dans l'acétate d'éthyle, puis dans l'éthanol, on obtient un produit F. 123° (Kofler), C₁₅H₂₁O₁₅N₃ (calc. % C 37,27 ; H 4,34 ; N 8,70. tr. C 37,44 ; H 4,55 ; N 8,85), RMN ¹H (appareil Bruker 200 MHz solvant CDCl₃, TMS) δ ppm 3,07 (t,6H); 3,53 (m,1H); 3,77 (m,2H); 4,37 (2 q superposés,2H); 4,78 (m,6H); 4,88 (t,1H, J_{HH} = 8 Hz et 9 Hz); 5,73 (d,1H, J_{HH} = 8 Hz). Ces constantes sont identiques à celles de la karakine (tris-[nitro-3 propanoyl]-1,2,6 β-D glucopyranose) I (6,7) et cette structure est confirmée en RMN par des expériences d'irradiation qui montrent les couplages caractéristiques entre les protons de la partie β-D glucopyranose.

Les eaux-mères de la karakine examinées en CCM ne permettent pas de mettre en évidence des quantités appréciables d'autres hétérosides que la karakine.

REMERCIEMENTS:

Nous remercions le Professeur B.P.I.MOLLOY (University of Christchurch, Nouvelle-Zélande) pour ses informations sur les Corynocarpus et Mme N.KUNESCH pour la détermination des spectres de RMN de la karakine.

BIBLIOGRAPHIE:

1. ASTON B.C. (1934) Live-stock poisoning in New Zealand. *N.Zeal.J.Agr.*,150-55.
2. BELL M.E. (1974) Toxicology of Karaka Kernel, Karakin and β-nitropropionic acid. *N.Zeal.J.Sci.*,17,327-34.
3. CARTER C.L. (1951) The Constitution of Karakin. *J.Sci.Food Agric.*,2,54.
4. CONNOR H.E. (1977) The Poisonous Plants of New Zealand. *N.Zeal.D.S.I.R. Bull.*,99,61-64.
5. FINNEGAN R.A., MUELLER W.A. (1965) Chemical examination of a toxic extract of *Indigofera endecaphylla*. The endecaphyllines; *J.Pharm.Sc.*,54,1136-44.
6. FINNEGAN R.A., STEPHANI R.A. (1968) The structure of karakine. *Lloydia*, 33,491-92.
7. HARLOW M.C., STERMITZ F.R., THOMAS R.D. (1975) Isolation of nitro compounds from *Astragalus* species. *Phytochem.*,14, 1421-23.
8. MOYER B.B., PFEFFER P.E., VALENTINE K.M., GUSTINE D.L. (1979) 3-nitropropanoyl-D-glucopyranose of *Corynocarpus laevigatus*. *Phytochem.*,18,111-13.
9. SKEY W. (1871) The Isolation of the Bitter Substance of the Nut of Karaka Tree (*Corynocarpus laevigatus*). *Trans.N.Zeal.Inst.*,4,316-21.
10. STERMITZ F.R., LOWRY W.T., UBBEN E., SHARIFI J. (1972) 1,6-Di-3-nitropropanoyl-D-glycopyranoside from *Astragalus cibarius*. *Phytochem.*,11, 3525-27.
11. TRYON D.T. (1976) New Hebrides Languages : An internal classification. Pacific Linguistics Series C, n°50, ANU, Canberra.

P. CABALION, J. BRUNSON

Corynocarpus similis.....

FORMULE A INSERER :

I

