

NEG 1233



Short Communication

CORYNOCARPUS SIMILIS HEMSLEY, PLANTE ALIMENTAIRE ET TOXIQUE DE VANUATU (EX-NOUVELLES-HEBRIDES)

P. CABALION^a et J. POISSON^b

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

(Accepté Juin 18, 1987)

Introduction

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 (1976). Les îles sont citées du Nord au Sud: Vanua-Lava, N'Ar Nar (8); Santo, Navau (65), Amako (44), Tapwi (46?), Tapo (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 Nephnai (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* (Karaka) est connue pour les propriétés toxiques de ses graines, consommées par les Maoris (Skey, 1871; Aston, 1934; Connor, 1977; Moyer et al., 1979) et dont le principe actif a été identifié à la karakine I, triester β -nitropropionique du glucose (Skey, 1871; Carter, 1951; Finnegan et Müller, 1965; Finnegan and Stephani, 1968; Harlow et al., 1975), libérant par hydrolyse l'acide β -nitropropionique responsable des effets convulsivants décrits (Bell, 1974).

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

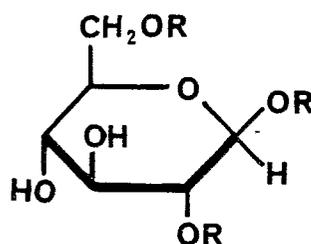
*Adresse actuelle: ORSTOM, 213 rue Lafayette, 75010 Paris.



dureté d'une noix, auraient été consommées au moins une fois (guerre, disette, cyclône?) et provoqueraient une intoxication très sérieuse. Le bétail 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* (Stermitz et al., 1972) et *Indigofera* (Finnegan et Müller, 1965).

Nous avons pu effectivement isoler et caractériser la karakine I à partir d'un échantillon de graines récolté le 10 novembre, 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 Karaka. On trouvera dans la partie expérimentale le protocole d'isolement et d'identification de la karakine.



I R: $-\text{OC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NO}_2$

Partie expérimentale

Trois cent quarante grammes de graines de *C. 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 qu'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 Na_2SO_4 et évaporé, donnant une huile brun-rouge (7.78 g). Celle-ci abandonne par repos à 0°C de fines aiguilles blanches qui sont séparées et lavées à l'acétate d'éthyle froid. Par CCM (gel de silice; $\text{AcOEt}/\text{HCOOH}/\text{H}_2\text{O}$, 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), $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}_3$ (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 CDCl_3 , 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, $J_{\text{HH}} = 8$ 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 (Finnegan and Stephanie, 1968; Harlow et al., 1975) 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

- Aston, B.C. (1934) Live-stock poisoning in New Zealand. *New Zealand Journal of Agriculture*, 150–155.
- Bell, M.E. (1974) Toxicology of karaka kernel, karakin and β -nitropropionic acid. *New Zealand Journal of Science*, 17, 327–334.
- Carter, C.L. (1951) The constitution of karakin. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2, 54.
- Connor, H.E. (1977) The poisonous plants of New Zealand. *New Zealand Department of Scientific and Industrial Research, Bulletin*, 99, 61–64.
- Finnegan, R.A. and Mueller, W.A. (1965) Chemical examination of a toxic extract of *Indigofera endecaphylla*. The endecaphyllines. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 54, 1136–1144.
- Finnegan, R.A. and Stephani, R.A. (1968) The structure of karakine. *Lloydia* 33, 491–492.
- Harlow, M.C., Stermitz, F.R. and Thomas, R.D. (1975) Isolation of nitro compounds from *Astragalus* species. *Phytochemistry*, 14, 1421–1423.
- Moyer, B.B., Pfeffer, P.E., Valentine, K.M. and Gustine, D.L. (1979) 3-Nitropropanoyl-D-glucopyranose of *Corynocarpus laevigatus*. *Phytochemistry* 18, 111–113.
- Skey, W. (1871) The isolation of the bitter substance of the nut of karaka tree (*Corynocarpus laevigatus*). *Transactions of the New Zealand Institute* 4, 316–321.
- Stermitz, F.R., Lowry, W.T., Ubben, E. and Sharifi, J. (1972) 1,6-Di-3-nitropropanoyl- β -D-glycopyranoside from *Astragalus cibarius*. *Phytochemistry* 11, 3525–3527.
- Tryon, D.T. (1976) *New Hebrides Languages: An Internal Classification*. Pacific Linguistics Series C, n°50, ANU, Canberra.

