

## NOTE SUR LE *DIONCHOPHYLLUM THOLLONII* Baill.

par A. BOUQUET et R. PARIS (\*) (\*\*)

Laboratoire de Matière Médicale, Faculté de Pharmacie de Paris  
et Mission O. R. S. T. O. M. au Congo

Au cours des enquêtes menées par l'un d'entre nous au Congo (région de Brazzaville), pour dresser l'inventaire des plantes médicinales de cette région, notre attention fut attirée à plusieurs reprises par des féticheurs locaux sur les propriétés médicinales du *Dionchophyllum thollonii*.

Cette curieuse plante, longtemps rattachée aux Flacourtiacées [2], fait maintenant partie de la petite famille des Dionchophyllacées, créée en 1951 par AIRY SHAW [1], avec deux autres lianes de l'Afrique tropicale humide : *Habropetalum dawei* (Hutch. & Dalz.) Airy Shaw, et *Triphyphyllum peltatum* (Hutch. & Dalz.) Airy Shaw.

Ces plantes sont tout à fait remarquables par leurs grandes feuilles étroites, finement nervurées, terminées par une paire de crochets et par leurs graines ailées, orbiculaires, atteignant parfois un diamètre de dix centimètres. Elles ont aussi une distribution très limitée : *Habropetalum* ne se trouve que dans les broussailles de la zone côtière de la Sierra Leone ; *Triphyphyllum* ne se rencontre que dans les forêts denses de la Sierra Leone, du Libéria et de l'Ouest de la Côte-d'Ivoire. Le *Dionchophyllum thollonii* n'est connu que par des échantillons en provenance du Congo-Brazzaville et du Gabon.

C'est une grande liane pouvant atteindre 30 ou 40 mètres de long dans les formations primitives, mais devenant, à la suite des défrichements, plus ou moins sarmenteuse ou rampante et de ce fait beaucoup plus facilement repérable. On la trouve en abondance dans la région montagneuse que l'on désigne communément sous le nom du plateau des Cataractes, qui s'étend de Brazzaville à Boko-Songo et des bords du Congo jusqu'à la voie de chemin de fer Brazzaville - Pointe-Noire. La plante remonte jusqu'à la frontière gabonaise le long des galeries et des flots forestiers qui jalonnent les vallées du Djoué, de la Bouenza et de la Louéssé, pour atteindre le bassin supérieur de l'Ogooué et vraisemblablement aussi celui de la Nyanga.

(\*) Avec la collaboration de M. A. DANGEARD.

(\*\*) Manuscrit reçu le 28 septembre 1967.

Les féticheurs congolais recommandent de mâcher les feuilles avec des graines de maniguette pour lutter contre l'impuissance sénile ou comme aphrodisiaque ; cette médication aurait aussi les propriétés de retarder les effets de l'ivresse. La pulpe des racines est employée comme révulsif en frictions pour traiter les maux de reins. Certains féticheurs s'en servent pour soigner les lépreux : la pulpe fraîche est appliquée sur les macules lépreuses, mais en faisant bien attention de ne pas laisser l'emplâtre trop longtemps car la drogue aurait aussi une action vésicante.

Les recherches chimiques préliminaires effectuées à Brazzaville sur du matériel frais, laissant supposer l'existence dans les racines d'un certain nombre de principes actifs, il nous a paru intéressant de pousser plus avant l'étude de cette drogue.

Les échantillons analysés proviennent des environs de Brazzaville et ont été récoltés au km 45 de la route de Kinkala, dans les recrus forestiers bordant l'ancienne route. Ils sont constitués par de grosses racines d'un diamètre variant de 1 à 5 cm, présentant une zone libérienne épaisse de texture lisse, se détachant facilement du cylindre central constitué par des faisceaux épais de gros vaisseaux du bois.

## RECHERCHES PRÉLIMINAIRES

Elles ont été faites sur la plante fraîche (écorces seulement).

*Humidité* : mesurée par perte de poids à l'étuve à 100° d'un poids connu d'écorces : *teneur en eau* : 56 %.

*Recherche des composés polyphénoliques* :

Nous avons opéré sur l'infusé à 20 %.

*Anthocyanes* : L'infusé n'est pas coloré en rose et ne vire pas au bleu par l'addition d'ammoniaque : *pas d'anthocyanes*.

*Tanins* : l'infusé donne un précipité notable avec la gélatine salée et une coloration brun noir avec la solution officinale de perchlorure de fer.

*Flavonoïdes* : la réaction de la cyanidine (HCl + Mg) est négative, malgré la coloration jaune de l'infusé.

*Recherche des alcaloïdes* :

Par extraction en milieu chlorhydrique de 5 g de drogue et après 24 heures de contact, le filtrat ne donne aucune réaction avec les réactifs de Mayer, Dragendorff et Bertrand : donc *absence d'alcaloïdes*.

*Recherche des saponosides* :

Le décocté à 1 % des écorces sèches pulvérisées donne par agitation une mousse persistante ; l'indice mousse déterminé par dilutions successives est de 250.

*Recherche des mucilages* (indice de gonflement de la poudre et précipitation par l'alcool de l'infusé) :

Recherche négative, mais la *présence d'amidon* révélable par l'eau iodée entraîne la formation d'un empois pouvant induire en erreur lors de l'obtention de décoctés aqueux.

*Recherche des quinones* :

La drogue est humectée par l'acide chlorhydrique à 5 % et extraite par du chloroforme ; le solvant, filtré après 24 heures de contact, donne avec la soude une coloration violette intense indiquant la *présence de quinones libres*.

La solution chloroformique évaporée à sec, donne un résidu microcristallin qui, repris par le méthanol et additionné d'une solution aqueuse d'acétate de nickel à 5 % (Réaction de Brissemonet et Combes), fournit une coloration violette, sans précipité, indiquant que le produit serait une *naphtoquinone*. Certaines naphtoquinones étant volatiles, nous avons essayé de distiller 10 ml de teinture au 1/5 acidifiée par de l'acide phosphorique ; le distillat, coloré en jaune, donne avec la soude une coloration violette indiquant la *présence de quinones volatiles*.

## ÉTUDE CHIMIQUE DES ÉCORCES

### 1. — EXTRACTION DE LA PLANTE STABILISÉE.

Après stabilisation par ébullition dans l'éthanol bouillant les écorces sont séchées, pulvérisées et extraites dans un appareil de Soxhlet par l'éthanol pendant 5 heures. Les liqueurs extractives sont concentrées sous vide au bain-marie de façon à obtenir un extrait correspondant à la moitié du poids de la drogue fraîche, soit 350 ml (environ).

Ces extraits, troubles, laissent déposer par refroidissement un précipité assez abondant blanchâtre qui est recueilli par centrifugation (*P 1*). Les liqueurs extractives sont encore concentrées de moitié pour éliminer le plus possible d'alcool, puis épuisées à froid dans une ampoule à décantation successivement par de l'éther de pétrole, de l'éther éthylique, de l'acétate d'éthyle, de l'acétone et du méthanol.

A partir du liquide de stabilisation on obtient :

— avec l'éther de pétrole 0,78 g d'un extrait rouge orangé où se forment très rapidement de beaux cristaux orangés ;

— avec l'éther éthylique 1,05 g d'un extrait rouge brunâtre sirupeux.

L'acétate d'éthyle est concentré à 100 ml ; d'une couleur brun-rouge, il donne avec la potasse une coloration violacée.

L'acétone reste pratiquement incolore et semble ne plus rien enlever. Le méthanol dissout entièrement le résidu.

## 2. — EXTRACTION DE LA PLANTE SÈCHE PAR LES SOLVANTS SUCCESSIFS.

200 g d'écorces séchées à l'air sont, après macération à froid de 24 heures, épuisées au Soxhlet pendant 5 heures successivement par : éther de pétrole, chloroforme, éther éthylique, acétate d'éthyle, acétone, éthanol à 96°, méthanol. Les différents solvants sont concentrés par distillation jusqu'à un volume de 100 ml environ.

L'éther de pétrole fournit par évaporation à sec un extrait rouge orangé où apparaissent de nombreux cristaux et représentant 0,21 % du poids de la plante sèche.

Par évaporation du chloroforme, on obtient un extrait brun rougeâtre correspondant à 0,50 % du poids de plante sèche, où apparaissent aussi des cristaux rouge foncé.

L'éther éthylique donne un extrait (0,30 % du poids de la drogue) rouge orangé fournissant également de nombreux cristaux.

A la fin de l'épuisement, avec l'acétate d'éthyle on observe dans le ballon un précipité pulvérulent brun verdâtre qui est recueilli par décantation (P 2). Par concentration on a un précipité plus abondant marron clair, pulvérulent qui est recueilli par filtration sur plaque de verre fritté (P 3).

L'acétone donne lui aussi par concentration un précipité blanchâtre pulvérulent (P 4) recueilli par centrifugation ; l'extrait acétonique présente une fluorescence violette devenant d'un bleu intense en présence des alcalis.

Lors de la concentration, les liqueurs alcooliques donnent des produits sirupeux légèrement fluorescents, devenant, en milieu alcalin, d'une belle fluorescence bleue.

### CARACTÉRISATION ET PURIFICATION DES QUINONES

Après différents essais, nous avons adopté, pour caractériser les quinones extraites, la chromatographie sur plaques de Kieselgel G de 0,25 mm d'épaisseur activées par séjour d'une demi-heure à l'étuve à 105° ; les prises d'essai déposées sont de 10  $\mu$  ; le solvant utilisé est le mélange hexane (80)-acétate d'éthyle (20) et le révélateur, la potasse alcoolique à 5 %.

En un premier temps, nous avons opéré avec les différents extraits obtenus avec la plante fraîche stabilisée et différentes naphthoquinones de référence (Chromatogramme) et en particulier de la plumbagone (plumbagine) extraite par l'un de nous du *Diospyros xanthochlamys* [4].

Nous constatons que l'éther de pétrole, l'éther et l'extrait chloroformique des essais préliminaires donnent une seule tache présentant un Rf voisin de celui de la plumbagone. Par contre l'acétate d'éthyle, l'acétone et le méthanol ne contiennent pas de quinone libre.

Avec les extraits obtenus par extraction des écorces sèches par les solvants successifs nous constatons que l'éther de pétrole, le chloroforme, l'éther éthylique et l'acétate d'éthyle fournissent dans les mêmes conditions expérimentales une seule tache de Rf identique à celui de la plumbagone, mais que, comme précédemment, les extraits acétoniques et alcooliques ne semblent pas contenir de quinone et ne donnent pas de spot révélable par la potasse alcoolique.

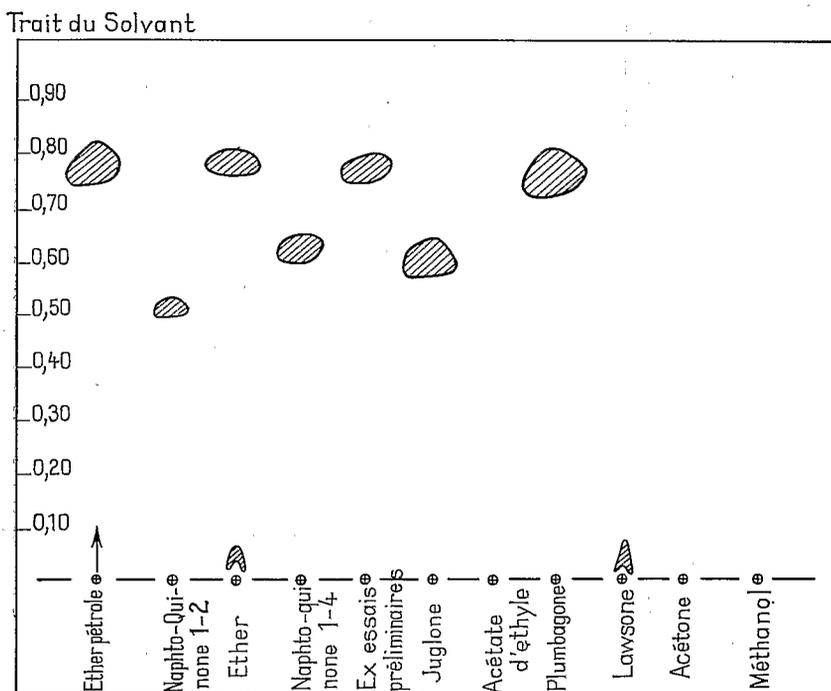


FIG. 1

La quinone isolée paraissant très soluble dans les solvants organiques, nous avons d'abord essayé de la faire cristalliser dans l'alcool à 60°. Par dissolution à chaud dans le minimum de solvant, on obtient par refroidissement une abondante cristallisation, mais le produit obtenu est coloré en brun jaune et du fait de sa solubilité, il est difficile à laver.

La microsublimation donne d'excellents résultats, mais n'est applicable qu'à de faibles quantités de produit et entraîne une perte importante de matière première par suite d'altération au cours du chauffage.

La quinone étant volatile, nous avons cherché à la purifier par distillation : les divers résidus d'extraction sont délayés dans de l'eau distillée additionnée de 5 % d'acide phosphorique et placés dans un ballon muni d'un réfrigérant descendant. Par chauffage modéré la quinone distille en même temps que la vapeur d'eau, et cristallise dans le réfrigérant et

dans le ballon qui reçoit le distillat en fines aiguilles jaune orangé. Le produit cristallisé est recueilli par filtration sur verre fritté et séché sous vide en présence d'anhydride phosphorique.

Par cette méthode les rendements sont les suivants :

Ether de pétrole .....	0,04 %
Chloroforme .....	0,10 %
Ether éthylique .....	0,07 %
Acétate d'éthyle .....	0,15 %

ce qui représente un total de 0,36 g de produit pur cristallisé pour 100 g d'écorces sèches.

La chromatographie en couche mince (Chromatogramme 1) faite avec différentes quinones donnait à penser que la quinone isolée était identique à la plumbagone, ce qui fut confirmé par l'examen des spectres ultraviolet et infra-rouge qui se sont révélés identiques à ceux du témoin.

Nous avons confirmé ce résultat par la préparation du dérivé acétylé :

100 mg de quinone sont dissous dans 10 ml d'anhydride acétique auxquels on ajoute 1 ml de pyridine redistillée. Après 24 heures de repos, ce liquide est versé goutte à goutte dans 150 ml d'eau glacée en agitant après chaque addition. Après 24 heures de repos, le dérivé acétylé est recueilli par centrifugation, lavé à l'eau distillée et séché sous vide phosphorique.

C'est un produit blanc jaunâtre, microcristallin, ayant un point de fusion de 180° ; ainsi la quinone isolée des écorces du *Dionchophyllum thollonii* doit être identifiée par ses propriétés physiques et chimiques à la plumbagone (plumbagine) ou méthyl-2 hydroxy-5 1-4 naphtoquinone.

D'autre part, lors de l'épuisement par les solvants successifs, par concentration des derniers solvants, notamment l'acétate d'éthyle et l'acétone, sont obtenus des précipités grisâtres solubles dans l'eau et dans l'alcool à 60°, fournissant une mousse abondante par agitation en milieu aqueux. Il s'agit de saponosides : après hydrolyse acide (acide sulfurique normal pendant deux heures au bain-marie bouillant), ils donnent d'une part, un précipité soluble dans l'éther et d'autre part une liqueur où après neutralisation par le carbonate de baryum peuvent être caractérisés des sucres (glucose, galactose, rhamnose), par chromatographie sur couche mince (support : Kieselgel G - Solvant : N butanol, isopropanol, eau : 5-3-1-révéléateur : phosphate d'aniline) et par chromatographie descendante sur papier (solvant butanol-pyridine-eau : 6-4-3).

Malheureusement la purification de ces saponosides est très difficile ; des essais de cristallisation dans divers solvants (acétate d'éthyle, acétone, alcool, etc.) ont été infructueux. Ces saponines, même lavées au chloroforme et à l'éther, contiennent toujours de petites quantités de quinones qui ne sont que partiellement libérées par traitement à froid en milieu acide (acides acétique, phosphorique). Remarquons à ce sujet qu'une

partie seulement de la plumbagone est directement extractible par les solvants, une autre partie est libérée après traitement en milieu acide.

Signalons enfin que la plumbagone, des saponosides et une substance fluorescente (fluorescence bleue en milieu alcalin) ont également été caractérisés dans le bois de la racine.

Ces recherches seront approfondies dès réception d'une nouvelle quantité de matière première.

*Conclusion* : la racine de *Dionchophyllum thollonii* contient, en dehors de saponines, une quinone qui a été identifiée à la plumbagone (méthyl-2 hydroxy-5 1-4 naphtoquinone). Cette quinone, d'abord isolée de la racine de *Plumbago europaea* puis de *Plumbago rosea* et *P. zeylanica* a été retrouvée chez divers Droséras (Droséracées) et chez des *Diospyros* (Ebé-nacées). Elle existerait aussi dans la « racine de Babink » (= *Rubia tinctorum*, Rubiacées).

Les *Dionchophyllum* ont d'abord été rattachés aux Flacourtiacées [2] ils sont maintenant classés dans la petite famille des Dionchophyllacées. METCALFE [3] a signalé les affinités anatomiques avec les Droséracées ; ce rapprochement est maintenant confirmé par la présence commune de plumbagone.

Au point de vue thérapeutique, il est intéressant de rappeler que cette quinone est un bactériostatique puissant (inhibant notamment la croissance du staphylocoque à la dilution de 1 pour 500.000) — très proche chimiquement de la vitamine K, elle est douée de propriétés coagulantes. Enfin, comme beaucoup de quinones elle possède, en usage externe, des propriétés vésicantes, antitumorales et kératolytiques. Cela justifie les emplois en médecine populaire et en particulier l'utilisation comme anti-lépreux.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] AIRY SKAW (H. K.). — *Kew Bull.*, 1951, n° 3, p. 327.
- [2] HUTCHINSON (J.) et DALZIEL (J. M.). — *Flora of West Tropical Africa*. The Crown agents for the Colonies, Londres, 2° éd., 1963.
- [3] METCALFE (C. R.). — *Kew Bull.*, 1951, n° 3, p. 351.
- [4] PARIS (R.) et MOYSE-MIGNON (M<sup>me</sup> H.). — *C. R. Ac. Sc.*, 1949, 228, p. 2063.