

MALPIGHIACEES : NOUVELLE FAMILLE A IRIDOIDES ETUDE DU *STIGMAPHYLLON SAGITTATUM*

D. SAINTY, F. BAILLEUL, P. DELAVEAU

*Laboratoire de Pharmacognosie, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques,
4 avenue de l'Observatoire, F-75270 Paris Cedex 06*

ET

H. JACQUEMIN

*Office de la Recherche Scientifique et Technique d'Outre-Mer,
Centre de Cayenne, Guyane*

ABSTRACT.—From leaves of *Stigmaphyllon sagittatum* (Malpighiaceae) three known iridoids were isolated: galioside (1), geniposidic acid (2) and monotropein (3), the structures of which were established by spectral analysis. It is the first time that iridoids have been described in Malpighiaceae and this interesting occurrence is discussed.

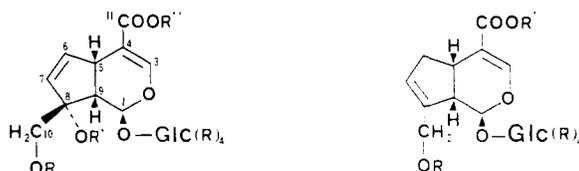
Une recherche systématique sur les plantes à iridoïdes de la flore guyanaise a été entreprise dans le cadre d'une collaboration entre le Centre ORSTOM de Cayenne et le Laboratoire. L'étude des feuilles de *Stigmaphyllon sagittatum* Juss. (Malpighiacées) fait l'objet de la présente publication.

Le *S. sagittatum* est une plante herbacée grimpante de 3 à 6 m de haut, à feuilles opposées, profondément lobées, cordées à la base et tomenteuses à la face inférieure (1). Le matériel végétal a été récolté par l'un de nous à Cayenne. Un échantillon d'herbier (HJ 2313) est déposé au Centre ORSTOM (Cayenne).

RESULTATS ET DISCUSSION

Trois composés ont été isolés par chromatographies successives d'un extrait méthanolique des feuilles de *S. sagittatum*. Leurs spectres uv ont présenté une absorption caractéristique d'un chromophore iridoïde en accord avec les spectres ir. Le premier d'entre eux a été identifié au galioside 1 (ou ester méthylique de la monotropéine) par détermination des constantes physiques et des caractéristiques spectrales du composé libre 1 et des composés penta-et hexaacétylés 4 et 5. L'étude en rmn du ¹³C des déplacements chimiques des signaux de C-7, C-8 et C-9 de 1 ont permis en particulier de fixer la configuration 8αOH de cet iridoïde (2). Ces résultats ont été confirmés par comparaison avec les données bibliographiques (3). Les deux autres composés isolés ont été identifiés à l'acide géniposidique 2 et à la monotropéine 3 essentiellement par étude des spectres de rmn du ¹H à haut champ et de masse en ionisation chimique sur les composés libres 2 et 3 ou après peracétylation: 2→6 et 3→8 et 9. Ces structures ont été ensuite confirmées par corrélation chimique après méthylation par le diazométhane: 6→7, 8→4 et 9→5.

Ces trois iridoïdes ont déjà été décrits à l'état naturel: la monotropéine (3) est fréquemment rencontrée dans le règne végétal, en revanche l'acide géniposidique (2) et le galioside (1) n'ont été isolés jusqu'à présent que chez les Rubiacées (4, 5, 3). La présence conjointe de ces trois composés est en accord avec les théories biogénétiques précédemment décrites (6, 7). Cependant la présence d'iridoïdes dans les feuilles de *S. sagittatum* revêt un intérêt chimiotaxonomique; c'est en effet la première fois que de tels composés ont été isolés de la famille des Malpighiacées.



<u>1</u>	R = H	R' = H	R'' = Me	<u>2</u>	R = H	R' = H
<u>3</u>	R = H	R' = H	R'' = H	<u>6</u>	R = Ac	R' = H
<u>4</u>	R = Ac	R' = H	R'' = Me	<u>7</u>	R = Ac	R' = Me
<u>5</u>	R = Ac	R' = Ac	R'' = Me			
<u>8</u>	R = Ac	R' = H	R'' = H			
<u>9</u>	R = Ac	R' = Ac	R'' = H			

Parmi les nombreuses études phylogéniques actuelles, seul Dahlgren (8) a proposé un système de classification des Angiospermes dans lequel la présence d'iridoïdes est un des critères taxonomiques retenus. Or cet auteur place les Malpighiacées dans l'ordre des Polygalales en compagnie de quatre autres familles où la présence d'iridoïdes n'a jusqu'à présent jamais été signalée. L'éloignement des Polygalales des autres ordres à iridoïdes rend ce résultat encore plus surprenant, ce qui devra certainement être pris en compte pour une discussion critique de la place des Malpighiacées au sein de la classification.

EXPERIMENTAL¹

EXTRACTION ET ISOLEMENT DES IRIDOÏDES.—Les feuilles (0,5 kg), préalablement dégraissées par le chloroforme, ont été épuisées par le méthanol à froid, ce qui a fourni 25 g d'un résidu sec riche en iridoïdes. Des chromatographies successives (Kieselgel 35-70 mesh, solvant: chloroforme-méthanol 85:15 v/v; Kieselgel 60 H, solvant: chloroforme-méthanol-eau 65:35:4 v/v) ont permis d'obtenir 410 mg de galioside (1), 380 mg d'acide géniposidique (2) et 860 mg de monotropéine (3).

GALIOSIDE (1).—Non obtenu à l'état cristallisé. Constantes physiques ($[\alpha]$) et caractéristiques spectrales (uv, ir, rnm ¹³C) identiques à celles précédemment décrites (2, 3). 100 mg de 1 fournissent après acétylation 95 mg de penta-acétylgalioside 4 et 65 mg d'hexaacétylgalioside 5.

4.—Constantes physiques (f , $[\alpha]$) et caractéristiques spectrales (uv, ir, rnm ¹H) identiques à celles précédemment décrites (2, 3); sm (ic): m/z (ζ_7^-): 632 (MNH₄)⁻ (21), 615 (MH⁻) (2), 572 (18), 331 (100), 271 (15), 169 (19).

5.—Non obtenu à l'état cristallisé. $[\alpha]^{20}_D = -50^\circ$ (CHCl₃); uv: λ MeOH max nm (log ϵ): 232 (3,74); ir: ν max cm⁻¹: 1760, 1380, 1235, 1050; sm (ic): m/z (ζ_7^-): 674 (MNH₄)⁻ (39), 657 (MH⁻) (2), 585 (20), 331 (100), 271 (36), 259 (68).

ACIDE GÉNIPOSIDIQUE (2).—Non obtenu à l'état cristallisé. Constantes physiques ($[\alpha]$) et caractéristiques spectrales (uv, ir, rnm ¹H) identiques à celles précédemment décrites (9, 10). 100 mg de 2 fournissent après acétylation 135 mg d'acide pentaacétylgéniposidique 6 identique

¹Spectres de masse en ionisation chimique (+ NH₃): appareil VG Micromass 70-70F.

(10) à un échantillon authentique. 50 mg de **6** fournissent après méthylation ($\text{CH}_2\text{N}_2/\text{éther}$) 50 mg de **7** identique (f, ccm, ir) au pentaacétylgéniposide.

MONOTROPÉINE (**3**).—Constantes physiques (f) et caractéristiques spectrales (uv, ir, rmn ^1H) identiques à celles d'un échantillon authentique. 150 mg de **3** fournissent après acétylation 170 mg de pentaacétylmonotropéine **8** et 60 mg d'hexaacétylmonotropéine **9**.

8.—Constantes physiques (f) et caractéristiques spectrales (uv, ir, rmn ^1H) identiques à celles précédemment décrites (**11**): sm (ic): m/z ($\%$): 618 (MNH_4^+) (**14**), 601 (MH^+) (**3**), 366 (**27**), 331 (**100**), 271 (**17**), 169 (**19**), 146 (**30**).

9.—Non obtenu à l'état cristallisé. uv: λ MeOH max nm (log ϵ): 231 (3,92); ir: ν max cm^{-1} : 1760, 1380, 1240, 1050; sm (ic): m/z ($\%$): 660 (MNH_4^+) (**5**), 643 (MH^+) (**3**), 366 (**23**), 331 (**100**), 271 (**16**), 169 (**16**).

60 mg de **8** et 40 mg de **9** fournissent respectivement après méthylation ($\text{CH}_2\text{N}_2/\text{éther}$) 55 mg de **4** et 40 mg de **5** identifiés par comparaison à des témoins.

REMERCIEMENTS

Les auteurs expriment leurs remerciements à N. Halle (Museum National d'Histoire Naturelle, Paris) pour l'authentification du matériel végétal, au Service de RMN de l'Université Paris V (Professeur B. P. Roques) pour l'enregistrement des spectres de rmn du ^1H et au Service de RMN de l'Université Paris XI (Professeur A. Rabaron, J. Mahuteau) pour l'enregistrement du spectre de rmn du ^{13}C .

Received 2 March 1981.

BIBLIOGRAPHIE

1. A. Lemee, "Flore de la Guyane française", Lechevalier, Paris, 1952, p. 227.
2. R. K. Chaudhuri, F. U. Affi-Yazar et O. Sticher, *Tetrahedron*, **36**, 2317 (1980).
3. A. Bianco, M. Guiso, C. Iavarone, P. Passacantilli et C. Trogolo, *Gazz. Chim. Ital.*, **108**, 13 (1978).
4. S. R. Jensen, B. J. Nielsen et R. Dahlgren, *Bot. Notiser*, **128**, 148 (1975).
5. L. J. El-Naggar et J. L. Beal, *J. Nat. Prod.*, **43**, 649 (1980).
6. H. Inouye, S. Ueda, Y. Aoki et Y. Takeda, *Chem. Pharm. Bull.*, **20**, 1287 (1972).
7. H. Inouye, *Planta Med.*, **33**, 194 (1979).
8. R. M. T. Dahlgren, *Bot. J. Linn. Soc.*, **80**, 91 (1980).
9. Y. Takeda, H. Nishimura et H. Inouye, *Phytochemistry*, **14**, 2647 (1975).
10. F. Bailleul, A. Rabaron, M. Koch et P. Delaveau, *Planta Med.*, **37**, 316 (1979).
11. O. Sticher, *Pharm. Acta Helv.*, **46**, 121 (1971).