

LES AGLYCONES FLAVONIQUES DE CACTEES: DISTRIBUTION, SIGNIFICATION¹

F. BURRET, PH. LEBRETON, B. VOIRIN

*Laboratoire de Phytochimie, U.E.R.—Faculté des Sciences de la Nature,
Université Lyon-I, F 69622 Villeurbanne*

ABSTRACT.—A survey of leaves and thorns of 22 species of *Cactaceae* showed the presence of several classes of flavonoids: flavones (apigenin, baicalein), flavonols (quercetin, kaempferol, isorhamnetin, flavonol-3 methyl-ethers), flavanones (naringenin and its dimethyl-4',7 ether), flavanonols (taxifolin and aromadendrin). The systematic and ecophysiological significance of the distribution patterns of these compounds is discussed.

La découverte récente de nouveaux flavonoïdes O- et C-méthylés chez les Didiéracées (Rabesa, 1) nous a incités à poursuivre l'inventaire flavonique d'autres Centrospermales xérophytiques, en l'occurrence les Cactacées.

D'un point de vue systématique, il était en effet intéressant d'apporter de nouveaux éléments de jugement concernant l'agencement, non seulement de l'ordre des Centrospermales (=Caryophyllales), mais aussi de la famille des Cactées (=Cactacées) (cf. tableau 1), d'autant que les travaux phytochimiques antérieurs semblent peu nombreux et fragmentaires, du moins pour les polyphénols.

TABLEAU 1. Comparaison des diverses classifications proposées pour les *Cactaceae* Lindl.*

VAUPEL [1925]	BRITTON et ROSE [1919]	BACKEBERG [1973]	RAUH [1979]
SF 1 MALACOSPERMAE Chorineuræ p.p.	Tr 1 PEIRESKIEAE	SF 1 PEIRESKIOIDEAE	SF 1 PEIRESKIOIDEAE
SF 2 SCLEROSPERMAE	Tr 2 OPUNTIEAE	SF 2 OPUNTIOIDEAE	SF 2 OPUNTIOIDEAE
SF 1 MALACOSPERMAE Chorineuræ p.p.	Tr 3 CEREAE 10 STR	SF 3 CEREOIDEAE Tr 1 Hylocereæ	SF 3 CACTOIDEAE Groupe II
----- Symphytoneuræ -----		Tr 2 Cereæ Semi-Tr 1	----- Groupe IV -----
----- Chorineuræ p.p. -----		Semi-Tr 2 ----- STr 1 ----- STr 2	----- ----- ----- Groupe I ----- ----- Groupe II

*SF=Sous-Famille; Tr=Tribu; Semi-Tr=Semi-Tribu; STr=Sous-Tribu.

La présence de flavonols a été mentionnée: quercétine, kaempférol, isorhamnétine (6-9), rétusine (=tétra-méthyl-3,7,3',4' quercétine (10)); l'isorhamnétine se rencontre apparemment surtout dans le genre *Opuntia* (11-15), où des anthocyanes auraient été également signalées dans les fruits (16).

Par ailleurs, d'un point de vue écophysologique, il était licite de se demander

¹55ème Communication dans la Série "Chimiotaxinomie des Plantes vasculaires."

si l'importance de la méthylation des aglycones flavoniques chez les Didiéréacées était ou non le signe d'une adaptation biochimique au climat sub-désertique de leur patrie, le Sud de Madagascar: bien des Cactées (ici étudiées) ont en effet des habitats du même ordre sur le continent américain.

RÉSULTATS PHYTOCHIMIQUES

1. *Données qualitatives* (tableau 2).—Nous n'avons rencontré ni flavonoïdes C-substitués, ni proanthocyanes, ni anthocyanes chez les 22 Cactées étudiées. Les flavonols sont les composés les plus fréquents et les plus abondants: quercétine et kaempférol sont pratiquement présents chez toutes les espèces analysées. Certains composés sont plus intéressants, soit par leur originalité biochimique, soit comme marqueurs systématiques; ce sont:

- les flavonols méthylés,
 - en 3': isorhamnétine
 - en 3 : méthyl-3 quercétine, méthyl-3 kaempférol, méthyl-3 myricétine
 - en 7 : méthyl-7 kaempférol (=rhamnocitrine)
 - en 3 et 7: diméthyl-3,7 kaempférol
- les flavones, apigénine et trihydroxy-5,6,7 flavone (=baicaléine)
- les flavanonols, dihydro-2,3 quercétine (=taxifoline) et dihydro-2,3 kaempférol (=aromadendrine)
- les flavanones, dihydro-2,3 apigénine (=naringénine) et son dérivé diméthylé en 4',7.

La quercétine, le kaempférol, l'isorhamnétine et la baicaléine existent principalement sous forme d'hétérosides; les composés rencontrés surtout à l'état d'aglycones libres (par extraction étherée directe) sont la méthyl-3 quercétine, le méthyl-3 kaempférol, les flavanones et les flavanonols. Le diméthyl-3,7 kaempférol et la méthyl-3 myricétine existent exclusivement sous forme libre, tandis que l'apigénine se partage entre les formes libre et hétérosidiques.

On constate donc une corrélation assez générale entre la méthylation, donc la lipophilie, et la situation d'aglycone.

2. *Données quantitatives* (tableau 2).—Si nous considérons nos résultats, exprimés séparément pour feuilles ou tiges (chlorophylliennes) d'une part, épines d'autre part, regroupés au niveau des sous-familles, trois principales constatations peuvent être faites:

- les parties chlorophylliennes des Peireskioïdées et des Céréoidées épiphytes semblent plus pauvres en flavonoïdes (0,01 à 0,35 pour mille) que celle des Opuntioïdées et des Céréoidées épineuses, qui ne se distinguent pas les unes des autres à cet égard (en moyenne 0,81 et 0,75 pour mille);
- les épines des Opuntioïdées (en moyenne 2,17 pour mille; écart-type = 1,02 pour mille; $n=7$) sont significativement plus riches ($p<0,05$) que celles des Peireskioïdées et des Céréoidées, qui ne se distinguent pas les unes des autres à cet égard (1,12 et 1,18 pour mille; écart-type = 0,08 et 0,64 pour mille; $n=2$ et 9);
- les épines sont très généralement plus riches en flavonoïdes que les feuilles ou que les tiges: 2,17 (1,02) contre 0,81 (0,20) pour mille chez les Opuntioïdées ($n=7$; $p<0,01$); 1,12 (0,08) contre 0,08 (0,07) pour mille chez les Peireskioïdées ($n=2$); 1,18 (0,64) contre 0,75 (0,58) pour mille chez les Céréoidées ($n=9$ et 10; la différence n'est pas assurée statistiquement). Cette originalité flavonique des épines par rapport au reste de la plante n'existe ni chez les Didiéréacées, ni chez les Euphorbes cactiformes étudiées par nos soins (et dépourvues de glochides); elle apporte donc des arguments nouveaux à la discussion de l'ontogénie des épines chez les Xérophytes.

DISCUSSION DES RÉSULTATS

1. D'un point de vue systématique

1.1. Groupe des Cactées primitives

Les épines de *Rhodocactus grandifolius*, synthétisant à la fois des flavonols, et des flavones-flavanones, se singularisent donc par de larges potentialités biochimiques. Les feuilles et les écorces des deux espèces étudiées sont faiblement pourvues de flavonols; quel que soit l'organe, on note l'absence de flavonoïdes méthylés en 3 et/ou 3'. Les classifications de Britton et Rose (3), de Backeberg et Rauh (4, 5), qui élèvent au rang de tribu ou de sous-famille l'ensemble des Peireskioidées, nous semblent donc préférables à celle de Vaupel (2), qui rapproche ces espèces primitives de certaines Céréoidées.

1.2. Groupe des Cactées à glochides (Opuntioïdées)

Les sept espèces étudiées ont en commun les points suivants:

- importance des flavonols méthylés, en 3 (méthyl-3 quercétine et méthyl-3 kaempférol, surtout dans les épines) et en 3' (isorhamnétine, aglycone majeur des tiges);
- présence de flavanonols (taxifoline et aromadendrine) qui, comme les méthyl-3 flavonols, se rencontrent principalement dans les épines, à l'état d'aglycones.

A l'intérieur même de cet ensemble, on peut noter une évolution flavonique, avec accroissement de l'importance en flavonols méthylés depuis les genres primitifs (*Peireskiopsis*, *Australocylindropuntia*) jusqu'aux représentants évolués du genre *Opuntia*. Les traits flavoniques généraux l'emportant toutefois sur cette gradation nous confirmons donc le caractère naturel de ce taxon, d'ailleurs reconnu par les 4 principaux systèmes de classification (cf. tableau 1).

1.3. Groupe des Cactées aphylls et sans glochides (Céréoidées)

Les trois espèces épiphytes du genre *Rhipsalis* (le seul genre de Cactées présent dans l'Ancien Monde) sont quali-quantitativement pauvres en flavonoïdes, réduits à de faibles teneurs en quercétine et kaempférol. Quant aux représentants terrestres et xérophytiques de ce groupe, certains de leurs caractères flavoniques les rapprochent, semble-t-il, des Opuntioïdées: présence de flavonols, simples ou méthylés en 3, et de flavanonols. Cependant, leur profil flavonique s'en démarque également à certains titres:

- absence de flavones;
- prédominance du kaempférol dans la tige;
- nature des méthyl-3 flavonols des épines, dérivés ici de la myricétine.

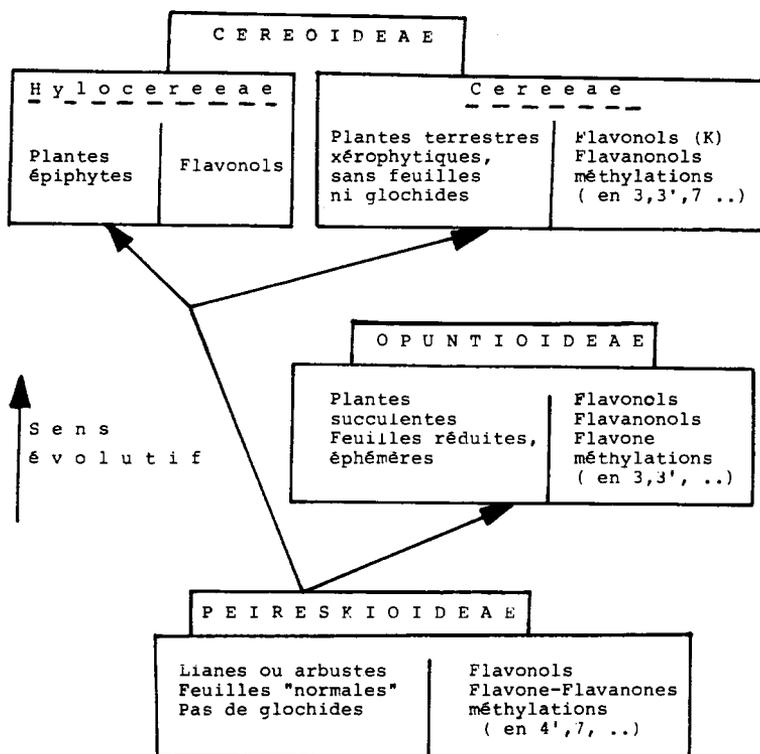
Ces données biochimique constituent donc autant d'arguments nouveaux en faveur de la classification de Backeberg, qui scinde les Céréoidées en deux tribus, les Hylocérées (épiphytes) et les Cérées (terrestres).

En conclusion, il apparaît que la biochimie flavonique confirme les grandes lignes de la systématique interne des Cactacées proposée par Backeberg.

2. D'un point de vue écophysologique

Un parallélisme peut être observé entre l'évolution flavonique et l'évolution morphologique des Cactées étudiées (voir figure). Il semble bien que l'accumulation de flavanonols et de méthyl-3 flavonols sous forme d'aglycones libres aille de pair avec le xéromorphisme: réduction ou disparition des feuilles, succulence de la tige, forte spinescence. Ces caractères biochimiques sont encore plus marqués chez les Didiéracées.

Il serait cependant hâtif de conclure à une signification écophysologique absolue de tels flavonoïdes, avant d'avoir confronté ces résultats à ceux obtenus



FIGURE

Parallélisme entre évolution morphologique et évolution flavonique chez les *Cactaceae*.

chez d'autres Xérophytes non apparentées, afin d'éliminer le biais systématique. Dans ce but, nous avons conduit l'analyse flavonique de quelques Euphorbes cactiformes (*Euphorbia virosa*, *E. triangularis*, *E. grandicornis*, *E. echinus*) (Burret, 17); celle-ci montre que la corrélation entre la présence de méthyl-flavonoïdes et de dihydroflavonoïdes aglycones, et le xérophytisme ne peut être érigée en règle générale: les Euphorbes étudiées par nos soins ne renferment en effet que des hétérosides de quercétine, kaempférol et isohamnétine.

En conclusion, le chimisme flavonique des Cactées, s'il ne présente pas l'originalité de celui des Didiéracées (présence de dérivés C-méthylés) ne s'en est pas moins révélé plus divers que ne le laissait supposer la bibliographie: nous rapportons ainsi la présence de composés appartenant à des classes flavoniques nouvelles pour la famille, telles que flavones, flavanones et flavanonols.

CONCLUSIONS

Tout en renvoyant le lecteur à un autre travail (18) pour une discussion plus détaillées des relations systématiques entre Cactées et Didiéracées au sein des Centrospermales, la présence de flavonols O-méthylés et de flavanoïdes chez ces deux familles, et leur absence des Euphorbes étudiées, nous permettent de penser que le chimisme flavonique doit ici davantage à la systématique qu'à l'écologie. Plus exactement, on doit admettre que, même si la présence d'aglycones lipophiles dans les épines peut paraître une réponse logique à des conditions xériques, le milieu ne peut permettre l'induction, à plus forte raison l'expression, de caractères non inscrits dans le génôme.

Au niveau systématique interne, l'ensemble des résultats apporte des arguments complémentaires originaux à la classification de Backeberg qui fait actuellement autorité en reconnaissant trois sous-familles: Peireskioïdées, Opuntioïdées et Céréoïdées (cette dernière subdivisée en 2 tribus) au sein de la famille des Cactacées.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Deux techniques d'extraction flavonique ont été employées: la méthode hydrolytique du laboratoire (19), permettant l'étude du chimisme flavonique global, après hydrolyse des O-glycosides; l'extraction éthérée directe, permettant l'extraction sélective des aglycones libres. Ces extractions ont porté sur les feuilles—quand elles existent—et, le cas échéant, sur les épinés et l'écorce chlorophyllienne des espèces aphyllés ou nanophyllés. Le matériel végétal a été séché à la température ambiante.

La purification des composés à partir des extraits s'est généralement déroulée en trois étapes: chromatographie sur colonne de polyamide M.N. DC 6 (20); chromatographie sur couche mince de polyamide M.N. D 11 (20); filtration sur gel de Sephadex LH 20. Les aglycones isolés ont été caractérisés par cochromatographie en présence de témoins, et par les méthodes spectrales (uv, sm, pmr) (17).

Nous rapportons ici les propriétés spectrales des deux flavonoides cactéens les plus originaux.

Baicaléine (composé 10).—Uv MeOH *ca.* 252–274–323 nm; /AlCl₃ 248–272–374 nm; /AlCl₃+HCl *ca.* 256–281–*ca.* 290–345 nm; /NaOAc 258–*ca.* 280, 360, *ca.* 410 nm /H₃BO₃ 265–*ca.* 276–336 nm; /NaOMe 255–*ca.* 285–*ca.* 300–366–*ca.* 412 nm. Sm, *m/z* 270, M⁺ (100%), 168, A⁺ (21%), 135, M/2⁺ (5%), 105, C⁺ (6%), 102, B⁺ (4%). Pmr (100 MHz, DMSO), ppm 6,6 (s), H-3; 6,9 (s), H-8; 7,6–8,1 (m), 5 H du noyau B.

Diméthyl-7,4' naringénine (composé 14).—Uv MeOH 290–*ca.* 329 nm; /AlCl₃ *ca.* 296–311–390 nm; /AlCl₃+HCl 309–384 nm; /NaOAc 290–*ca.* 330 nm; /H₃BO₃ 290–*ca.* 330 nm; /NaOMe 244–289–362–430 nm. Sm, *m/z* 300, M⁺ (19%), 285 (M-CH₃)⁺ (14%), 284 (7%), 272 (M-CO)⁺ (25%), 193, F⁺ (5%), 167, D⁺ (100%), 134, B⁺ (34%).

Received 9 December 1981

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Z. A. Rabesa, "Recherches chimiosystématiques sur les flavonoides des Didiéréacées," Thèse Doct. Sci., Lyon, 1980.
2. H. Vaupel, "Cactaceae" in Engler, A. et Prantl, K., "Die natürlichen Pflanzenfamilien," 2 Aufl., 21 c, Engelmann Edit., Leipzig, 1925, pp. 594–651.
3. N. L. Britton, et J. N. Rose, "The Cactaceae. Descriptions and illustrations of plants of the Cactus family," Carnegie Instit. Edit., Washington, 1919.
4. C. Backeberg, "Das Kakteen Lexikon," G. Fischer Edit., Jena, 1977.
5. W. Rauh, "Kakteen an ihren Standorten," Paul Parey Edit., Berlin et Hamburg, 1979.
6. R. Hegnauer, Chemotaxonomie der Pflanzen, III, *Cactaceae*, Birkhäuser Edit., Basel et Stuttgart, 1964, pp. 324–336.
7. H. Reznick, *Planta*, **49**, 406–434 (1957).
8. M. Richardson, *Biochem. System. Ecol.*, **6**, 283–286 (1978).
9. L. Hörhammer, H. Wagner, H. Arndt, et L. Farkas, *Chem. Ber.*, **99**, 1384–1387 (1966).
10. X. A. Dominguez, R. H. Ramirez, O. L. Ugaz, D. J. Garcai, et R. Ketcham, *Planta medica*, **16**, 182–183 (1968).
11. R. R. Paris, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **233**, 90–92 (1951).
12. A. Arceolo, A. Bellino, et A. M. Rucci, *Atti. Acad. Sci. Lett. Arti Palermo*, **22**, 115–118 (1961).
13. A. G. Ramachandran Nair et S. S. Subramanian, *J. Sci. Indian Res.*, **20B**, 507–508 (1961).
14. M. Shabbir et A. Zaman, *J. Indian Chem. Soc. Soc.*, **45**, 81 (1968).
15. W. D. Clark et B. D. Parfitt, *Phytochemistry*, **19**, 1856–1857 (1980).
16. F. Duro et P. Condorelli, *Guad. Merceol.*, **10**, 39–48 (1971).
17. F. Burret, "Contribution à la Biochimie flavonique de Cactées et d'Euphorbes xérophytiques," Thèse Doct. 3ème Cycle, Univers. Lyon (1980).
18. F. Burret, Z. Rabesa, P. Zandonella, et B. Voirin, *Biochem. System. Ecol.*, **9**, 257–262 (1981).
19. Ph. Lebreton, M. Jay, B. Voirin, et M. P. Bouchez, *Chim. analyt. Fr.*, **49**, 375–383 (1967).
20. M. Jay, J. F. Gonnet, E. Wollenweber, et B. Voirin, *Phytochemistry*, **14**, 1605–1612 (1975).