

POLYPRENYLHYDROQUINONES DE L'ÉPONGE *HIPPOSPONGIA COMMUNIS*:  
ISOLEMENT ET MISE EN ÉVIDENCE DE FORMATION D'ARTEFACTS  
SUR SUPPORTS CHROMATOGRAPHIQUES

Y.F. POUCHUS, J.F. VERBIST,

*Substances Marines à Activité Biologique, Université de Nantes, Faculté de Pharmacie,  
BP 1024, 44035 Nantes-Cedex, France*

J.F. BIARD et K. BOUKEF

*Laboratoire de Pharmacognosie, Faculté de Pharmacie, rue Avicenne, 5019 Monastir, Tunisie*

Lors de notre étude sur les substances marines d'intérêt thérapeutique, nous avons isolé d'une éponge tunisienne *Hippospongia communis* Lamarck (Spongiides) deux dérivés de l'hydroquinone: l'heptapénylhydroquinone et l'octapénylhydroquinone, ces deux produits étant accompagnés de faibles quantités de leurs dérivés d'oxydation: l'hepta- et l'octa-prénylquinone. Ces quatre substances n'ont été antérieurement signalées que dans une autre éponge *Ircinia spinulosa* (1). Contrairement aux résultats présentés alors par les auteurs de cet article, selon lesquels les quinones seraient des composants se trouvant naturellement dans l'éponge, dans le cas d'*H. communis*, les quinones ne semblent être que des artefacts produits par oxydation des hydroquinones correspondantes lors de leur isolement par chromatographie sur gel de silice.

Deux expériences simples permettent de le montrer: (1) Une ccm sur gel de silice de l'hepta- ou de l'octa-prénylhydroquinone ne donne pas un spot mais deux: celui ayant le  $R_f$  le plus faible correspond à l'hydroquinone et l'autre à la quinone. Par une ccm bidimensionnelle utilisant deux fois le même mélange éluant, il est possible de démontrer que la quinone s'est formée extemporanément: en effet la première migration nous conduit à l'obtention de deux taches. La deuxième migration perpendiculaire à la première ne devrait nous donner que les deux-mêmes taches disposées sur la diagonale du carré de migration. Or, à la verticale de la tache la plus basse et avec le  $R_f$  de la plus haute, il apparaît un troisième spot. Ce produit n'a donc pu se former que par dégradation du premier sur la silice.

(2) Une deuxième expérience peut être réalisée par clhp: par injection d'une solution d'hepta- (ou d'octa-) prénylhydroquinone sur une colonne de clhp de silice, on n'obtient pas un mais deux pics reliés par

TABLEAU 1. Déplacements Chimiques des Carbones en  $^{13}\text{C}$  rnm de l'Octaprénylhydroquinone.

Carbones	ppm	Carbones	ppm
<b>Benzéniques</b>		<b>Chaîne latérale sauf méthyles (cont.)</b>	
C-1	149.4	C-22	39.8
C-2	128.3	C-23	26.8
C-3	116.6	C-24	124.3
C-4	148.2	C-25	135.0
C-5	113.8	C-26	39.8
C-6	116.6	C-27	26.8
<b>Chaîne latérale sauf méthyles</b>		C-28	124.3
C-7	29.7	C-29	135.0
C-8	121.3	C-30	39.8
C-9	138.6	C-31	26.8
C-10	39.8	C-32	123.7
C-11	26.8	C-34	39.8
C-12	124.3	C-35	26.8
C-13	135.0	C-36	124.5
C-14	39.8	C-37	131.2
C-15	26.8	C-38	25.7
C-16	124.3	<b>Méthyles de la chaîne latérale</b>	
C-17	135.0	Me-9, Me-13,	
C-18	39.8	Me-17, Me-21,	
C-19	26.8	Me-25, Me-29	16.0
C-20	124.3	Me-33	16.2
C-21	135.0	Me-37	17.7

une trainée du premier. Une deuxième injection suivie d'un arrêt de quelques minutes du débit avant la sortie du premier pic conduit à l'obtention d'un chromatogramme différent: agrandissement très net du premier pic par rapport à son importance lors de l'injection précédente. L'analyse qualitative de ce premier pic montre qu'il s'agit de la polyprénylquinone correspondant à l'hydroquinone injectée. Il y a donc formation de ce produit par oxydation sur la silice lors de l'élution. Une phase stationnaire moins active comme la diol ne donne pas ce phénomène et est donc préférable pour la purification de tels composés.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

MATIÈRE PREMIÈRE.—*H. communis* a été récoltée dans la baie de Monastir, Tunisie. Un exemplaire est conservé au service de Pharmacognosie de la Faculté de Monastir.

EXTRACTION ET ISOLEMENT DES HYDROQUINONES.—Un extrait EtOH d'*H. communis* a été partagé entre CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. La fraction organosoluble a été chromatographiée sur gel de silice à l'aide de mélanges de polarités croissantes de *n*-hexane/EtOAc et CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH, et sur Sephadex LH-20 par des mélanges de CHCl<sub>3</sub>/MeOH. Les structures des composés obtenus ont été déterminées par les techniques habituelles: ir, eism, <sup>1</sup>H rmn, et <sup>13</sup>C rmn. Nous précisons dans le tableau 1 le spectre <sup>13</sup>C rmn de l'octaprenylhydroquinone (non publié à ce jour). Le spectre de l'heptaprenylhydroquinone lui est superposable (enlever une unité prenyl centrale).

#### BIBLIOGRAPHIE

1. G. Cimino, S. de Stefano, and L. Minale, *Tetrahedron*, **28**, 1315 (1972).

Received 24 April 1987

#### CONSTITUENTS OF ARAUJIA SERICIFERA

E. FEDERICI, C. GALEFFI,\*

Laboratorio di Chimica del Farmaco, Istituto Superiore di Sanità, Viale Regina Elena 299, 00161 Roma, Italy

and M. NICOLETTI

Dipartimento di Biologia Vegetale, Università La Sapienza, Piazzale A. Moro 5, 00185 Roma, Italy

*Araujia sericifera* Brot. (Asclepiadaceae) is a climbing plant native to South America and naturalized in southern Africa (1). It has been reported to have emetic activity toward livestock (2); seeds are reported as responsible for external swellings, weakening of the central nervous system, and stimulation of the gut. The latex is used in local application against warts. This vine is considered a weed in citrus groves (3) and, for its exotic shape, it is common in gardens where plantlets are obtainable from stem-node explants. It may be affected by a mosaic virus transmitted by aphids (4). A recent study on its propagation in vitro as a latex plant has been published (5), but no phytochemical data have been reported except for a negative Dragendorff's test (6).

The present paper reports the isolation of serotonin (0.10%) and 7-O-β-D-glucoluteolin (0.13%) from the leaves and stems of plant material collected in Rome. Serotonin is present also in the fruits but absent in the seeds. The purification of the two substances was made by counter-current distribution and the identification by <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-nmr spectroscopy of the corresponding acetyl derivatives.

Serotonin is widespread in the plant kingdom (7,8); it was detected by a spectrofluorimetric method (9) in many fruits (10). Recently the occurrence of serotonin has been reported from other vegetal sources, such as *Sedum morganianum* (11), *Carthamus tinctorius* (12), cotton dust (13), and in cultures of *Pegamum harmala* (14).

With acetylcholine and histamine, serotonin is a biogenetic amine detected in the glandular hairs of irritant plants (15) such as *Urtica dioica* and *Laportea moroides* (Urticaceae) and in *Hippophaë rhamnoides* (Elaeagnaceae) (up to 0.3%) (16). However, leaves and stems of *A. sericifera* are devoid of irritant action, and therefore serotonin, which occurs in comparatively high amounts, may be a mere end product of NH<sub>3</sub> detoxification as recently demonstrated for the seeds of *Juglans regia* (17).