

RÉPARTITION DES SAPOGÉNINES TRITERPÉNIQUES DANS QUELQUES GENRES D'ARALIACÉES DE MADAGASCAR

JEAN BERNARD CHAZAN

Centre O.R.S.T.O.M. de Tananarive, Section Plantes Médicinales, Madagascar

(Received 30 April 1970)

Résumé—La répartition des Sapogénines triterpéniques est étudiée dans une quinzaine d'espèces d'araliacées de Madagascar; outre l'acide oléanolique et l'hédéragénine, l'acide ursolique a été isolé, en tant qu'aglycone. Des compositions caractéristiques ont été observées pour plusieurs espèces des genres *Cussonia* et *Neocussonia*.

Abstract—Distribution of triterpenic sapogenins was studied in about 15 species of Araliaceae from Madagascar; oleanolic acid and/or hederagenin were present in most of them, and occurrence of ursolic acid as an aglycone was observed in several species of *Cussonia*. Chemically distinct species were found from genera *Cussonia* and *Neocussonia* (new genus, Hutchinson 1967).

INTRODUCTION

LA FAMILLE des Araliacées comprend environ 920 espèces, réparties en 84 genres,¹ qui appartiennent pour la plupart aux régions tropicales. La flore malgache en comprend de nombreuses espèces, toutes endémiques, dont 45 ont été décrites; les genres *Cuphocarpus*, et *Sciadopanax* sont endémiques à Madagascar. En fait, la systématique des Araliacées malgaches est loin d'être éclaircie,* de plus la classification interne à la famille a été plusieurs fois remaniée. Ainsi, Hutchinson réintroduit en 1967 le genre *Neocussonia*,¹ dont les trois espèces malgaches appartenaient jusque là, l'une au genre *Schefflera*, les autres au genre *Cussonia*.

Dans un but d'approche chimiotaxonomique de la famille, nous avons récolté et analysé en premier lieu les représentants de ces trois genres; nous avons également abordé l'étude de quelques espèces des genres les plus représentatifs (*Cuphocarpus*, *Gastonia*, *Sciadopanax*).

METHODE ET RESULTATS

Un protocole systématique d'extraction a été établi, auquel ont été soumis chacun des 28 échantillons analysés (feuilles seulement, cf Tableau 1). Les saponines brutes ainsi obtenues sont hydrolysées en milieu sulfurique (hydrolyse 'A') ou chlorydrique (hydrolyse 'B'). Une hydrolyse oxydante effectuée dans les conditions non-acides de Kubota² a été mise en oeuvre sur un certain nombre d'échantillons (hydrolyse 'C'). Les résultats

* Parallèlement à ce travail, J. L. Guillaumet et Y. Veyret (Centre O.R.S.T.O.M. de Tananarive Section Botanique) ont entrepris une étude biosystématique des Araliacées malgaches.

¹ J. HUTCHINSON, *The Genera of Flowering Plants*, Vol. III, p. 52, Clarendon Press, Oxford (1967).

² T. KUBOTA et H. HINOH, *Tetrahedron* **24**, 675 (1968).

TABLEAU 1. LISTE DES ESPÈCES ANALYSÉES

Echantillon No. Réf. herbier	Détermination botanique	Mois de récolte	Lieu de récolte
1 H82C	<i>Cussonia capuroniana</i> Bern var. <i>capuroniana</i>	Août	Ambohitantely- Ankazobe
2 H117C	<i>Cussonia capuroniana</i> Bern var. <i>capuroniana</i>	Décembre	Ambohitantely- Ankazobe
3 H78 bis C	<i>Cussonia capuroniana</i> Bern var. <i>capuroniana</i>	Août	Ambohitantely- Ankazobe
4 H76C	<i>Cussonia capuroniana</i> Bern var. <i>bracteolata</i>	Août	Ambohitantely- Ankazobe
5 H354D	<i>Cussonia capuroniana</i> Bern var. <i>bracteolata</i>	Novembre	Tsaratanana
6 H83C	<i>Cussonia racemosa</i> Baker	Août	Ambohitantely- Ankazobe
7 H74C	<i>Cussonia racemosa</i> Baker	Juin	Amboisitra
8 H116C	<i>Cussonia</i> aff. <i>vantsilana</i> Baker	Décembre	Ambohitantely- Ankazobe
9 H78C	<i>Cussonia</i> aff. <i>vantsilana</i> Baker	Août	Ambohitantely- Ankazobe
10 H85C	<i>Cussonia vantsilana</i> Baker	Septembre	Manjakandriana
11 H93C	<i>Cussonia vantsilana</i> Baker	Octobre	Mandraka
12 H105C	<i>Cussonia vantsilana</i> Baker	Décembre	Anzozorobe
13 H111C	<i>Cussonia</i> sp.	Décembre	Angavokely- Ambatolampy
14 H260D	<i>Schefflera favaigeri</i> Bern	Novembre	Tsaratanana
15 H491D	<i>Schefflera</i> ?	Juin	Manjakandriana
16 H106C	<i>Schefflera</i> ?	Décembre	Anzozorobe
17 H112C	<i>Cuphocarpus</i> sp	Décembre	Angavokely- Ambatolampy
18 H134C	<i>Cuphocarpus aculeatus</i>	Avril	Manakara
19 JLG2436	<i>Cuphocarpus aculeatus</i>	Mars	Tamatave
20 H100C	<i>Gastoniasa</i> <i>duplicata</i>	Décembre	Anzozorobe
21 H94C	<i>Brassaya</i> sp.*		Parc de Tsimbazaza
22 H81C	<i>Polyscias tripinnata</i>	Août	Tananarive Ambohitantely- Ankazobe
23 1060YY	<i>Sciadopanax baehnianus</i>	Avril	Ihosy
24 —	<i>Hedera helix</i> †		Tananarive
25 H71C	<i>Neocussonia bojeri</i> Hutch (<i>Cussonia bojeri</i> Seem.)	Juin	Behenjy
26 H109C	<i>Neocussonia myriantha</i> Hutch. (<i>Schefflera</i> m.)	Décembre	Angavokely- Ambatolampy
27 H110C	<i>Neocussonia</i> aff. <i>myriantha</i>	Décembre	Angavokely- Ambatolampy
28 H120C	<i>Neocussonia</i> aff. <i>myriantha</i>	Janvier	Angavokely- Ambatolampy

* Espèce introduite d'origine américaine. † Espèce introduite.

obtenus sont sensiblement les mêmes quelle que soit la méthode d'hydrolyse employée, on peut donc penser que les sapogénines isolées n'ont pas été modifiées par l'acidité du milieu.* Les résultats de ces analyses sont résumés dans le Tableau 2.

Les sapogénines sont identifiées par leurs constantes physiques (F , $[\alpha]_D$) et leurs spectres après méthylation et acétylation (IR, UV, RMN, spectre de masse), et par comparaison avec un échantillon authentique. L'acide ursolique a été isolé d'abord dans les produits d'hydro-

* Sauf peut-être au cas où une fonction ester de la sapogénine isolée aurait été présente.

TABLEAU 2. RÉPARTITION DES SAPOGÉNINES*

Echantillon No.: Nom de l'espèce	% Extrait	Rendement en % ext. brut	Acide oléanolique	Acide ursolique	Hédéragénine
<i>CUSSONIA</i>					
1 <i>C. capuroniana</i> var. <i>capuroniana</i>	19	A: 6 B: 28 C: 7	CCM, IR, I, Me, Ac CCM CCM	0 0 0	0 0 0
2 <i>C. capuroniana</i> var. <i>capuroniana</i>	18	A: 7 B: 11	CCM CCM	0 0	0 0
3 <i>C. capuroniana</i> var. <i>capuroniana</i>	23	A: 47 B: 15 (neutres 32%)	CCM CCM, I, Me, Ac, IR, RMN	0 0	0 0
4 <i>C. capuroniana</i> var. <i>bracteolata</i>	12	A: 13 B: 20	CCM CCM	0 0	CCM Me CCM Me
5 <i>C. capuroniana</i> var. <i>bracteolata</i>	9	A: 15 B: 22	CCM CCM	0 0	CCM Me CCM Me
6 <i>C. racemosa</i>	16	A: 17 B: 30 (neutres 22%)	CCM CCM, I, Me, Ac, IR, RMN	CCM CCM Me, Ac†	0 0
7 <i>C. racemosa</i>	14	C: A: 27 B: 24	CCM CCM CCM, I, Me, Ac, IR, RMN	tr CCM CCM Me, Ac, RMN	0 0 0
8 <i>C. aff. vantsilana</i>	12	A: 19 B: 23	CCM CCM	0 0	0 0
9 <i>C. aff. vantsilana</i>	18	A: 10 B: 19 (neutres 20%)	CCM CCM, I, Me, Ac, IR, RMN	0 0	0 0
10 <i>C. vantsilana</i>	30	A: 12 B: 21	— —	CCM CCM	0 0
11 <i>C. vantsilana</i>	—	A: 16 B: 30	— —	CCM CCM I, Me, Ac, IR RMN, SM	0 0
12 <i>C. vantsilana</i>	23	C: 19 A: 10 B: 18	— — —	CCM CCM CCM Me, Ac, RMN	0 0 0
13 <i>Cussonia</i> sp.	18	A: 34 B: 18	— —	CCM CCM Me, Ac, IR	CCM CCM
<i>SCHEFFLERA</i>					
14 <i>S. favargeri</i>		A: 12 B: 12	CCM CCM	0 0	0 0
15 <i>Schefflera?</i>	28	A: 19 B: 13	CCM CCM, Me, Ac	0 0	0 0
16 <i>Schefflera?</i>	14	A: 25 B: 17	— —	CCM CCM	0 0
<i>CUPHOCARPUS</i>					
17 <i>Cuphocarpus</i> sp.	18	A: 43 B: 32 C: 16	CCM CCM CCM	0 0 0	CCM CCM CCM
18 <i>Cuphocarpus</i> <i>aculeatus</i>	25	A: 23 B: 11	CCM CCM	0 0	CCM CCM
19 <i>Cuphocarpus</i> <i>aculeatus</i> <i>GASTONIA</i>	21	A: 37 B: 50	CCM CCM	0 0	CCM CCM
20 <i>G. duplicata</i>	11	A: 23 B: 21 C: 7	CCM CCM CCM	0 0 0	CCM CCM CCM
<i>BRASSAIA</i>					
21 <i>Brassaia</i> sp.	13	A: 19 B: 18	CCM CCM	0 0	0 0

TABLEAU 2. (cont.)

Echantillon No.: Nom de l'espèce	% Extrait	Rendement en % ext. brut	Acide oléanolique	Acide ursolique	Hédéragénine
<i>POLYSCIAS</i>					
22 <i>P. tripinnata</i>		A B	0 0	0 0	0 0
<i>SCIADOPanax</i>					
23 <i>S. bachmanus</i>	16	A: 12 B: 20	CCM CCM	0 0	CCM CCM
<i>HEDERA</i>					
24 <i>H. helix</i>	19	B	CCM	0	CCM
<i>NEOCUSSONIA</i>					
25 <i>N. bojeri</i>	10‡	B 25	CCM, I, Me, Ac, IR, S.M,	0	CCM, I, Me, Ac, IR, RMN
26 <i>N. myriantha</i>	21	A: 42 B: 32	CCM CCM, I, Me, Ac, IR, RMN	0 0	CCM CCM
27 <i>N. aff. myriantha</i>	14	C 10 A: 41 B: 49	CCM CCM CCM	0 0	CCM CCM
28 <i>N. aff. myriantha</i>	15	A: 46 B: 44	CCM CCM	0 0	0 0

* *Explication des signes:* A, B, C = méthode d'hydrolyse (voir partie expérimentale); CCM = produit identifié par chromatographie en couche mince, le produit prépondérant est souligné "CCM"; I = isolé et comparé à un échantillon authentique; Me = méthylation et CCM; Me, Ac = méthylation suivie d'acétylation et CCM; IR, RMN, SM = identification respectivement par spectrométrie infra-rouge, résonance magnétique nucléaire, spectrométrie de masse. Le % extrait brut est exprimé par rapport au poids sec de la plante, le rendement de l'hydrolyse est la fraction du mélange réactionnel soluble dans l'ether.

† Probable (mélange avec une autre sapogénine)

‡ extraction selon Wall.

lyse de *Cussonia vantsilana* (No. 11); il est difficile à mettre en évidence si l'acide oléanolique est présent.

Dans tous les cas, les sapogénines citées sont les produits majeurs de l'hydrolyse. Cependant, la 'fraction neutre' (extractible à l'ether en milieu fortement alcalin) peut représenter jusqu'à 30% du mélange des sapogénines extraites; ces produits neutres n'ont pas été examinés.

DISCUSSION

Les sapogénines isolées sont de la série oléanane et ursane, et sont donc banales; toutefois, la présence de l'acide ursolique, qui n'a pas encore été signalé comme aglycone d'un saponoside,^{3,4} et les proportions variables dans lesquelles on trouve les trois produits, permettent de définir pour quelques espèces, des compositions caractéristiques (voir Tableau 3).

La valeur de cette corrélation, qui dans notre cas se situe au niveau de l'espèce, est limitée par le petit nombre de plantes traitées, et par le fait que nous n'ayons examiné que

³ K. HILLER, M. KEIPERT et B. LINZER, *Die Pharmazie Dtsch.* **21**, 713 (1966); N. BASU et P. RASTOGI, *Phyto-chem.* **6**, 1249 (1967); P. BOITEAU, B. PASICH et A. RAKOTO RATSIMAMANGA, *Les triterpernoïdes en Physiologie Végétale et Animale*, Gauthier Villars, Paris (1964).

⁴ Note: Très récemment des glycosides de l'acide ursolique ont été isolés dans *Empetrum sibiricum*, V. G. BUKHAROV et L. N. KARNEEVA, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, (1), 171 (1970).

TABLEAU 3. RÉPARTITION DES SAPOGÉNINES DANS LES CUSSONIA ET ESPÈCES APPARENTÉES

Nom de l'espèce	Nbre	Ac. oléano-lique	Ac. ursolique	Hédéragénine
<i>Cussonia capuroniana</i> Bern.				
var. <i>capuroniana</i>	3	+++	0	0
var. <i>bracteolata</i>	2	+++	0	+
<i>Cussonia racemosa</i> Baker*	2	+++	+	0
<i>Cussonia vantilana</i> Baker	3	—†	+++	0
<i>Cussonia</i> aff. <i>vantilana</i> ‡	2	+++	0	0
<i>Schefflera favargeri</i> Bern	1	+++	0	0
<i>Neocussonia bojeri</i> Hutch	1	+	0	+++
<i>Neocussonia myriantha</i> Hutch	1	+	0	++
<i>Neocussonia</i> aff. <i>myriantha</i> §	1	+++	0	+
<i>Neocussonia</i> aff. <i>myriantha</i>	1	+++	0	0
<i>Cussonia</i> sp.	1	0	++	++

* Vraisemblablement *racemosa*; la détermination précise n'a pu être faite avec la seule description de Baker.

† L'absence d'acide oléanolique n'a pu être prouvée; le seul produit isolable est l'acide ursolique.

‡ *C. vantilana* Baker porte 3–6 folioles; cette espèce est trifoliolée.

§ Cette espèce se distingue de *N. myriantha* par des pétioles réduits.

|| L'espèce se distingue des 2 autres, en particulier par la présence de feuilles unifoliolées.

N.B. Nous n'accordons aux signes +, ++, +++ que la valeur semi-quantitative suivante:

+++ — Produit nettement prépondérant

++ — Produits en proportions équivalentes

+ — Produit secondaire ou trace.

les feuilles; elle est globalement confirmée par l'étude botanique qui plusieurs fois, a permis de retrouver dans les caractères morphologiques de la plante, les anomalies observées dans la composition chimique. Au contraire la composition en saponosides, que nous n'avons pu étudier qu'à un niveau préliminaire,⁵ paraît beaucoup plus sujette à variation, et ne nous a permis de tirer aucune conclusion à ce stade.

PARTIE EXPERIMENTALE*

Méthode Générale d'Extraction et d'Hydrolyse

On extrait à l'alcool à 95°, pendant une durée totale d'environ 50 hr 10–300 g de plante sèche (Soxhlet). On évapore à sec, et on reprend le résidu par trois fois avec du benzène à l'ébullition, puis par trois fois avec de l'acétone à l'ébullition. Le résidu ou 'extrait brut', qui contient la majeure partie des saponines de la plante, est une poudre brune, souvent hygroscopique.

Hydrolyse 'A': 5% H₂SO₄ dans EtOH 70% à reflux pendant 3 hr. Hydrolyse 'B': HCl 2 N dans MeOH à reflux pendant 3 hr. Hydrolyse 'C': 1) IO₄K/aq. EtOH; 2) KOH alcoolique à reflux 1 hr.

Chromatographie en Couche Mince

On peut distinguer l'acide oléanolique (ou ses dérivés méthylés et acétylés) de l'acide ursolique (ou ses dérivés), malgré la faible différence de polarité, en révélant à la vanilline sulfurique (1% de vanilline dans l'éthanol et 2% en volume d'H₂SO₄)—chauffer quelques minutes à 110°:

Ac. oléanolique. Tache violet virant au bleu franc.

Ac. ursolique. Tache brun-violet virant au rouge brique sale.

* Avec la collaboration technique de MM. William Rambeloson and Gilbert Ramanantsoa.

⁵ J. B. CHAZAN, rapport annuel d'activités, diffusion restreinte O.R.S.T.O.M., (1969).

Remerciements—L'auteur remercie la Direction Générale de l'O.R.S.T.O.M. pour l'attribution d'un poste de chargé de recherches de Mai 1968 à Décembre 1969; Monsieur le Pharmacien Commandant Debray, responsable de la Section, qui lui a suggéré d'entreprendre ce travail. Monsieur le Professeur Ourisson, dans le laboratoire duquel ont effectué la plupart des spectres et qui a suivi ce travail; Monsieur le Professeur Fetizon, qui l'a hébergé quelques temps dans son laboratoire; les Dr. J. L. Guillaumet et Y. Veyret pour de nombreuses récoltes et déterminations et des discussions fructueuses; le Dr. C Bartholome (Université Libre de Bruxelles) pour des échantillons de référence.