

ALCALOÏDES CHEZ LES CAPPARIDACEAE

PIERRE DELAVEAU, BLAISE KOUDOGBO et JEAN-LOUIS POUSET

Laboratoire de Matière médicale et de Phytopharmacologie, Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques, 4, Avenue de l'Observatoire, 75006 Paris, France

(Revisée Reçu le 14 mai 1973. Accepté le 5 juin 1973)

Key Word Index—Capparidaceae; leaves; alkaloids; chemosystematics.

Abstract—Alkaloids were isolated from leaves of 33 of 36 species and L-stachydrine and L-3-hydroxystachydrine were the major components present. These alkaloids characterize the family Capparidaceae in the same way as do the glucosinolates.

Résumé—Des alcaloïdes sont isolés à partir des feuilles de 33 espèces sur un ensemble de 36 étudiées et L-stachydrine et L-hydroxy-3 stachydrine paraissent être les constituants les plus importants dans cette série. Ce groupe d'alcaloïdes ainsi que les glucosinolates pourraient contribuer à caractériser la famille des Capparidaceae.

INTRODUCTION

LA FAMILLE des Capparidaceae, plusieurs fois remaniée, groupe d'après Hutchinson¹ 440 espèces rattachées à 32 genres.

Sur des échantillons d'origine variée (Afrique, Madagascar, Amérique, Asie) correspondant à 36 espèces rattachées à 16 genres, nous avons recherché la présence de substances secondaires utilisables comme critères de chimio-taxinomie.² Parmi elles, les alcaloïdes forment un groupe caractéristique. Déjà des alcaloïdes ont été isolés de plusieurs espèces, la L-stachydrine des racines de *Courbonia virgata* A. Brongn., des fruits de *Capparis moonii* Wight² et des racines de *Capparis decidua* Edgew,³ la L-hydroxy-3 stachydrine des fruits de *Capparis tomentosa* Lam.⁴ et des graines de *Courbonia virgata* M. Brongn.;⁵ dans cette dernière espèce, existent en outre les diméthylammonium, triméthylammonium et tétraméthylammonium.⁶

Au cours de la présente étude, nous avons systématiquement procédé à la détection des alcaloïdes par électrophorèse d'extraits alcooliques et révélation par le réactif de Dragendorff. Nous décelons la présence d'alcaloïdes dans les feuilles de 32 des 36 espèces explorées. Ensuite, dans chaque cas, l'isolement des alcaloïdes a été réalisé au moyen de deux types de procédés: avec les échantillons de poids supérieur à 1 kg, il a été possible de mener à bien l'extraction par les méthodes habituelles; mais, celles-ci étant inapplicables à des échantillons de masse plus faible, il a fallu recourir à des procédés de chromatographie et d'électrophorèse préparatives.

¹ HUTCHINSON, J. (1967) *The Genera of Flowering Plants*, Vol. 2, p. 303, Clarendon Press, Oxford.

² HEGNAUER, R. (1964) *Chemotaxonomie der Pflanzen*, Vol. 3, p. 358. Birkhauser, Basel.

³ GAIND, K. N. et JUNEGA, T. R. (1969) *Planta. Med.* 17, 93.

⁴ CONFORTH, J. W. et HENRY, A. J. (1952) *J. Chem. Soc.* 601.

⁵ CONFORTH, J. W. et HENRY, A. J. (1952) *J. Chem. Soc.* 597.

⁶ HENRY, A. J. (1948) *Br. J. Pharmacol.* 3, 187.

⁷ KOUDOGBO, B., DELAVEAU, P. et ADJANOHOUN, E. (1972) *Ann. Pharm. Fr.* 30, 93.

RESULTATS ET DISCUSSION

Selon la conception des premiers classificateurs, la famille des Capparidaceae a toujours présenté des caractères hétérogènes. Chacune des tentatives ultérieures de remaniement visait à ne garder que les espèces très proches du *Capparis*, en écartant le plus possible de genres, voir de tribus, pour les regrouper dans des familles affines existant déjà ou nouvellement créées.

TABLEAU 1. RÉPARTITION DES ALCALOÏDES DANS LES FEUILLES DE 36 ESPÈCES DE CAPPARIDACEAE SENSU STRICTO SELON HUTCHINSON

| | Origine | St. | OH St. | Tetr. |
|--|----------------|-----|--------|-------|
| <i>Boscia madagascariensis</i> Moust. | Madagascar | + | + | 0 |
| <i>B. senegalensis</i> Lam. | Sénégal | + | + | 0 |
| <i>Buchholzia coriacea</i> Engl. | Côte d'Ivoire | 0 | 0 | 0 |
| <i>Cadaba farinosa</i> Fursk. | Sénégal | + | + | 0 |
| <i>Capparis assamica</i> Hook. | Laos | + | 0 | + |
| <i>C. biloba</i> Hutch. et Dalz. | Côte d'Ivoire | + | + | 0 |
| <i>C. corymbosa</i> Lam. | Haute-Volta | + | 0 | 0 |
| <i>C. erythrocarpus</i> I. sert. | Côte d'Ivoire | + | + | 0 |
| <i>C. flavicans</i> Wall. | Laos | + | + | 0 |
| <i>C. horrida</i> L. | Laos | + | 0 | 0 |
| <i>C. micracantha</i> DC. | Laos | + | 0 | 0 |
| <i>C. pyrifolia</i> Lam. | Laos | + | + | 0 |
| <i>C. sepiaria</i> Wall. | Laos | 0 | + | 0 |
| <i>C. tomentosa</i> Lam. | Sénégal | + | 0 | 0 |
| <i>C. tweediana</i> Eichl. | Amérique du S. | 0 | + | 0 |
| <i>C. urophylla</i> F. Chun. | Laos | 0 | + | 0 |
| <i>C. zeylanica</i> L. | Laos | + | + | 0 |
| <i>Cladostemon paradoxus</i> Br. et Watke | | + | | |
| <i>Crateva graveana</i> Baill. | Madagascar | + | 0 | 0 |
| <i>C. adansonii</i> DC. | Laos | + | 0 | 0 |
| <i>C. nurvala</i> Buch. Ham. | Sud Laos | + | 0 | 0 |
| <i>C. erythrocarpa</i> Gagnep. | Laos | + | 0 | 0 |
| <i>Euadenia eminens</i> Hook. | Côte d'Ivoire | 0 | 0 | 0 |
| <i>E. trifoliolata</i> Oliv. | Côte d'Ivoire | 0 | 0 | 0 |
| <i>Maerua angolensis</i> DC. | Haute-Volta | + | + | 0 |
| <i>Morisonia americana</i> L. | Amérique du S. | 0 | + | + |
| <i>Neothorelia laotica</i> Gagnep. | Mekong (Laos) | + | | |
| <i>Poilaneora unijuga</i> Gagnep. | Indochine | 0 | + | 0 |
| <i>Ritchiea caparoides</i> Britten | Côte d'Ivoire | + | 0 | 0 |
| <i>Ritchiea reflexa</i> Gilg. et Benedict. | Côte d'Ivoire | + | 0 | 0 |
| <i>Steriphoma paradoxum</i> Endl. | Amérique du S. | + | + | + |
| <i>Stixis obtusifolia</i> Baill. | Indochine | + | 0 | 0 |
| <i>S. suaveolens</i> Roxb. | Laos | + | 0 | 0 |
| <i>S. scandens</i> Lour. | Laos | + | 0 | 0 |
| <i>Thylachium africanum</i> Lour. | Mozambique | + | + | 0 |
| <i>Tirania purpurea</i> Pierre | Cochinchine | + | + | |

Legende: St.—L-stachydrine; OH St.—Hydroxy-3 stachydrine; Tetr.—Hydroxy de tétraméthyl ammonium.

D'après les recherches de Willamain et Hui-Lin⁸ et le recensement effectué par Hegnauer,² les espèces initialement groupées dans la sous-famille des *Cleomoideae* par Pax et Hoffmann⁹

⁸ WILLAMAIN, J. J. et HUI-LIN, L. I. (1970) *Lloydia* 33, suppl. 3A.

⁹ PAX, F. et HOFFMANN, H. (1936) *Die natürlichen Pflanzen Familien* (ENGLER, A. et PRANTL, K., eds.), 2 Edn, Vol. 17, p. 147, Wilhelm Engelmann, Leipzig.

puis détachées pour former la famille des *Cleomaceae* par Airy Shaw,¹⁰ sont dépourvues d'alcaloïdes.

La présence de protoalcaloïdes du même type pyrrolidique ne pourrait à elle seule constituer un critère suffisant pour définir la famille des Capparidaceae *sensu stricto*. Toutefois celui-ci permet déjà de distinguer les espèces de Capparidaceae à alcaloïdes, les plus nombreuses dans la présente étude, des espèces qui en sont dépourvues, avec les genres *Buchholzia*⁷ et *Euadenia*.

Ensuite on peut différencier les espèces à L-stachydine de celles à L-hydroxy-3 stachydine et de celles qui contiennent ces deux bases. L'inventaire plus poussé des alcaloïdes à ammonium quaternaire, comme aussi celui de bases tertiaires présentes dans certaines espèces, en cours d'étude, fournira peut-être des données plus complètes. Leur signification apparaîtra mieux en les confrontant à celles provenant de l'étude des glucosinolates, eux-mêmes très caractéristiques de la famille des Capparidaceae.

PARTIE EXPERIMENTALE

Extraction des alcaloïdes totaux. L'échantillon de feuilles pulvérisées (1 kg environ) est délipidé à chaud par l'éther de pétrole (8 l.) dans un Soxhlet. Le matériel délipidé est extrait par percolation au moyen du mélange EtOH-H₂O (7:3) à raison de 20 l., jusqu'à ce que le percolat obtenu ne fournit plus de réaction positive avec le réactif de Mayer (mercurioiodure de potassium). Concentré sous vide au 1/10 de son vol., le percolat est acidifié à pH 3 par addition de HOAc et lavé à l'éther de pétrole (500 ml 3 fois). Pour séparer les bases tertiaires, la solution est alcalinisée à pH 9 par addition de HNaCO₃ et épuisée par CHCl₃.

Pour séparer les bases à ammonium quaternaire, la solution résiduelle réacidifiée par addition de HCIN jusqu'à pH 3, est traitée par le réactif de Mayer concentré (HgCl₂ 50 g-KI 200 g-H₂O 400 ml) jusqu'à précipitation totale des alcaloïdes. Le précipité recueilli sur verre fritté est dûment lavé, mis en suspension dans de l'eau chaude (100 ml), puis décomposé par un courant de H₂S. Le précipité de HgS formé est soigneusement lavé par de l'eau chaude jusqu'à ce que l'eau de lavage ne fournit plus de réaction avec le réactif de Mayer. La solution aqueuse d'iodure d'alcaloïdes, concentrée à 100 ml sous vide, à une temp. n'excédant pas 40° est passée sur résine échangeuse d'ions IRA 410 sous forme Cl⁻. La solution aqueuse de chlorures d'alcaloïdes obtenue est concentrée sous vide à sec. L'extrait sec est soumis à une chromatographie sur colonne d'alumine désactivée à 10%, l'élution étant faite au moyen des mélanges Et₂O-CHCl₃, puis CHCl₃-MeOH à polarité croissante. Successivement sont élus choline, L-stachydine, L-hydroxy-3 stachydine et tétraméthylammonium.

Chromatographie préparative. Elle est réalisée, comparativement à des témoins de synthèse, sur un extrait de plante à 5% dans le MeOH. TLC alumine 20 × 20 cm × 0,25 mm; solvant: EtOH-CHCl₃-H₂O (10:7:3); 15 hr. Les bandes d'alumine correspondant aux alcaloïdes sont grattées et élues au MeOH.

Electrophorèse préparative. (1) Sur papier-Appareil Elphor; 110 V; Papier Arches 302; tampon: HCOOH-H₂O 5:95 (v/v); 1 hr. (2) Sur plaque de cellulose-Appareil DESAGA; 220 V; 25 mA; TL = Merck; tampon: borate de sodium-H₂O 5:1000 (p/v); 1 hr.

Synthèse de la L-stachydine et de la L-hydroxy-3 stachydine. Selon Patchett et Witkop¹¹ respectivement à partir de la proline et de l'hydroxy-3 proline.

Remerciements—L'identité de la plupart des échantillons a été vérifiée par M.M.J. Vidal et N. Hallé au Laboratoire de Phanérogamie (départements Asie et Afrique) du Muséum national d'Histoire naturelle de Paris. D'autres échantillons nous ont été directement adressés par divers jardins botaniques: Graineterie du Muséum national d'Histoire naturelle de Paris; Royal Botanic Garden à Kew; Jardin Botanique de Dijon; Botanischer Garten Giessen; Botanischer Garten der Universität Wien; Botanischer Garten Potsdam; Botanischer Garten der Stadt Essen; Hortus Botanicus Universitatis Uppsala. Il nous est agréable de remercier ici nos correspondants de leur aide si précieuse.

¹⁰ AIRY SHAW, H. K. (1966) *A Dictionary of the Flowering Plants and Ferns* (WILLIS, J. C., ed.), 7th Edn. p. 194, Cambridge University Press, Cambridge.

¹¹ PATCHETT, A. A. et WITKOP, B. (1957) *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 185.