

LES FLAVONOÏDES DU *DRYAS OCTOPETALA*

JEAN FRANÇOIS PANGON, MAURICE JAY et BERNARD VOIRIN

Service de Phytochimie, Département de Biologie Végétale, Université Claude Bernard, Lyon 1,
43, boulevard du 11 novembre 1918, 69621 Villeurbanne, France

(Reçu 7 février 1974)

Key Word Index—*Dryas octopetala*: Rosaceae; quercetin; kaempférol; isorhamnetin; corniculatusin; sexangularétin; limocitrin; gossypetin; procyanidin; propelargonidin; chemistry and plant geography.

Abstract—Two proanthocyanidins and seven flavonoids are present in the leaves of *Dryas octopetala*. They have been identified as procyanidin, propelargonidin, quercetin, kaempférol, isorhamnetin, corniculatusin, sexangularétin, limocitrin and gossypetin. Plant samples from both French and Norwegian sites were identical in their flavonoid composition.

Résumé—L'analyse flavonique de pousses feuillées du *Dryas octopetala* L. a révélé l'existence de deux proanthocyanes, procyanidine et propelargonidine et de sept flavonols, quercétine, kaempférol, isorhamnétine, corniculatusine, sexangularétine, limocitrine et gossypétine. La comparaison des stocks flavoniques d'échantillons français et norvégiens ne montre pas de différence significative.

L'ÉTUDE des aglycones flavoniques des pousses feuillées du *Dryas octopetala*, récoltées au moment de la floraison dans les Alpes françaises, a permis d'isoler et de caractériser deux proanthocyanes: procyanidine, propelargonidine, et sept flavonols: quercétine, kaempférol, isorhamnétine, corniculatusine (méthyl-8 gossypétine), sexangularétine (méthyl-8 herbacétine), limocitrine (diméthyl-8,3' gossypétine) et gossypétine. Deux composés—également de type flavonique—l'un de fluorescence violette, l'autre de fluorescence jaune-vert, ont été mis en évidence, leur nature respective cependant ne peut être précisée du fait de leur labilité et de leur faible teneur.

Les Rosoïdées, qui constituent l'une des sous-familles des Rosacées, regroupent sept tribus; c'est parmi l'une d'elles, les Potentillées, que se range le genre *Dryas*.

L'examen flavonique d'environ 200 espèces de Rosacées a montré que les caractéristiques essentielles de la famille pouvaient se résumer en: -l'absence quasi complète de dérivés phényl-trihydroxylés, -la présence ubiquiste de quercétine, kaempférol et procyanidine.^{1,2} Vue sous cet angle général, la diagnose polyphénolique du *Dryas* s'intègre dans le profil chimique des Rosacées-Rosoïdées, et par le fait même dans celui des Rosoïdées-Potentillées.

Nous soulignerons toutefois deux différences. La première réside en l'absence d'acide ellagique chez le *Dryas* alors que ce dimère est largement représenté au sein des Rosoïdées;² cependant le caractère probablement mutagène³ de ce composé ne nous permet pas de tirer de conclusion d'ordre phylogénétique; tout au plus, cette absence pourrait-elle marquer une relative individualité de l'espèce étudiée. En second lieu, nous ne pouvons qu'être frappés par la très grande originalité flavonique du *D. octopetala* au sein des

¹ BATE-SMITH, E. C. (1965) *Phytochemistry* **4**, 535.

² HARBORNE, J. B. (1967) *Comparative Biochemistry of Flavonoids*, p. 158. Academic Press, London.

³ BATE-SMITH, E. C. (1965) *Bull. Soc. Bot. Fr. Mem.* **16**.

TABLEAU 1. DISTRIBUTION COMPARATIVE DES AGLYCONES FLAVONIQUES DE DIVERSES POPULATIONS DU *Dryas octopetala*

Lieu de récolte altitude Exposition	Alpes françaises 2300 m ouest	700 m Population 1 sud	Norvège 1100 m Population 2 nord-est	1100 m Population 3 est
Procyanidine teneur ‰	4,7	3,9	4,2	4,2
Propélargonidine teneur ‰	2,0	1,7	1,8	1,8
Flavonols totaux teneur ‰	7,2	15,7	10,0	9,5
Quercétine	+++	++	++	++
Gossypétine	++	+++	+++	+++
Corniculatusine	+++	+++	+++	+++
Isorhamnétine	+	+	tr.	+
Limocitrine	+	+	+	+
Kaempférol	+	-	+	-
Sexangularétine	+	++	++	++

Rosoidées: nous n'en voudrions pour preuve que les identifications d'isorhamnétine, de limocitrine et surtout de composés très rares tels que sexangularétine et corniculatusine. Nous pourrions être tentés de voir dans ces identifications de flavonoïdes méthylés confirmation de l'individualité chimique déjà pressentie pour ce genre *Dryas*, voire de son caractère biochimique évolué. Nous nous garderons cependant, en l'état actuel de nos connaissances, de pousser plus loin la discussion en ce sens: en effet, des mentions récentes ont déjà été faites dans une autre tribu (Prunoïdées), de flavonols méthylés peu courants tels que prudomestine,^{4,5} kaempféride,⁶ jaccéidine,⁷ méthoxy-6 kaempférol,⁷ méthyl-3 méthoxy-6 kaempférol.⁷ Il semble bien que l'affinement des techniques (ou l'étude plus exhaustive de telle ou telle espèce) permette d'entrevoir, pour cette famille des Rosacées, un métabolisme flavonique plus élaboré que celui actuellement traduit par les résultats de screenings rapides, et de ce fait, de pousser la discussion taxinomique à un niveau plus fin que celui aujourd'hui permis. C'est dans cette optique que nous pensons parfaire la connaissance chimiotaxinomique des Rosacées.

Cette analyse nous a permis en outre d'effectuer une étude biochimique comparée de trois populations d'origine norvégienne. Ces divers plants, provenant de stations différant soit par leur exposition, soit par leur altitude, étaient d'ailleurs caractérisés chacun par

TABLEAU 2

Fluorescence	Quercétine Jaune	Kaempférol Jaune	Isohamnétine Jaune	Gossypétine Brune	Sexangularétine Jaune brun	Corniculatusine Jaune brun	Limocitrine Jaune brun
R, acide acétique 60%	0,33	0,46	0,37	0,18	0,50	0,33	
B.A.W.	0,73	0,87	0,73	0,35	0,84	0,67	0,70
T.B.A.	0,56	0,79	0,60	0,24	0,77	0,55	0,56
λ_{max} , MeOH	255, (270)	268	254, (270)	262, 278	(254), 272	258, (273)	258, (272)
	(306), 370	365	(326), 367	(310), (340), 384	324, 374	(309), (331), 377	(306), (336), 376
+ NaOAc bande II	+19	+7	+21	Inst.	-10	+24	+23
+ NaOAc-H ₃ BO ₃ bande I	+18	+6	+5	+26	+4	+19	+4
+ AlCl ₃ bande I	+81	+57	+59	+98	+61	+86	+62
+ AlCl ₃ /HCl	+58	+56	+58	+64	+62	+61	+62
+ NaOH bande I	Inst.	Inst.	+65	Inst.	Inst.	Inst.	Inst.

⁴ NAGARAJAN, G. R. and SESHADRI, T. R. (1964) *Phytochemistry* **3**, 477.⁵ HASEGAWA, M. (1969) *Botany Mag. Japan* **32**, 970, 148.⁶ HASEGAWA, M. (1959) *J. Org. Chem.* **24**, 408.⁷ WOLLENWEBER, E., LUBRETON, PH. and CHADENSON, M. (1972) *Z. Naturforsch.* **27**, 5, 567.

une longueur propre des feuilles. Si les feuilles du premier lot (population 1) possédaient une taille de 20 mm comparable à celle de l'échantillon alpin, celles du second par contre étaient beaucoup plus réduites (population 2, taille moyenne 10 mm), alors que celles du dernier lot présentaient une taille intermédiaire (population 3).

Les résultats de cette analyse, rapportés dans le Tableau 1, traduisent l'homogénéité polyphénolique de ces trois populations et leur ressemblance frappante avec le *Dryas* alpin. Tout au plus, pourrait-on souligner l'absence de kaempférol chez deux échantillons norvégiens, mais comme il s'agit dans tous les cas, d'un constituant mineur, cette différence pourrait tout aussi bien être attribuée à une limite de la méthode. En conclusion, les diverses populations s'avèrent chimiquement très homogènes au plan des aglycones flavoniques.

TABLEAU 3

S.M.*	Gossypétine	Sexangularétine	Corniculatusine	Limocitrine
M (%)	318 (100)	316 (75)	332 (53)	346 (76)
M-15 (%)	—	301 (100)	317 (100)	331 (100)
[D] ⁺ (%)	169 (25)	167 (7)	167 (3)	167 (6)
[C] ⁺ (%)	137 (28)	121 (26)	137 (8)	151 (15)
R.M.N.†				
Corniculatusine	H-6'	H-2'	H-5'	H-6
	(O-Me)-8			
δ	7,80 dd	7,69 d	6,85 d	6,14 s
Hz	J 8,5 et 2,5	J 2,5	J 8,5	—
Sexangularétine: voir Combiér ¹⁴				

* Selon la nomenclature de Audier.¹³

† Déplacements chimiques en ppm (échelle δ) par rapport au TMS; Varian A 60, in CCl₄.

PARTIE EXPERIMENTALE

Matériel. Échantillon français: les plants de *Dryas* ont été récoltés à la mi-juillet 1972, au col de l'Izoard, 2300 m; échantillons norvégiens: les plants de la population 1, cueillis le 18 août 1972, proviennent de la station de Lullihathäkkö, 700 m d'altitude, exposition sud; ceux des populations 2 et 3 récoltés à 1100 m d'altitude à Slättajäkkö le 22 août 1972, étaient respectivement exposés au nord-est et à l'est.

Méthode. Les échantillons ont été traités selon une technique précédemment décrite.⁸ Les proanthocyanes ont été séparées par chromatographie dans le Forestal: procyanidine R_f 0,50; propélargonidine R_f 0,69. La séparation des flavonols a été conduite selon un processus analytique déjà décrit;^{9,10} leur identification structurale étant assurée selon les procédés classiques: chromatographies dans divers systèmes en présence de substances témoins (Tableau 2), spectrophotométrie UV-visible en présence de différents réactifs selon les techniques,^{11,12} et éventuellement spectrométries de masse (Tableau 3) et de RMN après triméthylsilylation des hydroxyles selon¹⁵ (Tableau 3).

Remerciements—Nous remercions Mademoiselle le Professeur D. Lamoure pour la récolte des échantillons norvégiens.

⁸ LEBRETON, PH., JAY, M., VOIRIN, B. et BOUCHEZ, M. P. (1967) *Chim. Anal. Fr.* **49**, 375.

⁹ WOLLENWEBER, E. (1970) Thèse Univ., Heidelberg.

¹⁰ GONNET, J. F., JAY, M., VOIRIN, B. et LEBRETON, PH. (1973) *Comm. C.R. Assemblée générale groupe Polyphénols*, Sion, Suisse.

¹¹ JURD, L. in *The Chemistry of Flavonoids Compounds* (GEISSMAN, T. A., ed.), p. 107, Pergamon Press, Oxford.

¹² MABRY, T. J., MARKHAM, K. R. et THOMAS, M. B. (1970) *The Systematic Identification of Flavonoids*, Springer, New York.

¹³ AUDIER, H. (1966) *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2892.

¹⁴ COMBIÉR, H. (1968) Thèse Ing. Doct., Lyon.

¹⁵ MABRY, T. J., KAGAN, J. et RÖSLER, H. (1965) *Phytochemistry* **4**, 487.