

PRÉSENCE DE LITHOSPERMOSIDE DANS LE *CERCIS SILIQUASTRUM*

VICTOR PLOUVIER

Laboratoire de Chimie Appliquée aux Corps Organisés, Muséum d'Histoire Naturelle, 63 rue de Buffon, Paris 75005, France

(Reçu 12 Décembre 1977).

**Key Word Index**—*Cercis siliquastrum*; Leguminosae—Caesalpinioideae; lithospermoxide; cyanométhylencyclohexenyl glucoside.

Le *Cercis siliquastrum* L. (Arbre de Judée) est une Légumineuse—Caesalpinioïdée originaire d'Orient. En utilisant ses écorces et feuilles comme sources de D-pinitol, j'en ai isolé en 1954, et plusieurs fois par la suite, un hétéroside cristallisé qui n'était pas encore identifié : il fait l'objet du présent travail.

Les écorces sèches sont épuisées par l'acétone (Soxhlet). L'extrait acétonique repris par l'eau bouillante est soumis à la défécation par le sous-acétate de plomb; après élimination de l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré, le filtrat est concentré à consistance d'extrait mou. Une cristallisation apparaît dans cet extrait abandonné; elle est favorisée par un traitement par l'acétate d'éthyle bouillant. Elle montre un mélange de cristaux : des prismes rhombiques et denses (D-pinitol) et des aiguilles fines et légères (hétéroside). Libérées de l'extrait par l'éthanol tièdes, ces deux substances sont séparées par cristallisations fractionnées. Rendement en hétéroside brut, en avril 0.1 %. Recristallisation dans l'éthanol à 95°. Les feuilles en ont également fourni (mai 0.1 %, juillet).

Propriétés : Fines aiguilles incolores solubles dans l'eau. F 280° (déc.).  $[\alpha]_D -148^\circ (\pm 10^\circ)$  (eau). Pas de coloration avec  $H_2SO_4$ , NaOH et  $FeCl_3$ . Groupement nitrile non saturé décelé par la bande à  $2220\text{ cm}^{-1}$  de son spectre dans l'infrarouge. Le spectre de RMN de son dérivé acétylé montre les acétoxydes aliphatiques d'un sucre et l'absence de méthoxy. L'hydrolyse acide ( $H_2SO_4$  à 3.5%) ou enzymatique (émulsine) n'a pas permis d'obtenir l'aglycone. Cet hétéroside a été identifié au lithospermoxide (1) par la concordance de leurs spectres dans l'infrarouge, et de leurs propriétés.

Le lithospermoxide a seulement été signalé par Sosa *et al.* dans les racines de *Lithospermum purpureo-caeruleum* [1] et *L. officinale* L. (Borraginacées). Ces auteurs ont établi sa structure [2]; c'est un cyanoglucoside ne libérant pas d'acide cyanhydrique par hydrolyse. De tels composés sont peu courants chez les végétaux.

A partir des racines de *Griffonia simplicifolia* Baill. (*Bandeiraea simplicifolia* Benth.) qui est aussi une Légumineuse—Caesalpinioïdée, Dwuma-Badu *et al.* [3] ont isolé récemment la griffonine qui a la même structure que le lithospermoxide. Cependant, ses constantes sont différentes : F 263–265° (déc.),  $[\alpha]_D +6^\circ$  (eau). Ces

deux composés peuvent se différencier par la configuration de la double liaison du cyanométhylène : la griffonine est l'isomère Z, le lithospermoxide serait l'isomère E. L'hydrolyse enzymatique de la griffonine a permis d'obtenir son aglycone (griffonilide) avec conversion du nitrile en groupe carboxyle et formation de  $\gamma$ -lactone. Il faut remarquer que les *Griffonia* et *Cercis* sont des genres voisins appartenant à la même tribu (Bauhiniées).

La simmondsine (2) isolée des graines de *Simmondsia californica* Nutt. (Buxacées) par Elliger *et al.* [4] est un cyanométhylène-cyclohexyl-glucoside hydroxylé et méthoxylé. Elle est accompagnée de férulate de simmondsine et de composés mineurs qui en diffèrent par la position des hydroxyles et méthoxyles.

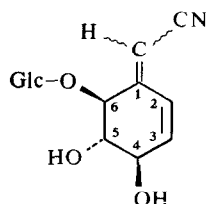
La méthode d'extraction utilisée pour le *Cercis siliquastrum* a été appliquée aux écorces et feuilles de 6 autres Caesalpinioïdées voisines : *Cercis canadensis* L., *C. chinensis* Bunge, *Bauhinia aurea* Léveillé, *B. purpurea* L., *Gleditsia triacanthos* L., *Gymnocladus dioica* C. Koch. Le lithospermoxide n'a pas été décelé à côté du D-pinitol obtenu dans toutes les extractions. Les deux *Cercis* (examinés en octobre) sont pourtant proches de *C. siliquastrum*; les feuilles des 3 espèces ont fourni du myricitroside.

Un hétéroside a été isolé des feuilles d'*Ilex aquifolium* L. (Aquifoliacées) : son spectre dans l'infrarouge montre aussi la bande nitrile à  $2220\text{ cm}^{-1}$ . F 217°; il n'est pas méthoxylé. Il a probablement une structure du même type. Son étude sera poursuivie.

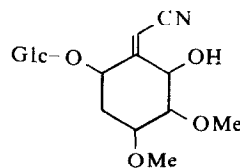
**Remerciements**—Je tiens à remercier le Dr A. Sosa (Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, France) pour le spectre infrarouge du lithospermoxide et les renseignements bibliographiques qu'il m'a fournis.

## BIBLIOGRAPHIE

1. Sosa, A., Sosa-Bourdouil, C. et Hardy, C. (1955) *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris* **240**, 1570.
2. Sosa, A., Winternitz, F., Wylde, R. et Pavia, A. A. (1977) *Phytochemistry* **16**, 707.
3. Dwuma-Badu, D., Watson, W. H., Gopalakrishna, E. M., Okarter, T. U., Knapp, J. E., Schiff, Jr. P. L. et Slatkin, D. J. (1976) *Lloydia* **39**, 385.
4. Elliger, C. A., Waiss, Jr. A. C. et Lundin, R. E. (1973) *J. Chem. Soc. Perkin I* 2209; Elliger, C. A., Waiss, Jr. A. C. et Lundin, R. E. (1974) *Phytochemistry* **13**, 2319.



Lithospermoxide (1)  
et  
griffonine



Simmondsine (2)