

CHIMIOTAXONOMIE DES LYCOPODIALES: DISTRIBUTION DES ALCALOÏDES

J. C. BRAEKMAN*, L. NYEMBO et J. J. SYMOENS

Service de Chimie Organique, Faculté des Sciences, Université Libre de Bruxelles, Belgium et Laboratorium voor Algemene Plankunde en Natuurbeheer Vrije Universiteit Brussel, Belgium

(Reçu le 16 juillet 1979)

Key Word Index—*Lycopodium*; Lycopodiales; alkaloids; chemotaxonomy.

Abstract—The distribution of lysine-derived alkaloids in the genus *Lycopodium* (s.l.) supports the separation of the following taxa, *Huperzia* (= *Urostachys*), *Lycopodiella* s.l. (= *Lepidotis*, excl. *L. volubile* and *L. deuterodensum*) from *Lycopodium* s. str. Within the latter, the *Fastigiatum* group and the *Complanata* section (= *Diphasiastrum*) can be distinguished. The results obtained are in good agreement with the classification proposed by Wilce.

INTRODUCTION

Plusieurs travaux ont été consacrés à l'étude de la distribution des sucres [1], des lignines [1, 2] et des flavonoïdes [3-5] chez les Lycopsidea. Il en ressort que, du point de vue chimique, ceux-ci apparaissent parmi les Pteridophyta comme un taxon nettement défini par rapport aux Sphenopsida et aux Filicopsida, se caractérisant en particulier par l'absence de proanthocyanes et de flavonols [3, 5]. Par ailleurs, les différences morphologiques entre les trois ordres de la classe des Lycopsidea se marquent aussi au niveau de leur biochimie respective [5, 6].

Les Lycopodiales se caractérisent par une teneur élevée en sucrose [1] et en sels d'aluminium [6], ainsi que par la présence de flavones monomères [3, 5], de triterpènes [7] et d'alkaloïdes dérivés de la lysine [8]. De plus, l'oxydation alcaline au nitrobenzène ou à l'hydroxyde de cuivre de leurs lignines ne donne pas de syringaldéhyde, ce qui les rapproche des lignines des Gymnospermes [2]. Chez les Selaginellales, le sucre principalement synthétisé est le tréhalose [1]; l'oxydation de leurs lignines fournit de la syringaldéhyde, ce qui les rapproche des lignines présentes chez les Angiospermes [1, 2]; les Selaginellales possèdent aussi des biflavones [3, 5]. Chez les Isoetales, on trouve du sucrose, des traces de tréhalose et des flavones monomères dont certaines sont spécifiques [1, 3, 5]; les Isoetales, ainsi que les Selaginellales, ont des lignines proches de celles des Angiospermes et n'accumulent pas les sels d'aluminium.

Ainsi donc, si l'on s'accorde généralement pour distinguer trois ordres dans la classe des Lycopsidea, l'agencement interne de ceux-ci, en particulier de celui

des Lycopodiales est sujet à de nombreuses divergences. Aussi, compte tenu de la présence chez les Lycopodiales d'alkaloïdes spécifiques présentant une large variété de structures, nous avons pensé que ceux-ci pouvaient représenter un critère de valeur taxonomique et contribuer à la classification naturelle de l'ordre. Dans un travail préliminaire [8], nous avons déjà fait apparaître qu'une telle utilisation était envisageable. Dans le présent article, nous présentons l'ensemble des données qui nous permettent de conclure à l'utilité des alkaloïdes des Lycopodiales en tant que marqueurs d'affinité taxonomique.

Plusieurs systèmes de classification des Lycopodiales ont été proposés, les principaux étant ceux de Spring [9], Baker [10], Pritzel [11], Herter [12, 13] (celui-ci utilisé dans la monographie de Nessel [14]), Rothmaler [15], Boivin [16], Wilce [17], Holub [18, 19]. Des discordances existent, tant entre les groupements d'espèces proposés qu'entre le nombre de genres reconnus. Encore de nos jours s'oppose un système où le genre *Lycopodium* conserve l'entièreté de ses espèces [17] et un système où il est démembré en plus de dix genres, dont certains uni- ou paucispécifiques [18, 19] (Tableau 1).

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Sur les quelque 400 espèces de Lycopodiales décrites, on connaît le contenu en alkaloïdes d'une trentaine d'entre elles. Ceci a conduit à l'isolement d'une centaine de bases différentes dont 80 ont vu leur structure complètement établie. Ces bases peuvent être rattachées à 8 squelettes principaux qui, compte tenu de la nouvelle hypothèse biogénétique que nous avons proposée [20], sont reliés entre eux comme indiqué à la Fig. 1.

Ces squelettes y sont numérotés de I à VIII et les chiffres arabes entre parenthèses qui les accompagnent représentent le nombre de dérivés connus de chaque

* Chercheur qualifié du Fonds National de la Recherche Scientifique.

Tableau 1. Comparaison de quelques systèmes de classification de l'ordre des Lycopodiales (g. = genre, s.-g. = sous-genre, sect. = section, ser. = série)

Rothmaler [15]			Wilce [17]		Holub [18,19]	
g. <i>Urostachys</i>	sect. <i>Plananthus</i>		s.-g. <i>Urostachys</i>	sect. <i>Selago</i>	g. <i>Huperzia</i>	
	sect. <i>Subselago</i>			sect. <i>Phlegmaria</i>	g. <i>Phlegmariurus</i>	
	sect. <i>Phlegmaria</i>					
g. <i>Lepidotis</i>	sect. <i>Inundata</i>		s.-g. <i>Lepidotis</i>	sect. <i>Inundata</i>	g. <i>Lycopodiella</i>	
	sect. <i>Campylotachys</i>	ser. <i>Lateralia</i>		sect. <i>Lateralia</i>	g. <i>Lateralistachys</i>	
		ser. <i>Cernua</i>		sect. <i>Cernua</i>	g. <i>Palhinhaea</i>	
	g. <i>Lycopodium</i>		s.-g. <i>Lycopodium</i>	<i>L. casuarinoides</i>	g. <i>Lycopodiastrum</i>	
				groupe <i>volubile</i>	g. <i>Diphasiopsis</i>	
		<i>L. deuterodensum</i>		g. <i>Pseudolycopodium</i>		
		sect. <i>Lycopodium</i>		g. <i>Lycopodium</i>		
g. <i>Lycopodium</i>	s.-g. <i>Lycopodium</i>	groupe <i>fastigiatum</i>	g. <i>Lycopodium</i>			
		groupe <i>scariosum</i>	g. <i>Diphasium</i>			
g. <i>Diphasium</i>	s.-g. <i>Lycopodium</i>	sect. <i>Complanata</i>	g. <i>Diphasiastrum</i>			
		ser. <i>Jussieuia</i>	g. <i>Diphasium</i>			
g. <i>Phylloglossum</i>			g. <i>Phylloglossum</i>		g. <i>Phylloglossum</i>	

sorte. Il est à remarquer que lors de la proposition de notre hypothèse biogénétique, les structures des alcaloïdes du type **VIII** n'étaient que partiellement connues [21]. Celles-ci ont été établies récemment par Ayer *et al.* [22] et se sont parfaitement intégrées à l'ensemble du schéma proposé.

Dans le Tableau 2 est représentée la distribution des différents squelettes (I à **VIII**) pour toutes les espèces et variétés de Lycopodiales ayant été analysées jusqu'à présent. Chaque fois qu'un squelette quelconque est présent dans une espèce déterminée, il est affecté d'un chiffre compris entre 1 et 5. Celui-ci est une évaluation de l'abondance relative du squelette considéré dans l'extrait basique total. Ainsi, le chiffre 1 signifie qu'un ou plusieurs alcaloïdes rattachés à un squelette donné sont présents à l'état de trace, le chiffre 4 indique qu'ils sont prépondérants. Les chiffres 2 et 3 représentent des situations intermédiaires. Quant au chiffre 5, il signifie que l'échantillon concerné contient plus de 90% de lycopodine.

Avant de pouvoir interpréter les données du Tableau 2, il était nécessaire de s'assurer que les différences de contenu observées sont le reflet de différences génétiques au niveau des populations et non seulement de variations phénotypiques (onto-

génétiques, saisonnières, modifications écologiques) ou de polymorphisme génétique local. Cet aspect du problème a déjà été abordé précédemment [8]. Il ressort de cette étude préparatoire que la localité, l'époque de l'année, les facteurs extérieurs et le polymorphisme génétique local n'affectent que peu le contenu en alcaloïdes. Ceci est d'autant mieux vérifié que, faisant abstraction des substitutions, on ne considère que les squelettes de base.

Nous avons regroupé les différentes espèces de Lycopodiales du Tableau 2 en groupes basés sur la classification du genre *Lycopodium* (s.l.) proposée par Wilce [17]. Plusieurs faits s'en dégagent:

A. Le groupe A (sous-genre *Huperzia*, syn. *Urostachys*) possède en proportions diverses des alcaloïdes des types **II-VI**. De plus, plusieurs espèces de ce groupe se singularisent par la présence en quantités non négligeables d'alcaloïdes du type **VIII**.

B. Le groupe B (sous-genre *Lepidotis* au sens de Wilce [17], correspondant à peu près à *Lycopodiella* au sens de Pichi Sermolli [23, 24] est lui aussi relativement diversifié, possédant également des alcaloïdes des types **III, IV** et **VI**. Il se singularise par la présence d'alcaloïdes du type **I** ou du type **VII**.

C. Le groupe C (sous-genre *Lycopodium*) est caractérisé par une teneur élevée en alcaloïdes du groupe **VI**. Nous y reconnaissons 3 sous-groupes: (1) Un ensemble d'espèces (section *Lycopodium*, 'groupe *volubile*' et 'groupe *deuterodensum*'), à prédominance nette d'alcaloïdes du type **VI**, diversement substitués, éventuellement accompagnés d'alcaloïdes des types **III-V**, le plus souvent en traces; (2) Quelques espèces, *L. magellanicum*, *L. paniculatum*, du groupe *fastigiatum* (correspondant à la série *Magellanica* de Herter [12, 13]), à prédominance d'alcaloïdes du type **VI**, mais accompagnés en quantités non négligeables du type **IV**; (3) Un ensemble d'espèces (section *Complanata* au sens de Wilce [17], correspondant à *Diphasiastrum*), à teneur élevée (plus de 90%) en lycopodine, à l'exception de *L. fawcettii* et *L. thyoïdes*, dont le contenu se rapproche de celui du groupe C (1).

Il apparaît ainsi à l'examen du Tableau 2 que la distribution des alcaloïdes dans le genre *Lycopodium* (s.l.) confirme l'individualité des taxa ci-après: *Huperzia* (= *Urostachys*), *Lycopodiella* s.l. (= *Lepidotis* à l'exclusion des groupes de *L. volubile* et *L. deuterodensum*) et *Lycopodium* s. str.; et, au sein de ce dernier, de la section *Lycopodium*, du groupe de *L. fastigiatum* (correspondant à la série *Magellanica*) et de la section *Complanata* (correspondant à *Diphasiastrum*).

Ces observations s'accordent bien avec les coupures proposées par Rothmaler [15], à l'exception toutefois de la situation de *L. volubile* et *L. deuterodensum* classés par cet auteur parmi les *Lepidotis*; et mieux encore avec le système proposé par Wilce, largement basé sur l'étude des spores, système où précisément *L. volubile* et *L. deuterodensum* sont placés dans le sous-genre *Lycopodium*. Par ailleurs, il est intéressant de noter que Voirin [5] arrive à des conclusions corroborant les nôtres sur la base de la distribution des flavonoïdes chez les Lycopodiales.

Le nombre insuffisant d'espèces ayant fait l'objet d'une analyse chimique ne nous a pas permis de confirmer ou d'infirmer par des arguments chimiotaxonomiques, la distinction entre les divisions créées au

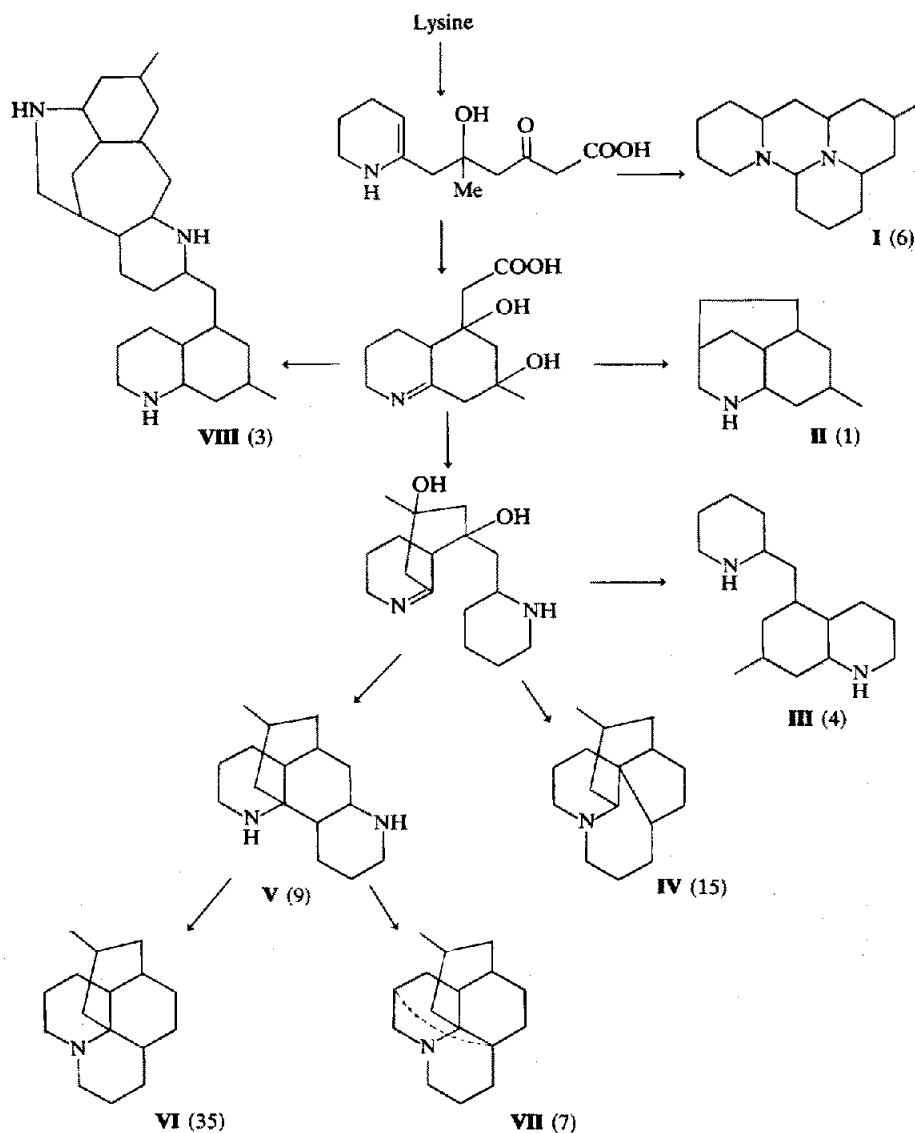


Fig. 1. Relations biogénétiques entre les principaux squelettes d'alcaloïdes des Lycopodiales. Clef: I: cernuane, II: lucidulane, III: phlegmarane, IV: fawcettidane V: lycodane, VI: lycopodane, VII: inundatane, VIII: lucidane.

sein d'*Urostachys* (= *Huperzia*), et entre les séries *Complanata* et *Jussieu* de *Diphasium* s.l. (correspondant respectivement aux genres *Diphasiastrum* et *Diphasium* s. str., tels que les propose Holub [19].

Une élévation des sous-genres, voire de certaines de leurs sections, au rang de genres distincts n'entraînerait pas de contradiction avec les données qu'apporte l'étude des alcaloïdes. La présence chez tous les *Lycopodium* s.l. d'alcaloïdes dérivés de la lysine, qui ne se retrouvent pas dans les autres groupes de Ptéridophytes, plaide cependant en faveur de l'homogénéité de l'ensemble, et l'opinion de Wilce [17] reste défendable, selon laquelle "*Lycopodium* represents a relatively non-arbitrary clustering of related elements that do not require, and should not receive, generic recognition".

Si l'on considère l'évolution de l'ordre des Lycopodiales, on pense généralement, sur la base de critères morphologiques, que les taxa *Huperzia* et

Lycopodiella sont plus primitifs que *Lycopodium* s. str. et *Diphasium* s.l. Ce caractère primitif ressort également de la composition de l'extrait éthanolique des *Huperzia* et des *Lycopodiella* qui ne fournit pas, après hydrolyse, de l'acide syringique, contrairement à celui des *Lycopodium* et des *Diphasium* s.l. [2]. La présence d'acide syringique qui est un constituant des Angiospermes, est interprétée comme un caractère évolué. De plus, seuls les *Huperzia* possèdent des flavones trisubstitués (caractère primitif) en quantités appréciables [5].

Du point de vue du contenu en alcaloïdes, tout se passe donc comme si au cours de l'évolution, il y avait eu une simplification du chemin biogénétique qui, fortement ramifié chez *Huperzia* et *Lycopodiella*, se réduit pratiquement à la voie conduisant aux alcaloïdes du type VI chez *Lycopodium* s. str., pour aboutir finalement à la biosynthèse préférentielle de la lycopodine chez les *Complanata*.

Tableau 2. Distribution des principaux squelettes alcaloïdiques dans l'ordre des Lycopodiales

		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
A.	<i>L. erythraeum</i> Spring					3	1		1
	<i>L. gnidioides</i> L. f.					1	2		3
	<i>L. lucidulum</i> Michx.		1			1	2		3
	<i>L. megastachyum</i> Bak.				1				3
	<i>L. obtusifolium</i> (Pal. Beauv.) Sw.								3
	<i>L. phlegmaria</i> L.			3	2	3			
	<i>L. saururus</i> Lam.				1	2	3		1
	<i>L. selago</i> L.					2	3		
	<i>L. serratum</i> Thunb. var. <i>serratum</i>				3		2		
	<i>L. serratum</i> var. <i>thunbergii</i> Mak.				3	1	2		
	<i>L. verticillatum</i> L.				2		3		2
B.	<i>L. alopecuroides</i> L.				3		3	2	
	<i>L. carolinianum</i> L. var. <i>affine</i> (Bory) Schelpe		4						
	<i>L. cernuum</i> L.		4	1			1		
	<i>L. inundatum</i> L. (prov. Europe)				2		2	3	
	<i>L. inundatum</i> (prov. Asie)		3				1		
	<i>L. laterale</i> R. Br.		4						
C. (1)	<i>L. annotinum</i> L. var. <i>annotinum</i>					2	4		
	<i>L. annotinum</i> var. <i>acrifolium</i> Fern.						4		
	<i>L. clavatum</i> L. var. <i>clavatum</i>				1	1	4		
	<i>L. clavatum</i> var. <i>borbonicum</i> Bory			1	1		4		
	<i>L. clavatum</i> var. <i>megastachyum</i> Fern. & Bissell						4		
	<i>L. contiguum</i> Klotzsch						4		
	<i>L. obscurum</i> L. var. <i>obscurum</i>					2	4		
	<i>L. obscurum</i> var. <i>dendroideum</i> (Michx.) D. C. Eaton					2	4		
	<i>L. volubile</i> Forst. var. <i>volubile</i>						4		
	<i>L. volubile</i> var. <i>spectabile</i> (Blume) Nessel						4		
	<i>L. deuterodensum</i> Hert.						4		
(2)	<i>L. magellanicum</i> (Pal. Beauv.) Sw.				2	1	4		
	<i>L. paniculatum</i> Desv. in Poir.				2		4		
(3)	<i>L. alpinum</i> L.					1	5		
	<i>L. carolinum</i> (Lawalrée) Symoens*			1			5		
	<i>L. complanatum</i> L.					1	5		
	<i>L. fawcettii</i> Lloyd & Und.			1	1	4			
	<i>L. flabelliforme</i> (Fern.) Blanchard					1	5		
	<i>L. issleri</i> (Rouy) Lawalrée						5		
	<i>L. sabinifolium</i> Willd.						5		
	<i>L. sitchense</i> Rupr.					1	5		
	<i>L. thyoides</i> Humb. & Bonpl. ex Willd.						1	4	
	<i>L. tristachyum</i> Pursh						1	5	

* *Lycopodium carolinum* (Lawalrée) Symoens nov. comb.—Bas. *Diphasium carolinum* Lawalrée (1971–1972) *Bull. Soc. Natur. Luxembourg* **76**, 1; 3—Syn. *Diphasiastrum carolinum* (Lawalrée) Holub, (1975) *Preslia* **47**, 108.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les alcaloïdes des échantillons de *Lycopodium* s.l. étudiés ont été extraits au MeOH, séparés par chromatographie sur colonne d'alumine ou par chromatographie en phase gazeuse et identifiés sur la base de leurs propriétés spectrales, suivant les méthodes décrites dans les travaux antérieurs [8, 25]. Nous avons reporté la distribution des alcaloïdes au Tableau 2, en y ajoutant les données tirées de la littérature.

BIBLIOGRAPHIE

- White, E. et Towers, G. H. N. (1967) *Phytochemistry* **6**, 663.
- Towers, G. H. N. et Maass, W. S. G. (1965) *Phytochemistry* **4**, 57.
- Voirin, B. (1972) *Phytochemistry* **11**, 257.
- Voirin, B. et Jay, M. (1978) *Biochem. Syst. Ecol.* **6**, 95.
- Voirin, B. et Jay, M. (1978) *Biochem. Syst. Ecol.* **6**, 99.
- Hegnauer, R. (1962) in *Chemotaxonomie der Pflanzen* Vol. 1, p. 223. Birkhauser, Basel.
- Miller, N., Hootele, C. et Braekman, J. C. (1973) *Phytochemistry* **12**, 1759.
- Braekman, J. C., Nyembo, L., Bourdoux, P., Kahindo, N. et Hootele, C. (1974) *Phytochemistry* **13**, 2519.
- Spring, A. (1842–1849) *Mém. Acad. Roy. Belg.* **15**, 24.

10. Baker, J. G. (1887) *Handbook of the Fern-Allies: A Synopsis of the Genera and Species of the Natural Orders*. Bell, London.
11. Pritzel, E. (1900) *Die natürlichen Pflanzenfamilien* (Engler, A. et Prantl, K., eds.) Vol. 1 (4 Abt.), p. 563.
12. Herter, W. (1903) *Engl. Bot. Jahrb.* **43**, Beibl. 98.
13. Herter, W. (1949-1950) *Estud. Bot. Region Uruguay* **21**, 67.
14. Nessel, H. (1939) *Die Bärlappgewächse (Lycopodiaceae)*. Fischer, Jena.
15. Rothmaler, W. (1944) *Feddes Repert.* **54**, 55.
16. Boivin, B. (1950) *Am. Fern J.* **40**, 32.
17. Wilce, J. H. (1972) *Am. Fern J.* **62**, 65.
18. Holub, J. (1964) *Preslia* **36**, 16.
19. Holub, J. (1975) *Preslia* **47**, 97.
20. Nyembo, L., Goffin, A., Hootele, C. et Braekman, J. C. (1978) *Can. J. Chem.* **56**, 851.
21. Nkunika, D. S. (1967) Ph.D. Thesis, University of Alberta, Edmonton.
22. Ayer, W. A., Browne, L. M., Nakahara, Y., Tori, M. et Delbaere, L. T. J. (1979) *Can. J. Chem.* **57**, 1105.
23. Pichi Sermolli, R. (1968) *Webbia* **23**, 159.
24. Pichi Sermolli, R. (1971) *Webbia* **26**, 129.
25. Nyembo, L. (1977) Thèse de doctorat, Université Libre de Bruxelles.