

RECHERCHES CHIMIOTAXINOMIQUES SUR LES PLANTES VASCULAIRES—V.¹

DISTRIBUTION DES COMPOSÉS POLYPHÉNOLIQUES CHEZ LES PARIÉTALES²

PHILIPPE LEBRETON et MARIE-PAULE BOUCHEZ

Département de Biologie végétale, Service de Phytochimie, Faculté des Sciences de Lyon, France

(Received 7 December 1966, in revised form 27 April 1967)

Résumé—L'analyse du contenu polyphénolique d'une centaine de Pariétales *sensu latissimo* a été conduite à des fins chimiotaxinomiques: des résultats sont présentés concernant la distribution de leucoanthocyanes, flavonols, flavones, xanthone et acide ellagique. Quelques problèmes de "microsystématique" sont discutés, notamment dans les genres *Hypericum*, *Cistus* et *Helianthemum*.

Abstract—The polyphenols of *ca.* hundred Parietales *sensu latissimo* have been surveyed from a chemotaxonomic point of view; results are presented regarding the distribution of leucoanthocyanidins, flavonols, flavones, xanthone and ellagic acid. Some problems of "microsystematics" are discussed, mainly in the genera *Hypericum*, *Cistus* and *Helianthemum*.

INTRODUCTION

LES DIFFÉRENTS groupes végétaux envisagés dans ce travail ont fait l'objet de traitements divers de la part des systématiciens. Nous retenons ici la position récente de Emberger,³ regroupant l'ensemble des familles sous la dénomination de Pariétales, au sens le plus large de ce terme. L'auteur englobe ainsi l'ordre des Pariétales au sens strict (ou celui des Violales) et celui des Guttiférales; il rejoint par là Eichler⁴ à qui l'on doit le concept de cohorte (ou de super-ordre) des Cistiflores.

Notre propos est de présenter ici les résultats biochimiques concernant l'analyse des substances polyphénoliques d'une centaine d'espèces puis, ajoutant ces données à celles de la littérature (notamment⁵), de définir le "profil" de chaque famille principale. Quelques problèmes de "microsystématique" seront discutés, mais nous laissons à une autre publication⁶ l'exploitation de ces résultats au niveau des grands taxons, discussion phylétique en particulier.

RÉSULTATS

Le Tableau 1 résume l'ensemble de nos résultats.

¹ Précédente communication: IV. B. VOIRIN et PH. LEBRETON, *C.R. Acad. Sci.* **262**, 707 (1966).

² Communication présentée lors du 4ème Symposium sur la Chimie des Produits naturels, section 4, Taxonomie chimique, U.I.C.P.A., Stockholm, juin 1966.

³ L. EMBERGER, *Traité de Botanique systématique, II. Les Végétaux vasculaires*, fasc. II, Pariétales, p. 1187, Masson, Paris (1960).

⁴ A. W. EICHLER, *Blütendiagramme*, Vol. 2, *Cistiflorae*, p. 218. O. Koeltz, Eppenhain (1954).

⁵ E. C. BATE-SMITH, *J. Linn. Soc. London (Botany)* **58**, 95 (1962).

⁶ PH. LEBRETON, *Natur. Monspel.* Sous presse.

TABLEAU 1. DISTRIBUTION DES COMPOSÉS POLYPHÉNOLIQUES CHEZ LES PARIÉTALES

Taxon	Lieu de récolte	Stade végétatif	Leucoanthocyanes				Flavanols				Flavones				Acide ellagique	Autres composés polyphénoliques
			Total	LD	LC	"L62"	Total	M	Q	K	Lu	Api	Aca			
DILLÉNIACÉES																
<i>Hibbertia volubilis</i> Andr.	L	ApFI	+++	6,5	3,5	--	+	4	6	tr	--	--	--	--	--	7. kempferide*
<i>Dillenia indica</i> L.	L	NFI	++	--	10	--	+++	--	1	2	--	--	--	--	--	
SAURAUJACÉES																
<i>Saurauja subspinoso</i> Anthony	L	NFI	++	--	8	2	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
OCNACÉES																
<i>Ocnea multiflora</i> D.C.	P	NFI	++	--	10	--	--	--	--	--	++	+	+	--	--	--
MARCEBRACÉES																
<i>Marcgravia plicata</i> Willd.	P	NFI	+++	--	8	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	2 leucopélagonidine
<i>M. umbellata</i> L.	P	NFI	+++	--	10	--	(+)	--	tr	--	--	--	--	--	--	
TRÉACÉES																
<i>Canellia sasanqua</i> Thunb.	P	NFI	(+)	--	tr	--	+++	--	10	tr	--	--	--	--	--	--
GUTTIFÈRES																
Hypericoidées																
g. Hypericum																
<i>Sect. Erenanthe</i>																
<i>H. calycinum</i> L.	L	FI	++	--	10	tr	++	--	10	--	--	--	--	--	--	--
<i>Sect. Norysea</i>																
<i>H. chinense</i> L.	J	FinFI	++	--	6,5	3,5	++	--	10	tr	--	--	--	--	--	--
<i>H. patulum</i> Thunb. var.																
<i>forrestii</i> Chitt.	J	ApFI	+++	1	7,5	1,5	+++	--	10	tr	--	--	--	--	--	--
<i>H. hookerianum</i> Wight et Arn.	L	DdbFI	+++	1	7,5	1,5	+++	--	10	tr	--	--	--	--	--	--
<i>Sect. Erenanthe</i>																
<i>H. chinense</i> L.	L	AvFI	++	--	10	tr	++	--	5	5*	--	--	--	--	--	--
<i>H. patulum</i> Thunb. var.																
<i>forrestii</i> Chitt.	J	ApFI	+++	--	9,5	0,5	+++	--	6,5	3,5*	--	--	--	--	--	--
<i>H. hookerianum</i> W.	J	ApFI	+++	--	9,5	0,5	+++	--	7	3*	--	--	--	--	--	--
<i>Sect. Norysea</i>																
<i>H. chinense</i> L.	L	FI	++	3	6	1	+++	--	10	tr?	--	--	--	--	--	--
<i>H. patulum</i> Thunb. var.																
<i>forrestii</i> Chitt.	J	FinFI	+++	--	7	3	+++	--	10	tr	--	--	--	--	--	--
<i>H. hookerianum</i> W.	J	FinFI	+++	--	7	3	+++	--	10	tr	--	--	--	--	--	--
<i>Sect. Erenanthe</i>																
<i>H. chinense</i> L.	L	DdbFI	++	2	6	2	++	--	10	tr?	--	--	--	--	--	--
<i>H. patulum</i> Thunb. var.																
<i>forrestii</i> Chitt.	J	FinFI	++	5	4,5	0,5	++	6,5	3,5	--	--	--	--	(+)	--	--
<i>H. hookerianum</i> W.	J	FinFI	++	5	4	1	++	6	4	tr	--	--	--	--	--	--
<i>Sect. Norysea</i>																
<i>H. chinense</i> L.	A	FI	+++	1	6	3	+++	--	10	tr	--	--	--	--	--	--
<i>H. patulum</i> Thunb. var.																
<i>forrestii</i> Chitt.	D	FI	+++	2,5	7,5	tr	+++	tr	10	tr	--	--	--	--	--	Mangiférine* (voir 15)
<i>H. hookerianum</i> W.	D	FI	+++	2,5	7,5	tr	+++	tr	10	tr	--	--	--	--	--	--
<i>Sect. Erenanthe</i>																
<i>H. chinense</i> L.	A	AvFI	+++	0,5	9	0,5	+++	--	10	tr?	++	--	--	+	+	--
<i>H. patulum</i> Thunb. var.																
<i>forrestii</i> Chitt.	J	FI	+++	1	9	tr	+++	++	10	tr?	--	--	--	--	--	--
<i>H. hookerianum</i> W.	D	AvFI	+++	1,5	7,5	1	+++	++	10	tr?	--	--	--	--	--	--
<i>Sect. Norysea</i>																
<i>H. chinense</i> L.	D	DdbFI	+++	2,5	6,5	1	+++	++	10	tr	--	--	--	--	--	--
<i>H. patulum</i> Thunb. var.																
<i>forrestii</i> Chitt.	Py	FI	+++	3	6	1	+++	++	9,5	tr	--	--	--	--	--	--
<i>H. hookerianum</i> W.	Py	FI	+++	3	6	1	+++	++	9,5	tr	--	--	--	--	--	--
<i>Sect. Erenanthe</i>																
<i>H. chinense</i> L.	L	AvFI	++	5,5	4	0,5	++	6	4	--	--	--	--	--	--	--
<i>H. patulum</i> Thunb. var.																
<i>forrestii</i> Chitt.	J	ApFI	++	--	7	3	+++	--	10	tr	--	--	--	--	--	--
<i>H. hookerianum</i> W.	J	ApFI	++	--	7	3	+++	--	10	tr	--	--	--	--	--	--

[illegible]

TABLEAU 1—*continue*

Taxon	Lieu de recette	Stade végétatif	Leucoanthocyanes			Flavonols			Flavones			Acide ellagique	Autres composés polyphénoliques
			Total	LD	LC	"L62"	Total	M	Q	K	Lu	Api	Aca
<i>T. gallica</i> L. (var. hort. ?)	L	ApFI 1965	(+)	—	10	tr	++	—	1,5	—	—	—	—
<i>T. gallica</i> L. (var. hort. ?)	L	FinFI 1966	—	—	—	—	++	—	1	—	—	—	—
<i>Myricaria germanica</i> (L.) Desv	L	ApFI	—	—	—	—	++	—	—	—	—	—	—
FRANKÉNIACÉES													
<i>Frankenia laevis</i> L.	L	NFI	(+)	3	7	—	++	—	4,5	7?	—	—	—
<i>F. pulverulenta</i> L.	L	FI	+	1,5	7	1,5	+	—	3	—	—	—	—
ÉRATINACÉES													
<i>Elatine alismastrum</i> L.	D	FI	+	7	3	—	++	—	10	tr	—	—	—
TURNÉRIACÉES													
<i>Turnera ulmifolia</i> L.	P	FI	++	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—
PASTIFLORACÉES													
<i>Passiflora suberosa</i> D.C.	P	ApFI	—	—	10	—	—	—	10	tr?	—	—	—
<i>P. alba</i> L. var. <i>et</i> Att.	P	NFI	+	—	10	—	—	—	—	10	—	—	—
<i>P. caerulea</i> L.	L	ApFI	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>P. coarctata</i> L.	P	ApFI	(+)	—	—	—	++	—	3,5	6,5	—	—	—
<i>P. quadrangularis</i> L.	L	NFI	(+)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>P. sulcata</i> Ortega	P	ApFI	+	—	10	—	+	—	10	tr?	—	—	—
CARICACÉES													
<i>Carica quercifolia</i> Solms.	P	ApFI	(+)	—	10	—	(+)	—	—	tr?	—	—	—
<i>C. papaya</i> L. (3 et 4)	L	NFI	—	—	—	—	(+)	—	tr (y)	—	—	—	—
LOASACÉES													
<i>Loasa vulcanica</i> Ed. And.	L	FI	—	—	—	—	++	—	?	10*	—	—	—
<i>L. palmata</i> Shrad.	L	FI	—	—	—	—	++	—	—	—	—	—	—
<i>Calophora lateritia</i> Maund.	L	NFI	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
DROSÉRACÉES													
<i>Drosera binnata</i> Labill.	P	FI	++	1	9	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>D. capensis</i> L.	P	FI	++	3	3	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>D. rotundifolia</i> L.	A	DéFI	++	0,5	4	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>D. spatulata</i> Labill.	L	NFI	++	9,5	tr	—	+	—	10	—	—	—	—
FUCULACÉES													
<i>Fouquieria columnaris</i> Kell.	P	NFI	—	—	—	—	+	—	10	—	—	—	—

- (i) *L. quercifolia*
 Ex. collections récoltées en France : A. Alpes françaises, D. Dombes (près Lyon), Py. Pyrénées françaises, S. Sud de la France.
 Ex. collections prélevées en jardins : J. Jussieu (Alpes), F. Jardin botanique de Lyon, P. Serre et jardins du Muséum de Paris.
- (ii) *Stachys* *viridifolia*
 NFI : plante non fleurie; ApFI : début de floraison; DFI : fin de floraison; FinFI : fin de floraison; ApFI : après floraison.
- (iii) *Polygala*
 LD : leucodelphinidine, LC : leucocyanidine, L62 : leucoanthocyanone inconnue (voir partie expérimentale), M : myricétine; Q : quercétine; K : kempferol; X₁ et X₂ : flavonols non identifiés (voir partie expérimentale); Lu : luteoline, Api : apigénine; Aca : acacétine.
- (iv) *Analyses*
 Voir aussi partie expérimentale; teneurs.
 Sans mention particulière, résultat obtenu par chromatographie sur papier.
 * Résultat confirmé par spectrophotométrie u.v.
 † Résultat confirmé par chromatographie sur couche mince de gel de silice.

DISCUSSION DES RÉSULTATS

Dilléniacées à *Marcgraviacées*. Ces familles se caractérisent par leur richesse en leucoanthocyanes.

Théacées (= *Ternstroemiaceae*). La présence de leucoanthocyanes et de flavonols est notable; on sait par ailleurs (voir p.ex. ^{5,7}) que les *Théacées* contiennent des dérivés phényl-trihydroxylés comme la gallocatéchine, la myricétine, les acides gallique et ellagique et leurs dérivés.

Guttifères. Nombre de botanistes européens distinguent nettement les *Hypéricoïdées* des autres sous-familles, les élevant même au rang de famille autonome: *Hypéricacées* et *Clusiaceae*, ces dernières exotiques. Nos résultats semblent confirmer cette manière de voir puisque les leucoanthocyanes et les flavonols, abondants chez les *Hypericum*, sont mal représentés ailleurs.

Soulignons néanmoins la présence de la mangiférine, première xanthone signalée chez une *Hypéricacée*, alors que cette structure chimique assez particulière est fréquente chez les *Clusiaceae* (voir ⁸): genres *Kielmeyera*, ⁹ *Cratoxylon*, ¹⁰ *Platonia*, ¹¹ *Garcinia*, ¹² *Calophyllum*. ¹³

Le genre *Hypericum*, chez qui la présence de leucocyanidine et de quercétine a d'ailleurs été déjà signalée ¹⁴ est assez homogène. On notera toutefois certains recoupements entre sections botaniques et composition flavonique: les trois espèces représentant ici la section *Roscyna* sont ainsi les seules chez qui le kempférol est en quantité appréciable; de même, chez les deux représentants de la sous-section *Olympia*, section *Euhypericum* cette fois, la myricétine accompagne la quercétine en quantité notable; il en est de même de l'unique représentant analysé de la sous-section *Drosocarpium*, section *Euhypericum* également. *H. humifusum*, chez qui la mangiférine est présente, est le seul représentant envisagé de la sous-section *Oligostema*. L'étude de la fraction osidique à laquelle est liée la quercétine fait l'objet d'une publication particulière. ¹⁵ Rappelons que Mathis et Ourisson ¹⁶ ont montré la validité de la section *Euhypericum* sur la base de la présence d'hypéricine.

Diptérocarpées. Cette famille exotique a été étudiée par Bate-Smith et Whitmore, ¹⁷ ce qui nous a dispensés de toute recherche à cet égard; des groupements de genres (*Dryobalanops*, *Dipterocarpus*, *Shorea*, ...) ont pu être réalisés à partir de la distribution de la leucodelphinidine et de la myricétine, dérivés "trihydroxylés".

Flacourtiacées. Les leucoanthocyanes sont assez fréquentes, mais le fait le plus remarquable est l'absence de flavonols, remplacés chez plusieurs espèces par des flavones; on rappelle la présence de mangiférine. ¹⁸

⁷ E. A. H. ROBERTS, In *The Chemistry of Flavonoid Compounds* (edited by T. A. GEISSMAN), p. 468. Pergamon Press, Oxford (1962).

⁸ J. C. ROBERTS, *Chem. Rev.* 61, 591 (1961); D. BILLET, In *Actualités de Phytochimie Fondamentale* (edited by CH. MENTZER), 2ème série, p. 35. Masson, Paris (1966).

⁹ O. R. GOTTLIEB, M. TAVEIRA MAGALHAES, M. CAMEY, A. A. LINS MESQUITA et D. DE BARROS CORREA, *Tetrahedron* 22, 1777 (1966).

¹⁰ G. H. STOUT, V. F. STOUT et M. J. WELSH, *Tetrahedron Letters* No. 13, 541 (1962); *Tetrahedron* 19, 667 (1963).

¹¹ D. B. SPOELSTRA et M. J. VAN ROYEN, *Rec. Trav. Chim.* 48, 370 (1929).

¹² G. KARTHA, G. N. RAMACHANDRAN, H. B. BHAT, P. M. NAIR, V. K. V. RAGHAVAN et K. VENKATARAMAN, *Tetrahedron Letters* No. 7, 459 (1963); D. V. KRISHNA MURTY et P. L. NARASIMHA RAO, *Experientia* 17, 445 (1961).

¹³ A. JEFFERSON et F. SCHEINMANN, *Tetrahedron Letters* No. 20, 1289 (1964).

¹⁴ M. GRIMS, *Acta Pharm. Jugosl.* 9, 113 (1959); A. MICHALUK, *Dissert. Pharm. Pol.* 12, 311 (1960); *ibid.* 13, 73 et 81 (1961); G. NETIEN et PH. LEBRETON, *Ann. Pharm. France* 22, 69 (1964).

¹⁵ PH. LEBRETON et M. P. BOUCHEZ, *Plant. Médicin. Phytothér.* Sous presse.

¹⁶ C. MATHIS et G. OURISSON, *Phytochem.* 2, 157 (1963).

¹⁷ E. C. BATE-SMITH et T. C. WHITMORE, *Nature* 184, 795 (1959).

¹⁸ R. R. PARIS et S. ETCHEPARE, *C.R. Acad. Sci.* 258, 5277 (1964); D. BILLET, J. MASSICOT, C. MERCIER, D. ANKER, A. MATSCHENKO, C. MENTZER, M. CHAIGNEAU, G. VALDENER et H. PACHECO, *Bull. Soc. Chim. France* 3006 (1965).

Violacées. Il est surprenant de constater combien le genre *Viola*, de morphologie florale pourtant bien uniforme, est de composition chimique très hétérogène: leucoanthocyanes, flavonols et flavones (dont l'acacétine) sont rencontrés sous des formes et à des teneurs très diverses; l'absence de xanthones et d'acide ellagique semble toutefois bien nette.

Nous n'avons malheureusement pu analyser que peu de représentants actinomorphes et ligneux de la famille, qui constituent vraisemblablement la souche du groupe et dont le chimisme éclairerait éventuellement le problème. La chimie des Violacées est d'ailleurs mal connue, trois espèces seulement ayant été analysées quant à leur contenu flavonique, à notre connaissance: *Viola tricolor* (= *V. × wittrockiana* Gams),¹⁹ *V. cornuta*²⁰ et *V. arvensis*.²¹

Cistacées. Nous retrouvons une situation claire chez les Cistacées, avec présence de leucoanthocyanes, de flavonols et d'acide ellagique. En se basant sur la teneur relative en leucodelphinidine (dont l'abondance peut être regardée comme un caractère biochimique "primitif") (voir^{7, 22, 23}), il est possible de trouver un "passage" entre genres voisins:

<i>Cistus</i>	→	<i>Fumana</i>	→	<i>Helianthemum</i>
LD 9/10 LA		LD 6,5/10 LA		LD 2,5/10 LA
en moyenne				en moyenne

Un certain parallèle morphologique peut d'ailleurs être trouvé dans la régression de 2 des 5 sépales chez les Hélianthèmes comparés à la plupart des Cistes; l'habitus des Hélianthèmes est également moins ligneux.

Bixacées. Le point de vue de Benthams et Hooker²⁴ pour qui *Bixa* et les diverses espèces présentées ci-dessus comme Flacourtiacées constituent le même groupe des Bixinées, ne nous semble pas soutenable: contrairement à toutes les Flacourtiacées analysées, *Bixa orellana* présente en effet une forte teneur en acide ellagique,⁵ résultat d'ailleurs confirmé dans notre laboratoire.

Tamaricacées. La présence d'acide ellagique et de flavonols est notable, encore n'avons-nous pas trouvé de tamarixétine chez *Tamarix gallica* mais, soit du kempférol, soit des flavonols éventuellement nouveaux (voir X₁ et X₂, partie expérimentale).

Elatinacées, Frankéniacées. La présence de leucodelphinidine et d'acide ellagique est notable, comme chez les Cistacées.

Passifloracées, Caricacées, Loasacées. Absence d'acide ellagique, faiblesse des leucoanthocyanes et présence de flavonols sont les caractères biochimiques des Passifloracées et des Caricacées; on notera l'absence pratiquement totale de dérivés trihydroxylés. La pauvreté polyphénolique est encore plus nette chez les Loasacées.

Droséracées. Ici par contre, nous retrouvons des dérivés trihydroxylés, acide ellagique notamment; les leucoanthocyanes sont abondants et on soulignera la présence notable de leucopélargonidine, dérivé relativement rare (seule *Marcgravia picta* possède le même composé parmi les autres Pariétales). Des flavonols ont été signalés chez *Drosera rotundifolia*.²⁵

¹⁹ A. G. PERKIN, *J. Chem. Soc.* **81**, 478 (1902); T. ENDO, *Nature* **179**, 378 (1957); *Japan. J. Botany* **14**, 187 (1954); L. HÖRHAMMER, H. WAGNER, L. ROSPRIM, T. MABRY et H. RÖSLER, *Tetrahedron Letters* No. 22, 1707 (1965).

²⁰ J. PLA, Thèse Doct. Ing. Lyon (1967).

²¹ E. KOLOS-PETHES, *Acta Pharm. Hung.* **35**, 225 (1965).

²² E. C. BATE-SMITH, *Biochem. J.* **58**, 122 (1954); E. C. BATE-SMITH et N. H. LERNER, *Biochem. J.* **58**, 126 (1954); E. C. BATE-SMITH et C. R. METCALFE, *J. Linn. Soc. London (Botany)* **55**, 669 (1957).

²³ PH. LEBRETON, Thèse Doct. Lyon (1962); *Bull. Soc. Bot. France* **111**, 80 (1964).

²⁴ G. BENTHAM et J. HOOKER, *Genera Plantarum* Vol. 1, p. 112. Reeve, Williams et Norgate, London (1862-67).

²⁵ W. BIENENFELD et H. KARTZMEIER, *Arch. Pharm.* **299**, 598 (1966).

Bégoniacées. Cette famille, que nous n'avons pas étudiée, a été analysée en détail par Bopp;²⁶ des leucoanthocyanes et des flavonols sont présents, uniquement dihydroxylés sur le phényle latéral d'ailleurs, mais le caractère flavonique le plus marquant est la présence d'anthocyanes foliaires chez la majorité des espèces. Harborne,²⁷ à côté d'anthocyanosides et de flavonols, a signalé l'existence de méthyl-3 quercétine et de méthyl-3 kempférol.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Matériel végétal. Les analyses portent sur des feuilles; le stade végétatif, qui peut conditionner la composition flavonique, est mentionné. Les déterminations spécifiques ont été soigneusement vérifiées dans tous les cas. Le genre *Hypericum* a été sectionné selon Keller.²⁸

Processus Analytique Général. Le mode opératoire détaillé est publié par ailleurs;²⁹ il s'inspire du schéma bien connu de Bate-Smith;²² le matériel végétal (0,5 à 3 g poids sec) est soumis à traitement chlorhydrique 2 N à chaud; les leucoanthocyanes sont transformés en anthocyanes correspondantes, les hétérosides libèrent flavonols et flavones. Après extraction par solvants, les pigments sont identifiés par chromatographie sur papier en présence de substances témoins (solvant "Forestal" pour les anthocyanes; acide acétique 60 % pour les flavonols).

La teneur absolue en flavonoïdes est estimée par appréciation visuelle (tr: traces; +, ++, ..., ...). La teneur relative en (leuco)anthocyanes est déterminée par photométrie des chromatogrammes à 550 nm; la teneur relative en flavonols est estimée visuellement en lumière u.v.; elles sont exprimées en parties pour 10 du total des substances homologues.

Processus Analytiques Particuliers

(i) **Leucoanthocyanes.** Sur le chromatogramme anthocyanique de plusieurs espèces apparaît un constituant mineur de R_f 0,62 dans le solvant Forestal. Trois anthocyanes tétrahydroxylés de R_f voisins sont actuellement connues:^{22, 30}

	R_f 0,60/Forestal	R_f 0,53/Butanol-HCl 2N
Malvidine	0,61	—
Lutéolinidine	0,63	0,72
Paéonidine	0,50	0,69

D'autres propriétés de ce composé "A62" ont été déterminées et permettent de rejeter l'analogie à 2 des 3 anthocyanes précitées: le maximum d'absorption spectrale ($\lambda_m \sim 544$ nm) écarte l'hypothèse de la lutéolinidine;* le comportement chromatographique dans le butanol chlorhydrique (seconde dimension) écarte l'hypothèse de la malvidine: R_f 0,8 pour A62, 0,7 pour la cyanidine jouant le rôle de témoin interne.

Faute de quantités suffisantes de substance, il nous est par contre impossible de trancher entre les trois hypothèses structurales suivantes:

A62 est un artefact. Deux arguments nous semblent toutefois militer contre cette première interprétation: nos conditions opératoires²⁹ sont particulièrement douces; la distribution de ce composé semble bien avoir une signification biologique, puisqu'il est fréquent dans le genre *Hypericum* et mal représenté dans d'autres groupes de Pariétales pourtant également riches en leucoanthocyanes.

A62 est de la paéonidine et, par conséquent, la probable leucoanthocyane naturelle "L62" est de la leucopaéonidine. Certaines propriétés optiques de A62 ne sont toutefois pas en faveur de cette hypothèse; en outre la leucopaéonidine ne semble jamais avoir été formellement signalée *in natura*, bien que l'anthocyane correspondante soit un composé naturel assez commun.

* Cette valeur écarte de même toute autre désoxy-3 anthocyane ou toute hydroxy-6 anthocyane;³⁰ la pélagonidine (cf. *Drosera*) et la fisétinidine sont également à rejeter, leurs R_f ($\sim 0,7$ /Forestal) et leur maximum d'absorption spectrale (~ 530 nm) (voir^{30, 31}) étant trop éloignés des propriétés de A62. Quant aux penta-hydroxy-anthocyanes, leurs R_f dans le solvant Forestal se situent assez nettement en dessous de la valeur 0,6 (voir p.ex.³²).

²⁶ M. BOPP, *Planta* 48, 631 (1957).

²⁷ J. B. HARBORNE et E. HALL, *Phytochem.* 3, 453 (1964).

²⁸ R. KELLER, In *Die natürlichen Pflanzenfamilien* (Edited by A. ENGLER et K. PRANTL), Vol. III, 6-6a, p. 208. Engelmann, Leipzig (1895).

²⁹ PH. LEBRETON, M. JAY et B. VOIRIN, *Chim. Anal. France* 49, 375 (1967).

³⁰ J. B. HARBORNE, *Chromatog. Rev.* 1, 217 (1959); *Phytochem.* 5, 589 (1966).

³¹ H. H. KEPPLER, *J. Chem. Soc.* 2721 (1957).

³² D. G. ROUX, *Nature* 179, 305 (1957).

A62 est une anthocyane (possédant vraisemblablement quatre hydroxyles libres) encore inconnue tout comme, à plus forte raison, la leucoanthocyane L62 correspondante.

(ii) *Flavonols*. La confusion entre divers flavonols est aisée sur la base du seul comportement chromatographique; dans la zone de R_f compris entre 0,4 et 0,5 (acide acétique 60%) nous rencontrons ainsi au moins 3 flavonols tétrahydroxylés: kempférol, isorhamnétine et tamarixétine.

Comme il a été souligné par ailleurs,²⁹ il est indispensable en l'occurrence d'éluer la substance à des fins spectrophotométriques; le spectre doit être relevé en présence de divers réactifs (voir Jurd),³³ afin d'éviter toute confusion entre divers isomères. Le cas du flavonol X_1 de *Tamarix gallica* est très significatif à cet égard:

la présence de tamarixétine (méthyl-4' quercétine) dans le genre est évidemment connue.³⁴ néanmoins *Tamarix gallica* nous a donné des résultats très curieux: chez une première plante, sauvage (Camargue), le flavonol de R_f 0,45 n'est pas de la tamarixétine mais du kempférol, accompagné de son dérivé 4'-méthylé ou kempféride. Chez un second individu, cultivé en jardin (et analysé deux années consécutives avec les mêmes résultats), le flavonol de même R_f est éventuellement un composé nouveau, désigné comme X_1 : son spectre u.v. est de type quercétine, la fluorescence et les déplacements spectraux en présence de réactifs indiquent la présence d'hydroxyles libres en 3, 5 et 4'; il ne s'agit pourtant pas de l'isorhamnétine sur la base du spectre i.r.; l'étude structurale de ce composé X_1 est en cours.* Quant à X_2 , ses propriétés spectrales u.v. semblent lui accorder la structure d'un dérivé méthylé de X_1 ou d'un flavonol voisin.

(iii) *Flavones*. Dans ce cas, l'interférence des acides-phénols est notamment à craindre, en raison des R_f élevés et des fluorescences propres. Après chromatographie préparative sur papier, les zones correspondant aux flavones témoins sont éluées: cette opération est suivie d'une nouvelle chromatographie, sur couche mince de gel de silice H Merck cette fois, à l'aide du solvant benzène-dioxane-acide acétique 90-25-4. Comme précédemment pour les flavonols, l'élution permet le tracé du spectre u.v. dans les cas favorables.

Remerciements—Nous devons nombre de nos échantillons végétaux à Mr. le Professeur P. Berthet, Directeur du Jardin botanique de la ville de Lyon; à Mr. Rose, Directeur du Service des Cultures du Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris; à Mr. C. Guinet, Sous-Directeur de la Station "La Jaysinia" du Muséum, Samoëns (Hte-Savoie).

³³ L. JURD, In *The Chemistry of Flavonoid Compounds* (edited by T. A. GEISSMAN), p. 107. Pergamon Press, Oxford (1962).

³⁴ S. R. GUPTA et T. R. SESHADRI, *J. Chem. Soc.* 3063 (1954); G. CHAKRABARTY, S. R. GUPTA et T. R. SESHADRI, *Indian J. Chem.* 3, 171 (1965).

* *Note ajoutée sur épreuves*— X_1 a été depuis identifié à la rhamnétine par l'ensemble de ses propriétés spectrales (T. J. Mabry, K. R. Markham, H. Audier et Ph. Lebreton, résultats inédits).