

## SHORT COMMUNICATION

# LES FLAVONOÏDES DE L'*HIERACIUM MURORUM* SSP. *GRANDIDENS* VAR. *MINORICEPS*

M. HAAG-BERRURIER et P. DUQUÉNOIS

Laboratoire de Matière médicale, Faculté de Pharmacie, Strasbourg, France

(Reçu le 23 juillet 1968, en forme révisée le 11 septembre 1968)

**Résumé**—Parmi les flavonoïdes décelés dans les feuilles et les fleurs non stabilisées de l'*Hieracium murorum* L. ssp. *grandidens* (Dahlst) Zahn, var. *minoriceps* Zahn, on peut identifier la lutéoline et l'apigénine. Les feuilles contiennent en outre le lutéoline-7-diglucoside et les fleurs le lutéoline-7- $\beta$ -monoglucoside.

## INTRODUCTION

LE GENRE *Hieracium* L. reste l'un des plus critiques de la systématique botanique. A elle seule, l'espèce collective *H. murorum* L., du groupe des Euhieracioides phyllopoïdes, comporte un nombre élevé de sous-espèces et de variétés spontanées, de types intermédiaires et de formes hybrides. Les données sur la composition chimique des *H. murorum* sont très sommaires.<sup>1</sup> Le présent travail a pour but principal l'étude des flavonoïdes dominants des feuilles et des fleurs d'une variété de *murorum* spontanée dans les Vosges.

## RESULTATS

### Feuilles

Onze constituants flavoniques sont mis en évidence par chromatographie bidimensionnelle sur papier. Trois d'entre eux ont été identifiés: La *lutéoline* domine dans les feuilles. Isolée par extraction à l'éther; Rdt 0,180 g de flavone brute pour 130 g de feuilles sèches. Après purification par cristallisations alternées dans le méthanol à 60% et l'éthanol à 70°; Rdt 0,046 g pour cent en produit pur. L'*apigénine*, en quantité plus faible, est dans les eaux-mères de cristallisation de la lutéoline. Elle est séparée par C.P.P.<sup>8</sup> Le *lutéoline-7-diglucoside*, extrait par C.P.P. de la fraction acétate d'éthyle-méthanol, identique à celui isolé par Nordström et Swain du *Dahlia variabilis*<sup>9</sup> et cité par Harborne.<sup>10</sup>

Parmi les autres flavonoïdes des feuilles se trouvent d'autres hétérosides de lutéoline, d'apigénine et de flavones non identifiées. De nombreux acides-phénols (acides caféiques isomères, ac. chlorogénique, etc.) extraits par acétate d'éthyle-méthanol, sont décelés par leur fluorescence et leurs  $R_f$ . Nous n'avons pas observé d'ombelliférone, comme ce fut le cas avec certaines espèces d'*Hieracium*.<sup>2, 3, 4, 7</sup>

<sup>1</sup> P. DUQUÉNOIS, E. GREIB et M. HAAG, *Bull. Soc. Bot. Fr.* **103**, 426 (1956).

<sup>2</sup> P. DUQUÉNOIS et E. GREIB, *C.R. Acad. Sci.* **237**, 1345 (1953).

<sup>3</sup> P. DUQUÉNOIS, *Bull. Soc. Bot. Fr.*, Mémoires, 41 (1965).

<sup>4</sup> P. DUQUÉNOIS et E. GREIB, *Ann. Pharm. Franç.* **14**, 685 (1956).

<sup>7</sup> M. HAAG-BERRURIER, Recherches phytochimiques sur la Piloselle, Doct. Pharm. Strasbourg (1964).

<sup>8</sup> C.P.P. = Chromatographie préparative sur papier Whatman No. 3.

<sup>9</sup> C. G. NORDSTROM et T. SWAIN, *J. Chem. Soc.* 2764 (1953).

<sup>10</sup> J. B. HARBORNE, *J. Chromat.* **2**, 581 (1959).

### Fleurs

Une quinzaine de constituants flavoniques sont repérables sur les chromatogrammes à deux dimensions. Trois d'entre eux sont caractérisés avec certitude: La *lutéoline*, isolée de la fraction étherée; Rdt 0,024 g pour 100 g de fleurs sèches. L'*apigénine*, en plus faible quantité, décelée par ses réactions colorées, ses  $R_f$  dans divers solvants. Le *lutéoline-7-monoglucoside*, extrait par l'éthanol à 95° isolé par C.P.P., purifié par cristallisations dans l'éthanol à 80° et dans l'eau. Rdt 0,026 g pour 100 g de fleurs sèches. Il s'agit du même 7- $\beta$ -glucoside de lutéoline que celui isolé en 1963 des feuilles de l'*H. pilosella* L.<sup>6, 11</sup>

A côté des flavonoïdes, on trouve dans la fleur des caroténoïdes hypophasiques du groupe flavoxanthine-chrysanthémoxanthine.

### DISCUSSION

Les nombreux flavonoïdes des feuilles de l'*Hieracium murorum* étudié sont tous des flavones et possèdent un —OH libre en position 5. Les dérivés de la lutéoline et de l'apigénine, déjà caractérisés dans d'autres *Hieracium*<sup>3, 5-7, 12</sup> sont dominants en nombre et en proportion. Leur présence chez les Composées herbacées est significative. Les deux *o*-hétérosides nettement caractérisés sont des 7-glucosides. Le lutéoline-7- $\beta$ -monoglucoside extrait des fleurs non stabilisées de cet *H. murorum* correspond à la même forme physique (F 282°) que le 7-glucoside des feuilles de *Pilosella*<sup>6</sup> et des feuilles du *Reseda luteola*, mais il diffère par quelques propriétés physiques du lutéoline-7-monoglucoside du *Digitalis purpurea* L.<sup>11</sup> Quant aux feuilles de l'*H. murorum* étudié, elles renferment le lutéoline-7-diglucoside et d'autres flavonosides en 7 et en 4' dont 1' —OH en position 5 est libre.

### PARTIE EXPERIMENTALE

#### Matériel

Récolté à la floraison, le 7 juin 1965, à la Wangenbourg (Bas-Rhin), alt. 452 m. Organes mondés, séchés à l'air, puis à l'étuve à 80°, finement pulvérisés.

#### Extraction

Décoction aqueuse, épuisée successivement par éther, éther + acétate éthyle (1/1), acétate éthyle, acétate éthyle + méthanol (4/1). Génines flavoniques isolées à l'état de précipité microcristallin. Hétérosides étudiés en solution alcoolique, après séparation par C.P.P.

#### Chromatographie

C.S.P. ascendante sur papier Whatman No. 1 dans (1) *n*-BuOH—HOAc—H<sub>2</sub>O (4:1:5), (2) *n*-BuOH—HOAc—H<sub>2</sub>O (6:1:2); (3) HOAc 15%; (4) H<sub>2</sub>O.—Co-chromatographie.

#### Spectrométrie u.v.

Beckman DB; solutions dans éthanol (flavonoïdes) ou éther pétrole (caroténoïdes); 1 cm; déplacements de bandes par AlCl<sub>3</sub>; CH<sub>3</sub>COONa; CH<sub>3</sub>COONa + BO<sub>3</sub>H<sub>3</sub>.

#### Hydrolyses

HCl 10% 30 min 100° ou  $\beta$ -glucosidase pure Fluka à 37°, 24 h.

<sup>5</sup> M. HAAG-BERRURIER et P. DUQUÉNOIS, *C.R. Acad. Sci.* **254**, 3419 (1962).

<sup>6</sup> P. DUQUÉNOIS et M. HAAG-BERRURIER, *C.R. Acad. Sci.* **257**, 3239 (1963).

<sup>11</sup> R. R. PARIS, A. GORIS, P. DUQUÉNOIS et M. HAAG, *C.R. Acad. Sci.* **262**, 203 (1966).

<sup>12</sup> W. J. KIRMAYER, Inaug. Dissert., Univ. München, p. 98 (1959).

*Lutéoline*

F 331° F mél 329°;  $R_f$  0,85 (I), 0,80 (II), 0,05 (III), 0,0 (IV); u.v. 257, 267 (i), 292 (i), 350 nm. Par acétylation pyridinée, tétraacétyl-lutéoline F et F mél. 233°; Tr. C, 60,90; H, 4,05%; Calc. pour  $C_{23}H_{18}O_{10}$ : C, 60,80; H, 3,96%.

*Apigénine*

$R_f$  0,94 (I), 0,92 (II), 0,07 (III), 0,0 (IV); u.v. 268 et 335 nm et réactions.

*Lutéoline-7- $\beta$ -monoglucoside*

F et F mél 282°;  $R_f$  0,44 (I), 0,13 (II), 0,02 (III), 0,65 (OHAc 60%); u.v. 255, 268 (i), 350 nm. Mêmes déplacements de bande, réactions, fluorescence,  $R_f$  que le lutéoloside (co-chromatographie). Génine identique à lutéoline. Glucose (co-chromatographie C.C.M. silice Merck, solv.  $CH_3COCH_2H_5$ -HOAc-HOMe (3:1:1)); triacétyl-lutéoloside F et F mél 250°; u.v. 258 et 301 nm, bandes non déplacées.

*Lutéoline-7-Diglucoside*

$R_f$  0,40 (I), 0,27 (II), 0,28 (III), 0,05 (IV); u.v. 253, 265 (i) et 350 nm; déplacements des bandes indiquent —OH libres en 5 et en 4' et deux —OH libres en ortho. Génine identique à lutéoline. Propriétés de cet hétéroside en 7 concordent avec celles du lutéoline-7-diglucoside.<sup>9, 10</sup>

*Caroténoïdes Hypophasiques*

u.v. 402, 422, 449 nm; 474 nm (époxyde?).

*Remerciements*—Nous exprimons notre très vive gratitude à M. B. de Retz de Serviès qui a fait la détermination botanique précise.