

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- β -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 phyllopoedes, 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.¹ Le présent travail a pour but principal l'étude des flavonoïdes dominants des feuilles et des fleurs d'une variété de *morum* 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.⁸ 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*⁹ et cité par Harborne.¹⁰

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 cafériques 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 certaine espèces d'*Hieracium*.^{2, 3, 4, 7}

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

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

³ P. DUQUÉNOIS, *Bull. Soc. Bot. Fr.*, Mémoires, 41 (1965).

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

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

⁸ C.P.P.=Chromatographie préparative sur papier Whatman No. 3.

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

¹⁰ 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- β -glucoside de lutéoline que celui isolé en 1963 des feuilles de *H. pilosella* L.^{6,11}

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

DISCUSSION

Les nombreux flavonoïdes des feuilles de *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*^{3, 5-7, 12} 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- β -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 Piloscille⁶ et des feuilles du *Reseda luteola*, mais il diffère par quelques propriétés physiques du lutéoline-7-monoglucoside du *Digitalis purpurea* L.¹¹ 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—H₂O (4:1:5), (2) *n*-BuOH—HOAc—H₂O (6:1:2); (3) HOAc 15%; (4) H₂O.—Co-chromatographie.

Spectrométrie u.v.

Beckman DB; solutions dans éthanol (flavonoïdes) ou éther pétrole (caroténoïdes); 1 cm; déplacements de bandes par AlCl₃; CH₃COONa; CH₃COONa + BO₃H₃.

Hydrolyses

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

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

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

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

¹² 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 C₂₃H₁₈O₁₀: 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-β-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. CH₃COC₂H₅-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.^{9,10}

Caroténoides 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.