

LES FLAVONOÏDES DES FEUILLES DU *PHRAGMITES AUSTRALIS*: ESSAI DE DÉFINITION DU PROFIL POLYPHÉNOLIQUE DE L'ESPÈCE

MAURICE JAY et MARIE-ROSE VIRICEL

Département de Biologie Végétale, Service de Phytochimie, Université Claude Bernard Lyon I, 43 Boulevard du 11 novembre, 69622 Villeurbanne, France

(Reçu le 4 janvier 1980)

Key Word Index *Phragmites australis*; Gramineae; flavonoids; flavonol and flavone O-glycosides; flavone C-glycosides; global polyphenolic pattern.

Abstract—Four flavonol glycosides, one flavone glycoside and six C-glycosylflavones have been identified in the leaves of *Phragmites australis*. Among the latter is 7,3'-dimethylisoorientin, which has only been reported once before in nature.

INTRODUCTION

Dans un but d'analyse de la variation polyphénolique à l'intérieur de l'espèce *Phragmites australis* (le Roseau), nous avons établi, au cours d'une étape préliminaire, la carte d'identité flavonique de cette espèce. Cette démarche conduite au niveau du matériel foliaire de quelques populations françaises nous a amenés à identifier 16 entités moléculaires sur la base de leurs principales caractéristiques physico-chimiques.

RÉSULTATS

Les aglycones flavoniques

Tous les échantillons analysés possèdent des aglycones libres dans leur matériel foliaire: deux flavonols (quercétine, isorhamnétine), trois flavones (lutéoline, chrysoérol, tricine); pour l'un des échantillons, il a en outre été mis en évidence des traces de kaempférol et d'apigénine. Il est difficile de garantir le caractère naturel de ces aglycones flavoniques décelés à l'état libre dans les phases hydrométhanoliques d'extraction directe du matériel foliaire; toutefois cette hypothèse ne peut être écartée puisqu'il nous a été possible de caractériser ces aglycones sur un matériel cueilli depuis quelques heures seulement, pour lequel les processus hydrolytiques liés au séchage et à la conservation ne peuvent être invoqués.

Les O-glycosyl flavonols

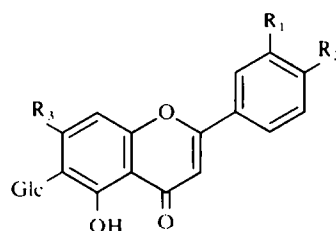
Ces composés sont au nombre de quatre: glucosyl-3 quercétine et isorhamnétine, rhamnoglucosyl-3 quercétine (rutine et non néohesperidosyl-3 quercétine) et isorhamnétine. Leur identification a été faite au vu des comportements chromatographiques et spectrophotométriques avant et après hydrolyse acide; les sucres ont été identifiés en CPG.

Les O-glycosyl flavones

Un seul représentant de cette classe a été isolé et identifié comme glucosyl-7 tricine; le diagnostic a été fait selon une démarche identique au cas précédent des flavonols.

Les C-glycosyl flavones

Cette classe est bien illustrée dans les feuilles du *Phragmites australis* où ont été décelées six molécules (Schéma 1) répondant à ce type structural. Une seule est C-glucosyl-8 flavone: l'orientine; toutes les autres sont C-glucosyl-6 flavones: isoorientine, isoscoparine (C-glucosyl-6 chrysoérol), swertiajaponine (C-glucosyl-6 méthyl-7 lutéoline), swertisine (C-glucosyl-6 genkwanine) et C-glucosyl-6 diméthyl-3',7' lutéoline. Dans tous les échantillons végétaux analysés, deux flavones sont majeures: isoorientine et swertiajaponine. Les identifications reposent sur l'analyse chromatographique comparée avec des témoins, sur l'analyse spectrophotométrique et sur l'étude en SM des dérivés perméthylés.



	R ₁	R ₂	R ₃
Swertiajaponine	OH	OH	OMe
Isoorientine	OH	OH	OH
Swertisine	H	OH	OMe
Isoscoparine	OMe	OH	OH
DiMe-3',7' isoorientine	OMe	OH	OMe

Schéma 1. C-Glucosyl-6 flavones de *Phragmites australis*.

DISCUSSION

Ce travail constitue à notre connaissance la première analyse exhaustive du contenu flavonique des feuilles de *Phragmites australis*. Les précédentes contributions [1, 2] ne font en effet état que de la présence de tricine et de C-glycoflavones (en tant que classe pour ces dernières et sans précision quant à leur structure fine). Sur un plan

biochimique, il faut souligner la présence de swertisine, de swertiajaponine et surtout de diméthyl-3',7 isoorientine; ces trois structures sont rapportées pour la première fois dans la famille des Graminées [3] et pour la dernière d'entre elles, il s'agit de la seconde mention à l'état naturel [4].

Sur un plan chimiosystématique, ce profil flavonique montre des caractères graminéens: tricine et C-glycoflavones dont Harborne et Williams signalent la présence chez plus de 90 % des espèces qu'ils ont analysées au sein de cette famille. Mais il existe également des caractéristiques différentielles nouvelles pour la sous-famille des Arundinoïdées à laquelle appartient le Roseau: tout d'abord les flavones simples (lutéoline, apigénine, chrysoériol) qui semblaient absentes de ce taxon, ensuite les O-glycosyl flavonols signalés seulement chez les Festucoidées et les Panicoidées.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Le matériel végétal provient de quatre stations françaises: zone marécageuse de la Romanche près de Bourg d'Oisans (Isère), étang de Lapeyrouse région des Dombes (Ain), bord de mer près des Saintes Maries (Bouches du Rhône), bords du Lac Léman Station INRA de Thonon les Bains (Ain). Les quatre populations du *Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steud. étaient constituées par des individus tétraploïdes ($4 \times = 48$).

Après dessiccation et pulvérisation, le matériel végétal est extrait par 3 fois avec MeOH- H_2O (1:1); les extraits évaporés à sec sont repris par H_2O bouillante puis épuisés successivement par Et_2O et par *n*-BuOH. Les deux nouveaux extraits sont analysés en CP (Whatman n° 3 HOAc- H_2O 1:4), en CCM (polyamide DC 11 C_6H_6 -MeCOEt-MeOH, 2:1:1, H_2O -MeOH MeCOEt Ac_2CH_3 , 6:3:2:1) et en chromatographie sur colonne (Polyamide SC 6 C_6H_6 MeOH en proportions variables, Sephadex LH 20 MeOH).

Phase Et_2O : les aglycones flavoniques isolés et purifiés sont identifiés selon la technique classique du Laboratoire [5-7]. Un hétéroside est également identifié comme glucosyl-3 quercétine. Phase *n*-BuOH: elle livre O-glycosyl flavonols, O-glycosyl flavones et C-glycosyl flavones. Les O-glycosyl flavonoides sont identifiés par chromatographie en présence de substances témoins et par UV en présence des réactifs classiques, avant et après hydrolyse. Celle-ci est réalisée avec HCl 0, 2 N au BM bouillant pendant 10-50 min selon les cas. Les sucres libérés sont étudiés en CPG

sous forme de dérivés TMSi selon la technique de Swelley *et al.* [8]: Gas Chrom Q 80-100 imprégné de SE 52 à 5 %, Les C-glycosyl flavones sont identifiés par UV, chromatographie et SM de leur dérivé perméthylé selon la technique de Brimacombe *et al.* [9] et de Bouillant [10].

Diméthyl-3',7 isoorientine. Fluorescence: violet; R_f CP HOAc 5 % = 0,40, CCM SiO_2 EtOAc-Py: H_2O -MeOH, 16:4:2:1 = 0,65; UV λ_{max} nm: MeOH 244 (256) 273, 345; NaOAc 268, 408; NaOAc + H_3BO_3 256, 270, 348; $AlCl_3$ et $AlCl_3$ + HCl (230) (261) 281 (297) 363, 385; NaOH (236) 267, 408; SM 70 eV principaux pics en valeur *m/e* selon la nomenclature de Bouillant [10] dérive PM (intensité relative en %) M⁺ 530 (20), M - 15 (17), M - 31 (70), M - 47 (10), M - 103 (12), M - 133 (6), M - 161 (12), M - 163 (14), M - 175 (100), M - 189 (18), M - 205 (13), M - 219 (11).

Remerciements—Nous remercions Melles Bouillant et Besson pour la fourniture d'échantillons témoins de C-glycosyl flavones, M. Favre-Bonvin pour l'exécution des spectres de masse, M. Dubois (Station INRA de Thonon les Bains) pour l'envoi de matériel foliaire d'une population de Roseaux des bords du Lac Léman, et M. Gorenflot (Université Paris XI) pour la détermination des niveaux de ploïdie.

BIBLIOGRAPHIE

1. Kaneta, M. et Sugiyama, N. (1972) *Bull. Chem. Soc. Jpn* **45**, 528.
2. Harborne, J. B. et Williams, C. A. (1976) *Biochem. Syst. Ecol.* **4**, 267.
3. Chopin, J. et Bouillant, M. L. (1975) in *The Flavonoids* (Harborne, J. B., Mabry, T. J. et Mabry, H., Eds.) p. 632. Chapman & Hall, London.
4. Valant, K., Besson, E. et Chopin, J. (1980) *Phytochemistry* **19**, 156.
5. Jay, M., Gonnet, J. F., Wollenweber, E. et Voirin, B. (1975) *Phytochemistry* **14**, 1605.
6. Mabry, T. J., Markham, K. et Thomas, M. B. (1970) *The Systematic Identification of Flavonoids*. Springer, New York.
7. Audier, H. (1966) *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2892.
8. Swelley, C. C., Bentley, R., Makita, M. et Wells, W. W. (1963) *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2491.
9. Brimacombe, J. C., Jones, B. D., Stacey, M. et Willard, J. J. (1966) *Carbohydr. Res.* **2**, 167.
10. Bouillant, M. L. (1976) Thèse Doctorat, Lyon, France.