

ÉTUDES CHIMIO-TAXONOMIQUES DANS LA FAMILLE DES EUPHORBIACÉES—II

TRITERPÈNES DE *HURA CREPITANS* L.

GÉRARD PONSINET et GUY OURISSON

Institut de Chimie, Strasbourg, France

(Recue 17 Mai 1965)

Résumé—La présence de méthylène-24 cycloartanol, cycloarténol et butyrospermol dans le latex de *Hura crepitans* L. est démontrée et discutée.

Abstract—The presence of 24-methylene cycloartanol, cycloartenol and butyrospermol in the latex of *Hura crepitans* L. is demonstrated, and is discussed in relation to their biogenesis.

INTRODUCTION

DEPUIS les travaux de Newbold et Spring¹ sur l'“*Euphorbium*” dont ils ont extrait l'euphol et l'euphorbol un grand nombre de triterpènes ont été extraits du latex de différentes espèces de la famille des Euphorbiacées, surtout du genre *Euphorbia*.²

En particulier un certain nombre de triterpènes tétracycliques de structure connue ont été extraits de ces latex : euphol, tirucallol, euphorbol, lanostérol, lanosténol, obtusifoldiényl, et cycloarténol, outre un certain nombre d'autres produits dont la structure n'a pas été établie ou qui n'ont été obtenus qu'à l'état de mélanges.

RESULTATS

La publication précédente³ avait pour but d'exposer une méthode analytique permettant de séparer et d'identifier tous les triterpènes tétracycliques monohydroxylés naturels connus.

Cette méthode a été appliquée à l'étude d'un latex très toxique, provenant de *Hura crepitans* L., arbre d'origine américaine poussant en Côte d'Ivoire. Nous avons mis en évidence la présence de trois produits majeurs : méthylène-24 cycloartanol, cycloarténol, et butyrospermol.

Ce résultat appelle plusieurs commentaires. Ces produits existent dans le latex à l'état d'alcools et non d'esters, comme le montre la Fig. 1, bien que de nombreux alcools triterpéniques existent à l'état naturel sous forme d'esters. Gonzalez⁴ a décrit en détail plusieurs conditions de saponification d'extraits de latex.

Deux des produits ainsi trouvés n'avaient pas encore été isolés d'Euphorbiacées (méthylène-24 cycloartanol et butyrospermol).

¹ G. T. NEWBOLD et F. S. SPRING, *J. Chem. Soc.* 249 (1964).

² Pour la bibliographie sur ces nombreux travaux se reporter à l'ouvrage de P. BOITEAU, B. PASICH et A. R. RATSIMAMANGA, *Les Triterpénoïdes en Physiologie végétale et animale*, Gauthier-Villars, Paris (1964).

³ G. PONSINET et G. OURISSON, *Phytochem.* 4, 799 (1965).

⁴ A. G. GONZALEZ et L. G. MORA, *Anales Real Soc. Españ. Fis. y Quim., Madrid* 48B, 483 (1952) et *Chem. Abstr.* 48, 7039 h (1954).

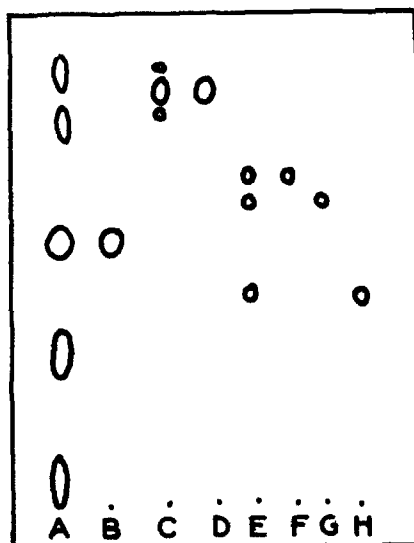


FIG. 1. CHROMATOPLAQUE DE SILICE MERCK G (1,5 g)

Elution Cyclohexane:Acétate d'éthyle (7:3). Révélation: acide sulfurique concentré. A—extrait total à l'éther de pétrole. B—fraction de l'insaponifiable éluee au mélange benzène:éther (8:2). C—mélange d'acétates. D—fraction majeure du mélange d'acétates soumise à l'époxydation. E—mélange d'époxydes. F—époxyde acétate de 24-méthylène cycloartanol. G—époxyde acétate de cycloarténol. H—époxyde acétate de butyrospermol.

La présence simultanée de produits biogénétiquement différents comme le butyrospermol et le cycloarténol laisse supposer que dans un même latex il existe des enzymes capables de cycliser le squalène en deux squelettes différents. On sait en effet depuis les travaux de Teas,⁵ Bonner⁶ et Lynen⁷ que, du moins pour *Hevea brasiliensis*, c'est dans le latex lui-même qu'est synthétisé le pyrophosphate d'isopentényle, précurseur commun au caoutchouc et aux triterpènes.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Un volume de 300 ml de latex est additionné de 600 ml d'éthanol et centrifugé pour séparer l'abondante substance protéique qui précipite. La solution alcoolique est concentrée et le résidu résineux est mélangé avec du sable et de la terre à infusoires pour en faire un mélange pulvérulent qui est ensuite extrait à l'éther de pétrole dans un extracteur Soxhlet avec l'éther de pétrole.

L'extrait total (8 g) est saponifié par la potasse alcoolique à reflux pendant 2h, et l'insaponifiable est chromatographié sur alumine. La fraction éluee au mélange benzène:éther, 80:20 (0,5 g) est acétylée par addition de 200 mg d'anhydride acétique dans la pyridine anhydre (12 heures à température ordinaire). Le mélange d'acétates est extrait et chromatographié. Le produit majeur (200 mg) est un mélange inséparable de plusieurs acétates.

Ce mélange est traité 12 h à température ordinaire par 300 mg d'acide *p*-nitroperbenzoïque dans 50 ml de chloroforme. Le mélange d'époxydes est extrait et fractionné sur

⁵ H. J. TEAS et R. S. BANDURSKI, *Plant Physiol.* 32, 643 (1957).

⁶ R. B. PARK et J. BONNER, *J. Biol. Chem.* 233, 340 (1958).

⁷ F. LYNEN et U. HENNING, *Angew. Chem.* 72, 820 (1960).

chromatoplaque préparative. On sépare ainsi trois produits majeurs identifiés par leur R_f sur chromatoplaque et RMN³ (méthylène-24 cycloartanol, 40 mg; cycloarténol, 24 mg; et butyrospermol, 48 mg).

Les spectres de RMN sont pris dans le deutérochloroforme sur un appareil VARIAN A-60. Leurs caractéristiques sont données dans la publication précédente.³

Remerciements—Nous remercions M. Garnier à Bouaké (République de Côte d'Ivoire) pour l'envoi de latex et Mlle M. Munier pour la prise des spectres de RMN.

Ce travail a été aidé par la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique (Contrat 63-FR-035) et la Direction des Recherches et Moyens d'Essais (Contrats 63-34103) et 64-34-216), que nous remercions.