

Nouvelles recherches phytochimiques sur les Papilionacées-Génistées d'Europe

Autor(en): **Faugeras, G. / Paris, R.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Boissiera : mémoires de botanique systématique**

Band (Jahr): **19 (1971)**

PDF erstellt am: **20.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-895472>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Nouvelles recherches phytochimiques sur les Papilionacées-Génistées d'Europe

G. FAUGERAS & R. PARIS

Introduction

Au Laboratoire de matière médicale de la Faculté de pharmacie de Paris, nous poursuivons depuis plusieurs années des recherches sur les polyphénols et les alcaloïdes des Légumineuses. Nous avons été ainsi amenés à étudier de nombreuses espèces de Papilionacées de la tribu des Génistées appartenant à la flore française et à celle des pays méditerranéens allant de la péninsule ibérique à la Turquie.

Une synthèse des premiers résultats a été publiée en 1965 (29). Depuis cette date, nos recherches ont été poursuivies et 19 nouvelles espèces ont été analysées alors que l'étude de 2 autres était approfondie à l'aide de méthodes plus précises et plus rigoureuses (tabl. 1).

C'est l'ensemble des résultats acquis à ce jour que nous désirons présenter ici; nous y incluerons donc les découvertes faites par d'autres chercheurs.

Mais il convient tout d'abord de définir le cadre de notre étude. En effet, si la tribu des Génistées est une réalité admise par la quasi-totalité des botanistes, ses limites restent incertaines, plusieurs genres étant ou non compris dans sa définition. Ainsi ROTHMALER (75) et VICIOSO (92) en excluent les *Lupinus* et les *Argyrolobium*. La définition que nous adopterons est plus large: c'est celle de ENGLER (22), correspondant à peu près à celle qui a été donnée par HUTCHINSON (46) pour l'ensemble des *Cytiseae*, *Genisteae*, *Laburneae* et *Lupineae*.

En ce qui concerne les genres et les espèces, la confusion est encore plus grande. C'est pourquoi nous nous conformerons aux définitions de TUTIN, HEYWOOD et leurs collaborateurs dans *Flora Europaea* (86)¹.

Les espèces que nous avons étudiées depuis 1965 appartiennent aux genres *Laburnum*, *Cytisus*, *Chamaecytisus*, *Genista*, *Gonocytisus*, *Petteria* et *Erinacea* (tabl. 1). Six d'entre elles ont fait l'objet d'études approfondies aboutissant à l'isolement de constituants à l'état pur et notamment de nouveaux alcaloïdes-esters (tabl. 2).

¹ Nous retiendrons cependant le nom générique *Retama*, recommandé récemment pour la conservation, en lieu et place de *Lygos*.

Espèce	Lieu de récolte	Organe analysé
<i>Laburnum anagyroides</i> Medicus	Chantilly (Oise)	T, F, FI, Fr
– <i>alpinum</i> (Miller) Berchtold & J. Presl	Turini (Alpes-Maritimes)	T, F, Fr
<i>Calicotome villosa</i> (Poiret) Link	[Corfou (Grèce) Paris, cult.	T, Fr T
<i>Cytisus villosus</i> Pourret	Lloret-de-Mar (Espagne)	T, F, FI, Fr
– <i>malacitanus</i> Boiss. subsp. <i>catalaunicus</i> (Webb) Heywood	[Lloret-de-Mar (Espagne) Tuchan (Aude)	T, F, FI T, F, FI
– <i>striatus</i> (Hill) Rothm.	Serra da Estrela (Portugal)	T, Fr
<i>Chamaecytisus hirsutus</i> (L.) Link	Paris, cult.	T, F, FI
<i>Genista cinerea</i> (Vill.) DC.	[Lalbenque (Lot) Massif de la Ste-Baume (B du R.)	T, F, FI, Fr T, F, FI, Fr
– <i>florida</i> L.	Sierra de Guadarrama (Espagne)	T, F, FI
– <i>ephedroides</i> DC.	Paris, cult.	T
– <i>aetnensis</i> (Biv.) DC.	Mt Etna (Italie)	T, FI, Fr
– <i>spartioides</i> Spach	Malaga (Espagne)	T, FI
– <i>acanthoclada</i> DC.	Mt Parnès (Grèce)	T, FI
– <i>umbellata</i> (L'Hérit.) Poiret	[Almeria (Espagne) Malaga (Espagne)	T, F, FI T, F, FI
<i>Gonocytisus angulatus</i> (L.) Spach	Gelibolu (Turquie)	T, F, FI, Fr
<i>Petteria ramentacea</i> (Sieber) C. Presl	Paris, cult.	T, F, Fr
<i>Erinacea anthyllis</i> Link	Sierra Nevada (Espagne)	T
<i>Lupinus angustifolius</i> L.	Versailles, cult.	T, F, FI
– <i>micranthus</i> Guss.	Versailles, cult.	T, F, FI
– <i>varius</i> L.	Versailles, cult.	T, F, FI

T = tiges; F = feuilles; FI = fleurs; Fr = fruits; cult. = plante cultivée.

Tableau 1. — Espèces étudiées par nous depuis 1965.

Les recherches ont surtout été orientées vers l'analyse du contenu alcaloïdique; l'étude des flavonoïdes (29) n'est pas achevée, sauf dans le cas du *Genista aetnensis* (Biv.) DC. (33) où nous avons pu mettre en évidence 3 isoflavones (le génistoside qui a été isolé, le génistéol, le méthyl-génistéol) et un flavonol, le rutoside. Un récent travail de HARBORNE (45) a d'ailleurs été consacré aux flavonoïdes des Génistées.

Méthodes et difficultés d'étude

Le seul critère définitif de la présence d'un constituant dans une plante est son isolement à l'état pur. Pour y parvenir, dans le cas des alcaloïdes, nous avons cherché à utiliser une technique permettant de réduire au maximum les causes d'altérations. Elle a été décrite dans plusieurs notes (26, 27). Elle consiste essentiellement en un traitement de la plante au méthanol bouillant suivi d'une extraction par plusieurs solvants à divers pH, et d'un fractionnement sur colonne d'alumine ou, plus rarement, sur couche de silice.

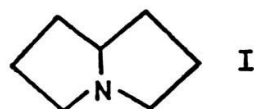
Espèces étudiées	Alcaloïdes isolés	Références
<i>Cytisus villosus</i> Pourret	(–) spartéine	
<i>Cytisus malacitanus</i> Boiss. subsp. <i>catalaunicus</i> (Webb) Heywood	(–) spartéine (+) lupanine catalauvérine sarodesmine	26 26 26 35
<i>Genista cinerea</i> DC.	Cinévérine Cinévalline Cinévalléine Formyl-cinévalléine Cinévanine (+) Hydroxy-13-lupanine Anagyrene	31 32 34 23 bis 23 bis 23 bis 23 bis
<i>Genista acanthoclada</i> DC.	Rétamine	25
<i>Genista umbellata</i> (L'Hér.) Poiret . . .	N-méthyl-cytisine Cytisine	27 27
<i>Gonocytisus angulatus</i> (L.) Spach . . .	Cytisine	28

Tableau 2. — Alcaloïdes récemment isolés par nous, des Génistées d'Europe.

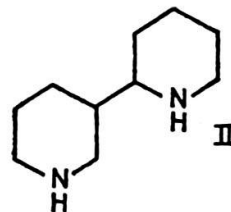
Mais il arrive souvent que la trop petite quantité de matière première ou la trop faible teneur en constituants ne permettent pas d'arriver à ce résultat idéal. On cherche alors à caractériser les alcaloïdes par diverses micro-méthodes physico-chimiques. Les causes d'erreurs sont malheureusement nombreuses et la complexité du contenu alcaloïdique rend l'interprétation des résultats très difficile. Aussi nous paraît-il indispensable, avant d'affirmer la présence d'un constituant, de caractériser celui-ci par plusieurs méthodes de principes très différents en les appliquant successivement à une même prise d'essai. Dans de nombreux cas nous avons utilisé, par exemple, la technique suivante: l'extrait est d'abord fractionné par chromatographie en phase gazeuse ou par électrophorèse sur papier, puis les fractions recueillies sont purifiées par chromatographie sur couche mince préparative et, enfin, l'éluat est comparé à des solutions de substances de référence en utilisant plusieurs méthodes, notamment la spectrophotométrie UV. Dans le cas des alcaloïdes-esters, il est procédé à une hydrolyse alcaline suivie de la séparation et de l'identification des produits obtenus.

Dans la mesure du possible, nous nous sommes adressés à des plantes spontanées qui ont été analysées à l'état frais ou convenablement desséchées. Chaque organe a été étudié séparément et, dans certains cas, à plusieurs stades de la végétation.

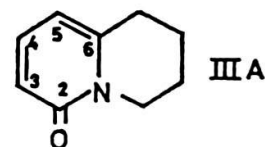
I. Dérivés de la pyrrolizidine

1 [Lb
HLb
Dclaburnine
1-hydroxyméthyl, 7-hydroxy-pyrrolizidine
décorticasine

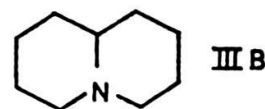
II. Dérivés de la didipéridine

2 [H
Amhystrine
ammodendrine3 [Ad
I
Stadénocarpine
iso-orensine
santiaguine

III. Dérivés de la quinolizidine

A - noyau $\Delta 3,5$ 2-oxo-quinolizidine4 [C
CO
mCcytisine
cytisine-N-oxyle
N-méthyl-cytisine5 [A
T
eBanagrine
thermopsine
épi-baptifoline

B - noyau quinolizidine

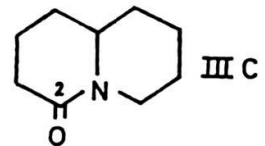
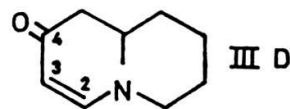
7 [Li
LiE
eLi
eLiOlupinine
féruloyl- et paracoumaroyl-oxy-lupinane
épi-lupinine
épi-lupinine-N-oxyle8 [S
iSspartéine
 α -iso-spartéine6 [R
OS
Msrétamine
17-oxo-spartéine
monspeulanine

C - noyau 2-oxo-quinolizidine

9 [L
iL(+) ou (\pm) lupanine
iso-lupanine

10 HL

13-hydroxy-lupanine

11 [E
emLesters de la 13-hydroxy-lupanine
épi-méthoxy-lupanine12 [DL
OLdihydroxy-lupanine et esters
17-oxo-lupanine13 [Ag
dAg
TRangustifoline
déhydro-angustifoline
tétrahydro-rhombifolineD - noyau $\Delta 2$ 4-oxo-quinolizidine14 [dAb
mAb
M
HM
dHMdéhydro-albine
N-méthyl-albine
multiflorine
13-hydroxy-multiflorine
5, 6-déhydro-13-hydroxy-multiflorine

IV. Dérivés de la tétrahydro-isoquinoléine

15 D

dopamine

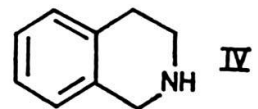
16 [Sa
Casalsolidine
calycotomine

Tableau 3. — Alcaloïdes de Génistées d'Europe (désignés ici d'après la nomenclature internationale usuelle). Les numéros, lettres et symboles correspondent à ceux du tableau 7 et de la fig. 2.

ACTES DU VI^e SYMPOSIUM DE FLORA EUROPAEA

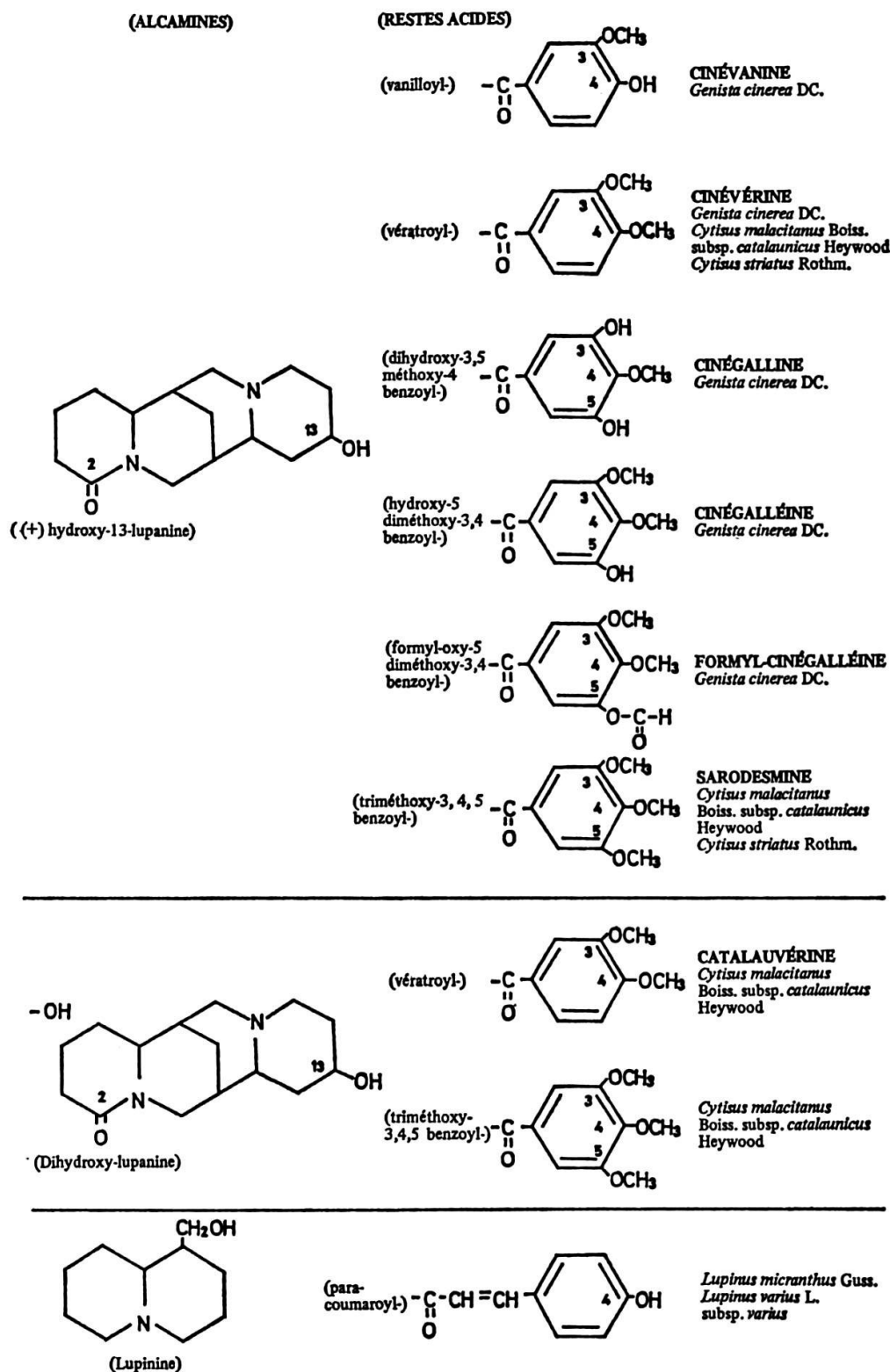


Tableau 4. — Nouveaux alcaloïdes-esters des Génistées d'Europe.

Résultats

Les alcaloïdes des Génistées appartiennent, selon leurs noyaux azotés, à 4 types fondamentaux (tabl. 3). Les plus fréquents sont les dérivés de la quinolizidine; un deuxième groupe, moins nombreux, comprend les composés à noyau α , β' -dipipéridine. Un troisième groupe est formé par les alcaloïdes à noyau pyrrolizidine qui semblent rares chez les espèces européennes alors qu'ils abondent chez les *Crotalaria* tropicaux. Enfin, le quatrième groupe englobe les dérivés de la tétrahydro-isoquinoléine qui se forment à partir de précurseurs du type phényl-éthyl-amine, notamment l'hydroxy-3-tyramine ou dopamine que nous incluerons dans ce groupe en la considérant comme un véritable alcaloïde.

Les résultats les plus intéressants concernent les alcaloïdes suivants.

Dérivés quinolizidiques : alcaloïdes-esters (tabl. 4).

La présence d'alcaloïdes-esters chez les Génistées européennes est connue depuis la découverte par WIEWIOROWSKI de plusieurs esters de l'hydroxy-lupanine chez les lupins (15). En étudiant le *Genista cinerea* DC., nous avons pu isoler toute une série d'alcaloïdes de ce type, ayant pour alcalamine la (+) hydroxy-13 lupanine (23 bis). Ce sont, soit des dérivés de l'acide protocatéchique comme la cinévanine (ester vanillique) et la cinévérine (ester véricatrique, cf. 31), soit des dérivés galliques comme la cinégalline (ester dihydroxy-3,5 méthoxy-4 benzoïque, cf. 32), la cinégalléine (ester hydroxy-5 diméthoxy-3,4 benzoïque, cf. 34) et la formyl-cinégalléine.

La cinévérine a été retrouvée chez deux *Cytisus*: le *C. malacitanus* Boiss. subsp. *catalaunicus* Heywood (26) et le *C. striatus* Rothm. Dans ces deux taxons, elle est accompagnée de l'ester triméthoxy-3,4,5 benzoïque ou sarodesmine, récemment isolé (35).

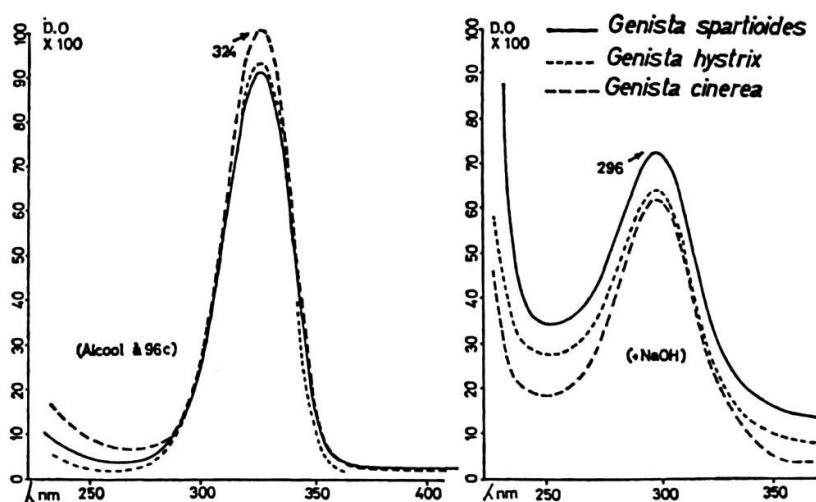
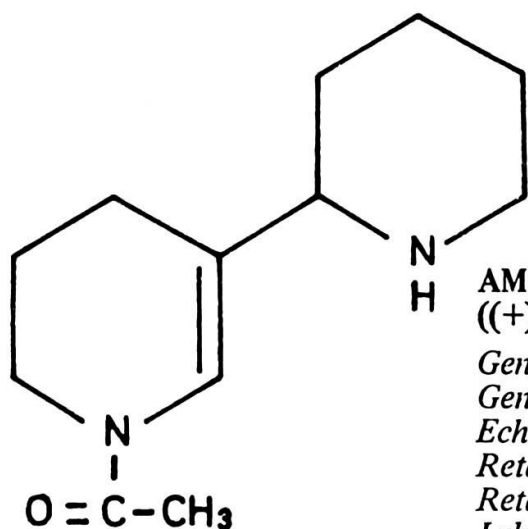
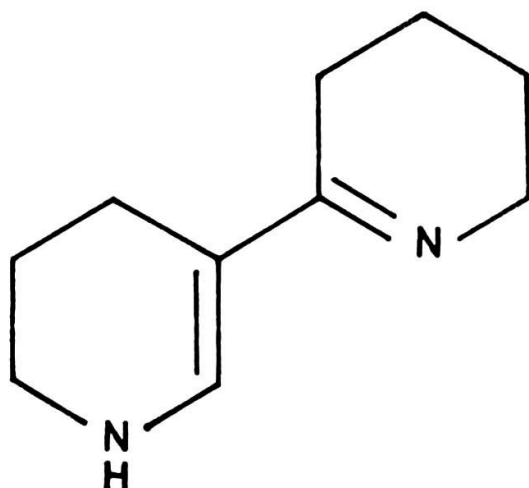


Fig. 1. — Identification de l'hystrine par spectrophotométrie UV, chez trois espèces de Génistées.



AMMODENDRINE
 ((+) AMMODENDRINE = SPHAEROCARPINE)

Genista hystrix Lange
Genista spartioides Spach
Echinopartum lusitanicum (L.) Rothm.
Retama sphaerocarpa (L.) Boiss.
Retama raetam (Forssk.) Webb. & Berth.
Laburnum alpinum (Miller) Berchtold &
 J. Presl



HYSTRINE

Genista hystrix Lange
Genista spartioides Spach
Genista cinerea DC.

Tableau 5. — Distribution de deux alcaloïdes dipipéridiques (ammodendrine et hystrine) chez les Génistées d'Europe.

Chez le *Cytisus malacitanus*, nous avons également trouvé deux autres alcaloïdes d'une série distincte ayant pour alcalamine un constituant nouveau, la dihydroxylupanine. Ils diffèrent par leurs fractions acides qui est, soit l'acide vératrique (pour la catalauvérine), soit l'acide triméthoxy-3,4,5 benzoïque.

Enfin en analysant deux taxons de lupins, *Lupinus varius* L. subsp. *varius* et *Lupinus micranthus* Guss., il a été possible de mettre en évidence deux esters de la lupinine: le féruloïl-oxy-lupinane déjà isolé du *Lupinus luteus* L. (60) et l'ester paracoumarique non encore décrit.

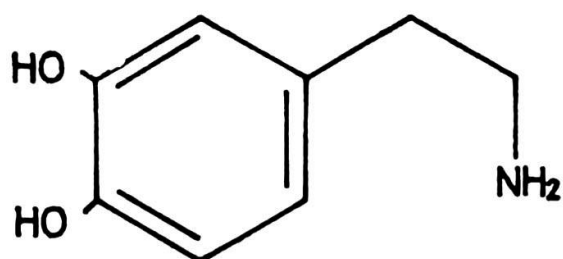
Ces résultats montrent combien la recherche des alcaloïdes-esters pourrait être utile à la taxonomie, surtout à l'échelle de l'espèce, leur biosynthèse faisant appel à un équipement enzymatique très spécialisé.

Dérivés dipipéridiques : hystrine et ammodendrine (tabl. 5).

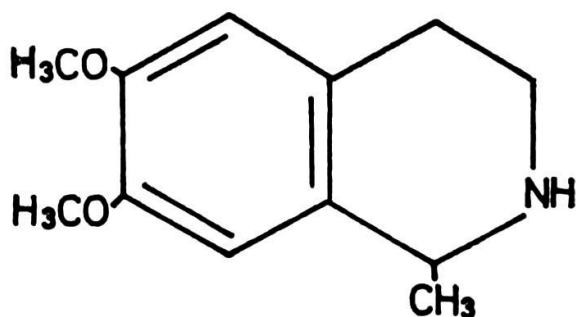
Par électrophorèse et chromatographie préparative, puis par établissement des spectres UV (fig. 1), il a été possible de montrer la présence des dérivés dipipéridiques chez plusieurs Génistées.

Ainsi, l'hystrine, découverte pour la première fois par STEINEGGER (82) chez le *Genista hystrix* Lange, a été retrouvée dans deux autres espèces: le *Genista spartioides* Spach et le *Genista cinerea* DC.

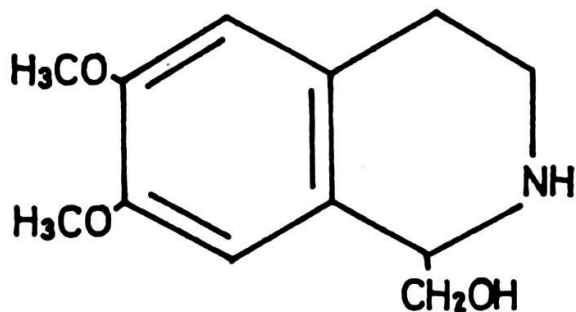
L'ammოდendrine, déjà isolée par RIBAS (73) sous sa forme (+) ou sphaerocarpine (= iso-ammოდendrine) du *Retama sphaerocarpa* (L.) Boiss., puis, par STEINEGGER, du *Genista hystrix* Lange (82) et de l'*Echinopartum lusitanicum* (L.) Rothm. (84), paraît être plus largement répandue. Nous l'avons en effet caractérisée chez le *Retama raetam* (Forssk.) Webb & Berth., le *Genista spartioides* Spach et le *Laburnum alpinum* (Miller) Berchtold & J. Presl.



DOPAMINE
(3-HYDROXY-TYRAMINE)
(12/50 espèces étudiées)
Calicotome (2/2)
Lembotropis (1/1)
Cytisus (6/7)
Chamaecytisus (3/3)



SALSOLIDINE
Cytisus purgans (L.) Boiss.



CALYCOTOMINE
Calicotome spinosa L.
Lembotropis nigricans (L.) Griseb.

Tableau 6. — Distribution de trois dérivés tétrahydro-isoquinoléiques (dopamine, salsolidine et calycotomine) chez les Génistées d'Europe.

Dérivés tétrahydro-isoquinoléiques (tabl. 6).

La présence de dopamine a été recherchée systématiquement dans les 50 espèces étudiées, par électrophorèse et chromatographie préparative, spectrophotométrie et, aussi, à l'aide de diverses réactions chimiques ou photochimiques (23). Elle a été retrouvée dans 12 espèces sur 13 appartenant aux genres voisins: *Cytisus*, *Chamaecytisus*, *Lembotropis* et *Calicotome*. Elle apparaît donc comme un indicateur très utile pour tout ce groupe.

Discussion

Les résultats obtenus ont été groupés dans le tableau 7. Les genres et espèces sont classés selon le plan de Flora Europaea (86); cependant plusieurs lupins d'origine non européenne ont été exclus. D'autre part, les alcaloïdes cités pour *Retama raetam* (Forssk.) Webb & Berth. ont été découverts dans des plantes récoltées en Afrique, la sous-espèce *gussonei* (Webb) n'ayant pas encore été étudiée, à notre connaissance. Enfin, le *Genista ovata* Waldst. & Kit., considéré souvent comme une espèce indépendante et que nous avons étudié, n'a pas été distingué du *Genista tinctoria* L.

Dans le même tableau figurent également les résultats acquis, soit par nous en 1965 (29), soit par d'autres chercheurs. Il n'a été tenu compte que des alcaloïdes isolés à l'état pur ou caractérisés par plusieurs méthodes. Cependant d'autres espèces ont été étudiées en chromatographie sur couche mince ou sur papier, notamment divers *Genista* (41, 62) et *Cytisus* (40) sensu lato.

Les alcaloïdes sont classés d'après leurs analogies de structure et chacun d'eux est désigné par un symbole. Mais la disposition des 16 colonnes du tableau 7 ne correspond pas à une classification purement chimique: elle a aussi pour but de mettre en relief les analogies physiologiques (dérivés d'un même enchaînement biogénétique) et les affinités chimiotaxonomiques (fig. 2).

Une vue globale permet de distinguer 4 groupes fondamentaux présentant deux à deux des affinités certaines:

Groupe "Cytisus".

Caractérisé par l'enchaînement: (—) spartéine, (+) lupanine, hydroxy-13 lupanine et ses esters, angustifoline (col. 8-13), il correspond à une réalité biochimique mise en lumière par les travaux de SCHÜTTE (78), 24 espèces ont été étudiées.

Ce groupe comprend les *Cytisus*, *Chamaecytisus* et *Lupinus*. Les deux premiers genres, qui semblent très proches, possèdent à la fois des alcaloïdes quinolizidiques cités plus haut et des dérivés tétrahydro-iso-quinoléiques (col. 15-16) comme la dopamine, présente, à une exception près (*Cytisus sessilifolius* L.), dans toutes les espèces. Les *Lupinus* s'en distinguent par l'absence de dopamine et par la présence d'alcaloïdes

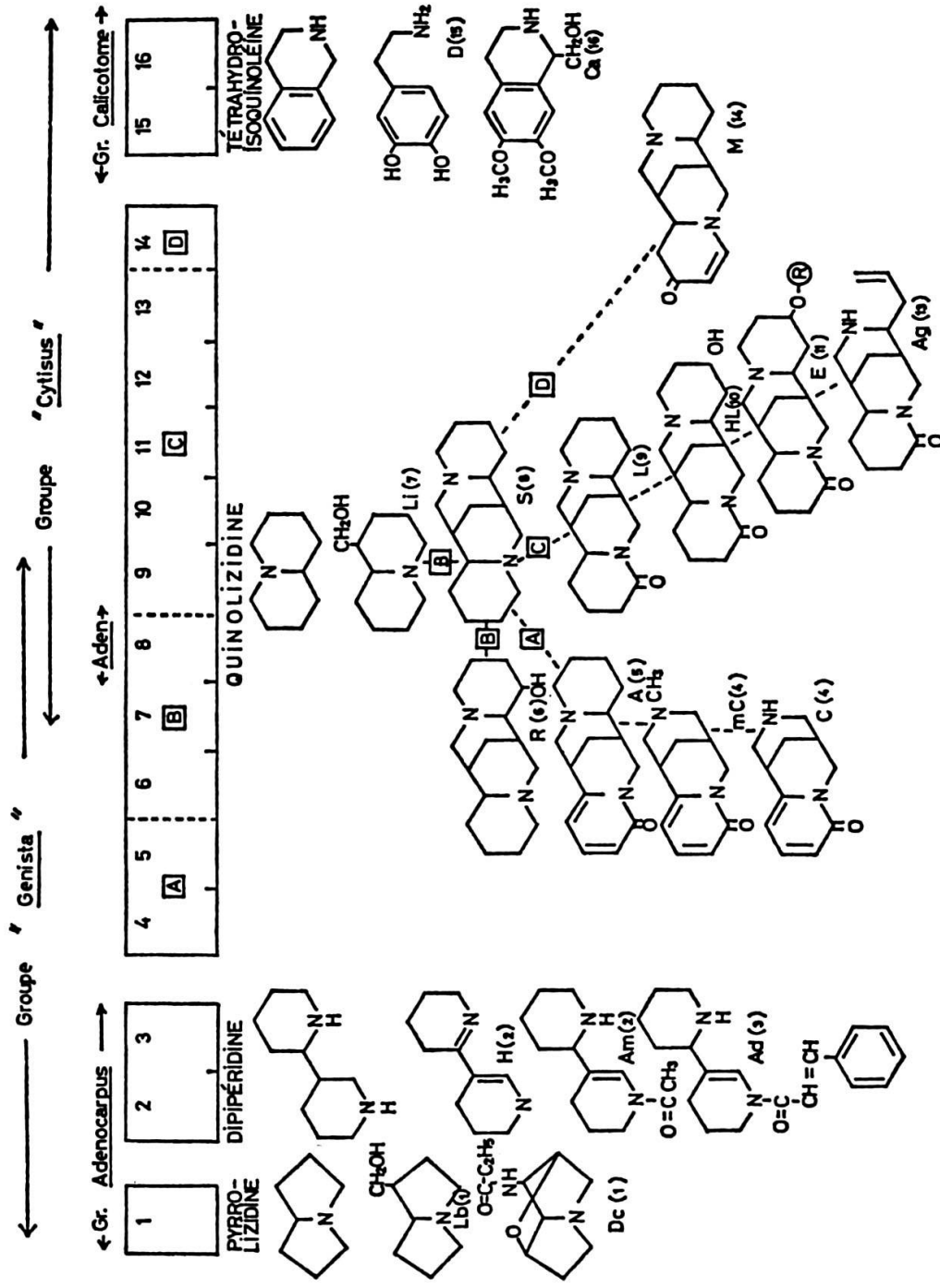


Fig. 2. — Principaux alcaloïdes des Génistées: Relations chimiques et chimiotaxonomiques (voir tabl. 3 et 7). Les lignes en pointillé n'indiquent pas nécessairement un enchaînement biosynthétique.

	I		II		III										IV			
	1	2	3	A		B			C				D		15	16		
				4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14				
<i>Chamaespartium</i> (1/2) + <i>sagittale</i>				C, mC	A													
<i>Echinospartum</i> (2/3) + <i>horridum lusitanicum</i>		Am			A		Ls											
<i>Gonocytisus</i> (1/1) x <i>angulatus</i>				C	A					L								
<i>Retama</i> (3/3) + <i>sphaerocarpa</i> + <i>monosperma</i> + <i>raetam</i> ¹		Am Am		C, mC C, mC C, mC	eB A A, T	R R, OS R		(+) S (+) S (+) S		L								
<i>Spartium</i> (1/1) + <i>junceum</i>				C, mC OC	A													
<i>Petteria</i> (1/1) x <i>ramentacea</i>				C, mC	A					L								
<i>Erinacea</i> (1/1) x <i>anthyllis</i>																		
<i>Ulex</i> (3/7) + <i>europaeus</i> + <i>minor</i> + <i>parviflorus</i>				C C, OC C, mC	A A A													
<i>Stauracanthus</i> (0/2)																		
<i>Adenocarpus</i> (4/4) <i>complicatus</i> + <i>subsp. complicatus</i> <i>subsp. commutatus</i> <i>telonensis</i> <i>hispanicus</i> <i>subsp. hispanicus</i> <i>subsp. argyrophyllus</i> <i>decorticans</i>			Ad I. St Ad I St Ad I St															
<i>Lotononis</i> (0/2)																		
<i>Lupinus</i> (5/6) <i>luteus</i> x <i>angustifolius</i> x <i>micranthus albus</i> x <i>varius subsp. varius</i>							Li LiE ²	(-) S	L	HL			Ag dAg TR					
							LIE ⁴	(-) S	L	HL	E ³ emL	OL	Ag dAg			M M HM dAb mAb M		
							eLi eLiO LIE ⁴	(-) S								M		
<i>Argyrolobium</i> (1/2) + <i>zanonii</i>																		

¹En plus, sophochrysin (type matrine, insaturé, proche de A5).²Féruoyl-oxy-lupanine.³Tigloyl-, benzoyl-, cis- et trans-cinnomoyl-oxy-lupanine.⁴Féruoyl- et paracoumaroyl-oxy-lupanine.⁵Tigloyl- et benzoyl-oxy-lupanine.Tableau 7. — Distribution des alcaloïdes chez les Papilionacées-Génistées d'Europe (*fin*).

quinolizidiques bicycliques (lupinine et ses esters, épi-lupinine, col. 7) ou tri- et tétracycliques à noyau Δ -2 oxo-4 quinolizidine (dérivés de l'“albine” et de la multi-florine, col. 14).

Groupe “*Genista*”.

Plus important que le précédent (35 espèces), il est caractérisé principalement par la présence d'alcaloïdes quinolizidiques insaturés à noyau pyridone (dérivés de la Δ -3,5 oxo-2 quinolizidine) tricycliques (cytisine, N-méthyl cytisine, col. 4) ou tétracycliques (anagyrine, col. 5). Si la biogenèse de ces alcaloïdes n'est pas complètement élucidée, leurs relations biochimiques sont cependant bien établies. On rencontre aussi dans ce groupe des alcaloïdes tétracycliques saturés comme la lupanine (col. 9), la (+) spartéine (col. 8) et surtout la rétamine (col. 6) qui pourrait dériver de la (+) spartéine par oxydation. En revanche, la (—) spartéine est plus rare et il n'apparaît jamais d'hydroxy-13 lupanine. Enfin, comme nous l'avons montré plus haut, la présence de dérivés dipipéridiques est assez fréquente (hystrine, ammodendrine, col. 2).

Ce groupe “*Genista*” englobe, en plus de la plupart des espèces du genre *Genista*, les *Laburnum* et les *Teline* qui apparaissent ainsi nettement distincts des *Cytisus*. Les affinités des *Laburnum* et des *Genista* sont d'ailleurs confirmées par nos récents résultats, montrant la présence d'anagyrine, de spartéine et d'ammodendrine chez les *Laburnum* (tableau 5). Dans le même groupe on peut placer les *Chamaespartium*, *Echinospartium*, *Gonocytisus*, *Retama*, *Spartium*, *Petteria* et *Ulex*; les *Retama* et certains *Genista* se singularisent par l'accumulation de fortes proportions de (+) spartéine ou de rétamine dans leurs parties végétatives.

Groupe “*Calicotome*”.

Les 3 espèces des genres *Calicotome* et *Lembotropis* ne semblent pas pouvoir synthétiser d'alcaloïdes quinolizidiques; elles renferment uniquement des dérivés tétrahydro-isoquinoléiques (dopamine, col. 15 et calycotomine, col. 16). Ce fait les rapproche incontestablement des *Cytisus*, ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer (29).

Genre *Adenocarpus*.

Les 4 *Adenocarpus* se distinguent des autres Génistées par la présence d'alcaloïdes particuliers qui sont, soit des dérivés dipipéridiques (adénocarpine, iso-orensine, santiaguine, col. 3), soit un alcaloïde pyrrolizidique, la décorticasine (col. 1), ce qui montre leurs affinités avec les plantes du groupe “*Genista*”. Le fait qu'il existe des *Genista* dépourvus d'alcaloïdes quinolizidiques et riches en dérivés dipipéridiques (*G. hystrix* Lange, 82, 83; *G. spartioides* Spach) est aussi en faveur d'un tel rapprochement et l'étude des dérivés flavoniques (29, 45) aboutit à des conclusions analogues.

Conclusion

Cet essai de classification est encore bien imparfait puisque la composition chimique de plusieurs espèces paraît s'insérer difficilement dans le cadre que nous venons de définir; le meilleur exemple étant, sans aucun doute fourni par le *Genista cinerea* DC. que nous avons récemment étudié et à partir duquel nous avons pu isoler à la fois la plupart des alcaloïdes caractéristiques des "*Cytisus*", de la lupanine aux esters de l'hydroxy-lupanine, et aussi, mais en plus faible proportion et seulement dans la plante originaire de Provence, des alcaloïdes caractéristiques des "*Genista*" comme l'anagyrine et l'hystrine.

Il est vrai que l'étude chimique des Génistées est encore très insuffisante pour permettre une véritable classification chimiotaxonomique puisque 65 espèces seulement sur les 158 citées dans Flora Europaea ont fait l'objet de recherches concernant leurs alcaloïdes.

Bien souvent, ces recherches restent incomplètes; il faut en effet tenir compte de chaque organe en l'analysant à divers stades de la végétation, car les alcaloïdes sont très inégalement répartis dans la plante, tant au point de vue quantitatif qu'au point de vue qualitatif. Ainsi, chez beaucoup de Génistées pour lesquelles l'alcaloïde majeur des fruits est la cytisine, celui des tiges est la spartéine ou la rétamine; on trouve même, chez le *Genista uetnensis* (Biv.) DC., de la spartéine gauche dans les rameaux et de la spartéine droite dans l'appareil reproducteur (80). De plus, certains constituants ont une existence fugace: la rétamine peut manquer dans les rameaux du *Retama monosperma* (L.) Boiss. à certaines périodes de la végétation. Cependant, ces constituants sont importants pour établir les affinités chimiotaxonomiques d'une espèce.

D'ailleurs, toute la rigueur apportée à l'analyse chimique serait vaine et les résultats seraient sans valeur s'il n'était pas tenu compte de l'essentiel qui est la plante elle-même. Or la définition de l'espèce est parfois difficile, surtout pour un groupe aussi homogène que celui des Génistées. Il est donc indispensable d'étudier certaines sous-espèces ou variétés et de définir avec précision le lieu de récolte, des races chimiques correspondant parfois à des races géographiques. D'autres part, ROBINSON (74) fait remarquer qu'il peut exister, pour une même espèce, des mutants possédant un alcaloïde majeur différent du type. Ainsi, chez le *Lupinus angustifolius* L., à la lupanine peuvent être substituées la spartéine ou l'hydroxy-lupanine. Il faudra donc considérer l'ensemble des composants d'une même chaîne biogénétique.

Ces remarques soulignent les difficultés d'analyser une plante et d'interpréter les résultats de l'analyse, tout particulièrement dans le cas d'un groupe aussi homogène que celui des Génistées, mais nous espérons qu'en mettant en lumière certaines affinités ce travail sera utile à la taxonomie de la flore de l'Europe.

Nous remercions vivement M^{me} H. MOYSE, de la Faculté de pharmacie de Paris, MM. G. G. AYMONTIN, du Muséum d'histoire naturelle de Paris, A. MARÉCHAL, de l'Institut national agronomique de La Minière et E. VALDES-BERMEJO de la Faculté de pharmacie de Madrid, qui nous ont procuré des échantillons ou nous ont aidé à identifier plusieurs espèces.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. AHMED, Z. & A. RIZK (1963) *J. Chem. U.A.R.* 6: 227.
2. ALEKSEEV, V., M. TODOSCHENKO & O. BANKOVSKII (1967) *Farm. Žurn.* 22: 59.
3. ALONSO DE LAMA, J. M. & I. RIBAS (1953) *Anales Real Soc. Esp. Fis. Quím.* 49B: 711.
4. AVRAMOVA, V. (1962) *Farmatsiya (Sofia)* 12: 14.
5. BARCA, R., J. DOMINGUEZ & I. RIBAS (1959) *Anales Real Soc. Esp. Fis. Quím.* 55B: 731.
6. BATTANDIER, J. A. & T. MALOSSE (1897) *Compt. Rend. Hebd. Séances Acad. Sci.* 125: 360.
7. BAUMERT, G. (1881) *Chem. Ber.* 14: 1150.
8. — (1884) *Justus Liebigs Ann. Chem.* 224: 321; 225: 365.
9. BECKEL, A. (1912) *Arch. Pharm. (Berlin)* 250: 691.
10. BERNASCONI, R., S. GILL & E. STEINEGGER (1965) *Pharm. Acta Helv.* 40: 246.
11. — S. GILL & E. STEINEGGER (1965) *Pharm. Acta Helv.* 40: 275.
12. BOHLMANN, F., E. WINTERFELDT, B. JANIAK, N. SCHUMANN & H. LAURENT (1963) *Chem. Ber.* 96: 2254.
13. BRATEK, M. & M. WIEWIOROWSKI (1959) *Roczn. Chem.* 33: 1187.
14. — & M. WIEWIOROWSKI (1961) *Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Chim.* 9: 705.
15. BRATEK-WIEWIOROWSKA, M. D., M. WIEWIOROWSKI & I. REIFER (1963) *Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Chim.* 11: 629.
16. CLEMO, G. & R. RAPER (1935) *J. Chem. Soc.* 1935: 10.
17. CROW, W. (1959) *Austral. J. Chem.* 12: 474.
18. — & M. MICHAEL (1957) *Austral. J. Chem.* 10: 177.
19. — & N. RIGGS (1955) *Austral. J. Chem.* 8: 136.
20. DAUKSHA, A. & E. DENISOVA (1966) *Naučn. Dokl. Vysš. Školy Biol. Nauki* 1966: 178.
21. DAVIS, L. (1897) *Arch. Pharm.* 235: 199.
22. ENGLER, A. & K. PRANTL (1888-1894) *Die natürlichen Pflanzenfamilien*, vol. 3/3. Leipzig.
23. FAUGERAS, G. (1967) *Pl. Méd. Phytothérap.* 1: 87.
- 23 bis. — (1971) *Ann. Pharm. Franç.* 29 (sous presse).
24. — & M. PARIS (1964) *Compt. Rend. Hebd. Séances Acad. Sci.* 258: 3113.
25. — & M. PARIS (1967) *Compt. Rend. Hebd. Séances Acad. Sci.* 264: 1290.
26. — & M. PARIS (1968) *Ann. Pharm. Franç.* 26: 265.
27. — & M. PARIS (1969) *Ann. Pharm. Franç.* 27: 269.
28. — & M. PARIS (1969) *Pl. Méd. Phytothérap.* 3: 175.
29. — & R. PARIS (1965) *Bull. Soc. Bot. France, Mém.* [44]: 75.
30. — & R. PARIS (1964) *Compt. Rend. Hebd. Séances Acad. Sci.* 259: 4861.
31. — & R. PARIS (1966) *Compt. Rend. Hebd. Séances Acad. Sci.* 263: 436.
32. — & R. PARIS (1968) *Compt. Rend. Hebd. Séances Acad. Sci.* 267: 538.
33. — & R. PARIS (1969) *Pl. Méd. Phytothérap.* 3: 20.
34. — & R. PARIS (1970) *Compt. Rend. Hebd. Séances Acad. Sci.* 270: 203.
35. — & R. PARIS (1970) *Compt. Rend. Hebd. Séances Acad. Sci.* 271: 611.
36. — R. PARIS & M. MERUEY (1962) *Ann. Pharm. Franç.* 20: 768.
37. — R. PARIS & M. MERUEY (1963) *Ann. Pharm. Franç.* 21: 675.
38. GALINOVSKY, F., H. GOLBERGER & M. PÖHM (1949) *Monatsh. Chem.* 80: 550.
39. GERRAD, A. (1886) *Pharm. J.* 17: 101.
40. GILL, S. & E. STEINEGGER (1964) *Pharm. Acta Helv.* 39: 508.
41. — & E. STEINEGGER (1964) *Pharm. Acta Helv.* 39: 565.
42. GOINA, T. & T. SZANTO (1958) *Lucr. Presantate Conf. Natl. Farm.*: 377. Bucarest.
43. GUNTERN, R. (1967) Thèse, Bern.
44. HAGEN, M. (1885) *Justus Liebigs Ann. Chem.* 239: 367.
45. HARBORNE, J. (1969) *Phytochemistry* 8: 1449.
46. HUTCHINSON, J. (1964) *The genera of flowering plants*, vol. 1. Oxford.
47. JAMINET, F. (1954) *J. Pharm. Belgique* 8: 9.
48. JUSIAK, L., E. SOCZEWINSKI & A. WAKMUNDZKI (1967) *Acta Polon. Pharm.* 24: 619.
49. KUSTRAK, D. & E. STEINEGGER (1968) *Pharm. Acta Helv.* 43: 482.
50. MALEK, B. & H. AUTERHOFF (1960) *Pl. Med.* 8: 179.
51. MARION, L. & W. LÉONARD (1951) *Canad. J. Chem.* 29: 297.

52. MARION, L., M. WIEWIOROWSKI & M. BRATEK (1960) *Tetrahedron Lett.* 19: 1.
53. MENDEZ, M. R. & I. RIBAS (1958) *Anales Real Soc. Esp. Fis. Quím.* 54B: 157.
54. NAKOV, N. & A. BOICHINOV (1967) *Farmacía* 17: 34.
55. NALBORCZYK, T. (1967) *Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Biol.* 15: 317.
56. NEUNER JEHLÉ, N., H. NESVADBA & G. SPITELLER (1965) *Monatsh. Chem.* 96: 321.
57. NORKINA, S. & A. ORECHOV (1937) *J. Allg. Chem.* 7: 853.
58. — T. NARKUSIEV & A. ORECHOV (1937) *J. Allg. Chem.* 7: 906.
59. PARIS, R. & G. FAUGERAS (1965) *Compt. Rend. Hebd. Séances Acad. Sci.* 260: 4105.
60. PODKOWINSKA, H. & M. WIEWIOROWSKI (1965) *Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Biol.* 13: 623.
61. PÖHM, M. & F. GALINOVSKY (1953) *Monatsh. Chem.* 84: 1197.
62. PRZYBOROWSKA, M., M. SOCZEWINSKI, A. WAKSMUNDKI & W. GOLDKIEWICZ (1967) *Diss. Pharm. Pharmacol.* 19: 289.
63. RIBAS, I. (1969) *Anales Real Soc. Esp. Fis. Quím.* 65B: 619.
64. — & J. M. ALONSO DE LAMA (1954) *Farmacognosia (Madrid)* 13: 367.
65. — & J. BASANTA (1952) *Anales Real Soc. Esp. Fis. Quím.* 48B: 167.
66. — & L. COSTA (1952) *Ann. Pharm. Franç.* 19: 54.
67. — & M. DIAGO (1959) *Anales Real Soc. Esp. Fis. Quím.* 55B: 83.
68. — F. FRAGA & M. D. VASQUEZ-GESTO (1949) *Anales Real Soc. Esp. Fis. Quím.* 45B: 757.
69. — & A. GARCIA (1942) *Revista Real Acad. Ci. Madrid* 36: 60.
70. — & J. JORGE (1953) *Anales Asoc. Quím. Argent.* 41: 27.
71. — & E. RIVERA (1953) *Anales Real Soc. Esp. Fis. Quím.* 49B: 707.
72. — & P. TALADRID (1950) *Anales Real Soc. Esp. Fis. Quím.* 46B: 489.
73. — & J. VEGA (1953) *Ion* 13: 148.
74. ROBINSON, R. (1968) *The Biochemistry of Alkaloids*. Berlin.
75. ROTHMALER, W. (1944) *Fedde Repert. Spec. Nov. Regni Veg.* 53: 137.
76. SANDBERG, F. (1957) *Svensk Farm. Tidskr.* 61: 345.
77. SCHMALFUSS, H. & A. HEIDER (1931) *Biochem. Z.* 236: 226.
78. SCHÜTTE, H. R. & D. KNÖFEL (1967) *Z. Pflanzenphysiol.* 57: 188.
79. SEOANE, M. & I. RIBAS (1951) *Anales Real Soc. Esp. Fis. Quím.* 47B: 625.
80. STEINEGGER, E., R. BERNASCONI & G. OTTAVIANO (1963) *Pharm. Acta Helv.* 38: 371.
81. — & E. HERDT (1968) *Pharm. Acta Helv.* 43: 331.
82. — & C. MOSER (1967) *Pharm. Acta Helv.* 42: 177.
83. — C. MOSER & P. WEBER (1968) *Phytochemistry* 7: 849.
84. — & K. WICKY (1965) *Pharm. Acta Helv.* 40: 610.
85. STENHOUSE, J. (1851) *Ann. Chem. Pharm.* 78: 1.
86. TUTIN, T. G., V. H. HEYWOOD & al. (1968) *Flora Europaea*, vol. 2. Cambridge.
87. UENO, M. (1930) *J. Pharm. Soc. Japan* 50: 453.
88. VALEUR, A. (1918) *J. Pharm. Chim.* 8: 573.
89. VAN DER KUY, A. (1955) *Pharm. Weekbl.* 90: 65.
90. VASQUEZ, M., G. GONZALEZ, J. CALVINO & I. RIBAS (1966) *Anales Real Soc. Esp. Fis. Quím.* 62B: 837.
91. VASQUEZ-GESTO, M. D. & I. RIBAS (1955) *XXVIII Congr. Int. Quím. Industr.*
92. VICIOSO, C. (1953-1955) *Genisteas españolas*. Madrid.
93. WHITE, E. P. (1943) *New Zealand J. Sci. Technol.* 25B: 93.
94. — (1944) *New Zealand J. Sci. Technol.* 25B: 137.
95. — (1944) *New Zealand J. Sci. Technol.* 25B: 152.
96. — (1946) *New Zealand J. Sci. Technol.* 27B: 339.
97. — (1951) *New Zealand J. Sci. Technol.* 33B: 47.
98. — (1957) *New Zealand J. Sci. Technol.* 38B: 712.
99. — (1957) *New Zealand J. Sci. Technol.* 38B: 718.
100. WIEWIOROWSKI, M. (1959) *Roczn. Chem.* 33: 1195.
101. — & M. BRATEK (1956) *Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Chim.* 4: 3.
102. — & M. BRATEK-WIEWIOROWSKA (1962) *Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Biol.* 10: 349.
103. — F. GALINOVSKY & M. BRATEK (1957) *Monatsh. Chem.* 88: 663.
104. — & I. REIFER (1961) *Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Biol.* 9: 441.
105. — & J. WOLINSKA-MOCYDLARZ (1961) *Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Chim.* 9: 709.
106. — & J. WOLINSKA-MOCYDLARZ (1964) *Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Chim.* 12: 217.

Liste des références par nom d'espèces, selon Flora Europaea

<i>Laburnum</i>					
— <i>anagyroides</i>	38, 42, 56, 61				
— <i>alpinum</i>	93				
<i>Calicotome</i>					
— <i>spinosa</i>	29, 95				
<i>Lembotropis</i>					
— <i>nigricans</i>	29, 95				
<i>Cytisus</i>					
— <i>sessilifolius</i>	94				
— <i>emeriflorus</i>	93				
— <i>purgans</i>	5, 29, 93				
— <i>multiflorus</i>	93				
— <i>decumbens</i>	29				
— <i>malacitanus</i>	26, 35, 93				
— <i>striatus</i>	69, 93				
— <i>grandiflorus</i>	93				
— <i>scoparius</i>	48, 51, 88				
<i>Chamaecytisus</i>					
— <i>purpureus</i>	29				
— <i>hirsutus</i>	93				
— <i>ratibonensis</i>	57				
— <i>ruthenicus</i>	2				
— <i>supinus</i>	4, 94				
— <i>austriacus</i>	94				
<i>Chronanthus</i>					
— <i>biflorus</i>	81				
<i>Teline</i>					
— <i>monspessulana</i>	94, 96				
— <i>linifolia</i>	94				
<i>Genista</i>					
— <i>tinctoria</i>	20, 43, 54, 58				
— <i>lydia</i>	29				
— <i>cinerea</i>	23 bis, 31, 32, 34				
— <i>pilosa</i>	24				
— <i>lobelii</i>	29				
— <i>pumila</i>	63				
— <i>hystrix</i>	82, 83				
— <i>scorpius</i>	29				
— <i>anglica</i>	59				
— <i>hispanica</i>	29				
— <i>germanica</i>	29, 43				
— <i>radiata</i>	30, 43				
— <i>ephedroides</i>	10				
<i>Genista</i>					
— <i>aetnensis</i>	80				
— <i>acanthoclada</i>	25				
— <i>umbellata</i>	27				
<i>Chamaespartium</i>					
— <i>sagittale</i>	54, 97				
<i>Echinospartum</i>					
— <i>horridum</i>	29				
— <i>lusitanicum</i>	84				
<i>Gonocytisus</i>					
— <i>angulatus</i>	27				
<i>Retama</i>					
— <i>sphaerocarpa</i>	6, 68, 73, 90				
— <i>monosperma</i>	29, 98				
— <i>raetam</i>	1, 36, 37, 76				
<i>Spartium</i>					
— <i>junceum</i>	79, 93				
<i>Petteria</i>					
— <i>ramentacea</i>	49				
<i>Ulex</i>					
— <i>europaeus</i>	16, 39				
— <i>minor</i>	65, 93				
— <i>parviflorus</i>	29, 93				
<i>Adenocarpus</i>					
— <i>complicatus</i>					
— — subsp. <i>complicatus</i>	71, 72				
— — subsp. <i>commutatus</i>	66, 67				
— <i>telonensis</i>	53, 67				
— <i>hispanicus</i>					
— — subsp. <i>hispanicus</i>	64				
— — subsp. <i>argyrophyllus</i>	3				
— <i>decorticans</i>	70				
<i>Lupinus</i>					
— <i>luteus</i>	7, 8, 55, 60, 89				
— <i>angustifolius</i>	9, 12, 13, 14, 15, 44, 52, 102, 103, 104				
— <i>albus</i>	15, 21, 87, 100, 101, 102, 105				
— <i>varius</i> subsp. <i>varius</i>	17, 18, 19				
<i>Argyrolobium</i>					
— <i>zanonii</i>	29				

DISCUSSION

LEBRETON reconnaît qu'à l'intérieur de la tribu des Génistées les alcaloïdes sont de meilleurs indicateurs que les flavonoïdes (qui de leur côté fournissent d'excellents résultats au niveau des différentes tribus). Ainsi, la méthyl-5-génistéine a été repérée dans des espèces aussi différentes que le *Spartium junceum*, les *Laburnum anagyroides* et *alpinum* et le *Cytisus sessilifolius*.

HEYWOOD was interested to hear that *Cytisus sessilifolius* is chemically distinct, a fact which is supported also by morphological differences. In Flora Europaea, it has been left in the same genus as the other *Cytisus* species, but simply for convenience. If *C. sessilifolius*, the type species of *Cytisus*, had been accepted as a distinct genus, the whole of remaining species of "*Cytisus*" and "*Sarothamnus*" combined would have required new names, *Sarothamnus* being illegitimate.

FAUGERAS fait remarquer que l'espèce *Cytisus sessilifolius* n'a peut-être pas été suffisamment étudiée pour pouvoir tirer une conclusion définitive. Son trait le plus saillant est l'absence de la dopamine, plus que la présence de la lupanine qui se rencontre aussi, parfois, chez d'autres *Cytisus* et *Genista*. Il conviendrait d'approfondir cette étude pour la préciser.

DUPONT relève l'intérêt du cas du *Genista cinerea*: en effet, les plantes du Quercy rapportées à cette espèce montrent des caractères morphologiques particuliers, et leur identité a parfois été contestée. Si ces différences sont, comme il le semble, corroborées par des différences chimiques, cela pourrait bien influencer le traitement systématique.

FAUGERAS incite à la prudence: les différences, dans le cas cité, portent sur des alcaloïdes mineurs qui n'existent qu'en faible quantité, l'anagyrine et l'hystrine. Il y a, à part cela, une ressemblance chimique très grande entre les deux provenances. Il faudrait étudier cette espèce ailleurs dans son aire, en Espagne par exemple: certains travaux chromatographiques semblent montrer que la composition du *Genista cinerea* espagnol est assez différente de celle constatée ici.

PEISL s'intéresse à la méthode employée pour la récolte du matériel frais, à la façon de conserver ce matériel et à la durée de conservation.

FAUGERAS souligne l'importance de la technique de récolte en chimiotaxonomie. La récolte directement par le chercheur est celle qui comporte le moins de risques d'erreur et de dégradation. Le matériel doit être absolument bien séché, à basse température, et conservé entier, sans le diviser ni le pulvériser, à l'abri de la lumière: dans ces conditions les alcaloïdes s'altèrent très peu, et la composition chimique, en ce qui concerne ces substances (même les alcaloïdes-esters qui possèdent des fonctions phénol) reste d'une constance remarquable. Du matériel de *Genista cinerea* qui datait de dix ans ne s'était pratiquement pas modifié; sur un échantillon d'herbier de *Genista hystrix*, provenant du Muséum de Paris et vieux de cent ans exactement, on a retrouvé intégralement les alcaloïdes tels que STEINEGGER les avait décrits. Tout au plus, l'oxydation à l'air peut jouer un rôle: la spartéine, par exemple, s'oxyde très facilement, donnant origine à des dérivés qui n'existent pas dans la plante fraîche; il y a donc là certaines précautions à prendre.

Adresse des auteurs: Laboratoire de matière médicale, Faculté de pharmacie de l'Université, 4, avenue de l'Observatoire, Paris 6^e, France.