Zeitschrift: Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Herausgeber: Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Band: 67 (1958-1961)
Heft: 301

Artikel: Sur quelques substances stéroïdes du laurier-rose (Nerium oleander L.)
Autor: Pouly, Pierre-Louis / Fauconnet, Louis
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-275091

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 12.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Bulletin de la Société vaudoise des Sciences naturelles
N° 301 1960 Vol. 67, Fasc. 5

Sur quelques substances stéroïdes du laurier-rose *(Nerium oleander* L.*)*

PAR

PIERRE-LOUIS POULY et LOUIS FAUCONNET

a) RAPPEL DE NOS MÉTHODES D'ANALYSE :

Depuis quelques années, nos laboratoires se sont spécialisés dans l'analyse des drogues à hétérosides cardénolides au moyen de la chromatographie sur papier. Deux systèmes solvants permettent de bien séparer ces hétérosides, même à partir d'extraits bruts : ce sont les systèmes solvants BMH (benzène + méthanol + eau (2: 2: 1)) et DMH (dichlorométhane + méthanol + eau (11: 4: 5)). (FAUCONNET et KREIS (5, 6 et 10)).

Nous utilisons les révélateurs AT, acide sans oxydant (acide trichloracétique à 25 % dans l'éthanol) et ATO, acide avec oxydant (acide trichloracétique à 25 % dans le chloroforme auquel nous ajoutons, au moment de l'emploi, 2 à 3 % d'extrait de Javel) mis au point par FAUCONNET et FAZAN (4). Nous distinguons ainsi sous les rayons ultra-violets (env. 350 mμ) les taches de trois séries d'hétérosides digitaliques, les séries A, B et C, différentes par la teinte de la fluorescence de leurs taches et par la constitution des aglucones correspondants.

Nous pouvons modifier le révélateur ATO en le remplaçant par le révélateur AT (acide trichloracétique à 25 % dans l'éthanol) dans lequel nous dissolvons, au moment de l'emploi, environ 5 % de chloramine. Le révélateur ainsi modifié est tout aussi sensible, il a l'avantage de donner des résultats plus reproductibles, mais il différencie moins bien les séries A et C.

b) LES STÉROÏDES DU *Nerium oleander* :

A la suite des travaux de FAUCONNET et FAZAN (4), nous avons analysé, par chromatographie sur papier dans les systèmes solvants BMH et DMH, des extraits de feuille, d'écorce et de bois de laurier-rose par l'acétone aqueuse à 50 %. Nous avons constaté que cette plante contient un grand nombre d'hétérosides stéroïdes décelables

par nos techniques; à l'aide de nos révélateurs AT et ATO, nous transformons ces hétérosides en substances fluorescentes. Les teintes différentes des fluorescences et les conditions dans lesquelles nous les faisons apparaître nous permettent de distinguer 3 séries d'hétérosides dans le *Nerium oleander :*

1° Les hétérosides B dont les taches se distinguent par une fluorescence bleue sur nos chromatogrammes traités à chaud par le révélateur AT, acide sans oxydant. La fluorescence de ces taches est tout à fait semblable à celle que donnent les taches de la série B des hétérosides cardénolides des digitales dont l'aglucone est la gitoxigénine (= gén B), ou un de ses esters comme la gitaloxigénine (= 16-formyl-gén B ou gén E) ou l'oléandrigénine (= 16-acétyl-gén B). Nous supposons donc que le *Nerium oleander* contient aussi de tels hétérosides dont l'aglucone est la gén B ou un de ses esters. Un révélateur acide comme notre AT donne à leurs taches une fluorescence bleue en transformant la gén B ou son ester en 14,16-dianhydro-gén B. La solution saturée de trichlorure d'antimoine ($SbCl_3$) dans le chloroforme, selon LAWDAY (13), provoque la même transformation et fait apparaître la même fluorescence sous les rayons ultra-violets.

L'oléandrine, isolée en 1937 par NEUMANN (14), est l'un de ces hétérosides, responsable de l'une de nos taches, mais nous observons 15 autres taches semblables sur nos chromatogrammes d'extraits du *Nerium oleander*. Il est vraisemblable que plusieurs de ces taches sont dues à des substances que JAEGER, SCHINDLER et REICHSTEIN (8) ont isolées à partir des graines de la même plante, et dont 14 appartiennent à cette série B, puisqu'elles donnent à la fois une réaction de Kedde (1) positive et la fluorescence bleue ci-dessus après transformation par $SbCl_3$.

2° Les hétérosides A dont les taches n'apparaissent avec une fluorescence jaune-orangé sous les rayons ultra-violets (env. 350 mμ) que si elles ont été traitées à chaud par le révélateur ATO, acide et oxydant. Nous supposons que ces hétérosides ont pour aglucone la digitoxigénine (= gén A), comme c'est aussi le cas pour les hétérosides cardénolides digitaliques de la série A. Traitées par un révélateur acide sans oxydant (AT ou $SbCl_3$), les taches de ces substances ne sont pas révélées, car les anhydro-digitoxigénines décrites par SMITH (21) ne sont pas fluorescentes. Nous supposons que le révélateur ATO, acide et oxydant, transforme la gén A en déhydro-anhydro-gén A, responsable de la fluorescence jaune-orangé.

Nous observons 6 taches appartenant à cette série A : 3 sont séparées par le système solvant BMH et 3 autres, en traces, par le système solvant DMH. Ces taches sont probablement dues, en partie au moins, à quelques-uns des 7 odorosides A à G que RANGASWAMI,

REICHSTEIN et collab. (15 à 20) ont obtenus à partir du *Nerium odorum* SOL.; JAEGER, SCHINDLER et REICHSTEIN (8) ont retrouvé quelques-uns de ces odorosides dans les graines du *Nerium oleander* L., à côté d'autres substances de la série A.

3° Une nouvelle série d'hétérosides, que nous désignons par N, est présente dans les chromatogrammes de *Nerium* et non dans ceux des digitales. Les substances N se distinguent par la fluorescence jaune-orangé qu'elles acquièrent sous les rayons ultra-violets (env. 350 mμ) lors de la révélation acide sans oxydant par le révélateur AT ou $SbCl_3$. Cette fluorescence est la même que celle des taches des substances de la série A soumises à l'action acide et oxydante du révélateur ATO.

3 taches de cette série N sont séparées par le système solvant BMH; l'une d'elles est due à l'adynérine [1], découverte en 1937 par NEUMANN (14). 4 autres taches, dont 3 en traces, sont séparées par le système solvant DMH.

Le laurier-rose ne contient pas d'hétérosides formylés (série E de la digitale) (cf. thèse de KUTTER (11)), car les chromatogrammes des solutions sont identiques avant et après traitement par l'acétate de plomb (KUTTER et FAUCONNET (12)).

c) RÉPARTITION ET VARIATION SAISONNIÈRE :

L'écorce contient plus de substances hydrophiles et moins de substances lipophiles que la feuille. Le bois écorcé est nettement plus pauvre que la feuille et l'écorce en substances décelables par nos méthodes.

Comme dans les digitales, nous avons constaté que la teneur en substances stéroïdes des feuilles du laurier-rose est soumise à des variations saisonnières (cf. FAUCONNET et KUTTER (7)). Ainsi, les substances lipophiles des trois séries A, B et N sont plus abondantes en automne, puis diminuent progressivement jusqu'au printemps tandis que nous assistons à une légère augmentation des substances hydrophiles en hiver.

d) ISOLATION D'UNE SUBSTANCE N INCONNUE :

FAUCONNET et FAZAN (4) avaient déjà signalé la présence d'une série N dans le laurier-rose. Nous avons vérifié ce point et, comme des contradictions subsistent encore au sujet de la constitution de l'adynérigénine (comparer CARDWELL et SMITH (2) avec NEUMANN (14)

[1] M. le professeur T. REICHSTEIN nous a aimablement adressé un échantillon d'adynérine isolée du péricarpe du *Nerium oleander* L.; qu'il soit assuré de notre reconnaissance.

et TSCHESCHE et collab. (22 à 24)), nous nous sommes proposé d'isoler une nouvelle substance de la série N.

Parmi les taches N, celle qui est la plus lipophile est aussi la plus chargée. Elle migre à proximité du front dans nos chromatogrammes développés par le système solvant BMH. Nous désignons cette tache par N_{22}. En vue d'une meilleure séparation chromatographique de N_{22}, nous avons mis au point un nouveau système solvant qui s'applique exclusivement à la séparation des substances très lipophiles qui nous intéressent. En nous inspirant des travaux de KAISER (9), nous avons choisi un système solvant dans lequel l'eau, en tant que phase immobile, est remplacée par de la formamide, et qui a l'avantage d'avoir une grande capacité. De plus, il permet de faire de la chromatographie ascendante et il est relativement peu sensible aux variations de température. Ce système solvant est un mélange de n-hexane et de méthyléthylcétone (2: 1) saturé de formamide, dans lequel N_{22} a un R_F de 0,5 environ. Nous avons utilisé le même système solvant pour faire de la chromatographie sur colonne de poudre de cellulose comme l'ont fait HAACK, KAISER et SPINGLER (3). En chromatographiant ainsi des extraits au dichlorométhane — obtenus en évaporant sous pression réduite le macérat acétonique aqueux de feuilles de *Nerium oleander* et en extrayant la suspension aqueuse qui en résulte par le dichlorométhane — nous avons obtenu des fractions contenant N_{22} à l'exclusion de toute autre substance décelable par nos techniques d'analyse chromatographique, mais contenant encore des substances colorées provenant notamment de la dégradation de la chlorophylle.

e) HYDROLYSE ENZYMATIQUE ET HYDROLYSE ACIDE :

Nous avons trituré de la feuille fraîche et de l'écorce fraîche de laurier-rose avec de l'eau thymolée et avons laissé les mélanges pendant plusieurs jours à 35° C. Puis nous avons ajouté de l'acétone et filtré. Dans le liquide obtenu, l'analyse chromatographique sur papier nous a montré une nette diminution des substances hydrophiles au profit des substances lipophiles. Ainsi, les taches des substances N séparées par le système solvant DMH diminuent ou disparaissent, tandis que les taches d'adynérine et de N_{22} augmentent sur les chromatogrammes BMH. Nous admettons que les hétérosides les plus hydrophiles ont subi une hydrolyse enzymatique les transformant en adynérine et en N_{22}.

Des extraits de feuille de laurier-rose traités par de l'acide chlorhydrique à diverses concentrations et à diverses températures ont montré, lors du contrôle par analyse chromatographique sur papier, que la réaction d'hydrolyse obtenue par voie enzymatique n'est pas

réalisable par voie acide : la dégradation des hétérosides hydrophiles séparés par le système solvant DMH ne produit pas de l'adynérine et de la substance N_{22}, mais deux taches très lipophiles autofluorescentes en jaune-orangé sous les rayons ultra-violets. Nous supposons que l'hydrolyse acide des hétérosides N, avec libération d'oses, ne se produit pas sans une dégradation, partielle au moins, de la partie aglucone de la molécule, avec perte probable d'H_2O et transformation en une anhydro-génine N, à fluorescence jaune-orangé.

f) Conclusion :

Cette sensibilité de la partie aglucone des hétérosides N aux réactifs acides est probablement une des raisons pour lesquelles la constitution chimique de l'adynérine est encore en partie indéterminée. Jusqu'à présent, l'adynérine n'avait pas d'analogues connus. La découverte de la série N et l'étude de N_{22}, autre substance de cette série, peuvent contribuer à augmenter nos connaissances sur ce groupe de stérols, auxquels nous consacrons la suite de nos travaux.

BIBLIOGRAPHIE

1. Bush I.-E. et Taylor D.-A.-H. — *Biochem. J. 52,* 643, 1952.
2. Cardwell H.-M.-E. et Smith S. — *J. chem. Soc. 1954,* 2012.
3. Haack E., Kaiser F. et Spingler H. — *Ber. dtsch. chem. Ges. 89,* 1353, 1956.
4. Fauconnet L. et Fazan R. — *Bull. Soc. vaud. Sc. nat. 66,* 307, 1956.
5. Fauconnet L. et Kreis K. — *Bull. Soc. vaud. Sc. nat. 65,* 347, 1952.
6. Fauconnet L. et Kreis K. — *Pharmac. Acta Helv. 32,* 253, 1957.
7. Fauconnet L. et Kutter D. — *Pharmac. Acta Helv. 33,* 369, 1958.
8. Jaeger H., Schindler O. et Reichstein T. — *Helv. chim. Acta 42,* 977, 1959.
9. Kaiser F. — *Ber. dtsch. chem. Ges. 88,* 556, 1955.
10. Kreis K. — *Thèse Dr pharm. Université de Lausanne,* 1953.
11. Kutter D. — *Thèse Dr ès sciences Université de Lausanne,* 1957.
12. Kutter D. et Fauconnet L. — *Pharmac. Acta Helv. 34,* 200, 1959.
13. Lawday D. — *Nature 170,* 415, 1952.
14. Neumann W. — *Ber. dtsch. chem. Ges. 70,* 1547, 1937.

15. Rangaswami S. et Reichstein T. — *Pharmac. Acta Helv. 24,* 159, 1949.
16. Rangaswami S. et Reichstein T. — *Helv. chim. Acta 32,* 939, 1949.
17. Rheiner A., Hunger A. et Reichstein T. — *Helv. chim. Acta 35,* 687, 1952.
18. Rheiner A., Hunger A. et Reichstein T. — *Helv. chim. Acta 36,* 434, 1953.
19. Rittel W. et Reichstein T. — *Helv. chim. Acta 36,* 554, 1953.
20. Rosselet J.-P. et Reichstein T. — *Helv. chim. Acta 36,* 787, 1953.
21. Smith S. — *J. chem. Soc. 1935,* 1050.
22. Tschesche R. et Bohle K. — *Ber. dtsch. chem. Ges. 71,* 654, 1938.
23. Tschesche R. et Grimmer G. — *Ber. dtsch. chem. Ges. 87,* 418, 1954.
24. Tschesche R. et Snatzke G. — *Ber. dtsch. chem. Ges. 87,* 1108, 1954.

Manuscrit reçu le 12 décembre 1959.

ANALYSES D'OUVRAGES RECENTS

Jacques Aubert. *Plecoptera. Insecta helvetica,* vol. 1, 140 pages, 456 figures. La Concorde, Lausanne.

La faune des insectes de la Suisse est encore mal connue; pour encourager les études dans ce domaine, la Société entomologique suisse a décidé d'éditer une série de publications, portant le titre général « Insecta helvetica ». C'est au Dr J. Aubert qu'est échu l'honneur d'inaugurer la collection par un volume sur les insectes dont il est un spécialiste renommé, les Plécoptères, hôtes fréquents, mais méconnus, de nos cours d'eau. L'ouvrage doit permettre, surtout grâce à sa très riche illustration, de déterminer, soit les adultes soit les larves des espèces de Plécoptères habitant notre pays; il donne pour chacune d'elles des renseignements sur la répartition, l'habitat et la biologie. Si tous les volumes de la série sont de la même qualité, on peut lui prédire un vif succès.

J. de B.