

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE CHIMIQUE DES SAPINDACEAE. EXAMEN DE LA SAPONINE DE *PAPPEA CAPENSIS*

Mpuza KAPUNDU ¹, Gadi BIALA ², Christophe BLIARD ³ et
Clément DELAUDE ²

¹Centre d'Etude des Substances Naturelles d'Origine Végétale Faculté de Pharmacie, Université de Kinshasa, BP 212, Kinshasa XI, Zaïre.

²Centre de Recherche Phytochimique, Université de Liège, B6, Sart Tilman par 4000 - Liège 1, Belgique.

³Laboratoire de Pharmacognosie, URA CNRS 492, Faculté de Pharmacie, 51 rue Cognacq-Jay, 51096 Reims Cedex, France.

SAPONIN OF *PAPPEA CAPENSIS*

Key Word Index - Sapindaceae, *Pappea capensis*, saponin, hederagenin.

Abstract - The root bark of *Pappea capensis* contains saponins which yields on hydrolysis hederagenin, glucose, arabinose, xylose and rhamnose. This result is in agreement with our proposition to retain these saponins to characterize a large group of plants in the Sapindaceae.

INTRODUCTION

Pappea capensis Ecklon & Zeyher est un petit arbre rencontré dans les forêts claires de l'Afrique du Sud. Son fruit de saveur agréable est comestible, il est employé localement pour la confection de gelée (1). L'infusion des racines est donnée aux bestiaux en lavement ou en boisson comme purge douce (2). Bien que l'emploi de *Pappea capensis* comme savon soit signalé et que la présence de saponine chez l'espèce soit reconnue (1,2) aucune étude chimique ne lui a été consacrée jusqu'ici. L'échantillon végétal analysé, des écorces de racines, a été récolté en Afrique du Sud dans les environs de Rustenburg, il est authentifié par l'exsiccatum d'herbier déposé au Jardin Botanique National de Bruxelles sous la référence H. Breyne 5250.

Résultats

La saponine totale de *Pappea capensis* a été obtenue selon la méthode usuelle avec un rendement de 12g/kg d'écorces de racines.

Présenté le 19 décembre 1991

La CCM établit que l'hydrolyse perchlorique de la saponine de *P. capensis* donne lieu à la libération d'une seule génine. Celle-ci a été étudiée sous la forme de son dérivé peracétylé préparé par action de Ac_2O dans la pyridine. Il a été obtenu à l'état de pureté après filtration sur colonne de gel de silice et cristallisation. La génine acétylée est identifiée au diacétate d'hédéragénine par examen de ses spectres de masse, de 1H RMN et de ^{13}C RMN. D'autre part une analyse chromatographique sur papier montre qu'à l'hydrolyse la saponine de *P. capensis* libère du glucose, de l'arabinose, du xylose et du rhamnose. Nous avons aussi mis en évidence la présence de quebrachitol dans les racines de *P. capensis*. Hewitt et al. avaient précédemment extrait ce corps des feuilles de l'espèce (3).

Discussion des résultats et conclusions

Les Sapindaceae sont une famille botanique dont un grand nombre de représentants sont riches en saponines, au moins dans certains de leurs organes.

Quand l'on révisé les résultats des recherches sur la structure chimique des saponines triterpénoïdiques présentes chez les Sapindaceae on constate qu'il doit exister un lien entre la nature des saponines et des groupes systématiques de cette famille.

Dans l'état actuel des connaissances nous parvenons à une constatation d'une portée très générale : il existe dans la famille des Sapindaceae un vaste groupe de végétaux réunissant des espèces appartenant à un grand nombre de genres chez lesquels sont répandues des saponines qui dérivent de l'hédéragénine accompagnées ou non de saponines dérivées de l'acide oléanolique. L'hédéragénine et l'acide oléanolique sont des génines peu oxygénées rencontrées fréquemment chez les végétaux. Chez les Sapindaceae les saponines à génines fortement oxygénées sont beaucoup plus rares, elles seraient spécifiques à des groupes systématiques beaucoup plus étroits réunissant un nombre limité de végétaux relevant d'un même genre ou d'un nombre restreint de genres étroitement apparentés. Ces génines très substituées sont étroitement distribuées dans le règne végétal.

Les résultats de notre analyse de la saponine *P. capensis* indiquent que l'espèce s'inscrit dans le large groupe des Sapindaceae caractérisé par des saponines dérivées de l'hédéragénine et de l'acide oléanolique.

Partie expérimentale.

Isolement de la saponine.

Les écorces de racines de *Pappea capensis* (1.200 g) ont été extraites par 3 litres de méthanol à 80 % à l'ébullition durant trois heures. Un produit insoluble cristallin que l'on présage être un sucre (A) est isolé par filtration. La solution méthanolique obtenue après filtration est évaporée. Le résidu (185 g) est repris par 1 litre de méthanol. La solution méthanolique est noyée dans 4.5 litres d'éther diéthylique. Le précipité (153 g) est récupéré puis dissous dans l'eau et dialysé durant 3 jours. Le contenu des cellules à dialyse (27 g) est porté à sec, le résidu est dissous dans le méthanol, par addition d'éther diéthylique à la solution méthanolique on précipite la saponine totale que l'on récupère et sèche (15.2 g).

Purification et identification du sucre A

Le corps A a été purifié par dissolution dans un minimum d'eau et précipitation par addition à la solution aqueuse d'un excès de méthanol conduisant à l'obtention de 4.22 g de solide cristallin identifié au québrachitol.

Québrachitol

P.F. = 192° C, (α)_D = -78,1°

¹³C RMN : δ = 59.6, 69.8, 73.0, 74.0, 74.56, 75.5, 82.8.

Identification des produits de l'hydrolyse de la saponine.

6 g de saponine ont été soumis durant deux heures à l'action de 200 ml de HClO₄ aqueux à 3.5 % en tube scellé à 138°C. La liqueur des sucres libérés à l'hydrolyse et la génine formée ont été récupérés séparément. L'identification des sucres constitutifs de la saponine glucose, xylose, arabinose et rhamnose a été opérée par chromatographie sur papier Whatman n°1 avec pour phase mobile le système AcOEt / pyridine / H₂O (8/2/1) et révélation par le phthalate d'aniline. Un échantillon de génine acétylée par Ac₂O / Pyridine (1/1) (343 mg) a été purifié par filtration sur colonne de silice au moyen de la phase benzène / acétate d'éthyle (1/1).

Hédéragénine diacétate

¹H RMN : δ = 5.25 (1H, t mal résolu), 12-H; 4.76 (1H, dd J_{AX} + J_{BX} = 11 Hz), 3 α -H; 3.85 (1H, d, J = 12 Hz) et 3.67 (1H, d, J = 12 Hz), 23-CH₂OAc; 2.80 (1H, dd, J = 3.6, 1H) 18 β -H; 2.04 (3H,s), OAc; 2.00 (3H,s), OAc; 1.09; 0.94; 0.90; 0.88; 0.80; 0.72 (6 x 3H, 6s), 6 Me tertiaires.

¹³C RMN : δ 13.0; 15.7; 17.0; 17.8; 20.9 (OCOMe); 20.21 (OCOMe); 22.8, 22.9, 232.3; 23.5; 25.7; 27.5; 29.6; 30.6; 32.2; 32.3; 33.0; 33.7; 36.7; 37.6; 39.2; 40.4; 40.9; 41.4; 45.7; 46.4; 47.6; 47.8; 65.4; (CH₂OAc); 74.4 (C-3); 122.4 (C-12); 143.5 (C-13); 170.6(OO₂OMe); 170.9 (OO₂OMe); 183.6 (C=O).

Bibliographie.

- 1) K.C. Palgrave, Trees of Southern Africa, Second Revised Edition, C. Struik Publishers, Cape Town.
- 2) J.M. Watt & M. G., Breyer-Brandwijk, Medicinal and poisonous plants of Southern and Eastern Africa, E & S Livingstone Ltd, Edinburgh and London, 1962.
- 3) P.H. Hewitt, V. B. Whitehead & J.S. Read, J. Insect. Phys. 15, 1929-1933, 1969.