

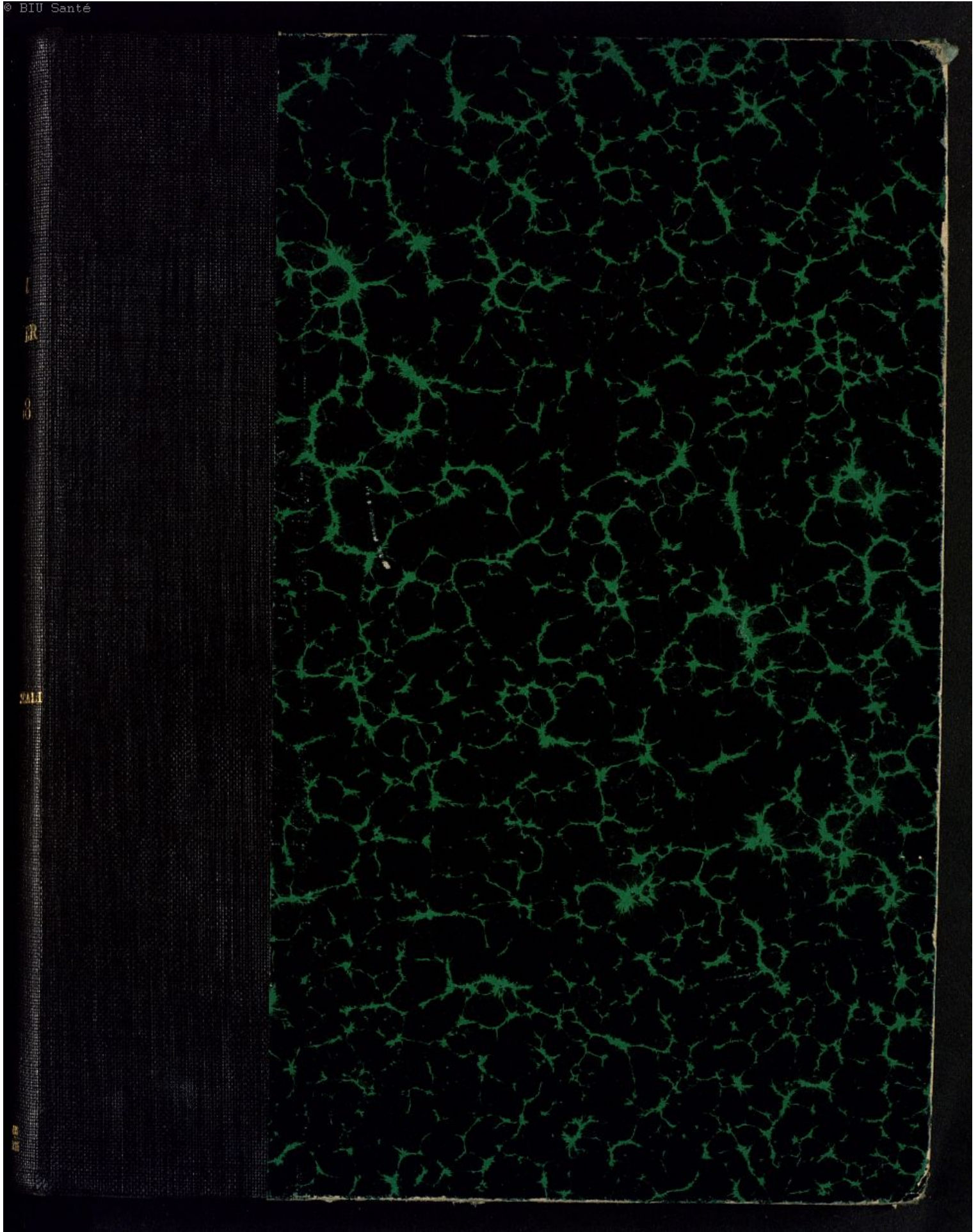
*Bibliothèque numérique*

medic@

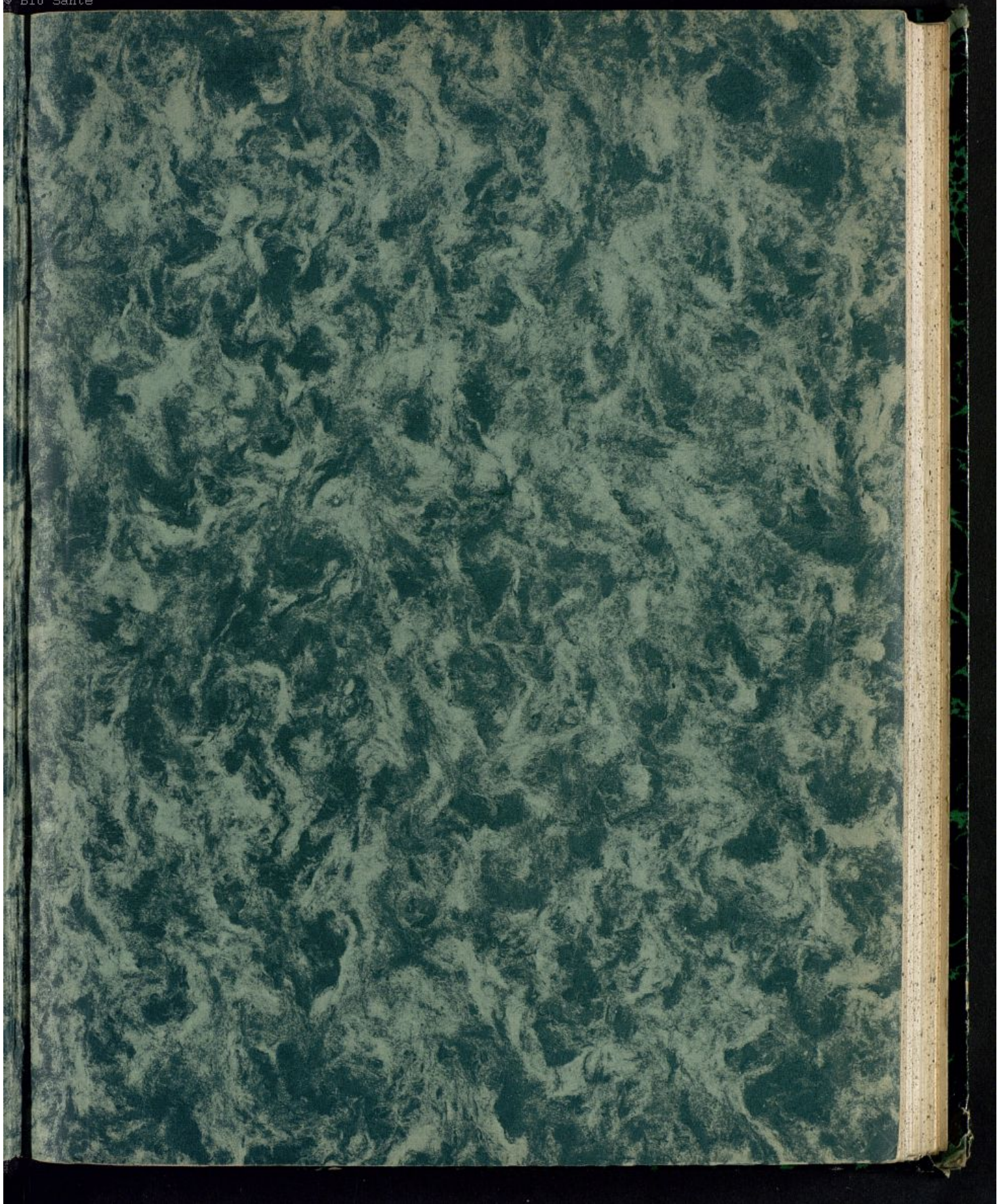
**Cohen-Scali, Jean-Louis. - Les plantes indigènes à principe quinoniques**

1958.

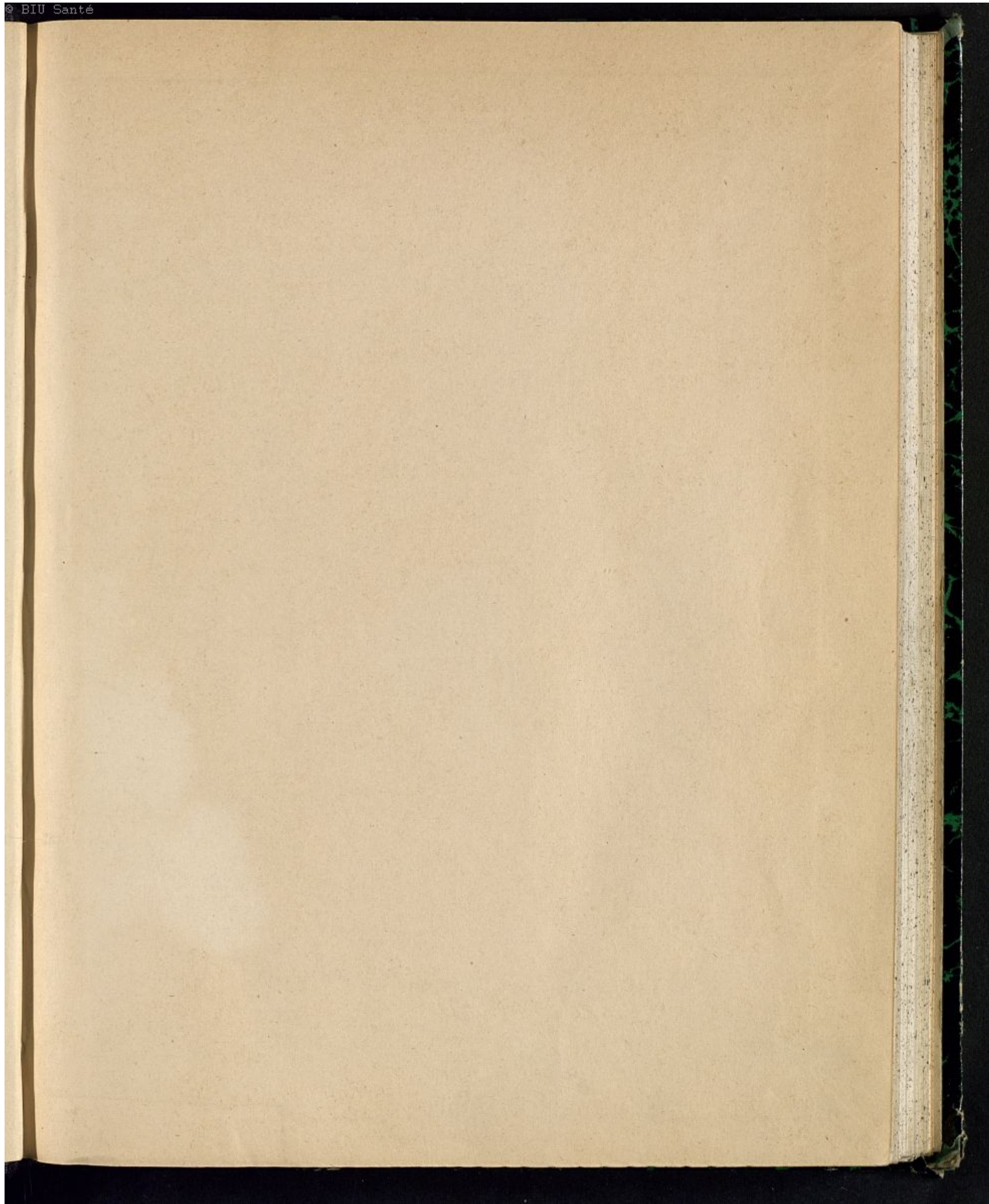
*Cote : BIU Santé Pharmacie Prix Menier 1958*



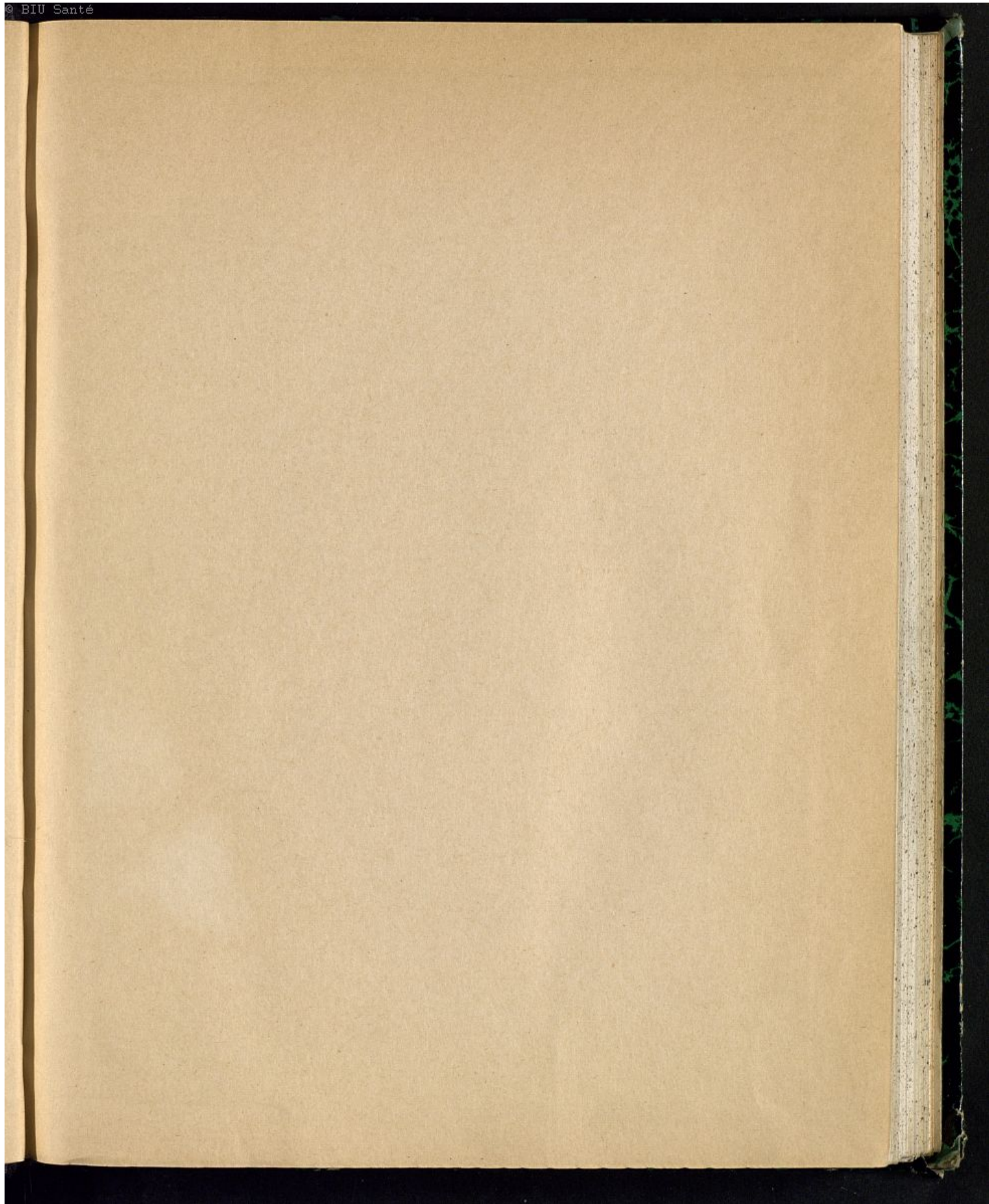




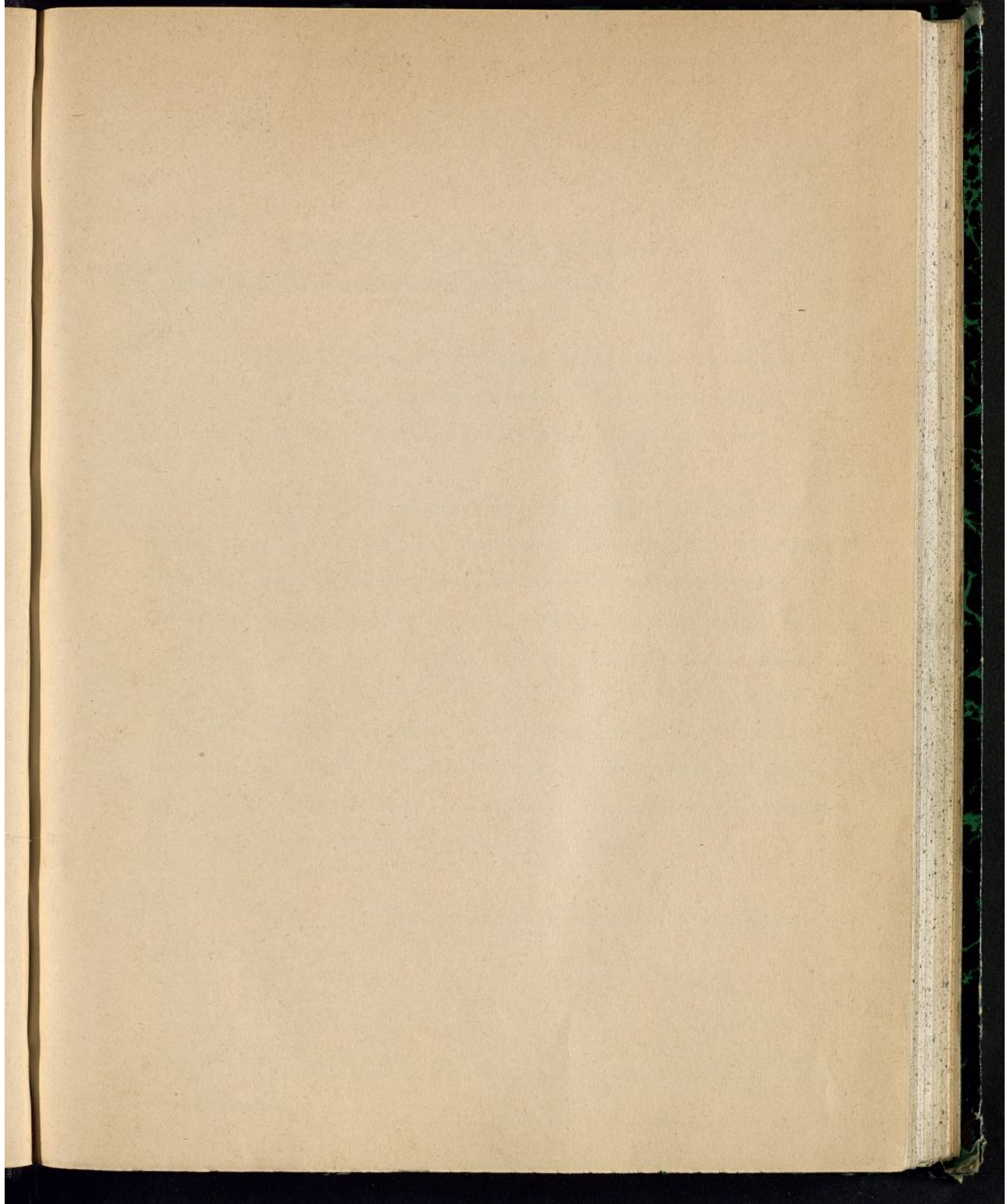














Prix Ménier 1958

M. Cohen, Scali, A  
Jean Louis

I N T R O D U C T I O N

---



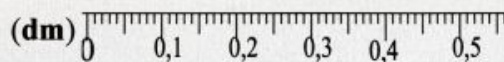
Ce mémoire sur les plantes indigènes à principes ~~actifs~~ quinoniques comporte trois parties.

Dans la première ( pages 2 à 26 ), nous rappelons quelques généralités sur les quinones , leurs principales propriétés et les méthodes de dosage les plus courantes .

Dans le second chapitre ( pages 27 à 112 ) , un catalogue des plantes indigènes contenant des quinones a été dressé. Nous avons toutefois écarté de cette étude les champignons inférieurs ( PENICILLIUM - CHLOROSPLENIUM - HELMINTHOSPORIUM ) qui sont susceptibles de croître dans n'importe quelle région et même dans des bouillons de culture artificiels et ne peuvent donc être considérés comme des végétaux indigènes. En ce qui concerne les plantes faisant l'objet de cette étude, la classification botanique a été suivie et , à l'intérieur de chaque famille, l'ordre alphabétique des noms latins.

Enfin , la troisième partie groupe une série de travaux personnels .

---

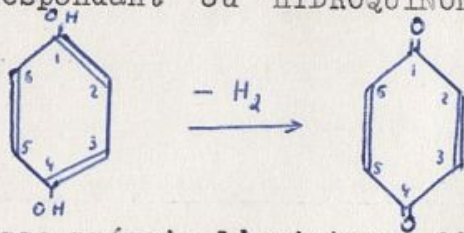




## GÉNÉRALITES SUR LES DÉRIVÉS QUINONIQUES .

Lorsque, travaillant sur l'acide quinique, LIEBIG s'avisa de faire agir sur ce corps le bioxyde de manganèse en milieu sulfurique, il obtint un composé jaune auquel il donna le nom de "QUINONE" en souvenir de son origine . Il s'agissait en fait de parabenzoquinone, le premier connu et le plus courant des composés de cette série .

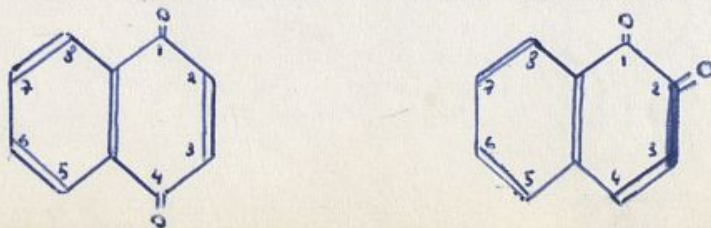
Le caractère le plus simple et le plus constant de la série des quinones est qu'elles prennent naissance par oxydation . En fait, la parabenzoquinone de LIEBIG est un produit direct d'oxydation du para-diphénol correspondant ou "HYDROQUINONE" .



La théorie laisse prévoir l'existence d'une orthobenzoquinone, provenant de l'oxydation de l'orthodiphénol PYROCATECHOL . Par contre, l'oxydation du métadiphénol RESORCINOL ne fournit pas de métabenzoquinone .

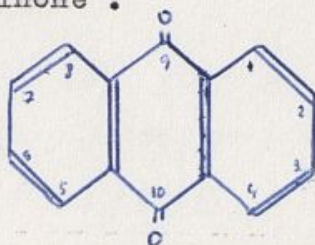
Jusqu'à présent, il n'a pu être isolé d'orthobenzoquinone dans le règne végétal, probablement à cause de la grande instabilité de ces composés . Mais leur existence dans les végétaux en tant que métabolite transitoire est tout à fait vraisemblable .

En ce qui concerne le noyau naphthalénique il n'a été découvert jusqu'à ce jour que des dérivés de l'1-2 et de l'1-4 naphtoquinone .





Dans la série de l'anthracène, le monde végétal fournit de nombreux dérivés de l'antraquinone .



Par contre, les dérivés de la phénanthrènequinone sont beaucoup plus rares. Ils n'ont été trouvés jusqu'ici que dans certains champignons.

Ces différentes quinones fondamentales ont en commun d'avoir dans leur molécule deux groupements carbonyle  $C = O$  qui, d'après la théorie de WITT (134) sont des groupements chromophores, rendant la molécule colorée . Un tel complexe est un chromogène . L'introduction, sur le noyau quinonique d'autres groupements, peut changer la coloration . Tels sont les groupements fonctionnels hydroxyle ( $-OH$ ), méthoxyle ( $-OCH_3$ ), carboxyle ( $-COOH$ ) et aminé ( $-NH_2$ ) qui, sans être chromophores peuvent renforcer la coloration . On nomme de tels groupements des auxochromes . Benzoquinone, Naphtoquinone, Anthraquinone, et même Phénanthrène-quinone seront donc à l'état pur des corps colorés, cette coloration pouvant même être telle dans certains cas que ces composés soient employés industriellement comme colorants .

Ces distinctions entre benzoquinone, naphtoquinone et anthraquinone nous tracent les limites naturelles de ce travail sur les plantes indigènes à principes actifs quinoniques . Nous envisagerons donc successivement chacun de ces composés . Nous étudierons dans une seconde partie les plantes indigènes qui contiennent certains de leurs



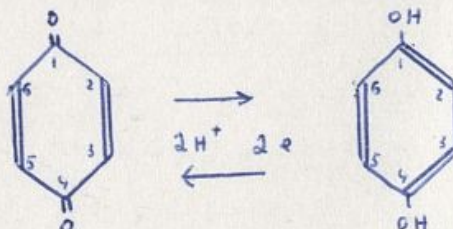
dérivés .

### I - BENZOQUINONES

Propriétés physiques : Les benzoquinones sont à la température ordinaire des solides bien cristallisés de couleur le plus souvent jaune, entraîna- bles à la vapeur d'eau et souvent assez odorants .

Elles sont généralement très peu solubles dans l'eau mais solubles dans les solvants organiques usuels (chloroforme, éther, benzène en premier chef) . Elles semblent également se dissoudre dans les solutions alcalines mais il s'agit plutôt d'une transformation de la molécule et non d'une véritable dissolution, ce que traduit d'ailleurs un fréquent changement de couleur .

Potentiel Rédox : La réduction de la quinone en hydroquinone est, en solution aqueuse, un phénomène rapide, quantitatif et réversible, en tous points comparable à la réduction des ions ferriques <sup>en</sup> et des ions ferreux . Elle peut être formulée par la réaction électrochimique :



Une électrode de platine introduite dans une solution tamponnée contenant hydroquinone et quinone acquiert un potentiel électrique qui peut être mesuré par connection à une électrode de référence (hydrogène ou calomel) au moyen d'un pont liquide . Le potentiel normal est caractéristique d'un système quinone-hydroquinone spécifique et traduit le pouvoir oxydant de cette quinone ainsi que le pouvoir réducteur de l'hydroquinone correspondante .



Chromatographie : Ainsi que de nombreux composés organiques, les benzoquinones sont séparables et identifiables par chromatographie . SPROTON et BASSET (114) ont employé dans ce but la chromatographie sur papier, ascendante, unie ou bidimensionnelle . Ils se servent comme solvant d'un mélange d'alcool isoamylique, pyridine et eau . Les spots sont révélés par pulvérisation d'une solution aqueuse de soude à 5% . Les auteurs ont ainsi déterminé les Rf. de nombreuses quinones et observé que ces Rf variaient d'une façon importante selon le nombre, la place et la nature des substitutions sur le noyau .

Ces corps sont également identifiables par leurs spectres ultra violet et infra-rouge .

Propriétés chimiques : Les propriétés qui nous intéressent le plus sont celles qui permettent une identification ou un dosage de ces corps . Au premier rang de ces propriétés se trouvent les réactions colorées .

1) avec les hydroxydes alcalins, les quinones donnent une combinaison dont la coloration peut être souvent considérée comme caractéristique . Selon les corps en présence, elle sera orangée, vermillon, rouge cerise, carmin, bordeaux, rouge violacé ou même violette .

2) avec les phénols, il se forme des "phénoquinones" diversement colorées .

3) avec l'acétate de nickel à 5% (BRISSEMORET et COMBES) (17) les benzoquinones ayant un groupement hydroxyle donnent une coloration bleue et la combinaison formée précipite . Ce précipité est repris par 10 ml. d'acide chlorhydrique 1/500 et le mélange non filtré est agité avec 10 ml. de chloroforme . La combinaison quinonique de nickel est décomposée dans ces conditions et la quinone se dissout dans le chloro



-forme . La solution chloroformique est évaporée sur un carré de papier buvard blanc de 6 cm. de côté ; après dessiccation à basse température, on promène l'extrémité d'un agitateur, préalablement plongé dans un flacon d'ammoniaque, au dessus du carré de papier imprégné de la quinone : il se développe une coloration bleue . Cependant, cette réaction n'est plus spécifique si la quinone possède deux hydroxyles en position 1-2 . Ces quinones hydroxylées seront d'ailleurs très efficacement caractérisées par la formation de dérivés acétylés ou benzoylés .

4) avec l'acide sulfurique concentré, il y a formation de sels d'oxonium de couleurs vives .

5) les parabenzoquinones (ainsi que les naphtoquinones) donnent une réaction colorée par addition de deux ou trois gouttes de cyano-acétate d'éthyle et d'un excès d'ammoniaque alcoolique (alcool absolu et ammoniaque d. 0,880 en parties égales) . La coloration, bleu violet intense, passe au bleu puis au vert et finalement au brun rougeâtre . Cette réaction permet de déceler 1/10 de mg par ml (selon H. E. CRAVEN (28) .

Pouvoir oxydant : En corrolaire de leur mode de formation, naissant de l'oxydation d'un diphénol correspondant, les quinones ont tendance à fixer deux atomes d'hydrogène, restituant une hydroquinone . Cette réaction est évidemment réversible . Les réducteurs forts la donneront (acide iodhydrique, anhydride sulfureux, hydrogène naissant, poudre de zinc) .

Etant donné ce pouvoir oxydant, beaucoup de réactions du carbonyle sont en défaut . Il est toutefois fréquent de pouvoir obtenir des combinaison cristallisées avec les réactifs habituels du groupe-ment fonctionnel  $>C = O$  : phénylhydrazine, 2-4 dinitrophénylhydra-



-zine, semicarbazide .

Les quinones forment fréquemment des combinaisons avec les protéines, par addition des groupements aminés ou des groupements thiols. Ainsi s'expliquent vraisemblablement bon nombre de leurs propriétés pharmacodynamiques .

## II - NAPHTOQUINONES .

Dans le règne végétal, on ne trouve que des dérivés des 1-2 et 1-4 naphthoquinones . Ce sont des solides bien cristallisés, généralement jaunes . Très peu solubles dans l'eau , elles se dissolvent dans les solvants organiques . Seuls les dérivés de la 1-4 naphthoquinone sont entraînés à la vapeur d'eau . Les solutions alcalines les transforment en dérivés solubles et la dissolution s'opère avec un changement de couleur , le plus souvent vers les teintes rouges (d'orangé à rouge violacé) .

Potentiel Rédox : Comme les benzoquinones, les naphthoquinones possèdent un potentiel Rédox mesurable vis à vis d'une électrode à hydrogène . Ce potentiel est cependant nettement inférieur . Les dérivés ortho ont un potentiel supérieur aux dérivés para . Bien entendu, il existe un parallélisme complet entre leur potentiel rédox et leur pouvoir oxydant, les naphthoquinones 1-2 étant moins réductibles que les benzoquinones et plus réductibles que les naphthoquinones 1-4 . La place et le nombre des substitutions du noyau influent sur le potentiel rédox . Par exemple les groupements hydroxylés (-OH), aminé ( $\text{NH}_2$ ), méthyl (- $\text{CH}_3$ ) et éthyle (- $\text{C}_2\text{H}_5$ ), l'abaissent nettement .



Chromatographie : Comme les benzoquinones, les naphtoquinones et leurs dérivés sont séparables et identifiables par chromatographie . GREEN et DAM (48) en particulier ont ainsi étudié les vitamine  $K_I$  et d'autres corps très proches . Ils opèrent sur papier WHATMAN N°1 siliconé par la méthode ascendante . Leur solvant est de l'alcool éthylique à 75° acidifié par 2,5 % d'acide acétique . Ici encore les Rf sont très différents selon la présence ou l'absence de groupements hydroxyle (-OH), méthyle (-CH<sub>3</sub>), méthoxyle (-OCH<sub>3</sub>) ou aminé (-NH<sub>2</sub>) .

Fluorescence : GREEN (46) signale que de nombreuses naphtoquinones présentent une fluorescence caractéristique qui peut servir à leur détection . A titre d'exemple, il pratique une expérience sur la vitamine  $K_I$  . Il chromatographie dix microgrammes de ce corps sur papier siliconé, avec de l'alcool à 75° comme solvant . Le papier séché est exposé devant une lampe à rayons ultra-violet (3.665 Å) . Il remarque ainsi au Rf 0,20 une fluorescence rouge . En poursuivant l'exposition pendant 60 secondes, la fluorescence rouge se transforme en une intense fluorescence verte qui est alors stable . Après pulvérisation de potasse alcoolique, la fluorescence devient orangée . Il chromatographie ainsi dix neuf 1-4 naphtoquinones substituées par des groupements alcoyles, hydroxyles ou chlore ; toutes présentaient cette fluorescence . Il est cependant remarquable qu'aucun de ces corps n'a de fluorescence lorsqu'il est en solution . GREEN et DAM (47) ont observé que diverses 1-4 naphtoquinones présentent le phénomène qu'ils nomment "Adsorbtiochromisme" . Ces corps, de couleur jaune, sont mis en solution dans l'éther de pétrole et chromatographiés sur alumine . Il se produit une adsorbtiion et la colonne se trouve colorée non pas en jaune mais en une nuance variant de l'orange au violet . Après élution, ce corps ne présente plus le même spectre mais celui de la



substance ayant subi l'exposition aux rayons ultra-violetts . On sait en effet depuis les travaux de EWING (35) que le spectre ultra-violet de la vitamine  $K_1$  par exemple, <sup>est</sup> modifié après exposition à la lumière, ce qui rejoint d'ailleurs l'observation de GREEN sur le changement de couleur de la fluorescence aux rayons ultra-violetts après une exposition de 60 secondes .

De très nombreux auteurs ont étudié le spectre ultra-violet des naphtoquinones . On sait ainsi que toutes les naphtoquinones présentent deux bandes d'absorption constantes . L'une vers 250-260 millimicrons, l'autre pour 330-340 millimicrons . On trouve également une troisième bande d'absorption dont la position dépend de la nature des substituants .

Quoi que beaucoup moins utilisé, le spectre infra-rouge peut également servir à la caractérisation des naphtoquinones .

Propriétés chimiques : Elles sont très comparables à celles des benzoquinones . Elles forment en particulier des combinaisons colorées avec les phénols, changent de coloration sous l'influence des alcalis, Avec l'acétate de nickel à 5%, les hydroxynaphtoquinones donnent une combinaison violette, soluble, décomposée par le chloroforme qui ne dissout que la quinone . En éliminant le chloroforme et en exposant aux vapeurs d'ammoniac, on observera une coloration violette (17) (BRISSEMORET et COMBES) .

Les 1-4 naphtoquinones donnent une réaction colorée par addition de II à III gouttes de cyanoacétate d'éthyle et d'un excès d'ammoniacque alcoolique (28) (H. E. CRAVEN) .

Les hydroxynaphtoquinones forment des dérivés acétylés et benzoylés caractéristiques . L'acide sulfurique concentré donne également



des sels d'oxonium .

Les naphtoquinones sont nettement moins oxydantes que les benzoquinones . Il subsiste cependant la tendance à reconstituer un diphenol qui fera jouer à ces composés le rôle d'accepteur d'hydrogène .

Les réactifs habituels du carbonyle réagiront inégalement avec les naphtoquinones, mais il sera fréquemment possible d'obtenir les phénylhydrazones et des semicarbazones bien cristallisées .

Comme les benzoquinones, les naphtoquinones peuvent se combiner aux protéines par addition de  $-NH_2$  ou de  $-SH$  .

Dosage : Une méthode commode et fidèle de dosage des naphtoquinones est donnée par GRECO et ARGENZIANO (45) . On dissout 0,1 gramme de quinone dans 10 ml d'acide acétique glacial, on ajoute 0,1 gramme de phénylhydrazine en solution dans l'alcool à 96° . Le mélange est porté 15 minutes au bain-marie et après refroidissement, neutralisé par une lessive de soude à 25% . Cette solution est agitée trois fois avec 50 ml d'éther qu'on dessèche ensuite sur du sulfate de sodium anhydre. Ce n'est pas la phénylhydrazone qui s'est formée mais, par transposition moléculaire, un dérivé azoïque qui, dissout dans l'acide sulfurique ou phosphorique, fournit une coloration rouge-violet qui peut donner lieu à un dosage photométrique .

Une autre méthode de dosage des quinones repose sur leur caractère oxydant .

L'opération a lieu en deux temps :

1) Réduction catalytique de la quinone en hydroquinone au moyen du nickel de Raney . 2) Réoxydation d'une partie aliquote par un réactif coloré relativement stable et facile à obtenir, 2-6 dichlorophénol indophénol .

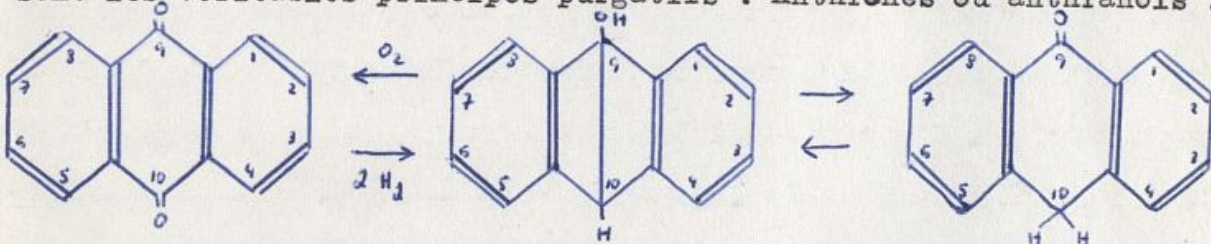


indophénel . Ce réactif présente l'avantage de résister à l'oxydation de l'air, ce qui évite l'emploi d'agents protecteurs ou les retitrages trop fréquents . De plus il est lui même son propre indicateur coloré .

### III - ANTHRAQUINONES .

Parmi les composés quinoniques d'origine végétale, les anthraquinones tiennent une place particulièrement importante en raison de leur action pharmacodynamiques . Ils constituent d'excellents purgatifs naturels et les plantes qui les contiennent sont très employées à cet effet, tant sous forme de tisanes que sous formes de poudres ou d'extraits .

Dans le règne végétal, les anthraquinones apparaissent très souvent sous forme de produits d'oxydation des formes réduites qui sont les véritables principes purgatifs : Anthrones ou anthranols .



Ces formes réduites se trouvent elles-mêmes engagées dans des combinaisons hétérosidiques plus ou moins labiles .

Les anthraquinones sont en général des solides jaunes, peu solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool et les solvants organiques . En milieu alcalin, ils sont solubilisés et leur solution prend une teinte rouge de nuance variable .

Chromatographie : Les composés anthraquinoniques sont également séparables et identifiables par chromatographie . Les meilleurs résultats



-tats sont obtenus en employant la chromatographie ascendante sur papier WHATMAN N°1 avec solvant diphasique de PARTRIDGE (acide acétique : 1 - N.butanol : 4 - eau : 5), dans une enceinte close saturée de vapeurs d'eau, à température constante . On peut également employer comme solvant de l'éther de pétrole saturé de méthanol, un mélange acétone : 3 - benzène : 4 - eau : 2 ; un mélange butanol III : 50 - pyridine : 15 - eau : 35 ou encore un mélange à parties égales benzène-chloroforme, saturé d'eau (VIEJO) (129) . Comme révélateur, On se sert de potasse alcoolique qui fait apparaître en taches rouges les anthraquinones libres . Une pulvérisation préalable d'eau oxygénée oxydera les formes réduites (qui n'apparaîtraient peut-être pas autrement) . Dans ces conditions, on assiste à la séparation des différents composés anthraquinoniques . Les formes libres ont les Rf les plus élevés, les formes combinées aux sucres, plus lourdes, mieux adsorbées par le papier, parcourent une distance moins longue . Il peut être parfois nécessaire de soumettre le chromatogramme, avant révélation, à l'action de la chaleur et d'acides qui hydrolyseront facilement les combinaisons hétérosidiques . En effet ces combinaisons intactes ne sont pas non plus révélées par la potasse alcoolique .

Les chromatogrammes pourront également être examinés aux rayons ultra-violetts qui feront apparaître les anthraquinones sous forme de taches fluorescentes de couleur variant du violet au jaune orangé . Ces fluorescences disparaissent après pulvérisation de potasse alcoolique .

Propriétés chimiques : Les anthraquinones présentent également une réaction positive au réactif de BRISSEMORET et COMBES . En solution alcoolique, on les traite par une solution aqueuse d'acétate de nickel



à 5 % . On observe alors une coloration rouge, sans précipité (17) . Cette combinaison est détruite par le chloroforme qui ne dissout que l'antraquinone . Si on élimine ce solvant et qu'on expose aux vapeurs d'ammoniac , On observera une autre coloration rouge .

Les anthraquinones ne sont presque plus oxydantes . Dans certaines conditions, elles peuvent cependant jouer le rôle d'accepteur d'hydrogène en se transformant en monophénols (anthranol ou anthrone) .

Dosages : Il s'agit surtout de doser les oxyméthylanthraquinones qui constituent les principes actifs purgatifs des végétaux . Les méthodes de dosage sont extrêmement nombreuses . Nous ne retiendrons que les principales . Toutes reposent sur la gravimétrie ou la colorimétrie .

1<sup>o</sup> Méthode pondérale de DAELS (29) précisée par ASTRUC et GIROUX (3) . On fait agir à l'ébullition pendant 15 minutes 200 ml. de chloroforme sur 0,50 g. de poudre desséchée . Les oxyméthylanthraquinones libres passent en solution dans le chloroforme . Après filtration, la poudre est soumise à un second épuisement chloroformique à l'ébullition en présence d'acide sulfurique qui hydrolyse les oxyméthylanthraquinones combinées .

a) oxyméthylanthraquinones libres . La première solution chloroformique est traitée par une solution alcaline qui extrait les oxyméthylanthraquinones libres . On acidifie et, par agitation en présence de chloroforme, les principes anthraquinoniques passent dans ce solvant . La solution chloroformique est décantée, filtrée sur porcelaine poreuse, concentrée par distillation et évaporée jusqu'à poids constant, à l'étuve à 60° dans un cristalliseur taré .

b) oxyméthylanthraquinones combinées . Les 100 ml. de solution chloroformique provenant de l'épuisement en milieu acide à l'ébullition, après purification par le bisulfite de sodium, filtration sur



porcelaine poreuse, acidification par l'acide chlorhydrique à 1%, sont évaporées à l'étuve comme précédemment .

## 2) Méthodes colorimétriques .

Elles reposent toutes sur la même réaction dite de "Bornträger" selon laquelle toutes les anthraquinones prennent en milieu alcalin une coloration rouge ; et la densité optique de la solution ainsi obtenue est fonction de la concentration en anthraquinones . En fait, cette réaction ne se produit que pour les anthraquinones ayant deux hydroxyles libres en position 1-8, ce qui est d'ailleurs le cas de tous les anthracéniques purgatifs naturels après hydrolyse acide et oxydation . J. A. LESTAGE (75) propose une modification à cette réaction . Selon lui, il est possible de sensibiliser et de simplifier cette réaction de Bornträger par l'emploi de la pyridine comme solvant . Une parcelle du produit à essayer est dissout dans la pyridine . On ajoute II à III gouttes d'ammoniaque . Dans le cas des composés à oxyméthylanthraquinones, il se développe une coloration rouge intense pouvant supporter de très fortes dilutions .

Les méthodes pour l'obtention de la solution alcaline colorée dont la concentration est mesurée colorimétriquement varient suivant les auteurs . Citons principalement :

TSCHIRCH hydrolyse à chaud tous les anthraglucosides d'une drogue donnée par l'acide sulfurique dilué . Il entraîne ensuite les oxyméthylanthraquinones obtenues par l'éther . Ce dernier est traité par une solution de potasse qui s'empare des anthraquinones en se colorant en rouge plus ou moins foncé . TSCHIRCH compare ensuite au colorimètre la teinte du liquide ainsi obtenu avec celle d'une solution-type d'émodyne .

MAURIN préconise l'ébullition de la poudre avec de l'acide sulfu-



-rique à 20 % et du chloroforme pendant deux heures dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux . Il décante ensuite le chloroforme qui est distillé jusqu'au dixième de son volume . Ce chloroforme est ensuite épuisé par la soude à 5% jusqu'à ce qu'elle ne se colore plus . Les liqueurs alcalines sont réunies, ajustées à un volume donné et leurs teintes sont comparées au colorimètre avec une solution étalon d'émodyne dans l'eau distillée contenant de la potasse à 5 % .

Une méthode d'analyse spectrale a été proposée par TSCHIRCH et HIEPE en 1901 (124) pour l'aloë-émodyne . Ce produit, en solution alcaline, présente en effet une bande d'absorption caractéristique . En 1938, BERT SIEGFREED (113) fait un examen spectrophotométrique de trois dioxyméthylanthraquinones . Mais ces méthodes de dosages, par-faites pour des corps purs, sont inapplicables à des mélanges complexes .

Une méthode volumétrique a été proposée par VAN ITALLIE en 1905 (128) . Elle repose sur la détermination des radicaux phénoliques de la molécule par la formation d'un complexe bromé . On termine l'opération par un dosage de l'excès de brome . Mais il y a dans les plantes à anthraquinones et dans les préparations qui les renferment, des composés inactifs du point de vue pharmacodynamique mais qui participent cependant à la réaction par leurs radicaux phénoliques . VALEUR, en 1899 (127) traite une solution alcoolique de quinone par l'iodure de potassium et l'acide chlorhydrique . Il titre ensuite par le thiosulfate l'iode mis en liberté . Cependant, selon Jeanne VIGO (130) cette méthode ne donne pas de bons résultats .

Méthode pondérale d'AWENG (4) . L'auteur épuise la poudre à doser par l'alcool à 60° . Il concentre la solution à consistance d'extrait mou . Le résidu est repris par l'eau qui dissout les glucosides primaires . La solution aqueuse est filtrée et évaporée au bain-marie;



après avoir séché le résidu dans le vide sulfurique, on pèse la poudre obtenue qui représente les glucosides primaires . Les glucosides secondaires, insolubles dans l'eau, ont été recueillis sur filtre . On les sèche et on les pèse comme précédemment . Mais ces résultats ne sont que très approximatifs car on dose ici des corps mal définis, mélangés d'antraglucosides et de tannoglucosides ainsi que des impurétés . JANOT et MOREL (58) indiquent une méthode qui constitue un très grand progrès sur celles déjà énoncées . Les auteurs pèsent une prise d'essai dans un ballon taré muni d'un réfrigérant à reflux . Ils la traitent à l'ébullition pendant une heure par 50 grammes de chloroforme, complétant le poids de ce solvant en fin d'expérience pour compenser les pertes éventuelles . Ils prélèvent 25 ml de cette liqueur chloroformique et réduisent le volume à 2 ml par distillation . Le résidu est repris par 30 ml de potasse à 5% et la solution centrifugée . Ils décantent la liqueur surnageante dans une fiole jaugée de 100 ml . Le culot de centrifugation est traité plusieurs fois par de la potasse à 5 % jusqu'à ce que la solution alcaline ne prenne plus de coloration, chaque traitement étant suivi d'une centrifugation . Les liqueurs alcalines sont réunies dans le flacon jaugé, complétées au trait de jauge . Les auteurs terminent le dosage par une lecture au colorimètre étalonné par une solution d'émodine dans la potasse à 5% en utilisant un écran bleu et une cuve à faces parallèles pouvant être bouchée, de 20 millimètres d'épaisseur . Pour le dosage des anthraquinones totales, les auteurs ajoutent dans le ballon taré 8 ml d'acide sulfurique à 20% pour l'hydrolyse des combinaisons glucosidiques .

Cependant, toutes ces méthodes ont en commun le grave défaut de ne pas doser séparément les anthraquinones libres et combinées et



surtout de ne pas tenir compte de l'importante distinction qu'il y a lieu de faire entre les formes réduites et les formes oxydées . On sait en effet maintenant que l'action purgative est surtout due aux formes réduites combinées . C'est pourquoi dans nos travaux personnels nous avons utilisés la méthode décrite par R. PARIS et Mme DAVID, dont voici le détail .

La plante séchée est réduite en poudre demi-fine (tamis N° 26) . On détermine par séjour à l'étuve à 100° pendant 48 heures la teneur en eau de cette poudre, afin de ramener le dosage à 100 grammes de poudre desséchée .

Anthracéniques libres : 0,10 g. de poudre desséchée est mise en contact pendant 5 minutes avec 20 ml d'eau distillée additionnée de VIII gouttes de potasse approximativement normale, qui solubilise les anthraquinones . On ajuste ensuite le pH à 3 par de l'acide chlorhydrique à 1% . On extrait la solution par l'éther jusqu'à cessation de coloration . Les solutions étherées sont épuisées par de la soude à 5% renfermant 2% d'ammoniaque, jusqu'à ce que les solutions alcalines soient incolores . On ajuste alors dans un flacon jaugé à un volume connu tel que la densité optique de la solution obtenue soit au voisinage du milieu de la courbe étalon . Une portion de 10 ml est examinée immédiatement (chiffre A) . Une autre portion est portée 4 minutes au bain-marie bouillant en agitant pour oxyder les formes réduites libres . Après refroidissement on examine au colorimètre (chiffre B) . B - A correspond aux formes réduites libres (très faibles ou nulles) .

Anthracéniques totaux et anthracéniques combinés : On met en contact pendant 5 minutes 0,10 g. de poudre avec 160 ml d'eau distillée additionnée de 3 ml de potasse approximativement normale . On opère dans une fiole de 300 ml . On ajoute 80 ml d'acide sulfurique 20 fois



normal . On porte 15 minutes au bain-marie bouillant . Après refroidissement, on épuise par l'éther jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de coloration appréciable de ce solvant . Les solutions étherées sont épuisées par de la soude à 5% renfermant 2% d'ammoniaque, par fractions de 20 ml jusqu'à ce que la solution alcaline ne prenne plus de coloration appréciable . On ajuste dans un flacon jaugé à un volume connu tel que la densité optique de la solution obtenue soit comprise dans la courbe d'étalonnage, de préférence vers le milieu de celle-ci. Anthracéniques totaux . On chauffe 4 minutes au bain-marie bouillant en agitant 10 ml de cette solution alcaline . On fait la lecture au colorimètre après refroidissement . (Chiffre T) .

Pour la détermination des formes réduites combinées, il faut faire une seconde hydrolyse plus douce car l'acide sulfurique 20 fois normal est trop brutal et risque dans bien des cas de les altérer .

0,50 g. de poudre sont mis en suspension dans 5 ml. d'eau distillée contenant II gouttes de potasse approximativement normale pendant 5 minutes . On ajoute 10 ml d'acide sulfurique 10 fois normal et plonge le tout au bain-marie bouillant pendant 15 minutes . On pratique ensuite l'extraction par l'éther puis par la liqueur alcaline comme précédemment et on ajuste à un volume connu . On fait la lecture au colorimètre sur 10 ml de solution : chiffre C (fraction des anthraquinones totales puisque tout n'a pas été hydrolysé) . Après oxydation une lecture donnera le chiffre T' (< T) .

T'-C donnera le chiffre D = formes réduites combinées .

Pour avoir le total des formes réduites on multipliera le chiffre D par le rapport  $\frac{T}{T'}$  = chiffre R .

Les anthraquinones totales seront données par la soustraction R-T .



ETALON . On se servira à la suite d'AUTERHOFF de Chrysazine ou Isti-zine (1-8 dioxyanthraquinone), 5 mg sont dissous dans 7,5 ml d'acide acétique + 15 ml de soude à 30 % . On ajoute 70 ml de soude à 5% renfermant 2% d'ammoniaque . On complète à 250 ml avec de l'eau distillée ce qui fournit une solution à 2 mg % de chrysazine .

On fait une courbe avec des dilutions de cette solution : 10 tubes contenant de 0,5 ml à 5 ml de cette solution ajustée à 10 ml avec de la soude à 5% contenant 2% d'ammoniaque, ce qui donnera des teneurs croissantes de 10 à 100 microgrammes par tube . Toutes les mesures sont faites avec filtre VERT ILLFORD (500 millimicrons) .

#### DOSAGES BIOLOGIQUES .

On a également appliqué aux anthraquinones des essais physiologiques, l'action purgative pouvant être définie selon H. LEBOEUF (72) comme l'émission de selles molles ou liquides en quantité supérieure à la normale . Plus l'émission sera précoce et les selles liquides, plus le pouvoir purgatif sera grand . Mais il est essentiel de choisir une espèce réceptive .

GEIGER (40) utilise des souris blanches, placées dans un bocal de verre dont le fond est recouvert de papier filtre . On considérera l'essai comme positif si les selles émises sont pâteuses et tachent le papier par imbibition . La mesure de l'auréole produite sur le papier filtre donnera des indications sur l'intensité de la purgation . LOEWE et FAURE (77) font absorber aux souris un mélange de charbon et d'encre de Chine . Après un certain temps, on sacrifie l'animal et la mesure de l'étendue colorée du tube digestif donne une idée de l'effet purgatif .

R. MAGNUS (80) préconise l'emploi de rayons X pour suivre les mouvements du bol alimentaire .



HESS (53) introduit dans l'intestin du chien par une fistule stomacale un ballon de caoutchouc relié à un tuyau portant des graduations en centimètres . On mesure ainsi facilement la vitesse de progression du contenu intestinal .

Une autre technique utilisée la fistule de THIERY . Une portion de l'intestin grêle est sectionnée, une extrémité ligaturée, l'autre abouchée à la peau . On rétablit la continuité de l'intestin . On introduit dans la lumière du segment un doigtier de caoutchouc rempli d'eau, relié à un tambour scripteur . On enregistre ainsi les contractions intestinales . E. LENZ (74) remplace la paroi abdominale du chat par une plaque de celluloïd au travers duquel il observe les mouvements intestinaux .

De nombreux auteurs opèrent sur animal anesthésié .

TRENDELENBURG (120) notamment, enregistre les mouvements pendulaires de l'intestin "in situ" . Le lapin anesthésié est étendu sur le dos . On insère dans la paroi abdominale un anneau métallique maintenu par un support vertical . Une anse intestinale est fixée par deux fils au bord du cylindre de verre maintenu dans l'anneau . Un troisième fil passé dans la paroi de l'anse, au milieu du segment est relié à un style inscripteur, permet l'enregistrement des mouvements pendulaires . La cavité abdominale et le cylindre sont remplis de liquide de RINGER . On étudie la résorption "in situ" en injectant dans un segment ligaturé de l'intestin un certain volume de liquide . On mesure après un certain temps la quantité de liquide non résorbé .

STRAUB et TRIENDEL (116) étudient la résorption par perfusion directe à travers le gros intestin du chat anesthésié . On isole par deux ligatures une anse du gros intestin . On y place une canule reliée à un vase de DEWAR contenant du liquide de TYRODE à 37° qui



s'écoule par siphonnage vers l'intestin . Une autre canule, fixée au bout anal, assure l'écoulement du liquide qui a parcouru l'anse intestinale . L'extrémité supérieure du tube d'écoulement est située à une hauteur très légèrement supérieure au niveau du liquide dans le vase DEWAR . Ce sont donc les contractions intestinales qui font s'écouler plus ou moins de liquide . On mesure facilement la quantité de liquide écoulee et la quantité résorbée au cours du trajet intestinal .

MAGNUS (79) opère sur un intestin isolé maintenu en survie dans un liquide nutritif à 37° . La substance à essayer est ajoutée à ce liquide . Le segment d'intestin est placé horizontalement, attaché à une extrémité à un support fixé, l'autre étant reliée par un fil à un style qui inscrit les mouvements pendulaires . D'autre part, au milieu du segment, dans la paroi musculaire, est fixé un fil qui, relié à un autre style, permet d'enregistrer les contractions péristaltiques .

R. GLENARD (42) opère cet essai sur le lapin en rétablissant après le prélèvement l'irrigation sanguine naturelle dans tout le territoire .

Enfin, tout récemment, GUILLAUME, VALETTE et M.-L. HUREAU (126) opèrent sur le rat anesthésié à l'uréthane . Ils pratiquent une laparotomie médiane et, repérant une partie de l'intestin, ils y placent une canule de verre à chacune des extrémités . Après lavage de la cavité digestive par du liquide de Tyrode chaud, les auteurs mettent en connection la canule insérée dans le bout proximal avec un dispositif de perfusion . L'autre canule est en relation avec le système inscripteur . Le fragment d'intestin est alors replacé dans la cavité abdominale . Par ce dispositif, les auteurs mesurent la résorption intestinale du rat vis à vis du liquide de Tyrode servant



à l'irrigation de l'intestin . En abouchant les canules au duodenum et au rectum, les auteurs irriguent la totalité du tractus intestinal. Le débit du liquide d'irrigation est alors fonction des contractions intestinales . En mêlant au liquide des préparations anthraquinoniques les auteurs peuvent analyser les effets différents anthraglucosides . En variant le lieu d'abouchement des canules, ils étudient sélectivement le comportement de chaque portion du tractus intestinal vis à vis de ces purgatifs .

Cependant, appliquées à des mammifères, ces méthodes biologiques ont souvent donné des résultats irréguliers . On a parfois préféré employer la méthode de VIEHOVER . Cet auteur opère sur des daphnies (Daphnia pulex, Crustacées, Cladocères) . 4,500 l. d'eau sans chlore sont additionnés de 0,1 % de bouse de vache ou de mouton . La bouse de mouton, de pigmentation plus foncée permettra de suivre plus facilement le trajet intestinal . On fait bouillir la préparation, amène à pH 7,8 à 8,1 et on ajoute 125 mg de farine de fève et 25 mg d'urine . On maintient ce milieu liquide à 21° et on y place des daphnies femelles porteuses d'oeufs . Dès la ponte, on recueille les oeufs dans un cristalliseur . On opérera sur des daphnies de 10 jours élevées dans le milieu décrit ci-dessus, à la température de 21° . L'expérience se fait sur 30 animaux . Les femelles ne doivent plus avoir d'oeufs . On place les animaux dans des tubes de verre de 7,5 cm de long sur 12 mm de large remplis de solution nutritive filtrée, contenant en suspension 0,1 % d'élatérium . On observe à la loupe bino-culaire l'évacuation des intestins . On note le temps nécessaire pour que 50 % et 100 % des intestins soient vidés . On recommence ces opérations en remplaçant l'élatérium par des concentrations croissantes du purgatif à essayer . On détermine l'activité purgative



des échantillons à essayer par comparaison entre les temps notés au cours des différentes opérations .

#### Mode d'action.

L'action purgative des anthraquinones se produit après un délai assez long (8 à 12 heures en général). Elle amène souvent après des selles molles des selles liquides; les ténésmes et coliques parfois observés peuvent faire défaut . L'action purgative se produit uniquement sur le colon, surtout sur le colon transverse, se manifestant par une augmentation des mouvements péristaltiques .

CARNOT et GLENARD (23) pensent que l'anthraquinone, au contact de la muqueuse digestive, provoque la formation de substances péristaltogènes qui passeraient dans la circulation, véritables "hormones péristaltiques" d'origine physiologique .

LENZ (74) pense au contraire que les anthraquinones n'exercent pas d'excito-sécrétion; elles excerceraient une irrigation sensitive locale déclanchant un réflexe péristaltogène . Par inhibition de la stagnation dans le colon, ils entravent la déshydratation des selles .

H. LEBOEUF (73) indique qu'il s'agit d'une double action .

1) sur la muqueuse du colon où les anthraquinones provoquent une sécrétion de mucus qui s'oppose à la réception de l'eau, ce qui a pour effet d'accélérer le péristaltisme intestinal .

2) sur les terminaisons parasympathiques et les fibres lisses du colon, où elles déterminent une élévation du tonus .

#### Variations de la teneur en anthraquinones .

E. MAURIN (85) s'est livré à une série d'observations sur les plantes contenant des oxyméthylanthraquinones purgatives. Il observe que d'une façon générale, ce sont les racines les plus riches en ces composés . Leur proportion diminue dans les tiges puis



s'abaisse encore davantage dans les feuilles . En ce qui concerne la racine et la tige, c'est principalement dans l'écorce (suber, parenchyme cortical et cônes libériens) que se trouvent les oxyméthylanthraquinones . Il note également que la plus grande richesse en composés anthracéniques se trouve chez les espèces croissant en terrain sec ou en altitude, tandis qu'au contraire les plantes recherchant les endroits humides ou marécageux en ont très peu ou même en sont totalement dépourvus .

Par ailleurs, M. HOARAU (55) observe que dans les plantes à oxyméthylanthraquinones la teneur en principes actifs varie selon l'époque de l'année . C'est ainsi que dans les feuilles de Rhamnus alaternus, elle passe par un minimum en avril et par un maximum en octobre . Le minimum en avril correspond à la période de fructification . Vraisemblablement, à cette époque, les principes anthraquinoniques, au lieu de s'accumuler dans les feuilles, migrent dans les fruits qui, à leur maturité, sont riches eux aussi en principes anthraquinoniques .

E. MAURIN (83) montre que la teneur en oxyméthylanthraquinones est plus élevée dans les écorces de Bourdaine prélevées sur des tiges relativement jeunes que sur les tiges trop âgées . Toutefois, dans les très jeunes rameaux leur proportion est moins grande que dans les tiges de trois à quatre ans . Dans les tiges trop âgées, les anthracéniques totaux diminuent mais le pourcentage d'oxyméthylanthraquinones libres augmente .

MAURIN indique les chiffres ci-dessous, exprimés en grammes pour cent .



|                                | Jeunes<br>rameaux<br>1 an | Tiges<br>3 ans | Tronc<br>6 ans |
|--------------------------------|---------------------------|----------------|----------------|
| Oxyméthylanthraquinones libres | 0,30                      | 0,85           | 1,25           |
| " combinées                    | 1,10                      | 1,85           | 0,60           |
| " totales                      | 1,40                      | 2,70           | 1,85           |

Il semble donc qu'avec le temps les oxyméthylanthraquinones se libèrent de leur combinaison glucosidique, puis se détruisent .

La teneur en oxyméthylanthraquinones varie également avec l'origine géographique de la drogue . E. MAURIN indique que les écorces de Bourdaine provenant de France sont parmi les plus riches . A l'intérieur même du territoire français on relève même d'importantes variations :

Anthraquinones totales % :

|             |        |
|-------------|--------|
| Morvan      | 3,20 % |
| Jura        | 3,10 % |
| Hte Garonne | 2,95   |
| Hte Savoie  | 2,80   |
| Landes      | 2,70   |
| Thuringe    | 2,95   |
| Suisse      | 2,80   |
| Pologne     | 2,75   |
| Bavière     | 2,70   |

E. MAURIN indique également que, au cours de la conservation, la richesse totale des oxyméthylanthraquinones ne s'abaisse que fort peu avec le temps . Par contre les composés à l'état libre augmentent sensiblement au détriment de ceux qui sont combinés, c'est à dire des plus actifs, à mesure que s'éloigne la date de la récolte, les ferment contenus dans la plante dédoublent peu à peu les glucosides, et



diminuent ainsi l'activité des principes actifs . Il cite les chiffres suivants :

| écorce de Bourdaine<br>conservée | Anthraquinones<br>libres | Anthraquinones<br>combinées |
|----------------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| 1 an                             | 0,65                     | 2,35                        |
| 2 ans                            | 0,80                     | 2,15                        |
| 3 ans                            | 1,10                     | 1,80                        |
| 9 ans                            | 1,75                     | 1,05                        |

En raison de quoi MAURIN suggère de faire subir à la Bourdaine le procédé de stabilisation de PERROT et GORIS qui lui conserverait intacte toute son activité .



C H A M P I G N O N S

BASIDIOMYCETES

Aphyllorphoracées - Clavariées

Téléphores

TELEPHORA divers .

Divers Téléphores nous intéressent au titre de cette étude .  
D'une façon générale, ils ont un réceptacle dur, ligneux ou subcoriace dressé, simple ou rameux, à rameaux cylindracés ou en lames concre-  
-centes ; les spores sont hyalines, arrondies ou ellipsoïdes . Ces espèces sont humicoles . Citons T. CARYOPHYLLEA, T. coralloïdes, T. crustacea, T. flabelliformis, T. laciniata, T. palmata ; tous ces champignons sont extrêmement rares dans nos régions . On rencontre plus fréquemment :

Telephora intybacea

Ce champignon croît en touffes denses de 5 à 8 cm de haut sur 8 à 10 cm de large ; stipes courts dilatés en chapeaux obconiques, concrecents, imbriqués concentriques, à divisions dressées épaisses, foliacées, incisées et crénelées, enchevêtrés en tous sens à la sur-  
-face, pâles ou légèrement teintés d'améthyste puis fulvescentes, blanches au bord ; hyménium crème incarnat ou lilas grisâtre, prumineux grossièrement rugueux ; chair coriace, ligneuse épaisse et continue à la base, largement caverneux supérieurement par la concrecence des chapeaux, incarnat alutacé puis lignicole . Certains hyphes de la trame sont solides ou à parois épaisses, flexueuses à cloisons dis-  
-tantes ; d'autres et les subhyméniales ont des parois minces ;

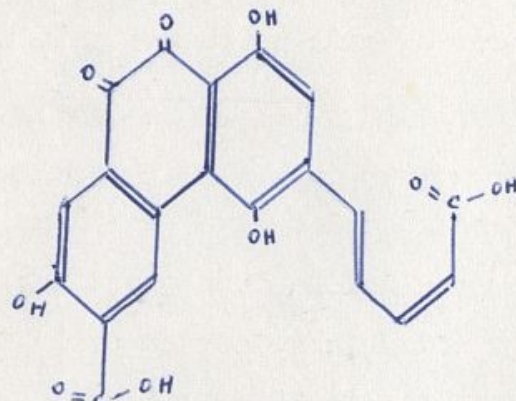


organes conducteurs peu nets, tubuleux, à parois minces s'élevant à diverses hauteurs dans l'hyménium; hyphes paraphysoides simples ou à 1-2 ramules. La surface hyméniale, dans les parties cavernueuses, offre des touffes arrondies où confluent des basides courts, largement claviformes, portant une conidie sessile, de même forme et grandeur que la spore normale (10 bis).

On trouve ce champignon en automne (septembre-octobre) dans les allées des bois feuillus, dans les chemins herbeux sous les chênes.

C'est dans l'Allier qu'il est le moins rare.

C'est en 1930 seulement que KÜGL, ERXLEBEN et TANECKE (68) ont établi la formule du colorant de ce champignon qui présente l'intérêt exceptionnel d'être un dérivé de la phénanthrène-quinone. Il a reçu le nom d'"acide téléphorique", rappelant son origine.



Pour isoler ce colorant, on dessèche les champignons à l'air; on les pulvérise; on les fait tremper dans l'eau pendant 24 heures; onessore, on lave à l'eau puis on extrait avec de la pyridine dans un appareil de Soxhlet. Les cristaux se déposent par refroidissement avec un rendement de 0,5 %, selon I. A. PASTAC (93) K

Le produit obtenu donne une coloration bleu foncé dans l'acide sulfurique; la solution dans la pyridine est rouge vin et vire au bleu quand on ajoute de l'eau. La laine et le coton sont colorés en violet par cette substance.



Porées .

Polyporus rutilans Fr. (= P. nidulans Pers. = P. suberosis Bull.  
= P. sanguineus Kromb.)

Ce champignon n'est pas à proprement parler indigène . Il est originaire d'Europe septentrionale (Allemagne) . Nous l'avons cependant inclus dans cette étude parcequ'il peut être rencontré occasionnellement dans nos régions . De plus, il présente un intérêt certain du point de vue chimique .

En 1872, MULLER découvre que la chair de ce champignon se colore en violet sous l'action de l'ammoniaque ou de la potasse .

En 1877, STAHLSCHMIDT (115) n'avait pas connaissance de cette observation lorsqu'il récolta sur un chêne malade un polypore dont il ne peut alors déterminer l'espèce . Il constata que, sous l'action de l'ammoniaque, la chair de ce champignon se colorait en violet . Il traite ce champignon par l'eau ammoniacale . Par passage en milieu acide, la solution violette se décolore, avec formation d'un précipité ocracé que l'auteur nomme acide polyporique . Ce produit fut purifié par dissolution dans la potasse diluée et isolé sous forme de polyporate de potassium par adjonction de potasse concentrée . L'auteur obtient le rendement de 43,5 % . Il obtient ainsi des cristaux pourpres qui, repris par l'alcool donnent des cristaux tabulaires, rhombiques, ayant le "vif éclat du bronze" . Il assigne à ce produit la formule  $C^9 H^7 O^2$  .

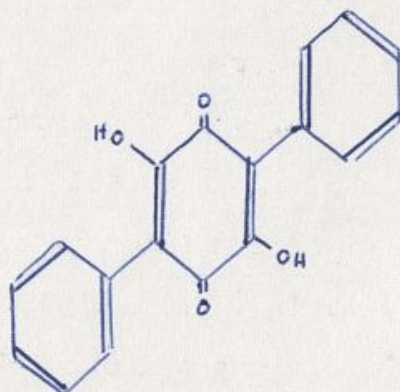
Plus tard, KLINGEMANN essaya sans succès cette méthode de préparation sur divers polypores . Il en déduisit que l'acide polyporique n'était qu'un produit de sécrétion pathologique .

C'est enfin BOUDIER qui supposa que le polypore en question était le Polyporus nidulans Pers. Nombre de renseignements sur



l'historique de cette question ont été rapportés par HEIM (51) .

En 1925, KÜGL, qui n'avait pourtant à sa disposition qu'un échantillon de 90 centigrammes, établit la constitution de l'acide polyporique comme étant  $C_{18} H_{12} O_4 = 3-6$  dihydroxy  $2-5$  diphényl  $1-4$  benzoquinone (64) . La structure en fut d'ailleurs confirmée par synthèse par FICHTER (38) et par SHILNECK et ADAMS (107) .



Ce corps se présente sous forme de paillettes brun violacé, fusibles à  $118^{\circ}$ , sublimables à  $305^{\circ}$ , insolubles dans l'eau, l'éther le benzène, le sulfure de carbone, peu solubles dans l'éthanol, le chloroforme et l'alcool isoamylique .

Du point de vue analytique, ce corps est assez facile à identifier . Outre ses caractéristiques physiques , il est possible d'obtenir un dérivé acétylé sur les hydroxyles en  $3-6$ , de point de fusion  $209^{\circ}$  .

### Agaricacées

#### Dermocybe sanguinea (= Cortinarius sanguineus)

Champignon lamellé très rare dans nos régions . Sa chair est colorée en rouge viande . Il contient 3 % d'émodine et 0,2 à 0,4 % de dermocybine . PASTAC (94) indique un procédé d'extraction . On opère à partir de champignons hachés et séchés au bain-marie . On



les broie et extrait à l'alcool . Le résidu est dissout dans l'ammoniac à 3 % . En acidulant, les colorant se déposent . On essore, lave à l'eau et reprend par la pyridine . On ajoute 10 volumes d'eau L'émodine se dépose en flocons jaunes orangé, fusibles vers 253-254° On filtre et la solution violacée est acidifiée par l'acide chlorhydrique . La dermobyicine, fusible vers 228-229° se dépose alors .

La constitution de la dermobyicine n'est pas complètement déterminée . En distillant en présence de poudre de zinc, on recueille du méthyl anthracène . On a pu déterminer également la présence d'un groupement méthoxy et de 4 hydroxyles .

#### Marasmius graminum Fries.

Ce champignon est pourvu d'un chapeau charnu, membraneux, de consistance tenace, à marge enroulée au début, muni d'une cuticule formée de cellules dressées, souvent verruqueuses au sommet . Le pied est cartilagineux, nu, corné, très distinct du chapeau . Lamelles adnées . Spores petites, blanches, lisses ; carpophore membraneux, se desséchant sans pourrir (82) .

BENDZ en 1948 (5), signale dans ce champignon la présence d'au moins deux composés actifs contre le Staphylococcus aureus, dont l'un fut obtenu cristallisé . En distillant un milieu de culture, sous vide, à la température de 25° centigrade, BENDZ obtient un distillat aqueux jaune ayant une activité antibiotique . Il poursuit la distillation jusqu'à ce que le distillat soit incolore, maintenant le volume du bouilleur constant par addition ménagée d'eau distillée . Le distillat est alors épuisé par de petites fractions d'éther ou de chloroforme . Les solutions éthérées sont séchées sur du sulfate de sodium anhydre et le solvant distillé dans le vide, laissant un résidu



rouge, fusible vers 70-74°, recristallisable dans l'eau ou la ligroïne. Les cristaux rouges ainsi obtenus ont un point de fusion bien fixe de 84°5. Ils sont faiblement solubles dans l'eau, fournissant une solution jaune qui vire au violet par passage en milieu alcalin. Cependant, par des purifications ultérieures (entraînement à la vapeur et recristallisations répétées dans l'éther de pétrole), le principe actif fut obtenu sous forme d'aiguilles rouges, fusibles vers 87-88°, dont le poids moléculaire, le spectre d'absorption et les réactions chimiques dénonçaient une méthylnaphtoquinone. L'étude des produits de dégradation indiquait la 6 méthyl 1-4 naphtoquinone. Finalement, par chromatographies répétées sur une colonne d'alumine lavée aux acides, BENDZ obtient des aiguilles jaunes d'or, fusibles à 90-91° et dont le point de fusion n'est pas abaissé par mélange avec la 6 méthyl 1-4 naphtoquinone synthétique. La coloration rouge était sans doute due à la contamination par une substance similaire, probablement une hydroxynaphtoquinone. Cette 6 méthyl 1-4 naphtoquinone que LATOUR nomme "marasmiusquinone" (71) est soluble dans la plupart des solvants organiques, moins soluble dans la ligroïne et l'éther de pétrole et faiblement soluble dans l'eau. On en fait la synthèse par oxydation de l'isoprènequinone, elle-même obtenue par condensation de parabenzoquinone, d'isoprène et de benzène (81).

Amanita muscaria Fries. ex L. - Amanite tue-mouche ou fausse oronge.

Champignon à chapeau convexe puis étalé, de 8 à 20 centimètres de diamètre, charnu, humide ou un peu visqueux, rouge ou rouge orangé couvert de nombreuses verrues blanches ou un peu jaunâtres. Les lamelles sont serrées, larges et ventrues, libres, blanches ou teintées de citrin. Le pied est presque cylindrique, plein puis creux,



lisse, blanc, renflé à la base en bulbe arrondi, orné de bourrelets concentriques qui sont les débris de la volve . Anneau blanc ou bordé de jaunâtre, à peine strié . Chair blanche, orangée sous la cuticule du chapeau, saveur douce . Spores blanches, hyalines, lisses, ovoïdes (82) .

Cette espèce est fréquente dans le nord, plus rare dans les régions méridionales . Elle se rencontre en automne dans les bois au voisinage des bouleaux, parfois sous les sapins.

L'amanite tue-mouche, bien que non mortelle, doit être considéré comme vénéneuse . Dans certaines régions on la consomme toutefois sans accident ; et d'après certains auteurs, elle serait douée de propriétés stupéfiantes .

Dès 1896, GRIFFITHS avait extrait de ce champignon un pigment rouge, amorphe, auquel il attribuait la formule brute  $C_{19} H_{18} O_6$  . Il l'avait nommé "amanitine" (49) .

En 1900, le même auteur extrayait un pigment vert, amorphe également, auquel il attribuait la formule  $C_{29} H_{20} O_{10}$  (50) .

En 1906, ZELLNER publie une étude sur la chimie de l'amanite tue-mouche (135) . Il indique notamment un procédé d'extraction de la matière colorante qui se trouve contenue dans l'épiderme du chapeau et les tissus immédiatement sous-jacents, en partie dissoute dans le suc cellulaire, en partie entre les hyphes, unie à une substance très visqueuse . On épuise la drogue par l'alcool, précipite par l'acétate basique de plomb, décompose le précipité par l'acide sulfhydrique et concentre la solution par évaporation à l'abri de l'air . Ce colorant est légèrement soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans les solvants usuels . Il ne possède pas les propriétés d'un indicateur car sa coloration n'est pas modifiée en milieu acide

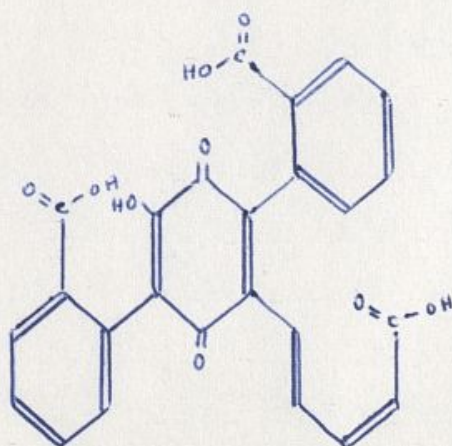


ou alcalin . Les solutions diluées sont orangées ; les solutions concentrées sont rouge foncé, avec fluorescence verte .

En 1930, KOGL et ERXLEBEN (67) perfectionnent le procédé d'extraction de ce colorant, la "muscarufine" . Ils opèrent en chambre noire et à 0° C, faisant suivre l'extraction par l'alcool d'une précipitation par le nitrate d'argent . Le précipité est dispersé dans l'alcool méthylique puis décomposé par l'acide chlorhydrique . Après filtration, on évapore l'alcool et la muscarufine cristallise en aiguilles jaune orangé de point de fusion 275° . Ils obtiennent un rendement de 850 mg de cristaux pour 500 kg de champignon frais .

Cristallisant à partir de solutions aqueuses, la muscarufine fournit des cristaux rhomboédriques très différents des aiguilles obtenues avec les solutions alcooliques .

Les mêmes auteurs ont établi la formule de la muscarufine, qui se trouve être la 6 hydroxy 3 (6 carboxy  $\alpha$   $\beta$  butadienyl) 2-5 bis (2 carboxyphényl) 1-4 benzoquinone . Elle comprend donc un noyau terphényl, avec 2 carboxyles, 1 hydroxyle, 2 carbonyles et une chaîne latérale diéthylène carboxylique



MUSCARUFINE



Paxillus atromentosus Fries. ex Batsch.

"Paxille à pied noir"

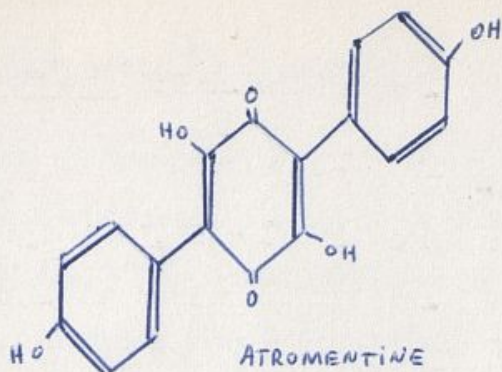
Le Champignon à chapeau épais et charnu, convexe puis étalé en entonnoir chez les individus âgés, de 10 à 30 centimètres de diamètre est sec, pubescent, de couleur chamois. Il est pourvu de lamelles décurrentes ramifiées, anastomosées à la base, facilement séparables du chapeau, jaune olive pâle puis ocracées. Le pied est court et trapu, souvent excentrique ou même latéral, élastique, radicant à la base, entièrement couvert d'un épais velouté brun foncé. Chair épaisse, blanchâtre, douce. Spores ocracées pâles, en masse presque hyaline au microscope, ellipsoïdales (82).

Cette espèce se rencontre souvent dans les bois de pins, au pied des souches, en été et en automne.

Des parties colorées de ce champignon, THOMER a isolé en 1878 l'"atromentine", de formule  $C_{18}H_{12}O_6$ , qui est la 2-5 di(parahydroxyphényl) 3-6 dihydroxy 1-4 benzoquinone.

Elle se présente sous forme de plaques brunes à aspect métallique soluble dans l'éthanol, la pyridine et l'acide acétique, peu soluble dans l'éther, insoluble dans l'acétone, le benzène, le chloroforme et le sulfure de carbone. KUGL et BECHER ont en outre montré en 1928 que les parties incolores de la chair de ce champignon contenaient un leucodérivé de l'atromentine (65). Le champignon frais <sup>est</sup> séché à la température ordinaire, divisé et épuisé par l'éther dans un appareil de Soxhlet. L'éther laisse précipiter un composé brun. On complète la précipitation en ajoutant du chloroforme et on fait recristalliser plusieurs fois dans l'alcool. Par acétylation au moyen de l'anhydride acétique en présence d'une goutte d'acide sulfurique concentré ce composé fournit de l'atromentine ordinaire acétylée de point de fusion  $242^{\circ}$ .





PASTAC (92) donne un autre procédé d'extraction . Pour obtenir le colorant, on dessèche les cossettes du champignon au bain-marie, ce qui provoque en même temps l'oxydation du leuco-dérivé . On pulvérisé le produit et on l'extrait au moyen de la soude à 2 % pendant 6 heures ; on essore et on épuise de nouveau . Les filtrats sont réunis et précipités par l'acide chlorhydrique . On lave le précipité à l'eau chaude ; on le sèche et on élimine les matières résineuses par le chloroforme . On extrait enfin le colorant par l'alcool dans un appareil de Soxhlet . L'auteur obtient ainsi un rendement de 2 %

---

#### Bolétacées .

Un assez grand nombre de ces champignons ont en commun la particularité de changer de couleur lorsqu'ils sont coupés ou simplement froissés . Leur chair, de jaune ou blanc-jaune qu'elle est, vire très rapidement au bleu ou au bleu vert . Les principales espèces sont :

Boletus cyanescens Bull., B. luridus Fr. ex Schaeff., B. satanas Lenz., B. pachypus Fr., B. lupinus Fr. et B. badius Fr.



Boletus cyanescens Bull. ( = Gyroporus cyanescens (Fr. ex Bull)

"Cèpe bleuissant" - "Indigotier" - Sorcier" - " Pissacan bleu" .

Champignon à chapeau convexe de 6 à 10 centimètres de diamètre, ferme charnu, jaune pâle, floconneux, squamuleux, peluché . Tubes presque libres, blancs . Pores assez petits, arrondis, blancs puis jaunissant, se tachant de bleu foncé au toucher . Le pied est dur, fragile, renflé au milieu, blanc et lisse au sommet, squamuleux et de même teinte que le chapeau sur le reste de sa surface, devenant vite spongieux et caverneux . La chair est ferme, jaune, devenant instantanément bleu indigo foncé à l'air . Quoiqu'assez rare, il se trouve dans les bois siliceux secs en été et en automne . C'est un comestible excellent (82) .

Boletus luridus Fr. ex Schaeff.

"Bolet blafard" - " Faux cèpe" - Ferrié" -"Oignon de loup" - "Pissoco"

Champignon à chapeau charnu, épais, hémisphérique puis convexe, de 10 à 15 centimètres de diamètre, finement velouté, de coloration variable selon l'âge et les conditions atmosphériques . Tubes libres allongés, plus courts vers la marge et autour du pied, jaunes puis bleuissant et verdissant à la fin ; pores petits, arrondis, rouges ou orangés, se tachant au toucher . Pied court et ventru chez le jeune, ordinairement allongé et presque cylindrique chez l'adulte mais restant parfois épais et ventru, jaune plus ou moins teinté de rouge ou d'ocracé, orné d'un fin réseau rouge-sang . Chair épaisse, molle, jaune, orangée sous les tubes, rougeâtre à la base du pied, bleuissant rapidement puis verdissant à l'air . Saveur douce .



Ce champignon est commun en été et en automne dans les bois et les endroits ombragés . Comestible souvent méprisé en raison de sa couleur (82) .

Boletus satanas Lenz.

"Bolet satan"

Champignon à chapeau hémisphérique puis convexe de grande taille épais et compact, glabre, jaune gris tirant souvent sur le verdâtre . Tubes presque libres, jaune ou jaune verdâtre ; pores assez fins, arrondis, jaunes puis vite rouge-sang . Pied épais, court, ovoïde renflé, jaune, le plus souvent rouge dans la partie moyenne orné d'un fin réseau rouge . La chair épaisse, spongieuse, blanc-jaunâtre bleuissant rapidement à l'air ; saveur douce . Se trouve dans les bois feuillus secs, surtout aux lisières et dans les bruyères en été . Suspect (82) .

Boletus pachypus Fr. (= B. calopus Fr.) "Bolet ou Cèpe à beau pied"

Champignon à chapeau charnu, hémisphérique puis convexe, de 10 à 15 centimètres de diamètres, finement tomenteux, chamois ou chamois olivâtre . Tubes adnés, fins jaunes ; pores petits, arrondis, jaunes, se tachant de vert au toucher . Le pied est épais, en massue renflée à la partie inférieure, jaune en haut, rouge pourpre en bas, orné d'un réseau plus pâle . La chair est épaisse, jaune pâle, bleuissant à l'air . De saveur amère, il n'est pas comestible et doit être rejeté . On le trouve dans les bois de Conifères en été ou en automne (82) .

Boletus badius Fr.

"Cèpe Bai" - " Bolet bai brun"

Champignon à chapeau charnu, hémisphérique, puis convexe, de 8 à 15 centimètres de diamètre, finement tomenteux par temps sec, un



peu visqueux par l'humidité, brun ou bai . Tubes adnés ; pores anguleux, assez petits, jaune pâle puis jaune verdâtre, se tachant de bleu au toucher . Pied plus ou moins allongé, assez grêle, subégal, lisse, prumineux, jaune brunâtre . Chair molle, blanc jaunâtre, bleuisant facilement à l'air, douce . On le trouve en été et en automne dans les bois de Conifères, plus rarement sous les feuilles . Bien que comestible, il est peu apprécié à cause de la coloration qu'il prend une fois cueilli (82) .

L'explication du bleuissement de ces Bolets a depuis longtemps retenu l'attention des chercheurs . Certains auteurs ont tenté l'extraction de ce chromogène . SCHÜNBEIN (108) le tenait pour une résine incolore . PHIPSON (99) (100) le croyait analogue ou peut-être identique à l'aniline . RABENHORST (102) pensait que c'était un composé de l'acide cyanhydrique . LUDWIG et GONNERMANN croyaient avoir affaire à un composé azoté .

Il semble qu'aucun de ces chercheurs n'ait réussi à obtenir ce chromogène à l'état pur . En 1902, BERTRAND (6) indique enfin un procédé d'extraction qui l'amène à l'obtention d'un composé bien cristallisé "le bolétole" . Les champignons divisés aussi frais que possible sont traités par l'alcool à 95° bouillant, ce qui a pour objet de détruire l'oxydase . On traite ensuite le liquide extractif par de l'acétate neutre de plomb . Le précipité plombique jaune est d'abord traité par de l'eau acidulée par 10 % d'acide chlorhydrique qui dissout une partie du bolétole . La solution aqueuse est ensuite épuisée par l'éther . On évapore ce solvant et reprend le résidu par l'eau . La solution aqueuse est filtrée et concentrée sous vide ce qui amène la cristallisation du bolétole qu'on purifie ensuite par



recristallisation . Par ailleurs, le précipité plombique est à nouveau traité par l'éther, qui dissout les matières grasses qui retenaient la plus grande partie du bolétole . On chasse alors l'éther et reprend le résidu par l'eau chaude qui dissout le bolétole dans un grand état de pureté . On épuise la solution par l'éther et poursuit comme plus haut les opérations . Vingt kilogrammes de Boletus satanas donnent un gramme de bolétole .

Par cette méthode, BERTRAND obtient de fines aiguilles rouge vif "rappelant l'alizarine", insolubles dans le chloroforme et l'éther de pétrole, le benzène ou le sulfure de carbone . Ces cristaux sont d'ailleurs peu solubles dans l'eau froide ainsi que dans l'éther ou l'alcool froid . Cependant, traité à chaud par ces solvants, le bolétole se dissout en grande quantité et ne précipite plus par refroidissement . Ce produit est fusible vers 275-280° (avec décomposition) .

BERTRAND a établi que le bolétole renfermait des hydroxyles phénoliques et un carboxyle . Plus récemment, KOGL et DEYS (66) ont montré que le bolétole renfermait un noyau anthraquinonique, trois hydroxyles phénoliques et un carboxyle .

Le bolétole est oxydé à l'air sous l'action d'une oxydase présente dans la chair du champignon et il se forme la bolétoquinone (anthradiquinone) qui donne avec les ions métalliques du suc du champignon une forte coloration bleue . Le virage passe par le vert, produit par la superposition du bleu avec le jaune primitif . En absence des ions métalliques, le ton bleu est très faible, ainsi que l'a montré WEHMER (131) .



## APÉTALES

Juglandacées .Juglans regia L.

Noyer

Le noyer est un arbre élevé à écorce lisse et blanchâtre . Ses feuilles sont caduques, alternes, pétiolées, imparipennées, comprenant de 5 à 9 folioles entières, glabres, non stipulées . Les fleurs sont verdâtres, dioïques . Les inflorescences mâles sont en châtons allongés, cylindriques, pendants, tandis que les inflorescences femelles sont renfermées dans un petit bourgeon protégé par 4 écailles caduques . Le pérïanthe est accompagné d'une écaille bractéale et divisé en 5 ou 6 lobes inégaux . Nombreuses étamines à filet court et anthères s'ouvrant au dehors . Deux larges stigmates couchés en dehors surmontent l'ovaire adhérent . Le fruit est drupacé, arrondi, vert, formé d'un <sup>brou</sup> ~~liron~~ charnu se déchirant irrégulièrement, et d'une noix à deux valves, fortement lignifiée qui renferme une amande à 4 lobes d'aspect cérébroïde (27) . Originnaire d'Europe orientale et d'Asie tempérée, le noyer est largement répandu dans notre pays où on le cultive pour son bois, apprécié en ébénisterie, ses fruits en alimentation et teinture, ses feuilles qui sont médicinales .

L'amande en est très employée dans l'alimentation, dégustée telle quelle ou pressée pour en exprimer une huile très savoureuse et siccative . Le péricarpe qui renferme une matière colorante connue sous le nom de "brou de noix" et qui contient essentiellement de la "juglone" ou 5 hydroxy 1-4 naphthoquinone encore appelée "nucine" ou "regianine" . On pensait d'abord qu'elle était présente sous forme d' $\alpha$  ou de  $\beta$  hydrojuglone - MYLIUS 1884 - BERNSTHSEN 1885 - BRISSEMORET 1905 - COMBES 1907 - Mais des recherches ultérieures ont permis à DAGLISH et RUELIUS en 1950 d'établir qu'elle se trouvait dans le



végétal sous forme de 5 glucosides de l' $\alpha$  hydrojuglone (1-4-5 trihydroxynaphthalène) et qu'elle se forme en cours d'extraction . Pour isoler la juglone, on part du péricarpe desséché de la noix qu'on épuise par l'éther . Les solutions étherées sont agitées avec un mélange sulfochromique en solution aqueuse . Les impuretés sont enlevées du résidu d'évaporation des solutions étherées par dissolution dans le chloroforme, suivi d'une précipitation par l'éther de pétrole (BERNSTHSEN <sup>1885</sup>) . On peut également partir du péricarpe frais qu'on épuise à l'éther . Après élimination du solvant, le résidu est purifié par dissolution dans le benzène, suivi d'une évaporation du solvant . On reprend alors par une solution aqueuse d'acétate de nickel et de carbonate de calcium . L'extrait rouge obtenu est acidifié par 10 % d'acide acétique . On extrait alors la juglone par le mélange éther chloroforme (COMBES 1907) (59) . La juglone est formée de aiguilles rouges fusibles à 154°, insolubles dans l'eau, difficilement solubles dans la ligroïne, plus solubles dans l'éthanol et l'éther à froid . Les solvants de choix sont le chloroforme et l'acide acétique

La structure de la juglone a été confirmée par de très nombreuses synthèses différentes (FRIANDLER 1902 - BERNSTHSEN 1887 - WILSTATTER 1914 - FIESSER 1937 † GOLDSTEIN 1943 † MYLIUS 1884 - PICTET 1903) . La juglone est facilement oxydable à l'air libre, en solution dans la soude diluée, elle donne la 2-8 dihydroxy 1-4 naph-toquinone . Par l'eau oxygénée en milieu alcalin, elle conduit à l'acide 3 hydroxynaphthalique . Par ébullition avec l'acide nitrique, elle donne l'acide dinitrohydroxynaphthalique . Enfin le permanganate de potassium la décompose complètement en gaz carbonique et acide oxalique .



La juglone est relativement peu réductible . L'anhydride sulfureux et l'acide iodhydrique ne la réduisent pas . Le chlorure stanneux conduit au 1-4-5 trihydroxynaphtalène .

La juglone a d'importantes propriétés tinctoriales . Elle n'est pas toxique comme teinture de cheveux . Elle teint en jaune-brun la laine mordancée par l'aluminium, le fer ou le chrome . La laine non mordancée est teinte en jaune orangé . Le coton mordancé par l'aluminium est teint en rose .

La juglone a une odeur typique de quinone . Sa poudre (ou sa vapeur) produit de l'éternuement et de la toux (BERNTHSEN 1885) . Elle a une action purgative; (BRISSEMORET 1905) . Elle active le sperme des oursins "Arbacia pustulosa" et "Paracentrotus lividus" (HARTMANN 1939) Elle augmente la capacité respiratoire des hématies du lapin (FRIEDHEIM 1914) . Elle a une action faible antihémorragique (KUHN 1939 - FIESER 1941) . Elle oxyde l'acide ascorbique avec l'aide d'une ascorbinase (BREINLICHE 1942) . Elle active la fermentation intestinale de la levure de bière (INOUYE 1922) .

Le "broude noix" est employé en médecine populaire comme vermifuge dépuratif et antisiphilitique puissant . C'est aussi un stomachique . Il est amer et astringent et contient, outre la juglone, de l'amidon de la chlorophylle, de l'acide malique, de l'acide citrique, des sels minéraux et des tannins .

Les fleurs paraissent jouir de propriétés astringentes .

Les feuilles renferment 5,9 % de tannin (52) (HERRMANN et ENGER) une huile essentielle et de l'inositol . Elles s'emploient en infusé à 2 % en boissons, décocté à 5 % en lotions, douches et bains, injections ou fomentations . On en fait un extrait aqueux, un extrait



alcoolique, un sirop, une pommade . Elles entrent dans le "remède de MITTIE" . On attribue à l'extrait de noyer des propriétés antidiabétiques . Le brou sert aux mêmes usages, donne les mêmes préparations ; il entre dans la "tisane de PELLINI", célèbre en Italie, et quelques analogues . Le suc du brou vert est employé avec succès contre les verrues, la teigne ."L'eau distillée des trois noix" se préparait avec la noix prise à l'état de fleurs (châtons mâles), de "cernaux" (noix cueillies un peu avant la maturité) et des noix mûres que l'on récoltaient en temps convenable . On prépare avec le brou de noix un ratafia stomachique, tonique et recommandé dans les écoulements leucorrhéïques chroniques . On préparait jadis avec la noix verte et du miel un extrait ou "ROB" ("ROb nucum", "Diaraçon") . En Angleterre, on met, dit-on, les chevaux à l'abri des piqûres des mouches et des insectes en les lavant avec un décocté de feuilles de noyer . Ce dernier a été souvent employé dans le traitement des leucorrhées et des métrites chroniques .

La deuxième écorce du Juglans cinerea L. (= J. cathartica Mich.) le Noyer cendré, originaire d'Amérique du Nord, cultivé en France comme ornemental, est employé aux Etats-Unis comme vésicant, purgatif et antiictérique . On la donne sous forme de décoction ou d'extrait, ce dernier à la dose de 1 g à 1,50 g comme purgatif, de 25 à 50 centigrammes comme laxatif . Ses feuilles en poudre sont un succédané de la poudre de cantharides .

---

### Polygonacées

Polygonum aviculare L.

Renouée des eaux



"trainasse" - "trame" - "herbe à cent noeuds" - "Gentinode" -  
 "aviculavie" - "carrigiolo" - "herbe des saints innocents" .

Plante annuelle, rarement perennante, de 10 à 80 centimètres, à tiges grêlés, striées, plus ou moins feuillées jusqu'au sommet . Feuilles ovales, elliptiques ou lancéolées, planes, finement veinées en dessous ; gaines scarieuses et lacérées au sommet, striées d'environ six nervures ; fleurs blanchâtres ou rosées, 1-4, subsessiles à l'aisselle des feuilles . Fruits trigones finement striés, ternes ou vaguement luisants, dépassant à peine ou point le périanthe . Très polymorphes (27) .

La plante pousse dans toute la France et la Corse, sans préférence bien marquée pour l'habitat . On la trouve sur le bord des chemins, sur les décombres etc... Elle fleurit de mai à novembre .

Au cours d'une étude générale sur les Polygonacées (85) MAURIN a été amené à faire des dosages d'oxyméthylanthraquinones dans cette plante . Il voulait s'assurer que la présence d'anthraquinones était un caractère constant de cette famille . Il trouva ainsi des anthraquinones dans de nombreuses espèces des genres "Rumex" et "Polygonum

Dans la Renouée, il mentionne 0,35 % d'anthraquinones dans la racine, 0,20 % dans la tige et 0,15 % dans les feuilles .

Toutefois il ne semble pas que la présence de ces composés corresponde à l'usage qu'en fait la médecine populaire comme anti-diarrhéique et astringent . Cet emploi est dû aux tannins qu'on y rencontre .

On l'a également utilisée comme médicament riche en silice .

DE cette plante fut aussi isolé un dérivé flavonique, l'Avicularoside .



Polygonum bistorta L.

"Bistorte" - "couleuvrine" -  
"serpentaire rouge"

Plante vivace de 20 à 80 centimètres, glabrescente, à souche épaisse contournée le plus souvent deux fois, d'où son nom de bistor-ta ; tige dressée, simple, peu feuillée ; feuilles glauques, pubé-rulentes en dessous, à bords rudes non roulés, les inférieures large-ment oblongues-obtuses, à limbe brusquement rétréci et décurrent sur le pétiole, les supérieures acuminées, sessiles embrassantes, à longues gaines non ciliée ; fleurs roses en épi terminal, oblong-cylin-drique et compact ; 8 étamines saillantes ; 3 styles libres ; fruits trigones à angles tranchants, brun luisant (27) .

La plante pousse dans les prés humides, surtout montagneux dans une grande partie de la France, à l'exclusion de la région méditerranéenne . Elle fleurit de mai à août .

On emploie le rhizome qui est gros comme le pouce . Desséché, il est noir extérieurement, rouge intérieurement, comprimé, deux fois replié sur lui-même, inodore, de saveur astringente .

Au cours d'une étude sur les Polygonacées, (85) MAURIN pratiqua sur la bistorte des dosages d'oxyméthylanthraquinones et trouva des chiffres relativement importants : 1,45 % dans la racine, 0,30 % dans la tige et 0,25 % dans la feuille .

Cependant, l'usage que fait la médecine populaire de cette plante est dû à la présence d'une grande quantité de tanins .

Selon HERRMANN et ENGER, le rhizome en renferme 20,9 % (52) . Dans ces conditions, il bien évidemment impossible d'utiliser cette plante pour l'action pharmacodynamique propre des anthracéniques . Tout au plus peut-on penser que ces composés modèrent opportunément l'action des tanins .



L'action des tannins .

La drogue est employée comme astringent puissant et antidiarrhé-  
-ique . Le décocté à 2 % est utilisé en fomentations, gargarismes,  
lotions, injections . Le décocté plus dilué peut être pris intérieu-  
-rement . On fait aussi un extrait, une poudre de bistorte . Dans  
quelques pays, on emploie le suc de racine fraîche . La bistorte a  
été employée aussi parfois avec succès, comme adjuvant du traitement  
de l'hyperglycémie .

Polygonum cuspidatum Lieb. et Zucc.

Originnaire du Japon, cultivée en France dans beaucoup d'endroits  
pour son port ornemental, cette plante possède un rhizome volumineux  
Les tiges sont annuelles mais la souche est vivace ; elle émet au  
printemps des drageons vigoureux qui se développent très rapidement  
jusqu'à former des tiges atteignant parfois deux mètres cinquante,  
marquées de grandes taches rougessang, surtout près de la base . Les  
feuilles sont glabres, luisantes, cordées, longuement pétiolées . Les  
fleurs sont groupées en panicules lâches, à périanthe persistant ;  
fruit sec, uniloculaire, monosperme, indéhiscent, renfermé entre les  
divisions du périanthe accrescent . Grâce à ses rhizomes traçants,  
cette plante pousse avec une telle vigueur qu'il est difficile d'en  
débarrasser un endroit où elle a végété . Originnaire d'Extrême-Orient  
sa vigueur explique la facilité de son acclimatation dans de nombreu-  
-ses régions de notre pays .

Dès 1896 PERKIN (97) a analysé les constituants de cette plante  
il traite la racine pulvérisée par l'alcool bouillant puis concentre  
la solution extractive, la dilue avec de l'eau et l'épuise par l'é-  
-t~~her~~ ce qui lui permet d'isoler une première fraction contenant de



l'émodine et une cire . L'auteur ajoute alors à la solution aqueuse de l'eau de baryte qui produit un précipité blanc sale qu'il élimine par filtration . Le filtrat, de couleur rouge vif, est neutralisé par de l'acide acétique et saturé de chlorure de sodium puis épuisé par un grand volume d'acétate d'éthyle . Ce solvant est redistillée et le résidu recristallisé dans l'alcool bouillant puis l'acide acétique . PERKIN obtient ainsi des aiguilles jaune orangé fusibles vers 202-203°, solubles dans l'acétate d'éthyle, l'eau bouillante et l'alcool bouillant, presque insolubles dans l'éther . Dissous en milieu alcalin les cristaux jaunes fournissent une solution rouge grenat . PERKIN <sup>4</sup> identifie cette substance comme étant un glucoside de formule  $C_{21} H_{20} O_{10}$  pour lequel il propose le nom de polygonine . L'étude des produits de décomposition, après hydrolyse acide, lui montre que la polygonine se dédouble en émodine et en sucre en  $C_6$  dont il ne précise pas la nature .

Par ailleurs, des résidus de recristallisation de la polygonine, l'auteur isole un produit gélatineux ayant les caractères d'un glucoside, susceptible de donner par hydrolyse de l'émodine et probablement l'éther mono méthylique de l'émodine .

GORIS et CRÉTÉ (43) observent que, dans la plante fraîche, ce glucoside se trouve combiné à des tanins . Sur une préparation microscopique, ils mettent en évidence les cellules contenant le glucoside par une solution de potasse très diluée qui les colore en rouge . Par ailleurs, ils observent qu'au moyen d'une solution diluée de chlorure ferrique, ces mêmes cellules, et celles-là seulement, se colorent en noir intense, preuve certaine de la présence d'un principe tannique . Ces auteurs ont ensuite examiné la question du dosage de l'émodine, après hydrolyse par l'acide sulfurique . Un poids donné de racine pulvérisée est porté à l'ébullition pendant une demi heure



avec de l'acide sulfurique à 5 %. Après filtration, le filtrat est agité avec du chloroforme dans une ampoule à décantation pour extraire le peu d'émodine qui a été dissoute. Le résidu restant sur le filtre et le filtre lui-même sont épuisés au Soxhlet par du chloroforme bouillant. Les liqueurs chloroformiques réunies sont distillées au bain-marie et le résidu sec repris par une lessive de soude à 5 %, ajustée ensuite à un volume fixé. On mesure ensuite la densité optique de cette solution au colorimètre DUBOSC, comparative-ment avec des solutions alcalines d'émodine de titre connu. Les auteurs insistent sur la nécessité d'utiliser le chloroforme, l'éther par exemple, dissolvant outre l'émodine, une substance spéciale qu'ils n'ont pu faire cristalliser, de consistance de masse pillulaire, se ramollissant à la chaleur. Cette substance se dissout en milieu alcalin et communique à la solution une coloration brun foncé qui perturbe gravement le dosage colorimétrique.

Par cette méthode GORIS et CRÉTÉ trouvent une teneur de 0,676 % dans la racine, tandis que MAURIN (85) n'indique que 0,45 %. Par contre, MAURIN trouve 1,35 % d'anthraquinones dans la tige.

Selon GORIS et CRÉTÉ, cette plante est un excellent purgatif, grâce à sa teneur en anthraquinones. Il semble cependant que son emploi n'est pas courant.

#### Rheum Rhaponticum

"Rhapontic" - "Rhubarbe de France"

Plante originaire de la Sibérie, acclimatée dans nos régions. Les feuilles ont un pétiole semi-cylindrique, limbe suborbiculaire profondément cordé à la base, ondulé, à 5 nervures glabres au dessus, finement pubescentes au dessous. Les feuilles supérieures ont le limbe ovale acuminé. L'inflorescence est fustigiée, feuillée et



densiflorées, avec des pédicelles plus courts que le fruit . Les akènes sont ovales, oblongs émarginés aux deux extrémités .

En 1905, TSCHIRCH et CRISTOFOLETTI (122) opérant sur un échantillon récolté dans le jardin botanique de Berne, isolent une série de composants . La rhaponticine ou rhaponticoside, l'acide chrysophanique cristallisé doré, fondant à 175-176° et contenant 1,48 % de méthoxyle, et de très faibles quantités d'anthraglucosides, de "rouge de rhubarbe" et de "rhéonigrine" .

Les auteurs soulignent que leur échantillon ne contenait ni tétrahydroxyrhapontanol, ni rhéine, ni émodyne .

TSCHIRCH et EDNER (123) en 1907 isolent en outre un corps fusible à 214° auquel ils assignent la formule  $C_{16} H_{16} O_5$  et le nom de "chrysa-pontine" . Ils pensent y reconnaître une tétrahydrométhoxyméthyl anthraquinone proche de la "rhéocrystidine" .

En 1908, HESSE (54) trouve dans un échantillon de Rhapontic, outre la rhaponticine et l'acide chrysophanique, de la chrysarone ( $C_{15} H_{10} O_5$  F. 164°) de la "méthoxychrysarone", de la "glucochrysarone" de l'acide gallique et de l'acide rhapontique ( $C_{17} H_{16} O_6$  ou  $C_{21} H_{20} O_7$ ) . Enfin, l'hydrolyse de certaines fractions au cours de l'extraction lui révèle la présence de "chrysophanine" et de "glucogalline"

En 1913, TSCHIRCH et RUSKOWSKI (125) travaillant sur un échantillon originaire du Mont Altaï, (Asie centrale) dosent 3,2 % d'oxyméthylantraquinones totales, composées d'acide chrysophanique (F. 175°), d'émodyne (F. 250°) et d'anthraglucosides .

~~En 1915, TSCHIRCH et RUSKOWSKI (125) travaillant~~

En 1923, MAURIN a pratiqué sur cette plante des dosages d'anthraquinones il a trouvé ainsi dans les racines : 2,30 % d'anthraquinones combinées, 1,20 % d'anthraquinones libres, soit 3,50 %



d'anthraquinones totales .

La drogue se présente en morceaux gros comme le poignet ou plus, en général plus longs que larges . Les fragments du rhizome sont irrégulier, noueux, et présentent une moelle en leur centre . Les fragments de racine sont plus ou moins cylindriques, dépourvus de moelle . La surface externe est brun jaune, parfois ponctuée mais toujours dépourvue de réseau losangique . La coupe transversale montre sur un fond blanc de nombreuses stries rayonnantes, rougeâtres, se dirigeant du centre vers la périphérie (rayons médullaires) . Elles ne présentent pas les systèmes étoilés que l'on observe chez les rhubarbes de Chine . Le rhapontic croque sous la dent, teint peu la salive . Son odeur est moins prononcée que celle de la Rhubarbe et sa poudre est rougeâtre . Il est fréquemment employé pour falsifier la Rhubarbe de Chine . Il est donc indispensable de connaître certaines réactions qui décèlent toutes la présence du rhaponticoside, naturellement absent de la Rhubarbe de Chine . TSCHIRCH (121) propose de faire bouillir 10 grammes de poudre dans 50 ml d'alcool faible pendant 15 minutes . On filtre et concentre la colature à 10 ml . On agite cette solution refroidie avec une dizaine de ml. d'éther . S'il s'agit de rhubarbe le liquide est encore clair après 24 heures . La présence de rhapontic est décelée par des aiguilles prismatiques incolores de rhaponticine, insoluble dans l'éther . Ces cristaux recueillis sont lavés à l'eau et traités par l'acide sulfurique, il se développe une coloration pourpre passant à l'orangé .

ESTEVE (34) épuise la drogue par l'acétone . Celui-ci est alors traité par le charbon animal qui adsorbe les hétérosides de la rhubarbe, la rhaponticine éventuelle restant en solution . Il évapore donc le solvant et fait agir l'acide sulfurique sur le résidu . Dans le cas de falsification par du rhapontic il se développe une colora-



-tion rouge orangé .

WIMMER (132) propose de laver la poudre à l'eau puis de la plonger dans une solution contenant 20 ml de potasse aqueuse (à 50 %) et 1 ml d'eau oxygénée à 100 volumes . Alors que la rhubarbe reste jaune ou vire légèrement au rouge, le rhapontic vire au bleu, le maximum de coloration étant atteint en 30 minutes .

Une méthode très simple permet de déceler le rhapontic par la fluorescence caractéristique qu'il prend éclairé par la lumière de WOOD (ESTEVE) . On place quelques centigrammes de poudre sur un carré de papier filtre de 10 cm de côté environ . On laisse tomber goutte à goutte sur cette poudre de l'eau distillée, de façon à imbiber complètement la prise d'essai . Autour de cette dernière, la partie du filtre imbibée par l'eau prend immédiatement une fluorescence bleue violet intense si la poudre examinée contient du rhapontic . On décelerait aussi des falsification de 5 % . En remplaçant l'eau par de l'acide chlorhydrique au 1/10 on pourrait déceler jusqu'à 1 % de rhapontic . On pourra examiner selon le même principe les extraits, les teintures et même les préparations galéniques . En chromatographie ascendante sur papier, on identifie très facilement un spot ayant une fluorescence bleu violacé caractéristique .

A côté du *Rheum Rhaponticum*, on cultive en France dans les jardins diverses autres espèces voisines : *Rheum undulatum* L. *Rheum compactum* L., *R. Emodi* Wall., de composition analogue, semble-t-il . En particulier elles contiennent toutes du rhaponticoside, décelable par les réactions que nous venons d'examiner .

D'autre part elles semblent contenir moins d'anthraquinones : MAURIN a trouvé dans la racine de *Rheum Emodi* 1,60 % d'anthraquinones combinées, 0,85 % d'anthraquinones libres, soit 2,45 % au total .

~~Les racines de Rhapontic~~



Les racines de Rhapontic sont fréquemment employées en médecine vétérinaire <sup>ou</sup> on les utilise comme succédané de la Rhubarbe de Chine . Le pétiole des feuilles est employé dans l'alimentation humaine pour la fabrication de confitures et de compotes dites de "rhubarbe" . Ces deux emplois sont assez importants pour justifier l'importante culture, notamment dans la Drôme .

Rumex actosa L.

"Oseille"

Plante vivace, de trente centimètres à un mètre, verte, tige dressée, simple, rameuse au sommet, à rameaux dressés ; feuilles fermes assez épaisses, ovales-oblongues sagittées, entières, à oreillettes parallèles au pétiole ou un peu convergentes, à nervures peu saillantes, les radicales assez nombreuses, les supérieures lancéolées et embrassantes ; gaine stipulaire allongée, denté, incisée ou laciniée ; fleurs dioïques en panicules longues, lâches, nues . Le fruit est un caryopse entouré des trois pièces internes du périanthé accrescentes, formant des valves frustifères membranenses, suborbiculaires en coeur, entières, munies d'une petite écaille (27) .

La plante pousse dans les prés, les bois et les pâturages de presque toute la France . Elle est cultivée dans les jardins comme légumes . Elle fleurit de mai à septembre . Cette plante est très proche de la Patience et on y trouve les mêmes constituants en proportions variables .

MAURIN y a notamment effectué des dosages d'antraquinones ; il en trouve 1,05 % dans la racine ; la feuille n'en renfermant que des traces (85) .

Comme c'est précisément la feuille qu'emploie la médecine popu-



-laire, il est peu probable que les anthraquinones jouent un rôle quelconque dans cet emploi .

L'oseille est un acidulé rafraîchissant, riche en oxalates . Elle fait la base du bouillon aux herbes .

La racine a été employée comme diurétique en infusé à 2 % .

Rumex arifolius All.

Plante vivace de trente centimètres à un mètre, verte, tige dressées, simples, rameuses au sommet, à rameaux dressés ; feuilles larges molles, minces, ovales hastées, entières, à oreillettes courtes et divergentes, à nervures saillantes, les radicales peu nombreuses et courtes, les caulinaires allongées et embrassantes ; gaine stipulaire courte, tronquée et entière, rarement longuement ciliée ; fleurs dioïques en panicule longue et nue . Le fruit est un caryopse entouré de trois pièces internes du périanthe, accrescentes, formant des valves fructifères membraneuses suborbiculaires en coeur, entières munies à la base d'une petite écaille (27) .

La plante pousse dans les bois et les ravins des montagnes : Vosges, Jura, Alpes, Forez, Auvergne, Pyrénées, Corse . Elle fleurit de juin à septembre .

Cette plante est très proche de la Patience et on y trouve les mêmes constituants, en proportions variables .

MAURIN y a notamment effectué les dosages d'anthraquinones ; il en trouve 1,35 % dans la racine, 0,30 % dans la tige et 0,25 % dans les feuilles (85) .



Rumex patienta L.

## "Patience"

Plante vivace, de un à deux mètres, à tige robuste, dressée ainsi que les rameaux . Les feuilles sont amples, peu ondulées; les inférieures ovales lancéolées, arrondies ou brièvement atténuées à la base, à pétiole canaliculé en dessus . L'inflorescence est en verticilles multiflores, rapprochés, la plupart dépourvus de feuilles, formant à la fin une panicule ample et serrée ; pédicelles articulés au dessus de la base . Le fruit est un caryopse, entouré des trois pièces internes du périanthe, accrescentes, formant des valves fructifères suborbiculaires en coeur, entières ou denticulées à la base . La plante est cultivée dans toute la France, souvent subspontanée au voisinage des habitations . Elle fleurit de juin à septembre (27) .

Il faut noter que le commerce livre indifféremment sous le nom de "Patience" Rumex patienta L., R. alpinus L. (Rhubarbe des moines), R. crispus L. (Parelle) ou R. obtusifolius L. (parelle) . Les caractères macroscopiques de ces plantes sont extrêmement proches, ainsi d'ailleurs que leur composition chimique . Cependant MAURIN, (85) effectuant des dosages sur ces diverses espèces, établit le tableau comparatif suivant (en pourcentage)

|                 | racines | tiges  | feuilles |
|-----------------|---------|--------|----------|
| R. patienta     | 1,25    | 0,45   | traces   |
| R. alpinus      | 0,90    | 0,10   | traces   |
| R. crispus      | 0,20    | traces | 0        |
| R. obtusifolius | traces  | traces | 0        |

Il ressort du tableau ci-dessus que la teneur en anthraquinones des différentes drogues vendues sous le nom de Patience est très inégale . Mais il faudrait faire des dosages dans de nombreux échantil-



-lons et évaluer également les tanins qui entrent dans la composition de ces plantes .

JUMEAU (60) s'est livré à une analyse chimique de quelques Rumex formant la sorte commerciale "patience" . Il soumet la racine contusée ainsi que la partie souterraine des tiges, à l'hydrolyse par ébullition avec de la soude à 1 %, ce qui a pour effet de détruire les combinaisons hétérosidiques dans lesquelles les oxyméthylanthraquinones se trouvent partiellement engagées . La solution est alors acidifiée puis épuisée par le benzène qui se colore en jaune . Le benzène décanté est épuisé par de l'ammoniaque qui se colore en rouge cerise (émodine) tandis que le benzène reste encore coloré . Ce solvant décanté est évaporé, laissant un résidu jaune qui fondu avec de la potasse en pastille donne une coloration bleue . Ce même résidu jaune, traité à froid par une goutte d'acide sulfurique pur, donne une coloration rouge, ce qui permet d'identifier l'acide chrysophanique .

Quant à l'émodine, on peut l'isoler par évaporation du benzène . On chauffe le résidu avec quelques gouttes d'acide sulfurique pur, jusqu'à émission de vapeurs blanches . On verse alors dans l'eau distillée saturée d'ammoniac et on observe une coloration rouge cerise caractéristique dans ces conditions opératoires selon TSCHIRCH des émodynes du groupe frangula émodine .

JUMEAU démontre encore que l'émodyne se trouve dans ces plantes en combinaisons très labile avec un tannoïde . En effet, une teinture alcoolique de plante stabilisée donne directement la réaction de BORNTRAGER . Débarrassé de ses tanins par le sous acétate de plomb elle ne donne plus cette réaction . Si par contre on fait agir le sous acétate de plomb après avoir porté la teinture à l'ébullition en présence d'acide sulfurique , il y a hydrolyse du composé tannoïde



et la teinture, quoique débarrassée de ses tanins, donne encore la réaction de BORNTRÄGER .

Il importe de souligner que cette expérience ne peut être effectuée qu'avec une teinture préparée à partir d'une drogue stabilisée ou mieux encore, à partir de la plante fraîche . En effet, la plante contient également une diastase qui, au cours de la dessiccation, hydrolyserait rapidement la combinaison dans laquelle entre l'émodyne . Il est à remarquer que cette combinaison est extrêmement labile puisque la réaction de BORNTRÄGER est directement positive, alors qu'une hydrolyse préalable est généralement nécessaire puisque seules les anthraquinones libres se colorent en rouge en milieu alcalin .

La médecine populaire fait un large emploi de la patience comme purgatif et il est hors de doute qu'une grande partie de cette action doit être rapportée à la présence de l'émodyne et d'acide chryso-phanique .

Elle est également employée en infusé à 2 % à usage interne dans le traitement de la gale et des maladies de peau . On en prépare un extrait, un sirop .

En outre, les travaux de SAGET ont montré qu'elle renferme une combinaison organique ferrugineuse, formée en fixant le ~~sel~~ fer du sel . Ceci explique son emploi contre l'anémie à la dose de 1 à 3 grammes de poudre de racines par jour, répartie en 2 à 4 cachets .

Rumex scutatus L.

"Oseille ronde"

Plante vivace de vingt à cinquante centimètres, glauque, à souche longuement rampante ; tiges nombreuses, étalées redressées, flexueuses, rameuses dichotomes, fragiles, feuillées ; feuilles épaisses aussi larges que longues, ovales hastées ou suborbiculaires



palminervées, toutes à pétiole plus long que le limbe ; fleurs poly-games en verticilles pauciflores, écartés, nus ; pédicelles articulés au dessus du milieu . Le fruit est un caryopse entouré des trois pièces internes du périanthe accrescent, formant des valves fructifères membranenses, suborbiculaires en coeur, entières . La plante pousse dans les éboulis calcaires, au pied ou même sur les vieux murs dans presque toute la France et la Corce (27) . Cette plante est très proche de la patience, et on y trouve les mêmes constituants en proportions variables .

MAURIN, effectuant des dosages d'anthraquinones, en trouve 0,55% dans la racine et 0,15 % dans la tige, la feuille n'en renfermant que des traces (85) .



RENONCULACÉES

ADONIS VERNALIS L. "ADONIS DU PRINTEMPS"

Selon la légende, cette plante serait née d'une goutte de sang du dieu Adonis. Elle présente une souche vivace, épaisse, noirâtre, surmontée d'une tige de 10 à 30 centimètres. Les feuilles inférieures sont réduites à des écailles tandis que les autres sont herbacées, multifides, à lanières linéaires. Les fleurs solitaires <sup>ont</sup> cinq sépales pubescents et une douzaine de pétales oblongs jaune vif. Les carpelles sont arrondis, pubescents, à bec court, recourbé et appliqué, ce qui permet de pratiquer une différenciation avec d'autres espèces extrêmement proches: Adonis Aestivalis, A. PYRENAICA D.C. et A. AUTOMNALIS L. Les fruits sont des akènes verdâtres, obovales.

En France cette plante se rencontre dans le pâturage sec des Cévennes. Elle existe également en Alsace. Elle fleurit en Avril-Mai (27).

La belle couleur jaune des fleurs de cette plante provient de la présence d'une quinone de formule assez simple, la 2-6 diméthoxybenzoquinone. Walter KARRER (61) a réussi à l'isoler à partir des fleurs mais il note qu'on la rencontre également dans les parties vertes de la plante, quoiqu'en quantité très faible. Il indique un procédé d'extraction: la drogue est mise en contact à la température ordinaire avec de l'alcool à 40°C; l'extrait alcoolique est filtré et traité par du charbon actif. L'adsorbat sur charbon



est séché vers 30 à 35° et épuisé par du chloroforme chaud. L'extrait chloroformique est évaporé en s'aidant du vide vers la fin de l'opération. Il reste un résidu huileux qu'on met en contact à froid avec de l'eau et de l'éther. La solution aqueuse est concentrée dans le vide sans dépasser 40° puis mélangée avec un même volume d'éther et abandonnée pendant une nuit au réfrigérateur. La diméthoxyquinone se sépare sous forme d'une poudre cristalline jaune d'or; recristallisée dans l'alcool elle fournit des prismes jaune d'or, fusibles à 50°, sublimables, peu solubles à froid dans l'eau, l'éthanol et l'éther, très solubles à chaud dans l'acide acétique et les solutions alcalines qui fournissent alors une solution d'un rouge intense.

La structure de cette quinone a été confirmée par la synthèse décrite par HOFFMANN en 1878 (56): Il l'obtient par oxydation de l'éther diméthylque du propylpyrogallol.

R. LATOUR (71) lui a donné le nom d'ADONISQUINONE.

L'Adonis vernalis est inscrite au tableau C du codex. Elle est employée en infusions à 0,5 - 1,50%. On emploie également un extrait fluide, aux doses de 1 à 3 grammes et des cahets de poudre de plante dosés à 0,50, avec des prises maxima de 1 gramme et 3 grammes par 24 heures.

L'Adonis vernalis régularise le pouls, élève la pression sanguine, accroit la diurèse. Ce médicament agit à la façon de la digitale mais on admet qu'il ne s'accumule pas dans l'organisme.



Cette action est sans rapport avec la présence dans cette plante de l'Adonisquinone. Elle est à rapporter à des hétérosides adonidoside, adonivernoside, adonitoxine dont le mélange est actif comme cardiotonique et diurétique aux doses de 2 à 5 mg.



DROSERACEES

DROSERA INTERMEDIA Hayn.

"DROSERA"

---

Petite plante herbacée comportant des hampes florales de 4 à 10 centimètres simples, courbées-géniculées à la base, puis redressées, naissant latéralement au-dessus d'une rosette foliaire, dépassant à peine les feuilles à la floraison. Les feuilles sont dressées, à limbe obovale, insensiblement atténué en long pétiole tout à fait glabre. En bordure du limbe se trouvent des poils glanduleux rougeâtres susceptibles de se replier vers l'intérieur, emprisonnant de petits insectes comme le fait *Drosera rotundifolia* L. La fleur comprend 5 sépales appliqués, étalés au sommet à la maturité, 5 pétales, 5 étamines libres; stigmates plans, émarginés, rougeâtres; le fruit est une capsule presque en poire égalant ou dépassant le calice et contenant des graines obovales, tuberculeuses.

La plante pousse en France dans les marais tourbeux de l'ouest du Centre et du Nord. Elle fleurit au mois de Juillet-Août (27)

La chimie du *Drosera intermedia* est extrêmement proche de celle du *drosera rotundifolia*. En fait, il contient les mêmes principes quinoniques et semble même en être un peu plus riche (voir page 65).



A DENOEL (30bis) pratiquant des dosages de plumbagol, indique 1,72 à 2,10% dans la plante entière et 1,96% dans les fleurs. Cette teneur varie d'ailleurs suivant la provenance de la plante et l'époque de sa récolte:

|         | avant floraison | en fleurs |
|---------|-----------------|-----------|
| Campine | 2,27            | 1,40      |
| Fagues  | 1,44            | 1,09      |



DROSERACÉES

DROSERA ROTUNDIFOLIA L.

"DROSERA"

---

Petite plante herbacée comportant des hampes florales de six à vingt centimètres, simples, dressés dès la base, naissant du centre d'une rosette foliaire, trois à quatre fois plus longues que les feuilles. Les feuilles sont étalées sur le sol, à limbe orbiculaire, brusquement rétréci en un long pétiole couvert au-dessus de poils roussâtres. La fleur comprend 5 sépales appliqués-conjoints, 5 pétales, 5 étamines libres, stigmate capité, entier, blanchâtre. Le fruit est une capsule oblongue, égalant ou dépassant le calice, renfermant des graines fusiformes, ailées aux deux bouts (27)

Cette plante peut se rencontrer dans les marais tourbeux de presque toute la France, à l'exception de la région méditerranéenne mais n'y fait l'objet d'aucune récolte. Elle fleurit de Juin à Août. Les principaux producteurs sont la Belgique, la Hollande et les pays d'Europe Centrale.

Le Drosera tire son nom du grec, langue dans laquelle il signifie "rosée"; en effet les poils des feuilles retiennent des gouttelettes dont l'aspect évoque celui de la rosée.

Mis en contact avec de petits objets ou de petits animaux, ces poils se replient les uns sur les autres, emprisonnant l'insecte éventuel. Selon certains auteurs, il existerait dans ces poils un ferment protéolytique qui pratiquerait une véritable "digestion"



de la proie. Le drosera serait ainsi une plante carnivore. Pour d'autres, les insectes seraient simplement retenus mécaniquement et digérés ensuite par des bactéries.

Dès 1833, LUCAS et TROMSDORF signalaient une matière colorante rouge dans le Drosera rotundifolia. En 1907 BRISSEMORET et COMBES y caractérisent par entraînement à la vapeur une oxynaphtoquinone (I7) identifiée par la suite en 1936 par DIETERLE et KRUTA comme étant la 2 méthyle 5 hydroxy 1-4 naphtoquinone ou plumbagine, déjà isolée du Plumbago europaea L (voir page 99).

En 1935, DIETERLE (32) découvre une autre quinone, de point de fusion élevé (225°) qui ne passait donc pas lors des entraînements à la vapeur de BRISSEMORET et COMBES, pas plus d'ailleurs qu'une carboxyhydroxynaphtoquinone de point de fusion 292°, séparée tout récemment par KRAHL à partir d'un extrait alcoolique repris par l'eau chaude. Cette dernière substance cristallise en aiguilles jaunes (69).

A. DENOEL (30bis) a pratiqué des dosages de plumbagol sur des droseras de différentes provenances: La plante est finement divisée avec du sable puis épuisée par le chloroforme en milieu acide. La phase aqueuse est enlevée par Igr. de gomme adragante. Une partie aliquote du chloroforme décanté est alors traitée 4 à 6 fois par la soude à 3%. L'auteur ajoute alors à la solution alcaline 10 à 15 cc d'acide chlorhydrique à 20%. La solution d'abord rouge framboise passe au jaune. La solution acide est épuisée à nouveau à 3 reprises par le chloroforme qui s'empare du plumbagol en se colorant au jaune-chromate. Le chloroforme est filtré, ajusté à



un volume donné et l'absorption de la solution est mesurée au colorimètre avec filtre 440 et sous une épaisseur de 1cm. qui donne immédiatement la teneur correspondante en plumbagol et le pourcentage en se rapportant à un tableau d'étalonnage.

L'auteur trouve ainsi des résultats qui varient beaucoup avec la provenance de la plante. C'est ainsi que dans la plante entière il trouve 1,05% dans un échantillon provenant de Campine, 0,7% dans un autre de Fagnes et 0,51 dans un échantillon hollandais. Il trouve encore les résultats suivants:

|                | Campine | Hollande |
|----------------|---------|----------|
| Fleurs: .....  | 1,01    | 1,34     |
| tiges .....    |         | 0,40     |
| feuilles ..... |         | 0,78     |
| poils .....    |         | 0,22     |
| pétioles ..... |         | 0,45     |

L'auteur indique aussi que cette teneur varie selon l'époque de la récolte:

| Provenance    | avant floraison | en fleur |
|---------------|-----------------|----------|
| Campine ..... | 0,72            | 0,88     |
| Fagne .....   | 0,80            | 0,83     |

Du point de vue pharmacodynamique, l'action physiologique du Drosera rotundifolia ou, de ses préparations est à rapporter principalement aux principes quinoniques qu'il contient. Notons une remarquable action bactériostatique et bactériolytique due à la plumbagine, s'exerçant principalement sur le streptocoque, le staphylocoque et le pneumocoque (de SAINT RAT) (31). En outre,



selon KRAHL, la carboxyhydroxynaphtoquinone supprime la toux expérimentale déclanchée chez le chat par excitation du nerf laryngé. Il est donc très vraisemblable que cette action tuciplégique de la carboxyhydroxynaphtoquinone soit à rapprocher de l'emploi que la médecine populaire fait du Drosera rotundifolia contre la coqueluche. En outre, cette même substance a une action spasmodique sur l'intestin isolé de rat et de cobaye préalablement excité par l'acétylcholine ou le chlorure de baryum. Cette action se retrouve dans la teinture de Drosera qui est officinale et se prépare avec une partie de plante pour 5 parties d'alcool à 60°. Cette teinture s'emploie à raison de 0,50 à 2 grammes par dose et de 3 à 10 grammes par 24 heures. ~~Après~~ Aux enfants on administre dix gouttes par année d'âge.

Notons enfin que, selon BRISSEMORET et COMBES, la plante entière fraîche possède des propriétés rubéfiantes.



RHAMNACEES

PALIURUS AUSTRALIS Gaertn.

(= P. Aculeatus Lamk.)

(= RHAMNUS PALIURUS L.)

"P A L I U R E "

ou

"PORTE CHAPEAU"

ou

"EPINE DU CHRIST"

Arbrisseau de deux à trois mètres, glabre, épineux, à rameaux flexueux en zig-zag; feuilles alternes, caduques, brièvement pétiolées, obliquement ovales, à trois nervures; stipules épineuses inégales, l'une longue, droite ascendante, l'autre courte, arquée, réfléchie; fleurs jaunes, petites, en grappes axillaires à pédicelles plus longs que le calice; calice en roue à cinq lobes étalés, lancéolés aigus, aussi longs que le tube; cinq pétales roulés en dedans; ovaire à demi enfoncé dans le disque et lui adhérent, libre supérieurement, surmonté d'un style trifide court; fruit sec, indéhiscent, hémisphérique, entouré d'une aile plissée rayonnée, ondulée sur les bords, d'un rouge brun, à trois noyaux soudés ensemble. (27)

Cette plante pousse dans les haies et les lieux stériles de la région méditerranéenne (Provence, Languedoc, Roussillon), on la rencontre encore jusque dans la Drôme. Elle fleurit de Juin à Septembre.

E. MAURIN (86<sup>200</sup>), procédant à des dosages systématiques d' $\phi$ oxyméthylanthraquinones dans la famille des Rhamnacées, signale la présence de 0,95% de dérivés anthracéniques dans l'écorce de tige.

De même, dans ZIZYPHUS VULGARIS Lamk, (Jujubier) plante cultivée dans toute la région méditerranéenne et subsponnée au delà, il trouve 0,20% d'anthracéniques dans l'écorce de tige et 0,05% dans le fruit.



Rappelons que le fruit de Paliure est relativement riche en rutoside ainsi que l'a montré R. PARIS (90).

Quant au Jujubier, les fruits rentrent dans la composition d'une pâte pectorale et font partie des quatre fruits pectoraux. Par ailleurs, le bois est très anciennement connu et employé par les médecins arabes qui utilisent le mélange de cendres de bois de jujubier et de vinaigre en application sur les plaies faites par les vipères.



RHAMNACEES

## "ALATERNE"

RHAMNUS ALATERNUS

Arbrisseau de un à cinq mètres ou sous-arbrisseau peu élevé à rameaux alternes, non épineux, glabres; feuilles persistantes, coriaces, alternes, ovales ou lancéolées, à bords cartilagineux lâchement dentés, munies, de chaque côté de la nervure médiane de quatre à six nervures peu saillantes; fleurs dioïques jaunâtres en petites grappes multiflores bractéolées; calice à cinq lobes lancéolés réfléchis dans les fleurs mâles, dressés dans les fleurs femelles; pétales nues; style bi-trifide. Le fruit est une drupe renfermant des graines à sillon dorsal ouvert. Cette plante est polymorphe. Elle pousse dans les rochers et les coteaux calcaires du midi et de l'ouest, jusque dans l'Isère, l'Ardèche, l'Aveyron, le Lot, la Vienne, le Maine et Loire, ainsi qu'en Corse. Elle fleurit en Mars-Avril (27).

Maxel HOARAU (55) a longuement étudié cette plante. Il a notamment pratiqué des dosages d'oxyméthylanthraquinones par la méthode pondérale de DAELS (29), précisée par ASTRUC et GIROUX (3) et a trouvé les résultats consignés ci-dessous exprimés en grammes % rapportés à la poudre desséchée:

|                    | Anthraquinones libres | Combinées | totales |
|--------------------|-----------------------|-----------|---------|
| Feuille            | 0,30                  | 6,50      | 6,80    |
| Ecorces de tiges   | 0,30                  | 5,40      | 5,70    |
| Ecorces de racines | 0,50                  | 6,55      | 7,05    |



Ces dosages ont été pratiqués sur les Alaternes stabilisées suivant la technique de PERROT et GORIS.

Des dosages effectués sur des feuilles d'Alaterne séchées à l'ombre sans stabilisation ont montré que le taux des anthraquinones libres passe à 2,5%. Ce qui doit être évidemment rapporté à l'hydrolyse fermentaire des composés glucosidiques. Quant à la teneur en anthraquinones totales, elle passe à 7,65%, ceci, très vraisemblablement, sous l'influence de l'action des oxydases sur les formes réduites.

Signalons que MAURIN, pratiquant ce dosage par sa méthode colorimétrique trouve des chiffres beaucoup plus faibles (2,30% dans les feuilles) (84).

Du point de vue de l'action physiologique, l'alaterne est peu employée en médecine populaire. Lorsqu'elle l'est, c'est son activité cardiovasculaire qui est recherchée. HOARAU vérifie sur le chien que les préparations d'écorces ou de feuilles d'Alaterne, stabilisées ou non, provoquent une chute de pression importante, de la bradycardie, suivie fréquemment d'une augmentation de compensation des contractions ventriculaires. Le rein présente de la vasoconstriction suivie de vasodilatation de compensation. Cette action est tout à fait comparable à celle obtenue par ASTRUC et GIROUX ( 2 ) avec d'autres drogues à oxyméthylanthraquinones, notamment le Cascara.

L'Alaterne et ses préparations possèdent également une action purgative, plus marquée si la plante a été stabilisée. Les meilleurs résultats ont été obtenus chez l'homme avec l'extrait de feuilles stabilisées, traitées par l'alcool à 50°. L'alcool à 70° donne un extrait



plus actif mais qui, parfois, provoque de légères coliques. Cet extrait doit être employé comme purgatif à la dose de 7 gr. 50 à 10 grammes.

Signalons enfin que les feuilles d'Alaterne passent pour être légèrement astringentes en usage externe. Elles étaient employées jadis en gargarismes.



RHAMNACEES

## RHAMNUS ALPINA L.

Arbrisseau de un à trois mètres, dressé, un peu t<sup>2</sup>otueux, à rameaux alternes, non épineux, les jeunes pubescents; feuilles caduques, alternes, ovales ou suborbiculaires, obtuses, denticulées munies de chaque côté de la nervure médiane de 10 à 15 nervures saillantes, parallèles, droites; stipules un peu plus longues que le pétiole; fleurs dioïques verdâtres, en faisceaux paniciflores; calice à 4 lobes triangulaires, aussi long que le tube; 4 pétales oblongs; le fruit est une drupe renfermant des graines à sillon dorsal ouvert.

Cette plante pousse dans les rochers et les éboulis des montagnes calcaires: Côte d'Or et Saône et Loire; Jura et Bugey; Alpes; Cevennes jusque dans le Lot et le Cantal; Corbières et Pyrénées. Elle fleurit en Mai-Juin (27).

E. MAURIN et Mademoiselle MATHOU signalent cette plante comme étant la Rhamnacée indigène la plus riche en anthraquinones (87) Le dosage des anthracéniques totaux après extraction des glucosides et hydrolyse acide, donne les résultats suivants:

|                    |        |
|--------------------|--------|
| Ecorce de tige     | 4,10 % |
| Fruits .....       | 3,15 % |
| Feuilles .....     | 2,05 % |
| Ligneux de la tige | 1,50 % |



Soumettant des coupes aux vapeurs d'ammoniaque ~~ou~~<sup>ou</sup> à la pyridine les auteurs localisent en outre de ces composés anthracéniques dans les rayons médullaires, la périphérie de la moelle, le parenchyme libérien et certaines zones circulaires du parenchyme ligneux lignifié. Les cellules qui en renferment sont isolées ou en petits groupes, surtout dans le voisinage des vaisseaux et des rayons médullaires.

Cette plante ne semble pas utilisée par la médecine populaire.



RHAMNACEES

RHAMNUS CATHARTICA L.

NERPRUN

Le nom "rhamnus" vient du grec "RABDOS" qui signifie "baguette", par allusion à la flexibilité des rameaux de cette plante. C'est un arbrisseau de 2 à 4 m. de haut, à rameaux opposés, épineux, d'un brun noirâtre, les jeunes pubescents. Les feuilles sont caduques, fasciculées sur les anciens rameaux, subopposées sur les jeunes, larges de 2 à 3cm., ovales ou elliptiques, denticulées, présentant de chaque côté de la nervure médiane 3 à 4 nervures convergentes, saillantes. Pétiole égalant la moitié du limbe, 2 à 3 fois plus long que les stipules. Fleurs dioïques jaunâtres, en faisceaux bien fournis; calice à 4 lobes lancéolés égalant le tube, 4 pétales plans. Fruit drupacé noir à maturité, renfermant une seule graine à sillon dorsal profond et fermé. Cette plante pousse dans les haies et les bois de presque toute la France, encore qu'elle soit rare dans le midi. Elle fleurit en Mai-Juin (27).

Les travaux les plus intéressants qui aient été faits sur le Nerprun ont été publiés en 1925 par BRIDEL et CHARAUX (II). Les auteurs ont isolé de cette plante un complexe glucosidique instable que l'eau, à froid dissocie en un glucoside insoluble cristallisé et en un mélange de glucosides solubles dans l'eau.

Les auteurs recueillent l'écorce de nerprun avec précaution afin d'éviter de la meurtrir, ce qui libèrerait un ferment agissant sur les glucosides. Ils en séparent l'épiderme et font sécher rapidement au soleil. L'écorce sèche est finement pulvérisée.



Par épuisement par l'alcool à 95° dans un appareil Soxhlet, il se forme peu à peu au sein de la solution alcoolique un dépôt jaunegrisâtre d'apparence cristalline qu'on sépare par filtration à chaud et qu'on lave à l'alcool bouillant. Ils obtiennent ainsi le complexe glucosidique du nerprun, stable dans l'alcool bouillant mais dissocié par simple action de l'eau froide. Séché à l'air, il a une teinte jeune-verdâtre. Il est inodore, de saveur résineuse puis amère et désagréable. Les alcalis colorent sa solution en rouge foncé intense. Il est soluble dans l'eau froide avec décomposition: la solution se trouble peu à peu et laisse déposer des aiguilles incolores. Ce complexe est formé de plusieurs glucosides dont l'hydrolyse fermentaire donne du primeverose et des oxyméthylantraquinones. Un de ces glucosides a été obtenu à l'état cristallisé: les auteurs le nomment RHAMNICOSIDE. Quant à la partie soluble dans l'eau, elle est constituée au moins par deux glucosides dont l'un, en faible quantité, serait un glucoside de l'émodine, l'autre fournissant par hydrolyse fermentaire une oxyméthylantraquinone différente.

Dans une autre publication (12) BRIDEL et CHARAUX nomment RHAMNARTICOSIDE ce complexe glucosidique instable en présence d'eau. Par ailleurs, ils donnent quelques précisions sur le RHAMNICOSIDE: - Ce corps fournit des sels alcalins ou alcalino-terreux donnant en solution par exposition à l'air et à la lumière, des colorations bleu violet très stables. La solution violet-bleue obtenue avec la solution de soude, additionnée d'alun, vire au rouge et la solution revient au violet bleu par adjonction de carbonate de sodium. Si on ajoute alors trois volumes d'alcool à la solution,



il se forme en quelques heures un précipité vert et la liqueur reste colorée en rouge. Ce précipité vert rappelle la matière colorante désignée sous le nom de "vert de Chine" et préparée par les chinois avec l'écorce de deux espèces de Rhamnus: Rhamnus UTILIS et Rhamnus CHLOROPHORA.

Le nerprun purgatif fournit lui aussi ce "vert de Chine".

Par hydrolyse acide, le rhamnicoside fournit le RHAMNICOGÉNOL, du glucose et du xylose. Par hydrolyse au moyen de l'eau bouillante ou par les ferments, il donne du rhamnicogénol et du primévérose.

Le rhamnicogénol est un dérivé du méthyl-anthranol et sa composition répond à celle du pentahydroxyméthylantranol. Il est très instable et fournit en milieu alcalin une solution rose ayant une belle fluorescence bleue.

Par ailleurs, BINSWANGER et BUCHNER ont retiré de l'écorce de nerprun un rhamnoside qu'ils nomment RHEMNOXANTHINE.

Ce corps donne par hydrolyse 3 molécules de rhamnose et du méthylquercétol.

Pour BRIDEL et CHARAUX, la rhamnoxanthine est au contraire un rhamnoside de l'émодол, probablement identique, selon eux, au franguloside de la Bourdaine.

Dans l'écorce sèche, on trouve encore de l'émодол et du chrysophanol libre, en petite quantité, ou engagés dans des combinaisons hétérosidiques. L'<sup>em</sup>émодол du nerprun serait analogue à la frangula-émодол. C'est la <sup>trioxy</sup>~~trioxy~~ I-6-8 méthyl 3 anthraquinone qui se présente en petits cristaux orangés fusibles à 254°.



C'est surtout le fruit du nerprun qui est employé et officinal. C'est un purgatif très énergique, vanté dans l'hydropisie; 20 à 30 fruits suffisent à purger. On prétend que deux fruits pris chaque matin éloignent les accès de goutte. Mais ce n'est guère qu'à l'état de sirop et à la dose de 20 à 30 grammes qu'on emploie le nerprun. Ce sirop est très usité dans la médecine canine. L'écorce moyenne du tronc de nerprun est dit-on, vomitive.



RHAMNACÉES

RHAMNUS FRANGULA L.

BOURDAINE

BOURGENE

AULNE NOIR

Arbrisseau de 1 à 4m. dressé, à rameaux alternes, non épineux, les jeunes glabrescents; feuilles caduques, alternes, ovales, entières, munies de chaque côté de la nervure médiane de 8 à 12 nervures saillantes, parallèles; stipules égalant la moitié du pétiole; fleurs hermaphrodites, verdâtres, en faisceaux peu fournis; calice à 5 lobes lancéolés, aussi long que le tube; 5 pétales ovales; style simple à stigmate capité. Cette plante pousse dans les haies et les bois de presque toute la France. Elle fleurit d'Avril à Juillet (27).

Le premier travail sur l'écorce de Bourdaine est dû à GERBER en 1828 (41). Il y trouve une petite quantité d'huile essentielle, un peu d'acide cyanhydrique, de la cire, de la chlorophylle, de l'albumine, de la gomme et une matière colorante devenant rouge foncé par les alcalis.

En 1849 BINSWANGER (10) reprend les études de Gerber sans faire beaucoup progresser la question. Il obtient une matière colorante jaune, cristallisable, virant au rouge par les alcalis, qu'il nomme "RHAMNOXANTHINE".

En 1853, BUCHNER (20) trouve également la "rhamnoxanthine" et la rapproche du chrysophanol de la rhubarbe.

En 1855 WINCKLER (133) indique également un procédé d'extraction de cette rhamnoxanthine.



En 1857 CASSELMANN (25) obtient un produit cristallisé, la franguline qu'il regarde comme identique à la rhamnoxanthine; la franguline, selon Casselmann, n'existe que dans les vieilles écorces. Les écorces jeunes et fraîches n'en renferment que peu ou point. Casselmann extrait la franguline par l'eau et l'ammoniaque bouillantes et il la précipite par l'acide chlorhydrique. Le précipité est dissout dans l'alcool à 80° en présence d'acétate neutre de plomb qui précipite les impuretés. Après filtration on ajoute de l'eau jusqu'à trouble. On chauffe pour avoir une solution limpide et on laisse cristalliser.

La franguline est une masse cristalline jaune citron formée de plaques quadratiques transparentes jaune clair. Elle cristallise dans 160 parties d'alcool à 80° bouillant. Les alcalis la dissolvent en donnant une forte coloration rouge pourpre.

En 1858, T. L. PHIPSON (98) isole un corps cristallisé analogue

En 1865 BUCHNER (21) obtient une matière colorante rouge en cristaux aciculaires qu'il regarde comme proche de l'Alizarine et qui serait un produit de décomposition de la rhamnoxanthine sous l'action de la chaleur (émodyne ?).

C'est KUBLY (70) qui en 1866 montra que le principe actif de la bourdaine était de nature glucosidique. Il isole également un glucoside fusible à 150° qu'il nomme "AVORNINE".

En 1869, A. FAUST (37) prépare également l'avornine et confirme la nature glucosidique de la franguline de Casselmann, dédoublée en un sucre et acide frangulique.



En 1876 LIEBERMANN et WALDSTEIN (76) ont extrait l'émodyne de l'écorce de bourdaine mais ils ne pensent pas à l'identité de l'acide frangulique et de l'émodyne. KEUSSLER (62), en 1878, formule la même opinion.

En 1888, P. SCHWABE a démontré que la franguline était constituée de l'union d'une molécule de rhamnose et d'une molécule d'émodyne avec élimination d'eau. A partir de 10kg. d'écorce, il prépare 6gr. de franguline et 10gr. d'émodyne. T.E. THORPE et H.H. ROBINSON (119), en 1890, THORPE et MILLER, en 1892 (118), vérifient les conclusions de Schwabe.

Les rendements obtenus par les différents auteurs ne s'élèvent pas à 1 gramme par kilog. d'écorce. D'autre part les propriétés du franguloside ne sont pas concordantes: la forme cristalline est en tables quadratiques pour Casselmann, en aiguilles réunies en étoiles ou en sphères microcristallines pour Thorpe et ses collaborateurs. Le point de fusion varie de + 244° (Casselmann) à + 225° (Thorpe et Robinson). Il renferme 1,55 à 2,54% d'eau. Toutes ces discordances tiennent aux difficultés rencontrées par les auteurs dans l'isolement du franguloside pur.

CASPARIS et MAEDER, en 1925 (24) épuisent l'écorce par l'éther renfermant 5, 10, 20, 30, 50% d'alcool méthylique puis par de l'alcool méthylique pur. Dans l'éther renfermant 5 et 10% de méthanol, ils ont obtenu du RHAMNOL et de la RHAMNOCERINE. Les liquides obtenus avec les autres solvants ont été concentrés à 1/10, filtrés, concentrés à nouveau et précipités par le chloroforme. L'huile rouge obtenue, insoluble dans le chloroforme, a été épuisée par l'éther,



l'éther acétique et l'acétone. Le résidu qui renferme le principe actif a été dissous dans l'alcool méthylique à 8% environ. La solution a été précipitée par l'acétate neutre de plomb et le liquide, après filtration traité par l'acétate basique de plomb. C'est ce nouveau précipité qui contient le principe actif. On le met en suspension dans le méthanol et on le décompose par l'acide sulfhydrique. La solution filtrée est alors évaporée dans le vide.

D'après les auteurs, le produit obtenu est encore très impur. Par hydrolyse, ils ont obtenu de l'"EMODINE", du "CHRYSOPHANOL", de la "MONOMÉTHYLEMODINE", du glucose, du rhamnose et un peu de fructose. Les auteurs concluent qu'il s'agit du glucoside de la franguline et l'appellent GLUCOFRANGULINE, glucoside primaire, la franguline étant le glucoside secondaire.

BRIDEL et CHARAUX (13) montrent en 1930 que l'écorce de bourdaine contient un ferment soluble hydrolysant les glucosides anthraquinoniques solubles dans l'eau avec formation d'un abondant précipité. Celui-ci est constitué en majeure partie par un franguloside, facile à obtenir cristallisé par la suite. Les auteurs indiquent ainsi un procédé permettant d'extraire 25% de franguloside à partir de l'écorce: En effet cette substance ne se trouve pas libre dans l'écorce mais engagée dans une combinaison glucosidique. Ainsi les auteurs précédents n'obtenaient que la partie mise en liberté fortuitement au cours des extractions, Bridel et Charaux mélangent la bourdaine pulvérisée du commerce (c'est-à-dire ayant au moins un an d'âge) avec 4 fois son poids d'eau. Le ferment de l'écorce agit sur le glucoside et le précipité de franguloside se fixe sur la partie de la poudre insoluble dans l'eau. Après 12



heures la poudre est essorée et séchée à 30°. Cette poudre "auto-hydrolysée" est alors traitée par percolation continue à l'éther pendant 12 heures. Le franguloside brut se dépose dans l'éther. On en obtient 45gr. par kilo. Pour le purifier, on le fait d'abord cristalliser dans l'alcool à 95° (rendement: 25gr. par kilo), puis successivement dans l'alcool anhylique et dans un mélange de deux volumes de pyridine avec un volume d'eau. On obtient le franguloside sous forme d'une poudre orangée à reflets soyeux rappelant la litharge cristallisée. Au microscope elle est constituée par des cristaux jaune pâle en fuseaux nettement séparés, ne possédant ni odeur ni saveur. Le franguloside renferme 4,45% d'eau qu'il perd à + 90° dans le vide, c'est-à-dire une molécule.

Le pouvoir rotatoire dans l'acide acétique est de  $[\alpha]_D = -134^{\circ}40$ . Le point de fusion instantanée au bloc maquette est de + 246°. A + 197° il change de couleur et le point de fusion est alors + 249°. C'est un composé réducteur, équivalent par la méthode de Bertrand à 0,348 glucose.

L'hydrolyse acide en est difficile par suite de son insolubilité dans les acides minéraux dilués. On emploie l'acide formique renfermant 1/3 d'eau et 3% d'acide sulfurique. A 10 °C l'hydrolyse est totale. On obtient ainsi 38,80 à 40,94% (théorie = 39,42%) de rhamnose.

Les mêmes auteurs opérant sur une écorce récemment desséchée, n'obtiennent pas de franguloside mais un rhamnoside différent, le FRANGULAROSIDE (14). L'écorce de bourdaine récoltée par eux est séchée rapidement, privée de son épiderme, pulvérisée et passée au



tamis n° I5. On la fait macérer 5 heures dans 4 fois son poids d'eau distillée. On exprime à la presse et fait sécher à l'étuve à + 30°. La poudre perd ainsi 25% de son poids. Cette poudre sèche "autohydrolysée" renferme le précipité formé au cours de l'hydrolyse des glucosides solubles. On la traite par percolation continue à l'éther pendant 12 heures. On recueille le dépôt jaune clair formé dans ce solvant. Le rendement est variable: 4,80% pour une écorce récoltée en Janvier, 2,65% pour une écorce récoltée en Mai. La purification est difficile et provoque des pertes considérables à cause de la grande altérabilité du frangularoside. Pour l'obtenir cristallisé pur, on dissout le dépôt jaune de l'éther dans un mélange de deux volumes d'acide acétique et d'un volume d'eau. Par refroidissement on obtient un produit cristallisé en petites aiguilles réunies en boule. Le produit recueilli est séché puis dissout à 100° dans un mélange de deux volumes d'alcool octylique un volume d'acide acétique. On obtient le frangularoside par refroidissement, bien cristallisé en cristaux nettement séparés. Mais le rendement est très mauvais: 13 gr. de dépôt formé dans l'éther fournissent 9 gr. à la première cristallisation et seulement 1 gr. de franguloside pur. On peut également purifier par cristallisation dans le méthanol pur. Le rendement est alors meilleur (20% du dépôt formé dans l'éther). Le frangularoside cristallisé anhydre dans l'alcool octylique, hydraté dans le méthanol. Il contient alors 4,66% d'eau. Son pouvoir rotatoire dans l'éthanol à 98° pour une concentration de 1 gr./litre est de  $[\alpha]_D = -219^\circ$ . Il s'altère très vite en solution. La coloration jaune d'or passe au jaune brun puis au brun rouge et il se forme un dépôt sur les parois du flacon.



Traité en poudre par l'acide sulfurique renfermant 1 gramme pour 200 d'acide sélénieux il fournit une solution bleue. Dans les mêmes conditions le franguloside donne une solution rouge. Par hydrolyse acide, on obtient 40,84% de sucres réducteurs exprimés en rhamnose et un produit non glucidique obtenu cristallisé que les auteurs nomment FRANGULAROL en attendant de préciser sa composition.

En 1931 BRIDEL et CHARAUX isolent un "complexe glucosidique" dont la glucofranguline de Casparig et Maeder ne serait qu'un produit de dégradation: Il, font une percolation de la poudre d'écorce par l'alcool à 96°. La colature est distillée à + 40° en s'aidant du vide. En ajoutant alors de l'alcool absolu il se produit un précipité d'une poudre jaunâtre amorphe dont la partie glucidique renferme 2 glucoses pour 1 rhamnose. Quant à l'aglycone il est constitué par de l'émодол (15).

En 1933 les mêmes auteurs reprennent ces travaux (16). Ils montrent que l'écorce, fraîche ne contient pas d'oxyméthylanthraquinones libres. Par contre, celle-ci se forme par libération des complexes glucosidiques, soit par simple ébullition dans l'eau, soit par l'action de ferments. Les auteurs reviennent ensuite à une poudre d'écorce provenant du commerce, c'est-à-dire d'au moins deux ans d'âge. Ils en font une décoction aqueuse pour extraire les glucosides solubles. Cette solution est abandonnée à l'action des ferments de la poudre de bourdaine récemment récoltée. Il se forme ainsi un précipité orangé qui représente 3% de la poudre mise



en oeuvre. La solution contient encore des principes glucosidiques solubles, qui, après hydrolyse acide, laissent déposer une substance soluble dans l'éther, donnant la réaction de Bornträger et qui, recristallisée dans l'alcool, a été identifiée à l'EMODOL. Après action fermentaire il reste donc en solution un glucoside de l'émодол. Les précipités obtenus au cours de la première et de la seconde opération ont été analysés. On les a trouvés formés d'une petite quantité d'émодол libre et d'une très forte quantité de franguloside (franguline), rhamnoside de l'émодол.

L'émодол existerait donc sous trois formes:

- 1) Un glucoside soluble dans l'eau sur lequel les ferments de la bourdaine n'agissent pas ou qui se forme par action d'un ferment sur un glucoside plus complexe,
- 2) Deux glucosides également solubles dans l'eau mais hydrolysés par le ferment de la bourdaine et donnant l'un de l'émодол libre, l'autre un rhamnoside de l'émодол, le franguloside insoluble dans l'eau. C'est le glucoside générateur du franguloside qui existe en plus grande quantité.

Signalons enfin qu'on a décelé dans la bourdaine la présence de RHEINE, dioxy 1-8, carboxy, 3, anthraquinone.

Les méthodes de dosage, ainsi que les teneurs de l'écorce en principes anthracéniques et les variations rencontrées ont été longuement développées dans la partie "généralités" (voir page 13/13). Signalons toutefois que R. PARIS et Mme M.F. DAVID-CUNY (91)



indiquent les teneurs suivantes: anthraquinones libres: 0,50 à 1%; anthranols libres: 0,05 à 0,10%; anthracéniques totaux: 2 à 2,50%; anthranols combinés: 0,50 à 1%.

L'écorce de bourdaine et ses préparations officinales sont très employées comme purgatif et comme laxatif. On emploie surtout l'écorce grossièrement concassée, 1 à 3 grammes en infusion. Elle se présente sous forme de fragments dont l'épaisseur est voisine de 1mm. La surface externe est gris-brun ou noirâtre, ridée longitudinalement et couverte de nombreuses lenticelles blanchâtres, étirées transversalement; la surface interne, brun cannelle, est pourvue de fines stries longitudinales. La cassure est courte, grenue, fibreux en dedans, de couleur rosée ou rougeâtre. Presqu'inodore, elle offre une saveur d'abord mucilagineuse puis amère et légèrement astringente.

Au point de vue anatomique on note que le parenchyme cortical ne contient pas de cellules scléreuses mais de grandes cellules à mucilage. La région libérienne renferme de petits amas de fibres à parois épaisses bordées de cellules contenant des prismes d'oxalate de calcium.

On en fait un extrait fluide avec de l'alcool à 30° employé comme laxatif à la dose de 2 à 5 grammes, XX gouttes par année d'âge pour les enfants.



RHAMNACÉES

RHAMNUS INFECTORIA

"NERPRUN DES  
TEINTURIERS"

Arbrisseau de cinquante centimètres à un mètre, à rameaux opposés, très épineux, d'un brun rougeâtre, les jeunes pubescents; feuilles caduques, fasciculées sur les anciens rameaux, subopposées sur les jeunes, petites, de un à deux centimètres de large, ovales ou elliptiques, denticulées, munies de chaque côté de trois à quatre nervures convergentes, médiocrement saillantes; pétiole égalant environ un tiers du limbe; stipules plus courtes que le pétiole; fleurs dioïques jaunâtres en faisceaux peu fournis; calice à quatre lobes lancéolés, bien plus long que le tube; quatre pétales; style biparti; le fruit est une drupe renfermant des graines à sillon dorsal fermé (27).

La plante pousse dans les rochers et les lieux arides du midi: Provence, Languedoc, Roussillon, Drôme, Aveyron, Charentes.

Elle fleurit en Avril-Mai.

Dans le cadre d'une étude générale concernant la présence d'oxyméthylanthraquinones chez les Rhamnacées, E. MAURIN (84) signale la présence dans cette plante de composés anthracéniques dans les proportions suivantes:

|                  |       |
|------------------|-------|
| Ecorces de tiges | 2,20% |
| Feuilles .....   | 0,90% |



Rappelons que les petits fruits verdâtres, trigones, servent dans la teinture en jaune sous le nom de "graine d'Avignon". On prépare avec la craie et cette substance une loque jaune nommée "Stil de grain" d'où l'appellation française de cette plante (Nerprun des teinturiers).



LEGUMINEUSES - (PAPILIONACÉES)

MEDICAGO SATIVA

"LUZERNE"

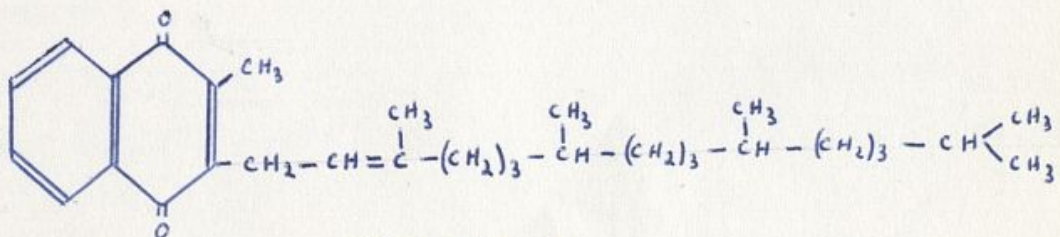
u

Plante vivace de trente à quatre vingt centimètres, à souche grasse, ligneuse, très profonde. Tiges dressées ou ascendantes, très rameuses. Feuilles composées de folioles oblongues, dentées sur le sommet.

Stipules longuement acuminées. Fleurs violacées ou bleuâtres, grandes, nombreuses, en grappes oblongues. Corolle type Papilionacées. Pédoncule plus long que la feuille. Pédicelle plus court que le tube du calice et que les bractées. Le fruit est une gousse dressée, courbée en spirale à 2 ou 3 tours de spire. Elle contient plusieurs graines ovales.

Elle est cultivée en grand, surtout sur les terrains calcaires ou argileux. Elle constitue l'une des meilleures plantes fourragères qui soit. On la trouve subspontanée dans presque toute la France. Elle fleurit de Juin à Septembre (27).

Cette plante contient de notables quantités de vitamines K<sub>I</sub> (2 méthyl 3 phtyl I-4 naphtoquinone) ou 2 phylloquinone qui en fut isolée pour la première fois (1939 BINKLEY, DARN et KARRER)

VITAMINE K<sub>1</sub>



Extraction: La luzerne sèche est épuisée par l'éther de pétrole. On concentre la vitamine dans cet extrait par distillation moléculaire et absorption sélective sur colonne remplie de différents absorbants synthétiques. La purification se fait par chromatographies répétées. La formule de cette  $\alpha$ -phylloquinone a d'ailleurs été confirmée par synthèse (BINKLY - CHENEY - HILCOMB - Mc KEE - THAYER - Mc CORQUODALE et DOISY) (9) et par examen de ses produits de dégradation.

C'est un liquide huileux, fusible à  $-20^{\circ}$ , lévogyre ( $[\alpha]_D^{20} = -0,4^{\circ}$  dans le benzène) insoluble dans l'eau, peu soluble dans le méthanol et l'éthanol, soluble dans l'acétone, le benzène, le chloroforme, le dioxane et l'hexane, très soluble dans l'éther de pétrole.

C'est une des plus puissantes substances antihémorragiques, qui n'est d'ailleurs que légèrement toxique pour l'homme et les animaux à sang chaud.

J.P. GREENE (46) a étudié la fluorescence de cette vitamine en vue d'en tirer une méthode de détection de ce composé. Il fait une chromatographie sur papier siliconé. La fluorescence, examinée aux rayons ultra-violet, passe très rapidement du rouge au vert et devient orangée après pulvérisation de K OH alcoolique.

En 1946 M. KOFLER (63) signale l'isolement d'une nouvelle quinone dans la luzerne, différente de la vitamine  $K_I$ . D'après son spectre ultra-violet, il s'agirait d'une benzoquinone. La luzerne en contiendrait de 600 à 1.000 mg. par kg. de feuilles



sèches. Des essais biologiques ont montré qu'elle est dépourvue d'activité vitaminique K<sub>I</sub>.

Trois kilos de luzerne séchée et pulvérisée sont épuisés par 15 litres d'éther de pétrole dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. Après avoir concentré la solution à 200 ml., on ajoute 100 ml. de benzène et refroidit la solution. Il se produit un précipité qui est éliminé. La solution est évaporée à sec et le résidu repris par 300 ml. d'éther de pétrole. Cette solution est purifiée par adsorption chromatographique sur de l'alumine désactivée contenant 0,50 à 1% d'eau, qui retient la chlorophylle mais n'absorbe pas le carotène. La répétition de cette adsorption et d'élutions aboutit finalement à la complète séparation de ces deux pigments. La quinone qui est adsorbée sur la colonne est éluée par de l'éther de pétrole contenant 10% de benzène. Elle donne une couleur bleu-violet instable avec la potasse alcoolique et cette coloration sert pour son identification dans l'éluat. Après évaporation de ce dernier, le résidu a été recristallisé dans l'alcool éthylique absolu, donnant des cristaux jaunes, fusibles vers 48 - 49° avec un rendement maximum de 100 mg. par kilo.

Toutes ces opérations ont été menées à l'abri de la lumière du jour. Cette quinone contient 44% de carbone, 11,2% d'hydrogène, l'azote et le soufre étant absents. Son poids moléculaire est proche de 770.

Parmi les plantes indigènes on trouve également de la vitamine K<sub>I</sub> dans l'épinard (Spinacia Oleracea L. Chénopodiacée), dans le chou (Brassica Oleracea L. crucifère) et dans le riz (Oryza Sativa L. Graminée).



ERICACÉES

|                                  |                     |
|----------------------------------|---------------------|
| CHIMAPHILA UMBELLATA Nutt.       | "CHIMAPHYLLE"       |
| ( = PIROLA UMBELLATA L.)         | "PIROLE en OMBELLE" |
| ( = CHIMAPHILA CORYMBOSA Pursh.) | "HERBE A PISSER"    |

---

Plante de 20 à 40 centimètres à tige d'abord rampante qui porte ensuite 1 à 3 verticilles de feuilles et une hampe florale nue. Les feuilles, vert-foncé, sont coriaces, oblongues, fortement dentées, brièvement pétiolées. Les fleurs sont roses, disposées en ombelle; elles comportent 5 pétales libres, 3 fois plus longs que le calice persistant, formé de 5 sépales soudés à la base. Dix étamines sur deux rangs avec filet à base recourbée en dehors. Style nul, stigmates soudés à tête sessile. Le fruit est une capsule dressée.

On la trouve dans les bois en Lorraine, dans les Vosges et un peu en Seine et Marne. D'une façon générale, elle est très rare en France et en Suisse. On la trouve également en Europe septentrionale et en Amérique du Nord. Elle fleurit en Juin-Juillet (27)

Cette plante a été étudiée dès 1860 par Samuel FAIRBANK (36) qui y reconnaît la présence d'une matière colorante jaune pour laquelle il propose le nom de CHIMAPHILINE:

L'auteur fait une teinture de cette plante dans de l'alcool dilué et l'agite avec du chloroforme. Le mélange est laissé de côté jusqu'à démixtion.

Après décantation et évaporation spontanée de la solution chloroformique, le résidu obtenu est une substance cristalline



jaune. Celle-ci est reprise par l'alcool, filtrée et le solvant laissé évaporé spontanément. Par ce procédé, les cristaux sont suffisamment purifiés.

Le même auteur obtient également cette substance par simple distillation des souches avec de l'eau: la CHIMAPHILINE se condense dans le col de la cornue sous forme de belles aiguilles cristallines d'un jaune d'or.

La souche a un rendement plus grand que les feuilles, que ce soit par distillation ou par le procédé au chloroforme. En distillant les souches en présence de potasse caustique, le rendement n'est pas diminué et la beauté des cristaux n'est pas altérée.

La CHIMAPHILINE est une 1-4 naphtoquinone dont la constitution n'est pas définitivement déterminée. Sensiblement neutre au papier indicateur, elle est insipide, inodore, fusible vers  $114^{\circ}$ , sublimable en cristaux aciculaires. La longueur de ces cristaux varie avec les conditions opératoires mais certains peuvent atteindre un pouce et demi (37 millimètres  $1/2$ ).

Toujours d'après l'auteur, c'est une des plus belles substances cristalline de la chimie organique. Les cristaux obtenus par distillation sont peu altérables à l'air, tandis que ceux obtenus par le chloroforme le sont beaucoup plus, ce qui semble indiquer une moins grande pureté. Par exposition à l'air, ces derniers prennent une teinte olive qui vire au pourpre. La chimaphiline est presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther le chloroforme et les huiles fixes ou volatiles.



En 1887, ES. BESHORE traite la plante par l'éther de pétrole. En laissant évaporer spontanément le solvant, il recueille une substance cristalline qu'il purifie en la reprenant par l'alcool absolu et enfin par le chloroforme. Il obtient ainsi des cristaux blancs, fusibles à 236°, sublimables, faiblement solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène, le chloroforme et l'acide acétique cristallisable, précipité par addition d'eau à ces solutions. Il en calcule la formule brute:  $C_{10} H_{19} O$  (7)

C. PAECOCK reprend ces travaux en 1892 et, outre la chimaphiline, il isole 3 substances cristallisées différentes de point de fusion respectivement 153° C, 165° C, et 250° C (95).

W.E. RIDENOW qui a repris ces études en 1895 (103) note que la chimaphiline appliquée à sec sur la peau, produit après quelques minutes une sensation de brûlure qui devient bientôt très intense.

La plante est très employée aux États-Unis comme diurétique, antiscrofuleuse, antispasmodique, sous forme de décocté et d'extrait celui-ci à la dose de 0,5 à 2,0 grammes. Les feuilles sont gubéfiantes.

On y trouve également une forte proportion d'ARBUTINE et aussi un TANIN.



ERICACÉES

PYROLA CHLORANTHA Sw.

"PYROLE"

---

Plante de 10 à 25 centimètres à hampe munie de quelques écailles; feuilles petites, suborbiculaires, entières, à pétiole plus long que le limbe; fleurs vert jaunâtre, peu nombreuses, en grappes courtes. Calice formé de 5 sépales soudés à la base, à lobes largement ovales-triangulaires, presque aussi larges que longs, trois à quatre fois plus courts que les cinq pétales libres. Les étamines sont arquées ascendantes à anthères incluses. Le style, incliné à la base, dépasse les pétales. Il est ascendant, terminé en anneau débordant les stigmates dressés et soudés. Le fruit est une capsule penchée. Cette plante se trouve dans les bois des montagnes notamment dans le Jura. On la trouve aussi dans les Alpes, le Forez, les Cévennes, les Pyrénées ainsi qu'en Corse. Elle fleurit de Juin à Août.

Comme Pyrola rotundifolia, la plante renfermerait une substance sublimable, probablement identique à la CHIMAPHILINE (101). Cette plante est en effet très proche de CHIMAPHILA UMBELLATA Nutt. (voir page 93 ).



ERICACÉES

PYROLA ROTUNDIFOLIA L.

"PYROLE

à feuilles rondes"

---

Plante de vingt à quarante centimètres, à hampe munie de quelques éailles; feuilles grandes, suborbiculaires, denticulées, à pétiole plus long que le limbe. Fleurs nombreuses, blanc-rosé, groupées en longues grappes. Cinq pétales libres, cinq sépales soudés à la base, à lobes lancéolés aigus, beaucoup plus longs que larges, atteignant les deux tiers des pétales. Dix étamines sur deux rangs, arquées ascendantes, à anthères incluses. Style plus long que les pétales, incliné dès la base, courbé, ascendant et terminé en anneaux débordant les stigmates dressés et soudés; le fruit est une capsule penchée.

On la trouve dans les bois couverts du Nord et de l'Est et, très rarement, du centre. Elle fleurit de Juin à Août (27).

Par microsublimation des feuilles pulvérisées, sans traitement préalable par l'acide chlorhydrique, on obtient des cristaux de 60 à 130 microns de long, sublimables vers 90 à 115°, probablement identiques à la CHIMAPHILINE (M. PRONER) (101). Cette plante est en effet chimiquement très voisine de CHIMAPHILA UMBELLATA NUTT (Voir page 93).

La pyrole à feuilles rondes passait jadis pour vulnérable, tonique et antileucorrhéique. La médecine populaire l'emploie encore fréquemment comme astringent.



ERICACEESPYROLA UNIFLORA L.

Plante de 5 à 20 centimètres, à hampes courtes munies de une à trois écailles lancéolées; les feuilles sont ovales, arrondies, denticulées, molles, d'un vert pâle, à pétiole égalent presque le limbe. Les fleurs sont blanches, solitaires, penchées, d'odeur suave. Elles comportent 5 pétales très étalés, plans, deux fois plus longs que le calice formé de 5 sépales soudés. Dix étamines sur deux rangs; style dressé dépassant la corolle; 5 gros stigmates étalés-dressés; le fruit est une capsule dressée s'ouvrant par des valves à bord glabre.

C'est une plante des montagnes qui pousse dans les bois au-dessus de 800 mètres: dans les Vosges, les Alpes, les Cévennes, Corbières et Pyrénées ainsi qu'en Corse. Elle fleurit en Juin-Juillet.

De m<sup>^</sup>eme que pour *Pyrola rotundifolia*, par microsublimation, sans traitement préalable par l'acide chlorhydrique, des feuilles pulvérisées, on obtient des cristaux sublimables vers 90 à 115°, probablement identiques à la CHIMAPHYLINE de *Chimaphila umbellata* Nutt. (IOI) (voir page 93 ).



PLUMBAGINACÉES

PLUMBAGO EUROPAEA L.

"DENTELAIRE"

"Herbe aux cancers"

"Malherbe"

Le nom de Plumbago vient du latin "plumbum" qui signifie "plomb" car le suc de cette plante marque le papier de taches plombées. Plante vivace atteignant un mètre, d'un vert sombre, très rameux, à rameaux grêles. Les feuilles sont rudes, ondulées et denticulées aux bords, les inférieures obovales, pétiolées, les moyennes embrassant la tige par deux oreillettes arrondies, les supérieures linéaires lancéolées.

Les fleurs, en épis courts et denses, sont violettes, larges de un centimètre, chacune a trois bractées herbacées. Calice hérissé de glandes stipitées à cinq angles et à cinq dents courtes. Corolle en entonnoir à cinq lobes ovales-obtus. Cinq étamines à filets libres dilatés à la base. Un style à cinq stigmates filiformes. Le fruit est une capsule apiculée, s'ouvrant par cinq valves (27).

La plante pousse dans les lieux secs et arides du midi, en général dans toute la région méditerranéenne. Elle fleurit de Juillet à Octobre.

Dès 1828, DULONG d'ASTAFORT le premier fait une étude chimique de cette plante (33) et indique un moyen d'extraction du principe actif qu'il nomme déjà "PLUMBAGIN". Il fait une macération dans



l'éther de la racine pulvérisée, filtre, élimine le solvant et reprend par l'eau bouillante. La plumbagine cristallise spontanément par refroidissement en très petits cristaux prismatiques jaune orangé. L'auteur insiste sur la grande tendance de ce corps à cristalliser. Il est très soluble dans l'eau froide, beaucoup mieux dans l'eau chaude, donnant une solution jaune orangé, neutre au tournesol. Il est très soluble dans l'éther et dans l'alcool. Les alcalis lui font prendre une couleur rouge cerise, redevenant jaune orangé sous l'influence des acides.

Mis à part quelques travaux comme ceux de FLUCKIGER en 1890 (39) qui indiquait un procédé d'extraction par entraînement à la vapeur, ou de WEFERS BETTINK (8) en 1889 qui isolait la plumbagine par action de différents solvants, la question resta oubliée pendant un siècle jusqu'aux travaux de ROY et DUTT en 1928 (106). Ces auteurs reconnaissent le caractère quinonique du pigment jaune, établissent la présence d'un hydroxyle acide et obtiennent du naphthalène et du  $\beta$  méthyl-naphthalène par distillation de la substance en présence de poudre de zinc. Ils proposent une formule qui se révéla fausse par la suite.

En 1928, MADINAVEITA et GALLELO (78) notent une similitude frappante entre ce composé et la juglone en ce qui concerne les solubilités et la couleur des complexes obtenus avec les sels de cuivre et de nickel, ce qui les amène à penser que la plumbagine est un dérivé méthylé de la juglone (5 hydroxy 1-4 naphthoquinone)





croissance renforcée par la similitude des spectres d'absorption. Cette hypothèse se trouve confirmée par la suite par BURUAGA et VERDU (22) qui préparent un composé identique à la plumbagine par oxydation de la 2 méthyl 1-4 naphtoquinone au moyen de l'acide de CARO.

La plumbagine est donc la 2 méthyl 5 hydroxy 1-4 naphtoquinone. Elle se présente sous forme d'aiguilles jaune orangé fusibles à 78-79° très peu solubles dans l'eau, mieux solubles dans l'éther, l'éther de pétrole et l'alcool éthylique, les meilleurs solvants étant l'acétate d'éthyle, l'acétone, le chloroforme, le benzène, le sulfure de carbone et l'acide acétique glacial.

Le Plumbagol est doué de propriétés bactéricides et bactériostatiques in vitro, et ce à des concentrations très faibles (de SAINT RAT) (31): elles apparaissent dès la concentration de ~~10<sup>-5</sup>~~ <sup>10<sup>-6</sup></sup>. Ces propriétés expliquent l'usage empirique qui a été fait de la racine de dentelaire: elle a été employée contre les maux de dents (d'où le nom de dentelaire) et son infusé huileux contre la gale et les ulcères cancéreux (d'où le nom d'herbe aux cancers).



BORRAGINACÉES

*AIKANNA TINCTORIA* Tausch.

( = *ANCHUSA TINCTORIA* Lam.) "ORCANETTE"

( = *LITHOSPERMUM TINCTORIUM* L.)

---

Le nom latin "AIKANNA" vient du mot arabe "AL HENNA" (le henné) car la racine de ce dernier arbuste est également colorée en rouge. L'orcanette est une plante vivace de 10 à 30 centimètres, velue, blanchâtre. Les feuilles sont simples, lancéolées, pétiolées à la base, embrassantes sur la tige. Les fleurs sont bleues ou pourpres en grappes accompagnées de bractées foliacées dépassant le calice. La corolle en entonnoir possède 5 lobes étalés et obtus.

La souche est lépreuse, plus ou moins conique, de 5 à 8 centimètres de long sur 15 centimètres de large, à écorce ridée, rouge-violacé, feuilletée; elle porte à son sommet des tiges aériennes.

) La plante croit dans les lieux sablonneux et rocailleux du midi de la France et dans la région méditerranéenne (27).

La racine renferme une matière colorante. PELLETIER (96) indique dès 1814 deux procédés d'extraction:

- 1) Par décoction dans l'alcool et purification par reprises successives dans l'éther et l'alcool,
- 2) Par épuisement à l'éther, procédé qu'il préfère car le principe colorant est altérable par la chaleur.

Il sépare ainsi une matière colorante rouge foncé, de cassure

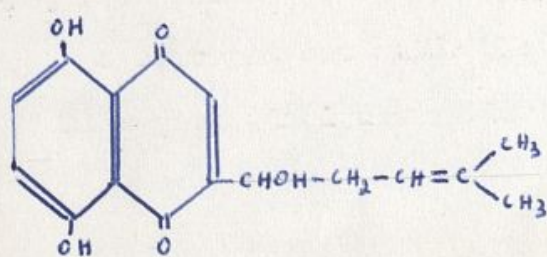


résineuse, se ramollissant à faible chaleur. Il remarque que la couleur vire au bleu intense sous l'action des alcalis et reprend sa teinte rouge par passage en milieu acide. Cette matière colorante forme des précipités avec différents oxydes métalliques, notamment de plomb et d'étain. Elle s'altère par la chaleur en fournissant une matière colorante bleue que les acides font alors virer au "vert poireau".

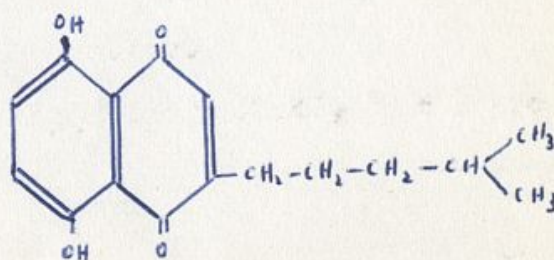
Un procédé moderne d'extraction a été indiqué plus récemment par BROCKMANN (Voir page 105).

En 1832, PELLETIER nomme cette matière "Acide anchusique", acide selon lui par suite de son aptitude à fournir des combinaisons neutres avec les alcalis et les oxydes terreux. Il remarque que ces combinaisons (qu'il nomme "sels") sont solubles dans l'alcool et surtout dans l'éther. Cette matière colorante est sublimable à une température proche de son point de décomposition. L'action des acides minéraux est faible, sauf l'acide nitrique qui l'oxyde en acide oxalique. Pelletier attribue à cette substance la formule  $C_{17} H_{20} O_4$ .

En fait, il ne s'agissait pas d'un produit défini mais d'un mélange contenant principalement de l'ALKANNANE ( $C_{16} H_{18} O_4 = 3$  isohéxyl 5-8 dihydroxy 1-4 naphtoquinone) et de l'ALKANNINE ( $C_{16} H_{16} O_5 = 2$  hydroxy 3 isohexenyl 5-8 dihydroxy 1-4 naphtoquinone) ainsi que le montrent BROCKMANN et MÜLLER (19)



ALKANNINE



ALKANNANE



Ces deux corps, dont les noms signifient "Faux Henné", furent reproduits par synthèse, par condensation de la dihydrodihydroxy-naphtoquinone avec le méthylpentanql. Ils furent le point de départ de toute une série de colorants synthétiques.

Il faut noter que l'Alkamine, peu soluble dans l'éther et l'alcool, n'entraîne que pour une faible part dans le composé non défini de Pelletier. Le principe colorant se trouve être surtout l'Alkamane, paillettes rouges, brillantes, fusibles à 99°, sublimables vers 130° dans le vide. Elle est faiblement soluble dans les solvants organiques, dans les alcalis dilués, avec changement de coloration vers le bleu foncé. Elle est par contre insoluble dans l'eau.

L'alkamine se présente sous forme de prismes rouge-brun, fusibles à 149°, également sublimables, insolubles dans l'eau, peu solubles dans les solvants organiques, bien solubles dans l'acide acétique et les alcalis. Chauffée avec de la poudre de zinc, elle donne du méthylantracène par cyclisation de la chaîne latérale.

La souche sert dans l'industrie textile où elle est cependant peu employée actuellement. On l'utilise aussi pour la préparation de réactifs microchimiques (orcanette acétique de Guignard et pour colorer certaines préparations (pommade Rosat).

Les feuilles d'orcanette sont parfois employées en médecine populaire comme succédané de la Bourrache.



BORRAGINACÉES

ONOSMA ECHIOIDES L.

( = O. ARENARIUM W. K. ) "ORCANETTE JAUNE"

Plante bisannuelle ou perennante de 20 à 40 centimètres, hérissée de soies raides blanches; souche épaisse, rougeâtre; tiges dressées, très feuillées, à feuilles lancéolées. Fleurs blanc-jaunâtre, en grappes souvent nombreuses; calice très acrescent, corolle d'environ 2 centimètres d'un tiers plus longue que le calice, à dents ovales, triangulaires, étalées (27).

La plante croit dans les côteaux arides, surtout calcaires du midi. Il faut noter la présence dans cette plante d'ALKANNINE (I hydroxy 3 isohexenyl 5-8 dihydroxy I-4 naphtoquinone) en quantité très appréciable. En effet, on a pu isoler jusqu'à 2,5% d'Alkannine des feuilles d'orcanette jaune qui est d'ailleurs cultivée d'une façon intensive dans la zone alpine des monts ALA-TAOU, en DZOUNGARIE (frontière Sino-Soviétique) avec des rendements suffisants en colorant pour l'usage industriel (88).

L'extraction de l'Alkannine, autrefois mise au point par PELLETIER (voir orcanette page 102) a été améliorée par BROCKMANN: (18), 1k500 de racines, divisées finement, sont épuisés deux fois par 3 à 4 litres d'éther de pétrole. On réunit les solutions extractives et on les épuise par un litre de solution normale de soude. Les solutions alcalines bleues sont agitées deux fois avec du



benzène et deux fois avec de l'éther de pétrole. On les acidifie alors par 50% d'acide acétique. L'Alkannine se sépare. On la fait recristalliser dans le benzène ou on la sublime dans le vide poussé, vers 140 à 150°.



SCROFULARIACÉES

DIGITALIS PUPUREA L.

"DIGITALE POURPRE"

---

Plante bisannuelle ou vivace, de cinquante centimètres à un mètre cinquante, à tige robuste, creuse, lâchement feuillée; feuilles ovales-oblongues, crénelées-dentées, mollement pubescentes, blanchâtres, tomenteuses et ridées en réseau en-dessous, les inférieures et les moyennes rétrécies en longs pétioles, les supérieures subsessiles; fleurs purpurines, avec taches plus foncées en dedans, très grandes, pendantes, en grappes allongées; calice pubescent à lobes ovales-oblongs, mucronés, corolle de quatre à cinq centimètres de long sur deux de large, en "doigt de gant", ventrue, glabre au dehors. Le fruit est une capsule ovale, tomenteux, dépassant peu le calice. Cette plante pousse dans les lieux incultes et les champs en friche des terrains siliceux dans une grande partie de la France (Vosges) ainsi qu'en Corse. On ne la trouve cependant pas dans la région méditerranéenne de la France (27)

R. PARIS a récemment isolé de cette plante un pigment jaune jusqu'alors passé inaperçu excepté une observation de 1899 d'ADRIAN et TRILLAT qui font mention d'un colorant jaune distinct de la digitoflavine (I). Ce corps a reçu le nom de digitolutéine. Pour extraire ce pigment, on peut partir soit d'extrait alcoolique, soit



simplement d'une poudre de digitale. Dans les deux cas, on traite par le benzène, qu'on épuise ensuite par de la soude diluée à 5%. On décante les solutions aqueuses qui prennent une teinte rouge-cerise. En passant en milieu acide par l'acide chlorhydrique, il se produit un précipité de digitolutéine recristallisable dans l'acétone, l'alcool à 90° ou l'acide acétique. On obtient ainsi des aiguilles jaune foncé, fusibles à 228°, sans odeur ni saveur, neutres aux indicateurs.

Ce corps est bien soluble dans les solvants organiques usuels, peu soluble dans l'éther de pétrole, insoluble dans l'eau, sauf en présence d'agents alcalins (89).

R. PARIS avait indiqué que la digitolutéine était un dérivé méthoxylé et quinonique. Poursuivant les recherches sur cette substance, JANOT, de GRAEVE, GOUTAREL et Mme CHABASSE-MASSONNEAU établirent qu'il s'agissait de la méthoxy 1 hydroxy 2 méthyl 3 anthraquinone (57).

Ce corps ne semble pas avoir une action pharmacodynamique très marquée.



RUBIACÉES

RUBIA TINCTORUM L.

"GARANCE"

Du latin médiéval "VARANTIA" qui signifie "couleur rouge".  
Plante vivace d'environ un mètre, à racine rampante. Tiges couchées ou grimpantes, munies sur les angles d'aiguillons crochus: feuilles assez grandes, lancéolées, annuelles, assez minces, munies de dents crochues sur les bords et la nervure médiane, avec un réseau de nervures secondaires très saillant en dessous. Fleurs d'un jaune très vif, en cymes axillaires et terminales. Corolle soudée à cinq lobes ovales lancéolés. Calice à tube soudé à l'ovaire; anthères linéaires-oblongues. Deux styles soudés, deux stigmates obovales en massue. Le fruit est une baie subglobuleuse, noire, de la grosseur d'un pois (27).

Cette plante pousse dans les haies et les buissons de tout le midi de la France et jusqu'en Auvergne. Elle a été cultivée en Provence. Elle fleurit de Juin à Août.

Il semble que, de tous temps, la racine de garance ait été hautement appréciée pour ses qualités tinctoriales. PLINE mentionne qu'elle fut utilisée par les Egyptiens, les Perses et les Indiens. Les artisans l'utilisaient pour la teinture des tissus aussi bien que les peintres qui se servaient de laque à base de garance pour



leurs tableaux. Comme le disait SCHUTZENBERGER (112) "La Garance doit ce succès persistant à la beauté et à la solidité remarquables des teintes qu'elle peut fournir. Elle donne à la fois, par la seule variation des mordants fixateurs, le rouge, le rose, le noir, le violet, le lilas, le puce". Cependant, les premiers procédés d'extraction étaient extrêmement longs et d'un rendement très faible, conduisant à un prix de revient quasi prohibitif. MERIMÉE, au début du XVIII<sup>ème</sup> siècle, semble être le premier à avoir publié une recette totalement empirique, jusqu'alors jalousement gardée secrète et transmise de père en fils. Il s'agissait de soumettre la racine pulvérisée à de nombreux lavages, d'abord à l'eau simple puis à l'eau alcaline, pour terminer par de l'eau acidulée, ceci pour épuiser toutes les matières solubles dans ces véhicules, considérées comme autant d'impuretés. On fait enfin une macération dans une solution d'alun qui dissout la matière colorante rouge. On précipite ensuite celle-ci, accompagnée de plus ou moins d'alumine, par passage en milieu alcalin. En 1827 COLIN et ROBIQUET isolent les premiers, à l'état cristallin, une matière colorante jaune doré qu'ils nomment "ALIZARINE", de "ALI-ZARI", nom commercial désignant alors la garance (26): par sublimation d'un résidu de macération aqueuse de racine de garance, ils obtiennent de petites aiguilles brillantes ou des plaques micacées solubles dans l'éther, l'eau alcalinisée et les solutions d'alun, précipitables par un acide. Jaune en milieu acide, la substance vire sous l'action de différents



agents alcalins et est susceptible de prendre des couleurs très variées.. En outre, COLIN et ROBIQUET observent un second colorant, bien plus soluble dans les solutions d'alun, qu'ils nomment PURPURINE.

Dans la racine fraîche de garance, l'ALIZARINE se trouve engagée dans une combinaison hétérosidique que ROCHLEDER réussit à obtenir sous forme cristalline et qu'il nomme acide RUBERYTHRIQUE. LIEBERMANN et BERGAMI ont démontré que, sous l'influence des acides, cet hétéroside se dédouble en ALIZARINE et PRIMEVÉROSE

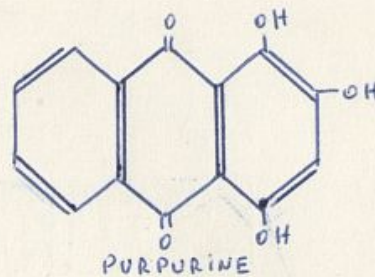
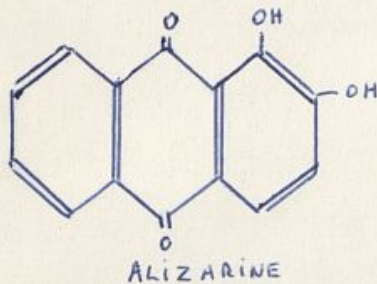
La constitution chimique de l'ALIZARINE donne lieu à de nombreuses contestations entre les chimistes du début du XIXème siècle: DEBUS lui attribuait une formule en  $C_{30}$  (30), ROCHLEDER en  $C_{60}$  (105), ROBIQUET lui-même, malgré une analyse centésimale parfaite, avait été abusé par le poids atomique inexact qu'on attribuait alors au carbone et pensait que l'ALIZARINE était un corps en  $C_{37}$  (104). Seul SCHUNCK avait pressenti sa composition exacte en  $C_{11} H_8 O_4$  (109-110-111) Mais ce n'est qu'en 1868 que GRAEBE et LIEBERMANN par réduction de l'ALIZARINE, obtiennent de l'ANTHRACENE. Frappés par ailleurs par les analogies existant entre l'alizarine et la purpurine d'une part et certains composés synthétiques quinoniques et hydroxyquinoniques d'autre part, ces auteurs devinèrent que l'alizarine était une dioxyanthraquinone et la purpurine une trioxyanthraquinone.

En Janvier 1869, GRAEBE et LIEBERMANN annoncèrent la réussite de la synthèse de l'alizarine ce qui confirmait toutes leurs hypothèses antérieures (44). Cette synthèse s'effectue à partir



de l'antraquinone dibromée puis soumise à la fusion alcaline. Mais il est plus facile de partir de l'antracène qui est chloré en tétrachlorure de dichloro-antracène. On fait ensuite agir la potasse alcoolique puis l'acide nitrique. La dichloroantraquinone résultante est alors soumise à la fusion alcaline.

L'alizarine est la dioxy I-2 anthraquinone et la purpurine la trixy I-2-4 anthraquinone.



Bien entendu, depuis que la synthèse des principes colorants de la garance est devenue de pratique courante et commerciale, la culture de cette plante a été abandonnée.

Elle trouve cependant quelques emplois en médecine populaire notamment contre le rachitisme. La racine fraîche passe pour tonique, apéritive et emménagogue. La poudre de racine est employée à la dose de 2 à 4 grammes. Les arabes emploient un décocté de racines à 2% pour faciliter l'accouchement et combattre la dysurie. Ses propriétés diurétiques ont été confirmées en 1933 par le Docteur Henri LECLERC.

Cette drogue est remarquable par la propriété qu'elle possède de teindre en rouge les os des individus qui l'ingèrent.

Par ailleurs on a signalé quelques emplois actuels de la tige feuillée contre l'hypertension en médecine populaire.



### III TRAVAUX PERSONNELS

---

D'une façon générale, tous les travaux personnels ont été effectués sur des plantes à anthraquinones récoltées dans le Jardin de la Faculté de Pharmacie de Paris . Sur toutes ces plantes , nous avons fait une série de déterminations pour lesquelles le mode opératoire était sensiblement identique :

1°) Teneur en eau de la plantes fraiche : 5 grammes de plantes pesés immédiatement dans un cristalliseur taré ont été maintenus 8 jours à l'étuve à 37° , puis pendant 24 heures à l'étuve à 100° . Nous avons alors pesé le résidu sec.

2°) Essai préliminaire de caractérisation des quinones :  
2 grammes de plantes fraîches ont été triturés au mortier avec du sable de Fontainebleau lavé et 10 ml. d'ammoniaque à 2% . Après filtration, nous avons obtenu des solutions diversement colorées. Ces solutions, acidifiées , ont été épuisées par du benzène . Le benzène décanté a été épuisé à son tour par une solution de potasse à 5% . Dans tous les cas les solutions alcalines obtenues finalement étaient colorées en rouge, de nuance et d'intensité diverses, ce qui indiquait la présence d'oxy-méthylanthraquinones.

3°) Teintures à 1/5 : Nous avons ensuite fait macérer 5 grammes



de plantes fraîches, finement divisées, dans 25 ml. d'alcool à 60° pendant 8 jours à l'étuve à 37°. Le macéré a été ensuite filtré avec expression et le volume ajusté par évaporation à basse température jusqu'à obtenir une teinture au cinquième, rapportée au poids de drogue sèche.

Le reste de la drogue a été étalé en couche mince pendant un mois dans un lieu sec et aéré.

La drogue sèche a été concassée grossièrement au moulin puis finement pulvérisée au mixer. Une poudre totale demi-fine, passant entièrement au tamis N° 26, a été préparée, les dernières fractions ligneuses ayant été passées au "moulin turc". A partir de cette poudre, une seconde teinture à 1/5 dans l'alcool à 60° a été préparée.

Des chromatogrammes ont été effectués avec les teintures précédemment préparées. La chromatographie ascendante a été utilisée, sur papier DURIEUX 122. Le solvant entraîneur était le mélange de PARTRIDGE (n butanol 40, acide acétique 10, eau 50) préparé plusieurs heures à l'avance dans une ampoule à décantation. Après repos, la couche aqueuse est décantée et sert à saturer l'atmosphère de la cloche à chromatographie. Des taches de 10 mm<sup>3</sup>. ont été déposées par fractions d'1 mm<sup>3</sup>. avec séchage dans l'intervalle. Des intervalles de 2 cm. ont été laissés entre chaque tache. Le papier, roulé en cylindre, est placé dans la cuve à chromatographier, sa base trempant dans le solvant entraîneur, puis recouvert d'une cloche assurant une fermeture étanche. Après 15 heures, le chromatogramme est

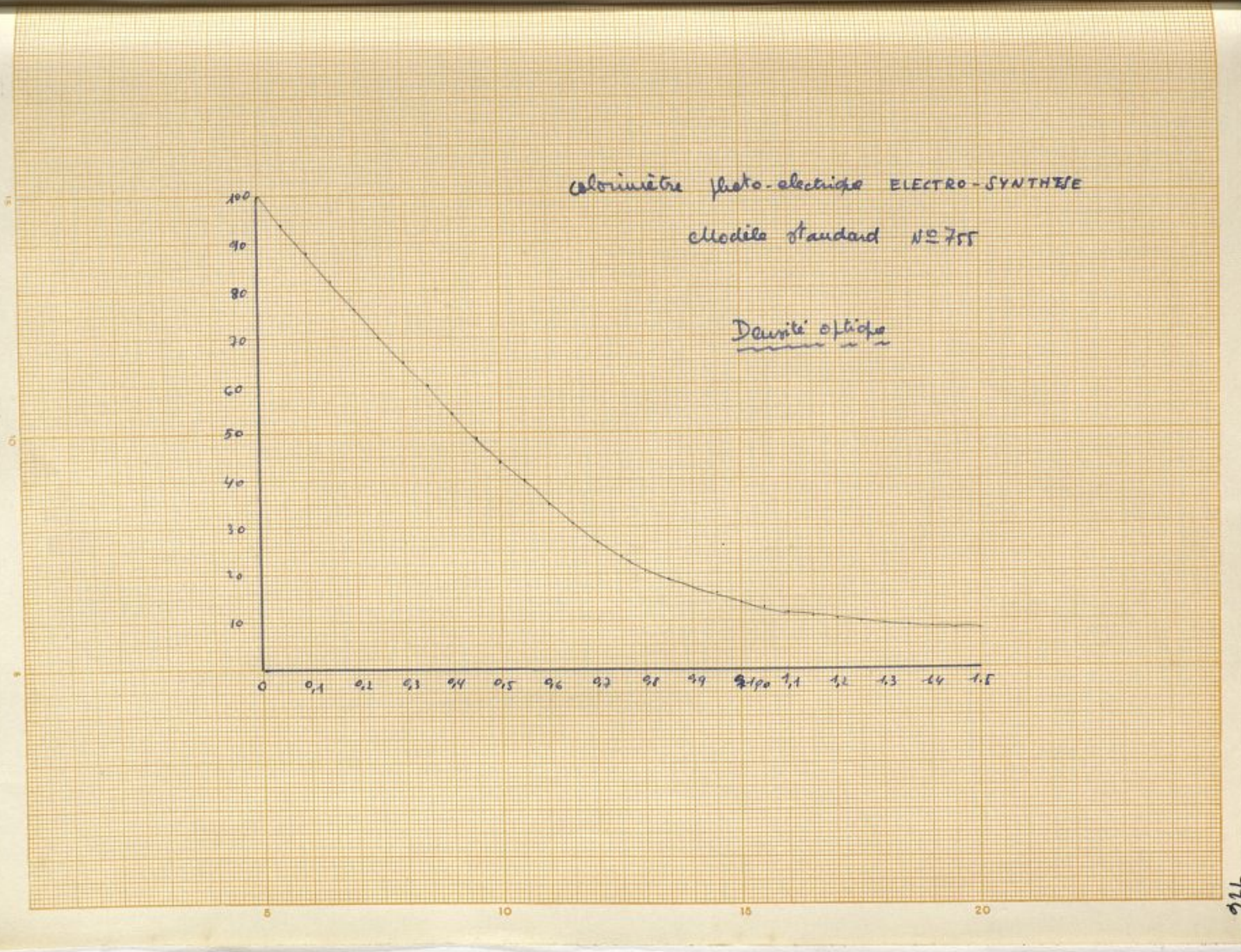


séchés . Chaque chromatogramme a été fait en double exemplaire. Sur l'un des deux nous avons pulvérisé de la potasse alcoolique qui révèle les anthraquinones en rouge. Sur l'autre, nous avons repéré à la lumière de WOOD le front du solvant et marqué le contour des taches dont nous avons indiqué la couleur de fluorescence.

Teneur en eau et en cendres : Une prise d'essai de 1 gr. 50 , pesées dans un creuset de quartz taré de 7 cm. de diamètre, a été placée deux jours à l'étuve à 37° puis deux jours à l'étuve à 60° et enfin 24 heures à l'étuve à 100° . Nous avons alors pesé le résidu sec d'où on déduit la teneur en eau de la poudre . Ce même creuset a été ensuite calciné jusqu'à l'obtention de cendres blanches et le résidu pesé . A partir de ce chiffre , nous avons calculé le pourcentage de cendres, rapporté à la poudre desséchée.

Dosage des différentes formes de dérivés anthracéniques : Pour ces déterminations, nous avons disposé d'un colorimètre photo-électrique "ELECTRO SYNTHÈSE ", modèle standard N° 755 . La correspondance entre les lectures et les densités optiques est donnée par la courbe ci-jointe. Selon la méthode de R. PARIS et de Mme. DAVID , nous avons procédé d'abord à l'étalonnage du colorimètre au moyen de 10 dilutions d'une solution de CHRYSAZINE (Voir généralités ) Nous avons rencontré de grandes difficultés dans l'obtention d'une solution limpide, la chryszazine ayant une grande tendance à précipiter par passage en milieu alcalin. Les 10 dilutions nous ont donné les résultats suivants :







| <u>γ/10 ml.</u> | <u>Lecture</u> | <u>d.optique</u> | <u>γ/10 ml.</u> | <u>Lecture</u> | <u>d.optique</u> |
|-----------------|----------------|------------------|-----------------|----------------|------------------|
| 10              | 90             | 0,08             | 60              | 51             | 0,43             |
| 20              | 82             | 0,15             | 70              | 44             | 0,50             |
| 30              | 73             | 0,22             | 80              | 39             | 0,56             |
| 40              | 66             | 0,29             | 90              | 34             | 0,61             |
| 50              | 58             | 0,36             | 100             | 31             | 0,65             |

Résultats rapportés sur la courbe d'étalonnage ci-jointe.

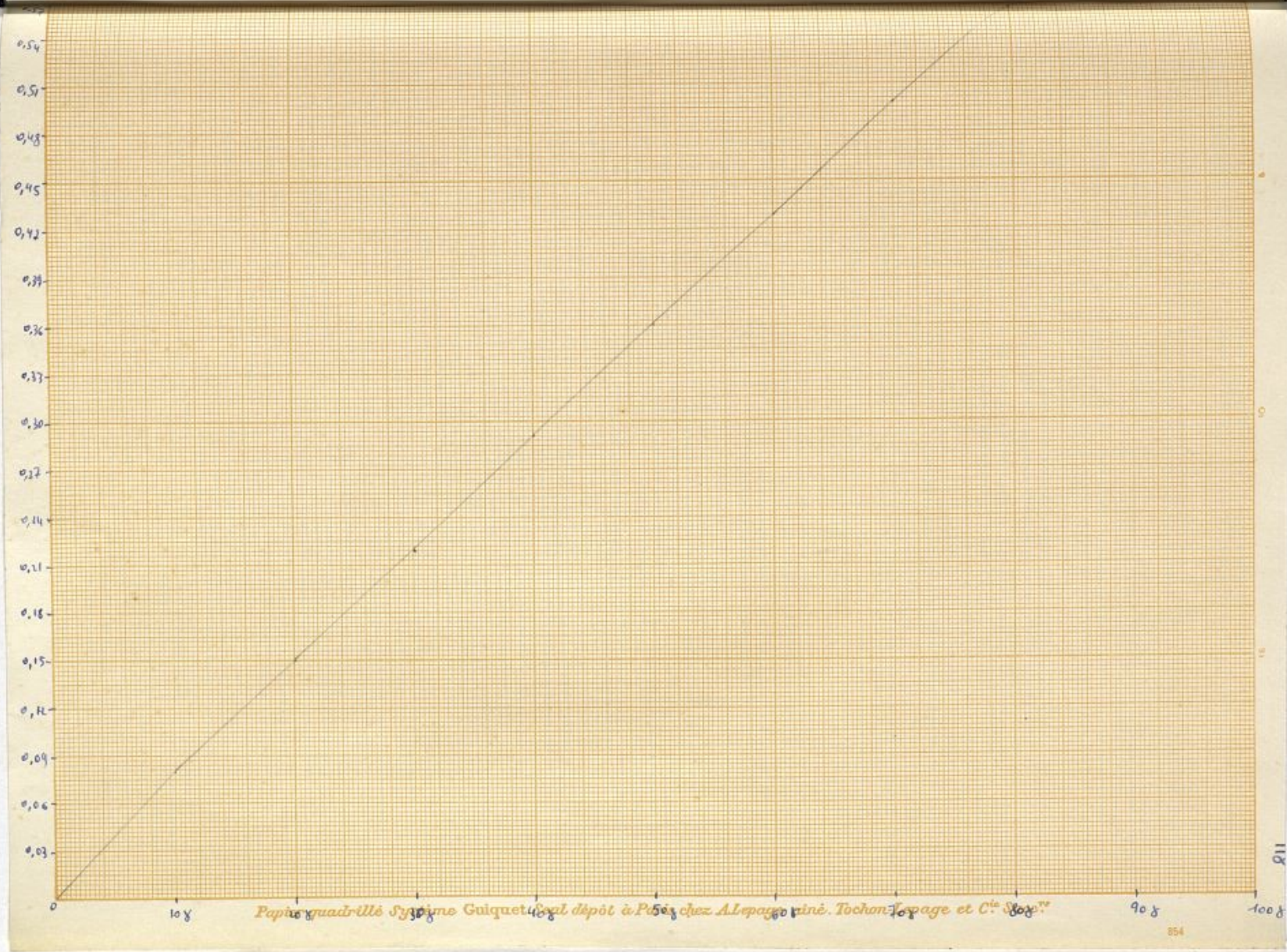
RHAPONTIC : RHEUM RHAPONTICUM ( Polygonacées )

Nous avons opéré sur deux sortes d'échantillons . L'un provenait d'une plante dont la souche était très développée mais dont les racines , par contre , étaient de diamètre très réduit. La plante poussait en bordure d'un mur . L'autre spécimen végétait en pleine terre, dans une plate bande . Il présentait un aspect beaucoup plus normal, avec une racine principale bien développée d'où prenait naissance quelques racines adventices ; or les essais effectués sur ces deux lots nous ont donné des résultats identiques .

Les racines ont été débarassées de la terre qui y adhérait, rincées à l'eau , essorées et réduites en petits fragments. Nous avons ainsi récolté 948 grammes de racines fraîches le 25 septembre 1957 .

Teneur en eau de la racine fraîche : Nous avons pesé un résidu sec de 1 gr. 70 . La racine renfermait donc 66 % d'eau.







Essai préliminaire de caractérisation des quinones : La solution alcaline finale était fortement colorée en rouge-bordeaux. On peut en déduire la présence d'une assez grande proportion d'oxyméthylanthraquinones.

Teneur en eau et en cendres de la poudre de racines : Une prise d'essai de 1 gr. 504 desséchée a laissé un résidu sec de 1 gr.379. La teneur en eau de la poudre est donc  $\frac{1,504-1,379}{1,504} \times 100 = 8,31 \%$ . Par ailleurs le résidu de calcination était 0 gr. 104 . La poudre renfermait donc  $\frac{0,104 \times 100}{1,379} = 7,54 \%$  de cendres

Dosages des différentes formes de dérivés anthracéniques :

Anthracéniques libres Nous avons opéré comme il est dit au chapitre généralités et avons complété les liqueurs alcalines à 250 ml. Transmission 67 correspondant à une densité optique de 0,28 soit 39  $\gamma$ /10 ml. et 975 $\gamma$  pour les 250 ml. correspondant à 0 gr.10 de poudre : 0,975 % d'antraquinones libres, exprimé en chrysazine .

Après oxydation, la transmission est 64 soit 0,31 de densité optique correspondant à 43  $\gamma$  / 10 ml. soit 1.075 $\gamma$  pour les 250 ml. correspondant à 0 gr.10 : 1,075 % . Ce qui donne :  
1,075 - 0,975 = 0,1 % de formes réduites libres

Anthracéniques totaux : Les liqueurs alcalines ont été complétées à 100 ml. . 10 ml. de cette solution ont été ensuite dilués à 50. Les 0 gr.10 de poudre correspondaient donc à 500 ml. La transmission a été de 48 correspondant à 0,46 de densité optique équivalent à 64  $\gamma$  pour 10 ml. soit 3.200  $\gamma$  dans 0 gr. 10 de poudre  
3,2 % d'anthracénique totaux



Formes réduites combinées :

1°) Chiffre C : Nous avons opéré sur 50 ctg. de poudre, comme il est dit dans les généralités. La lecture au colorimètre a été faite sur une solution alcaline ajustée d'abord à 100 ml. dont 5 ml. prélevés à la pipette ont été à leur tour dilués à 100 ml. . On considèrera donc que la solution dont on fait lecture comportait 2.000 ml. Dans ces conditions, la lecture au colorimètre a donné le chiffre de 62 , correspondant à 0,33 de densité optique et à une concentration de 46  $\gamma$  pour 10 ml. soit au total 0,0092 gr. pour les 50 ctg. soit encore un

$$\text{chiffre C} = 1,84 \%$$

Après oxydation, nous avons lu 53 , soit 0,41 de densité optique et une concentration de 57  $\gamma$  / 10 ml. équivalant à 0,0114 pour les 50 ctg. et un chiffre  $T' = 2,28 \%$  . Ce qui amène  $D = 0,44$

Puisque l'hydrolyse n'a pas été totale, par suite de l'emploi de réactif doux destiné à éviter l'altération des glucosides, il faut multiplier ce chiffre D par le rapport  $\frac{T}{T'}$  des anthracéniques totaux aux anthracéniques obtenus lors de l'hydrolyse ménagée . Ceci nous amène au chiffre de  $0,44 \times \frac{3,20}{2,28} = 0,616 \%$

de formes réduites combinées . Ce qui fournit par simple soustraction les anthraquinones combinées :  $3,20 - (0,616 + 1,075)$   
 $= 1,509 \%$

Chromatographie : Suivant le mode opératoire exposé précédemment, nous avons fait des chromatogrammes avec les résultats suivants :

1°) Teinture obtenue à partir de racine fraîche :

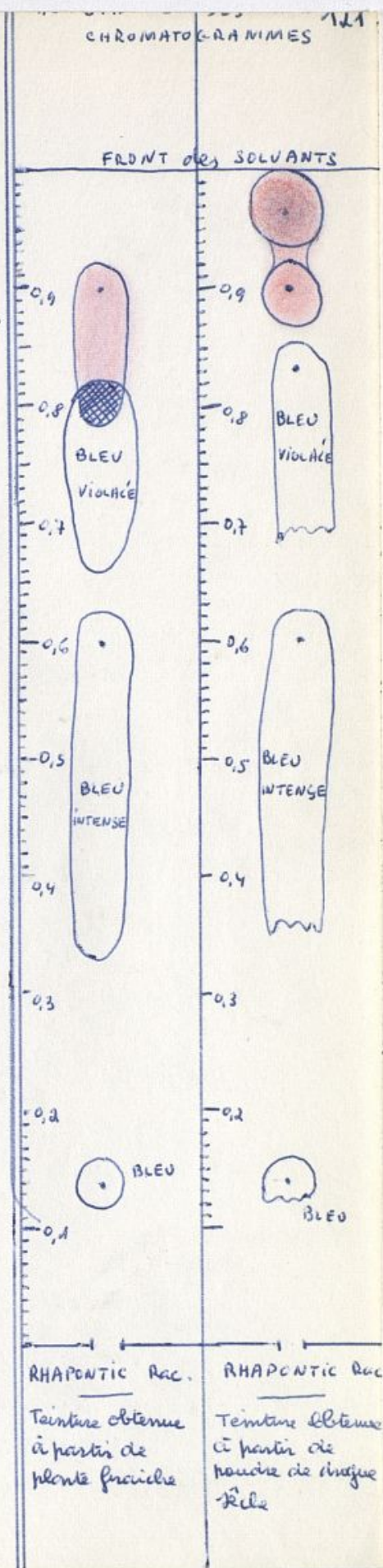
- a) Un spot de fluorescence bleue aux U.V. de Rf. Q14
- b) Une trainée de fluorescence aux U.V. bleu intense , correspondant au rhaponticoside ( Rf. terminal 0,60 )
- c) Une tache de fluorescence bleue violacée aux U.V., corres-



pondant à la rhapontigénine . Cette tache était également étalée . Le Rf. peut être estimé aux environs de 0,80

d) après pulvérisation de la potasse alcoolique est apparu un spot rose violacé correspondant aux anthraquinones libres, de Rf. 0,90

2°) Avec la teinture préparée à partir de drogue sèche nous avons obtenu approximativement les mêmes spots. En plus, une tache de coloration rose violacée intense est apparue après pulvérisation de potasse alcoolique, au Rf. 0,97 . Cette tache semble être produite par une anthraquinone différente par sa coloration et son Rf. de la substance révélée dans le premier chromatogramme . Elle provient très vraisemblablement de l'hydrolyse d'une combinaison glucosidique au cours de la dessiccation de la drogue





BOURDAINE : RHAMNUS FRANGULA ( Rhamnacées )

Nous avons disposé d'une part d'un échantillon commercial d'écorces sèches coupées, fourni au Laboratoire de Matière Médicale de la Faculté de Pharmacie de Paris par les Etablissements LIPHA en 1956 ; d'autre part d'un rameau de Bourdaine portant quelques fruits, à l'état frais . Selon les procédés rapportés au chapitre précédent, nous avons calculé les teneurs en eau et en cendres qui nous ont donné les résultats suivants :

|  | <u>Teneur en eau</u> | <u>Teneur en cendres</u> |
|--|----------------------|--------------------------|
| Fruits                                   | 66,35 %              | 1,36 %                   |
| Feuilles                                 | 76,00 %              | 2,67 %                   |
| Ecorce fraîche                           | 23,00 %              | 5,40 %                   |
| Ecorce sèche<br>(échantillon commercial) | 7,30 %               | 5,28 %                   |

Avec ces 4 échantillons, des teintures à 1/5 ont été préparées. Elles ont été soumises à la chromatographie ascendante sur papier dans les conditions décrites. Nous avons obtenu les résultats suivants :

1°) FRUITS ( drogue fraîche )

- a) Au Rf. 0,99 une tache de fluorescence U.V. orangée, apparaissant en rose après pulvérisation de potasse alcoolique et représentant très probablement l'émodyne libre
- b) Au Rf. 0,65 une tache de fluorescence U.V. jaune-vert, très curieusement incluse dans une longue trainée grise. Après pulvérisation de potasse alcoolique, nous n'avons noté aucun changement immédiat mais, dans les jours qui suivirent, l'ensemble prit une légère coloration rose,



ce qui laisse à penser que nous sommes en présence d'un anthracénique réduit et combiné, ne donnant qu'après une longue oxydation à l'air la coloration spécifique en milieu alcalin.

- c) Au Rf. 0,32 , une tache de fluorescence jaune-canari . Après pulvérisation de potasse alcoolique, il apparait une tache de même nuance, mais dans le visible.
- d) Au Rf. 0,20 , une tache brune, nettement dessinée en pointe

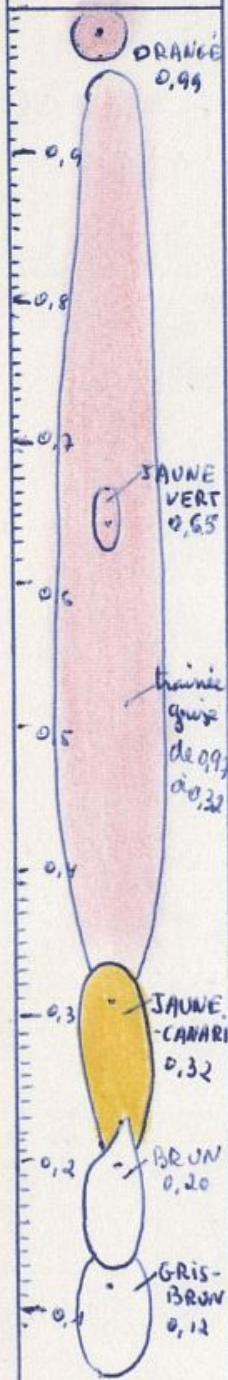
## 2) FEUILLES ( drogue fraîche )

Dans les feuilles, nous avons remarqué la présence de la même tache au Rf. 0,65 incluse également dans la même trainée de fluorescence grise et passant progressivement au rose par oxydation a l'air et après pulvérisation de potasse alcoolique. De plus, on note une tache de fluorescence grise aux U.V. de Rf. 0,27 et une tache de fluorescence brune de Rf. 0,15

## 3) ECORCES FRAICHES

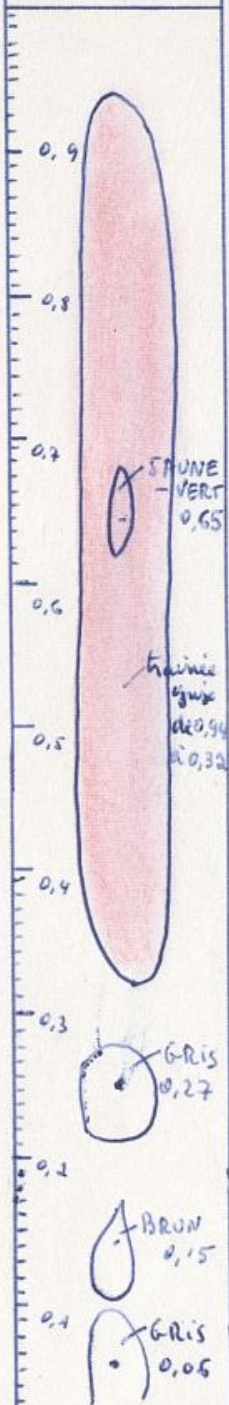
- a) Au Rf. 0,99 une tache de fluorescence U.V. orangée, apparaissant en rose violacé après pulvérisation de potasse alcoolique et vraisemblablement constituée par de l'émодол provenant d'une hydrolyse du franguloside
- b) Au Rf. 0,69 une tache de fluorescence U.V. brune, apparaissant en rose-brun par la potasse alcoolique
- c) Entre les Rf. 0,71 et 0,99, une trainée de fluorescence U.V. jaune-orangée, apparaissant en rose-violacé par la potasse alcoolique, également constituée de composés anthracéniques
- d) Au Rf. 0,59 une tache de fluorescence U.V. jaune, apparaissant en rose par la potasse alcoolique
- e) Au Rf. 0,56 une tache de fluorescence U.V. grise, apparaissant





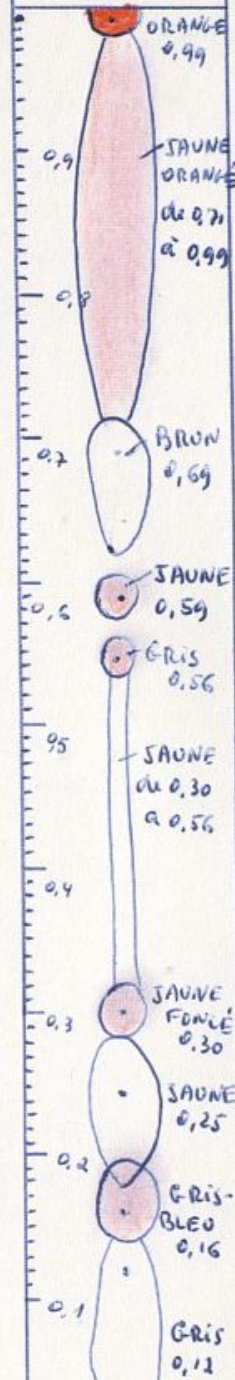
BOURDAÏNE

Teinture faite à partir de drupes fraîches



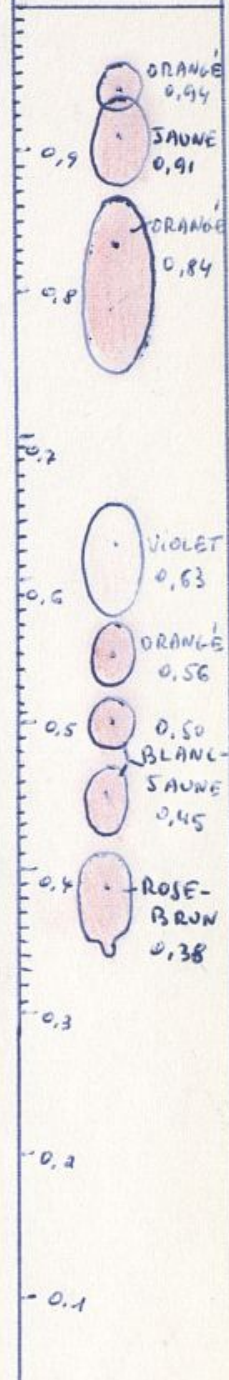
BOURDAÏNE

Teinture faite à partir de feuilles fraîches



BOURDAÏNE

Teinture faite à partir de écorce fraîche



BOURDAÏNE

Teinture faite à partir de écorce sèche



en rose par la potasse alcoolique.

f) Au Rf. 0,30 une tache de fluorescence U.V. jaune foncé apparaissant en jaune orangé par la potasse alcoolique

g) Au Rf. 0,16 une tache de fluorescence U.V. gris-bleu, apparaissant en rose par la potasse alcoolique

#### 4) ECORCES SECHES ( Echantillon commercial)

Il faut noter l'absence assez curieuse d'émодол au Rf. 0,99

Par ailleurs, nous avons relevé les taches suivantes :

| <u>Rf.</u> | <u>U.V.</u> | <u>KOH alcoolique</u> |
|------------|-------------|-----------------------|
| 0,94       | Orangé      | Rose                  |
| 0,91       | Jaune       | Rose                  |
| 0,84       | Orangé      | Rose violacé          |
| 0,63       | Violet      | ----                  |
| 0,56       | Orangé      | Rouge cerise          |
| 0,50       | Blanc-jaune | Ocre                  |
| 0,45       | Blanc-jaune | Ocre                  |
| 0,38       | Rose-brun   | Rose                  |

Nous avons enfin procédé au dosage des différentes formes de composés anthracéniques selon le processus déjà exposé ; nous avons recueilli les résultats suivants :

|                      | <u>Anthraquinones</u> |                  | <u>Formes réduites</u> |                  | <u>Anthracéniques</u> |
|----------------------|-----------------------|------------------|------------------------|------------------|-----------------------|
|                      | <u>Libres</u>         | <u>Combinées</u> | <u>Libres</u>          | <u>Combinées</u> | <u>Totaux</u>         |
| Feuilles             | 0,108                 | 0,428            | ----                   | 0,580            | 1,116                 |
| Fruits               | 0,342                 | 0,480            | ----                   | 0,760            | 1,582                 |
| Ecorces récoltées    | 0,428                 | 0,630            | 0,034                  | 1,326            | 2,418                 |
| Ecorces commerciales | 0,832                 | 0,986            | 0,120                  | 0,634            | 2,572                 |



Par ailleurs, nous avons recommencé les dosages pratiqués sur l'écorce "commerciale" en substituant à l'éther le benzène et le chloroforme . Nous avons obtenu les résultats suivants :

| <u>Solvants</u> | <u>Anthraquinones</u> |                  | <u>Formes réduites</u> |                  | <u>Anthracéniques</u> |
|-----------------|-----------------------|------------------|------------------------|------------------|-----------------------|
|                 | <u>Libres</u>         | <u>Combinées</u> | <u>Libres</u>          | <u>Combinées</u> | <u>Totaux</u>         |
| Ether           | 0,832                 | 0,986            | 0,120                  | 0,634            | 2,572                 |
| Benzène         | 0,798                 | 0,950            | 0,104                  | 0,608            | 2,460                 |
| Chloroforme     | 0,850                 | 0,998            | 0,132                  | 0,680            | 2,660                 |

On voit que le benzène nous a donné des résultats légèrement plus faibles, le chloroforme légèrement plus forts . Cependant, ces variations ne sont pas bien loin de l'ordre de grandeur des erreurs possibles dans cette méthode. De plus, le benzène a formé de très nombreuses émulsions très difficiles à résoudre, lors des épuisements successifs. Quand au chloroforme, du fait de sa densité, il occupe le fond de l'ampoule à décantation , ce qui nous a semblé un inconvénient dans bien des cas. C'est pourquoi, sauf exceptions signalées en cours de rédaction, nous avons continué à employer l'éther pour la suite des dosages.

---

NERPRUNS : RHAMNUS CATHARTICA ( Rhamnacées )

Nous avons récolté quelques rameaux. Les feuilles ont été mondées et l'écorce a été détachée en pratiquant une incision longitudinale sur des fragments de rameaux de 20 cm. environ. Dans ces conditions, l'écorce se détache avec une grande facilité. 125 grammes de feuilles et 88 grammes d'écorce ont été ainsi récoltés.

Teneur en eau et en cendres ; T. S. V. P.



Teneur en eau et en cendres :

|          | <u>Eau</u> | <u>Cendres</u> |
|----------|------------|----------------|
| Feuilles | 63 %       | 6,70 %         |
| Ecorces  | 25,40 %    | 5,62 %         |

CHROMATOGRAPHIE :

1°) Feuilles: Teinture obtenue à partir de feuilles fraîches

| <u>Rf.</u> | <u>Fluorescence U.V.</u> | <u>KOH alcool.</u>     |
|------------|--------------------------|------------------------|
| 0,99       | Noire                    | Vert<br>(Chlorophylle) |
| 0,95       | Jaune                    | -----                  |
| 0,48/0,65  | Trainée Gris-vert        | -----                  |
| 0,42       | Rose                     | -----                  |
| 0,25       | Gris-vert                | -----                  |

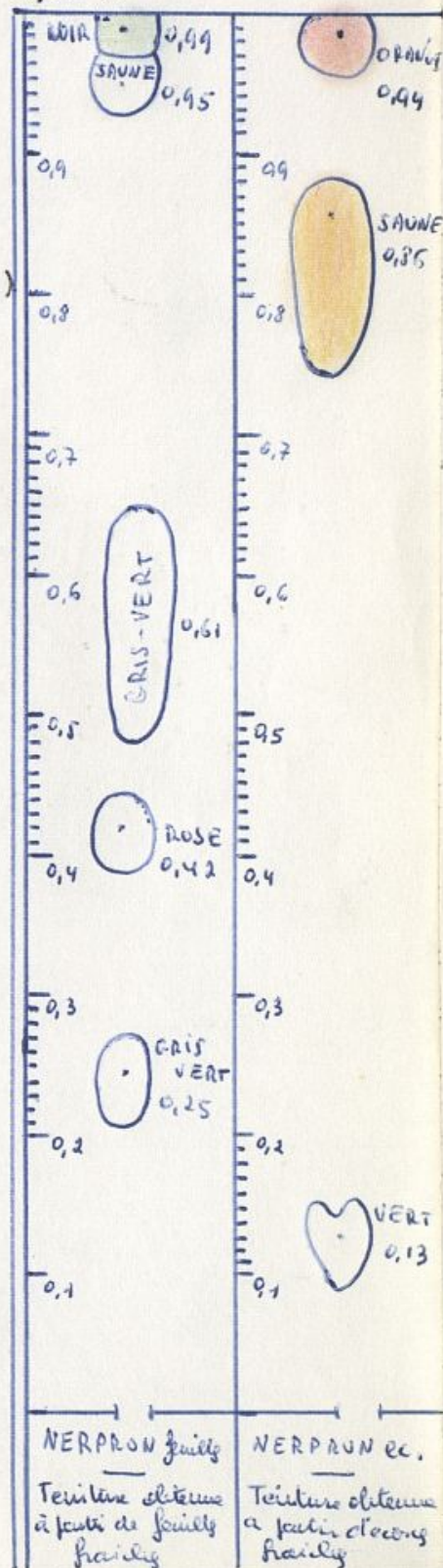
Nous remarquons ici que la potasse alcoolique n'a pas révélé de spot coloré en rouge ou rose. Ceci corrobore d'ailleurs les résultats du dosage ( absence d'antracéniques libres )

2°) Ecorces : Teinture faite à partir de plante fraîche

| <u>Rf.</u> | <u>Fluorescence U.V.</u> | <u>KOH alcool.</u> |
|------------|--------------------------|--------------------|
| 0,99       | Orangée                  | Rouge<br>(Emodine) |
| 0,86       | Jaune                    | Ocre               |
| 0,13       | Verte                    | -----              |

3°) Ecorces : Teinture obtenue à partir de drogue sèche .

| <u>Rf.</u> | <u>Fluorescence U.V.</u> | <u>KOH alcool.</u> |
|------------|--------------------------|--------------------|
| 0,92       | Rose-bleu                | Rose               |
| 0,89       | Rose                     | Rose               |
| 0,73       | Vert clair               | ----               |





0,29 Bleu ----

0,22 Bleu ----

Notons encore la disparition surprenante de la tache rose de Rf. 0,99 correspondant à l'émrodine dans le premier chromatogramme.

DOSAGES : Les deux drogues ont été réduites en une poudre demi-fine (tamis N° 26) dont la perte de poids à 100° a été déterminée, afin de rapporter les dosages à 100 grammes de plantes desséchées, en augmentant la prise d'essai du pourcentage d'humidité trouvé. La poudre de feuilles contenait encore 8,83 % d'eau, celle d'écorce 7,51 %. Les dosages ont donné les résultats suivants

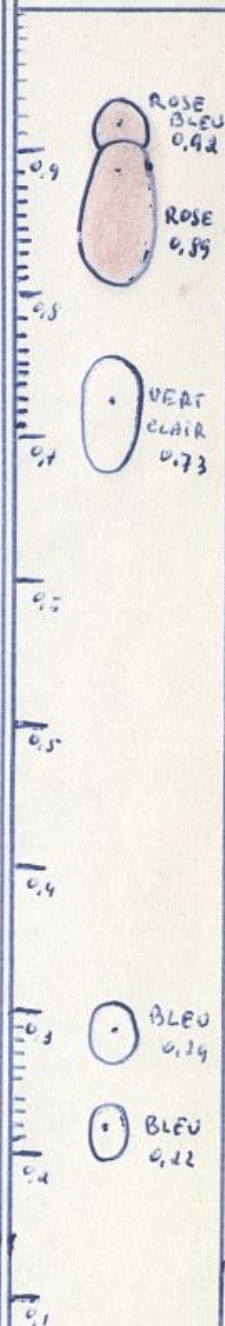
|          | <u>Anthraquinones</u> |                  |  |
|----------|-----------------------|------------------|--|
|          | <u>Libres</u>         | <u>Combinées</u> |  |
| Feuilles | ---                   | 0,40 %           |  |
| Ecorces  | 0,30 %                | 0,65 %           |  |

|          | <u>Formes réduites</u> |                  | <u>Anthracéniques<br/>Totaux</u> |
|----------|------------------------|------------------|----------------------------------|
|          | <u>Libres</u>          | <u>Combinées</u> |                                  |
| Feuilles | ---                    | 0,24 %           | 0,64 %                           |
| Ecorces  | 0,05 %                 | 0,33 %           | 1,33 %                           |

PATIENCE : RUMEX PATIENTIA ( Polygonacées )

Nous disposons pour cette étude de quelques petites racines de Patience, récoltées dans le jardin de la Faculté de Pharmacie de Paris. Certaines parties en étaient endommagées. Les racines saines ont été sélectionnées, soigneusement nettoyées et divisées en petits fragments.



NERPRUN EC.

Tenues obtenues  
à partir de  
écus séchés



205 grammes de drogue sèche ont été ainsi recueilli, dont la teneur en eau était de 52 %.

La racine fraîche, triturée dans un mortier, avec du sable de Fontainebleau, s'écrase facilement. On obtient ainsi une bouillie de nuance ocre très vive. En ajoutant l'ammoniaque, la couleur vire immédiatement au violet-rouge et redevient ocracée par acidification. En filtrant, on recueille (difficilement) une solution de nuance orangée, la couleur passe dans le benzène puis dans une solution alcaline qui se trouve alors vivement colorée en rouge violacé, ce qui décèle la présence d'une assez forte proportion d'antraquinones.

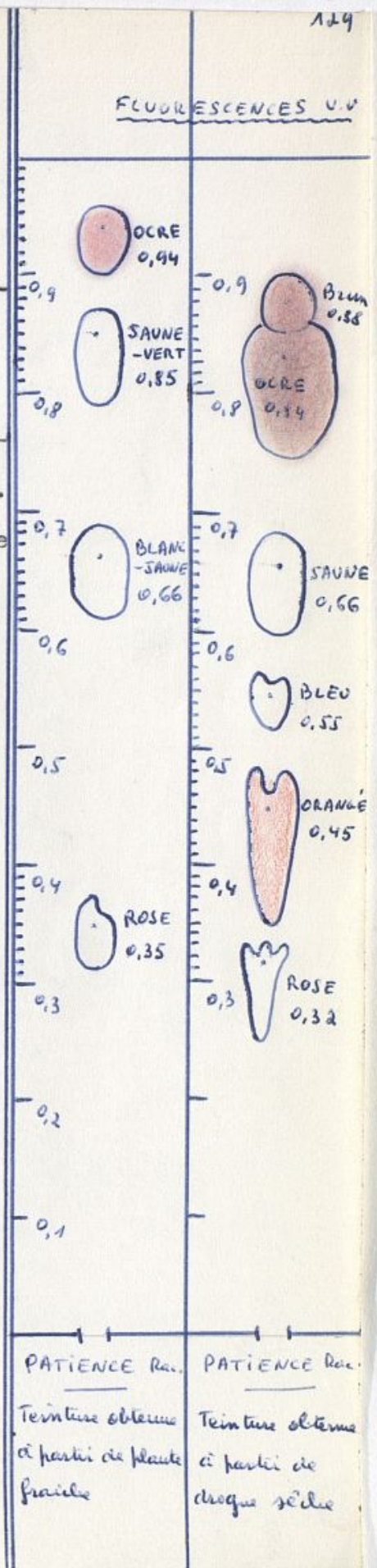
#### CHROMATOGRAPHIE

##### 1°) Teinture obtenue à partir de racines fraîches

| <u>Rf.</u> | <u>Fluorescence U.V.</u> | <u>KOH alcoolique</u> |
|------------|--------------------------|-----------------------|
| 0,94       | Ocre                     | Rose                  |
| 0,85       | Jaune-vert               | -----                 |
| 0,66       | Blanc-jaune              | -----                 |
| 0,35       | Rose                     | -----                 |

##### 2°) Teinture obtenue à partir de racines sèches pulvérisées :

| <u>Rf.</u> | <u>Fluorescence U.V.</u> | <u>KOH alcoolique</u> |
|------------|--------------------------|-----------------------|
| 0,88       | Brun                     | Mauve                 |
| 0,84       | Ocre                     | Mauve                 |
| 0,66       | Jaune                    | -----                 |
| 0,55       | Bleue                    | -----                 |





| <u>Rf.</u> | <u>Fluorescence U.V.</u> | <u>KOH alcoolique</u> |
|------------|--------------------------|-----------------------|
| 0,45       | Orange                   | Rouge cerise          |
| 0,32       | Rose                     | -----                 |

Notons encore ici la surprenante disparition dans la teinture obtenue depuis l'écorce sèche, de la tache de Rf. 0,94 . Par ailleurs, il semble évident que certains glucosides de la plante fraîche se soient dédoublés dans la plante sèche. Il semble que ces glucosides soient très labiles car nous n'en avons dosé que de très faibles quantités dans la drogue sèche. Etant donné que le pouvoir purgatif est surtout donné par les formes combinées, il serait intéressant de savoir si la racine de Patience stabilisée ne possède pas un pouvoir purgatif notable, alors que , séchée sans précautions spéciales, l'action des oxymethylantraquinones est contrebalancée par celle des % tannins.

DOSAGES Les dosages colorimétriques des diverses formes de composés anthracéniques nous ont donné les résultats suivants :

| <u>Anthraquinones</u> |                  | <u>Formes réduites</u> |                  | <u>Anthracéniques</u> |
|-----------------------|------------------|------------------------|------------------|-----------------------|
| <u>Libres</u>         | <u>Combinées</u> | <u>Libres</u>          | <u>Combinées</u> | <u>Totaux</u>         |
| 0,74 %                | 0,24 %           | 0,12 %                 | 0,28 %           | 1,38 %                |

GARANÇE : RUBIA TINCTORUM (Rubiaceés)

La plante a été récoltée dans la Jardin de la Faculté de Pharmacie de Paris : 155 grammes de feuilles ( contenant 76 % d'eau) et 295 grammes de racines ( contenant 72 % d'eau).

Notons que la racine sèche de Garance est très difficile à pulvériser étant donné sa consistance très résineuse. Pour obtenir un bon résultat, nous avons été obligé de porter les fragments de drogue à l'étuve à 37 ° pendant 48 heures . Après



ce laps de temps, la consistance était devenue suffisamment cassante pour que la pulvérisation soit possible.

| <u>Teneur en</u>    | <u>Humidité</u> | <u>Cendres</u> |
|---------------------|-----------------|----------------|
| Racines pulvérisées | 9,73 %          | 7 %            |
| Poudre de feuilles  | 7,66 %          | 12 %           |

CHROMATOGRAPHIE :

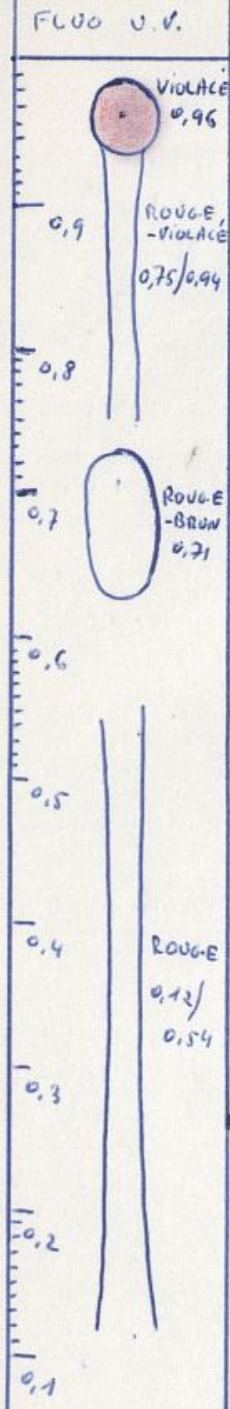
1°) Teinture faite avec les racines fraîches :

| <u>Rf.</u> | <u>Fluorescence U.V.</u> | <u>KOH alcoolique</u> |
|------------|--------------------------|-----------------------|
| 0,96       | Violacée                 | Rouge-violacé         |
| 0,71       | Rouge-brun               | -----                 |

Nous avons également obtenu une trainée rouge violacée entre les Rf. 0,75 et 0,94 et une autre trainée de même fluorescence entre les Rf. 0,12 et 0,54 . Comme ceci indiquait une très mauvaise séparation des principes actifs, nous avons recommencé plusieurs fois ce chromatogramme sans obtenir de meilleurs résultats. Nous en avons déduit la présence probable dans cette teinture d'un composé à consistance de gomme ( pectine ou autre, dissoute dans la fraction aqueuse de l'alcool à 60°) qui, par une action "liante", s'opposait à une séparation correcte. Le chromatogramme obtenu à partir de la poudre de racines sèches donnait des spots mieux séparés :

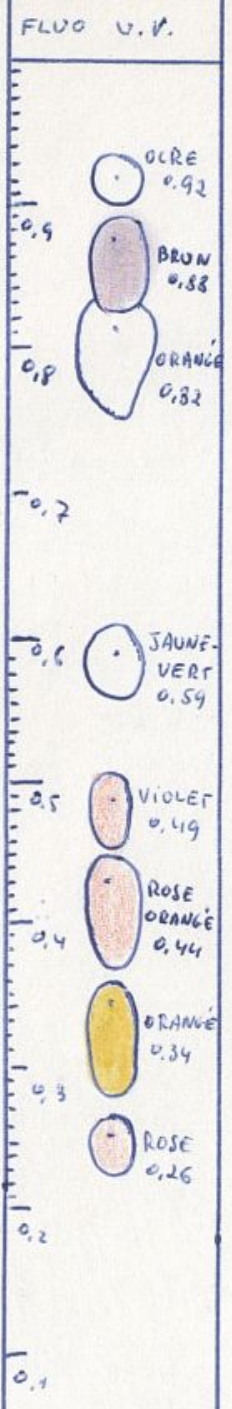
| <u>Rf.</u> | <u>Fluorescence U.V.</u> | <u>KOH alcoolique</u> |
|------------|--------------------------|-----------------------|
| 0,92       | Ocre                     | -----                 |
| 0,88       | Brun                     | Violet                |
| 0,82       | Orangée                  | -----                 |
| 0,59       | Jaune vert               | -----                 |
| 0,49       | Violet                   | Rouge-cerise          |
| 0,44       | Rose orangé              | Rouge cerise          |
| 0,34       | Orangé intense           | -----                 |
| 0,26       | Rose                     | Rose pale             |





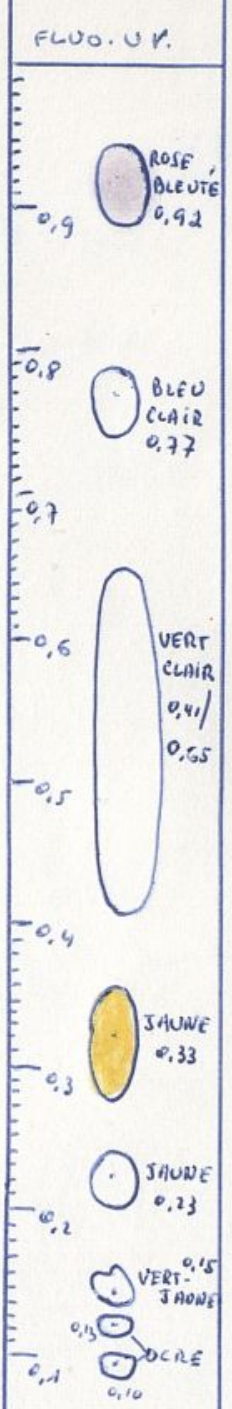
GARANCE Rac

Tenitens obtenus  
à partir de  
racines fraîches



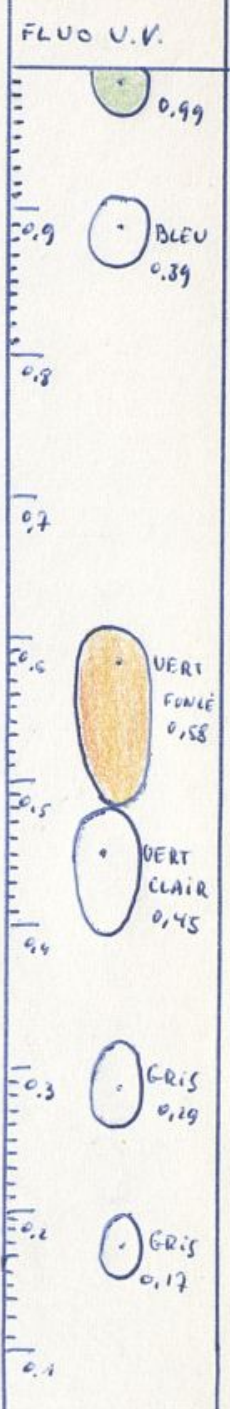
GARANCE Rac

Tenitens obtenus  
à partir de  
tranches de racines  
sèches



GARANCE feuille

Tenitens obtenus  
à partir de  
feuilles sèches



GARANCE feuille

Tenitens obtenus  
à partir de  
feuilles fraîches



3°) Teinture obtenue avec des feuilles fraîches

| <u>Rf.</u> | <u>Fluorescence U.V.</u> | <u>KOH Alcoolique</u> |
|------------|--------------------------|-----------------------|
| 0,99       | ----                     | Vert(chlorophylle)    |
| 0,89       | Bleu                     | ----                  |
| 0,58       | Vert foncé               | Orangé très léger     |
| 0,45       | Vert clair               | ----                  |
| 0,29       | Gris                     | ----                  |
| 0,17       | Gris                     | ----                  |

4°) Teinture obtenue avec la poudre de feuilles sèches :

| <u>Rf.</u>     | <u>Fluorescence U.V.</u> | <u>KOH alcoolique</u> |
|----------------|--------------------------|-----------------------|
| 0,92           | Rose bleuté              | Rose très léger       |
| 0,77           | Bleu clair               | ----                  |
| de 0,41 à 0,65 | Trainée vert clair       | ----                  |
| 0,33           | Jaune                    | Jaune                 |
| 0,23           | Jaune                    | ----                  |
| 0,15           | Vert-jaune               | ----                  |
| 0,13           | Ocre                     | ----                  |
| 0,10           | Ocré                     | -----                 |

DOSAGES COLORIMETRIQUES

|          | <u>Anthraquinones</u> |                  | <u>Formes réduites</u> |                  | <u>Anthracéniques</u> |
|----------|-----------------------|------------------|------------------------|------------------|-----------------------|
|          | <u>Libres</u>         | <u>Combinées</u> | <u>Libres</u>          | <u>Combinées</u> | <u>Totaux</u>         |
| Racines  | 3,30 %                | 1,18 %           | 0,06 %                 | 1,04 %           | 5,58 %                |
| Feuilles | 0,18 %                | ---              | ---                    | ---              | 0,18 %                |

Il nous faut noter que la teinte des liqueurs alcalines obtenues avec les feuilles de garance était assez différente des nuances habituelles propres aux oxyméthylanthraquinones en milieu alcalin. Très légère, cette teinte était plus ocre que rose. Il nous semble donc vraisemblable que les 0,18 % dosés ne correspondent pas exactement à des anthraquinones, bien que les substances



colorées passent dans l'éther, puis dans les liqueurs alcalines. Pensant à un dérivé flavonique, nous avons essayé la réaction de la cyanidine sur un infusé à 20 %. Après filtration ~~du~~ l'infusé, refroidi, a été additionné d'alcool chlorhydrique ( 250 d'alcool à 50° + 125 de ClH ) et de quelques morceaux de tournure de magnésium . La coloration de l'infusé a légèrement foncé mais il ne s'est pas développé de coloration franchement rouge, indiquant la présence de dérivés flavoniques. Pour confirmer nos résultats, les dosages ont été recommencés avec le chloroforme au lieu d'éther. La nuance des solutions alcalines obtenues étaient sensiblement les mêmes. Nous avons ainsi trouvé 0,26 % d'antra-céniques totaux, apparemment constitués exclusivement par des anthraquinones libres, pourtant peu visibles en chromatographie alors qu'il y a des spots jaunes visibles sur le chromatogramme. (Voir page )

---

POLYGONUM CUSPIDATUM (Polygonacées)

Nous avons récolté les racines de trois plans de Polygonum cuspidatum, dans le Jardin de la Faculté de Pharmacie de Paris, racines assez longues mais de diamètre réduit. 103 grammes de drogue fraîche ont été récoltés, contenant 47 % d'eau.

La drogue fraîche, triturée avec du sable et de l'ammoniaque à 2%, nous a donné une sorte de pâte fluide, de couleur très vive, orangée. Après filtration, le filtrat reste coloré en orangé. Par passage en milieu acide, il se produit un précipité qui est soluble dans le benzène. La coloration passe au jaune serin. Après agitation de ce filtrat acidifié avec du benzène, le solvant se trouve coloré en jaune serin . En épuisant ensuite le benzène par une liqueur alcaline, celle-ci se trouve colorée en rose mais



le benzène n'est pas totalement décoloré. Sa teinte passe au jaune-vert. Il subsiste une légère coloration persistante même lorsque les liqueurs alcalines d'épuisement sont incolores.

La poudre de racine sèches contenait encore 7,56 % d'humidité et 7,15 % de cendres

### CHROMATOGRAPHIE :

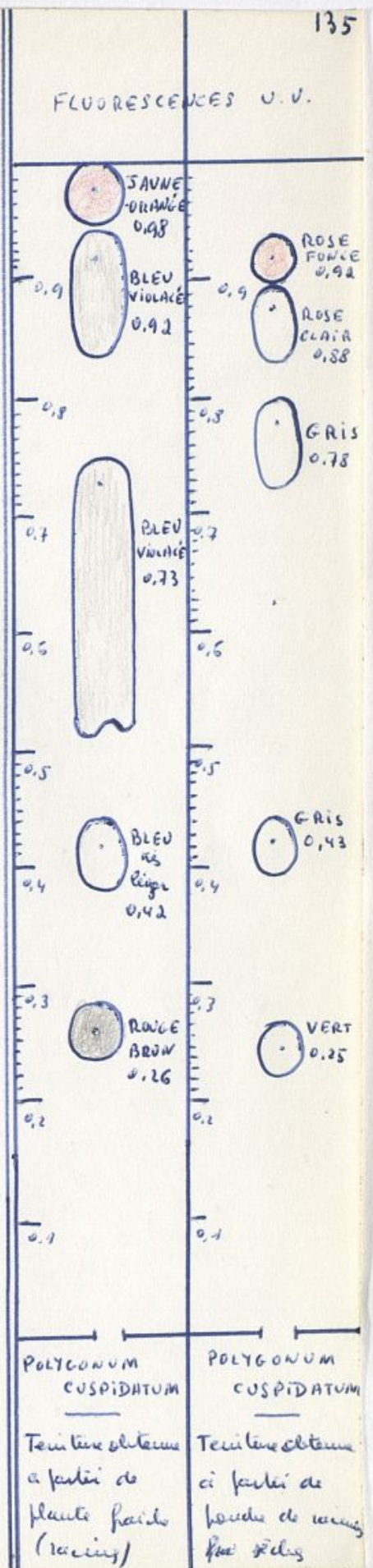
#### 1°) Teinture obtenue à partir de racines sèches

| <u>Rf.</u> | <u>Fluorescence U.V.</u> | <u>KOH alcool.</u> |
|------------|--------------------------|--------------------|
| 0,92       | Rose foncé               | Rose pâle          |
| 0,88       | Rose clair               | ---                |
| 0,78       | Gris                     | ---                |
| 0,43       | Gris                     | ---                |
| 0,25       | Vert                     | ---                |

#### 2°) Teinture obtenue à partir de racines fraîches

| <u>Rf.</u> | <u>Fluorescence U.V.</u> | <u>KOH alcool.</u> |
|------------|--------------------------|--------------------|
| 0,98       | Jaune-orangée            | Violet-rose        |
| 0,92       | Bleu-violacée            | Ocre               |
| 0,73       | Bleu-violacée            | Ocre               |
| 0,42       | Bleu très léger          | ---                |
| 0,26       | Rouge brun               | Ocre foncé         |

Enfin, sur un second chromatogramme obtenu à partir de poudre de racines sèches, nous avons noté avec surprise deux grandes taches de fluorescence bleu-ciel après pulvérisation de potasse alcoolique, respectivement aux Rf. approximatifs de

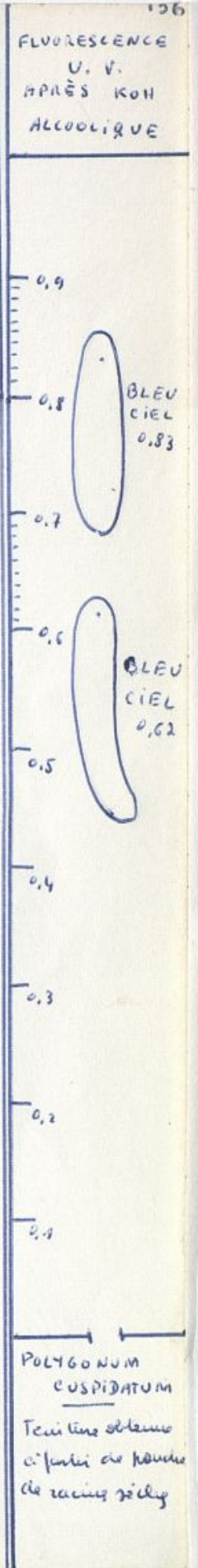




0,83 et 0,62 . Nous disons "approximatifs" car la longueur de ces taches ne permet pas un repérage très précis. Mais le fait curieux est que cette vive fluorescence bleu ciel s'est développée uniquement après pulvérisation de potasse alcoolique, à deux Rf. où un examen préalable aux U.V. n'avait révélé aucune tache. Il faut donc admettre la présence à ces emplacements de deux substances qui ne sont normalement pas fluorescentes aux U.V. mais que la potasse alcoolique transforme en des composés fluorescents

DOSA GES COLORIMETRIQUES : *Au chloroforme*

| <u>Anthraquinones</u> |                  | <u>Formes réduites</u> |                  | <u>Anthracéniques</u> |
|-----------------------|------------------|------------------------|------------------|-----------------------|
| <u>Libres</u>         | <u>Combinées</u> | <u>Libres</u>          | <u>Combinées</u> | <u>Totaux</u>         |
| 0,34%                 | 0,08 %           | 0,06 %                 | 0,196 %          | 0,676 %               |





## BIBLIOGRAPHIE

137

- 1 ADRIAN M.M. & TRILLAT A. : C.R. 1889 129 889
- 2 ASTRUC A. & GIROUX J. : Com. Soc. Pharm. Montpellier 11/7/42
- 3 ASTRUC A. & GIROUX J. : Com. Soc. Pharm. Montpellier 27/1/43
- 4 AWENG C. : Bull. pharm. Sud-est 1897 2 518
- 5 Bendz G. : Acta chem. scand. 1948 2 192
- 6 BERTRAND G. : Bull. sc. pharm. N° 3 Mars 1902
- 7 BESHORE E.S. : AM. jl. of pharm. 1887 59 125/126
- 8 BETTINK W. : Rec. trav; chim. 8 319
- 9 BINKLEY S.B. & collab. : Jl. amer. chem. soc. 1939 61 2558
- 10 BINSWANGER : Repert für die Pharm. NürnB. 1849 8 311/354
- 10 bis BOURDOT & GALZIN : Les hyménomycètes de France
- 11 BRIDEL M. & CHARAUX C. : C.R. 1925 180 857
- 12 BRIDEL M. & CHARAUX C. : Bull. soc. chim. bio. 1925 7 811
- 13 BRIDEL M. & CHARAUX C. : C.R. 1930 191 1151
- 14 BRIDEL M. & CHARAUX C. : C.R. 1930 191 1374
- 15 BRIDEL M. & CHARAUX C. : C.R. 1931 192 1269
- 16 BRIDEL M. & CHARAUX C. : Bull. soc. chim. bio. 1933 15 642
- 17 BRISSEMORET A. & COMBES R. : Jl. pharm. chim. 1907 25 53/58
- 18 BROCKMANN H. : Elsevier's enc. of org. chem. 3217
- 19 BROCKMANN H. & MULLER K. : Ann. chem. 1939 540 51/72
- 20 BUCHNER : Annalen 1853 87 218/221
- 21 BUCHNER : Neues report pharm. 1865 14 413/415
- 22 BURUAGA & VERDU : Anales esp. fis. quim. 32 830
- 23 CARNOT & GLENARD : C.R. soc. biol. 1913 74 120
- 24 CASPARIS P. & MAEDER R. : Jl. Suisse pharm. 1925 63 313/320
- 25 CASSELMANN Annalen 1857 104 77/93
- 26 COLIN & ROBIQUET : Ann. de chim. 1827 34 225
- 27 COSTE H. : Flore de la France et de la Corse
- 28 CRAVEN H.E. : Jl. chem. soc. 1931 134 1605/1606



- 29 DAELS F. : Bull. acad. Belge 12 me. série 15 350
- 30 DEBUS. : Ann. 66 351
- 30 bis DENOEL A. : Jl. Phar. de Belgique 1949 1 8 et 175
- 31 de SAINT RAT L. : Bull. acad. med. 1946 130 757
- 32 DIETERLE H. : Arch. pharm. 273 235
- 33 DULONG M. : Jl. pharm. chim. 1828 14 441/453
- 34 ESTEVE C. : Le Rhaponticoside et sa caract. dans les prep. off.
- 35 EW ING D.T. : Jl. bio. chem. 1939 131 345/356
- 36 FAIRBANK S. : Am. Jl. of pharm. 1860 32 254/258
- 37 FAUST A. : Arch. pharm. 1869 187 8/24
- 38 FICHTER F. : Ann. chem. 1908 361 363/385
- 38bis FIESER : Organic chemistry
- 39 FLUCKIGER : N. Hantwörker chem. 5 723
- 40 GEIGER E. : Jl. amer; pharm. ass. 1940 29 148
- 41 GERBER : Arch. der Apoth. vereins 1828 26 1/22
- 42 GLENARD R. : Les mouv. de intestin en circul;art. Thèse doct. sc. Paris Baillière 1913
- 43 GORIS & CRETE : Bull. sc. pharm. 1907 14 700
- 44 GRAEBE C. & LIEBERMANN : D. Chem. ges. 1869 11 14
- 45 GRECO D. & ARGENZIANO R. : Boll. soc. ital. biol. sper. 1944 19 171/2
- 46 GREEN J.P. : Nature 1954 174 369
- 47 Green J.P. et DAM H. : Acta chem. scand. 1954 8 1093/1094
- 48 GREEN J.P. & DAM.H. : Acta chem. scand. 1954 8 1341/1346
- 49 GRIFFITHS A.B. : C.R. 1896 122 1342
- 50 GRIFFITHS A.B. : C.R. 1900 130 42
- 51 HEIM R. : Ann. de crypto. exotique ~~X~~ 1931 4 175
- 52 HERRMANN K. & ENGER W. : Planta medica 1958 6 98/100
- 53 HESS H. : D. arch. für klin. med. 40 93
- 54 HESSE O. : Jl. prakt. chem. 1908 77 321/352



- 55 HOARAU M. : Alaterne Thèse Montpellier 28-6-43
- 56 HOFFMANN : Ber. Dtsch. chem. ges. 1878 ~~11~~ 11 329/338
- 57 JANOT M.M., de Graeve, Goutarel & Chabasse-Massonneau :  
Bull. soc. chim. 1955 109
- 58 JANOT M.M. & MOREL A. : Ann. pharm. franç. 1944 2 7
- 59 JUGLONE Extraction : Elsevier's enc. of organ. chem. 12 B 3061
- 60 JUMEAU J. : Bull. sc. pharm. Mars-Avril 1916
- 60bis KARRER : Chimie organique
- 61 KARRER W. : Helv. chem. acta 1930 13 1424/1428
- 62 KEUSSLER : Pharm;zeits.für Rüssland 1878 17 257/267
- 63 KOFLER M. : Jubilé vol. Emil Burrel 1946 199-212  
d'après chem. abstr. 1947 41 2209
- 64 KOGL F. : Ann. chem. 1925 447 78/85
- 65 KOGL F. & BECKER H. : Ann. Chem. 1928 465 233
- 66 KOGL F. & DEYS : Bioch. zeit. 1933 258 76
- 67 KOGL F. & ERXLEBEN H. : Ann. Chem. 1930 479 11/26
- 68 KOGL F. ERXLEBEN H. & JANECKE : Ann. Chem. 1930 482 105
- 69 KRAHL R. : Arzneimit Forsch. 1956 6 342
- 70 KUBLY : Pharm. Zeits. für Rüssland 1866 5 160
- 71 LATOUR R. : Contribution à l'étude de quelques quinones d'  
origine végétale- Thèse doct. Univ. Pharm. Paris 1957
- 72 LEBOEUF H. : Sur le mode d'action des purgatifs anthraquinoniques  
Thèse doct. Univ. Pharm. Paris 11
- 73 LEBOEUF H. : idem. 79
- 74 LENZ E. : Arch. inter. pharm. thér. 1924 28 75
- 75 LESTAGE J.A. : Bull. sc. pharm. de Bordeaux 1922 60 110
- 76 LIEBERMANN & WALDSTEIN : Ber. 1876 9 1775/ 1778
- 77 LOEWE & FAURE : Arch. f. exp. path. U. Pharm. 1925 107 271/286
- 78 MADINAVEITA & A. & GALLEGO M. : An.soc.esp.fis.quim. 1928 26 263
- 79 MAGNUS R. : Pflüg Arch. 1904 102 123/151 & 349/363
- 80 MAGNUS R. : Pflüg arch. 1908 122 251
- 81 MARASMIUSQUINONE synthèse : Arkiv. Kem. 151 3 495/500



- 82 MAUBLANC : les champignons de France
- 83 MAURIN E. : Bull. sc. pharm. 1922 29 175/178
- 84 MAURIN E. : Bull. sc. pharm. N° 3 mars 1924
- 85 MAURIN E. : Bull sc. pharm. 1926 33 140
- 86 MAURIN E. : Bull sc. pharm. N° 4 avril 1928
- 87 MAURIN E. & MATHOU : Bull. sc. pharm. N° 6 juin 1932
- 88 ORCANETTE CULTURE : Farmatsiaya 1939 10 24/25 d'après  
chem. abstr. 1942 36 3910
- 89 PARIS R. : C.R. 1954 238 932
- 90 PARIS R. : Ann. Pharm. franç. 1953 11 187 et  
C.R. 235 1329/1331 1952
- 91 PARIS R. & DAVID-CUNY M.F.: Ann. pharm. franç. 1955 13 488
- 92 PASTAC I.A. : Revue de mycologie 1/2/42 16
- 93 PASTAC I.A. : Revue de mycologie 1/2/42 27
- 94 PASTAC I.A. : Revue de mycologie 1/2/42 2 9
- 95 PEA COCK J.S. : Am; jl. of pharm. 1892 64 295/303
- 96 PELLETIER : Bull. de pharm. 1814 448
- 97 PERKIN : Am. jl. of pharm. 1896 68 160
- 98 PHIPSON : Jl. de pharmacol. 1858 14 413/415
- 99 PHIPSON : C.R. 61 1860 107
- 100 PHIPSON : Chem. news 25 1872 301
- 101 PRONER M. : Wiadomosci pharm. 1937 64 623/628 d'après  
chem. abst. 1939 33 9367
- 102 RABENHORST : Arch der pharm. 1872 149 107/117
- 103 RIDENOW W.E. : Am. jl. of pharm. 1895 67 237
- 104 ROBIQUET : Jl. de pharm. Aout 1935 p. 387
- 105 ROCHLEDER : Ann. 80 79
- 106 ROY A.C. & DUTT S. : Jl. indian chem. soc. 5 419
- 107 SCHILNECK P.R. & ADAMS R. : Jl amer. che. soc. 1931 53 2373/79
- 108 SCHONBEIN : Philosophical mag. 2 4eme. série 1856 137/141



- 109 SCHUNCK : Ann. 66 175
- 110 SCHUNCK : Ann. 81 336
- 111 SCHUNCK : Ann. 87 344
- 112 SCHUTZENBERGER : traité des mat. col. 1867 2 69
- 113 SIEGFRIED B. : "Über natürliche und synthétische oxyanthrachinone und oxymethylantrachinone, Diss. Drückerei A.G. Gebr. Leemann und Co. Zurich "
- 114 SPROTON T. & BASSET E.G. : Ann. chem. 1954 26 552
- 115 STAHLSCHMIDT C. : Ann. chem. 1877 187 177/197
- 116 STRAUB W. & TRIENDL E. : Arch.f.exp.Path.u.Pharm.1934 175 518
- 117 THIRY : Wiener Akad. Berichte 1864 1 77
- 118 THORPE & MILLER : Jl. chem. soc. 1892 61 1/9
- 119 THORPE T.E. & ROBINSON H.H. : Jl. chem. soc. 1890 57 38/50
- 120 TRENDELENBURG P. : Arch.f.exp.Path.u.Pharm. 1917 81 55
- 121 TSCHIRCH A. : Schweiz Wochensch. d.ch.u.Pharm.1905 43 252/253
- 122 TSCHIRCH A. & CRISTOFOLETTI U. : Arch.der Pharm. 1905 243 443/457
- 123 TSCHIRCH A. & EDNER J. : Arch. der Pharm. 1907 245 139/149
- 124 TSCHIRCH A. & HIEPE : Pharm. Post. 34 105
- 125 TSCHIRCH A. & RUSKOWSKY M. : Arch.der Pharm. 1913 251 121/136
- 126 VALETTE G. & HUREAU M.L. : Thérapie 1957 12 885
- 127 VALEUR : Bull; sc. pharm. 1899 1 30
- 128 VAN ITALLIE : Pharm. Weeckblad 1905 42 533
- 129 VIEJO J.P. : "Identification des drogues et controle des médicaments d'origine végétale par la chromatographie sur papier Thèse doct. Univ. Pharm. 20
- 130 VIGO J. : Contribution à l'étude des méthodes de dosage des purgatifs anthraquinoniques Thèse doct.Univ.Pharm. Montpellier 1943 66
- 131 WEHMER C. : Beitr.Zur Kenntnisse der Pilze 1 1893 1/92
- 132 WIMMER / Pharm. Post. 1919 52 221
- 133 WINCKLER : Neues repert. pharm. 1855 4 145/148
- 134 WITT : Ber. d. chem. Ges. 1876 9 522
- 135 ZELLNER J. : Monat. chem. 1906 27 282



## TABLE DES MATIERES

192

|                      |    |
|----------------------|----|
| Introduction .....   | 1  |
| Généralités.....     | 2  |
| Benzoquinones.....   | 4  |
| Na phtoquinones..... | 7  |
| Anthraquinones.....  | 11 |

Catalogue des plantes indigènes à principes quinoniques

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| Adonis.....                 | 59  |
| Alaterne.....               | 70  |
| Amanite tue-mouche.....     | 32  |
| Bistorte.....               | 46  |
| Bolets bleuissants.....     | 36  |
| Bourdaïne .....             | 79  |
| Chimaphylle.....            | 93  |
| Dentelaire .....            | 99  |
| Digitale .....              | 107 |
| Dermocybe.....              | 30  |
| Drosera intermédiaire... .. | 62  |
| Drosera à feuilles ronde .. | 64  |
| Garance .....               | 109 |
| Jujubier .....              | 68  |
| Luzerne .....               | 90  |
| Marasme.....                | 31  |
| Nerprun.....                | 75  |
| Nerprun des teinturiers. .. | 88  |
| Noyer.....                  | 41  |
| Orcanette.....              | 102 |
| Orcanette jaune.....        | 105 |
| Oseille.....                | 53  |
| Oseille ronde .....         | 57  |
| Paliure.....                | 68  |
| Patience .....              | 55  |
| Paxille à pied noir .....   | 35  |
| Polygonum Cuspidatum....    | 47  |
| Polyporum Rutilans.....     | 29  |
| Pyrole .....                | 96  |
| Pyrole à feuilles rondes .. | 97  |
| Pyrole uniflore.....        | 98  |
| Renouées des oiseaux....    | 44  |
| Rhamnus alpina.....         | 73  |
| Rhapontic .....             | 49  |
| Rumex Arifolius .....       | 54  |
| Téléphores .....            | 27  |

Travaux personnels

|                           |     |
|---------------------------|-----|
| Généralités .....         | 113 |
| Bourdaïne.....            | 122 |
| Garance.....              | 130 |
| Nerprun.....              | 126 |
| Patience.....             | 128 |
| Polygonum Cuspidatum..... | 134 |
| Rhapontic .....           | 117 |

|                               |     |
|-------------------------------|-----|
| <u>Bibliographie; ;</u> ..... | 137 |
|-------------------------------|-----|





