

Recherches chimiotaxonomiques sur les plantes vasculaires : XXIX. Contribution biochimique à l'étude des flavonoïdes des Asclépiadacées

Autor(en): **Kozjek, F. / Jay, M. / Nétien, G.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Candollea : journal international de botanique systématique = international journal of systematic botany**

Band (Jahr): **28 (1973)**

Heft 2

PDF erstellt am: **03.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-880167>

Nutzungsbedingungen

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

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

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

Haftungsausschluss

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

Recherches chimiotaxonomiques sur les plantes vasculaires. XXIX. Contribution biochimique à l'étude des flavonoïdes des Asclépiadacées

F. KOZJEK, M. JAY & G. NÉTIEN

RÉSUMÉ

Le contenu flavonique et leucoanthocyanique des feuilles d'une vingtaine d'espèces d'Asclépiadacées a été étudié par chromatographie après hydrolyse acide; la présence générale de leucocyanidine, de quercétine et de kaempférol a permis de dégager l'unité polyphénolique de la famille et de saisir sa position phylogénétique au sein des Contortales.

SUMMARY

The leaves of about twenty Asclepiadaceae are investigated for flavonoids, after acid hydrolysis, by means of paper chromatography. The flavonoid pattern of this family consists in general occurrence of leucocyanidin, quercetin and kaempferol. The taxonomic relationships with other Contortae are discussed.

ZUSAMMENFASSUNG

Die aus Blättern von etwa zwanzig Asclepiadaceae Flavonoide werden nach saurer Hydrolyse durch Papierchromatographie untersucht. Die Flavoncharakteristik dieser Familie beruht auf verbreiteten Vorkommen der Leucocyanidin, Quercetin und Kaempferol. Die zu anderen Contortae taxonomischen Beziehungen werden diskutiert.

Introduction

Les Asclépiadacées ont toujours présenté un intérêt pharmacologique, et de nos jours certaines espèces figurent encore en bonne place dans la pharmacopée populaire (Garnier 1961). Il n'est donc pas surprenant que certains groupes chimiques y aient été déjà plus ou moins systématiquement recherchés; c'est ainsi que Abisch & Reichstein (1962), Abisch & al. (1959), Nascimento & al. (1959), Watt & Breyer-Brandwijk (1962), Willamen & Schubert (1961), Winkler & Reichstein (1954)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Sous-famille des Périplocoïdées									
<i>Periploca graeca</i> L.	Feuilles	++	-	+	++	-	+	+	
<i>Hemidesmus indicus</i> (Willd.) R. Br.	Feuilles								55
	Fleurs								
Sous-famille des Cynanchoïdées									
Tribu des Asclépiadées									
* <i>Asclepias syriaca</i> L.	Feuilles	+	-	+	++	-	+	+	
	Feuilles	+	-	+	++	-	+	+	
	Feuilles	+	-	+	++	-	+	+	
* <i>Asclepias incarnata</i> L.	Feuilles	+	-	+	++	-	+	+	
	Feuilles	+	-	+	++	-	+	+	
* <i>Asclepias tuberosa</i> L.	Feuilles	+	-	+	++	-	+	+	
	Feuilles	+	-	+	++	-	+	+	
<i>Gomphocarpus fruticosus</i> (L.) R. Br.	Feuilles	+	-	+	++	-	+	+	
<i>Calotropis gigantea</i> (Willd.) R. Br.	Fleurs								55
	Graines								
* <i>Vincetoxicum officinale</i> Moench	Feuilles	+	-	+	++	-	+	+	
* <i>Vincetoxicum luteum</i> Hoffm.	Feuilles	+	-	+	++	-	+	+	
* <i>Vincetoxicum mongolicum</i> Maxim.	Feuilles	+	-	+	++	-	+	+	
* <i>Vincetoxicum nigrum</i> (L.) Moench	Feuilles	+	-	+	++	-	+	+	
Tribu des Tylophorées									
<i>Leptadenia reticulata</i> Wight & Arn.	Fruits						+	+	55
	Graines								
<i>Ceropegia stapeliaeformis</i> Haw.	Feuilles	++	-	+	+	-	?	?	
<i>Ceropegia bulbosa</i> Roxb.	Feuilles	++	-	+	+	-	?	?	
<i>Ceropegia radicans</i> Schlecht.	Feuilles	++	-	+	+	-	?	?	
<i>Ceropegia woodii</i> Schlecht.	Feuilles	++	-	+	+	-	?	?	
<i>Huernia macrocarpa</i> (A. Richard) Sprengel	Feuilles	+	-	+	+	-	?	?	
<i>Echidnopsis cereiformis</i> Hooker fil.	Feuilles	++	-	+	-	-	-	-	
<i>Stapelia hirsuta</i> L.	Feuilles	+	-	+	++	-	+	+	
<i>Stephanotis floribunda</i> A. Brongn.	Feuilles	+	-	+	++	-	+	+	
<i>Tylophora indica</i>	Feuilles	+	-	+	++	-	+	+	11
<i>Hoya carnososa</i> R. Br.	Feuilles	+	-	+	+	-	?	?	
<i>Marsdenia volubilis</i> T. Cook	Fruits Tiges								44,45,55
	Feuilles								
<i>Marsdenia erecta</i> (L.) R. Br.	Feuilles	+	-	+	++	-	+	+	
<i>Daemia cordata</i> R. Br.	Feuilles	-	-	-	++	-	+	+	
<i>Daemia extensa</i> R. Br.	Tiges								55
<i>Heterostema tanjorensis</i> Wight & Arn.	Fruits Tiges								55
<i>Boucerosia munbyana</i> Decne	Feuilles	-	-	-			+	+	6
<i>Telosma minor</i> Craib	Fleurs								55

Tableau 1. — Distribution des flavonoïdes dans la famille des Asclépiadacées

1. organes analysés; 2. teneur en leucoanthocyanes (+ = 0,1 à 1 p. 1000, ++ = 1 à 10 p. 1000); 3. leucodelphinidine; 4. leucocyanidine; 5. teneur en flavonols (comme pour les leucoanthocyanes); 6. myricétine; 7. quercétine; 8. kaempférol; 9. références bibliographiques. Les espèces marquées d'un astérisque ont été récoltées en Yougoslavie; les autres, exception faite de celles dont la diagnose chimique est accompagnée d'une référence bibliographique, proviennent des jardins botaniques de l'École de pharmacie et du Parc de la Tête d'Or (Lyon).

distinguent des espèces à alcaloïdes, à glycosides cardiotoniques, à glycosides estérifiés du type C-nor-D-homoprégnane, à saponosides. Il faut cependant souligner que ces subdivisions chimiotaxonomiques n'ont aucun caractère absolu, mais témoignent simplement des proportions relatives entre les divers constituants précités.

Désirant poursuivre cette investigation biochimique de la famille des Asclépiadacées, il nous a paru intéressant dans un but aussi bien pharmacologique que taxonomique d'étudier la répartition des flavonoïdes majeurs chez une vingtaine de représentants. La littérature nous livre d'ailleurs à ce sujet un certain nombre d'informations qui restent cependant fragmentaires dans la plupart des cas; il ressort toutefois des travaux de Bate-Smith (1962), Chandrashekar & Seshadri (1968), Idrissi & Debelmas (1970), Kozjek & al. (1968), Melin (1964), Rao & Rao (1969), Rao & al. (1967), Subramanian & Nair (1968), Utkin & Serebryakova (1966), que la présence de quercétine et (ou) de kaempférol, voire d'isorhamnétine (et de leurs hétérosides) est rapportée chez près de 15 espèces; parmi ces résultats, ceux présentant un caractère assez large sous l'angle chimique, et original quant à l'espèce étudiée, seront transcrits dans le tableau général des données polyphénoliques relatives à cette famille.

Partie expérimentale

Notre technique d'étude, antérieurement décrite par Lebreton & al. (1967), est basée sur le traitement chlorhydrique à chaud du matériel foliaire, provoquant la transformation des leucoanthocyanidines en anthocyanidines correspondantes, et la libération des aglycones flavoniques de leurs glycosides. Après extractions respectives par l'éther éthylique puis le *n*-butanol, les flavonols et les anthocyanidines sont dosés par spectrophotométrie et séparés par chromatographie sur papier whatman n° 1 dans les solvants classiques; l'identification des flavonols est confirmée par spectrophotométrie UV en présence de divers réactifs selon la technique de Jurd (1962).

Discussion systématique des résultats

1. Au niveau de la famille des Asclépiadacées

Les résultats de notre analyse biochimique sont récapitulés dans le tableau 1 pour la présentation duquel nous avons choisi la classification de Schumann (1895). Ils nous conduisent à relever une assez grande homogénéité polyphénolique des Asclépiadacées; en effet, toutes les espèces étudiées possèdent de la leucocyanidine et des flavonols représentés par la quercétine et le kaempférol.¹

¹Nous devons signaler qu'il s'agit là du chimisme majeur de la famille, car à côté de ces flavonols peu originaux, nous avons pu mettre en évidence un certain nombre d'autres composés dont l'isolement et l'identification à l'aide des techniques chromatographiques

Sur le plan quantitatif, les leucoanthocyanes sont présentes en faible concentration (en général inférieure à 1‰), alors que les flavonols atteignent des teneurs de l'ordre de 3 à 10‰. Ce profil polyphénolique moyen où les leucoanthocyanes sont rares, les flavonols abondants et la trihydroxylation absente, nous permet de souligner, selon les idées développées par Bate-Smith (1962) et par Harborne (1967), le caractère chimique moyennement évolué de la famille des Asclépiadacées. Les deux genres, *Ceropegia* et *Echidnopsis*, s'écartent quelque peu de cette définition, puisque nous observons une chute de la teneur flavonique (0.2‰) et surtout un enrichissement important en leucoanthocyanes (plus de 5‰); cette constatation pourrait témoigner du caractère légèrement plus primitif de ces deux genres; cependant, elle ne peut contredire notre conclusion relative à l'unité flavonique des Asclépiadacées. Cette unité est d'ailleurs reconnue par les systématiciens traditionnels qui en trouvent le fondement tant sur le plan de la morphologie (structure et biologie florales étroitement adaptées à la fécondation croisée entomophile), que sur ceux de la caryologie ($n = 11$ dans la majorité des espèces) et de l'anatomie (présence de laticifères et de liber interne).

2. Au niveau de l'ordre des Contortales

Les Asclépiadacées appartiennent à l'ordre des Contortales où elles voisinent avec les Apocynacées, les Gentianacées, les Ményanthacées (Emberger 1960), les Loganiacées, les Buddleiacées (Wettstein 1935; Rendle 1959) et les Rubiacées (Melchior 1964); on doit en effet souligner que les systématiciens ont des vues divergentes sur la définition de l'ordre des Contortales et plus particulièrement sur la position systématique des Loganiacées, Buddleiacées et Rubiacées. En ce qui nous concerne, nous limiterons notre discussion chimiotaxonomique aux quatre familles dont les affinités semblent unanimement reconnues: Asclépiadacées, Apocynacées, Gentianacées et Ményanthacées.

Exception faite des Ményanthacées, l'ordre des Contortales tel que le définit Emberger constitue un taxon relativement homogène tant par l'organisation florale de ses représentants (fleurs actinomorphes, penta- ou tétramères; corolle tordue plus ou moins tubuleuse; gynécée supère, bicarpellaire, à placentas en général pariétaux; albumen nucléaire) que par leur habitus, leur phyllotaxie et certaines particularités anatomiques (présence de liber interne). Bon nombre de systématiciens, considérant la présence ou l'absence de laticifères, la taille de l'embryon, le degré de soudure des carpelles, le type de fruit, reconnaissent au sein de l'ordre deux cercles de parenté: Gentianacées et Ményanthacées d'une part, Asclépiadacées et Apocynacées d'autre part.

Comme nous l'avons déjà laissé pressentir, à l'intérieur des Contortales et plus encore à l'intérieur du premier cercle de parenté précédemment défini, les Ményanthacées se distinguent des Gentianacées par des feuilles alternes, une corolle valvaire indupliquée, un albumen cellulaire et l'absence de liber interne. Ce problème a déjà attiré l'attention des chimiotaxonomistes: Lebreton & Dangy-Caye (1973)

classiques s'avèrent impossibles du fait de leurs très faibles teneurs; il semble à la lumière de nos récents travaux sur l'*Asclepias syriaca*, que la diversité et l'originalité de ces flavonoïdes permettront dans une étape ultérieure d'engager la discussion systématique au niveau des sous-familles, des tribus, voire des genres.

	Nombre d'espèces analysées	Pourcentage d'espèces où ont été identifiés					Références bibliographiques
		A	B	C	D	E	
Famille des Asclépiadacées	30	67	93	—	—	—	
Famille des Apocynacées							
<i>Acocanthera</i>] 27						6
<i>Allamanda</i>							6
<i>Amsonia</i>							34
<i>Angadenia</i>							6
<i>Anodendron</i>							50
<i>Apocynum</i>							6
<i>Baijsea</i>							14
<i>Carissa</i>							6
<i>Cerberiopsis</i>							18
<i>Echitella</i>		22	89	3	—	—	14
<i>Ervatamia</i>							16
<i>Gonioma</i>							6
<i>Mandevilla</i>							6
<i>Nerium</i>							13, 14, 20
<i>Rauwolfia</i>							12, 41
<i>Rhabdadenia</i>							6
<i>Strophanthus</i>							6, 14
<i>Thevetia</i>							6
<i>Trachelospermum</i>							6
<i>Vinca</i>						6, 7, 17, 46, 56	
Famille de Gentianacées							
<i>Gentiana</i>] 22	—	9*	—	64	73	4, 6, 9, 21, 32, 35, 43, 48
<i>Swertia</i>							26, 27, 28, 29, 30, 57, 58
<i>Canscora</i>] 5						10
<i>Frasera</i>						100	5, 51, 52
<i>Halenia</i>							53
<i>Macrocarpaea</i>							54
<i>Chlora</i>] 2	—	100	—	—	—	32
<i>Erythraea</i>							32
Famille des Ményanthacées							
<i>Menyanthes</i>	1	—	100	—	—	—	6, 32
<i>Limnanthemum</i>	1	100	100	—	—	—	32

Tableau 2. — Grandes lignes du chimisme polyphénolique des Contortales (sensu Emberger)

A. leucoanthocyanes; B. flavonols; C. composés phényl-trihydroxylés; D. C-glycoflavones; E. xanthones. *Quercétine et kaempférol sont identifiés par Bate-Smith chez deux espèces du genre *Gentiana*; vu la technique analytique employée par l'auteur, une confusion reste cependant possible entre flavonols et xanthones.

après confrontation des documents classiques et des données biochimiques arrivent à la conclusion que dans l'ensemble Gentianacées + Ményanthacées, on peut distinguer trois sous-unités, se rangeant respectivement autour des genres *Gentiana*, *Erythraea*, *Menyanthes*, et présentant deux à deux un caractère commun d'ordre chimique ou morphologique. Les auteurs n'apportant volontairement aucune réponse sur la filiation et la hiérarchisation de ces groupes, nous nous proposons de compléter leur point de vue à la lumière de nos résultats polyphénoliques sur les Asclépiadacées ainsi que des données bibliographiques sur le chimisme des autres Contortales (tableau 2).

De l'examen du tableau 2, il ressort clairement que les définitions leucoanthocyanique et flavonique des Asclépiadacées et des Apocynacées sont voisines: la chimie flavonique apporte donc une preuve supplémentaire de la parenté de ces deux familles, jusqu'alors reconnue sur la base des critères classiques.

La situation est beaucoup moins claire en ce qui concerne les Gentianacées et les Ményanthacées; il semble en effet que la reconnaissance pour leurs représentants d'un cercle de parenté relativement autonome soit difficilement conciliable avec les données polyphénoliques. Une telle manière de voir pourrait à la rigueur se justifier si l'on retenait uniquement les genres *Gentiana*, *Swertia* voire *Canscora*, *Halenia*, *Frasera*, *Macrocarpaea* (quoique pour ces derniers, l'information biochimique soit encore très fragmentaire), dont le chimisme est très singulier: les espèces étudiées paraissent dépourvues de leucoanthocyanes et de flavonols, et riches en C-glycoflavones et (ou) en xanthones, composés qui n'ont jusque là été identifiés ni chez les Asclépiadacées, ni chez les Apocynacées. Par contre la prise en considération des genres *Erythraea*, *Chlora* pour les Gentianacées, et des genres *Menyanthes*, *Limnanthemum* pour les Ményanthacées, nous conduit à nuancer nos conclusions puisqu'ici les composés d'exception, C-glycoflavones et xanthones, sont absents, alors que les flavonols sont largement représentés par la quercétine en particulier, et qu'une leucoanthocyane a été identifiée chez le *Limnanthemum*. Sur un plan strictement chimique, ces quatre derniers genres viennent donc s'inscrire dans le contexte polyphénolique des Asclépiadacées et des Apocynacées.

Ainsi, les critères chimiques nous amènent à distinguer au sein des Contortales deux groupes d'affinités: l'un réunissant Asclépiadacées, Apocynacées, Gentianacées (pro parte) et Ményanthacées, l'autre groupant les genres *Gentiana*, *Swertia*... c'est-à-dire uniquement certaines Gentianacées. A la limite d'ailleurs, on serait en droit de se demander si ces Gentianacées au chimisme très spécial ne devraient pas être exclues de l'ordre des Contortales qui apparaîtrait alors nettement typé d'un point de vue polyphénolique: absence de dérivés phényl-trihydroxylés tels que myricétine et leucodelphinidine (à une exception près), pauvreté en leucoanthocyanes, richesse en flavonols. Cette idée est encore renforcée par la prise en considération de la valeur phylogénétique des caractères polyphénoliques: en effet, cette définition chimique des Contortales témoigne de leur caractère relativement évolué, alors que si l'on se réfère aux conclusions de Harborne (1967) sur la signification phylétique des C-glycoflavones,¹ les genres *Gentiana* et *Swertia* seraient à considérer comme chimiquement primitifs. Or il est évident qu'à l'heure actuelle les critères classiques n'autorisent aucune séparation aussi nette à l'intérieur des Contortales,

¹ En ce qui concerne les xanthones, les renseignements biogénétiques et botaniques (Carpenter & al., 1969) ne permettent pas de se prononcer sur leur valeur de traceur phylogénétique.

encore moins à l'intérieur des seules Gentianacées.¹ Aussi avons-nous pensé que la solution de ce problème chimiotaxonomique pouvait résider dans une reconsidération de la valeur du critère C-glycosylation.

Les arguments biogénétiques (Wallace & al. 1969) militent en faveur du caractère primitif de la C-glycosylation qui a lieu semble-t-il à un stade très précoce de la biosynthèse de l'unité C₁₅; la distribution botanique des C-glycoflavones est par contre moins éloquente qu'on aurait pu le penser au départ: en effet, ces composés sont très largement répandus dans le règne végétal (des Bryophytes aux Synanthérales), et pour l'instant, il est difficile de saisir d'éventuelles congruences entre la distribution de ces flavonoïdes et la nature botanique. Enfin on doit noter (Alston 1968; Boutard 1972) qu'assez fréquemment les C-glycoflavones sont en corrélation avec les O-glycosyl-flavones (composés dont le caractère évolué n'est pas contesté) et en anti-corrélation, comme c'est le cas chez les *Gentiana* par exemple, avec les flavonols et les leucoanthocyanes (dont la présence est un signe primitif). Ces divers arguments nous amènent à penser que la présence de C-glycoflavones pourrait être non pas un caractère primitif comme énoncé par Harborne, mais plus précisément un signe de surévolution. Dès lors, le critère présence ou absence de leucoanthocyanes et de flavonols retrouve toute sa valeur phylogénétique, et il devient possible de distinguer dans l'ordre des Contortales, tel que le définit Emberger, deux niveaux d'évolution biochimique: l'un primitif où se situent Asclépiadacées et Apocynacées, l'autre plus avancé avec les genres *Gentiana*, *Swertia*..., la transition pouvant être assurée par les genres *Menyanthes*, *Erythraea*, *Chlora*... Quant à la hiérarchisation des divers taxons, en l'état actuel de nos connaissances, la classification d'Emberger qui distingue quatre familles: Asclépiadacées, Apocynacées, Ményanthacées et Gentianacées, paraît recevable, à condition toutefois de séparer assez nettement à l'intérieur des Gentianacées les genres à flavonols des genres à C-glycoflavones et (ou) à xanthones: mais sur ce dernier point, seules une extension de l'étude chimique et une connaissance plus approfondie de certains critères classiques, palynologiques en particulier (Nilsson 1967, 1970), permettront de confirmer le bien-fondé d'une telle coupure et dans ce cas de délimiter les unités systématiques inférieures.

Conclusion

L'analyse chimique d'une vingtaine de représentants des Asclépiadacées nous a permis de saisir, au moins dans ces grandes lignes, le profil polyphénolique de la famille: pauvreté en leucoanthocyanes, richesse en flavonols, absence de dérivés phényl-trihydroxylés tels que myricétine ou leucodelphinidine. Comparées aux trois autres familles (Apocynacées, Ményanthacées, Gentianacées) habituellement rangées dans l'ordre des Contortales, les Asclépiadacées montrent des affinités

¹ Il est à noter de plus que la chimie des principes amers, des alcaloïdes et des pseudoalcaloïdes (Hegnauer 1964, 1966, 1969; Plouvier & Favre-Bonvin 1971) ne parle pas davantage en faveur d'une telle coupure.

chimiques indéniables avec les Apocynacées, les Ményanthacées et même avec les Gentianacées qui doivent représenter à l'intérieur de l'ordre le niveau d'évolution biochimique le plus avancé; en effet, divers arguments botaniques et chimiques portent à penser que le problème chimiotaxonomique soulevé par l'identification de C-glycoflavones chez certaines Gentianacées trouve réponse dans le fait que la présence de ces composés ne doit pas être considérée, dans ce cas tout au moins, comme un caractère primitif, mais plutôt comme un signe de surévolution.

Remerciements

Nous remercions Monsieur P. Berthet, directeur du Jardin botanique du Parc de la Tête d'Or (Ville de Lyon), qui nous a donné accès à ses collections.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) Abisch, E. & T. Reichstein (1962) Orientierende chemische Untersuchung einiger Asclepiadaceen und Periplocaceen. *Helv. Chim. Acta* 45: 2090.
- (2) – Ch. Tamm & T. Reichstein (1959) Die Glykoside der Wurzeln von *Pachycarpus lineolatus* (Decne.) Bullock (oder *P. schweinfurthii* (N. E. Br.) Bullock). *Helv. Chim. Acta* 42: 1014.
- (3) Alston, R. E. (1968) C-glycosyl flavonoids in Mabry T. J., R. E. Alston & V. C. Runeckles, *Recent advances in phytochemistry* 1: 305. North-Holland Publish. Co, Amsterdam.
- (4) Atkinson, J. E., P. Gupta & J. R. Lewis (1969) Phenolic constituents of *Gentiana lutea*. *Tetrahedron* 24: 1507.
- (5) Balkenhol, W. J. (1968) Xanthones of *Frasera caroliensis*. Isolation of toxic principle of Daphne. *Univ. Microfilm* 68-12 673: 156 p.
- (6) Bate-Smith, E. C. (1962) The phenolic constituents of plants and their systematic significance. *J. Linn. Soc., Bot.* 58: 95.
- (7) Boichinov, A., D. Panova & Iv. Asenov (1965) Flavonoid substances and derivatives of cinnamic acid in *Vinca herbacea*. *Farmatsya (Sofia)* 15: 15.
- (8) Boutard, B. (1972) *Contribution à l'étude des flavonoïdes de Potamogeton natans L. et autres Fluviales*. Thèse doctorat de spécialité. Lyon.
- (9) Carpenter, I., H. D. Locksley & F. Scheinmann (1969) Xanthones in higher plants: biogenetic proposals and a chemotaxonomic survey. *Phytochemistry* 8: 2013.
- (10) Chandhuri, R. K. & S. Ghosal (1971) Xanthones of *Canscora decussata* (Gentianaceae). *Phytochemistry* 10: 2425.
- (11) Chandrashekar, V. & T. R. Seshadri (1968) Components of *Tylophora indica*. *Curr. Sci.* 37: 432.
- (12) Chiang, T., L. Huang, S. F. Chen & T. Shang (1963) Chemical studies of *Rauwolfia verticillata*. *Acta Pharm. Sin.* 10: 614.

- (13) Dominguez, J. A., M. Gallardo, J. Arauz & R. Rivera (1967) Chemical variations between pink and white varieties of Nerium oleander. *Ciencia (Mexico)* 25: 103.
- (14) Duret, S. & R. Paris (1972) Chimiotaxonomie des polyphénols des Apocynacées. Sur les flavonoïdes et les acides phénols de quelques Échitoïdées. *Pl. Méd. Phytothérap.* 6: 210.
- (15) Emberger, L. (1960) Contortales in M. Chadeffaud & L. Emberger: *Traité de botanique systématique* 2: 755. Masson, Paris.
- (16) Farooq, M. O., W. Rahman & M. Ilyas (1959) Kaempferol from flowers of *Ervatamia coronaria* Stapf. *Naturwissenschaften* 46: 401.
- (17) Forsyth, W. G. C. & N. W. Simmonds (1957) Anthocyanins of *Vinca rosea*. *Nature* 180: 247.
- (18) Frerejacque, M. (1970) Sur les constituants chimiques de *Cerberiopsis candelabrum* Viell. ex Panch. & Seb. *Compt. Rend. Hebd. Séances Acad. Sci.* 270: 869.
- (19) Garnier, G. (1961) *Ressources médicinales de la flore française*. Vigot Fr., Paris.
- (20) Goerlich, B. (1961) Chemical evaluation of Oleander extracts. *Pl. Med.* 9: 442.
- (21) Guyot, M., J. Massicot & P. Rivaille (1968) Nouvelles xanthonnes extraites de *Gentiana kochiana* Perr. & Song. *Compt. Rend. Hebd. Séances Acad. Sci.* 267: 423.
- (22) Harborne, J. B. (1967) *Comparative biochemistry of the flavonoids*. Academic press, London.
- (23) Hegnauer, R. (1964, 1966, 1969) *Chemotaxonomie der Pflanzen* 3, 4, 5. Birkhäuser, Basel.
- (24) Idrissi, T. & A. M. Debelmas (1970) Etude d'une Asclépiadacée marocaine: *Pergularia tomentosa* L. *Pl. Méd. Phytothérap.* 4: 176.
- (25) Jurd, L. (1962) Spectral properties of flavonoid compounds, in Geissman T. A.: *The chemistry of flavonoid compounds*: 107. Pergamon press, London.
- (26) Komatsu, M., T. Tomimori & S. Ito (1964) Extraction of swertianin, a novel flavone C-glycoside from *Swertia japonica*. *Taisho Pharm. Co Ltd Japan* jan. 23 Appl. sept. 25: 1312.
- (27) – T. Tomimori & S. Ito (1967) Studies on constituents of *Swertia japonica* I. Structures of swertisine and isoswertisine. *Chem. Pharm. Bull.* 15: 263.
- (28) – T. Tomimori & Y. Makiguchi (1967) Studies on constituents of *Swertia japonica* II. Isolation and structure of a new flavonoid, swertiajaponin. *Chem. Pharm. Bull.* 15: 1567.
- (29) – T. Tomimori, Y. Makiguchi & K. Asano (1968) Studies on constituents of *Swertia japonica* III. Flavonoid constituents of the plants of *Swertia* species. *J. Pharm. Soc. Japan* 88: 832.
- (30) – T. Tomimori & N. Mikuriya (1969) Studies on constituents of *Swertia japonica* IV. Isolation and structures of xanthonnes. *Chem. Pharm. Bull.* 17: 155.
- (31) Kozjek, F., P. Lebreton, T. J. Mabry, K. R. Markham & G. Nétien (1968) Les glycosides flavoniques de *Vincetoxicum officinale*. *Ann. Pharm. Franç.* 26: 513.
- (32) Lebreton, P. & M. P. Dangy-Caye (1973) Contribution biochimique à l'étude taxinomique des Gentianacées. *Pl. Méd. Phytothérap.* 7: 87.
- (33) – M. Jay & B. Voirin (1967) Sur l'analyse qualitative et quantitative des flavonoïdes. *Chim. Analytique Franç.* 49: 375.
- (34) Lutomski, J. & B. Nowicka (1968) Isolement de la rutine à partir de *Amsonia tabernaemontana*. *Herba Polon.* 14: 177.
- (35) Markham, K. R. (1964) Gentian pigments I. Xanthonnes from *Gentiana bellidiflora*. *Tetrahedron* 20: 991.
- (36) Melchior, H. (1964) Gentianales in *Engler's Syllabus der Pflanzenfamilien*, ed. 12, 2: 405. Borntraeger, Berlin.

- (37) Melin, D. (1964) Etude par chromatographie sur papier du contenu en flavonoïdes des feuilles de *Periploca graeca*. *Ann. Sci. Univ. Besançon* 20: 87.
- (38) Nascimento, J. M., H. Jäger, Ch. Tamm & T. Reichstein (1959) Die dehydrierung von Sarcostin mit Selen. *Helv. Chim. Acta* 42: 661.
- (39) Nilsson, S. (1967) Pollen morphological studies in the Gentianaceae Gentianinae. *Grana Palynol.* 7: 46.
- (40) – (1970) Pollen morphological contribution to the taxonomy of *Lisianthus* L. s. lat. (Gentianaceae). *Svensk Bot. Tidskr.* 64: 1.
- (41) Paris, R. & S. Etchepare (1967) Les flavonoïdes des feuilles de *Rauwolfia vomitoria*. *Ann. Pharm. Franç.* 25: 779.
- (42) Plouvier, V. & J. Favre-Bonvin (1971) Les iridoïdes et sécoiridoïdes: répartition, structure, propriétés, biosynthèse. *Phytochemistry* 10: 1697.
- (43) – J. Massicot & P. Rivaille (1967) Sur la gentiacauléine, nouvelle xanthone tétra-substituée, aglycone du gentiocaloside de *Gentiana acaulis*. L. *Compt. Rend. Hebd. Séances Acad. Sci.* 264: 1219.
- (44) Rao, D. V. & E. V. Rao (1969) Constituents of the bark of *Marsdenia volubilis*. *Phytochemistry* 8: 1609.
- (45) – E. V. Rao & N. Viswanadham (1967) Chemical examination of the stem and leaves of *Marsdenia volubilis*. *Curr. Sci.* 36: 421.
- (46) Raynaud, J., M. Gorunovic & J. F. Gonnet (1970) Sur un nouvel hétéroside naturel de la quercétine extrait de *Vinca minor* L. (Apocynacées). *Compt. Rend. Hebd. Séances Acad. Sci.* 271: 2408.
- (47) Rendle, A. B. (1959) Contortae in: *The classification of flowering plants* 2: 459. University press, Cambridge.
- (48) Rivaille, P., J. Massicot, M. Guyot, V. Plouvier & M. Massias (1969) Les xanthonnes de *Gentiana kochiana*, *Swertia decussata* et *S. perennis* (Gentianacées). *Phytochemistry* 8: 1533.
- (49) Schumann, K. (1895) Asclepiadaceae in A. Engler & K. Prantl: *Die natürlichen Pflanzenfamilien* 4/2: 189. Engelmann, Leipzig.
- (50) Shima, K., S. Hisada & I. Inagaki (1971) Flavonoids of *Anodendron affine*. *Phytochemistry* 10: 893.
- (51) Stout, G. H. & W. J. Balkenhol (1969) Xanthonnes of the Gentianaceae I. *Frasera caroliensis* Watt. *Tetrahedron* 25: 1947.
- (52) – E. N. Christensen, W. J. Balkenhol & K. L. Stevens (1969) Xanthonnes of the Gentianaceae II. *Frasera albicaulis* Dougl. ex Griseb. *Tetrahedron* 25: 1961.
- (53) – & J. L. Fries (1970) The xanthonnes of a *Halenia* species. *Phytochemistry* 9: 235.
- (54) – B. J. Reid & G. D. Breck (1969) The xanthonnes of *Macrocarpaea glabra*. *Phytochemistry* 8: 2417.
- (55) Subramanian, S. & A. G. R. Nair (1968) Flavonoids of some Asclepiadaceous plants. *Phytochemistry* 7: 1703.
- (56) Szostak, H. & Z. Kowalewski (1969) Search for flavonoid compounds in *Vinca minor*. *Herba Polon.* 15: 66.
- (57) Tomimori, T. & M. Komatsu (1969) Constituents of *Swertia japonica*, xanthonnes constituents of *Swertia* plants. *J. Pharm. Soc. Japan* 89: 410.
- (58) – & M. Komatsu (1969) Constituents of *Swertia japonica*, flavonoid and xanthone constituents of *Swertia randaiensis* and *Swertia swertopsis*. *J. Pharm. Soc. Japan* 89: 1276.
- (59) Utkin, L. M. & A. P. Serebryakova (1966) New flavone glycoside from *Antitoxicum funebre*. *Him. Prir. Soedin* 2: 319.

- (60) Wallace, J. W., T. J. Mabry & R. E. Alston (1969) On the biogenesis of flavone O-glycosides and C-glycosides in the Lemnaceae. *Phytochemistry* 8: 93.
- (61) Watt, J. M. & M. G. Breyer-Brandwijk (1962) *The medicinal and poisonous plants of Southern and Eastern Africa*, ed. 2, E. & S. Livingstone, London.
- (62) Wettstein, R. (1935) Contortae in *Handbuch der systematischen Botanik*: 918, F. Deuticke, Leipzig (reprint 1962, Asher & Co, Amsterdam).
- (63) Willamen, J. J. & B. G. Schubert (1961) Alkaloid bearing plants and their contained alkaloids. *Techn. Bull. U. S. D. A.* 1234: 287.
- (64) Winkler, R. E. & T. Reichstein (1954) Die Glykoside der Samen von *Dregea volubilis* (L.) Benth. ex Hook. *Helv. Chim. Acta* 37: 721.

Adresses des auteurs: F. K., Département de pharmacie, Laboratoire de matière médicale, Faculté des sciences naturelles et techniques, Ljubljana, Yougoslavie.

M. J., Département de biologie végétale, Service de phytochimie, U. E. R. des Sciences de la nature, Université Cl. Bernard, Lyon, France.

G. N., Laboratoire de botanique, U. E. R. des Sciences pharmaceutiques, Université Cl. Bernard, Lyon, France.

