

# NOTE SUR LES PIGMENTS DES BRACTÉES FLORALES DU BOUGAINVILLÉE

PAR

Jean BILLOT

*Laboratoire de Botanique, Faculté des Sciences, Tananarive*

## RÉSUMÉ

Les bractées florales du Bougainvillée sont colorées par des bétacyanines (violet — rouge) et des bétaxanthines (jaunes). Ce sont les quantités relatives de ces deux types de pigments qui déterminent les diverses colorations observées pour les bractées, du violet au jaune en passant par le rouge et l'orangé.

## ABSTRACT

Floral bracts of *Bougainvillea* are coloured by betacyanins (purple-red pigments) and betaxanthins (yellow pigments). It is the relative quantity of this two types of pigments which determine the different colorations observed for the bracts : from purple to yellow, passing by red and orange.



Les Bougainvillées (Nyctaginacées) sont caractérisés par des inflorescences triflores possédant trois bractées vivement colorées soudées chacune à la base d'une des fleurs. Deux espèces sont cultivées à Madagascar (*Bougainvillea glabra* Choisy et *Bougainvillea spectabilis* Willd), (1), avec de nombreuses variétés d'après la coloration des bractées. Les pigments des bractées appartiennent au groupe des bétalaines, pigments azotés caractéristiques des familles de l'ordre des Centrospermées (2). Ces pigments comprennent les bétacyanines rouge-violet et les bétaxanthines jaunes. Leur structure n'est connue que depuis quelques années, (3), (4). Les travaux de PIATELLI et coll. (5), (6), (7), (8), ont largement contribué à la connaissance de ces pigments. La présence d'hétérosides de la bétanidine et de l'isobétanidine dans les bractées du Bougainvillées est indiquée par plusieurs auteurs (9), (10), (11), (12). La structure

chimique de ces bétacyanines appelée bougainvilléesines n'a pas encore été publiée (13).

Nous présentons ici une note préliminaire montrant comment la répartition des différents pigments dans les bractées rend compte de leurs diverses colorations. Nous avons étudié cinq variétés dont les bractées sont colorées en violet intense (V), en rouge (R), en rose (Ro), en orangé-rouge (OI) et en jaune orangé (O II).

Sur la *figure 1* sont représentés les spectres d'absorption des extraits totaux obtenus en milieu acide (extraction par le méthanol HCl 1 p. 100). Avec les bractées violettes (V), la courbe est régulière, présentant un seul pic très aigu ( $\lambda$  max = 552-554 m $\mu$ ). Pour les bractées rouges (R) et roses (Ro), à côté du pic principal ( $\lambda$  max : 540-542 m $\mu$ ) on voit apparaître un ressaut à 490 m $\mu$  qui devient plus net avec Ro. Les bractées orangé-rouge O I montrent au contraire deux maximums, le plus important étant celui à 485 m $\mu$ , supérieur au maximum à 540 m $\mu$ . Le maximum observé dans la zone 540-554 m $\mu$  doit correspondre aux bétacyanines, tandis que le maximum 485-490 m $\mu$  doit correspondre aux bétaxanthines. Les pics à 420 et 665 m $\mu$  indiquent la présence de chlorophylles altérées. Les bractées de Bougainvillée renferment de très faibles quantités de chlorophylles et de caroténoïdes (BILLOT, 1964 et 1967). (14), (15), (16). Ces spectres d'absorption en milieu acide peuvent être comparés avec ceux obtenus par extraction en milieu neutre acétonique (acétone 80 p. 100). (14) (16).

La chromatographie sur colonne, réalisée à partir d'extraits concentrés, confirme et complète ces résultats (*fig. 2 et 3*). La chromatographie est faite sur colonne de poudre de cellulose, avec un extrait méthanol-HCl concentré. L'élution est réalisée avec la phase supérieure du mélange butanol-acide acétique-eau (4-1-5 en volumes). Pour chaque chromatographie, on a utilisé 10 ml d'extrait concentré obtenu à partir d'environ 1 litre d'extrait initial, correspondant à environ 50 g de masse fraîche de bractées.

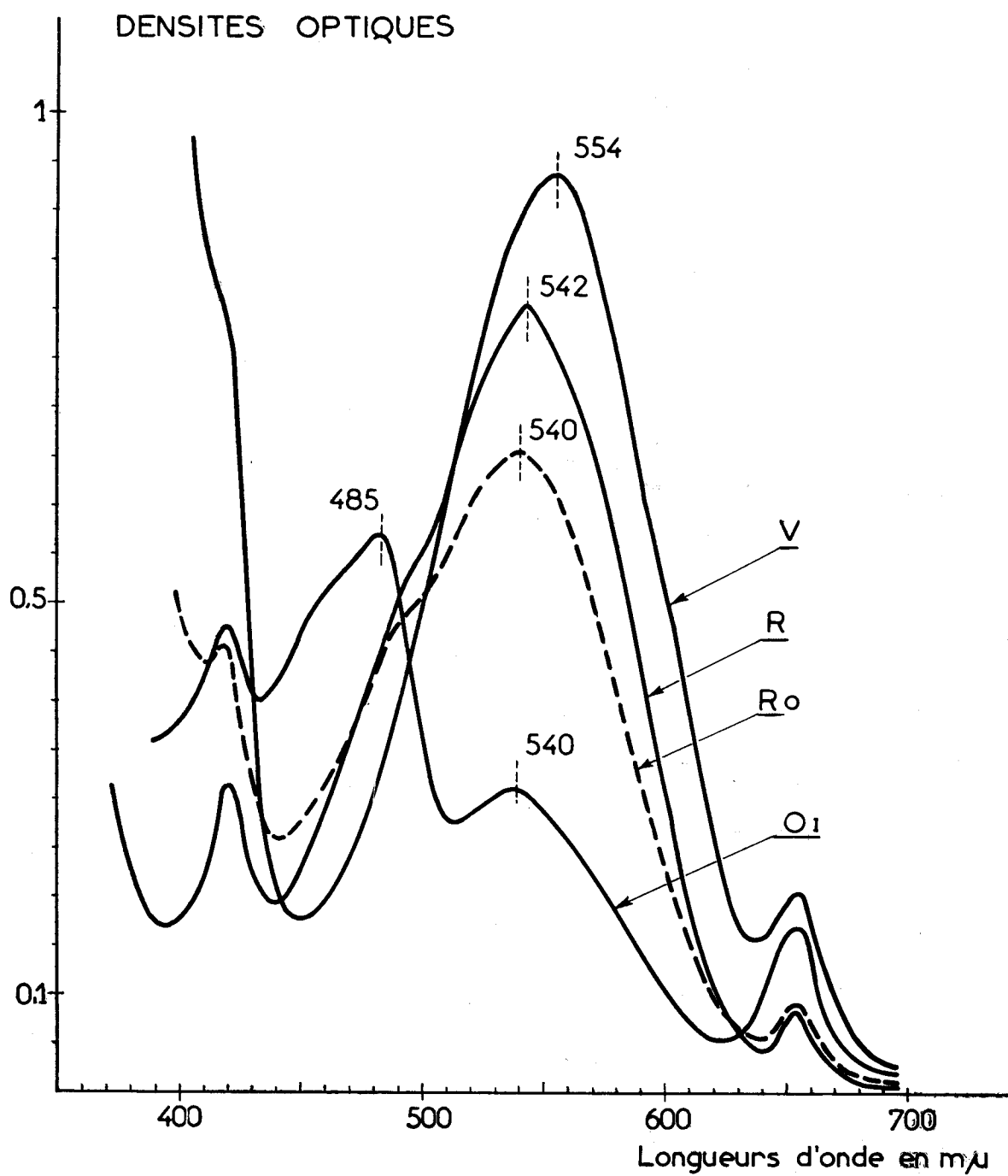


FIGURE 1

Spectres d'absorption des extraits totaux, méthanol-HCL 1 p. 100  
 V : bractées violettes ; R : bractées rouges ; Ro : bractées roses ; OI : bractées orangé-rouge

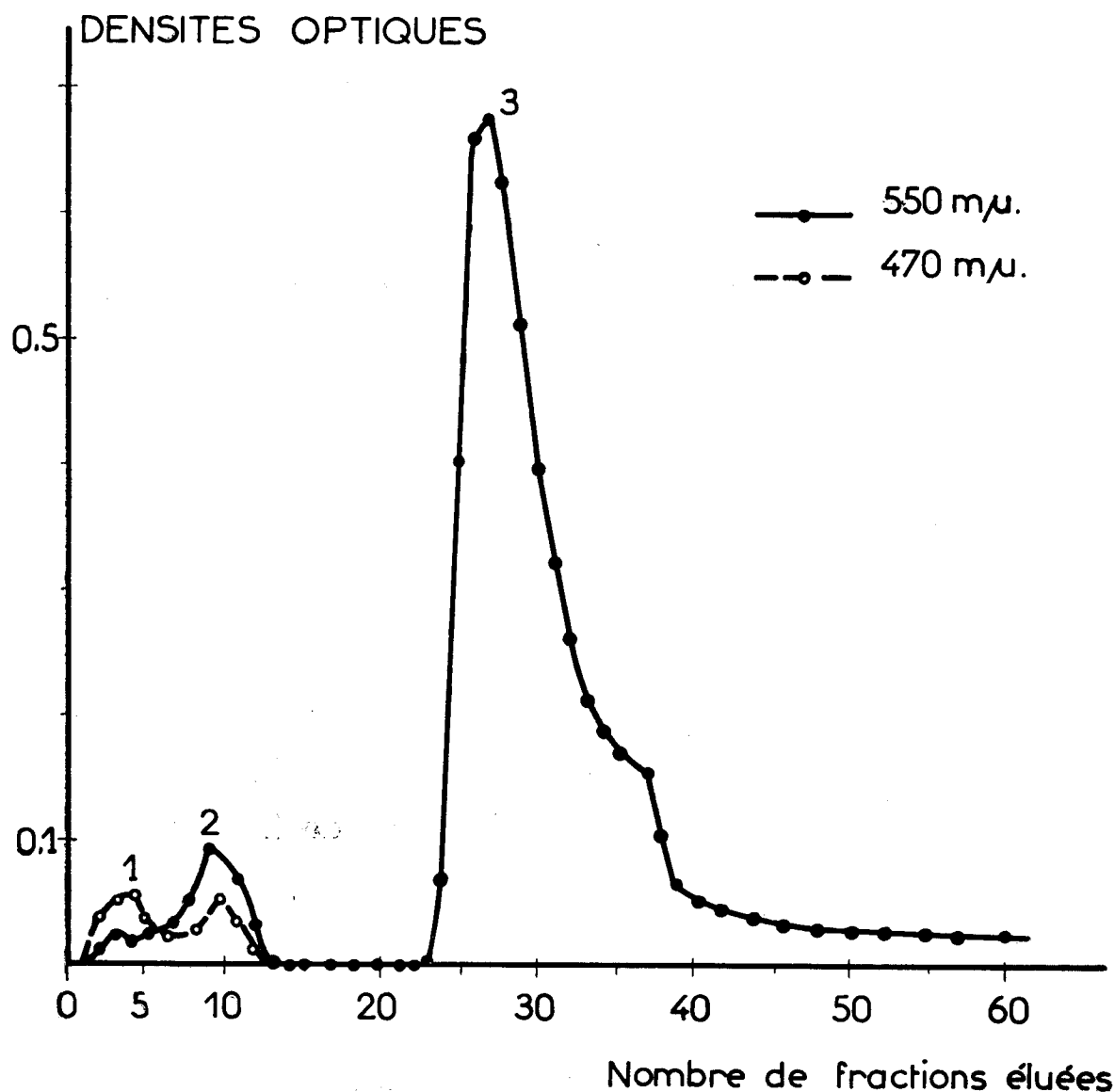


FIGURE 2

Chromatographie sur colonne de cellulose d'un extrait concentré, méthanol-HCl 1 p. 100 des bractées violettes V. Elution par le butanol-acide acétique-eau (4.1.5 en volume) phase supérieure. Le volume de chaque fraction recueillie est de 1 ml.

Pour les bractées violettes (V, *fig. 2*), l'éluion permet de recueillir une fraction de coloration violette extrêmement vive (fraction 3). Les bétacyanines sont donc très abondantes et accompagnées de très faibles quantités d'autres pigments jaunes très pâle (fractions 1 et 2). Il y a donc très peu de bétaxanthines dans ces bractées.

Pour les bractées rouges (R, en A *fig. 3*), on obtient une fraction violette (fraction 3), bétacyanines, accompagnées par deux fractions jaunes (fractions 2 et 3). Les pics d'éluion des deux fractions jaunes deviennent importants, ayant une hauteur environ moitié de la hauteur du pic de la fraction violette. La coloration orangée observée pour les tubes 12 à 16 correspond à un mélange de pigments jaunes et violets car une nouvelle chromatographie, après

concentration, permet de séparer les deux types de pigments. Le spectre d'absorption de la fraction violette 3 présente un maximum à 544 mμ, mais il n'y a plus de ressaut à 490 mμ comme avec l'extrait total.

Avec les bractées orangé-rouge (O I en B *fig. 3*), la fraction violette (fraction 3) est peu abondante ; tandis que les deux fractions jaunes (1 et 2) sont bien séparées et montrent des pics d'éluion équivalents à celui du pigment violet.

Lorsqu'on passe des bractées violettes aux bractées rouges puis orangé-rouge, on note donc la diminution de l'importance des bétacyanines (pigments violet et violet-rouge) et au contraire l'augmentation

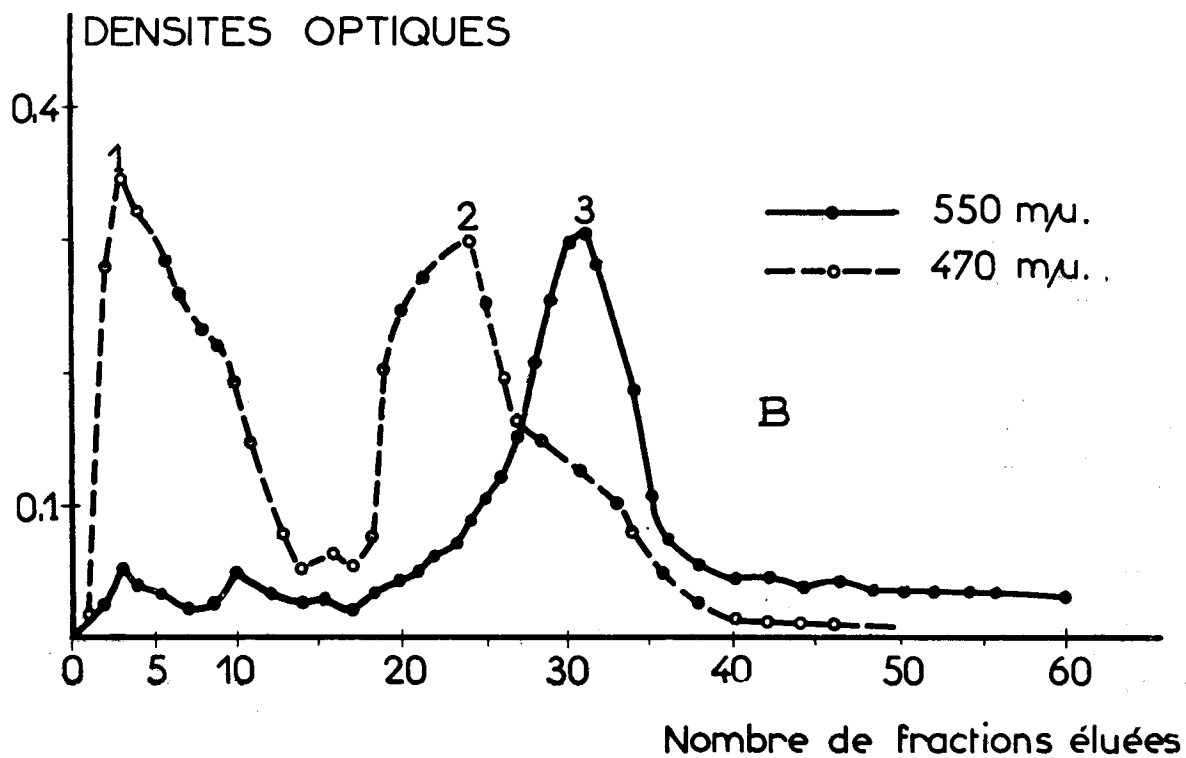
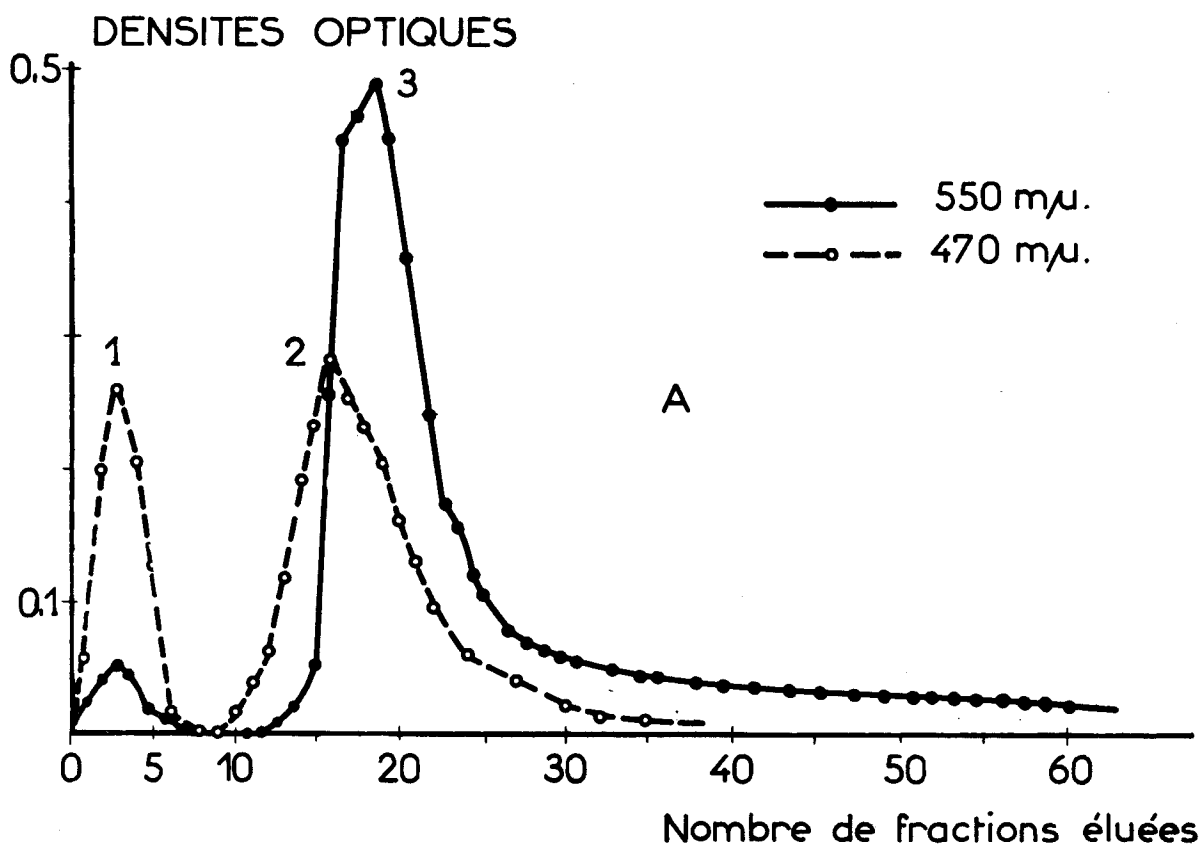


FIGURE 3

Chromatographie sur colonne de cellulose. Conditions identiques à celles de la figure 2 : En A : bractée rouge R. ; en B : bractée orangé — rouge OI

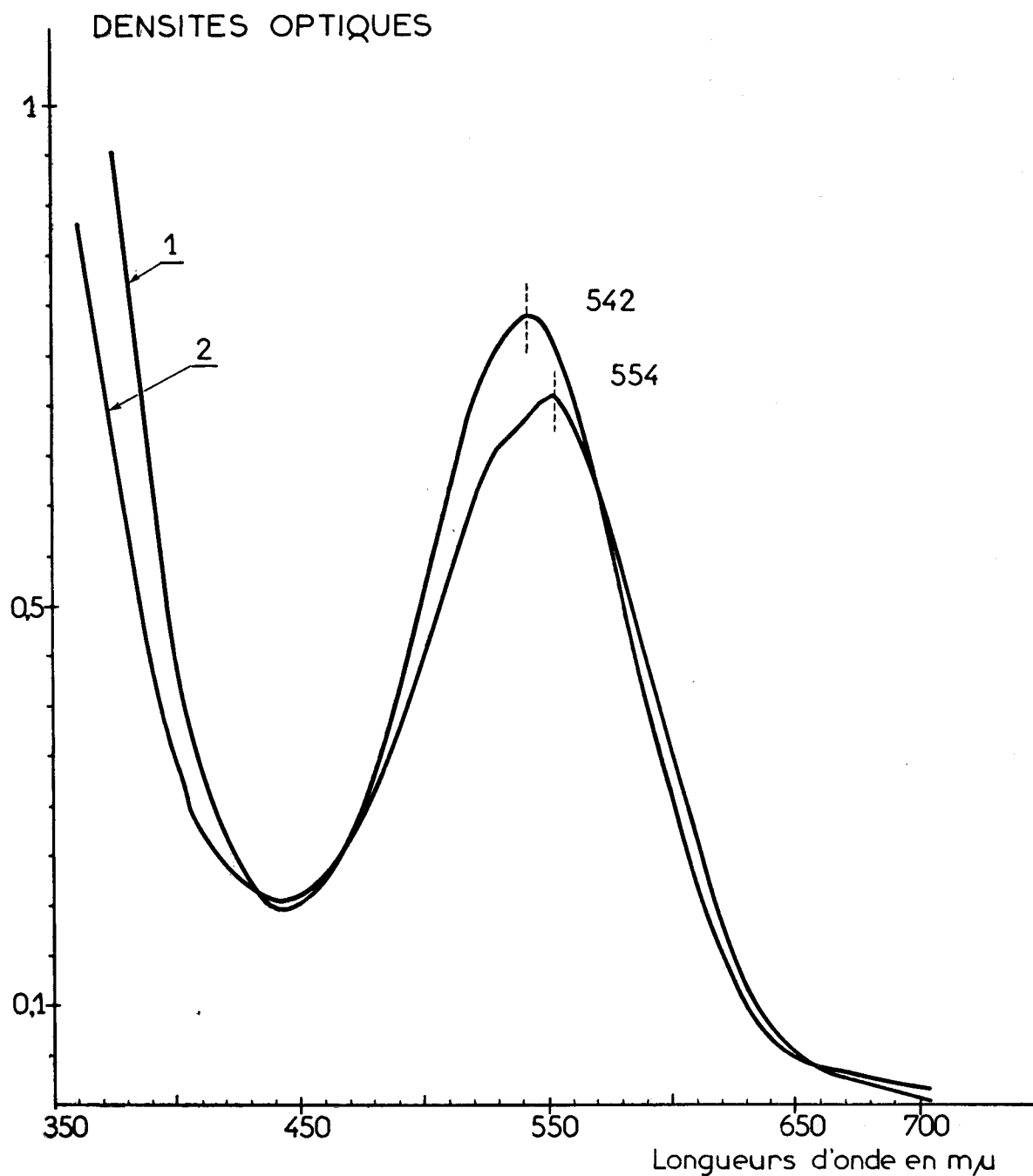
très nette des quantités de pigments jaunes (bétaxanthines) qui très peu abondants dans les bractées violettes deviennent prédominants dans les bractées orangé-rouge. L'analyse des fractions jaunes montre que la fraction 1 renferme les chlorophylles altérées et les caroténoïdes, tandis que la fraction 2 ne montre pas de trace de chlorophylles, et correspond aux bétaxanthines (un seul maximum d'absorption à 470  $m\mu$  dans l'éthanol).

De façon à obtenir les bétacyanines purifiées, nous avons utilisé la précipitation par l'éther éthylique à partir d'extrait méthanol-HCl 1 p. 100 concentré sous vide. Avec les bractées violettes, V, il y a une précipitation abondante du pigment violet. Plusieurs précipitations successives permettent d'obtenir un pigment violet cristallisé. En partant de 100 grammes de masse fraîche de bractées, nous avons obtenu 183 milligrammes de pigment

FIGURE 4

Spectre d'absorption de la fraction bétacyanine, obtenue cristallisée à partir des bractées violettes V :

En 1 : acétone 80 p. 100 (acétone 4 v, eau 1 v) ; en 2 : méthanol-HCl 0,05 p. 100



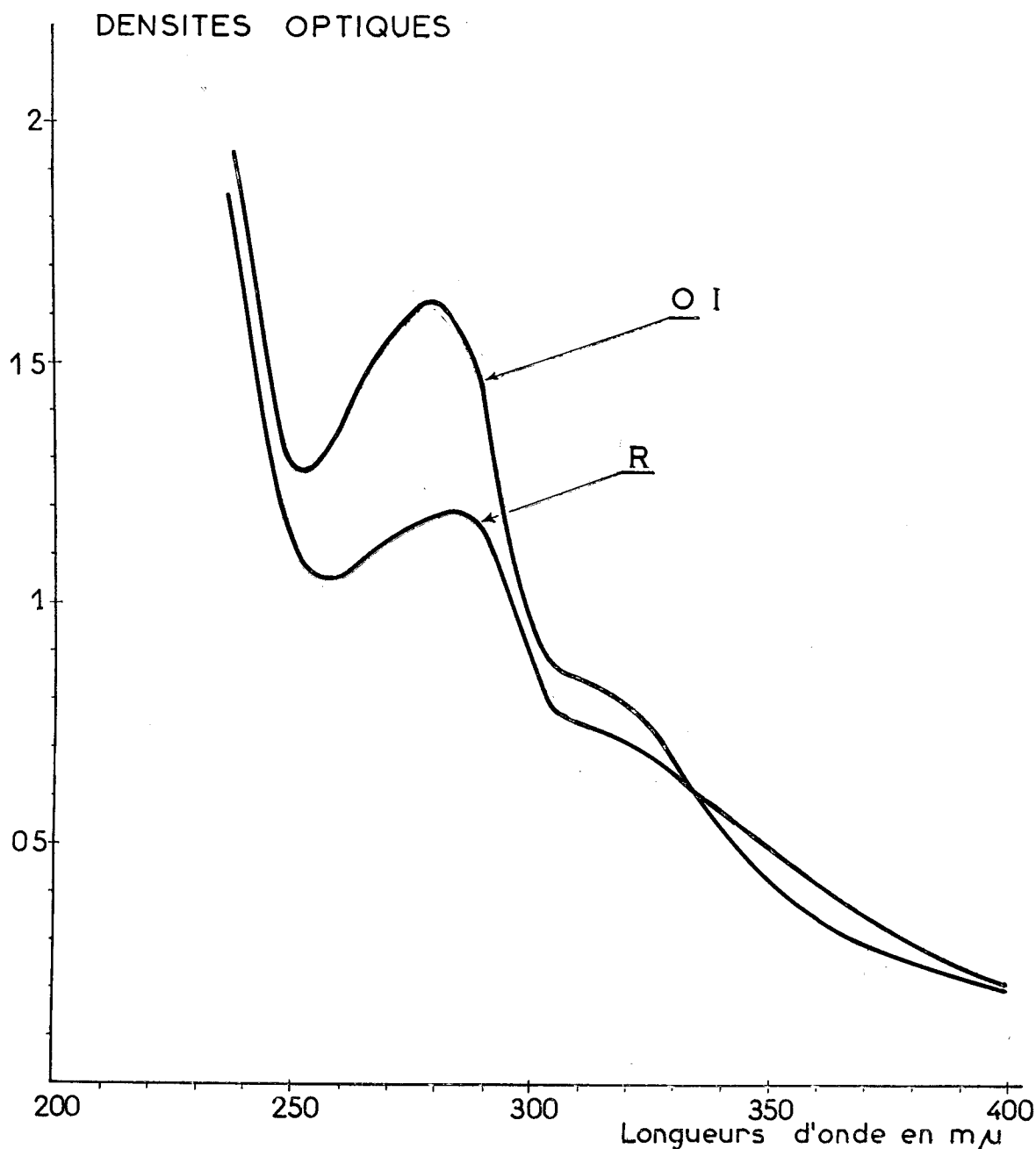
crystallisé, bien purifié. Les spectres d'absorption de cette fraction violette purifiée sont représentés sur la *figure 4* : maximum d'absorption à 554 m $\mu$  dans le méthanol-HCl-0,05 p. 100 et 542 m $\mu$  dans l'acétone 80 p. 100. Les cristaux sont très solubles dans l'eau pure, insoluble dans l'éthanol et l'acétone purs. L'hydrolyse a été faite : les produits obtenus ont les caractéristiques spectrales de la bétanidine et de l'isobétanidine. La fraction glucidique n'a pas été analysée. Les bractées violettes renferment

donc un ou plusieurs pigments de type bétacyanines de structures voisines puisqu'ils cristallisent ensemble.

De même avec les bractées rouges, R, on a obtenu à partir de 100 grammes de masse fraîche de bractées, par traitement à l'éther éthylique, 115 milligrammes de bétacyanines violet-rouge bien cristallisées. Le maximum d'absorption dans le méthanol HCl 0,05 p. 100 est de 544-546 m $\mu$ , soit un décalage de 8 à 10 m $\mu$  vers les courtes longueurs

FIGURE 5

Spectres dans l'ultra-violet pour la phase aqueuse obtenue après précipitations des bétacyanines par l'éther et séparation des pigments liposolubles. Après chromatographie les pigments ont été recueillis dans l'éthanol (voir texte)



d'onde par rapport aux bétacyanines des bractées violettes. L'hydrolyse indique qu'il s'agit de dérivé de la bétanidine et de l'isobétanidine.

Avec les bractées orangé-rouge O I, seul un traitement par une faible quantité d'éther éthylique permet d'obtenir un précipité rouge-violet très peu abondant. Les bétacyanines n'ont pas été obtenues bien cristallisées. Leur maximum d'absorption dans le méthanol-HCl 0,05 p. 100 est de 540 m $\mu$ . Mais avec un extrait plus concentré et une quantité importante d'éther éthylique, on obtient une laque de coloration brune qui correspond à la fois aux bétacyanines et aux bétaxanthines nettement plus abondantes ici.

Enfin, avec les bractées jaune-orangé, O II, les bétaxanthines prédominent très nettement et par traitement par l'éther on obtient un précipité brun qui remis en solution dans le méthanol-HCl montre un seul pic très large, dont le maximum se situe à 495 m $\mu$ . Ici il y a très peu de bétacyanines.

Les bétacyanines ne sont donc obtenues bien cristallisées qu'avec les bractées violettes et rouges où elles sont abondantes. L'analyse devrait permettre de savoir s'il s'agit de plusieurs bétacyanines différentes dans les deux types de bractées. Avec les bractées orangées, la prédominance des bétaxanthines jaunes ne permet pas d'obtenir les bétacyanines purifiées et cristallisées.

Après traitement par l'éther et précipitation des bétacyanines, le surnageant est traité par une faible quantité d'eau, ce qui permet la séparation en deux phases : une phase supérieure éthérée ne renfermant que les pigments liposolubles (chlorophylles altérées et caroténoïdes) et une phase inférieure aqueuse. Cette phase aqueuse est traitée plusieurs fois par l'éther jusqu'à obtention d'une phase éthérée incolore. La phase inférieure aqueuse, jaune très pâle pour V, nettement jaune-orangé pour R et O I renferme les bétaxanthines ainsi que le montre le maximum d'absorption à 480 m $\mu$ . Pour les bractées R et O I cette phase a été concentrée et chromatographiée. Par élution avec l'éthanol on a récupéré une fraction jaune dont le spectre d'absorption dans l'U.V. est représenté sur la *figure 5* : il y a un premier maximum à 285 m $\mu$  pour R et 280 m $\mu$  pour O I, et un second maximum dans la zone 320-330 m $\mu$ . Ces spectres UV sont semblables à ceux indiqués pour les bétaxanthines (4), (17).

## CONCLUSION

Les diverses colorations observées pour les bractées de Bougainvillée, du violet ou jaune en passant par les diverses nuances de rouge et d'orangé, sont dues à la présence des deux types de bétalaines, des bétacyanines, pigments violet-rouges et des bétaxanthines, pigments jaunes. Les facteurs déterminant la coloration sont :

1° La nature des bétacyanines dont les maximums d'absorption se décalent vers la courte longueur d'onde lorsqu'on passe des bractées violettes aux bractées rouges et orangées (554-542-540 m $\mu$ ).

2° Surtout l'importance relative des bétaxanthines par rapport aux bétacyanines. Les variations de colorations, du violet au jaune, sont dues aux quantités relatives des bétacyanines et de bétaxanthines, résultat comparable à celui indiqué pour les fruits d'*Opuntia ficus-indica* (18). Cette étude préliminaire doit permettre, après l'analyse des bétacyanines et des bétaxanthines, d'entreprendre sur les bractées florales du Bougainvillée des recherches chimiogénétiques : mise en évidence des gènes contrôlant les diverses étapes de la biosynthèse des bétalaines et isolement des systèmes enzymatiques sur lesquels ces gènes exercent leur contrôle dans les diverses variétés.

Manuscrit reçu, le 7 juin 1971.

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) — CAVACO (A.), in HUMBERT (H.). — Flore de Madagascar et des Comores. 68<sup>e</sup> famille, Imp. offic. Tananarive et Firmin Didot, Paris, (1954).
- (2) — MABRY (T.-J.). — Comparative Phytochemistry, T. SWAIN éd. Academic Press, Chap. 14, 231-244, (1966).
- (3) — MABRY (T.-J.), WYLER (H.), SASSU (G.), MERCIER (M.), PARIK (J.) et DREIDING (A.-S.). — Helv. Chim. Acta, 45, 640-647, (1962).
- (4) — PIATELLI (M.), MINALE (L.) et PROTA (G.). — Tetrahedron, 20, 2325-2329, (1964).
- (5) — Pour les références antérieures à 1967, voir MENTZER (C.), FATIANOF (O.) et DESCHAMPS-VALLET. Actualités de Phytochimie fondamentale, 3<sup>e</sup> série, Masson éd., Paris, (1968).
- (6) — PIATELLI (M.) et IMPERATO (F.). — Phytochemistry, 8, 1503-1507, (1969).
- (7) — PIATELLI (M.) et IMPELLIZZERI (G.). — Phytochemistry, 8, 1595-1596, (1969).
- (8) — PIATELLI (M.), GIUDICI DE NICOLA (M.) et CASTROGIOVANNI (V.). — Phytochemistry, 8, 731-736, (1969).
- (9) — REZNIK (H.). — Z. Botan. 43, 499-530, (1955).
- (10) — WYLER (H.) et DREIDING (A.-S.). — Experientia, 17, 23-25, (1961).
- (11) — PIATELLI (M.) et MINALE (L.). — Phytochemistry, 3, 547-557, (1964).
- (12) — WHOLPART (A.) et MABRY (T.-J.). — Taxon, 17, 148-152, (1968).
- (13) — PIATELLI (M.). — Communication personnelle.
- (14) — BILLOT (J.). — CR Acad. Sci., Paris, 258, 2153-2156, (1964).
- (15) — BILLOT (J.). — Physiol. Vég. 2, 195-208, (1964).
- (16) — BILLOT (J.). — Annale de l'Université de Madagascar (sciences), 5, 41-52, (1967).
- (17) — PIATELLI (M.), MINALE (L.) et PROTA (G.). — Phytochemistry, 4, 121-125, (1965).
- (18) — MINALE (L.), PIATELLI (M.) et NICOLAUS (R.-A.). — Phytochemistry, 4, 593-597, (1965).