



Mémoire / Full paper

Flavonoïdes de *Tephrosia deflexa* et *Tephrosia albifoliolis*

Bourama Niassy^a, Byung-Hun Um^b, Annelise Lobstein^b, Bernard Weniger^b,
Mamadou Koné^{a,*}, Robert Anton^b

^a Laboratoire de chimie organique, faculté des sciences et techniques, BP 5005, Dakar, Sénégal

^b Laboratoire de pharmacognosie, UMR 7081, faculté de pharmacie, BP 24, 67401 Illkirch, France

Reçu le 4 août 2003 ; accepté le 12 décembre 2003

Disponible sur internet le 02 septembre 2004

Résumé

La rutine **1** – quercétine 3-*O*- α -L-rhamnopyrannosyl (1-6) glucopyrannose – et la morine **2** – 3,5,7,2',4'-pentahydroxyflavone – ont été isolées de deux espèces sénégalaises de *Tephrosia*, respectivement *T. deflexa* et *T. albifoliolis*, espèce nouvelle. Les structures ont été déterminées par comparaison avec les données de la littérature, notamment des spectres de RMN. **Pour citer cet article :** B. Niassy *et al.*, C. R. Chimie 7 (2004).

© 2004 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Abstract

Flavonoids of *Tephrosia deflexa* and *Tephrosia albifoliolis*. Rutin **1** – quercetine 3-*O*- α -L-rhamnopyrannosyl (1-6) glucopyrannose – and morin **2** – 3,5,7,2',4'-pentahydroxyflavone – have been isolated from two endemic *Tephrosia* species of Senegal. The structures have been elucidated by comparison with the RMN spectrometric data of the literature. **To cite this article:** B. Niassy *et al.*, C. R. Chimie 7 (2004).

© 2004 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Mots clés : *Tephrosia albifoliolis* ; *Tephrosia deflexa* ; Quercétine ; Flavone ; RMN

Keywords: *Tephrosia albifoliolis*; *Tephrosia deflexa*; Quercetin; Flavone; RMN

1. Introduction

Les espèces du genre *Tephrosia* [1] sont réputées posséder des propriétés antiappétantes [2,3] et ichthyotoxiques [4,5]. Leur utilisation en médecine traditionnelle est connue. Plusieurs roténoïdes [6–8] et flavonoïdes [8–10] ont déjà été isolées parmi cette famille.

La présente étude décrit des flavonoïdes isolés de deux espèces récoltées au Sénégal, *Tephrosia albifoliolis*, espèce nouvelle, et *Tephrosia deflexa*.

2. Méthodologie

2.1. Matériel végétal

Tephrosia albifoliolis Nongonierma et Sarr [1] et *Tephrosia deflexa* Baker (Fabaceae) ont été récoltées

* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : madoukone@hotmail.com (M. Koné).

en décembre 1991 près de la Réserve de la biosphère du Niokolo-Koba au Sénégal.

Les deux espèces ont été identifiées aux spécimens de l'herbier du laboratoire de botanique de l'Institut fondamental de l'Afrique noire–Cheikh-Anta-Diop (IFAN–CAD) de Dakar.

Le matériel végétal fraîchement récolté est séché, broyé et conservé à l'abri de la lumière, de l'humidité et de la chaleur, dans des bocaux hermétiques en verre.

Les parties aériennes de *T. deflexa* (180 g) et de *T. albifoliolis* (240 g) sont exhaustivement extraites à l'éthanol au moyen d'un appareillage Soxhlet.

Les extraits sont concentrés et les résidus (13 g et 14,5 g, respectivement) sont dissous dans le mélange EtOH/H₂O (10:90) et divisés dans l'hexane et l'acétate d'éthyle.

Les phases « acétate d'éthyle » (1,15 g et 1,4 g, respectivement) sont fractionnées sur colonne RP–HPLC (Waters Symetry[®] prep C18, 19 × 300 mm, 7 µm,

éluée avec un gradient d'acétonitrile de 20 à 40% dans l'eau en 30 min, 12 ml min⁻¹, détection : 330 nm).

Les composés majoritaires sont finalement épurés sur colonne de Sephadex LH-20 (MeOH) pour donner **1** et **2** (à partir de *T. deflexa* et *T. albifoliolis*, respectivement) caractérisés par la comparaison de leurs données spectrales (UV, RMN ¹H, mono- et bidimensionnelle, RMN ¹³C) avec celles décrites dans la littérature.

3. Résultats

Le composé **1** est isolé sous forme de poudre jaune; le spectre UV dans le méthanol présente un maximum d'absorption à 259 nm (bande II) et un autre à 359 nm (bande I).

Les données des spectres RMN ¹H et ¹³C (Tableau 1) indiquent que **1** est un flavonoïde diglycosylé. En effet, son spectre RMN ¹H (300 MHz dans le

Tableau 1
Données RMN ¹H et ¹³C du composé **1**

Atome	¹ H, δ (ppm), m	J (Hz)	¹³ C, δ (ppm)	HMBC	Cosy
2			156,7		
3			133,4		
4			177,4		
5			161,3		
6	6,19 (d)	1,9	98,7	C-10, C-5, C-7	H-8
7			164,1		
8	6,38 (d)	1,9	93,7	C-10, C-9, C-7	H-6
9			156,5		
10			104,0		
1'			121,3		
2'	7,52 (d)	2,2	116,4	C-1', C-3', C-4', C-2	H-6'
3'			144,8		
4'			148,4		
5'	6,83 (d)	9,0	115,2	C-1', C-3'	H-6'
6'	7,53 (dd)	9,0/2,2	121,7		H-5', H-2'
1''	5,34 (d)	7,1	102,0		
2''	3,21 (s)		74,9		
3''	3,30 (s)		77,4		
4''	3,31 (s)		70,5		
5''	3,31 (s)		76,0		
6''	3,70, 3,28 (d)	9,8	69,3		
1'''	4,38 (d)	1,1	101,6		
2'''	3,28 (d)		70,7		
3'''	3,28 (s)		70,5		
4'''	3,08 (s)		71,9		
5'''	3,25 (s)		68,4		
6'''	0,98 (d)		17,3		

m : multiplicité ; s : singulet ; d : doublet ; dd : doublet de doublet

Tableau 2
Données RMN ^1H et ^{13}C du composé **2**

Atome	^1H δ (ppm), m	J (Hz)	^{13}C , δ (ppm)	HMBC	Cosy
2			149,0		
3			136,3		
4			176,2		
5			160,9		
6	6,17 (d)	1,7	98,0	C-8, C-10	
7			163,7		
8	6,28 (d)	1,7	93,4	C-6, C-10, C-9	
9			156,8		
10			103,6		
1'			109,3		
2'			156,9		
3'	6,38 (d)	2,1	103,0	C-1', C-5'	H-5'
4'			160,5		
5'	6,33 (dd)	8,3, 2,1	106,8	C-1', C-3', C-6', C-4'	H-6', H-3'
6'	7,22 (d)	8,3	131,7	C-2', C-4', C-1'	H-5'
5-OH	12,83 (s)			C-5, C-6, C-10	

m : multiplicité ; s : singulet ; d : doublet ; dd : doublet de doublet.

DMSO- d_6) présente des signaux caractéristiques de protons aromatiques. Les protons à δ 6,38 ppm (1H, d, $J = 1,9$ Hz) et 6,15 ppm (1H, d, $J = 1,9$ Hz) couplent en système AX, caractéristique du cycle A des flavonoïdes.

Au niveau du cycle B, le signal du proton H-6' à δ 7,53 ppm est un doublet de doublet ($J = 9,0, 2,2$ Hz), révélant le couplage en ortho avec le proton H-5' à δ 6,83 ppm, dont le signal est un doublet ($J = 9,0$ Hz) et, le couplage en méta avec le proton H-2' à δ 7,52 ppm (d, $J = 2,2$ Hz).

La valeur élevée de la constante de couplage observée pour le signal du proton anomérique d'un des sucres centré à δ 5,34 ppm (d, $J = 7,1$ Hz) suggère que ce sucre est sous la forme β -D-glycopyranose [11] ; l'autre proton anomérique à δ 4,38 ppm ($J = 1,1$ Hz) et le méthyle à δ 0,98 ppm (d) indiquent que ce sucre est sous la forme α -L-rhamnopyranose [11].

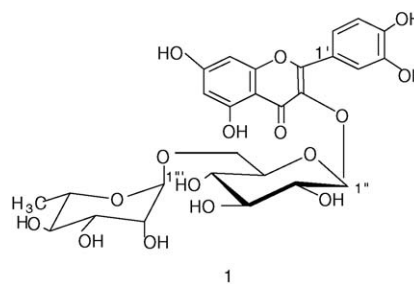
Sur le spectre RMN ^{13}C (75 MHz dans MeOH- d_4), le blindage du signal du carbone C-3 (δ 133,4 ppm) et le déblindage pour les carbones C-2 (δ 156,7 ppm) et C-4 (δ 177,4 ppm) montrent que C-3 est la position d'attachement des sucres à l'aglycone. Le déplacement en champ faible de C-6'' à 69,3 ppm indiquerait que le rhamnose est lié en position 6'' du glucose [12,13].

L'attribution des déplacements chimiques RMN ^{13}C et ^1H est favorisée par l'étude du spectre HSQC, puis confirmée par les corrélations lointaines apportées par le spectre HMBC.

Sur le spectre HSQC, on observe les corrélations H-6/C-6, H-8/C-8, H-2'/C-2', H-6'/C-6', H-5'/C-5' pour l'aglycone et H-1''/C-1'' et H-1'''/C-1''' pour la partie sucre.

En HMBC, on observe les cascades de corrélations suivantes : (H-2) \rightarrow (C-1') \rightarrow (C-3') \rightarrow (C-4') \rightarrow (C-2), (H-5') \rightarrow (C-1') \rightarrow (C-3'), (H-8) \rightarrow (C-10) \rightarrow (C-9) \rightarrow (C-7), (H-6) \rightarrow (C-10) \rightarrow (C-5) \rightarrow (C-7).

Toutes ces données permettent d'identifier la structure de **1** à celle de la rutine (quercétine 3-O- α -L-rhamnopyranosyl (1-6) glucopyranose) [15].



Le composé **2** isolé sous forme de poudre verte absorbe intensément à 254 nm et à 366 nm, fluorescence en jaune, après pulvérisation du réactif de NEU.

Le spectre RMN ^{13}C (dans le DMSO- d_6) (Tableau 2) indique quinze carbones. Le signal à δ 176,2 ppm (C-4) correspond à un groupe carbonyle impliqué dans une liaison hydrogène avec un hydroxyle en γ . Les quatorze autres signaux δ 163,1 ppm

(C-7), 160,5 ppm (C-4'), 156,9 (C-2'), 156,8 ppm (C-9), 149,0 (C2), 136,3 (C-3), 131,7 (C-6'), 109,3 ppm (C-1'), 106,8 ppm (C-5), 103,6 ppm (C-10), 103,0 ppm (C-3'), 98,0 ppm (C-6) et 93,4 ppm (C-8) correspondent à des carbones aromatiques de flavonoïdes [14].

Par ailleurs, l'expression Dept 135 (^1H , 300 MHz ; ^{13}C , 75 MHz) indique la présence de cinq méthines.

Sur le spectre RMN ^1H , nous notons :

- la présence d'un signal caractéristique d'un hydroxyle, avec une liaison hydrogène avec une céto-ne en position γ attribuée à 5-OH des flavonoïdes [15] ;
- des signaux de protons aromatiques entre 6,17 et 7,22 ppm, dont 4 doublets centrés respectivement à δ 6,28 ppm (1H, d, $J = 2$ Hz, H-8), δ 6,17 ppm (1H, d, $J = 2$ Hz, H-6), δ 6,38 ppm (H-3', $J = 2,1$ Hz), δ 7,22 ppm (1H, d, $J = 8,3$ Hz, H-6') ;
- un doublet de doublet à δ 6,33 ppm (1H, dd, $J = 8$ et 2 Hz, H-5').

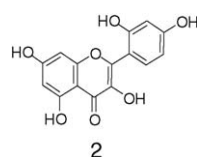
L'attribution des déplacements chimiques des protons aromatiques est corroborée par les expériences ^1H - ^1H cosy, ^1H - ^{13}C HSQC et HMBC.

En cosy ^1H - ^1H , δ H 7,22 ppm (H-6') est corrélé avec δ H 6,33 ppm (H-5'), qui lui-même corrèle avec δ H 6,38 ppm (H-3').

Sur le spectre ^1H - ^{13}C HSQC, δ C 98,0 ppm (C-6) est corrélé avec δ H 6,17 ppm (H-6), δ C 93,4 ppm (C-8) avec δ H 6,28 ppm (H-8), δ C 103,0 ppm avec δ H 6,38 ppm (H-3'), δ C 106,8 ppm (C-5') avec δ H 6,33 ppm (H-5') et δ C 131,7 ppm (C-6') avec δ H 7,22 ppm (H-6').

L'expérience HMBC montre des corrélations entre δ H 12,83 ppm (5-OH) avec C-5 (δ C 160,9 ppm), C-6 (δ C 98,0 ppm) et C-10 (δ C 103,6 ppm). δ H 7,22 ppm (H-6) corrèle avec C-2' (δ C 156,9 ppm), C-4' (δ C 160,5 ppm) et C-1' (δ C 109,3 ppm). δ H 6,38 ppm (H-3') est corrélé avec C-4', C-3', C-2' et C-1' ; δ H 6,33 ppm (H-5') est corrélé avec C-1', C-3' ; δ H 6,28 ppm (H-8) avec C-6, C-9, C-10 et C-4 ; enfin, δ H 6,17 ppm est corrélé avec C-10 et C-8.

Les données spectrales permettent d'identifier la structure de **2** à celle de 3,5,6,2',4'-pentahydroxy-flavone ou morine [16].



4. Conclusion

Deux composés ont été isolés pour la première fois de deux espèces de *Tephrosia* récoltées au Sénégal : la rutine **1** et la morine **2**, extraites respectivement de *Tephrosia deflexa* et *Tephrosia albifoliolis*, espèce nouvelle.

Les données de la littérature concernant notamment les spectres RMN sont en parfait accord avec celles observées.

Remerciements

Dr M. Koné voudrait remercier particulièrement le colonel Émile Marinet pour son soutien et ses encouragements constants.

Références

- [1] A. Nongonierma, T. Sarr, Bull. IFAN 44 (3–4) (1982) 234.
- [2] R.N. Chopra, I.C. Chopra, B.S. Verma, Supplement to the glossary of Indian Medicinal Plants 1967, pp. 95.
- [3] S. Partellus, A.K. Machocho, W. Lwande, J.I. Jondiko, L.V.C. Moareka, A. Hassanali, Int. J. Pharmacol 33 (1995) 222.
- [4] B.N. Saxena, D.N. Dubey, A.L. Nair, Def. Sci. J. 24 (1974) 43.
- [5] Y.L. Chen, Y.S. Wang, Y.L. Lin, K. Munakata, K. Ohta, Agr. Biol. Chem 42 (1978) 2431.
- [6] R. Kamal, S.C. Jain, Planta Med. 33 (1978) 418.
- [7] C.C. Andrei, P.C. Vieira, J.B. Fernandez, M.F. Da Silva, Phytochemistry 46 (1997) 1081.
- [8] F. Menichini, F. Delle Monache, G.B. Marini-Bettolo, Planta Med. 45 (1982) 243.
- [9] S. Ahmad, Phytochemistry 25 (1986) 955.
- [10] V.U. Ahmad, Z. Ali, S.R. Hussaini, F. Iqbal, M. Zahib, M. Abbas, N. Saba, Fitoterapia 70 (1999) 443.
- [11] K.R. Markham, Techniques of flavonoids identification, Academic Press, London, 1982.
- [12] Österdahl B G, Acta Chem. Scand. B32 (1978) 93.
- [13] K.R. Markham, B. Ternai, R. Stanley, H. Geiger, T.J. Marbry, Tetrahedron 34 (1978) 1384.
- [14] K.R. Markham, V.M. Chari, in: J.B. Harborne, T.J. Marbry (Eds.), Advances in Flavonoids Research, 1978–1980, Chapman and Hall, London, 1982.
- [15] T.J. Marbry, K.R. Markham, M.B. Thomas, The Systematic Identification of Flavonoids, Springer, New York, 1970.
- [16] J.B. Harborne, The Handbook of Natural Flavonoids, Wiley, Chichester, UK, 1999.