



Mémoire / Full paper

Dérivés phénoliques et benzéniques des huiles essentielles de trois *Uvaria* (*Annonaceae*) de Côte-d'Ivoire : *Uvaria chamae* (P.Beauv), *Uvaria afzelii* (Sc. Elliot) et *Uvaria* sp. (Aké Assi)

Affouet Muriel Koffi ^{a,*}, Coffi Kanko ^a, Harisolo Ramiarantsoa ^b, Gilles Figueredo ^c, Jean-Claude Chalchat ^c, Jean-Marie Bessière ^d, Gérard Koukoua ^a, Yao Thomas N'Guessan ^a

^a Laboratoire de chimie organique structurale, UFR-SSMT, université de Cocody-Abidjan, 22 BP 582, Abidjan 22, Côte-d'Ivoire

^b Laboratoire de chimie organique biologique, UFR-SSMT, université de Cocody-Abidjan, 22 BP 582, Abidjan 22, Côte-d'Ivoire

^c Laboratoire de chimie des huiles essentielles, université Blaise-Pascal-Clermont-Ferrand-2, campus des Cézeaux, 63177 Aubière cedex, France

^d Laboratoire de phytochimie, ENSCM, 34053 Montpellier cedex 5, France

Reçu le 27 octobre 2003 ; accepté le 19 décembre 2003

Disponible sur internet le 25 septembre 2004

Résumé

Les compositions chimiques des essences des racines et des écorces de *Uvaria chamae*, de *Uvaria afzelii* et de *Uvaria* sp. ont été déterminées à partir des analyses chromatographique (CPG) et spectroscopique (RMN ¹H, ¹³C et SM). Le benzoate de benzyle a été identifié comme le composé prédominant des essences des écorces. Par ailleurs, l'huile essentielle des racines de *Uvaria* sp. renferme un seul composé majoritaire, à savoir le 1-hydroxy 2,5-diméthoxy-paracymène (72 %). Quant aux huiles essentielles des racines de *Uvaria chamae* et de *Uvaria afzelii*, divers produits représentatifs ont été identifiés, dont le 2,5-diméthoxy-paracymène et le benzoate de benzyle. **Pour citer cet article : A.M. Koffi et al., C. R. Chimie 7 (2004).**
© 2004 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Abstract

Essentials oils phenolic and benzenic derivatives from three *Uvaria* (*Annonaceae*) of Ivory Coast: *Uvaria chamae* (P. Beauv), *Uvaria afzelii* (Sc. Elliot), and *Uvaria* sp. (Aké Assi). The chemical compositions of roots and barks oils from *Uvaria chamae*, *Uvaria afzelii* and *Uvaria* sp. were determined by chromatographic (CPG) and spectroscopic (RMN ¹H, ¹³C and SM) analysis. The benzyl benzoate was identified as dominant compound of barks oils. Besides, the roots essential oil from *Uvaria* sp. contains a single major compound, namely the 1-hydroxy 2,5-dimethoxy-paracymene (72%). As for the roots

* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : j-claude.chalchat@univ-bpclermont.fr (J.-C. Chalchat).

essential oils from *Uvaria chamae* and *Uvaria afzelii*, different representative products were identified, among which the 2,5-dimethoxy-paracymene and the benzyl benzoate. **To cite this article:** A.M. Koffi et al., C. R. Chimie 7 (2004).

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

Mots clés : Huile essentielle ; *Uvaria* ; 2,5-diméthoxy-paracymène ; 1-hydroxy 2,5-diméthoxy-paracymène ; Benzoate de benzyle

Keywords: Essential oil; *Uvaria*; 2,5-dimethoxy-paracymene; 1-hydroxy 2,5-dimethoxy-paracymene; Benzyl benzoate

1. Introduction

Les *Uvaria* sont des arbustes fortement odoriférants [1]. Les espèces *Uvaria chamae* et *Uvaria afzelii* sont utilisées à la fois comme aliment pour leurs fruits et comme médicament dans le traitement de certaines maladies, telles que la dysenterie, la fatigue, la sénescence, les douleurs abdominales et la cicatrisation des plaies [2]. En ce qui concerne *Uvaria* sp., il s'agit d'une nouvelle espèce découverte dans la forêt de Dabou, en Côte-d'Ivoire (dans la région du Sud). Dans la bibliographie, seules deux publications portent sur les huiles essentielles de *Uvaria chamae*. Oguntimein et coll. [3] ont identifié le 2,5-diméthoxy-paracymène (26,13 %) et le benzoate de benzyle (25,7 %) comme produits majoritaires de l'essence des racines de cette espèce au Nigeria, alors qu'au Bénin, Ayedoun et coll. [4] ont trouvé en plus de ces deux derniers, avec des taux respectifs de 38,3 % et 13,5 %, le thymol méthyl éther (12,6 %). Quant aux deux autres, aucune publication ne fait, à notre connaissance, mention de leurs huiles essentielles. Il s'agit dans ce travail, d'identifier les constituants chimiques des huiles essentielles des racines et des écorces de ces espèces ivoiriennes afin d'apporter notre contribution à une meilleure connaissance et à une meilleure utilisation des *Uvaria*.

2. Matériels et méthodes

2.1. Matériel végétal et méthode d'extraction des huiles

Les échantillons des racines et des écorces de *Uvaria chamae* ont été récoltés à Bouaké (ville située au centre de la Côte-d'Ivoire) en juillet 2001, tandis que ceux de *Uvaria afzelii* proviennent de Bingerville et que ceux de *Uvaria* sp. ont été collectés au Centre national de floristique (CNF) de l'université de Cocco-

dy–Abidjan, au cours de la même période. Les espèces *Uvaria chamae* et *Uvaria afzelii* ont été identifiées par le professeur Aké Assi au CNF. Les huiles essentielles ont été obtenues par hydrodistillation du matériel végétal frais (500 g pour chaque échantillon) pendant 4 h dans un appareil de type Clevenger. Les échantillons d'huiles ont été séchés sur du sulfate de magnésium anhydre. Les rendements des différents échantillons sont présentés dans le Tableau 1.

2.2. Méthode d'analyse

L'identification des constituants des huiles essentielles a été réalisée à l'aide du couplage chromatographie en phase gazeuse–spectrométrie de masse (CPG–SM), à l'exception du composé majoritaire de l'essence des racines de *Uvaria* sp. L'analyse de l'huile a été faite à l'aide d'un chromatographe de type DELSI DI 200, équipé d'une colonne capillaire DB5 de 0,25 mm de diamètre et 25 m de longueur, avec une épaisseur du film de 0,25 µm. La température du four est programmée à 50 °C pendant 5 min, puis subit une augmentation de 3 °C/min jusqu'à 220 °C. La température de l'injecteur est fixée à 235 °C et celle du détecteur à 250 °C. Le gaz vecteur utilisé est l'azote. Le spectromètre de masse couplé au chromatographe est un modèle Hewlett Packard de type HP6890 et HP5973, équipé d'une colonne capillaire DB5, dont le diamètre est de 0,25 µm. L'énergie d'ionisation utilisée

Tableau 1
Rendements et caractéristiques des huiles essentielles

		Rendement	en Couleur
		pourcentages	
		(%)	
<i>Uvaria chamae</i>	racines	0,5	jaune
	écorces	0,15	incolore
<i>Uvaria afzelii</i>	racines	0,05	jaune clair
	écorces	0,01	incolore
<i>Uvaria</i> sp.	racines	0,6	jaune orangé
	écorces	0,06	jaune clair

est égale à 70 eV, la température du four est programmée à 50 °C pendant 5 min, puis est augmentée de 5 °C/min jusqu'à 300 °C, et enfin maintenue à 300 °C pendant 5 min. Le gaz vecteur utilisé est l'hélium. Les pourcentages des composés ont été obtenus à l'aide du couplage CPG–FID. Les spectres de masse des différents composés ont été comparés aux spectres de masse des banques de données de la littérature [5].

2.3. Séparation, purification et identification du composé majoritaire de l'huile essentielle des racines de *Uvaria* sp.

Le couplage CPG–SM n'ayant pas permis d'identifier le principal produit (72 %) de l'essence des racines de *Uvaria* sp., il a été fait appel aux méthodes chromatographiques. En effet, par chromatographie sur colonne de gel de silice couplée à la chromatographie sur couche mince, nous avons séparé et purifié le composé inconnu. Nous avons obtenu 45,1 mg d'un produit pur à 99 %, de couleur jaune et d'odeur agréable. Ce dernier a été soumis aux techniques d'analyse habituelles, à savoir la résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone (RMN ^1H , ^{13}C), la spectrométrie de masse (SM) et spectrométrie infrarouge (IR).

3. Résultats

3.1. Analyses spectrométriques

- RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz)
 δ (ppm) : 1,22 [d, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{-CH-Ar}$] ; 2,12 [s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$] ; 3,25 [m, 1H, $(\text{CH}_3)_2\text{-CH-Ar}$] ; 3,6–3,7 [large singulet, 6H, $(\text{OCH}_3)_2\text{-Ar}$] ; 5,40 [s, 1H, OH-Ar] ; 6,35 [s, 1H, Ar-H].
- RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz)
 δ (ppm) : 16,4 ($\text{CH}_3\text{-Ar}$) ; 21,63 ($(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$) ; 26,3 ($\text{CH}_3\text{-Ar}$) ; 56,25 (O-CH_3) ; 62,2 (O-CH_3) ; 110,51 ; 121,94 ; 127,28 ; 141,57 ; 145,28 ; 52,44 C (Ar).
- IR (dissout dans CDCl_3 évaporé sur lame KBr) :
 ν (cm^{-1})
 3445 (OH) ; 1211 et 1261 (OCH_3)
- Spectre de masse
 $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$; $M = 210 \text{ g mol}^{-1}$; $M^+ = 195$

3.2. Compositions chimiques des huiles essentielles

Les résultats de l'analyse des compositions chimiques des différents échantillons d'huiles essentielles sont reportés dans le Tableau 2.

4. Discussion

4.1. Structure du composé majoritaire de l'essence des racines de *Uvaria* sp.

Les déplacements chimiques des deux méthoxy sont très proches et apparaissent sous forme d'un seul pic à cette résolution du spectre RMN du proton. En effet, ceux-ci apparaissent sous forme d'un large singulet entre 3,6 et 3,7 ppm. Cependant, en se référant aux spectres RMN ^{13}C et RMN COSY, on se rend bien compte que les carbones portant ces protons ont des déplacements chimiques distincts (56,25 et 62,2 ppm). Ces résultats ont donc permis d'identifier le produit majoritaire de l'essence des racines de *Uvaria* sp. comme étant le 1-hydroxy 2,5-diméthoxy-para-cymène (Fig. 1). Cette molécule a été également isolée de l'extrait étheré des racines de *Ageratina espinosara* (*Asteraceae*) par Bohlmann et al. [6] en 1977 (Tableau 3). Cependant, c'est la première fois, à notre

Tableau 3

Comparaison des données RMN ^1H du 1-hydroxy 2,5-diméthoxy-para-cymène (1) avec celles de la bibliographie (2) [6]

H	1	2
4	6,35	6,27
7	2,12	2,1
8	3,25	3,27
9	1,22	1,24
10	1,22	1,24
11	3,6	3,74
12	3,7	3,8

connaissance, qu'elle est identifiée dans le genre *Uvaria*.

4.2. Compositions chimiques des huiles (Tableau 2)

4.2.1. Les racines

L'analyse de ces résultats révèle des similitudes et des particularités au niveau des essences des racines

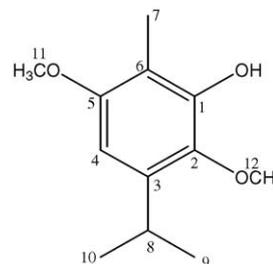


Fig. 1. 1-hydroxy 2,5-diméthoxy-para-cymène.

Tableau 2

Étude comparative des compositions chimiques des huiles essentielles des racines et des écorces de *Uvaria chamae*, *Uvaria afzelii* et *Uvaria* sp.

Composés identifiés	KI	<i>Uvaria chamae</i>		<i>Uvaria afzelii</i>		<i>Uvaria</i> sp.	
		racines	écorces	racines	écorces	racines	écorces
<i>Monoterpènes hydrocarbonés</i>							
Tricyclène	921	0,61	—	—	—	0,45	—
α -Thujène	925	—	—	—	—	0,35	—
α -Pinène	933	0,38	—	4,59	0,65	0,93	0,23
Camphène	953	7	—	11,43	0,49	10,03	0,23
Sabinène	971	—	—	—	tr	0,03	—
β -Pinène	976	—	tr	0,36	0,27	0,1	0,48
Myrcène	991	0,35	tr	0,1	0,17	1,24	0,15
δ -3- Carène	1009	0,64	tr	0,27	tr	0,88	0,04
α -terpinène	1015	0,03	—	—	—	0,05	0,5
<i>p</i> -cymène	1024	0,27	0,05	0,02	—	0,26	0,24
Limonène	1029	0,22	tr	0,31	0,33	0,69	0,35
(<i>Z</i>)- β -Ocimène	1041	2,48	0,2	0,24	0,1	0,02	0,28
(<i>E</i>)- β -Ocimène	1048	0,11	—	—	—	—	tr
γ -Terpinène	1058	0,23	tr	0,06	0,11	0,03	tr
Terpinolène	1083	0,03	—	—	—	0,03	tr
Total en %		12,35	0,25	17,38	2,12	15,09	2,5
<i>Monoterpènes oxygénés</i>							
1,8-Cinéole	1032	0,32	tr	5,56	6,03	0,1	1,14
Camphre	1145	0,12	—	—	—	—	—
Isomenthone	1157	—	—	—	0,06	—	—
Bornéol	1171	0,24	—	—	—	—	—
Terpinène-4-ol	1178	0,1	tr	0,34	0,05	0,16	tr
α -Terpinéol	1194	0,04	tr	1,45	0,06	0,1	0,16
Acétate d'endo fenchyle	1215	0,11	—	—	—	0,04	—
Néral	1233	—	tr	—	—	0,22	0,02
Thymol méthyl ether	1236	6,64	tr	0,2	—	0,05	0,1
Carvacrol méthyl ether	1244	2,27	tr	0,35	—	—	—
Géranol	1246	—	tr	0,72	—	—	0,14
Thymol	1287	—	0,42	2,79	—	—	0,21
Acétate de bornyle	1290	5,04	—	13,67	0,12	3,42	0,16
Carvacrol	1294	—	tr	0,1	0,15	0,46	0,11
Acétate de géranyle	1372	—	0,11	—	—	—	—
2,5 diméthoxy- <i>para</i> -cymène	1419	28,55	0,33	14,97	2,56	0,83	0,69
1-hydroxy-2,5-diméthoxy- <i>para</i> -cymène	1520	0,62	—	1,86	1	72,01	4,55
Total en %		44,05	0,86	42,01	10,03	77,39	7,28
<i>Sesquiterpènes hydrocarbonés</i>							
α -Cubébène	1341	—	—	—	—	—	0,2
α -Copaène	1368	0,25	0,22	0,41	1,05	0,1	1,44
β -Élémène	1389	—	—	—	tr	0,14	0,05
Cyperène	1399	0,17	—	1,62	1,47	0,49	0,78
β -Caryophyllène	1412	—	—	0,67	1,38	—	0,96
<i>Trans</i> - α -bergamotène	1432	—	—	0,41	—	—	—
α -Humulène	1456	—	0,13	0,63	tr	—	0,73
(<i>E</i>)- β -Farnésène	1456	—	—	—	0,34	—	—
Rotudène	1463	—	—	—	—	0,1	tr
γ -Muuroène	1474	—	—	tr	tr	0,2	1

(suite page suivante)

Tableau 2
(suite)

Composés identifiés	KI	<i>Uvaria chamae</i>		<i>Uvaria afzelii</i>		<i>Uvaria sp.</i>	
		racines	écorces	racines	écorces	racines	écorces
Germacrène D	1482	—	—	0,71	1,69	—	tr
α -Sélinène	1490	—	—	0,15	tr	—	tr
α -Muuroène	1499	—	—	—	—	tr	0,12
β -Bisabolène	1507	—	—	0,59	—	—	—
γ -Cadinène	1512	0,18	—	—	—	tr	0,82
δ -Cadinène	1517	0,18	0,9	tr	2,93	—	—
Total en %		0,78	1,25	5,19	8,86	1,03	6,1
<i>Sesquiterpènes oxygénés</i>							
(E) Nérolidol	1560	—	—	0,72	0,18	—	—
Oxyde de caryophyllène	1583	—	tr	0,75	—	—	0,57
Gaïol	1597	—	—	0,54	—	—	—
1,10-diépi-cubénol	1612	0,26	0,1	—	—	—	—
1-Épi-Cubénol	1625	0,23	0,64	—	—	—	0,88
γ -Eudesmol	1633	—	—	1,43	0,31	—	—
Cubébol	1645	—	—	—	—	—	0,78
α -Épi-Cadinol	1649	7,03	2,24	12,28	4,78	—	—
α -Muuroolol	1650	—	—	—	—	tr	3,76
α -Cadinol	1654	0,21	0,18	—	—	—	0,3
α -Bisabolol	1685	—	—	0,12	tr	—	—
Total en %		7,73	3,16	15,84	5,27	tr	6,29
<i>Dérivés benzéniques</i>							
Benzaldéhyde	960	—	tr	—	—	—	0,02
Benzoate de benzyle	1769	30,42	90,7	13,64	69,41	2,37	74,41
Total en %		30,42	90,7	13,64	69,41	2,37	74,43

KI : indice de Kováts. tr : trace.

des trois *Uvaria* de Côte-d'Ivoire. En ce qui concerne les similitudes, on note une prédominance des monoterpènes oxygénés, quelle que soit l'espèce, avec un taux beaucoup plus important chez *Uvaria sp.*, soit 77,39 % contre 44,05 % chez *Uvaria chamae* et 42,01 % chez *Uvaria afzelii*. De même, les pourcentages des monoterpènes hydrocarbonés sont assez proches dans les trois échantillons, soit 12,35 % chez *Uvaria chamae*, 17,38 % chez *Uvaria afzelii* et 15,09 % chez *Uvaria sp.* Quant aux composés identifiés, le camphène est le seul produit majoritaire commun aux trois espèces (7 % chez *Uvaria chamae*, 11,43 % chez *Uvaria afzelii* et 10,03 % *Uvaria sp.*). La plupart des produits majoritaires chez *Uvaria chamae* le sont également chez *Uvaria afzelii*, mais avec des taux différents. En effet, la teneur du 2,5-diméthoxy-para-cymène est environ deux fois plus élevée chez *Uvaria chamae* (28,55 %) que chez *Uvaria afzelii* (14,97 %). De même, le taux du benzoate de benzyle passe presque du double (30,42 %) chez *Uvaria cha-*

mae au simple (13,64 %) chez *Uvaria afzelii*. Les pourcentages de l'acétate de bornyle et de l' α -épicadinol sont plus importants chez *Uvaria afzelii* (soit respectivement 13,67 % et 12,28 %) que chez *Uvaria chamae* (soit respectivement 5,04 % et 7,03 %).

S'agissant des particularités, *Uvaria chamae* se différencie des deux autres par un taux très élevé en dérivés benzéniques (30,42 %), soit environ deux fois plus important que celui de *Uvaria afzelii* (13,64 %) et environ 15 fois plus que celui de *Uvaria sp.* (2,37 %). Par ailleurs, *Uvaria afzelii* se distingue par une teneur en sesquiterpènes oxygénés plus importante (15,84 %), alors qu'elle est de moitié chez *Uvaria chamae* (7,73 %) et inexistante chez *Uvaria sp.* (tr). On constate également, pour cette espèce, un pourcentage en sesquiterpènes hydrocarbonés plus élevé (5,19 %) que chez les deux autres (autour de 1 %). Au niveau des produits identifiés, le thymol méthyl éther (6,64 %) est uniquement majoritaire chez de *Uvaria chamae*, pratiquement inexistante chez les deux autres espèces. En

revanche, chez *Uvaria afzelii* et *Uvaria* sp., ce sont respectivement le 1,8-cinéole (5,56 %) et le 1-hydroxy 2,5-diméthoxy-para-cymène (72 %) qui dominant.

4.2.2. Les écorces

Les huiles des écorces des trois *Uvaria* renferment essentiellement du benzoate de benzyle, avec les teneurs de 90,7 % chez *Uvaria chamae*, 74,41 % chez *Uvaria* sp. et 69,41 % chez *Uvaria afzelii*. En dehors de cette similitude, les trois espèces pourraient se distinguer les unes des autres par leurs taux en terpènes. Par exemple, chez *Uvaria afzelii*, on note des taux plus élevés en 1,8-cinéole (6,03 %) et en α -épi-cadinol (4,78 %), alors que *Uvaria* sp. se différencie des autres par sa teneur en 1-hydroxy 2,5-diméthoxy-para-cymène (4,55 %) et la présence exclusive de l' α -muurolol (3,76 %). Quant à *Uvaria chamae*, le seul terpène dont la teneur dépasse l'unité, l' α -épi-cadinol (2,24 %) est environ deux fois moins important que l'espèce *afzelii* (4,78 %).

5. Conclusion

Cette étude a permis de trouver un caractère commun aux espèces *Uvaria* étudiée. Il s'agit du benzoate de benzyle, qui constitue la principale molécule des essences des écorces de ces *Uvaria*, avec de fortes teneurs (90,7 % chez *Uvaria chamae*, 74,41 % chez *Uvaria* sp. et 69,41 % chez *Uvaria afzelii*). Cependant, chaque espèce garde une particularité bien spécifique,

car les molécules identifiées dans les racines permettent de les différencier. En effet, l'huile des racines de *Uvaria* sp. renferme en majorité le 1-hydroxy-2,5-diméthoxy-para-cymène, avec 72,01 %, tandis que celle de *Uvaria chamae* contient deux produits majeurs, qui sont le 2,5-diméthoxy-para-cymène (28,55 %) et le benzoate de benzyle (30,42 %). Quant à l'essence des racines de *Uvaria afzelii*, on y trouve en plus du 2,5-diméthoxy-para-cymène (14,97 %) et du benzoate de benzyle (13,64 %), de l'acétate de bornyle (13,67 %), de l' α -épi-cadinol (12,28 %) et du camphène (11,43 %). Ces trois derniers composés existent également dans *Uvaria chamae*, à des taux moins importants.

Il serait intéressant d'étendre cette étude à d'autres espèces *Uvaria*, afin de vérifier si le benzoate de benzyle peut être un facteur d'identification du genre.

Références

- [1] L.A. Assi, Flore de Côte-d'Ivoire : Catalogue systématique biogéographie et écologie, tome I, in: Boissiera 57, Mémoires de botanique systématique, 2001, p. 94.
- [2] E. Adjanohoun, L.A. Assi, Contribution au recensement des plantes médicinales de Côte-d'Ivoire, Centre national de floristique (1979) p. 32.
- [3] B. Oguntimein, O. Ekundayo, I. Laakso, R. Hiltunen, *Planta Med.* 55 (1989) 312.
- [4] M.A. Ayedoun, M. Moudachirou, B.S. Adeoti, *J. Essent. Oil Res.* 11 (1999) 23.
- [5] R.P. Adams, *Identification of Oils by Ion Trap Mass Spectrometry*, Academic Press, New York, 1989.
- [6] F. Bolmann, J. Jakupovicund, M. Lonitz, *Naturally occurring of the Eupatorium group*, *Chem. Ber.* 110 (1977) 30.