

COMPOSITION DE L'HUILE ESSENTIELLE DE *LIPPIA MULTIFLORA*
(VERBENACEAE)
COMPARAISON DES HUILES ESSENTIELLES DE QUELQUES ESPÈCES
AFRICAINES ET AMÉRICAINES DE *LIPPIA* CELLES DE *L. MULTIFLORA*.

C. KANKO^{*a}, G. KOUKOUA^a, Y. T. N'GUESSAN^a, F. TOMI^b,
J. CASANOVA^b et J. FOURNIER^c

a : Laboratoire de Chimie Organique Structurale, FAST ; Université
Nationale de Côte d'Ivoire ; 22 BP 582 ABIDJAN 22

b : Laboratoire d'Hélio énergétique, Université de Corse ; route des
sanguinaires

20000 AJACCIO FRANCE

c : CREPA, 8, rue Becquerel ; Angers Technopole ; 49070 BEAUCOUZE
FRANCE

(Reçu le 12 août 1995 - Révisé le 23 janvier 1996)

Summary: The essential oils of aerial parts of *Lippia multiflora* from Ayeremou 2
(Côte d'Ivoire) are analysed by NMR ¹³C and Gas Chromatography. The major
constituents are: *sabinene*, *α-phellandrene*, *α-terpineol*, *cineol* for the fresh flowers. We
have for the other samples: *sabinene*, *α-phellandrene*,
α-terpineol, *cineol*, *geranial* and *neral*

Key-words : *Lippia multiflora*, Verbenaceae, essential oil, *neral*, *geranial*, *germacrene*, *α-phellandrene*, *sabinene*, *α-terpineol*, *cineol*.

INTRODUCTION.

Lippia multiflora Moldenke est une plante herbeuse qui pousse dans les
régions tropicales africaines. Elle est communément appelée "Thé de Gambie"
ou "Thé de savane". En Côte d'Ivoire *Lippia multiflora* est traditionnellement
utilisée pour soigner les affections bronchiques, les accès fébriles, la
rhinopharyngite, les conjonctivites, les icères [1] et l'hypertension [2]. Cette
plante posséderait aussi des propriétés pesticides [3]. L'extrait aqueux des
feuilles de *Lippia multiflora* produit un profond effet calmant [4].

L'huile essentielle obtenue par hydrodistillation des parties aériennes de cette plante a fait l'objet de nombreuses études. Laffite et Rabaté [5], Palfray, Sabetay et Petit [6] en 1940; Talalaj en 1964 [7] ont signalé la présence du *camphre* dans les huiles. En 1972 Rovesti [8] indique la présence de *carvone* et de *linalol*. Les études les plus précises ont été faites en 1987 par Elakovich et Oguntimein [9]; en 1991 par J. W. Mwangi et al. [11][12]; en 1992 par Lamaty et al. [10]; en 1993 par Pelissier et al. [15]; en 1995 par Ayédoun [13]. Il s'avère, suite aux conclusions de ces travaux, que la composition de l'huile varie considérablement selon les lieux et les saisons. Il nous a paru utile de porter nos investigations sur l'espèce ivoirienne qui, à notre connaissance, n'a fait l'objet d'aucune étude en dehors de celle de l'équipe du Professeur Pelissier. L'échantillon a été récolté en octobre 1993 dans la région d'Ayéremou 2, située à la limite de la zone forestière et de la savane.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les échantillons d'huile essentielle (HE) sont obtenus à partir de deux groupes constitués d'une part de feuilles et d'autre part de fleurs. Les huiles ont été analysées par RMN ^{13}C et CPG. Les résultats sont consignés dans le Tableau I. L'identification des constituants a été faite selon la méthode de Casanova et Corticchiato [14]. Cette méthode consiste à enregistrer tout d'abord le spectre de carbone ^{13}C du mélange et identifier les différents pics appartenant à un composé donné, par comparaison avec le spectre de référence contenu dans la banque de spectres préalablement constituée. L'identification des différents composés nous permet de les repérer plus facilement et sans ambiguïté sur un chromatogramme. Les différentes proportions relatives des différents composés sont ainsi obtenues.

Lorsque nous passons des feuilles fraîches aux feuilles sèches, nous observons une nette augmentation des pourcentages de *cinéole* (+ β -*phellandrène* en faible quantité) (34 à 40%), de *sabinène* (7 à 10%),

de *p*-cymène (1 à 3%), tandis que les taux diminuent nettement pour le *linalol* (4 à 1%), l' α -*phellandrène* (7 à 5%), le *géralial* (9 à 7%), le *germacrène* (4 à 2%), l' α -*phellandrène* (7 à 5%) et légèrement pour le *néral* (6 à 5%). Il n'y a pratiquement pas de changement pour le *myrcène* et le *limonène*.

Lorsque nous passons des fleurs fraîches aux fleurs sèches, nous notons une augmentation des pourcentages :

-nette pour le *géralial* (1 à 6%), le *néral* (1 à 4%), et l' α -*phellandrène* (7 à 9%)

-légère pour le *limonène* (1 à 2%) et l' α -*terpinéol* (8 à 9%).

Par contre on constate une baisse des taux qui est nette pour le *cinéole* (+ β -*phellandrène* en faible quantité) (50 à 40%) et légère pour le *sabinène* (10 à 9%), l' α -*pinène* (4 à 3%) et le *linalol* (2 à 1%). On n'observe pratiquement pas de changement en ce qui concerne le *myrcène* et le β -*pinène*.

Le tableau I indique que le composé majoritaire est le *cinéole* (+ β -*phellandrène* en faible quantité), dont le taux varie de 34 à 50%, suivi du *sabinène* (7 à 10%), de l' α -*terpinéol* (8 à 9%) de l' α -*phellandrène* (5 à 9%) et du *géralial* (1 à 9%).

Dans le tableau II figurent les constituants majoritaires des huiles essentielles de quelques espèces africaines et américaines de *Lippia*. L'examen de ce tableau nous amène à la conclusion que la composition des huiles essentielles varie considérablement selon les lieux et les saisons pour la même espèce de plante.

En effet, pour l'espèce ivoirienne de *Lippia multiflora*, Pelissier et al. [15] ont obtenu comme produits majoritaires les *tagetones trans* et *cis* (30% et 11% respectivement), l'*ipsénone* (9%), le *myrcène* (8%) et le β -*caryophyllène* (7%), les récoltes ayant été effectuées à des endroits et à des époques différents des nôtres.

Le cinéole (+ β -phellandrène en faible quantité), produit largement majoritaire dans nos échantillons, n'a pas été observé par ces auteurs. Alors que la tagétone, produit majoritaire de leurs échantillons, n'existe pas dans nos produits.

Nous pouvons faire la même remarque pour les espèces béninoise et congolaise. Pour la première, les composés majoritaires sont le thymol (36%), le *p*-cymène (18%) et le thymylacétate (17%) pour (A) ; le myrténol (41%) et le 1,8-cinéole (15%) pour (B) ; enfin le 1,8-cinéole (41%) et le α - β terpinéol (11%) pour (C).

En ce qui concerne l'espèce congolaise, on note le thymol (30%), le *p*-cymène (24%) et le thymylacétate (15%) pour (A) et les tagétones *cis* et *trans* (36%), l'ipsénone (13%), le β -caryophyllène (11%) et le myrcène (9%) pour (B).

Des similitudes sont observées entre espèces. Ainsi le cinéole produit largement majoritaire de l'espèce ivoirienne de *Lippia multiflora* (40%) pour (B), l'est aussi dans le cas de l'espèce béninoise (41%) pour (C). De même la tagétone, produit largement majoritaire de l'espèce ivoirienne (41%) pour (A), l'est également pour l'espèce congolaise (35%) pour (B).

CONCLUSION

La nette augmentation ou la nette diminution des proportions relatives des constituants des huiles essentielles lorsqu'on passe du végétal frais (fleurs ou feuilles) au végétal sec (feuilles ou fleurs) indique que des isomérisations sont possibles sous l'effet de la chaleur. De même des oxydations de ces composés au contact de l'oxygène de l'air ne sont pas à écarter, notamment au niveau de la coloration au cours du séchage comme l'a noté TONZIBO [24]

Une étude approfondie des différents paramètres (température, temps de séchage, etc...) s'avère donc indispensable pour une meilleure compréhension de l'évolution de la teneur de ces composés.

Partie expérimentale

Les fleurs et feuilles de *L. multiflora* ont été cueillies le 7-10-1993 vers 14 h à Ayéremou 2, situé à 160 km au nord d'Abidjan. Les huiles obtenues par hydrodistillation ont été analysées dans les conditions suivantes :

RMN du carbone 13 : Les spectres ont été enregistrés sur un appareil Bruker AC 200 (4,7 Tesla, 50,323 MHz) fonctionnant par transformée de Fourier et équipé d'un calculateur "Aspect 3000" et d'une sonde proton-carbone (tubes de 5 mm). Conditions d'enregistrement : solution de 70 mg d'HE dans $CDCl_3$; découplage des hydrogènes ; largeur des spectres (SW) : 12500 Hz, nombre d'acquisitions : 5-

10000 ; temps d'attente entre les impulsions (RD) : 2 s ; durée du pulse (PW) : 3 ms ; durée d'acquisitions (AQ) : 1,31 s ; taille mémoire : 32 K ; résolution digitale : 0,763 Hz/pt

Chromatographie : Les analyses ont été réalisées à l'Université de Corse (au CERAVEN), sur un appareil Perkin Elmer, série 8500, équipé de détecteurs à ionisation de flamme, d'un seul injecteur et de deux colonnes (50 m x 0,22 mm d.i., épaisseur du film 0,25 μ), polaire (BP20, polyéthylène glycol) et apolaire (BP1, diméthyl siloxane). Programmation de 60° à 200°C (2°C/mn) ; température injecteur : 250°C ; température détecteurs : 260°C ; mode split ; 2 ml d'une solution à 0,025 % v/v dans CCl_4 ; gaz vecteur : He (20 psi)

Remerciements.

Nous remercions le Professeur AKE Assi, directeur du Centre National de Floristique de l'Université Nationale de Côte d'Ivoire, pour nous avoir fourni le premier matériel végétal et pour avoir identifié nos premières récoltes des feuilles et fleurs de *L. multiflora* Moldenke ou *L. adoensis* Hochst

TABLEAU I : COMPOSITION D'HUILES ESSENTIELLES DE *LIPPIA MULTIFLORA*

(Ayéremou 2)

constituants	fleurs fraîches %	fleurs sèches %	feuilles fraîches %	feuilles sèches %
α -pinène	3,7	3,3	2,8	3,1
β -pinène	1,4	1,3	1,1	-
sabinène	10,1	9,4	6,5	9,9
myrcène	1,9	2,0	1,7	1,6
α -phellandrène	6,7	9,2	6,9	4,8
limonène	1,4	2,2	2,6	2,5
cinéole+				
β -phellandrène	49,3	39,7	33,7	40,0
trans- β -ocimène	-	1,0	1,2	-
<i>p</i> -cymène	2,0	-	1,3	2,9
oct-1-én-3-ol	2,0	-	-	-
linalol	2,2	1,4	3,7	1,2
terpinéol-4	1,2	-	-	-
néral	0,8	3,7	5,9	4,6
α -terpinéol	8,5	9,4	8,6	8,3
germacrène	-	3,0	3,7	2,4
géraniol	1,1	5,9	8,8	7,1
TOTAL	92,3	91,7	85,9	85,3

TABLEAU II : Constituants majoritaires des huiles essentielles de quelques espèces africaines et américaines du genre *Lippia*.

ESPECES AFRICAINES			ESPECES AMÉRICAINES		
Espèces	Constituants majoritaires +%	Total des %	Espèces	Constituants majoritaires +%	Total des %
<i>L. multiflora</i> Bénin (a) (B) [13]	(A) <i>p</i> -cymène 18,2 thymol 35,8 thymyl acétate 16,5	91,1	<i>L. alba</i> (a+b) Argentine [19]	limonène 34,20 pipéritone 36,72 1,8-cinéole 9,81	94,3
	(B) 1,8-cinéole 15,4 myrténol 40,7	91,8	<i>L. graveolens</i> Mexique [21] (b)	<i>p</i> -cymène 27,98 1,8-cinéole 13,99 thymol 12,02 carvacrol 24,84	87,97
	(C) 1,8-cinéole 40,9 α - β terpinéol 11,3	83,9	<i>L. citriodora</i> Porto-Rico [18]	géraniol 37,11 néral 22,34 cinéole 15,43 géraniol 10,60	87,91
<i>L. multiflora</i> Côte d'Ivoire (a) (B)	(A) [15] tagetone cis 11,3 tagetone trans 30,2 ipsénone 8,9 myrcène 8,2 β -caryophyllène 6,5	91,2	<i>L. alba</i> Brésil (a) [17]	β -caryophyllène 24,3 géraniol 12,9 néral 9,6	70,1
	(B) cinéole 40,0 sabinène 9,9 α -terpinéol 8,3 géraniol 7,1	85,3	<i>L. fissicalyx</i> Argentine [20]	lippione @ 43,36 limonène 30,00	100
(A)	<i>p</i> -cymène 24,1 thymol 30,3 thymyl acétate 14,5	97,8	<i>L. dulcis</i> Mexique [23]	camphre 53,24 camphène 15,99 limonène 7,47	92,29

TABLEAU II (suite)

ESPECES AFRICAINES			ESPECES AMERICAINES		
Espèces	Constituants majoritaires +%	Total ^o des %	Espèces	Constituants majoritaires +%	Total ^o des %
<i>L. multiflora</i> Congo [10] (B)	myrcène 9,4 ipsénone 12,5 E-tagetone 21,7 Z-tagetone 13,8 β-caryophyllène 11,3	96,5	<i>L. nodiflora</i> USA [22]	β-caryophyllène 9,35 calaménène 10,0 1-octène-3-ol 7,65 2-phényléthyl alcool 8,2 linalol 6,90	97,92
<i>L. javanica</i> Kénya [11] (a)	myrcénone 20,9-49,7 trans-ociménone 11,4-20,6 cis-ociménone 24,9-39,9	-	<i>L. alnifolia</i> Brésil (a) [17]	p-cymène 13,7 carvacrol 27,3 β-caryophyllène 37,4	93,3
<i>L. dauensis</i> Kénya [11] (a)	myrcène 12,9 β-ocimène 24,7 cis-tagetone 11,0 2-méthyl-6-méthylène-oct-7-en-4-one 15,7	97,1	<i>L. aff. aristata</i> (a) Brésil [17]	sabinène 11,0 cadinène 15,8 γ-elemène 12,4 β-caryophyllène 32,5	95,9
<i>L. carviadora</i> Kénya [11] (a)	limonène 2,4-32,7 carvone 55,4-66,5 carvanyl acétate 0,0-19,3	-	<i>L. aristata</i> Brésil (a) [17]	limonène 16,8 sabinène 21,1 β-caryophyllène 23,3	89,6
<i>L. grandifolia</i> syn. <i>L. adoensis</i> Kénya [11](a)	linalol 46,1 thymol 15,2 β-cubébène 11,7	97,5	<i>L. grata</i> Brésil (a) [17]	γ-terpinène 14,4 p-cymène 22,2 carvacrol 20,0	95,7
<i>L. wilmsii</i> (b) Kénya [11]	limonène 15,4-42,3 pipéritone 24,0-35,6	-	<i>L. aff. sidoides</i> (a) Brésil [17]	α-phellandrière 22,4 thymol 43,5 β-caryophyllène 9,7	82,1
type 1 <i>L. ukambensis</i> Kénya [12](b) type 2	camphène 3,4-16,07 trans-sabinène hydrate 11,8-27,5 camphre 24,1-50,4 1,8-cinéole 19,4-34,3 trans-sabinène hydrate 19,4-33,0 β-cubébène 5,1-24,5	-			
<i>L. somalensis</i> Kénya [12] (b)	1,8-cinéole 26,4-37,4 δ-3-carène 11,0-11,9 myrcène 9,8-12,3 limonène 8,9-10,7	-			
<i>L. adoensis</i> (a) Nigéria (b) [9]	linalol 81,30 linalol 94,56	92,0 2 95,9 0			
<i>L. ukambensis</i> Tanzanie [16]	camphre 36,5 thujanol 18,5 cinéole 11,3	83,7			

(a) = feuilles sèches; (b) = fleurs sèches; ° = total des % de tous les constituants;

⊗ = (y compris du dihydroliptone); *. HE = Huile Essentielle; (A);(B);(C). différents endroits

RÉFÉRENCES

- [1] A. Bouquet et M. Debray, Plantes médicinales de Côte d'Ivoire; ORSTOM. Paris 1974.
- [2] Yao Koffi, Thèse de doctorat 3e Cycle, Toulouse 3, 1985.
- [3] T.H. Silou et J. M. Ouamba, *Rev. Med. Pharm. Afr.*, Vol 6, n° 2, 1992.
- [4] B. K. Noamesi, G. I. Adebayo and S. O. A. Bambose.; *Planta Medica*, . 253-255, 1985
- [5] E. Laffite et J. Rabaté, *Chim. & ind.*, 43, 365-366, 1940.
- [6] L. Palfray, S. Sabetay, P. Petit, *Chim. & ind.*, 43, 367-370, 1940
- [7] S. Talalaj, *W. afr. pharm.*, 97-98, 1964.
- [8] P. Rovesti, *Riv. It. EPPOS*, 54, 254, 1972
- [9] S. D. Elakovich and B. O. Oguntimein, *J. Nat. Prod.*, 50, 503-506, 1987.
- [10] G. Lamaty, C. Menut, J. M. Bessiere, J.A. Ouamba and T. Silou; *Phytochemistry*, 29, 521-522, 1992.
- [11] J. W. Mwangi, I. Addac-Mensah, R. M. Munavu, W. Lwande ; *Flavour and fragrance Journal*: Vol. 6, 221-224 ; 1991
- [12] J. W. Mwangi, I. Addac-Mensah, R. M. Munavu, W. Lwande.; *J. Ess. Oil Res.*, 3, 413-417; 1991
- [13] M. A. Ayedoun; Thèse de Doctorat; Université Nat. du Bénin; 1995, Cotonou
- [14] J. Casanova et M. Cortichiato, *Analisis*, 20, 51-58, 1992
- [15] Y. Pelissier, D. Koné, Y. Loukou, C. Marion, Y. Nanga, J. Casadebaig; *12èmes Journées Internationales des Huiles Essentielles*, DIGNE-LES-BAINS; 2-3-4 Septembre 1993
- [16] J. Chogo et G. Crank, *J. Nat. Prod.*, 45, 186-188, 1982
- [17] A.A. Craveiro, J. M. Aleucar, F. J. A. Matos, C. H. S. Andrade and M. J. L. Machado ; *J. Nat. Prod.*, 44, 598-601, 1981
- [18] G. A. de Assis Brasil e Silva, L. Bauer, N. C. Saraiva de Siquiera, C. T. M. Bacha and B. M. S. Sant'ana ; *Trib. Farm. Curitiba*, 47, 96-98, 1979.
- [19] C. A. N. Catalan, D. J. Merep et J. A. Retamar ; *Riv. It. EPPOS*, 10, 513, 1977
- [20] J. A. Retamar, F. C. Talenti et A. A. Delfini ; *Ess. Deriv. Agrum.*, 43, 31, 1975.
- [21] C. M. Compadre, R. A. Hussain, I. Léon et R. G. Enriquez ; *Planta medica*, 53, 495-496, 1987.
- [22] S. D. Elakovich et K. I. Stevens , *J. Nat. Prod.*, 48, 504-506, 1985.
- [23] C. M. Compadre, E. F. Robbins et A. D. Kinghorn, *J. Ethnopharm.*, 15, 89-106, 1986.
- [24] Z. F. Touzihou, DEA, Université Nationale de Côte d'Ivoire, 1994