

# ANALYSE CHIMIQUE D'UN EXTRAIT DE SACOGLOTTIS GABONENSIS (BAILL.) URBAN\*

A. EKOUYA\*, B. G. ITOUA

*Unité de Chimie du Végétal et de la Vie (UC2V) ; Faculté des Sciences  
Université Marien NGOUABI, B.P 69, Brazzaville, Congo*

(Reçu le 31/ 07/ 04 – Accepté le 25 / 11/ 2004)

---

*Summary : Sacoglottis gabonensis (Baill.) Urban is one of the main plants used by congolese traditional therapists for the treatment of many diseases, mainly for a disease locally known as "mwandza", of which modern physicians treatments are unsuccessful.*

*The chemical study of one extract of this plant yielded two cis/trans isomers of lignans. The trans isomer is known as the calopiptine. The cis one is new. Their structures have been established by NMR spectroscopy and mass spectrum.*

*Key words : Sacoglottis gabonensis (Baill.) Urban., traditional therapists, "mwandza", chemical study, lignan cis/trans isomers, NMR spectroscopy, mass spectrum, calopiptin, galgravin.*

---

## I – INTRODUCTION

*Sacoglottis gabonensis* (Baill.) Urban appartient à la famille des Humiriaceae<sup>[1]</sup>. C'est un arbre des forêts humides, voire marécageuses, poussant souvent à proximité du littoral et pouvant atteindre 40 m de haut. Il a un fût tortueux, profondément et irrégulièrement cannelé. Il a

---

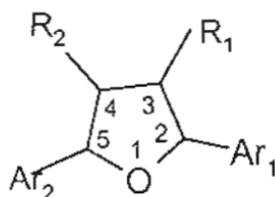
\* A la mémoire de notre ami, le Professeur ONANGA Maurice, co-initiateur de ce travail, arraché brutalement à notre affection le 18 Mars 1998.

• Corresponding author; Fax (242) 810141; E.mail: alekouya@yahoo.fr.

une écorce rugueuse, un bois très dur, rougeâtre en coupe. Il fait partie de la famille principalement néotropicale, comprenant 8 genres et 49 espèces dont 1 seule africaine. La médecine traditionnelle l'utilise dans le traitement de nombreuses maladies<sup>[2-6]</sup> dont les troubles ovariens, les infections vaginales, la fièvre, et surtout, au Congo, les dermatoses de type "mwandza", pour lesquelles les tentatives de traitement au niveau de la médecine moderne se sont jusqu'ici soldées par des échecs, voire par une aggravation du cas à traiter.

## II - RESULTATS ET DISCUSSION

Deux produits purs A et B ont été isolés d'un extrait de cette plante. Il s'agit de deux isomères cis/trans cyclaniques de lignanes, du sous-groupe des dérivés du 3,4-dialkyl 2,5-diaryl tétrahydrofurane et répondant à la formule générale suivante :



Du point de vue stéréochimique, on peut noter 4 types structuraux de lignanes à cycle tétrahydrofurane comme squelette de base, avec R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub> (planche n°1).

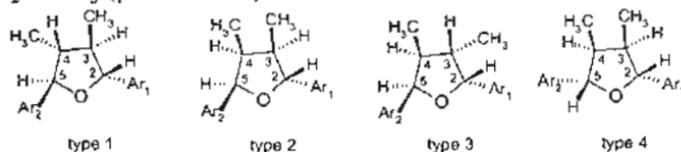


Planche n° 1 : Les quatre types stéréochimiques des lignanes  
Les produits correspondant aux différentes stéréochimies possibles

sont connus sauf quelques dérivés entièrement cis.

- Leur spectre UV présente 2 maxima à 235 et 284 nm.

- Leur spectre de masse donne en particulier un pic de base à  $m/e = 190$  correspondant au fragment  $m/e = C_{12}H_{14}O_2$  et le pic moléculaire.

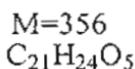
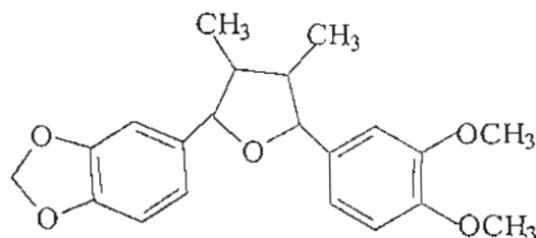
- Les spectres de RMN  $^1H$  permettant d'attribuer les configurations relatives des quatre types structuraux des lignanes sont représentés dans le tableau I ci-dessous.

**TABLEAU I**: Caractéristiques spectrales RMN  $^1H$  des quatre types de lignanes

TYPE 1		TYPE 2		TYPE 3		TYPE 4	
$\delta ppm$	$^1H$	$\delta ppm$	$^1H$	$\delta ppm$	$^1H$	$\delta ppm$	$^1H$
1,03	2 CH <sub>3</sub>	0,62	CH <sub>3</sub>	0,68	CH <sub>3</sub>	1,03	2CH <sub>3</sub>
		1,01	CH <sub>3</sub>	1,07	CH <sub>3</sub>		
1,75	H-3 et H-4	2,45	H-3 et H-4	1,5	H-3 ou H-4	2,19	H-3 et H-4
				2,5	H-4 ou H-3		
4,63	H-2 et H-5	4,65	H-2 ou H-5	4,33	H-2 ou H-5	4,40	H-2 et H-5
		5,47	H-5 ou H-2	5,11	H-5 ou H-2		

#### a- Spectre de masse des composés A et B

Le spectre de masse des composés isolés A et B donne les fragmentations décrites pour ce type de produits, avec en particulier, un pic de base à  $m/e = 190$  correspondant au fragment  $m/e = C_{12}H_{14}O_2$  ( $M-C_9H_{10}O_3$ ) et le pic moléculaire  $m/e = 356$  ( $M^+$ ). Leur formule brute est  $C_{21}H_{24}O_5$  et leur formule développée plane est celle donnée ci-dessous.



Formule développée plane des composés A et B

#### b- Spectres RMN <sup>1</sup>H des composés isolés A et B

Les deux composés isolés répondent à la formule brute C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub> ; les deux radicaux aryles correspondent à un vératryle et à un pipéronyle.

Signalons que les groupes aryles peuvent être différents, c'est le cas des composés A et B et d'un composé connu comme la calopiptine ; ils peuvent être identiques, c'est le cas de la galgravine, un lignane connu, rentrant dans les quatre types structuraux définis plus haut.

Nous adoptons par la suite la numérotation conventionnelle des lignanes <sup>[7]</sup>.

#### b 1) Spectres RMN <sup>1</sup>H du composé isolé A

- **RMN <sup>1</sup>H** : (CD<sub>3</sub> OD, TMS), \_ppm : 0,64 (3H, C9'H<sub>3</sub>, *d*, *J* 7 Hz); 1,01 (3H, C9H<sub>3</sub>, *d*); 1,6 (1H, H - C8' ou H - C8, *m*); 2,3 (1H, H - C8 ou H - C8', *m*); 3,80 (6H, 2 O - CH<sub>3</sub>, *s*); 4,44 (1H, H - C7' ou H - C7, *t*); 4,46 (1H, H - C7 ou H - C7', *t*, *J* 7 Hz); 5,96 (2H, O-CH<sub>2</sub>O, *s*); 6,86 (2H, H - C2 et H - C2', *s*); 6,92 (4H, H - C5, H - C6, H - C5' et H - C6', *d*).

**b 2) Spectres RMN <sup>1</sup>H du composé isolé B**

- **RMN <sup>1</sup>H** : (CD<sub>3</sub> OD, TMS),  $\delta$ ppm: 1,05 (3H, C<sup>9</sup>H<sub>3</sub>, *d*); 1,05(3H, C<sup>9</sup>H<sub>3</sub>, *d*); 2,3 (1H, H - C8' ou H - C8, *m*); 2,3 (1H, H - C8 ou H - C8', *m*); 3,88 (6H, 2 O - CH<sub>3</sub>, *s*); 4,36 (1H, H - C7' ou H - C7, *d*, *J* 9 Hz); 5,11 (1H, H - C7 ou H - C7', *d*, *J* 9 Hz); 5,95 (2H, O-CH<sub>2</sub>O, *s*); 6,80 (2H, H - C5 et H - C6 ou H - C5' et H - C6', *d*); 6,95 (2H, H - C5' et H - C6' ou H - C5 et H - C6, *d*); 7,05 (2H, H - C2 et H - C2', *s*).

**b 3) Comparaison des spectres RMN <sup>1</sup>H de A et B avec ceux de la caloptine et de la galgravine**

Le composé A (C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>) est la caloptine, un lignane connu de type général 3.

Par sa stéréochimie *cis* C<sup>9</sup>H<sub>3</sub> et C<sup>9</sup>H<sub>3</sub>, le composé B (C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>) est semblable à la galgravine, un lignane connu de type général 2.

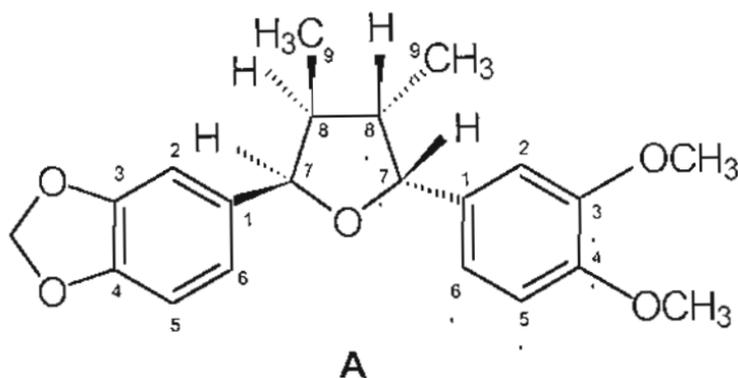
Pour des besoins de comparaison, nous reportons sur le tableau II, les spectres RMN <sup>1</sup>H de A et B et ceux de la caloptine et de la galgravine.

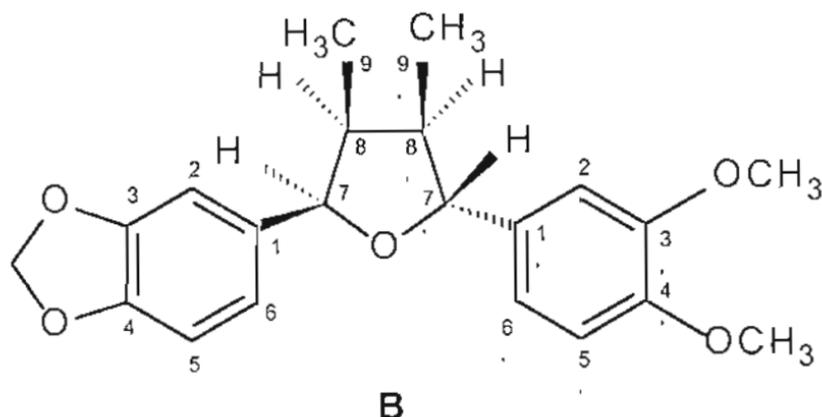
**TABLEAU 2.** Caractéristiques spectrales RMN <sup>1</sup>H de A, de B, de la caloptine et de la galgravine

Protons	caloptine	A	galgravine	B
	$\delta$ ppm	$\delta$ ppm	$\delta$ ppm	$\delta$ ppm
C <sup>9</sup> H <sub>3</sub>	0.68	0.64	1.03	1.05
C <sup>9</sup> H <sub>3</sub>	1.07	1.01	1.03	1.05
<u>H</u> -C8' ( ou <u>H</u> -C8)	1.5	1.6	2.19	2.3
<u>H</u> -C8 ( ou <u>H</u> -C8')	2.5	2.3	2.19	2.3
O-CH <sub>3</sub>	3.85	3.80	3.79	3.88
<u>H</u> -C7' ( ou <u>H</u> -C7)	4.33	4.36	4.40	4.44
<u>H</u> -C7 (ou <u>H</u> -C 7')	5.11	5.11	4.40	4.46
O-CH <sub>2</sub> O	5.95	5.95	-	5.96

On constate bien que le spectre RMN  $^1\text{H}$  de **A** est superposable à celui de la caloptine; de même, celui de **B** est bien identique à celui de la galgravine, avec la seule différence que la galgravine ne possède pas le groupe de protons méthylène  $\text{O} - \text{CH}_2 - \text{O}$ , d'où l'absence compréhensible du signal de ce groupe sur son spectre.

La figure 2 ci-dessous montre les structures stéréochimiques de **A** = Caloptine et de **B**, un nouveau lignane.





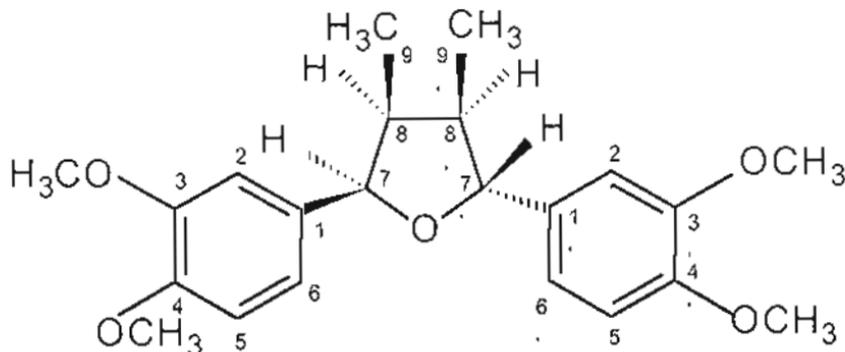
**FIGURE 2** : Formules stéréochimiques de A (calopiptine) et de B (un nouveau lignane)

La formule de A est bien celle de la calopiptine. La formule de B, un produit nouveau, est à rapprocher de celle de la galgravine.

Nous donnons ci-dessous la formule connue de la galgravine. La seule différence entre le composé B et la galgravine se situe au niveau de la substitution en méta et en para sur le groupe aryle n° 2 : la galgravine porte deux groupes méthoxy ( $\text{CH}_3 - \text{O}$ ) tandis que le composé B porte un groupe dioxyméthylène ( $\text{O} - \text{CH}_2 - \text{O}$ ).

Mise à part cette différence que nous constatons bien dans les deux spectres R M N  $^1\text{H}$ , les deux restes des molécules de B et de la galgravine sont identiques et tous les signaux sont quasiment superposables.

FIGURE 3 : Formule stéréochimique de la galgravine



Nous devons noter que le composé A (calopiptine) est un 8,8'-trans diméthyl lignane et le composé B (un nouveau lignane) et la galgravine sont des 8,8'-cis diméthyl lignanes<sup>[7]</sup>. Ainsi, le composé B est à rapprocher de la galgravine.

### III - PARTIE EXPÉRIMENTALE

#### Matériel végétal

Les écorces de tronc et les feuilles de *Sacoglottis gabonensis* (Baill.) Urban ont été récoltées à Bokouélé dans le Département de la Cuvette, République du Congo, à 450 km au nord de Brazzaville.

Extraction au soxhlet

301.1g de broyat d'écorces de *Sacoglottis gabonensis* (Baill.) Urban. sont extraits pendant 24h dans l'hexane au Soxhlet. L'extrait est concentré à l'évaporateur rotatif. On obtient un extrait brut de 390 mg.

Les 390 mg sont repris par un mélange hexane/méthanol (9/1).

- La phase méthanolique est évaporée à sec au rotavapor ; on obtient 89 mg de résidu.

- La phase à l'hexane est aussi évaporée à sec au rotavapor ; on obtient 29 mg de résidu.

Les fractionnements successifs des résidus sont réalisés sur colonne de silice, avec pour solvants d'élution : l'hexane, le dichlorométhane, l'acétate d'éthyle, le méthanol. L'éluat issu de l'acétate d'éthyle subit une nouvelle chromatographie sur couche mince avec comme éluant le mélange éther de pétrole/hexane (v/v : 1/1). On observe à la fin de la chromatographie, six tâches :

- Tâche n° 1 : coloration jaune, à 254nm en ultraviolet ; rf : 0,01.
- Tâche n° 2 : coloration jaune, visible à 254 nm en ultraviolet; rf: 0,09.
- Tâche n° 3 : coloration bleue, visible à 365 nm en ultraviolet; rf: 0,16.
- Tâche n° 4 : coloration noire, à 254 nm en ultraviolet; rf : 0,32
- Tâche n° 5 : coloration bleue, visible à 365 nm en ultraviolet; rf : 0,54
- Tâche n° 6 : coloration bleue, visible à 254 nm en ultraviolet ; rf : 0,70

Toutes ces fractions sont reprises au méthanol, filtrées et séchées à l'air libre. On obtient 10 mg de produit correspondant à la tâche n°2 et des traces de produits pour les autres tâches.

Les 10 mg de produits isolés correspondent à un mélange des deux composés isomères cis/trans cyclaniques **A** et **B**.

Signalons que d'autres modes opératoires, tel que celui décrit par I. Koubaa et al<sup>[8]</sup>, utilisant comme solvants d'élution, l'hexane, le dichlorométhane puis l'acétone permettent de séparer des lignanes d'un extrait. Dans ce cas les lignanes sont à rechercher dans la fraction à l'acétone.

#### IV – CONCLUSION

Il ressort de la revue bibliographique que les produits de la famille des calopiptines et des galgravines n'ont jamais été isolés de *Sacoglottis gabonensis* (Baill.) Urban. Nous sommes les premiers à les avoir isolés de cette plante et l'on sait que ce sont des lignanes à cycle tétrahydrofurane comme squelette de base.

L'isolement d'un composé isomère de la calopiptine, dont la structure correspond à la condensation de deux unités phénylpropane en position 7-O-7' et à deux méthyles en cis sur les positions 8 – 8' (ou en 3 et 4 sur le THF) ouvrent des perspectives d'accès à de nouvelles synthèses, surtout que ce composé cis, de structure comparable à celle de la galgravine, n'a jamais été isolé ni même synthétisé en laboratoire à notre connaissance.

#### REMERCIEMENTS

Nous exprimons nos sincères remerciements à Madame Françoise Khuong-Huu, Directeur de Recherche, (Institut de Chimie des Substances naturelles, ICSN/CNRS, Gif-sur-Yvette, France) pour l'enregistrement des spectres.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] - LIBEN L., *Humiriaceae*, Nat. Herb., 35 (1960), 25-214.
- [2] - ADJANOHOUN, et AL., "Médecine traditionnelle et pharmacopée : contribution aux études ethnobotaniques et floristiques en République Populaire du Congo", Rapport présenté à l'ACCT, Paris, (1988), 605p.
- [3] - BOUQUET A., Féticheurs et médecines traditionnelles du Congo, Mémoire ORSTOM, n°36. Brazzaville, (1969), 282 p.
- [4] - BOUQUET A., Plantes médicinales du Congo Brazzaville, Travaux et documents ORSTOM. n°13, Paris, (1972), 112 p.
- [5] - ONANGA M., EKOUYA A., OUABONZI A., ITOUA B.G., Ethnobotanical, pharmacological and chemical studies of plants used in the treatment of "Mwandza" dermatites, *Fitoterapia*, 70 (1999) 579-585
- [6] - OKOYE Z.S.C., OHAERI O.C., *Medical Science Research*, 23(4) (1995), 273-274.
- [7] - BRUNETON J., *Pharmacognosy, Phytochemistry, medicinal Plants, Tec & Doc.*, Intercept Ltd.. 2nd edition, Londres, Paris, New York. 1999, 1119p.
- [8] - KOUBAA I., DAMAK M., A new dilignan from *Cynara cardunculus*, *Fitoterapia* 74 (2003) 18-22.