

## FLAVONOÏDES DE *TEPHROSIA ALBIFOLIOLIS* (A. NONGONIERMA ET T. SARR)

Bourama NIASSY, Byung HUN UM, Amelise LOSBTEIN, Robert ANTON, Mamadou E.K. KONE

<sup>1</sup>Laboratoire de Chimie Organique, Faculté des Sciences et techniques,  
BP 5005, Dakar – SENEGAL

<sup>2</sup>Laboratoire de Pharmacognosie, UMR 7081, Faculté de Pharmacie de Strasbourg,  
BP 60024, F-67401 Illkirch cedex, France

(Reçu le 02/08/2005 – Accepté après corrections le 16/12/2005)

**Summary:** From the aerial parts of *Tephrosia albifoliolis* (*Fabaceae*), which is endemic of Senegal, six flavonoids were isolated of which, **1** is reported for the first time. Its structure and those of the already known flavonoids **2-6** were established by physical and spectroscopic analysis. Application of 2D NMR techniques was useful for complete characterization of the new compound **1** as well of the others know flavonoids.

**Key words:** *Tephrosia albifoliolis*, *Fabaceae*, flavonoids, NMR 2D

### I-INTRODUCTION

Les *Tephrosia* sont pour la plupart des plantes tropicales et subtropicales<sup>[1]</sup>. Leur nombre est estimé entre 300 et 400 espèces dans le monde<sup>[2]</sup>, dont 35 viennent de l'Inde, 30 d'Amérique du Sud, 70 d'Afrique du Sud, 50 d'Afrique équatoriale parmi lesquelles 30 sont du Kenya<sup>[3,4,5]</sup>.

Environ 15 de ces espèces sont répertoriées au Sénégal<sup>[6]</sup> et certaines d'entre elles sont endémiques et caractéristiques de par leur adaptation aux conditions climatiques locales.

Certaines espèces de *Tephrosia* sont utilisées comme plantes médicinales, mais aussi comme insecticides dans la protection des cultures vivrières notamment des poudres roténonées à 0.5-5% sont utilisées contre les doryphores, les pyrales, l'endémie de la vigne et les chenilles des mouches et des insectes, comme poison contre les rats, et aussi pour la pêche traditionnelle par diverses populations du Kenya<sup>[1,7]</sup>.

Les différentes études phytochimiques menées jusqu'à présent ont porté pour l'essentiel sur les racines de quelques espèces de *Tephrosia*. Par exemple, de

*Tephrosia emoroides* A. Rich., la 4'', 5''-dihydro-5-methoxy-5''-isophenylfurano-[2'', 3'', 7, 8]-flavone a été isolée et montre une activité anti appétante<sup>[8]</sup>. Des racines de *Tephrosia hildebrandtii* Vatke, on a isolé un ptérocarpan, l'hildecarpine douée d'activités anti appétantes<sup>[9]</sup>. *Tephrosia interrupta* Engl. et *Tephrosia linearis* Willd Pers., tous deux ont donné des variétés de roténoïdes comprenant la dégueline et la roténone<sup>[10]</sup>.

Un grand nombre de polyphénols a déjà été isolé du genre *Tephrosia* : des isoflavones dans *Tephrosia viridiflora*<sup>[11]</sup>, des flavans dans *Tephrosia hildebrandtii*<sup>[12]</sup>, des flavanones dans *Tephrosia leiocarpa*<sup>[13]</sup> et des chalcones dans *Tephrosia aequilata*<sup>[14]</sup>.

La roténone et d'autres roténoïdes comme la téphrosine sont bien connus pour leurs propriétés insecticides<sup>[15]</sup> et sont décrits de façon notable dans *Tephrosia villosa*<sup>[16,17]</sup>, *Tephrosia vogelli*<sup>[18]</sup>, *Tephrosia interrupta* et *Tephrosia linearis*<sup>[10]</sup>, *Tephrosia candida*<sup>[19]</sup>, *Tephrosia tunica*<sup>[20]</sup> et plus récemment dans *Tephrosia vogelli*<sup>[21]</sup>.

Aucune investigation chimique n'a été jusqu'à présent menée sur *Tephrosia*

*albifoliolis* (A. Nongonierma, T. Sarr), espèce nouvelle endémique du Sénégal dont les feuilles broyées et macérées favorisent la montée du lait chez la femme qui allaite [22].

Dans la présente étude, 6 flavonoïdes sont isolés de l'extrait à l'éthanol des parties aériennes de *T. albifoliolis*.

Le composé **1** est décrit ici pour la première fois et les 5 autres composés, la lutéoline 3'-méthylether-7-O-glucoside **2** [23], la jacéine **3** [24], l'eupatoline **4** [25], la morine **5** [26], et la quercétagétine 3,3'-diméthyl-7-O-glucoside **6** [27], sont connus dans le règne végétal et ont été isolés et identifiés pour la première fois dans le genre *Tephrosia* par comparaison avec les données de la littérature en se basant notamment sur les spectres RMN [28].

## II. METHODOLOGIE

### 2-1 Matériel végétal

*Tephrosia albifoliolis* a été récolté en 1991 près de la réserve de la biosphère du Niokolo Koba au Sénégal Oriental.

L'espèce a été identifiée par comparaison 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.

### 2-2 Méthode d'extraction et analyse

Les parties aériennes de *T. albifoliolis* sont exhaustivement extraites à l'éthanol au moyen d'un appareillage Soxhlet. L'extrait est concentré et le résidu est dissous dans un mélange EtOH/ H<sub>2</sub>O (10 :90, V / V) et divisé dans l'hexane et l'acétate d'éthyle.

La phase « acétate d'éthyle » est fractionnée sur colonne RP-HPLC (Waters Symetry<sup>R</sup> prep. C-18, 19X300mm, 7 µm, éluée avec un gradient d'acétonitrile de 20 à 40 % dans l'eau en 30min, 12 ml mn<sup>-1</sup>, détection : 330nm).

Les composés majoritaires sont finalement purifiés sur colonne de séphadex LH-20 (MeOH) pour donner les composés **1-6** caractérisés par comparaison de leurs données spectrales RMN <sup>1</sup>H mono et bidimensionnelle, RMN <sup>13</sup>C avec celles décrites dans la littérature.

## III. RESULTATS ET DISCUSSION

Le composé **1** est obtenu à partir de la fraction « acétate d'éthyle ».

L'analyse du spectre de masse FAB de **1** et RMN <sup>13</sup>C, et DEPT de **1** donne pour l'ion moléculaire la formule C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>13</sub>.

Le spectre RMN <sup>1</sup>H (Tableau 1) montre

- 2 singulets à 7,88 ppm et 6,99 ppm
- 2 doublets à 7,78 ppm et 6,92 ppm
- Les protons d'une unité osidique entre 5,05 ppm et 3,45 ppm dont le signal du proton anomérique à δ 5,05 ppm est caractéristique de flavonols-O-glycosylés [18]
- Un groupe méthoxyle à 3,90 ppm.

Le spectre RMN <sup>1</sup>H (300 MHz dans MeOH-d<sub>4</sub>) de (**1**) montre un doublet à δ 5,05 ppm caractéristique du proton anomérique. La valeur de la constante de couplage (J=8Hz) indique qu'il s'agit d'un anomère β.

Les corrélations <sup>1</sup>H – <sup>1</sup>H cosy (tableau 1) et le spectre RMN <sup>1</sup>H (300 MHz MeOH-d<sub>4</sub>) permettent de faire les attributions de protons de la partie glucidique.

Le proton résonnant à δ 3,54 ppm (H-2''), présente une constante de couplage J = 8Hz qui correspond à un couplage diaxial avec H-1'' (δ 5,05 ppm) et la même constante de couplage avec H-3'' (δ 3,45 ppm). Comme H-1'' est axial, on en déduit que H-2'' et H-3'' sont axiaux.

Le proton H-4'' résonnant à δ 3,09 ppm sous forme de triplet avec la constante de couplage J = 9,8 Hz, met en évidence un couplage axial-axial entre H-4'' et H-3'' d'une part et H-4'' et H-5'' de l'autre.

Les déplacements chimiques à δ 3,89 ppm et 3,75 ppm sont attribués aux protons géminés H-6''a et H-6''b respectivement. Cette attribution est confirmée par

l'expérience HSQC (300 MHz, dans MeOH-d4), expérience dans laquelle les deux protons centrés à  $\delta$  3,89 ppm et 3,75 ppm corrélerent avec le même carbone résonnant à  $\delta$  61,3 ppm (C-6'').

L'exploitation des corrélations  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  cosy permet de résoudre les autres systèmes de spin que constitue la partie aglycone.

Par les expériences HSQC et HMBC (300 MHz, dans MeOH-d4) (Tableau 1) le proton à 6,99 ppm (1H, s) est attribué à H-8 et, son déplacement (de + 0,2ppm) vers les champs faibles est dû à la présence du glucide.

Sur le spectre HSQC (300 MHz, MeOH-d4), ce proton corréle avec le carbone à  $\delta$  93,9 ppm qui correspond au signal de C-8. Ce proton ne peut être H-6 car le signal de C-6 est plus déblindé ( $\delta\text{C}$  130 ppm). Le proton anomérique (H-1'')  $\delta$  5,05 ppm corréle avec le carbone à  $\delta$  156,7 ppm (C-7), indicatif de la position de la glycosylation sur l'aglycone.

Avec les spectres  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  cosy et HMBC, nous identifions les protons du cycle B.

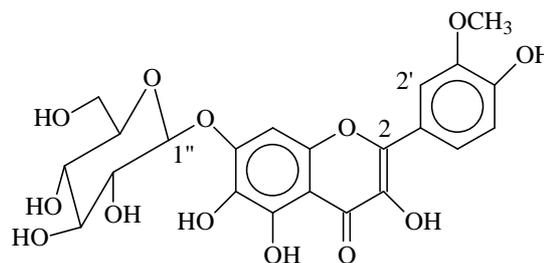
Le proton à  $\delta$  7,88 ppm corréle avec celui à  $\delta$  7,78 ppm ( $J=8,1$  Hz) qui corréle lui-même avec le proton à  $\delta$  6,92 ppm ( $J=8,1$  Hz) caractéristique du système ABX du cycle B des flavonoïdes. La valeur de la constante de couplage  $J$  est en faveur d'un couplage ortho identifié respectivement aux protons H-6' et H-5' du cycle B.

Sur le spectre  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC, les corrélations sont observées entre  $\delta\text{H}$  7,88 ppm (H-2') et  $\delta\text{C}$  112,7 ppm (C-2'),  $\delta\text{H}$  6,92 ppm (H-5') et  $\delta\text{C}$  116 ppm (C-5'),  $\delta\text{H}$  7,78 ppm (H-6') et  $\delta\text{C}$  122,2 ppm (C-6') confirmant ainsi l'attribution des déplacements chimiques en RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{13}\text{C}$  de la partie aglycone.

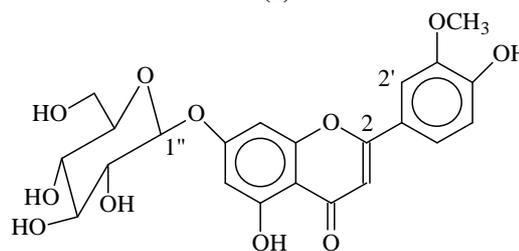
On note par ailleurs, une corrélation entre les protons du méthyle à  $\delta$  3,90 ppm et le carbone à  $\delta$  147,9 ppm attribué à (C-3'), confirmant par la même occasion la position d'attache du méthoxyle.

Les données spectrales ci-dessus conduisent à proposer pour (1), la structure de : 3, 5, 6, 7, 4'- pentahydroxy-3'-

methoxyflavone-7-O- $\beta$ -D-glucopyrannoside, qui à notre connaissance est une molécule nouvelle.

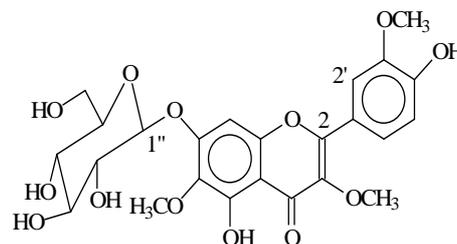


(1)



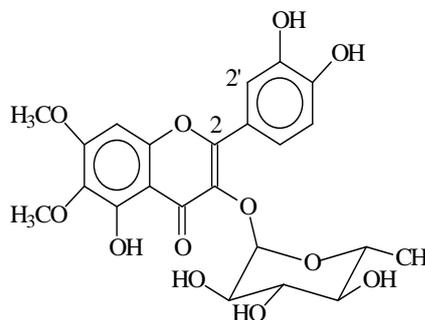
(2)

Thermopsoside ou lutéoline 3'-méthylether-7-O-glucoside



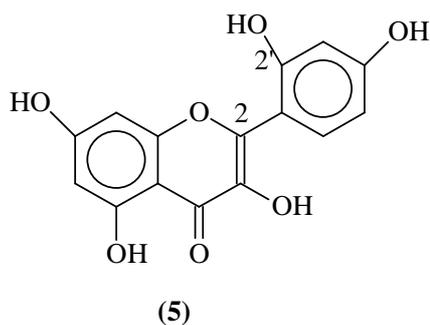
(3)

Jaceine ou quercetagine 3,6,3'-triméthoxyflavone-7-O-glucoside

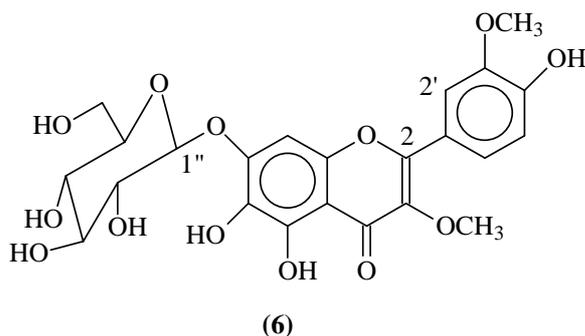


(4)

Eupatoline ou 3,5,3',4'-tétrahydroxy-6,7-diméthoxyflavone 3-rhamnoside ou quercetagine 6,7-dimether 3-rhamnoside



Morine ou 3,5,6,2',4'-pentahydroxyflavone



Quercetagine 3,3'-dimethylether-7-O-glucoside

#### IV. CONCLUSION

Les molécules isolées peuvent être classées en trois catégories : 1 flavonol, 1 flavone, 4 flavonols glycosylés.

Leur isolement et leur purification ont été réalisés par des moyens de partition liquide-liquide et diverses techniques chromatographiques dont la chromatographie d'exclusion (séphadex LH-20) et la CLHP analytique et préparative en utilisant divers supports solides.

Leur structure a été déterminée par des méthodes spectroscopiques comprenant les RMN monodimensionnelle ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , DEPT, J mod- $^{13}\text{C}$ ) et bidimensionnelle ( $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  cosy,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMQC,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC).

Beaucoup de ces composés sont connus dans le règne végétal, mais ont été isolés pour la première fois dans le genre Tephrosia.

La valorisation des produits que nous avons isolés pourrait être réalisée grâce à des tests d'activité biologique in vitro puis éventuellement in vivo.

Tableau 1 : Données spectrales RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  du composé 1

Position	$^1\text{H}$ $\delta$ (ppm) m	J (Hz)	$^{13}\text{C}$ $\delta$ (ppm)	HMBC $^2\text{J}$	HMBC $^3\text{J}$	Cosy
2	-	-	147,1	-	-	-
3			156,8	-	-	-
4			176,3			
5			161,2			
6			130,0			
7			164,4	C-9	C-10, C-6	
8	6,99 s		93,9			
9			156,9			
10			103,5			
1'			122,6			
2'	7,88 s		112,7		C-2, C6'	H-6'
3'			147,9			
4'			149,4			
5'	6,92 d	8,1	116,0		C-1', C-3'	H-6'
6'	7,78 d	8,1	122,2	C-5'	C-4',	H-2', H-5'
1''	5,05 d	8,0	101,0			H-2''
2''	3,54 t	8,2	80,0			H-3''H-2''
3''	3,45 t	9,3	79,0			H-4''
4''	3,09 t	9,8	70,5			H-5''
5''	3,60 dd	2,4, 5,2	71,7			
6''	3,89 d	10,9	61,3			
	3,75 dd	11,7, 4,5				
3'-OCH <sub>3</sub>	3,90 s		56,2		C-3'	

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

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] Gillet, J.B, Polhill, R.M, Verdcourt.B., Flora of tropical east Africa. The Government Printers, Nairobi; 1971 ; pp. 501.
- [2] Willis, J.C.. Dictionary of flowering Plant and Ferns. University Press, Cambridge, 1973; pp. 1135.
- [3] Chadra, N. (Ed).. The Wealth of India. Publications and Information Directorate. CSIR, New Delhi, 1976; pp. 151-157
- [4] Allen, O. N., Allen, E. K.,. The leguminosae. The University of Wisconsin Press, Wisconsin, 1981; pp. 645-649
- [5] Bentje, H. J., Kenya trees shrubs and ianas. National Museums of Kenya, Nairobi, 1994; pp. 311-312
- [6] Berhaut, J., Flore illustrée du Sénégal, Dakar ; 1967
- [7] Watt, M. J., Breyer-Brandwijk, M. G.,. The medicinal Poisonous Plants of Southern and Eastern Africa, 1st ed. Livingstone, London, 1962; pp. 653-663
- [8] Machocho, A., K., Lwande, W., Jondiko, J. I., Moreka, L. V. C., Hassanali, A.,. Three new flavonoids from the roots of *Tephrosia emoroides*, their antifeeding activity against the larvae of spotted stalk borer *Chilopartellus swinhoe*. *Journal of pharmacognosy*; (1995) 33, 222-227
- [9] Lwande, W., Benthey, M.D., Hassanali, A.,. The structure of hildecarpin, an insect antifeedant 6a-hydroxypterocarpin from the roots of *Tephrosia hildebrandtii* vatke. *Insect science, Application* (1986) 7,501-503.
- [10] Were, O.,. Isolation and chemical characterization of flavonoids from *Tephrosia interrupta* and *Tephrosia linearis*. Msc Thesis, University of Nairobi, Nairobi; 1988
- [11] Gómez-Garibay, F., Calderón, J.S., Quijano, L., Dominguez, M., Riso, T., *Phytochemistry* (1985) 24, 1126.
- [12] Delle Monache, F., Labbiento, L., Marta, M., Lwande, W.,. *Phytochemistry* (1986) 25, 1711.
- [13] Gómez-Garibay, F., Quijano, L., Rios, T., 1991. *Phytochemistry* 30, 3832.
- [14] Tarus, P.K., Machocho, A.K., Lang'at-Thoruwa, C., Chhabra, S.C., *Phytochemistry* ; (2002) 60, 375.
- [15] Delobel, A., Malonga, P., J. *Stored Prod. Res.*; (1987) 23, 173.
- [16] Krupadanam, G.L.D., Sarma, P.N., Srimannararayana, G., Subba Rao, N.V., *Tetrahedron Lett*; (1977) 18, 2125.
- [17] Prashant, A., Krupadanam, G.L.D., *Phytochemistry*; (1993); 32, 484.
- [18] Marston, A., Msonthi, J.D., Hostettmann, K., *Phytochemistry*; (1984); 23, 1824.
- [19] Andrei, C.C., Vieira, P.C., Fernandes, J.B., Da Silva, M.F., Rodrigues, E, *Phytochemistry*; (1997) 46,1081.
- [20] Andrei, C.C., Ferreira, D.T., Faccione, M., Moraes, L.A.B., Carvalho, M.G., Braz-Filho, R., *Phytochemistry*; (2000) 55, 799.
- [21] Boeke, S.J., Baumgart, I.R., Van Loan, J.J.A.,. *J. Stored Prod. Res.* ; (2004) 40, 423.
- [22] Sarr, E.H.T.: Contribution à l'étude biosystématique du genre *Tephrosia* Pers (Papilionaceae) au Sénégal. *Mémoire D.E.S. : UCAD, Dakar* 2003.
- [23] Saleh, N.A.M, El.Negoumy, S.I., Abou-Zaid, M.M ;. *Phytochemistry*; (1987) 26, 3059.
- [24] Long, C., Sauleau, P., David, B., Lavaud, V., Ausseil, F., Massiot, G., *Phytochemistry* ; (2003) 64,567.
- [25] Quijano, I., Malanco, F., Rios, I., *Tetrahedron* ;(1970) 26, 2851.
- [26] Harborne, J.B., *The flavonoids: Advances in Research since 1986.* Chapman and Hall. London; 1994
- [27] Bohm, B.A., Stuessy, T.F., *Phytochemistry*; (1985) 24, 2134.
- [28] Harborne, J.B., Baxter, h.. *The handbook of natural flavonoids.* Wiley, Chichester; 1999
- [29] Mabry, T.J., Markham, K.R., Thomas, M.B. *The systematic identification of flavonoids.* Springer-verlag Berlin; (1970); 268 et 269.