

Le O- β -D-glucoside du β -sitostérol Isolé des Feuilles de *Ravenala madagascariensis*.

**Harisolo Ramiarantsoa* , Barthélemy Koffi Attioua, Mathias Assi Kouamé,
Léon Atoutou Djakouré**

*Laboratoire de chimie organique biologique, UFR-SSMT, Université de Cocody – Abidjan,
22 BP 582, Abidjan 22, Côte d'Ivoire.*

(Reçu le 18/06/2008 – Accepté après corrections le 30/10/2008)

Summary

The β -sitosterol glucoside was isolated for the first time from the leaves of *Ravenala madagascariensis*. Structural determinations were made on the basis of analysis of 1D and 2D – NMR spectroscopic data. The ^{13}C -NMR and MS data were in agreement with those of the literature. Complete ^1H resonance assignments were also carried out in this report by using ^1H - ^1H COSY, HSQC and HMBC experiments.

Keywords : *Ravenala madagascariensis*, Musaceae, β -sitosterol glucoside, O-glucoside.

Résumé

Le O- β -D-glucoside du β -sitostérol a été isolé pour la première des feuilles de *Ravenala madagascariensis*. La détermination structurale a été obtenue à partir de l'analyse des données spectrales de RMN 1D et 2D. Les données de la RMN du ^{13}C et de la SM sont en accord avec celles de la littérature. L'attribution complète des déplacements chimiques des protons a été possible grâce à l'analyse des données des spectres RMN ^1H - ^1H COSY, HSQC et HMBC.

Mots clés : *Ravenala madagascariensis*, Musaceae, O- β -D-glucoside du β -sitostérol, O-glucoside

* Corresponding author : rharisolo@yahoo.fr

1. Introduction

Ravenala madagascariensis appartient à la famille des Musaceae. C'est une plante originaire de Madagascar et acclimatée dans plusieurs pays dont la Côte d'Ivoire. Elle est largement utilisée dans la médecine traditionnelle malgache et africaine dans le traitement de l'hypertension artérielle, du diabète, de la diarrhée, des contusions et des oedèmes généralisés [1,2,3,4]. Le O- β -D-glucoside du β -sitostérol **1** a été isolé des feuilles de *Ravenala madagascariensis*. C'est la première fois que ce composé a été isolé de cette plante. De multiples activités biologiques ont été signalées sur ce composé : il stimule la prolifération des lymphocytes dans le sang humain [5], inhibe l'inflammation et l'immunosuppression dont sont victimes les athlètes après les marathons [6], entre dans les traitements de l'arthrite rhumatoïde active [7], de l'hypertrophie bénigne de la prostate [8] et de l'hypercholestémie [9]. Il est utilisé comme adjuvant dans le traitement de la tuberculose pulmonaire [10], et manifeste également une activité anthelminthique [11].

2. Résultats et discussion

Le fractionnement sur colonne chromatographique de gel de silice de l'extrait éthanolique des feuilles de *Ravenala madagascariensis* a permis d'isoler le β -D-glucoside du β -sitostérol sous forme de poudre blanche amorphe. Son spectre RMN du ^1H montre un signal sous forme de multiplet centré à 5,33 ppm, indiquant la présence d'une double liaison trisubstituée. L'existence de plusieurs signaux entre 3 et 4 ppm témoigne de la présence d'hétéroatomes de type osidique dans la structure du composé. La prise en compte des données du spectre RMN du ^1H et celles du spectre HSQC indique la présence de six groupements méthyles dont deux portés par des carbones tertiaires – C-

10 et C-13 du radical cholestényle -. Par ailleurs, l'analyse des spectres RMN du ^{13}C et HSQC confirme bien l'existence de la double liaison Δ^5 trisubstituée, des groupements méthyles, ainsi que de la partie sucre.

Le diagramme $^1\text{H} - ^1\text{H}$ COSY indique les corrélations suivantes entre les signaux des protons osidiques : le proton anomérique H-1' est corrélé à H-2', H-2' à H-3', H-3' à H-4', H-4' à H-5', H-5' est corrélé à H-6'a et H-6'b. Ces protons méthyléniques du carbone C-6' corrélient également entre eux (figure 1).

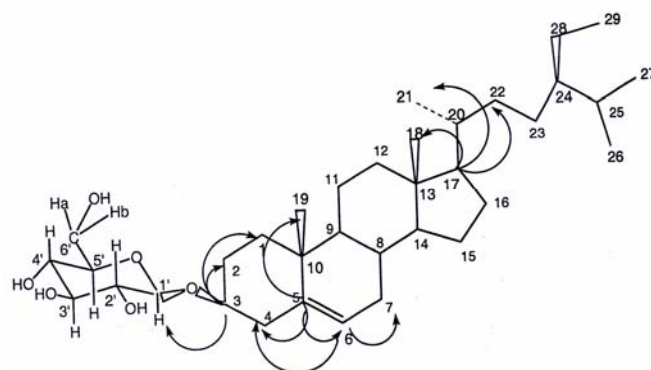


Figure 1 : Structure du β -D-Glucoside du β -Sitostérol **1** et quelques corrélations observées sur son spectre HMBC

Ces données permettent de déduire le squelette carboné de cette partie de la molécule, et sa nature chimique qui est le glucose. La constante de couplage antipériplanaire ($J=7$ Hz) entre les protons H-1' (δ 4,36) et H-2' (δ 3,19), indique qu'on a plus précisément le β -D-glucose. Ces données concordent avec celles du glucose, décrites dans la littérature [12].

Le signal d'un proton méthinique non attribué au glucose dans la zone de déplacements chimiques entre 3 et 4 ppm, et apparaissant sous forme de multiplet centré à 3,52 ppm, appartient au proton H-3 de l'aglycone. Le spectre HMBC du composé **1** montre une corrélation entre le signal du proton résonnant à 3,52 ppm (H-3) et celui du carbone anomérique apparaissant à 101,4 ppm (C-1') : ce qui

L'emplacement du radical glucosyle sur l'aglycone est confirmé par les valeurs des déplacements chimiques du carbone C-3 qui est de 71,7 ppm pour le β -sitostérol [13] et de 79,4 ppm pour notre composé **1** (voir tableau I).

Ainsi, on pourrait être en présence du O- β -D- glucoside du β -sitostérol ; d'ailleurs, le spectre de masse conforte cette hypothèse. En effet, le pic à m/z 413 (38%) indique la perte du radical glucosyle à partir du glucoside $[M - C_6H_{11}O_5]^+$ et le pic à m/z 396 (60%) correspond au fragment $[M - C_6H_{12}O_6]^+$. Le pic à m/z 275 (42%) résultant d'une fragmentation de type Rétro Diels Alder confirme l'emplacement de la double liaison en position 5-6 du β -sitostérol. Le pic de base à m/z 256 provient de la perte de la chaîne latérale à partir du fragment à 396.

Nos données spectrales concordent avec celles du même composé, isolé d'une autre plante, également hypoglycémique de la famille des leguminoceae, appelée *Bauhinia candicans* [1].

Les résultats de l'analyse des spectres de RMN 1H et ^{13}C et du diagramme $^1H - ^1H$ COSY exploités précédemment, ajoutés aux données du spectre HSQC du composé nous ont permis de faire l'attribution complète des déplacements chimiques des protons de notre composé (tableau I).

Les corrélations relevées sur le spectre HMBC (voir tableau I) confirment bien la structure établie. Quelques-unes sont reportées sur la figure 1.

3. Partie expérimentale

3.1 Généralités:

- La plante a été récoltée en octobre 2006 à Abidjan, Côte d'ivoire, séchée à température ambiante pendant plusieurs jours, puis réduite en poudre avant l'extraction.

- Les spectres RMN (1H 500 MHz, ^{13}C 125MHz) ont été enregistrés dans un mélange $CDCl_3 - CD_3OD$ avec le TMS comme référence.

3.2 Extraction et isolement:

La poudre de feuilles de *Ravenala madagascariensis* a été extraite trois fois avec de l'éthanol à température ambiante, à chaque fois pendant 48 heures. L'extrait éthanolique obtenu après filtration et évaporation du solvant sous pression réduite a été chromatographié sur une colonne de gel de silice, en utilisant comme éluant un gradient linéaire d'hexane-acétate d'éthyle de 100:0 à 0:100. La fraction sortant de cette colonne avec 100% d'acétate d'éthyle, a été lavée trois fois à l'hexane pour se débarrasser d'une bonne partie de la chlorophylle, puis rechromatographiée sur une colonne de gel de silice en utilisant comme solvant un mélange méthanol-acétate d'éthyle, dans les proportions 1:9. Le composé a alors été obtenu pur sous forme de poudre blanche amorphe.

3.3- Données spectrales :

RMN 1H , ^{13}C , HSQC, HMBC (voir tableau I).

SM IE m/z (int. rel): 413 (38) ; 396 (60) ; 397(21) ; 368 (58) ; 353 (38) ; 275 (42) ; 256 (100) ; 213 (96) ; 185 (75) ; 161 (80) ; 149 (96).

Bibliographie

- [1]- Iribarren A. M., Pomilio A.B., *Journal of Natural products*, (1983), **46** (5), 752-753;
- [2]- Misra A.N., Tiwari H.P., *Phytochemistry*, (1973),**12**, 393-395;
- [3]- Duncan D.E., *Life*. Fall, (1998), 28-37.
- [4]- Rivière C., Nicolas J.-P., *Bulletin de la Société Française d'Ethnopharmacologie* (2005), **36**, 16 ;
- [5]- Bouic P.J. D., Etsebeth S., Liebenberg R. W., Albrecht C. F., (1996), *International Journal of Immunopharmacology*, (1996), **18** (12), 693-700;
- [6]- Bouic P.J. D., Clark A., Lamprecht J., Freestone M., Pool E. J., Liebenberg R. W., Kotze D., Van Jarrsveld P. P., *International Journal of Sports Medicine* (1999), **20** (4), 258-262;

[7]- Louw I., *American Journal of clinical Nutrition*, (2002), **75** (2), 351 S;

[8]- Berges R.R., Windeler J., Trampusch H.J., *Lancet*, (1995), **345** (8964), 1529-1532;

[9]- Bouic P.J.D., *Drug Discovery Today*, (2002), **7** (14), 775-778;

[10]- Donald P.R., Lamprecht J. H., *International Journal of Tuberculosis and Lung Disease* (1997), **I**(6) 518-522;

[11]- Deepak M., Dipankar G., Prashanth D., Asha M.K., Amit A. and Venkataman, B.V., *Phytomedicine*, (2002) **9**(8), 753-756;

[12]- Eberhard, Breitmaier, *Von NMR-Spectrum zur Strukturformel Organischer Verbindungen*, 2. Aufl., B. G. Teubner, 1992, Stuttgart, pp 216-217;

[13]- Holland H.L., Diakov P.R.P. and Taylor G. J., *Canadian Journal of Chemistry*, (1978), **56**, 314.