

FLAVANONES ISOLÉES DE *RICINUS COMMUNIS* L. (EUPHORBIACÉES)

A. BAHROUN, N. BEN AMEUR, M. DAMAK *

Laboratoire de chimie des Substances Naturelles,
Faculté des Sciences de Sfax, BP 802, 3018 Sfax, Tunisie

(Soumis en octobre 2000, accepté en juillet 2001)

RÉSUMÉ : Deux flavanones ont été isolées à partir des péricarpes de *Ricinus communis* (Euphorbiacées). Leurs structures, établies grâce aux méthodes spectroscopiques, ont été identifiées à la 7-O-(3''-*p*-coumaroylglucosyl) naringénine et à la 7-O-(3'',6''-*di-p*-coumaroylglucosyl) naringénine

Mots clés : *Ricinus communis* ; Euphorbiacées ; Flavanone ; 7-O-(3''-*p*-coumaroylglucosyl) naringénine ; 7- O-(3'', 6''-*di-p*-coumaroylglucosyl) naringénine

ABSTRACT : Two flavanones have been isolated from the pericarps of *Ricinus communis* (Euphorbiaceae). By means of spectroscopic methods their structures, were established as naringenin 7-O-(3''-*p*-coumaroylglucoside) and naringenin 7-O-(3'',6''-*di-p*-coumarylglucoside).

Key words : *Ricinus communis*; Euphorbiaceae; Flavanone; Naringenin 7-O-(3''-*p*-coumaroylglucoside); Naringenin 7-O-(3'',6''-*di-p*-coumaroylglucoside).

INTRODUCTION

La plante *Ricinus communis* L. fait partie de la famille des Euphorbiacées, qui contient 250 genres et environ 4000 espèces [1]. Elle pousse dans les décombres et les lits d'oueds [2]. Très répandue en Tunisie, elle est connue pour ses propriétés antirhumatismales, antidiabétiques, purgatives et toxiques [3,4].

L'extrait à l'acétone des péricarpes a permis d'isoler deux flavanones, déjà séparées d'autres plantes de la même famille [5,7], mais pour la première fois de *Ricinus communis*.

La RMN 2D, notamment H-H COSY, HMQC et HMBC a permis d'attribuer et de corriger les déplacements chimiques des protons et des carbones des deux composés, rapportés par la littérature [5,7]

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Le spectre UV du composé **1** est celui d'une flavanone (290 ; 313 nm) substituée par un groupement OH en C₅ (déplacement bathochrome avec AlCl₃/HCl) [6] ; confirmé en RMN du 1H par le signal à 12,15 ppm.

*A qui toute correspondance peut être adressée
E-Mail : Mohamed.Damak@fss.rnu.tn

Le spectre de RMN du ^1H du composé **1** montre 2 noyaux aromatiques para-substitués, représentés par 2 doublets de 2 protons chacun à 7,41 et 6,91 ppm ($J = 8,8$ Hz) pour le premier et par 2 autres doublets de 2 protons chacun à 7,57 et 6,91 ppm ($J = 8,8$ Hz) pour le second. Ils sont tous deux substitués par un hydroxyle comme en témoigne le signal de 2 protons phénoliques à 8,8 ppm. L'un des noyaux fait partie du squelette de la flavanone.

La présence sur le spectre de RMN du ^1H de deux doublets de un proton chacun à 6,18 et 6,21 ppm ($J = 2,2$ Hz), attribuables respectivement aux protons H_6 et H_8 de la flavanone, montrent que celle-ci est substituée en C_7 . Vu le déplacement chimique en RMN du ^{13}C de C_7 (166,14 ppm), le substituant dans ce cas est soit un OH, soit un O-glucose. Le spectre UV écarte l'éventualité d'un OH en C_7 (pas d'effet après addition de NaOAc). La comparaison des déplacements chimiques en RMN du ^{13}C de la partie aglycone avec son équivalent sur la 7-O-(6''-*p*-coumaroylglucosyl) naringénine [6], montre un accord satisfaisant, de nature à confirmer la position du substituant glucosidique en C_7 ; d'autant que la présence de ce groupement est justifiée entre autres par ses signaux caractéristiques en RMN du ^{13}C .

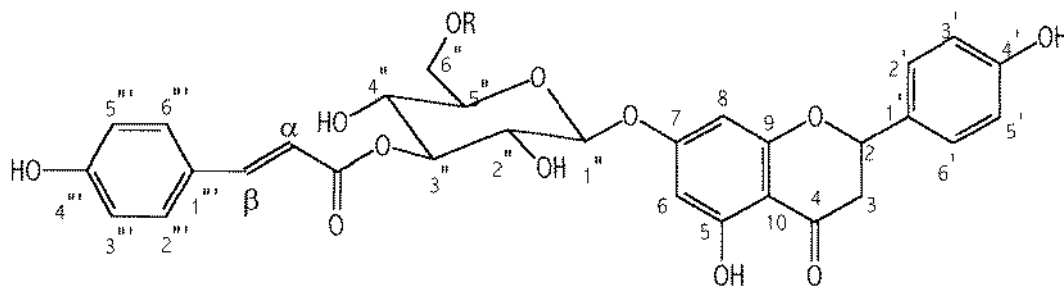
Le composé **1** montre également un système de deux protons éthyléniques en trans, à 6,40 et à 7,65 ppm ($J = 15,9$ Hz) ainsi qu'un $\text{C}=\text{O}$ ester à 167,15 ppm. Ces 2 fragments, ajoutés au noyau aromatique para-substitué, décrit précédemment, constituent le groupement para-coumaroyle, qui sera rattaché au glucose.

Pour localiser le substituant para-coumaroyle sur la partie glucose du composé **1**, une étude de ses spectres H-H COSY, HMQC et HMBC a été entreprise.

Le spectre H-H COSY montre que le proton qui résonne à 3,70 ppm sous forme de multiplet, assure un couplage à la fois avec les protons à 5,24 et à 5,26 ppm. Le doublet à 5,26 ppm est relatif au proton $\text{H}_{1''}$. Il est en effet confirmé par une tache de corrélation sur le spectre HMQC qui le relie au carbone $\text{C}_{1''}$. Ainsi le proton à 3,70 ppm est porté par le carbone $\text{C}_{2''}$ et le proton à 5,24 ppm est porté par le carbone $\text{C}_{3''}$. Le proton $\text{H}_{3''}$ qui résonne à champ relativement faible (5,24 ppm) est déblindé par la fonction ester du groupement paracoumaroyle. Pour cette raison, le groupement paracoumaroyle est situé sur le carbone $\text{C}_{3''}$.

Le spectre HMQC montre aussi que les protons $\text{H}_{6''\text{a}}$ et $\text{H}_{6''\text{b}}$ résonnent à 3,92 ppm sous forme de doublet pour l'un et à 3,77 ppm sous forme de multiplet pour l'autre. Ce même multiplet représente d'ailleurs les protons $\text{H}_{4''}$ et $\text{H}_{5''}$.

Par ailleurs, les OH glucosidiques apparaissent en RMN du ^1H sous forme de 2 singulets à 4,67 et à 4,95 ppm. Le spectre H-H COSY montre une corrélation entre le proton du groupement OH à 4,95 ppm et du proton à 3,70 ppm, ainsi qu'une autre corrélation entre le proton du groupement OH à 4,67 ppm et du proton à 3,77 ppm; ce qui permet d'attribuer aux OH portés par les carbones $2''$ et $4''$, respectivement les déplacements chimiques à 4,95 et à 4,67 ppm.



1 : R = H

2 : R = para-coumaroyle

Tableau-I : Données RMN du ^1H et du ^{13}C des produits **1** et **2**

C	^{13}C (1)	^1H (J Hz)(1)	HMBC (1) (H \rightarrow C)	^{13}C (2)	^1H (J Hz) (2)
2	79,78	5,50 dd (12,9 ;3,1)	4 ; 1' ; 2' ; 6'	79,75	5,45 dd (12,8 ;3,1)
3	43,20	2,78 dd (17,2 ;3,1) 3,25 dd (17,2 ;12,8)	4 ; 10 2 ; 4 ; 1'	43,24	2,76 dd (17,2 ;3,1) 3,22 dd (17,2 ;12,8)
4	197,68			197,76	
5	164,42	OH 12,15 s	5 ; 6 ; 10	164,61	OH 12,12 s
6	97,13	6,18 d (2,2)	5;6;7;8;10	97,29	6,19 d (2,1)
7	166,14			166,10	
8	96,15	6,21 d (2,2)	4;5;6;7;8;9;10	96,37	6,25 d (2,1)
9	163,79			163,78	
10	104,26			104,43	
1'	130,24			130,37	
2'; 6'	128,80	7,41 d (8,8)	2;4';3';5'	128,86	7,38 d (8,5)
3'; 5'	115,90	6,91 d (8,8)	1';3';4';5'	116,00	6,89 d (8,7)
4'	158,45	*OH 8,80 s (large)		158,53	*OH 8,83 s (large)
1''	100,52	5,26 d (7,7)	1'';7;2'';5''	100,47	5,33 d (7,7)
2''	72,50	3,70 m *OH 4,95 s	1'';3''	72,57	3,76 m *OH 5,00 s (large)
3''	78,13	5,24 m	2''; 5''; C=O.	77,96	5,28 t (9,4)
4''	*77,45	*3,77 m *OH 4,67 s	3'';4''; 5''; 6''	74,94	3,76 m *OH 4,87 s (large)
5''	*69,02	3,77 m	3''; 4''; 5'';6''	69,38	4,09 ddd (9,5; 6,0; 2,0)
6''	61,81	3,77 m *3,92 d (9,9) élargi	3''; 4''; 5'';6'' 5'';6''	63,63	4,37 dd (12,2; 6,0) 4,59 dd (12,1; 2,1)
1'''	126,74			126,80	} ♦ 7,57 d (8,9) 6,87 d (8,7) *OH 8,83 s (large) 6,42 d (15,9) 7,65 d (15,9) 7,53 d (8,6) 6,88 d (8,8) *OH 8,83 s (large) 6,37 d (16,1) 7,61 d (16,1)
2''' ; 6'''	130,62	7,57 d (8,8)	3''' ; 4''' ; 5''' ; β_1	130,75	
3''' ; 5'''	116,42	6,91 d (8,7)	1''' ; 4''' ; 3''' ; 5'''	116,50	
4'''	160,27	*OH 8,80 s (large)		160,42	
α_1	115,57	6,40 d (15,9)	1''' ; 2''' ; 6''' ; β_1 ; C=O	115,60	
β_1	145,21	7,65 d (15,9)	1''' ; 2''' ; 6''' ; α_1 ; C=O	145,56	
(COO) ₁	167,15			167,19	
1''''				126,79	
2'''' ; 6''''				130,80	
3'''' ; 5''''				116,54	
4''''				160,42	
α_2				115,04	
β_2				145,39	
(COO) ₂				167,12	

* δ rectifiés par rapport à la littérature[5,7]■ δ rajoutés

♦ Valeurs permutables

Les corrélations observées sur le spectre HMBC permettent de vérifier aisément les attributions avancées pour le composé **1** (tableau I). Il convient aussi de signaler deux corrélations particulières. La première, entre le proton H_{1''} à 5,26 ppm et le carbone C₇, qui confirme la position du groupement O-glucose sur la partie aglycone et la deuxième, entre le proton H_{3''} à 5,24 ppm et le C=O qui confirme la position du substituant para-coumaroyl sur le O -glucose

Cette étude nous permet d'affirmer, que le groupement para-coumaroyl est bien porté par le carbone C_{3''} et que la structure du composé **1**, est celle de la 7-O-(3''-*p*-coumaroylglucosyl) naringénine.

Le même raisonnement appliqué au composé **2**, conduit à l'hypothèse d'une flavanone hydroxylée en C₅ et C_{4'} et substituée par un O-glucose en C₇.

Les spectres RMN du ¹H et du ¹³C du composé **2** montrent un dédoublement au niveau des signaux de la partie coumaroyl, faisant état de l'existence de 2 C=O ester, 2 systèmes éthyléniques en trans, 2 noyaux aromatiques para-substitués et deux OH phénoliques. Par ailleurs, la différence des masses molaires des deux composés est en faveur de l'existence d'un deuxième groupement para-coumaroyl dans la molécule. Ces deux groupements seront eux aussi rattachés au glucose.

Par analogie à l'étude qui vient d'être réalisée sur le composé **1**, il a été possible de rattacher le premier groupement paracoumaroyl au carbone C_{3''}. En effet, le proton H_{3''} déblindé par la fonction ester résonne cette fois-ci sous forme de triplet à 5,28 ppm. Le deuxième groupement paracoumaroyl est porté par le carbone C_{6''}, qui voit ses protons H_{6''a} et H_{6''b} résonner à des déplacements chimiques plus élevés que leurs analogues sur le composé **1**; preuve qu'ils sont déblindés par le groupement ester ; ce qui nous a permis d'identifier le composé **2** à la 7- O-(3'', 6''-di-*p*-coumaroylglucosyl) naringénine.

CONCLUSION :

Les composés **1** et **2**, ayant fait l'objet de cette étude, ont été isolés pour la première fois de l'espèce *Ricinus communis*

Cette étude a permis de préciser les différents déplacements chimiques des carbones et hydrogènes de la 7-O-(3''-*p*-coumaroylglucosyl) naringénine. Ces attributions sont basées sur les données spectroscopiques de RMN 1D et 2D.

Quelques différences avec les données de la littérature ont été relevées au niveau des déplacements chimiques de la partie glucose, aussi bien en RMN du ¹H [5] qu'en RMN du ¹³C [7] ; elles constituent les rectifications apportées par cette étude (voir tableau I). D'autres déplacements chimiques, notamment ceux des OH phénoliques et glucosidiques ont été rajoutés.

PARTIE EXPERIMENTALE

Appareillage utilisé

Les spectres UV ont été enregistrés sur un appareil " SHIMADZU UV-2100 «, en solution dans le méthanol. Les spectres de masse par IE ont été effectués sur spectrographe " KRATOS model MS magnetic sector ". Les spectres de RMN du ¹H, du ¹³C et H-H COSY ont été enregistrés sur un spectromètre " BRUKER AC-300 " en solution dans CD₃COCD₃. Les spectres (HMBC et HMQC) ont été enregistrés sur un spectromètre " BRUKER AMX 400 ", en solution dans un mélange (CDCl₃-CD₃COCD₃). Les analyses par CLHP ont été effectuées sur un appareil " SHIMAZU LC-10AS ". Les colonnes de fractionnement ont été préparées avec le gel de silice Kieselgel 60 (0,063-0,200 mm ; Merck : Art 7754). La pureté des produits a été vérifiée par chromatographie sur gel de silice 60PF₂₅₄ . (0,2 mm) ; Merck et par CLHP.

Extraction et séparation

La plante a été récoltée en novembre 1996 dans la région de Sfax (Tunisie).

300 g de péricarpes de *Ricinus communis* ont été séchés, finement broyés puis extraits successivement par l'hexane, le dichlorométhane, l'acétone et le méthanol. Ces extractions ont donné des résidus ayant les masses et les rendements suivants : avec l'hexane (6,45g ; 2,15 %), avec le dichlorométhane (11,92g ; 3,97 %), avec l'acétone (9,3g ; 3,1 %) et avec le méthanol (22,6g ; 7,53 %)

5g de l'extrait à l'acétone ont fait l'objet d'une chromatographie sur colonne de silice, éluee par l'hexane de plus en plus riche en dichlorométhane et ensuite par le dichlorométhane de plus en plus concentré en méthanol. Les fractions éluees par le mélange (CH₂Cl₂-MeOH, 90-10 V/V), ont permis d'isoler les deux produits purs **1** et **2**. Ils sont tous deux solides de couleur blanche et révélables par H₂SO₄ à chaud. Ils ont respectivement pour masses 200 mg et 15 mg

7-O-(3"-p-coumaroylglucosyl) naringénine **1**

Rf / (CH₂Cl₂-MeOH, 90-10 V/V) = 0,42

UV : λ_{max} (nm) / MeOH : 313; 290 ; +NaOH : 359; 286 ; +NaOAc: 313; 290 ; +NaOAc/H₃BO₃ : 313; 290 ; + HCl/AlCl₃ : 313

SMIE : m/z (%) = 272 (8); 164 (100); 147 (47); 120 (67); 91 (34); 65 (15); 43 (5)

RMN ¹H et ¹³C : voir tableau I

IR/KBr (cm⁻¹) : 3270; 1641; 1601; 1511; 1168

7-O-(3",6"-di-p-coumaroylglucosyl) naringénine **2**

Rf / (CH₂Cl₂-MeOH, 90-10 V/V) = 0,51

UV : λ_{max} (nm) / MeOH : 311; 289 ; + NaOH : 359; 287 ; +NaOAc : 311 ; 289 ; +NaOAc/H₃BO₃ : 311 ; 289 ; + HCl / AlCl₃ : 311

SMIE : m/z (%) = 272 (5); 164 (100); 147 (50); 120 (94); 91 (36); 119 (43); 65 (12).

RMN ¹H et ¹³C : voir tableau I

IR/KBr (cm⁻¹) : 3490; 1643; 1605; 1515; 1169

Remerciements:

Nous remercions Madame Marie Thérèse MARTIN, Docteur-Ingénieur à l'institut de Chimie des Substances Naturelles de Gif-sur-Yvette au CNRS France, pour l'enregistrement des spectres HMBC et HMQC.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] F.M. Victorin, *Flore Laurentienne*, Canada, Les Presses de l'Université de Montréal, **1964**, p.214
- [2] P. Quezeral et S. Santa, *Nouvelle flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionales*, Centre National de la Recherche Scientifique, **1963**, Tome 2, p. 596
- [3] M.K. Boukef, *Les plantes dans la médecine traditionnelle tunisienne*, Agence de Coopération Culturelle et Technique, Paris, **1986**, p.147
- [4] R.Jarraya, M.Chaieb et M.Damak, *Plantes Médicinales et Phytothérapie*, **1993**, 26,177
- [5] D.A.D. Barros, M.A. De Alvarenga, O.R. Gottlieb et H.E. Gottlieb, *Phytochemistry*, **1982**, 21, 2107.
- [6] K.R. Marakham, *Techniques of flavonoid identification*, Academic Press, London, **1982**, p.39
- [7] W.S. Garcez, F.R. Garcez, I. Pellicciari, S.M. Hara, F.C. Ferreira, L.Y. Nakasse et J.M. Siqueira, *Planta medica*, **1997**, 63,386.

