

STRUCTURE DE CINQ NOUVEAUX MONOGLYCÉRIDES HOMOLOGUES ISOLÉS DES FEUILLES DE LA PLANTE *AJUGA PSEUDOIVA*

H. BEN JANNET *, A. CHAARI *, M. T. MARTIN **, Z. MIGHRI *

* *Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles et de Synthèse Organique,
Faculté des Sciences de Monastir, 5000 Monastir, Tunisie.*

** *Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, avenue de la Terrasse, 91190 Gif-Sur-Yvette, France.*

(Soumis en octobre 1998, accepté en mars 1999)

Résumé : Cinq nouveaux monoglycérides homologues ont été isolés des feuilles séchées de la plante *Ajuga pseudoiva*. Leurs structures ont été élucidées à l'aide des techniques spectroscopiques.

Mots clés : *Ajuga pseudoiva*, Labiées, isolement, monoglycérides, structure.

Abstract : Five novel monoglyceride compounds have been isolated from *Ajuga pseudoiva* leaves. Their structures have been established by spectroscopic procedures.

Keywords : *Ajuga pseudoiva*, Labiatae, isolation, monoglycerides, structure.

INTRODUCTION

La plante *Ajuga pseudoiva* (Labiées) pousse en TUNISIE. Elle est utilisée en médecine traditionnelle [1]. Récemment, nous avons isolé de cette plante quelques produits naturels possédant un pouvoir anti-appétant chez certains insectes et un pouvoir antibactérien vis-à-vis de certaines souches pathogènes [2-4].

Notre présent travail décrit l'isolement et la détermination de structure de cinq nouveaux monoglycérides homologues en mélange que nous avons nommés Hizivaïdes A-E. Nous avons élucidé les structures des monoglycérides à l'aide de méthodes spectroscopique en particulier la RMN 2D et la spectrométrie de masse avec sa technique LSIMS (Liquid Secondary Ion Mass Spectrometry).

RESULTATS ET DISCUSSION

Le spectre de masse LSIMS (fig 1) du mélange de produits naturels A-E difficilement séparables par les techniques chromatographiques classiques a montré, en présence du chlorure de lithium, cinq pics ioniques à m/z 717, 703, 689, 675 et 661 attribuables aux molécules lithiées $[M+Li]^+$ de cinq composés en mélange A-E de poids moléculaires respectifs 710, 696, 682, 668 et 654 homologues entre eux de 14 Daltons autrement dit d'un méthylène. Les formules brutes déduites du spectre de masse LSIMS et du spectre de RMN ^{13}C sont identifiées à $C_{45}H_{90}O_5$ (A), $C_{44}H_{88}O_5$ (B), $C_{43}H_{86}O_5$ (C), $C_{42}H_{84}O_5$ (D) et $C_{41}H_{82}O_5$ (E).

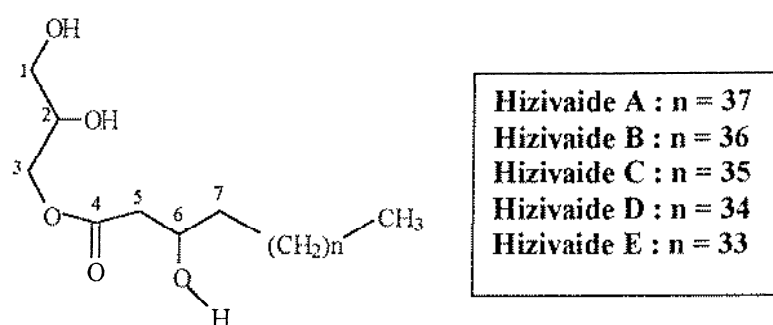


fig 1. Agrandissement de la partie haute du spectre LSIMS des composés A-E.

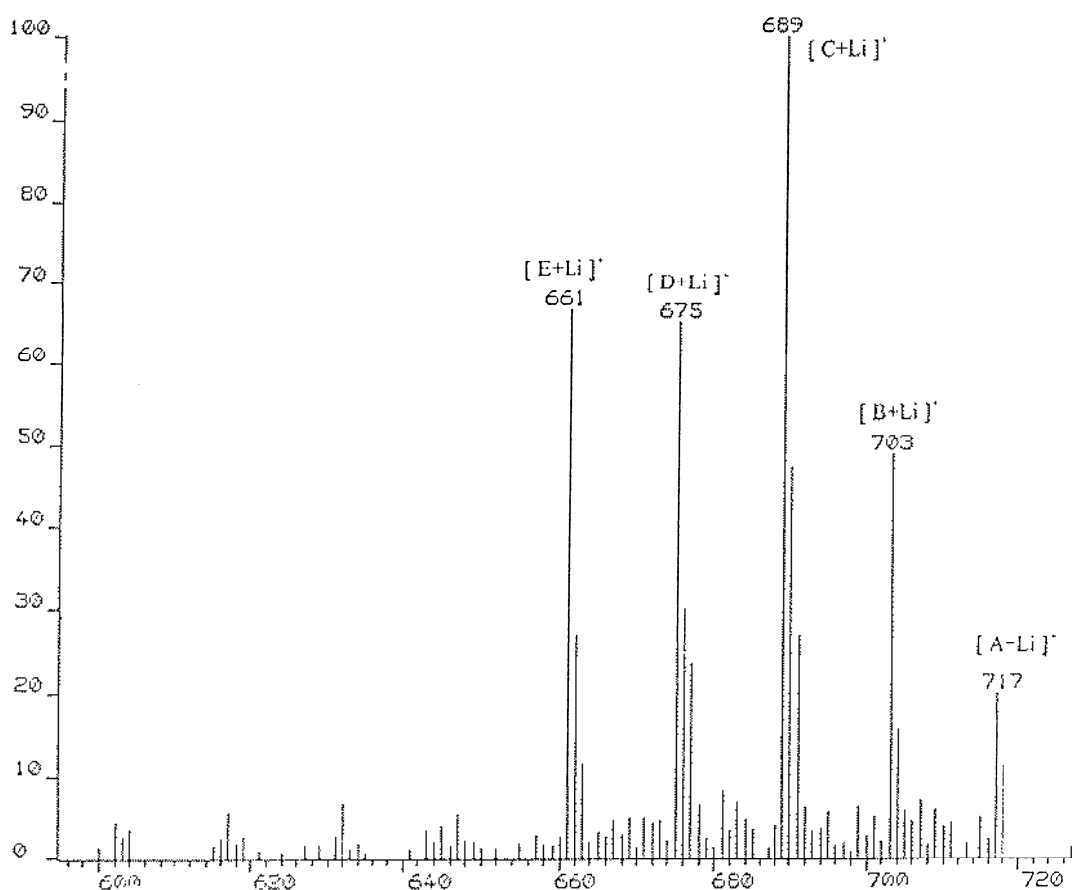


fig 2. Spectre COSY des composés A-E.

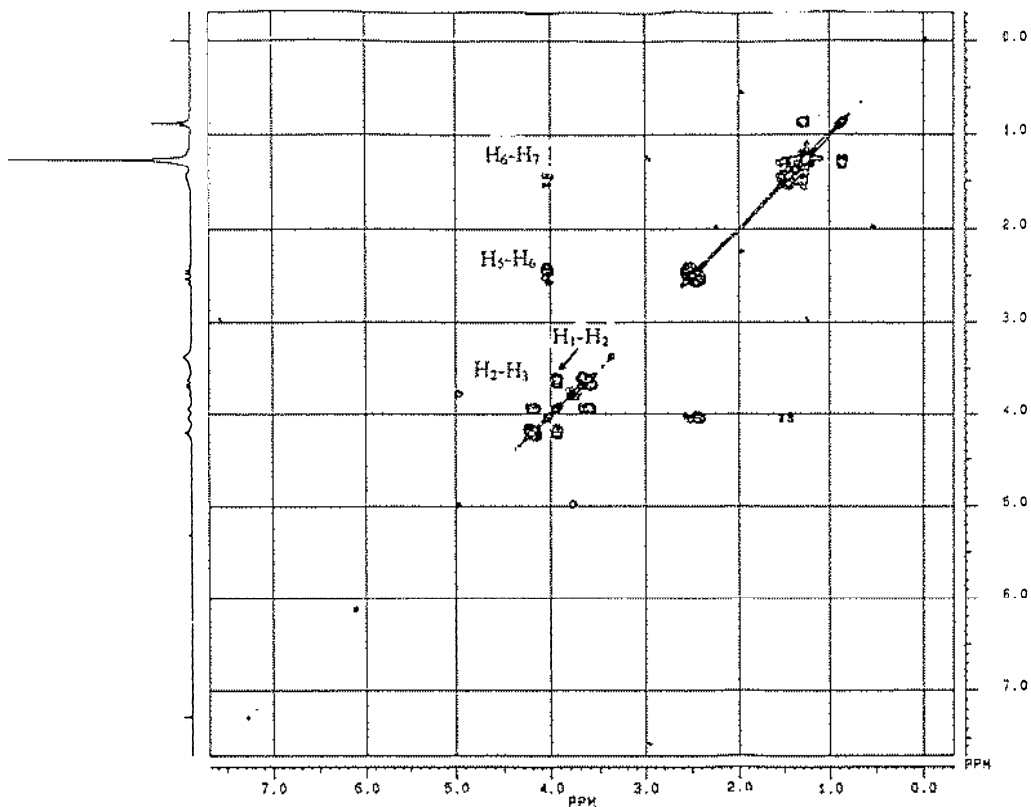
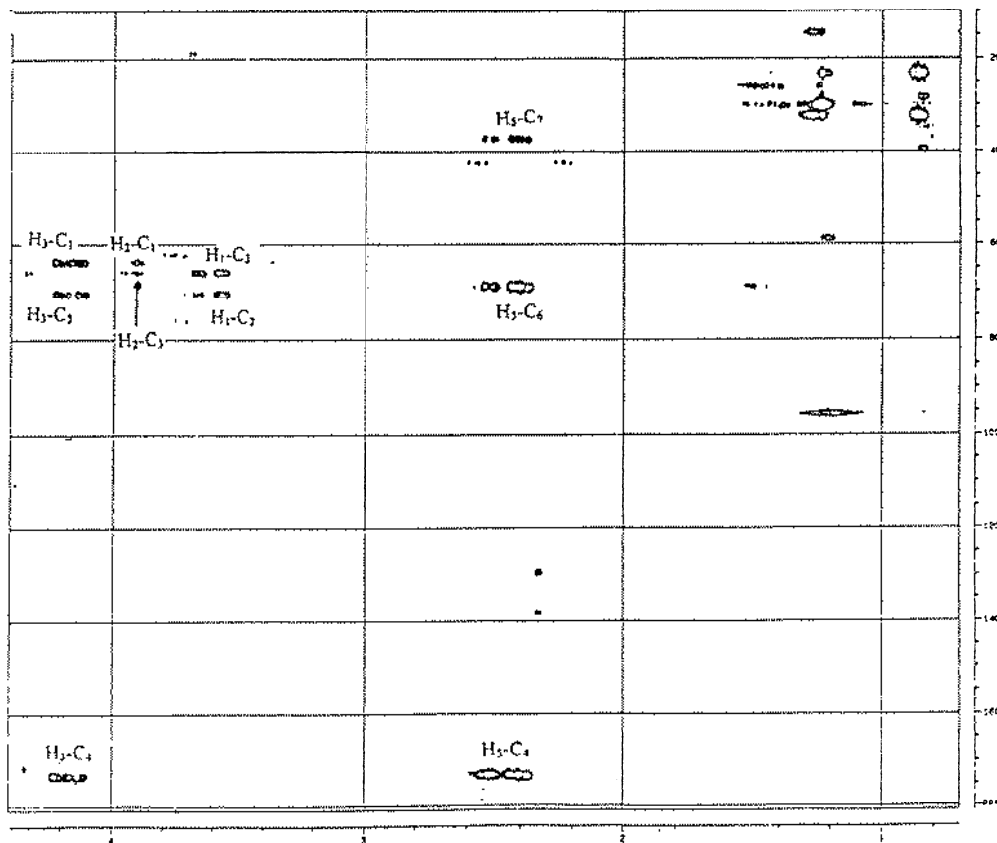


fig 3. Spectre HMBC des composés A-E.



La comparaison du spectre de RMN ^1H des Hizivaïdes A-E avec celui des ivaïdes A-C [2] a permis de confirmer la présence d'un groupement acyle β -hydroxylé ayant une longue chaîne hydrocarbonée (tableau I). Les deux dd vers 2,43 ppm et 2,57 ppm sont attribuables au méthylène en 5, lequel est relié par le spectre COSY au proton 6 à 4,02 ppm (CHOH) (tableau I et fig 2). La structure de ce groupement acyle est aussi prouvée par le spectre HMBC (fig 3) qui montre en effet des corrélations du méthylène en 5 avec le carbonyle de l'ester d'une part et avec le carbone hydroxylé en 6 d'autre part (tableau I). La structure du reste de la partie oxygénée de la molécule est prouvée par le même spectre HMBC (fig 3) duquel les corrélations $\text{H}_1\text{-C}_2$, $\text{H}_1\text{-C}_3$, $\text{H}_2\text{-C}_1$, $\text{H}_3\text{-C}_1$, $\text{H}_3\text{-C}_2$ et $\text{H}_3\text{-C}_4$ ont été relevées (tableau I). Le spectre COSY (fig 2) a permis d'observer les corrélations $\text{H}_1\text{-H}_2$, $\text{H}_2\text{-H}_3$, $\text{H}_5\text{-H}_6$ et $\text{H}_6\text{-H}_7$ (tableau I). Le degré d'hydroxylation (trois groupements hydroxyle) des monoglycérïdes a été déduit du spectre de RMN ^1H qui montre un pic large vers 3,41 ppm d'intégration trois protons (tableau I).

Tableau I. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) et ^{13}C (75,47 MHz, CDCl_3)

atome	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$ (J (Hz))	HMBC	COSY
1a	63,5	3,59 dd (11,7 ; 5,6)	2-3	2
1b		3,71 dd (11,7 ; 3,5)		
2	70,2	3,91 m	1-3	3
3a	65,6	4,17 dd (11,7 ; 3,5)	1-2	
3b		4,26 dd (11,7 ; 4,3)		
4	173,1			
5a	42,1	2,43 dd (15,0 ; 9,2)	4-6-7	6
5b		2,57 dd (15,0 ; 3,3)		
6	68,7	4,02 m		7
7	37,1	1,50 m	6	
8-36 ^c	29,7	1,27 m	37 ^d -38 ^e	
37 ^d	22,9	1,27 m	36 ^c -38 ^e	38 ^e
38 ^c	14,3	0,87 t (6,7)	37 ^d	
OH-1		3,41		
OH-2		3,41		
OH-6		3,41		

^c 8-35, 8-34, 8-33 et 8-32 respectivement dans le cas des Hizivaïdes B, C, D et E

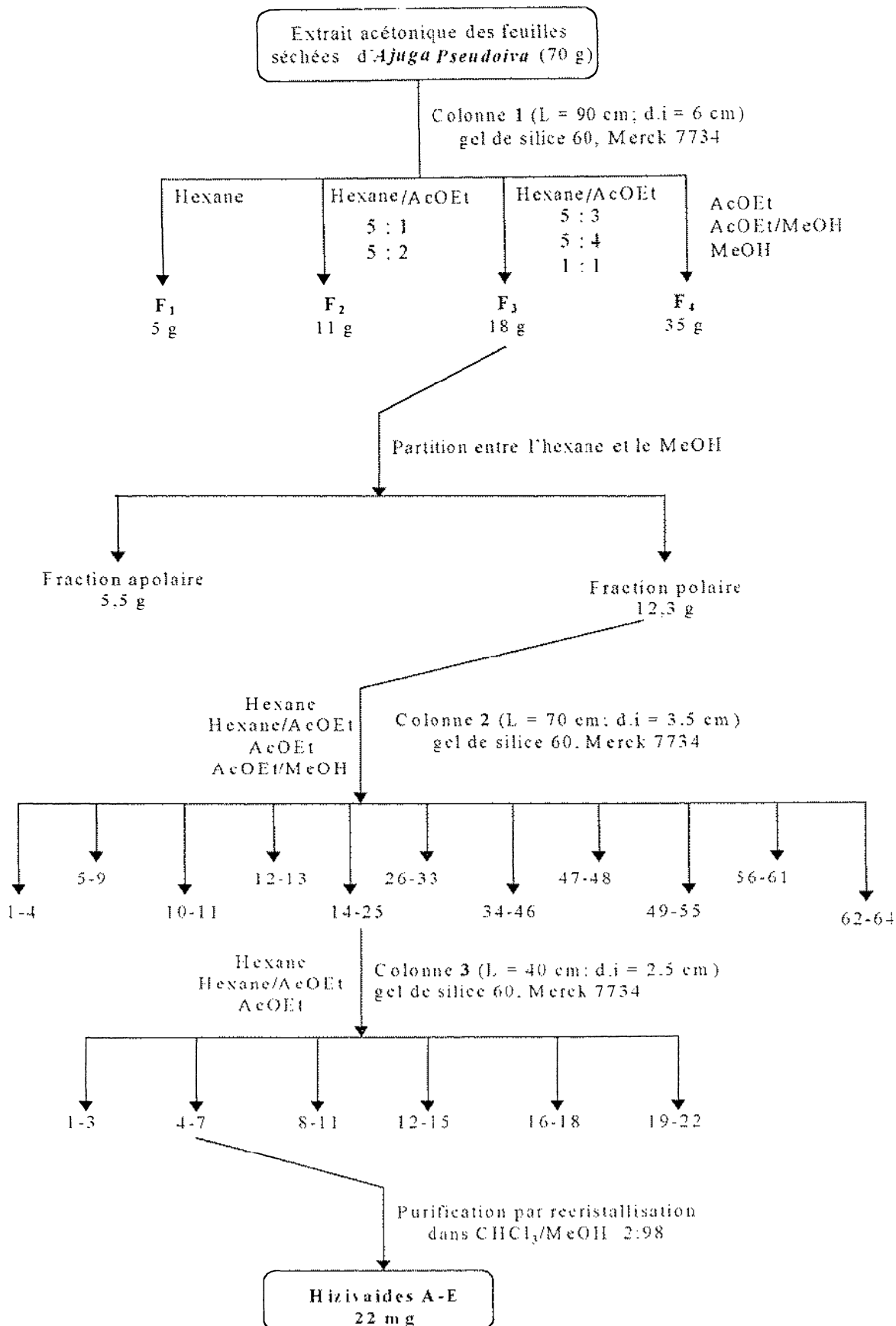
^d 36, 35, 34 et 33 respectivement dans le cas des Hizivaïdes B, C, D et E

^e 37, 36, 35 et 34 respectivement dans le cas des Hizivaïdes B, C, D et E

PARTIE EXPERIMENTALE

La plante *Ajuga pseudoiva* a été récoltée au mois de février 1997 de la région de Ain Batria (gouvernerat de Zaghouan) et identifiée à l'école d'Horticulture, Chott Meriem (Université du Centre, Sousse, Tunisie) par le Dr Féthia HARZALLAH-SKHIRI.

Isolement : Le plan suivant résume l'isolement des composés A-E.



Techniques et appareillage :

Les spectres de RMN 1D et 2D ont été enregistrés sur des spectromètres "AC-300" (300 MHz) et "AMX-400" (400 MHz). Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en ppm par rapport au TMS pris comme référence interne. Les constantes de couplage sont indiquées en Hz. Le CDCl_3 est utilisé comme solvant.

Les spectres de masse LSIMS ont été enregistrés sur un spectromètre ZabSpect/T (Fisons instruments, Micromass, Manchester, UK).

L'ionisation en LSIMS a été réalisée par bombardement avec des ions Cs^+ à 30 KeV. Les matrices utilisées sont l'alcool méta-nitrobenzylique saturé avec LiCl et le mélange alcool méta-nitrobenzylique/glycérol.

Le spectre IR a été enregistré sur un spectrophotomètre Bio-Rad win-IR PRO après pastillage dans du KBr. Les fréquences des bandes d'absorption sont exprimées en cm^{-1} .

Composés A-E : Solides blancs (22 mg) ; IR ν_{max} cm^{-1} : 3334 (OH), 2918 et 1378 (CH_3), 2850 (CH_2), 1738 (CO), 1468 ($\text{CH}_2\text{-CO-}$), 1090 (CH-OH); LSIMS : m/z 711 ($[\text{A}+\text{Li}]^+$), 703 ($[\text{B}+\text{Li}]^+$), 689 ($[\text{C}+\text{Li}]^+$), 675 ($[\text{D}+\text{Li}]^+$), 661 ($[\text{E}+\text{Li}]^+$) ; RMN ^1H et ^{13}C voir tableau I.

Remerciement :

Nous remercions Monsieur Abderrazak SASSI, Gérant de la Société Fonderie Sassi et Fils, Route de Tunis GPI km 32,700 B.P. 70 Touta-8030, Grombalia, Tunisie, pour sa contribution précieuse au financement de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] E. Le Floch, Contribution à une étude ethnobotanique de la Flore Tunisienne, Publications Scientifiques Tunisiennes, Imprimerie Officielle de la République Tunisienne 1983, pp 203-204.
- [2] H. Ben Jannet, Z. Mighri, L. Serani, O. Laprevote, J. C. Jullian, F. Roblot, *Nat. Prod. Lett.* 1997, 10, 157-164.
- [3] H. Ben Jannet, A. Chaari, M. T. Martin, Z. Mighri, *J. Soc. Chim. Tun.* 1998, 4(3), 179-187.
- [4] A. Charri, H. Ben Jannet, M. T. Martin, Z. Mighri, sous presse, *J. Soc. Chim. Tun.* 1998.