



iJRASET

International Journal For Research in
Applied Science and Engineering Technology



INTERNATIONAL JOURNAL FOR RESEARCH

IN APPLIED SCIENCE & ENGINEERING TECHNOLOGY

Volume: 10 Issue: III Month of publication: March 2022

DOI: <https://doi.org/10.22214/ijraset.2022.41036>

www.ijraset.com

Call:  08813907089

E-mail ID: ijraset@gmail.com

Alcaloïdes Des Annonacées : Xyloéthiopine, Un Nouvel Alcaloïde De Xylophia Aethiopica A.Rich

Mamadou Sadioliou Sidibe¹, Olimjon Panjiyev², Rikhsivoy ZIYAEV³, Sory Fofana⁴, Golib Shodiyev⁵

¹Professeur, Faculté de Sciences, Université de Kindia, République de Guinée

²Professeur, Institut d'ingénierie et d'économie Karshi, République d'Ouzbékistan

³Professeur, Faculté de Sciences, Université de Kindia, République de Guinée, Université agraire de Tashkent, République d'Ouzbékistan

⁴Professeur, Faculté de Sciences, Université de Kindia, République de Guinée

⁵Professeur, Institut d'ingénierie et d'économie Karshi, République d'Ouzbékistan

Résumé: Le contenu alcaloïdique des feuilles de Xylophia ethiopica A. Rich. récoltées en

République de Guinée a été étudié. Des feuilles de X. aethiopica ont été isolés quatre alcaloïdes benzyltétrahydroisoquinoléiniques; trois sont connus : l'armépavine(1), la coclaurine(2), la N-méthylcoclaurine(3) et le quatrième alcaloïde est nouveau, nommé la xyloéthiopine (N-oxyde N-méthylcoclaurine) précédemment ne décrit pas.

Mots clés : Annonacées, Xylophia aethiopica A. Rich., Alcaloïdes benzyltétrahydroisoqui-noléiniques : armépavine ; coclaurine ; N-méthylcoclaurine ; xyloéthiopine.

Abstract: We studied the alkaloid composition of Xylophia aethiopica A. Rich (Annona-ceae) leaves collected in republic of Guinea and isolated for the first time and identified the 3 benzyltetrahydroisoquinolines alkaloids: armépavine; coclaurine ; N-méthylcoclaurine, and a new alkaloid - xyloéthiopine

Keywords: Annonaceae; Xylophia aethiopica A. Rich., Alkaloids: benzyltetrahydroisoquinolines: armépavine ; coclaurine ; N-méthylcoclaurine ; xyloéthiopine.

I. INTRODUCTION

Parmi les Annonacées, le genre Xylophia s'avère être le plus important. Chez les Annonacées, ce genre tropical est l'un des plus riches en espèces, environ 160 sont connues, répandues dans toutes les régions tropicales du globe, surtout en Afrique et en Amérique, certaines espèces existent en Guinée [1, 2].

La composition alcaloïdique du genre Xylophia n'a jusqu'ici fait l'objet que de recherches peu nombreuses. Le X. discreta Sprague et Hutch., espèce sud-américaine, renferme essentiellement des tétrahydroprotoberbérines (xylopinine, discrétine, discrétinine, discrétamine) accompagnées d'une petite quantité d'une aporphine, la xylopine. Chez le X. papuana Diels. de Nouvelle Guinée, le contenu alcaloïdique varie selon la partie de la plante étudiée ; dans les écorces, majorité de benzyltétrahydroisoquinoléines (coclaurine et réticuline) et traces de xylopine ; dans les feuilles, majorité d'aporphines (laulolitsine, roémérine et anonaine) et traces de benzyltétrahydroisoquinoléines (coclaurine et réticuline). Quant au X. brasiliensis Spreng., originaire du sud du Brésil, il renferme des aporphines (anonaine et xylopine), accompagnées des oxo-aporphines correspondantes (liriodénine et lanuginosine) et de faibles quantités de tétrahydroprotoberbérines

[4]. Plusieurs alcaloïdes aporphiniques et benzyltétrahydroquinoléiniques ont été isolés chez X. pantheri Baill. de Nouvelle Calédonie et chez deux espèces endémiques malgaches, le X. buxifolia Baill. et X. danguyella Cavaco [5, 6].

La composition alcaloïdique du X. aethiopica (DUNAL) A. RICH présent en République de Guinée non décrite jusqu'à présent, fait l'objet de la présente publication.

Xylophia aethiopica A. Rich., Nom vulgaires : Poivrier d'Ethiopie, Poivre de Guinée ; African pepper tree . Susu: Siminyi; Malinka: Kani; Pular: Gilé.

Les graines, sous l'appellation trompeuse de « Poivre de Guinée », constituent un succédané des Poivres authentiques. C'est un stimulant apprécié en médecine.

La pharmacopée traditionnelle marocaine considère les graines de ce « Poivre » comme aphrodisiaques et actives en cas de refroidissements ou de toux.

La décoction de feuilles s'emploie pour soigner les rhumatismes ou comme vomitif, alors que la poudre de ces organes est utilisée au Congo pour apaiser les migraines.

En médecine traditionnelle africaine, le fruit, comme les semences, serait un antitussif et, au Congo, sa pulpe est recommandée en cas de bronchopneumonie.

Quant à l'écorce du *Xylopi*, elle renferme divers diterpènes qui en font un antibronchique reconnu. En outre, elle serait active en cas de dysenterie [1-3].

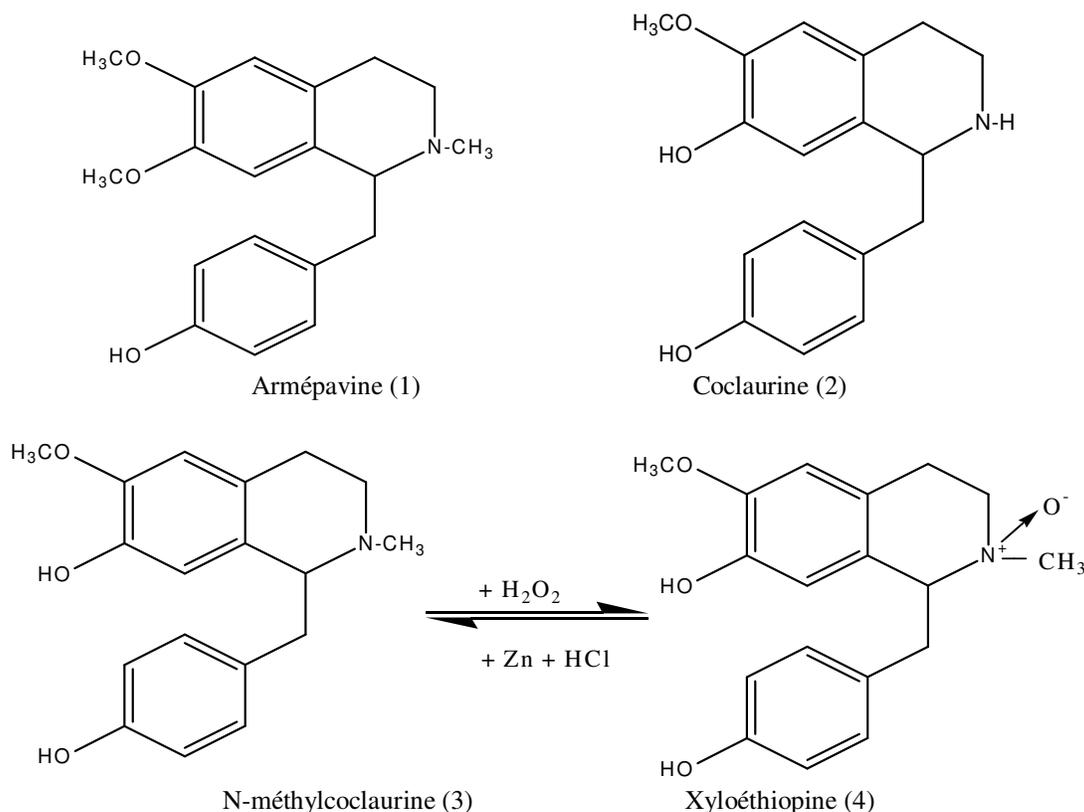
II. RESULTATS ET DISCUSSION

Notre travail a porté sur des feuilles du *Xylopi aethiopia* A. Rich. récoltées à la Foulayah (commune Urbaine de Kindia) à côté de l'Université au mois de mai en 2012

Les alcaloïdes des feuilles ont été extraits de façon classique, la teneur en alcaloïdes bruts a été de 0,095% (en masse du matériel végétal séché). Les alcaloïdes totaux bruts obtenus ont été séparés en bases phénoliques et non phénoliques. Le fractionnement des alcaloïdes totaux phénoliques par plusieurs chromatographies successives (chromatographies sur colonne de silice et chromatographies préparatives sur couche mince) a permis d'isoler et identifier quatre alcaloïdes de nature benzyltétrahydroisoquinoléiniques. Trois d'entre eux sont connus et le quatrième alcaloïde est nouveau nommé la xylaéthiopine (4).

Les alcaloïdes connus ont été identifiés par analyse de leurs constantes physiques et données spectrales et comparaison avec des échantillons authentiques, ainsi la structure de l'alcaloïde nouveau- la xylaéthiopine a été déterminée par étude de ses différents spectres et par corrélations chimiques.

Alcaloïdes des feuilles *Xylopi aethiopia* A. Rich



L'alcaloïde 1 est une base phénolique, qui cristallise dans l'acétone, F(°C):146-148 et répond à la formule brute C₁₉H₂₃NO₃. L'examen de ses différents spectres (uv- et ms-) montre qu'il s'agit d'une benzyltétrahydroiso-quinoléine substituée par deux méthoxy sur le cycle A et par une fonction phénolique sur le noyau C. Cette structure est celle de l'armépavine. Une comparaison directe de l'alcaloïde 1 avec un témoin d'armépavine a confirmé leur identité [7].

Les alcaloïdes 2 et 3 sont identiques à la coclaurine et à la N-méthylcoclaurine isolées précédemment par nous à partir des plantes diverses- *Annona muricata* L (Annonacées) [8, 9], *Annona senegalensis* Pers [13], *Ziziphys jujuba* Mill (Rhamnacées) [10] et *Cocculus laurifolius* DC (Menispermacées) [11].

La xyloéthiopine (4) est une base phénolique, n'a pas été obtenue cristallisée à l'état de base, elle se présente en une mousse incolore, et répond à la formule brute $C_{18}H_{21}NO_4$, $[\alpha]_D = -86^\circ$ (éthanol). Elle est peu soluble dans les solvants usuels, mais soluble dans l'eau.

Xyloéthiopine présente un spectre uv (λ_{max} EtOH, nm : 224 et 283) caractéristique des alcaloïdes benzyltétrahydroisoquinoléiniques, la présence de fonction phénolique est suggérée par le déplacement bathochromique en milieu alcalin [5].

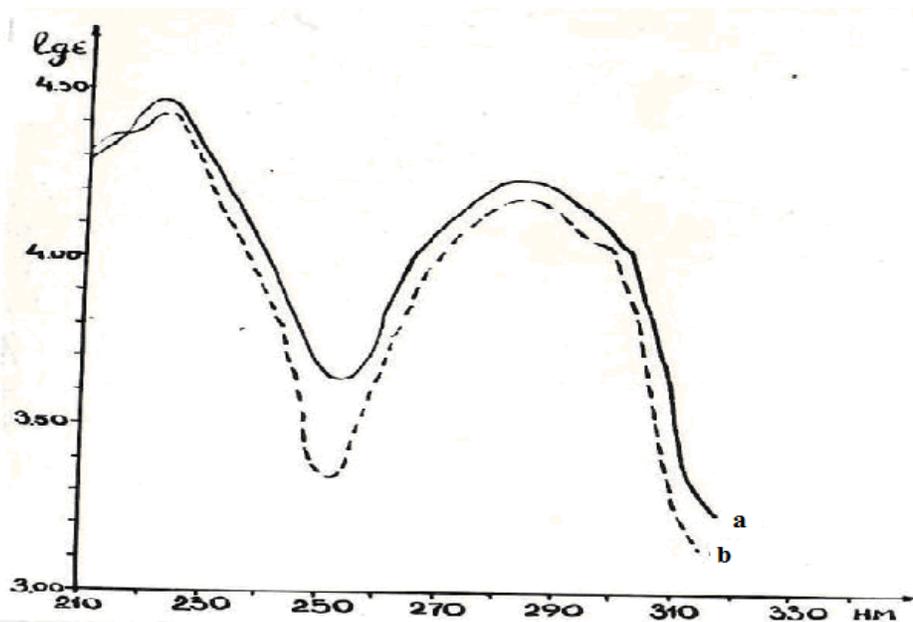


Figure 1. a)UV- spectre de la xyloéthiopine (4) ; b) UV- spectre de N-méthylcoclaurine (3)

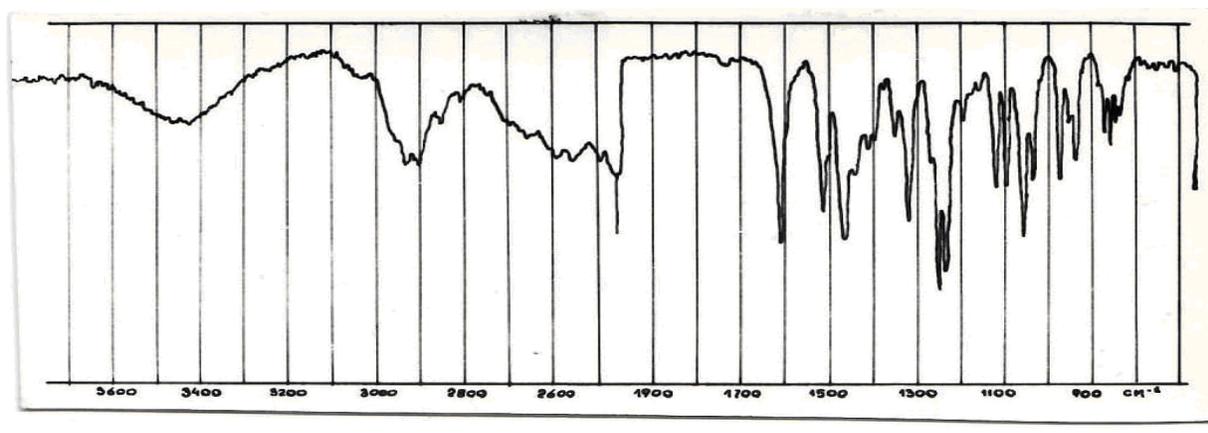


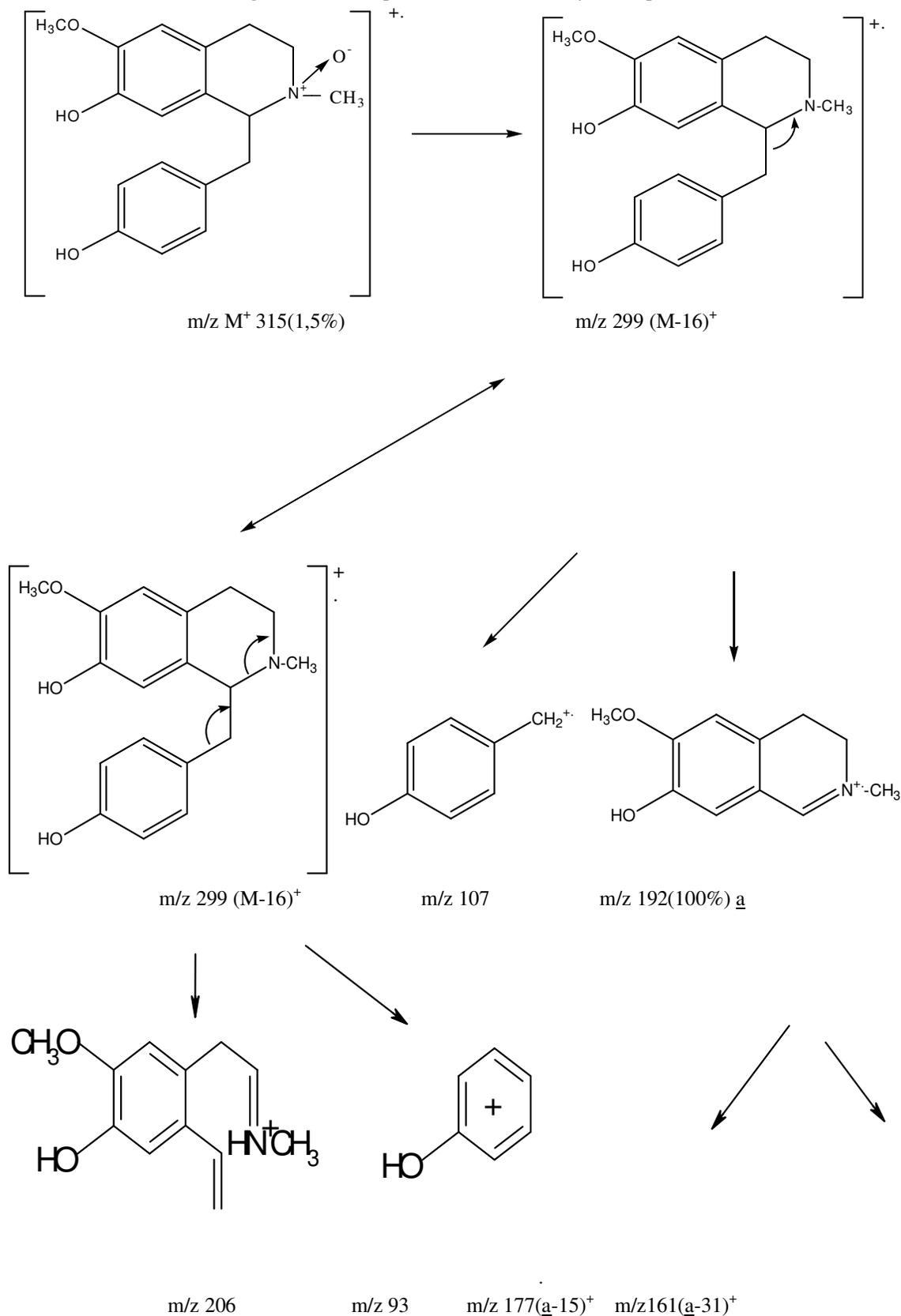
Figure 2. IR- spectre de la xyloéthiopine (4)

ir (KBr) ν_{max} , cm^{-1} : 1050, 1120, 1250, 1465, 1510, 1605 (noyau aromatique), 2855 (-OCH₃), 3200-3500 (-OH)

Le spectre de masse de 4 (celui-ci m/z : 315(M⁺, 1,5%), 299 (M-16)⁺,

206, 192(100%), 177, 161, 107, 93) relève la présence d'un méthoxy (-OCH₃) et d'un OH sur le cycle A (m/z 192 et 177) et d'un autre OH phénolique sur le noyau C (m/z 107). De plus, il présente, outre le pic moléculaire à m/z 315, un pic à m/z 299 (M-16)⁺, évoquant une structure de type N-oxyde en accord avec le caractère, faible solubilité dans solvants usuels de l'alcaloïde 4.

Fragmentation du spectre de masse de la xyloéthiopine



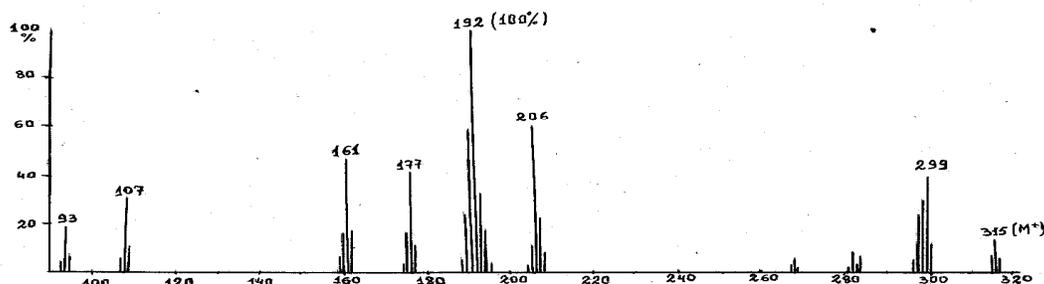


Figure 3. Spectre de masse de la xyloéthiopine

Xyloéthiopine présente un spectre uv (λ_{max} EtOH, nm : 221 et 283) caractéristique des alcaloïdes benzyltétrahydroisoquinoléiniques, la présence de fonction phénolique est suggérée par le déplacement bathochromique en milieu alcalin [5]. Le spectre de masse de 4 (celui-ci m/z : 315(M⁺, 1,5%), 299 (M-16)⁺, 206, 192(100%), 177, 161, 107, 93) relève la présence d'un méthoxy (-OCH₃) et d'un OH sur le cycle A (m/z 192 et 177) et d'un autre OH phénolique sur le noyau C (m/z 107). De plus, il présente, outre le pic moléculaire à m/z 315, un pic à m/z 299 (M- 16)⁺, évoquant une structure de type N-oxyde en accord avec le caractère, faible solubilité dans solvants usuels de l'alcaloïde 4.

Ces données spectrales permettent d'attribuer à la xyloéthiopine la structure de N-oxyde N- méthylcoclaurine, non encore décrite à notre connaissance. Cette structure a été prouvée d'une part la réduction de 4 à l'aide du zinc chlorhydrique (Zn + HCl) qui conduit bien à la N-méthylcoclaurine attendue ; d'autre part par N-oxydation (H₂O₂) d'un échantillon de N-méthylcoclaurine (3), on obtient un produit identique à l'alcaloïde naturel. Enfin, la xyloéthiopine(4) est la N-oxyde - N-méthylcoclaurine, isolée pour la première fois par nous.

III. CONCLUSION

Le contenu alcaloïdique des feuilles du *Xylophia aethiopica* A. Rich., fam. un Annonacée a été étudié par nous pour la première fois. Quatre alcaloïdes de type benzyltétrahydroisoquinoléinique ont été isolés et identifiés ; trois d'entre-eux sont connus : l'armépavine(1), la coclaurine(2), la N-méthylcoclaurine(3) et un alcaloïde nouveau - la xyloéthiopine (4). La structure de la xyloéthiopine (4) a été établie par analyse de ses différents spectres, ainsi que par corrélations chimiques, comme la N-oxyde N-méthylcoclaurine.

IV. PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion ont été mesurés en tube capillaire à l'aide d'un appareil de Thiele [12]. Les spectres UV ont été déterminés en solution dans l'éthanol à l'aide d'un spectrophotomètre EPS-3T « Hitachi ». Les spectres IR ont été effectués dans le bromure de potassium (KBr) à l'aide d'un appareil UR-10. Les spectres de masse ont été enregistrés sur un spectromètre MC-311 « Varian », à 70 eV, sous une tension de 3,5 kv.

Les chromatographies sur colonne ont été faites sur silice 60 (Merk 9385) ; les chromatographies sur couche mince (ccm) sur Kieselgel G. Merck 7730 avec les systèmes de solvants : benzène-éthanol(4 :1) et éthylacétate- éthanol (5 :1) [12].

Matériel végétal. Les feuille de *Xylophia aethiopica* A. Rich., ont été récoltées en République de Guinée dans le village de Foulayah à côté de l'Univer-sité de Kindia, en mai 2012.

Extraction des alcaloïdes. 3kg de *Xylophia aethiopica* A. Rich sont épuisées dans un appareil de type Soxhlet par du chloroforme après alcalinisation par une solution aqueuse de NH₄OH à 5%. L'extrait chloroformique, après concentration sous pression réduite à un volume 1,5l, est traité par une solution aqueuse d'acide sulfurique à 10% .La fin de l'épuisement est attestée par le test de Mayer sur la phase organique.

La phase sulfurique, après alcalinisation par l'ammoniaque à 25% est épuisée par chloroforme. La solution chloroformique est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium anhydre et évaporée à sec sous pression réduite ; le résidu d'alcaloïdes bruts pèse 2,85 g (0,095% en masse de matériel végétal séché). Les alcaloïdes totaux ont été séparés en bases phénoliques et non phénoliques.

Isolement des alcaloïdes phénoliques. – Les alcaloïdes phénoliques sont chromatographiés sur une colonne de silice. L'élution est faite par un mélange benzène-éthanol par gradient de polarité (99 : 1 à 90 : 10). Les taches alca-loïdiques sont révélées par pulvérisation au réactif de Dragendorff. Quatre alca-loïdes ont été ainsi isolés et identifiés ; trois d'entre-eux sont connus : l'armépavine (1), la coclaurine (2), la N-méthylcoclaurine (3) et un alcaloïde nouveau – la xyloéthiopine (4).

Armépavine 1 $C_{19}H_{23}NO_3$, elle est élué par le mélange benzène-éthanol (99 : 2) et cristallise difficilement dans l'acétone, F (°C) : 146-148 [7].

Coclaurine 2 et N-méthylcoclaurine 3 ont été obtenues après élution par le mélange benzène-éthanol (98 : 2) et purification par chromatographie préparative sur couche mince de silice ; décrites précédemment par nous [8,10].

Xyloéthiopine 4 $C_{18}H_{21}NO_4$, $[\alpha]_D = -86^\circ$ (éthanol). Le produit est obtenu après élution par le mélange benzène – éthanol (95 : 5) et isolement par chroma-tographie préparative sur couche mince de silice. Le composé 4 se présente sous l'aspect d'une mousse incolore.

uv λ_{max} EtOH, nm (lgε): 224, 286(4,22; 3,70);

ir (KBr) ν_{max} , cm^{-1} : 1050, 1120, 1250, 1465,1510, 1605 (noyau aromati-que),2855 (-OCH₃), 3200-3500 (- OH)

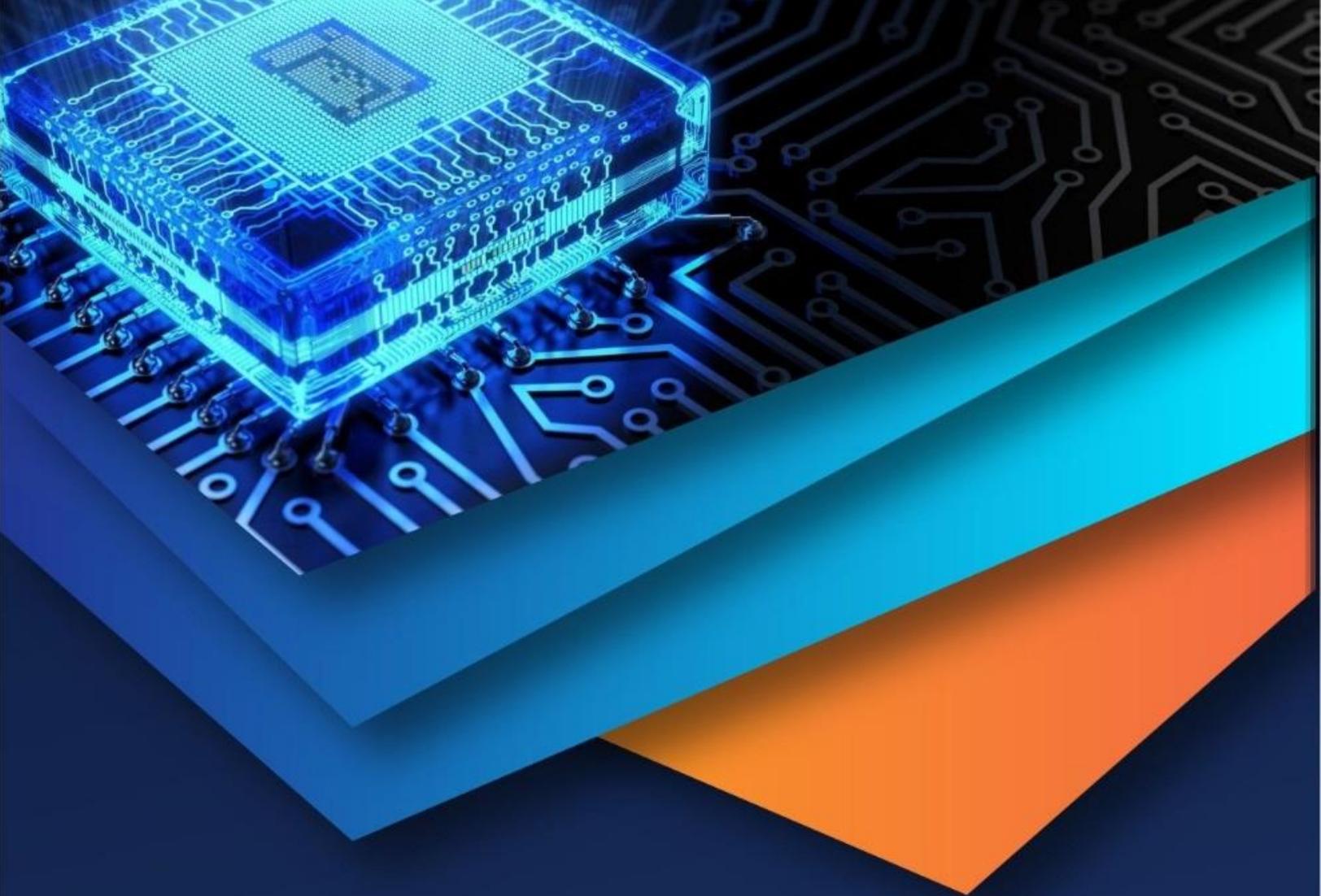
sm m/z : 315(M⁺,1,5%), 299(M-16)⁺, 206, 192(100%), 191, 177, 161, 107, 93

Réduction de la xyloéthiopine (4). 50 mg de xyloéthiopine (4) dissous dans 5 ml de méthanol, sont additionés de 30 mg de poudre de zinc et de 1 ml d'acide chlorhydrique concentré. Le mélange réactionnel est chauffé avec agitation 4 h. Après refroidissement et alcalinisation par l'ammoniaque, le milieu réaction -nel est extrait par du chloroforme. Le chloroforme est évaporé. Le résidu est purifié par chromatographie sur colonne de 3 g de silice. Le produit obtenu est identique à la N-méthylcoclaurine (3).

N-oxydation de la N-méthylcoclaurine (3). A 50 mg de 3 en solution dans 10 ml de méthanol-eau (1 :1), on ajoute 1 ml d'eau oxygénés (H₂O₂) à 50 volumes. Le mélange réactionnel est chauffé pendant 2 h; après évaporation à sèc, le résidu est purifié par chromatographie sur une colonne de silice. Le produit obtenu après purification est identique à la xyloéthiopine (4).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] POUSSET J.L. Plantes Médicinales d'Afrique. Comment les reconnaître et les utiliser ?, 2004, Secum/Edisud, Paris.
- [2] BOULLARD B. Plantes médicinales du monde- Croyances et Réalités. 94. Annona senegalensis Pers, 2001, 42p, Estem Ed., Paris.
- [3] SOFOWORA A. Plantes Médicinales et Médecine traditionnelle d'Afrique. 1996, vol. 1, p.378, Acad. Suisse des Sc. Nat. et Ed. Karthala, co-édit., Berne/Paris.
- [4] CAVE A., LEBOEUF M. et WATERMAN P. G. "The Aporphinoids of the Annonaceae" in: S.W.Pelletier "Alkaloids: Chemical and Biological Perspectives" vol 5, New-York, 1986.
- [5] NIETO M., SEVENET T., LEBOEUF M. et CAVE A., Plantes de Nouvelle Calédonie XL. Alcaloïdes des Annonacées : Alcaloïdes du Xylophia pancheri, Planta medica,1976, vol. 30, pp. 38-48.
- [6] HOCQUEMILLER R., CAVE A., RAHARISOLOLALAO A., Alcaloïdes des Annonacées XXX. Alcaloïdes de Xylophia buxifolia et de Xylophia danguyella, Journal of Natural Products, 1981, vol. 44, N° 5, pp. 551-556
- [7] YUNUSOV S. Yu. Alcaloïdes , 1974, p. 139, Ed. « FAN », Tashkent.
- [8] FOFANA Sory, ZIYAEV R., ABDUSAMATOV A. et ZAKIROV S. X., Alcaloïdes des feuilles d'Annona muricata L., Chimie des Composés Naturels, 2011, N° 2, p. 287.
- [9] FOFANA Sory, KEITA A., BALDE S., ZIYAEV R. et ARIPOVA S. F., Alcaloïdes des feuilles d'Annona muricata L., Chimie des Composés Naturels, 2012, N°4, p. 637.
- [10] ZIYAEV R., IRGASHEV T., ISRAILOV I.A., Alcaloïdes du Ziziphys jujube Mill., Chimie des Composés Naturels, 1977, N° 2, pp.239-243.
- [11] ZIYAEV R., ABDUSAMATOV A., YUNUSOV M. S. et al. Alcaloïdes des feuilles de Cocculus laurifolius DC.,Chimie des composés naturels, 1991, N° 1, pp. 81-85.
- [12] HITZKE J. Ch. Découvrons la chimie organique par des expériences., 2006, vol. III., pp. 247-249, Strasbourg.
- [13] FOFANA Sory, ZIYAEV R., DIALLO K. S., BAH B. S.S., CAMARA M., ARIPOVA S. F. Détermination des alcaloïdes d' Annona senegalensis Pers. Bulletin du Centre de Recherche Scientifique de Rogbané. CERESCOR-GUINEE., 2018, N°26,pp.195-199.



10.22214/IJRASET



45.98



IMPACT FACTOR:
7.129



IMPACT FACTOR:
7.429



INTERNATIONAL JOURNAL FOR RESEARCH

IN APPLIED SCIENCE & ENGINEERING TECHNOLOGY

Call : 08813907089  (24*7 Support on Whatsapp)