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

International Journal for Research in Applied Science & Engineering Technology (IJRASET)
ISSN: 2321-9653; IC Value: 45.98; SJ Impact Factor: 7.538
Volume 10 Issue III Mar 2022- Available at www.ijraset.com

Alcaloides Des Annonacees : Xyloethiopine, Un Nouvel Alcaloide De Xylopia Aethiopica A.Rich

Mamadou Sadialiou Sidibe[1], Olimjon Panjiyev[2], Rikhsivoy ZIYAEV[3], Sory Fofana[4], Golib Shodiyev[5]
[1]*Professeur, Faculté de Sciences, Université de Kindia, République de Guinée*
[2]*Professeur, Istitut dingénierie et déconmie Karshi, République dOuzbekistan*
[3]*Professeur, Faculté de Sciences, Université de Kindia, République de Guinée, Université agraire de Tashkent, République d Ouzbekistan*
[4]*Professeur, Faculté de Sciences, Université de Kindia, République de Guinée*
[5]*Professeur, Istitut dingénierie et déconmie Karshi, République dOuzbekistan*

Résumé: Le contenu alcaloïdique des feuilles de Xylopia 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 coclau-rine(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, Xylopia aethiopica A. Rich., Alcaloïdes benzyltétrahydroisoqui-noléiniques : armépavine ; coclaurine ; N-méthylcoclaurine ; xyloéthiopine.

Abstract: We studied the alkaloid composition of Xylopia 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 - xyloethiopine
Keywords: Annonaceae; Xylopia aethiopica A. Rich., Alkaloids: benzyltetrahydroisoquinolines: armépavine ; coclaurine ; N-méthylcoclaurine ; xyloethiopine.

I. INTRODUCTION

Parmi les Annonacées, le genre Xylopia 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 Xylopia 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. papuanaDiels. 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 (laurolitsine, roemérine 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. pancheri 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 présant en République de Guinée non décrite jusqu'a présent, fait l'objet de la présente publication.

Xylopia aethiopica A. Rich., Nom vulgaires : Poivrier d'Ethiopie, Poivre de Guinée ; African peppertrée . 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.

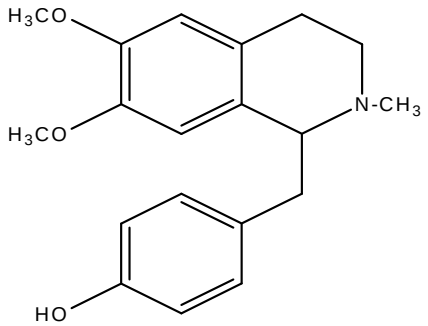
La pharmacopée traditionnelle marocaine considère les graines de ce « Poivre » comme aphrodisiaques et actives en cas de refroidissements ou de toux.

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 Xylopia, elle renferme divers diterpènes qui en font un antibronchieux reconnu. En outre, elle serait active en cas de dysenterie [1- 3].

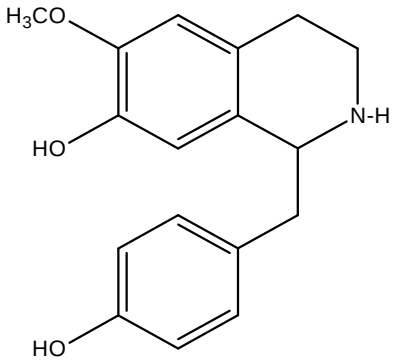
II. RESULTATS ET DISCUSSION

Notre travail a porté sur des feuilles du Xylopia aethiopica 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 xyloéthiopine a été déterminée par étude de ses différents spectres et par corrélations chimiques.

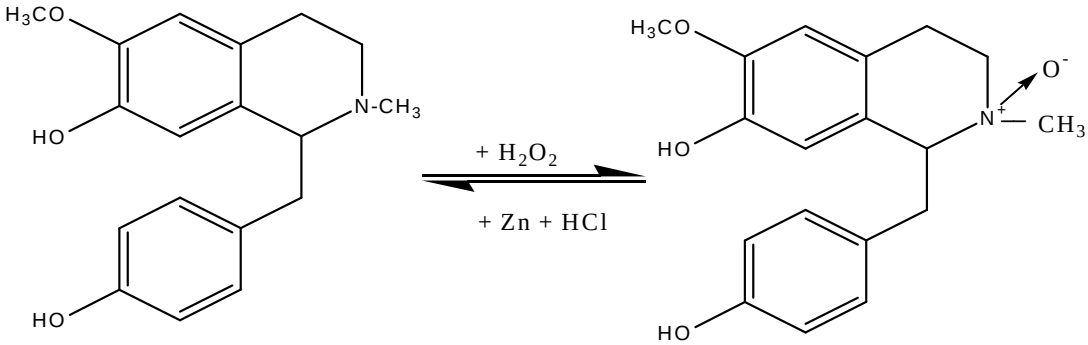
Alcaloïdes des feuilles Xylopia aethiopica A. Rich



Armépavine (1)



Coclaurine (2)



N-méthylcoclaurine (3) Xyloéthiopine (4)

L'alcaloïde 1 est une base phénolique, qui cristallise dans l'acétone, F(^{o}C) :146-148 et répond à la formule brute $C_{19}H_{23}NO_3$. L'examen de ses différents spectres (uv- et ms-) montre qu'il s'agit d'une benzyltétahydroiso-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 cristallisé 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°(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].

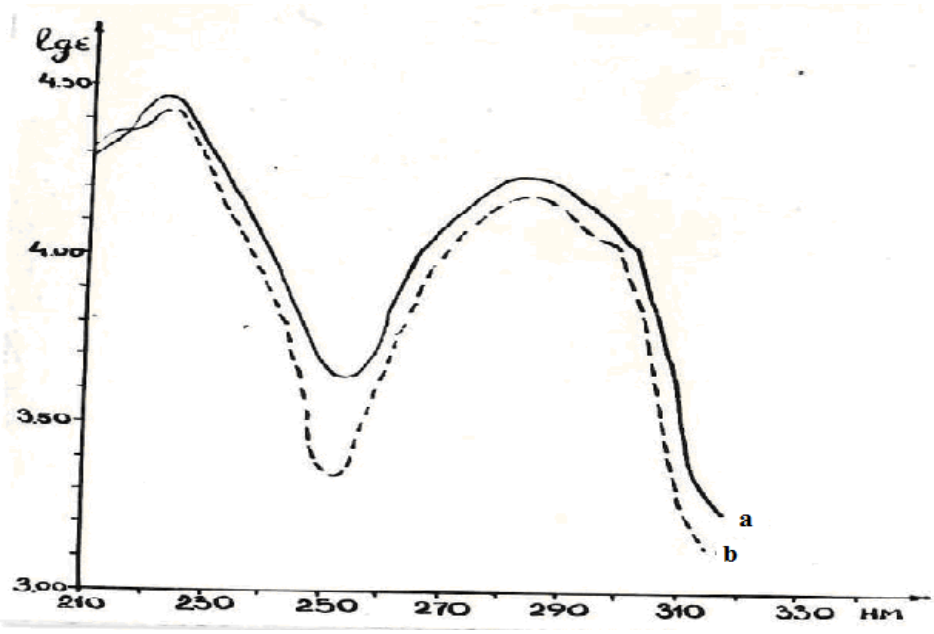


Figure 1. a)UV- sectre de la xyloéthiopine (4) ; b) UV- sectre de N-méthylcoclaurine (3)

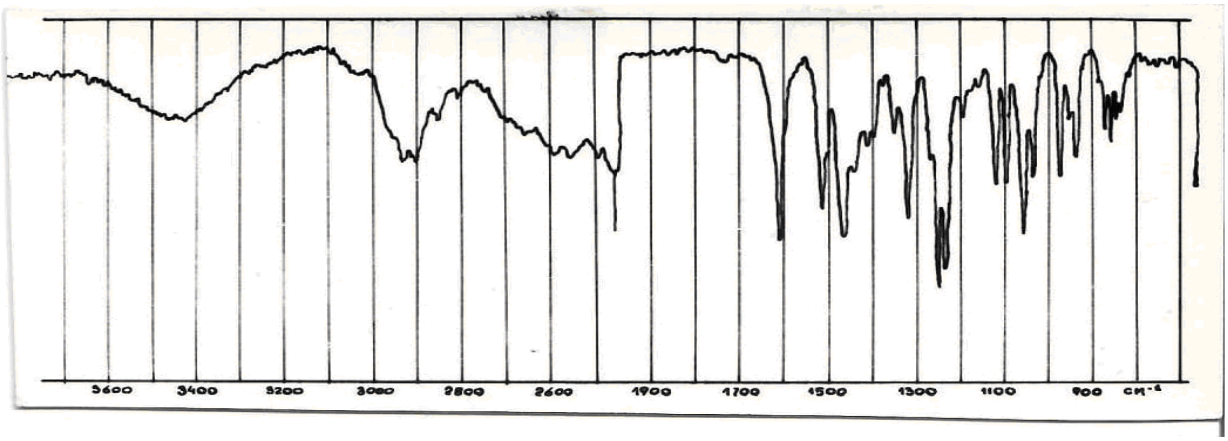


Figure 2. IR- sectre de la xyloéthiopine (4)

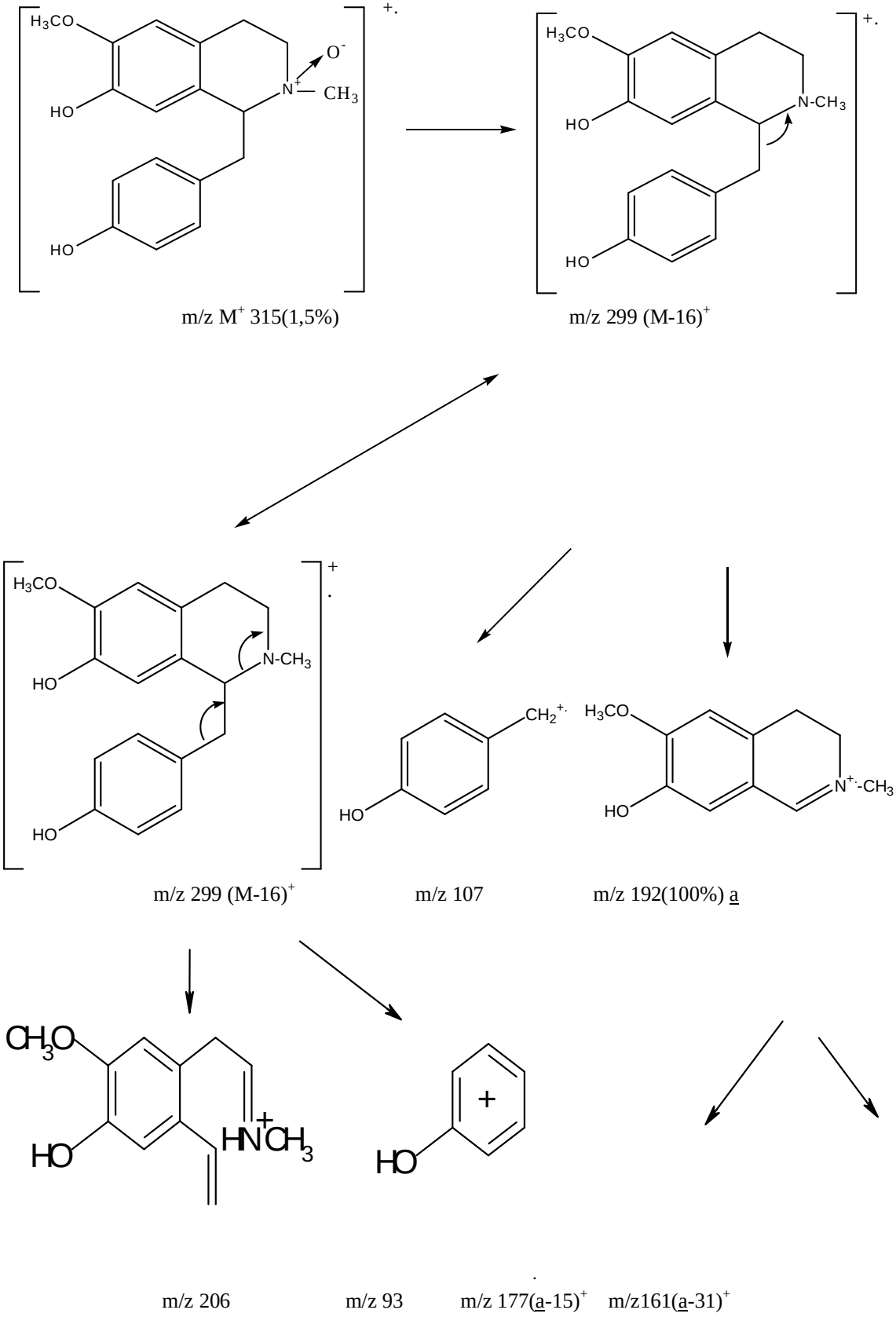
ir (KBr) $\nu_{max,}$ cm^{-1}: 1050, 1120, 1250 , 1465, 1510, 1605 (noyau aromatique),2855 ($-OCH_3$), 3200-3500 (- OH)

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

206, 192(100%), 177, 161, 107, 93) rélève la présence d'un méthoxy ($-OCH_3$) 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



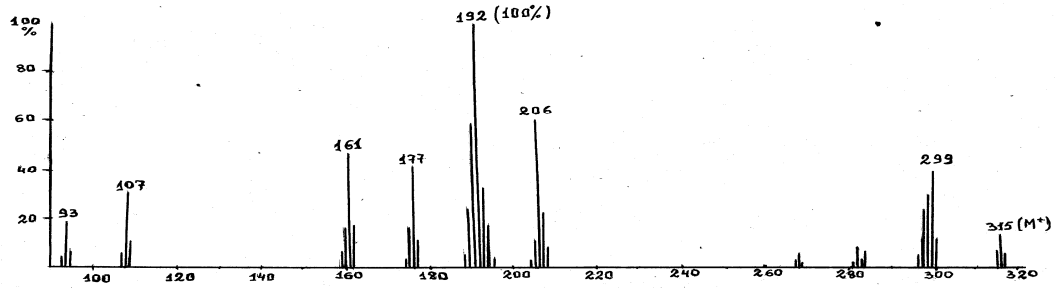


Figure 3. Spectre de masse de la xyloéthiopine

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) rélève la présence d'un méthoxy (-OCH_3) 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 (H_2O_2) 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 Xylopia 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 établiée 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 specrophotomètre 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 Xylopia 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 Xylopia aethiopica A. Rich sont épuisées dans un appareil de type Soxhlet par du chloroforme après alcalinisation par une solution aqueuse de NH_4OH 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 préssion 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 (^oC) : 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°(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) $\nu_{max,}$ cm^{-1}: 1050, 1120, 1250 , 1465,1510, 1605 (noyau aromati-que),2855 ($-OCH_3$), 3200-3500 (- OH)

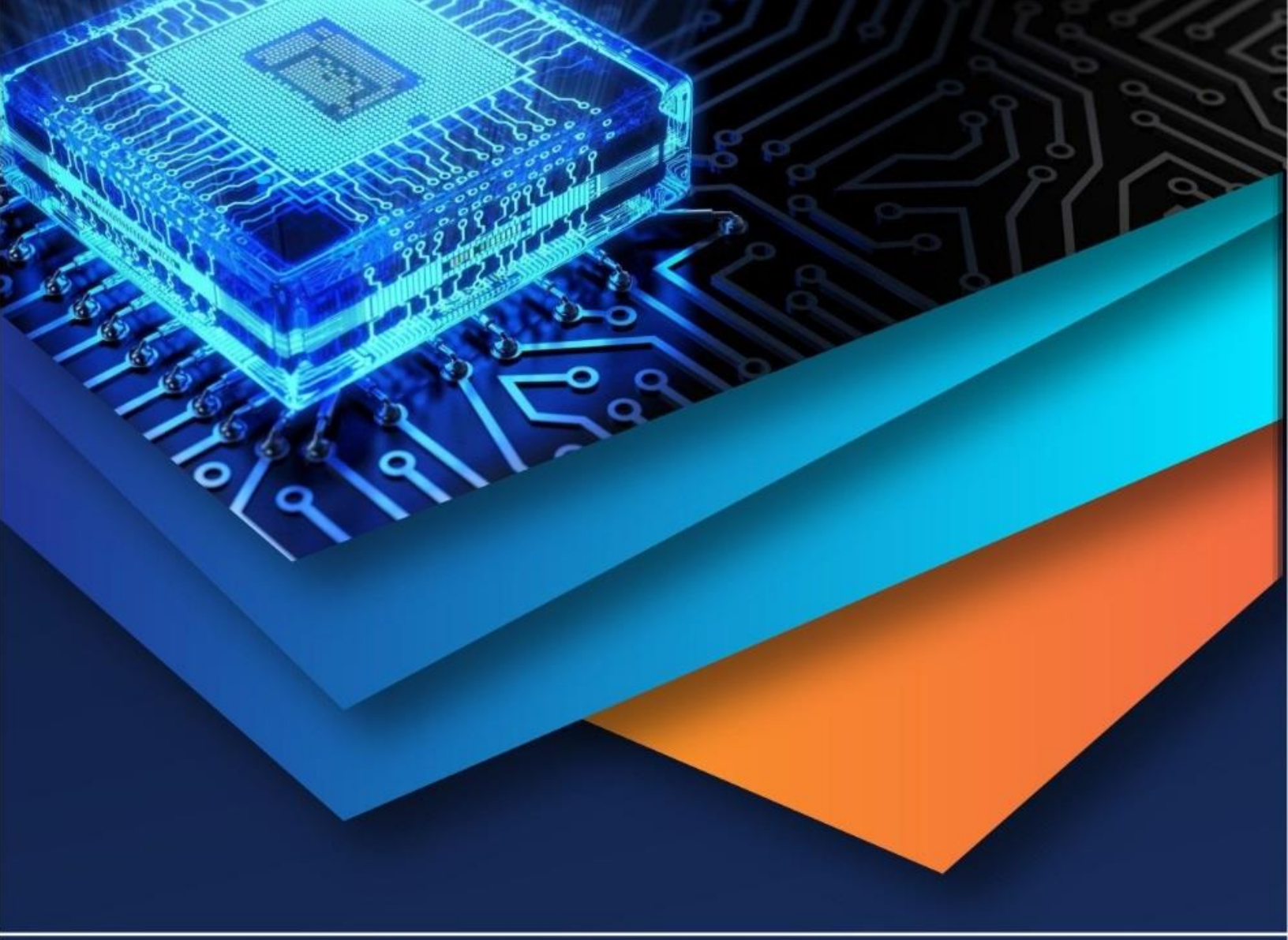
sm m/z : 315(M^+,1,5%), 299$(M-16)^+$, 206, 192(100%), 191, 177, 161, 107, 93

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 (H_2O_2) 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 reconnaitre 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 Caledonie XL. Alcaloïdes des Annonacées : Alcaloïdes du Xylopia pancheri, Planta medica,1976, vol. 30, pp. 38-48.
[6] HOCQUEMILLER R., CAVE A., RAHARISOLOLALAO A., Alcaloïdes des Annonacées XXX. Alcaloïdes de Xylopia buxifolia et de Xylopia danguyella, Journal of Natural Products, 1981, vol. 44, № 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, № 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, №.4, p. 637.
[10] ZIYAEV R., IRGASHEV T., ISRAILOV I.A., Alcaloïdes du Ziziphys jujube Mill., Chimie des Composés Naturels, 1977, № 2, pp.239-243.
[11] ZIYAEV R., ABDUSAMATOV A., YUNUSOV M. S. et al. Alcaloïdes des feuilles de Cocculus laurifoluis DC.,Chimie des composés naturels, 1991, № 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. Determination des alcaloïdes d Annona senegalensis Pers. Bulletin du Centre de Récherche Scientifique de Rogbané. CERESCOR-GUINEE., 2018, №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)