

Contribution À la Connaissance des Rutacées américaines: Étude des Feuilles de *Triphasia trifolia*

Jacqueline Abaul, Émile Philogène, Paul Bourgeois,
Christiane Poupat, Alain Ahond, and Pierre Potier

J. Nat. Prod., **1994**, 57 (6), 846-848 • DOI:
10.1021/np50108a028 • Publication Date (Web): 01 July 2004

Downloaded from <http://pubs.acs.org> on April 4, 2009

More About This Article

The permalink <http://dx.doi.org/10.1021/np50108a028> provides access to:

- Links to articles and content related to this article
- Copyright permission to reproduce figures and/or text from this article



ACS Publications
High quality. High impact.

Journal of Natural Products is published by the American
Chemical Society, 1155 Sixteenth Street N.W., Washington,
DC 20036

CONTRIBUTION À LA CONNAISSANCE DES RUTACÉES
AMÉRICAINES: ÉTUDE DES FEUILLES DE *TRIPHASIA TRIFOLIA*

JACQUELINE ABAUL,* ÉMILE PHILOGÈNE, PAUL BOURGEOIS,

Université des Antilles et de la Guyane, Faculté des Sciences Exactes et Naturelles,
F97159 Pointe à Pitre, Guadeloupe

CHRISTIANE POUPAT, ALAIN AHOND, et PIERRE POTIER

Institut de Chimie des Substances Naturelles du C.N.R.S., F91198 Gif-sur-Yvette Cedex, France

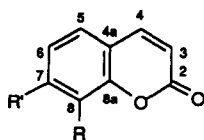
ABSTRACT.—Along with the known alkaloid, *O*-methylhalfordinol, five known coumarins have been isolated from the leaves of *Triphasia trifolia*. The structure of a sixth coumarin, the novel substance 3'-dehydroxy-3''-chlorotriphasiol [10] was determined by the interpretation of spectroscopic parameters.

La famille des Rutacées est bien représentée dans les régions tropicales et compte de nombreuses espèces utilisées en médecine traditionnelle. Dans les Antilles françaises, des infusions de feuilles de *Triphasia trifolia* (Burm. f.) P. Wilson, ou citronnelle à épines, sont utilisées comme vermicide.

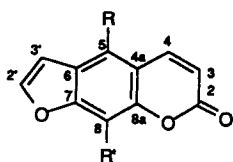
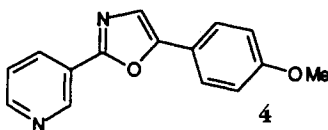
Quelques études chimiques concernant cette plante ont déjà été réalisées; elles ont porté sur les fruits: des caroténoïdes y ont été mis en évidence (1,2), puis sur les feuilles: quatre composés ont été isolés, trois coumarines, l'umbelliférone [1], l'isoméransine [2] et le triphasiol [3] (3), et un alcaloïde, le *O*-méthylhalfordinol [4] (4); cet alcaloïde est un dérivé de l'halfordinol, isolé en 1964 d'une Rutacée australienne (5).

Dans le cadre d'une recherche systématique des alcaloïdes dans la famille des Rutacées des zones sèches, il a été procédé à une extraction des feuilles de *Triphasia trifolia*: seul le composé 4 y a été retrouvé.

Les métabolites neutres ont été analysés: huit composés ont été isolés, deux coumarines, 2 et 3, accompagnées de cinq furocoumarines; l'une d'elles avait déjà été isolée d'autres Rutacées, l'isopimpinelline [5] (6), trois d'Ombellifères: l'hydrate d'oxypeucedanine [6] (7), l'héraclénol [7] en mélange inséparable avec la byakangélicine [8] (8); la cinquième [9] furocoumarine chlorée, avait été également isolée d'une Ombellifère (9). Le huitième composé 10 est nouveau.



- 1 R=H, R'=OH
 2 R=CH₂-CO-CH(Me)₂, R'=OMe
 3 R=CH₂-CO-CH(Me)₂, R'=OCH₂-CHOH-C(Me)₂OH
 10 R=CH₂-CO-CH(Me)₂, R'=OCH₂-CHOH-C(Me)₂Cl



- 5 R=R'=OMe
 6 R=O-CH₂-CHOH-C(Me)₂OH, R'=H
 7 R=H, R'=O-CH₂-CHOH-C(Me)₂OH
 8 R=OMe, R'=O-CH₂-CHOH-C(Me)₂OH
 9 R=OMe, R'=O-CH₂-CHOH-C(Me)₂Cl

Il a été identifié grâce à ses caractéristiques physiques et spectrales: il s'agit d'un dérivé déshydroxy chloré du triphasiol. Ce composé comporte un noyau coumarine disubstitué en C-7 et C-8 mis en évidence par son spectre uv avec des maximums d'absorption à 321, 256, et 245 nm ainsi que par le spectre ir montrant la présence d'une lactone conjuguée à 1715 cm^{-1} et une bande hydroxyle à 3540 cm^{-1} . Le spectre de rmn^1H de ce composé fait apparaître les deux systèmes AB simples d'un noyau coumarinique résonnant à 7,63 et 6,27 ppm pour H-3 et H-4 et à 7,38 et 6,90 ppm pour H-5 et H-6 (voir Tableau 1). Comme dans le triphasiol [3], l'enchaînement $\text{CH}_2\text{-CO-CH}(\text{CH}_3)_2$ se traduit par la présence d'un pseudosingulet de deux protons à 4,05 ppm, d'un septuplet à 2,83 ppm et deux doublets de trois protons à 1,19 et 1,16 ppm. La chaîne isopentoxyle fixée en C-7 est identique à celle que l'on connaît déjà sur le composé 9 (mêmes constantes de couplages des $\text{C}_1\text{-H}_2$ et $\text{C}_2\text{-H}$: 10,8 et 2,5 Hz, avec des δH légèrement différents: elle comporte également deux groupe-

ments méthyles singulets de trois protons à 1,67 et 1,63 ppm (au lieu de 1,69 et 1,66 ppm dans le composé 9). Le spectre de rmn^{13}C du composé 10 est quasiment superposable à celui de l'isoméranzine [2], pour les carbones du noyau coumarinique (C-2, -3, -4, -4a, -5, -6, -7, -8 et -8a) et pour les carbones de la chaîne $\text{CH}_2\text{-CO-CH}(\text{CH}_3)_2$: quatre carbones nouveaux apparaissent: un CHO à 76,25 ppm, un C quaternaire à 70,45 ppm, un CH_2 à 70,25 ppm et deux méthyles à 30,10 et 27,80 ppm. Enfin l'étude du spectre de masse révèle, outre des fragments caractéristiques de coumarine à m/z 91, 118, 131, et 146, un pic moléculaire à m/z 368-366 accompagnée d'un pic à m/z 330 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$): ceci corrobore la présence du chlore et l'hypothèse avancée précédemment.

Ce travail a permis de confirmer la présence de coumarines simples dans le genre *Triphasia* et de révéler celle de furocoumarines: celles-ci sont toutes substituées en C-5 et C-8, soit par des chaînes isopentoxyhydroxylées, soit par des chaînes isopentoxychlorées.

TABLEAU 1. Rmn de ^1H et ^{13}C de Composés 2, 9, et 10.^a

C-H	2			9			10		
	δH	J Hz	δC	δH	J Hz	δC	δH	J Hz	δC
2			160,95			161,10			160,80
3	7,60	d, 9	112,95	6,29	d, 10	113,75	7,63	d, 9,5	113,45
4	6,17	d, 9	143,80	8,11	d, 10	140,30	6,27	d, 9,5	143,75
4a			111,95			+			112,05
5	7,34	d, 8,5	127,50			+	7,38	d, 8,5	127,75
6	6,82	d, 8,5	107,25			+	6,90	d, 8,5	108,60
7			160,45			+			159,60
8			112,95			+			113,35
8a			153,20			+			153,15
1'	3,98	s	34,70			+	4,05	pseudo s	35,25
2'			210,70	7,63	d, 2	147,80			212,60
3'	2,81	sept, 7	40,85	7,01	d, 2	106,20	2,83	sept, 7	41,00
4'							1,19*	d, 7	18,55*
5'	1,21	d, 7	18,40						
1''				4,73	dd, 10 et 3		1,16*	d, 7	18,50*
1''	3,86	s	56,10			76,6	4,54	dd, 10 et 2,5	70,25
1''				4,27	dd, 10 et 8		4,13	dd, 10 et 8	
2''				4,05	dd, 8 et 3	77,95	3,95	dd, 8 et 2,5	76,20
3''						71,80			70,55
4''				1,69*	s	30,50*	1,67**	s	30,10**
5''				1,66*	s	29,30*	1,63**	s	27,80**
1'''				4,18	s	61,60			
OH				3,29	m		3,36	m	

^a Les δ^* et δ^{**} sont échangeables verticalement; les δC^* n'ont pas été déterminés.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

GÉNÉRALITÉS.—Les spectres de rmn^1H (300 MHz) et ^{13}C (75 MHz) et de corrélations ^1H - ^{13}C ont été enregistrés dans CDCl_3 sur Bruker AM 300, pour les composés **2**, **9**, et **10**, les spectres uv et ir sur appareillage Perkin-Elmer, le spectre de masse en impact électronique sur appareil Kratos MS50 à 70 eV sous tension de 8 kV.

MATÉRIEL VÉGÉTAL.—Les feuilles de *Tripbasis trifolia* ont été prélevées sur des arbres de la région de l'Anse Bertrand en Guadeloupe; un échantillon d'herbier a été déposé sous la référence GUAD Fournet 1774 à l'herbier de l'INRA-CRAAG (Centre Régional Agronomique des Antilles et de la Guyane) au Parc National de la Guadeloupe.

EXTRACTION ET FRACTIONNEMENT.—Les feuilles sèches broyées (427 g) ont été extraites en continu par 3 litres de CHCl_3 en milieu ammoniacal au quart dans un appareil de type soxhlet. Après concentration, la solution chloroformique est traitée par une solution aqueuse de HCl à 2%. Lavée par l'éther, la phase aqueuse acide est alcalinisée par une solution ammoniacale à 25% et extraite au CHCl_3 ; elle fournit 99 mg d'alcaloïdes totaux (soit 230 mg/kg). La phase organique étherée est évaporée à sec: elle fournit 12 g d'extrait brut neutre. Le fractionnement des différents extraits est réalisé par chromatographies successives sur colonne de silice neutre (Merck Art. 9385) avec le système de solvants CH_2Cl_2 et MeOH en quantité croissante jusqu'à 20% sous pression moyenne ou par gravité; la purification des différents composés est obtenue par chromatographie sur couche épaisse de silice (Merck Art. 13895 et 7749) avec les systèmes de solvants CH_2Cl_2 -MeOH (98:2-95:5).

Les données spectrales (ur, ir, rmn, sm) des composés déjà décrits sont conformes aux résultats publiés. Pour les composés **2**, **9**, et **10**, des mesures de corrélation ^1H - ^{13}C ont été effectuées.

3"-Déshydroxy-3"-chloro-triphasiol 10.— $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{ClO}_5$; amorphe; uv λ max (EtOH) (ϵ) 321 (13000), 256 (3700), 245 (3700) nm; ir ν max (CHCl_3) 3540 (OH), 1715 (CO) cm^{-1} ; smie m/z (%) M^+ 368, 366 (7/18), 330 (4), 296 (35), 289 (10), 260 (16), 259 (11), 219 (23), 189 (42), 176 (20), 175 (23), 146 (10), 131 (18), 118 (10), 91 (23), 71 (100); rmn^1H et ^{13}C , voir Tableau 1.

BIBLIOGRAPHIE

1. H. Yokohama et M.J. White, *Phytochemistry*, **7**, 1031 (1968).
2. H. Yokohama et M.J. White, *Phytochemistry*, **9**, 1795 (1970).
3. L.B. De Silva, W.H.M.W. Herath, R.C. Jennings, M. Mahendran, et G.P. Wannigama, *Phytochemistry*, **20**, 2776 (1981).
4. H. Velez et R. Magadan, *Rev. Cubana Quím.*, **2**, 22 (1986).
5. W.D. Crown et J.H. Hodgkin, *Aust. J. Chem.*, **17**, 119 (1964).
6. S.K. Talapatra, S.K. Mukhopadhyay, et B. Talapatra, *Phytochemistry*, **12**, 2312 (1973).
7. C.R. Ghosal, S.S. Gupta, et A. Chatterjee, *Chem. Ind.*, 1430 (1963).
8. A.G. Gonzalez, J.T. Barroso, J.R. Luis, et F. Rodriguez Luis, *An. Quím.*, **70**, 856 (1974).
9. A.G. Gonzalez, J.T. Barroso, E. Diaz Chico, J.R. Luis, et F. Rodriguez Luis, *An. Quím.*, **72**, 584 (1976).

Received 14 December 1993