



RMN 2D DE LIGNANES ET DE FLAVONOÏDES ISOLÉS DE *CENTAUREA FURFURACEA* (ASTERACEAE)

J. A. Fakhfakh^a, M. T. Martin^b, M. Damak^{a*}

^a Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles, Faculté des Sciences de Sfax, 3038 Sfax, Tunisie

^b Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, 91198 Gif-Sur-Yvette, France

(Reçu le 5 Décembre 2003, accepté le 26 Septembre 2004)

RÉSUMÉ: L'étude chimique de *Centaurea furfuracea* a permis d'isoler deux lignanes: La (-)-trachélogénine et la tracheloside, deux flavonoïdes: l'acacétine et la jacosidine et un hydrate de carbone: le saccharose isolé sous forme d'acétate. Tous ces composés ont été isolés pour la première fois de cette plante. Leurs structures ont été établies moyennant les méthodes spectroscopiques: (Masse, UV, IR, RMN ¹H, ¹³C, H-H COSY, HMQC, HMBC et NOESY).

Mots clés: *Centaurea furfuracea* Coss. et Dur., lignanes, flavonoïdes, hydrate de carbone.

ABSTRACT: Chemical investigation of *Centaurea furfuracea* afforded two lignans: (-)-trachelogenin and tracheloside, two flavonoids: acacetin and jaceosidin and a carbohydrate: sucrose. The latter was isolated as an acetate. All of these compounds have been isolated for the first time from this plant. Their structures have been elucidated by spectroscopic methods: (Mass, UV, IR, NMR ¹H, ¹³C, H-H COSY, HMQC, HMBC and NOESY).

Key word index: *Centaurea furfuracea* Coss. et Dur., lignans, flavonoids, carbohydrate.

INTRODUCTION.

La plante *Centaurea furfuracea* Coss. et Dur. fait partie de la famille des Asteraceae. Le genre *Centaurea* compte plus de 200 espèces [1] réparties en grande partie dans les régions méditerranéennes. En Tunisie, elle pousse dans les régions sahariennes [2] et est réputée en médecine traditionnelle pour ses propriétés astringente et diurétique [3].

Nous reportons ici la séparation et l'identification de deux lignanes, de deux flavonoïdes ainsi que d'un hydrate de carbone isolés tous pour la première fois de la plante. L'attribution des déplacements chimiques des protons et des carbones de ces molécules a été réalisée par RMN bidimensionnelle. Nous avons déjà décrit quatre lignanes et trois triterpènes isolés à partir de cette plante [4].

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Lignanes

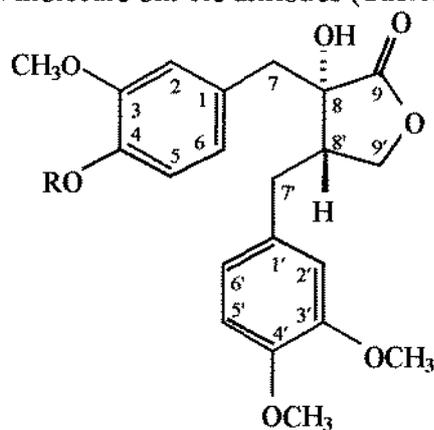
Les dibenzylbutyrolactones représentent une bonne partie des lignanes [5], mais rares sont celles qui possèdent un groupement hydroxyle en α du carbonyle. Certaines sont dotées de remarquables activités antitumorales [6, 7], d'autres se présentent comme de puissants antagonistes du calcium et possèdent des propriétés antihypertensives marquées [8]. Nous avons isolé de l'extrait à l'acétate d'éthyle des fleurs deux lignanes appartenant aux dibenzylbutyrolactones.

Le produit **1**, est la (-)-trachélogénine: il est amorphe et a pour formule brute C₂₁H₂₄O₇ établie grâce à son spectre de masse IE ($m/z = 388 : [M]^+$) et à ses spectres de RMN du ¹H et du

* correspondant : mohamed.damak@fss.rnu.tn



^{13}C . Son spectre IR montre surtout deux bandes d'absorption, l'une vers 1766 cm^{-1} indiquant la présence d'une γ -lactone et l'autre vers 3446 cm^{-1} montrant la présence de groupements OH dans la molécule. Son spectre de RMN du ^1H montre un système AB formé de deux doublets à 3,17 ppm et à 2,88 ppm ($J=13,7\text{Hz}$) relatifs aux deux protons du groupement méthylène de la position 7. Ceux portés par le C-7' se manifestent comme deux doublets dédoublés, l'un à 2,54 ppm ($J_1=13,5$ et $J_2=9,8\text{Hz}$) et l'autre à 2,84 ppm ($J_1=13,5$ et $J_2=4,6\text{Hz}$). Le H-8' se présente sous la forme d'un multiplet vers 2,45 ppm et le CH_2 -9' donne un massif vers 3,99 ppm. L'étude de la partie aromatique a montré qu'il s'agit de deux noyaux trisubstitués. L'apparition sur le spectre HMBC de trois taches de corrélation entre les protons des groupements méthoxyles vers 3,8 ppm et les carbones aromatiques à 148,5 ppm (C-3); 148,6 ppm (C-4') et 150,0 ppm (C-3') laisse à C-4 (146,3 ppm) la seule possibilité de porter un groupement OH. Toutes ces données spectrales ainsi que l'analyse du spectre 2D NOESY ont permis d'identifier ce produit à la (-)-trachélogénine **1** isolée de *Trachelospermum asiaticum* [9] et de *Ipomoea cairica* [10]. Les déplacements chimiques des protons et des carbones de la molécule ont été attribués (Tableau-I).



1: R = H
2: R = Glu

Tableau-I- Données de RMN pour la (-)-trachélogénine **1** (^1H : 400 MHz ; ^{13}C : 100 MHz ; CDCl_3)

Position	δC ppm	δH ppm (mult, J, Hz)	HMBC	NOESY
1	127,8			
2	115,9	6,71 (d; 1,8)	C-3; C-4; C-6	H-7a; H-8'
3	148,5			
4	146,3			
5	115,9	6,74 (d; 8,0)	C-4; C-3; C-1	
6	123,8	6,59 (dd; 8,0 - 1,9)	C-4; C-2	H-7a; H-7b; H-8'
7a	41,7	2,88 (d; 13,7)	C-2; C-1; C-6	H-6; H-2
7b	41,7	3,17 (d; 13,7)	C-8; C-9; C-8'	H-6; H-8'
8	77,2			
9	180,3			
1'	132,8			
2'	114,5	6,66 (d; 1,8)	C-6'; C-4'	H-7'a; H-8'
3'	150,0			
4'	148,6			
5'	113,4	6,83 (d; 8,1)	C-3; C-3'; C-1'	
6'	121,8	6,69 (dd; 8,1 - 1,8)	C-3'	H-7'a
7'a	32,0	2,54 (dd; 13,5 - 9,8)	C-9'	H-2'; H-6'
7'b	32,0	2,84 (dd; 13,5 - 4,6)	C-9'	
8'	44,2	2,45 (m)		H-7b
9'	71,6	3,99 (m)	C-9; C-8'; C-7'	
OCH_3	56,41 - 56,45 - 56,57	3,81 (s) - 3,82 (s)	C-3; C-3'; C-4'	



Le produit **2**, est la trachéloside: il est amorphe. Sa formule brute $C_{27}H_{34}O_{12}$ a été établie par analyse de son spectre de masse FAB ($m/z = 589 : [M+Na]^+$) correspondant à une masse moléculaire de 550, et de ses spectres de RMN du 1H et du ^{13}C . Son spectre de RMN du 1H est comparable à celui du produit **1**, avec l'apparition de nouveaux signaux entre 3,13 et 4,81 ppm relatifs aux protons d'un reste glucoside. Le doublet vers 4,81 ppm est dû au proton anomérique du sucre. La position du groupement glucoside a été déterminée sans ambiguïté en position C-4 grâce à la tache de corrélation entre le doublet à 4,81 ppm ($J=7,3Hz$; H-1'') et le pic à 145,5 ppm (C-4) sur le spectre HMBC. En se basant sur ces données, on a attribué la structure du trachéloside au produit **2** [11, 12]. L'attribution finale des déplacements chimiques des protons et des carbones de la molécule (Tableau-II-) a été établie par analyse des spectres de RMN.

Tableau-II- Données de RMN pour la trachéloside **2** (1H : 400 MHz; ^{13}C : 100 MHz; DMSO- d_6)

Position	δC ppm	δH ppm (mult, J, Hz)	HMBC
1	129,2		
2	114,8*	6,77 (d; 1,9)	C-7
3	148,4		
4	145,5		
5	114,9*	6,97 (d; 8,4)	C-6; C-1; C-3
6	122,4	6,69 (dd; 1,8 - 6,4)	C-5; C-2; C-4
7a	40,2§	2,84 (d; 13,5)	C-8; C-8'; C-9
7b	40,2§	3,01 (d; 13,5)	C-8; C-8'; C-9
8	75,3		
9	178,0§		
1'	131,6		
2'	112,5	6,68 (s)	C-7'; C-4'
3'	148,5		
4'	147,2		
5'	111,9	6,82 (d; 8,1)	C-1'; C-6'
6'	120,4	6,63 (dd; 1,9 - 8,1)	C-2'; C-4'; C-7'
7'a	30,7	2,43 (m)	
7'b	30,7	2,66 (dd; 3,9 - 13,2)	C-8
8'	42,7	2,36 (m)	
9'	69,8	3,94 (m)	C-8; C-9
1''	100,2	4,81 (d; 7,3)	C-4
2''	73,2	3,22 (m)	C-4''
3''	76,8	3,22 (m)	C-5''
4''	69,6	3,13 (t; 8,8)	C-2''
5''	77,0	3,22 (m)	C-3''
6''a	60,6	3,43 (m)	
6''b	60,6	3,63 (d; 10,2)	
OCH ₃	55,39 - 55,50 - 55,67	3,68 (s) - 3,69 (s) - 3,70 (s)	

* valeurs qui peuvent être interverties

§ valeurs relevées des spectres HMBC et HMQC

Flavonoïdes

Le produit **3**, est l'acacétine : il a été isolé sous une forme amorphe. Sa formule brute $C_{16}H_{12}O_5$ a été établie à partir de son spectre de masse IE ($m/z = 284 : [M]^+$) et de ses spectres de RMN du 1H et du ^{13}C . Son spectre de RMN du 1H est typique des flavonoïdes. Il montre deux doublets à 7,09 et à 8,01 ppm de deux protons chacun attribuables à ceux d'un noyau parasubstitué. Il montre aussi un singulet de un proton vers 6,84 ppm attribué à H-3, ainsi que deux doublets à 6,49 et 6,19 ppm de même constante de couplage ($J=1,9Hz$) et relatifs à deux protons aromatiques couplés en 4J (H-6 et H-8, $J=1,9Hz$). Toutes ces données spectrales ont permis



d'identifier ce produit à l'acacétine **3** isolée de *Alkanna orientalis* [13], de *Currantia robertiana* [14] et de *Ginkgo biloba* [15]. L'attribution complète des déplacements chimiques aux différents protons et carbones de la molécule figure sur le tableau-III-

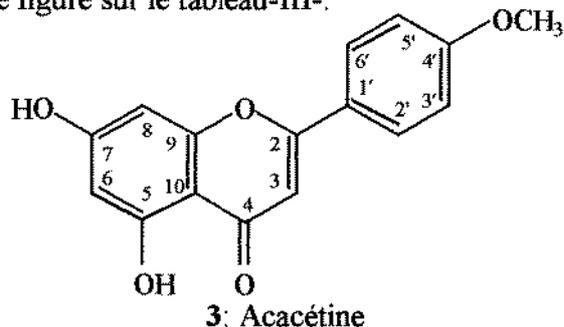


Tableau-III- Données de RMN pour l'acacétine **3** (^1H : 400 MHz ; ^{13}C : 100 MHz ; DMSO- d_6)

Position	δC (ppm)	δH (mult, J, Hz)	HMBC
2	163,2		
3	103,5	6,84 (s)	C-2; C-4; C10; C-1'
4	181,7		
5	161,4		
6	98,8	6,19 (d; 1,9)	C-5; C-7; C-8; C10
7	164,2		
8	94,0	6,49 (d; 1,9)	C-4; C-6; C-7; C-9; C-10
9	157,3		
10	103,7		
1'	122,8		
2' et 6'	128,2	8,01 (d; 8,8)	C-2; C-4'
3' et 5'	114,5	7,09 (d; 8,8)	C-1'; C-4'
4'	162,3		
OCH ₃	55,5	3,84 (s)	C-4'
OH-5		12,90 (s)	C-5; C-10; C-6
OH-7		10,81 (s)	

Le produit 4, est la jacéosidine: il est amorphe et de formule brute $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_7$. Son spectre de masse IE montre un pic moléculaire à $m/z = 330$ ($[\text{M}]^+$). Son spectre de RMN du ^1H montre que la molécule possède deux groupements méthoxyle par la présence de deux singulets intégrant chacun pour trois protons à 3,77 et 3,87 ppm. Il montre aussi un système AB formé de deux doublets à 7,53 ppm et 6,93 ppm, présentant en RMN H-H COSY des taches de corrélation entre eux et relatifs respectivement à H-6' et à H-5'. Il reste trois singulets à 6,61 ; 6,84 et 7,52 ppm attribuables à trois protons portés respectivement par les carbones C-8 (95,7 ppm) ; C-3 (103,5 ppm) et C-2' (110,6 ppm). La position des groupements méthoxyle et hydroxyle sur la molécule a été déterminée par interprétation des spectres HMQC et HMBC. Les corrélations les plus importantes indiquées sur le tableau-IV- nous ont permis d'identifier ce produit à la Jacéosidine **4** [16-18].

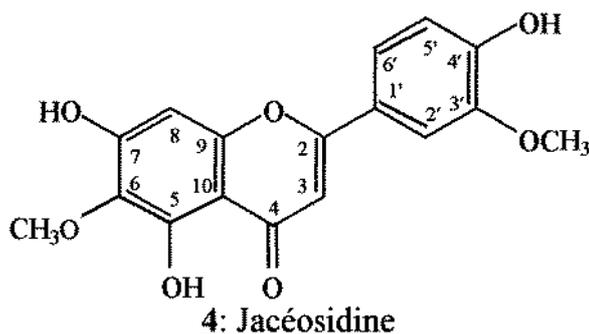


Tableau-IV- Données de RMN pour la jacéosidine **4** (^1H : 400 MHz ; ^{13}C : 100 MHz ; DMSO- d_6)

Position	δC (ppm)	δH (mult, J, Hz)	HMBC
2	165,2		
3	103,5	6,84 (s)	C-1'
4	183,2		
5	153,8*		
6	132,6		
7	158,9		
8	95,7	6,61 (s)	C-4; C-7; C-9; C-10
9	153,2*		
10	104,9		
1'	122,8		
2'	110,6	7,52 (s)	C-3'; C-6'
3'	149,0		
4'	151,2		
5'	116,9	6,93 (d; 8,8)	C-1'; C-3'
6'	121,6	7,53 (d; 6,4)	C-2; C-4'
OCH ₃ -6	61,3	3,73 (s)	C-6
OCH ₃ -3'	56,9	3,87 (s)	C-3'

* valeurs qui peuvent être interverties

Hydrate de carbone

Le produit **5**, est l'acétate de saccharose : il est amorphe et de formule brute $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_{19}$, établie grâce à son spectre de masse FAB ($m/z = 717$: $[\text{M}+\text{K}]^+$) et à ses spectres de RMN du ^1H et du ^{13}C . Son spectre de RMN du ^1H montre cinq singulets entre 2,01 et 2,17 ppm relatifs à huit CH_3 des groupements acétyles. Il montre aussi un doublet à 5,68 ppm ($J=3,6\text{Hz}$) dû à un proton anomérique. Sur le spectre de RMN du ^{13}C apparaît entre-autres, deux pics à 90,0 et à 104,0 ppm relatifs à deux carbones anomériques. Le spectre H-H COSY présente deux systèmes de corrélations et a permis de mettre en évidence qu'il s'agit d'un disaccharide formé par un hexose et un pentose acétylés. La jonction entre ces deux oses a été localisée entre C-1' et C-2 par le couplage observé sur le spectre HMBC entre le proton anomérique (H-1'; 5,68ppm ; $J=3,6\text{Hz}$) de l'hexose et C-2 (104,0ppm) du pentose. L'ensemble de toutes ces données spectrales ainsi que l'analyse du spectre 2D NOESY, dont les principales corrélations sont représentées sur la figure 1, a permis d'identifier ce produit à l'acétate de saccharose **5**. Le sucre non acétylé est le composé majoritaire des nectars des plantes, il est produit en grandes quantités en tant que sucre de canne, *Saccharum officinarum* (Graminées) et sucre de betterave, *Beta vulgaris* (Chenopodiaceés) [19].

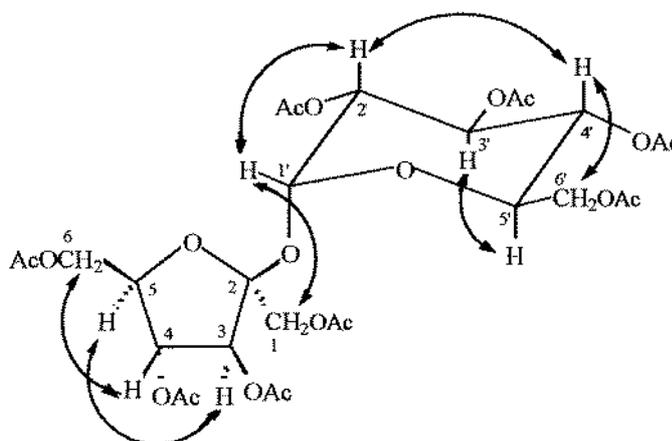


Figure.1: Principales interactions dipolaires ^1H - ^1H observées sur le spectre à 2D NOESY pour l'acétate de saccharose: **5**


Tableau-V- Données de RMN pour l'acétate du saccharose **5** (^1H : 400 MHz ; ^{13}C : 100 MHz ; CDCl_3)

Position	δC ppm	δH ppm (mult, J, Hz)	H-H COSY	HMBC
1	62,9	4,18 (m)		C-3; C-2
2	104,0			
3	75,7	5,46 (m)	H-4	C-1; C-4; C-5
4	75,0	5,37 (t; 5,8)	H-3; H-5	C-2; C-3; C-5; C-6
5	79,1	4,26 (m)	H-4	C-2; C-4
6	63,6	4,32 (dd; 4,4 - 11,9)		C-4; C-5
1'	90,0	5,68 (d; 3,6)	H-2'	C-2; C-3'; C-5'
2'	70,3	4,87 (dd; 3,6 - 10,3)	H-1'; H-3'	C-3'
3'	69,7	5,43 (m)	H-2'; H-4'	C-2'; C4' et/ou C-5'
4'	68,5	5,09 (t; 9,7)	H-3'; H-5'	C-3'; C-5'; C-6'
5'	68,3	4,29 (m)		
6'	61,8	4,21 (dd; 6,0 - 10,1)		C-4'
$\text{CH}_3\text{COO-1}$	20,7	2,11 (s)		C-1
$\text{CH}_3\text{COO-3}$	20,7	2,17 (s)		C-3
$\text{CH}_3\text{COO-4}$	20,7	2,11 (s)		C-4
$\text{CH}_3\text{COO-6}$	20,7	2,11 (s)		C-6
$\text{CH}_3\text{COO-2}'$	20,7	2,11 (s)		C-2'
$\text{CH}_3\text{COO-3}'$	20,7	2,01 (s)		C-3'
$\text{CH}_3\text{COO-4}'$	20,7	2,04 (s)		C-4'
$\text{CH}_3\text{COO-6}'$	20,7	2,09 (s)		C-6'
C=O	169,5 - 169,6 - 169,9			
	170,0 - 170,1 - 170,5			
	170,7			

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les spectres UV ont été enregistrés dans l'éthanol absolu sur un appareil SHIMADZU UV-2100. Les spectres IR ont été réalisés en pastilles de KBr sur un appareil NICOLET IMPACT 410. Les spectres de RMN 1D et 2D ont été enregistrés sur un spectromètre AMX BRUKER (400 MHz pour le ^1H et 100 MHz pour le ^{13}C). Les spectres de masse en impact électronique ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre AEI MS-50 et ceux en mode FAB sur un spectromètre KRATOS MS-80. Les chromatographies sur colonnes ont été réalisées sur gel de silice 60 (70-230 mesh, art 7734, Merck). Les plaques préparatives pour chromatographie sur couche épaisse (CCE) ont été préparées par du gel de silice 60 (PF 254, art 7747, Merck), (dimension de 20 cm / 20 cm, épaisseur de silice de 1 mm).

Extractions et séparations.

La plante a été récoltée au mois de juillet 1998 dans un champ situé à 7 Km environ au sud de la ville de Sfax (Tunisie). Un herbier (No. LCSN104) a été déposé au Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles de la Faculté des Sciences de Sfax, Tunisie. 896g de fleurs de cette plante ont été séchées à l'air libre, broyées puis extraites successivement à froid par l'acétate d'éthyle et par un mélange (acétone-eau 50:50 v/v). Le dernier extrait a été concentré sous pression réduite, soumis à un relargage par NaCl pendant une nuit puis extrait successivement par du chloroforme et par du n-BuOH. L'extrait chloroformique obtenu (9,7g) a été chromatographié sur colonne de silice et a donné 13 fractions éluées de la façon suivante ($\text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow$ Fr-1 à Fr-5 ; $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-AcOEt}$ 90:10 v/v \rightarrow Fr-6 ; $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-AcOEt}$ 70:30 v/v \rightarrow Fr-7 et Fr-8 ; $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-AcOEt}$ 60:40 v/v \rightarrow Fr-9 ; $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-AcOEt}$ 50:50 v/v \rightarrow Fr-10 ; $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-AcOEt}$ 30:70 v/v \rightarrow Fr-11 ; AcOEt \rightarrow Fr-12 ; AcOEt-MeOH 90:10 v/v \rightarrow Fr-13). La fraction 6 a été recristallisée dans le MeOH pour donner 20mg d'acacétine **3**. La fraction 7 a montré un précipité récupéré à part puis purifié par chromatographie sur couche épaisse de silice dans un mélange de ($\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-MeOH}$ 98:2

v/v) pour donner 8mg de jacéosidine **4**. Le reste de cette fraction a été soumis à la CCE en utilisant un mélange de (CH₂Cl₂-MeOH 95:5 v/v) comme éluant et a donné lieu à 22mg de (-)-trachélogénine **1**. Quand à l'extrait au n-BuOH, il a été soumis à une colonne de silice en utilisant des mélanges de CH₂Cl₂ et de MeOH, ce qui a permis de recueillir 19 fractions : (CH₂Cl₂ → Fr-1 à Fr-3 ; CH₂Cl₂-MeOH 98:2 v/v → Fr-4 ; CH₂Cl₂-MeOH 95:5 v/v → Fr-5 ; CH₂Cl₂-MeOH 90:10 v/v → Fr-6 et Fr-7 ; CH₂Cl₂-MeOH 85:15 v/v → Fr-8 ; CH₂Cl₂-MeOH 80:20 v/v → Fr-9 ; CH₂Cl₂-MeOH 75:25 v/v → Fr-10 ; CH₂Cl₂-MeOH 70:30 v/v → Fr-11 et Fr-12 ; CH₂Cl₂-MeOH 60:40 v/v → Fr-13 ; CH₂Cl₂-MeOH 50:50 v/v → Fr-14 ; MeOH → Fr-15 à Fr-19). De la fraction 14 qui a été soumise à la CCE dans un éluant quaternaire (AcOEt - n-BuOH - acide acétique - eau 12:12:3:5 v/v/v/v) on a isolé 40mg de trachéloside **2**.

590g de la partie aérienne de la plante fraîche ont été extraits par un mélange de (MeOH-eau 80:20 v/v). 17g de l'extrait brut obtenu ont été chromatographiés sur colonne de silice donnant 21 fractions : (CH₂Cl₂ → Fr-1 à Fr-5 ; CH₂Cl₂-MeOH 98:2 v/v → Fr-6 et Fr-7 ; CH₂Cl₂-MeOH 95:5 v/v → Fr-8 ; CH₂Cl₂-MeOH 90:10 v/v → Fr-9 et Fr-10 ; CH₂Cl₂-MeOH 85:15 v/v → Fr-11 à Fr-13 ; CH₂Cl₂-MeOH 80:20 v/v → Fr-14 et Fr-15 ; CH₂Cl₂-MeOH 70:30 v/v → Fr-16 et Fr-17 ; CH₂Cl₂-MeOH 60:40 v/v → Fr-18 ; CH₂Cl₂-MeOH 50:50 v/v → Fr-19 ; MeOH → Fr-20 et Fr-21). La fraction 18 a été soumise à une autre chromatographie sur colonne puis analysée par RMN. Cette analyse a montré qu'elle est riche en sucres non acétylés (absence de pics relatifs aux groupements carbonyle sur le spectre de RMN du ¹³C), et inséparables par les méthodes chromatographiques usuelles. Pour pouvoir les séparer, on a procédé à une acétylation par l'anhydride acétique en présence de pyridine. Après une nuit d'agitation à froid, le mélange réactionnel obtenu a été partagé entre l'eau et le chloroforme. La phase chloroformique a été séchée sous Na₂SO₄, concentrée sous pression réduite puis chromatographiée sur colonne de silice en utilisant des mélanges de CH₂Cl₂ et de MeOH, tout en augmentant les proportions en MeOH. Ceci a permis de purifier 80mg d'acétate de saccharose **5**.

(-)-trachélogénine 1: R_f (CH₂Cl₂-MeOH 95:5 v/v) = 0,73. UV (λ_{nm}, EtOH): 280 et 325. IR (KBr, $\bar{\nu}$ cm⁻¹): 1766 (C=O). RMN du ¹H et du ¹³C (Tableau-I). SM-IE: m/z(%) = 388 ([M]⁺, 13); 284 (49); 151 (15); 137 (100).

Trachéloside 2: R_f (CHCl₃-AcOEt-MeOH 4:2:4 v/v/v) = 0,63. UV (λ_{nm}, EtOH): 278. IR (KBr, $\bar{\nu}$ cm⁻¹): 3275 (OH) et 1764 (C=O). RMN du ¹H et du ¹³C (Tableau-II). SM-FAB: m/z= 589 ([M+Na]⁺)

Acacétine 3: R_f (CH₂Cl₂-MeOH 98:2 v/v) = 0,65. UV (λ_{nm}, EtOH): 271 et 330. RMN du ¹H et du ¹³C (Tableau-III). SM-IE: m/z(%)= 284 ([M]⁺, 100); 241(18); 132 (59); 124 (16); 117 (10); 89 (10).

Jacéosidine 4: R_f (CH₂Cl₂-MeOH 98:2 v/v) = 0,43. UV (λ_{nm}, EtOH): 276 et 347. RMN du ¹H et du ¹³C (Tableau-IV). SM-IE: m/z(%)= 330 ([M]⁺, 18); 312 (9); 287 (19); 167 (16); 149 (24); 139 (32); 133 (18); 115 (40); 105 (27); 87 (19); 84 (100); 69 (44); 66 (62).

Acétate de saccharose 5: R_f (CH₂Cl₂-AcOEt 85:15 v/v) = 0,25. RMN du ¹H et du ¹³C (Tableau-V). SM-FAB: m/z=717 ([M+K]⁺)

RÉFÉRENCES

- [1] T. G. Tutin, V. H. Heywood, N. A. Burges, D. M. Moore, D. H. Valentine, S. M. Walters et D. A. Webb, *Flora europea*. Cambridge University, Press Cambridge London, New York, Melbourne, 1976, 4, p.263.
- [2] G. Pottier Alapetite, *Flore de la Tunisie*, Imprimerie Officielle de la République Tunisienne, 1981, p.1060.
- [3] R. Jarraya, M. Chaeib et M. Damak, *Plantes Médicinales et Phytothérapie*, 1993, Tome 26, 177.



- [4] J. A. Fakhfakh et M. Damak, *J. Soc. Chim. Tunisie*, 2001, 4, 1177.
- [5] D. C. Ayres et J. D. Loike, *Lignans, chemical, biological and clinical properties*, Cambridge University Press (GB), 1990.
- [6] S. J. Torrance, J. J. Hoffman et J. R. Cole, *J. Pharm. Sci.*; 1979, 68, 644.
- [7] K. H. Lee, K. Tagahara, H. Suzuki, R. Y. Wu, M. Haruna et I. H. Hall, *J. Nat. Prod.*, 1981, 44, 530.
- [8] K. Ichikawa, T. Kinoshita, S. Nishibe, et U. Sankawa, *Chem. Pharm. Bull.*, 1986, 34, 3514.
- [9] S. Nishibe, S. Hisada et I. Inagaki, *Phytochemistry*, 1971, 10, 2231.
- [10] C. Paska, G. Innocenti, M. Kunvari, M. Laszlo et L. Szilagy, *Phytochemistry*, 1999, 52, 879.
- [11] F. Abe et T. Yamauchi, *Chem. Pharm. Bull.*, 1986, 34, 4340.
- [12] S. Sakamura, Y. Terayama, S. Kawakatsu, A. Ichihara et H. Saito, *Agric. Biol. Chem.*, 1980, 44, 2951.
- [13] S. Y. Ryu, J. O. Kim et S. U. Choi, *Planta medica*, 1997, 63, 384.
- [14] E. Wollenber, J. F. Stevens, M. Ivani et M. L. Deinzer, *Phytochemistry*, 1998, 48, 931.
- [15] M. Joyeux, A. Lobstein, R. Anton et F. Mortier, *Planta medica*, 1995, 61, 126.
- [16] B. Esquivel, J. S. Calderon, A. A. Sanchez, M. Zarate et L. Sanchez, *Phytochemistry*, 1997, 45, 781.
- [17] E. M. Petenatti, M. J. Pestchanker, L. A. D. Vitto et E. Guerreiro, *Phytochemistry*, 1996, 42, 1367.
- [18] R. Mata, G. Delgado et A. R. Vivar, *Phytochemistry*, 1985, 24, 1515.
- [19] J. B. Harborne, H. Baxter et G. P. Moss, *Phytochemical dictionary a handbook of bioactive compounds from plants*, 2nd ed., London, Washington, 1993, p.15.