

Flavonoïdes et autres métabolites secondaires d'espèces du genre *Centaurea* (Asteraceae)

Leila Hammoud^a, Ramdane Seghiri^a, Samir Benayache^b, Fadila Benayache^a

^aLaboratoire de Phytochimie et Analyses Physico-Chimiques et Biologiques, Université Mentouri, Route de Aïn El Bey, 25 000 Constantine, Algérie.

^bLaboratoire de Valorisation des Ressources Naturelles et Synthèse de Substances Bioactives, Université Mentouri, Route de Aïn El Bey, 25 000 Constantine, Algérie.
e-mail: f benayache@yahoo.fr

Résumé

L'investigation phytochimique des parties aériennes de *Centaurea nicaeensis* All. var. *walliana* Maire a permis l'isolement et la détermination structurale d'un nouveau flavonoïde, la 4'-(6''-methylglucuronyl) apigénine **5** ainsi que 6 produits naturels connus : la 5,4'- dihydroxy-6,7,3'-triméthoxyflavone **1**, la jacéosidine **2**, l'apigénine **3**, la 7-(6''-methylglucuronyl) apigénine **4**, la melitensine **6** et la prunasine **7**.

1. Introduction

Les espèces du genre *Centaurea*, ont fait l'objet d'études phytochimiques diverses qui ont montré leur richesse en métabolites secondaires biactifs en particulier les flavonoïdes [1] et les lactones sesquiterpéniques [2-4].

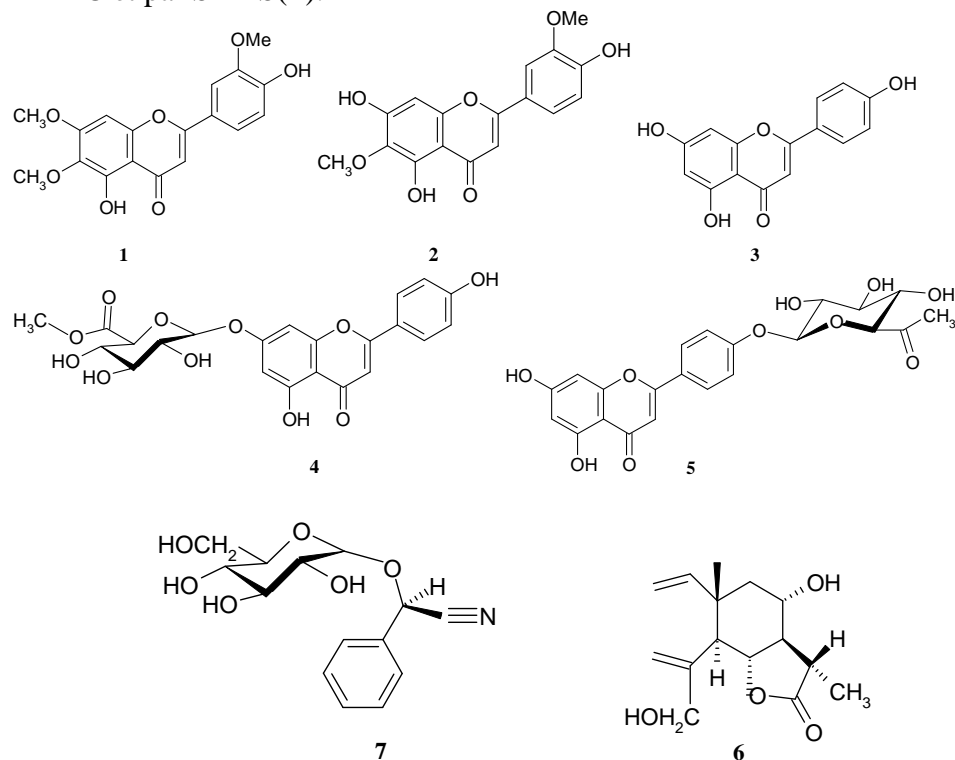
Dans le cadre de notre programme de recherche sur les espèces de ce genre [5-6], nous reportons les résultats des investigations que nous avons menées sur *C. nicaeensis* All. var. *walliana* Maire, poussant en Algérie.

2. Résultats et discussion

Cette étude concerne l'isolement et la détermination structurale des métabolites secondaires des phases chloroforme et acétate d'éthyle de l'extrait EtOH-H₂O (70 :30 v/v) des parties aériennes séchées et pulvérisées (1,95 kg), de cette espèce.

Une partie (20 g) de l'extrait chloroforme obtenu (35 g) a été fractionnée sur une colonne de gel de silice 60 (230-400 mesh) éluée par du chloroforme avec addition progressive d'acétate d'éthyle, donnant 26 fractions (F₁-F₂₆). La fraction F₇ éluée par du chloroforme pur a subi une recristallisation dans de l'hexane additionné d'acétate d'éthyle pour donner la 5,4'- dihydroxy-6,7,3'-triméthoxyflavone **1** (54 mg). La fraction F₁₁ éluée par le mélange chloroforme - acétate d'éthyle (95 : 5) a donné après recristallisation dans du dichlorométhane additionné d'acétone, la jacéosidine **2** (78,5 mg). Une partie (14 g) de l'extrait acétate d'éthyle (23 g) a été déposée sur une colonne de gel de silice 60 éluée par un mélange chloroforme - méthanol en gradient de polarité pour donner 28 fractions (F₁-F₂₈). La fraction F₉ éluée par le système chloroforme - méthanol (96 : 4) a subi des purifications sur plaques préparatives de gel de silice normale éluées par le système chloroforme - acétate d'éthyle - méthanol (3 : 1 : 0,5) pour donner la melitensine **6**. La fraction F₁₀ a été purifiée sur plaque de gel de silice éluées par le système éther diéthylique - hexane (4 : 1) pour donner l'apigénine **3**. La fraction F₁₆ a été soumise à une séparation sur plaques préparatives de gel de silice normale éluées par le système chloroforme - méthanol (9 : 1) pour donner deux produits ayant les mêmes spectres SMES(+) et des spectres de RMN ¹H et ¹³C très similaires. Après l'étude des spectres des expériences de RMN 2D (COSY, HSQC et HMBC), il a été aisé d'identifier ces deux produits qui sont en fait deux flavonoïdes isomères. Le produit ayant le plus grand R_f est la 7-(6''-methylglucuronyl) apigénine

4, l'autre est la 4'-(6''-methylglucuronyl) apigénine 5. Cette dernière molécule est nouvelle et n'a par conséquent jamais été décrite dans la littérature. La fraction F₁₇ a été rechromatographiée sur une colonne de gel de silice normale (230-400 mesh) éluée par le système dichlorométhane – méthanol en gradient de polarité pour donner la prunasine 7. Les structures de tous les composés ont été établies par la combinaison de leurs données spectroscopiques notamment UV, RMN-¹H, RMN-¹³C, DEPT, HSQC, HMBC et par SMES(+).



Références

- [1] Shoeb M., Jaspars M., Mac Manus S. M., Celik S., Nahar L., Kong-Thoo-Lin P., Sarker S. D., 2007. Anti-colon cancer potential of phenolic compounds from the aerial parts of *Centaurea gigantea* (Asteraceae). *J. Nat. Med.*, 61,164-169.
- [2] Saroglou V., Karioti A., Demetzos C., Dimas K., Skaltsa H., 2005. Sesquiterpene lactones from *Centaurea spinosa* and their antibacterial and cytotoxic activities. *J. Nat. Prod.*, 68, 1404-1407.
- [3] Yesilada E., Guerbuez I., Bedir E., Tatli I., Khan I. A., 2004. Isolation of anti-ulcerogenic sesquiterpene lactones from *Centaurea solstitialis* L. ssp. *solstitialis* through bioassay-guided fractionation procedures in rats. *J. Ethnopharmacol.*, 95, 213-219.
- [4] Koukoulitsa E, Skaltsa H, Karioti A, Demetzos C, Dimas K., 2002. Bioactive sesquiterpene lactones from *Centaurea* species and their cytotoxic/cytostatic activity against human cell lines in vitro. *Planta Med.*, 68, 649-52.
- [5] Bentamène A, Creche J, Petit G, Bermejo-Barrera J, Benayache S, Benayache F., 2005. A new guaianolide and other sesquiterpene lactones from *Centaurea acaulis* L. (Asteraceae). *Biochem. Syst. Ecol.*, 33,1061-5.
- [6] Seghiri R., Mekkiou R., Boumaza O., Benayache S., Mosset P., Quintana J., Estévez F., León F., Bermejo J., Benayache F., 2009. A flavonoid with cytotoxic activity and other constituents from *Centaurea Africana*. *Phytochem. Lett*, 2, 114-118.