

ACADEMIE DE MONTPELLIER
UNIVERSITE MONTPELLIER II
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

03239

T H E S E

présentée à l'UNIVERSITE de MONTPELLIER II - Sciences et Techniques du Languedoc
pour obtenir le DIPLOME de DOCTORAT

SPECIALITE : CHIMIE ORGANIQUE, MINERALE, ANALYTIQUE ET INDUSTRIELLE
Formation Doctorale : POLYMERES INTERFACES ETATS AMORPHES
Ecole Doctorale : PHYSIQUE CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE QUELQUES
AROMATES ET CONDIMENTS UTILISES AU
TCHAD**

par

Yaya MAHMOUT

Soutenu le 17 Décembre 1992 devant le Jury composé de:

MM. J.M. BESSIERE	Professeur, Université Montpellier II	Président
R. DOLMAZON	Maître de Conférences, INSA Lyon	Rapporteur
Y. PELISSIER	Maître de Conférences, U. Montpellier I	Rapporteur
A. DOUTHEAU	Professeur, INSA Lyon	Examineur
G. LAMATY	Professeur, Université Montpellier II	Examineur
Y. PIETRASANTA	Professeur, ENSC Montpellier	Examineur

A la mémoire de mon père

A ma mère

A ma femme

*A mes parents
auxquels je dois beaucoup*

A mes amis

AVANT PROPOS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier sous la direction de Monsieur le professeur J.M. BESSIERE.

Je tiens à lui exprimer mes sentiments de profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il a toujours porté à ce travail et pour les précieux conseils qu'il n'a cessé de prodiguer au cours de mes recherches. Je lui dois l'essentiel de ma formation de chercheur. Sa rigueur scientifique restera à jamais un modèle pour moi.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur le Professeur Y. PIETRASANTA pour l'honneur qu'il me fait en m'accueillant dans son Laboratoire de Chimie Appliquée et en acceptant de participer à ce Jury.

Je remercie le Docteur Y. PELISSIER d'avoir bien voulu examiner ce travail et d'en être un des rapporteurs. Ses critiques objectives ne font que m'honorer.

Je suis très reconnaissant au Docteur R. DOLMAZON d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail et d'en être un des rapporteurs. J'ai largement bénéficié de son expérience lors de mes stages au Laboratoire de Chimie Organique de l'I.N.S.A. de Lyon.

Je réitère mes sincères remerciements à Monsieur le Professeur A. DOUTHEAU qui a bien voulu m'accueillir dans son Laboratoire de Chimie Organique de l'I.N.S.A. de Lyon. Je me félicite des rapports particulièrement fructueux que j'entretiens avec lui. Sa participation dans le Jury est un grand honneur pour moi.

INTRODUCTION GENERALE

La crise économique que subissent nombre de pays africains est due en partie à la mévente des ressources agricoles (coton pour le Tchad et le Centrafrique, café, cacao pour le Cameroun et le Congo, arachide pour le Sénégal, etc...). Dès lors, il est important d'améliorer l'exploitation du potentiel agricole ; une des alternatives consiste à récupérer les produits issus des espèces botaniques composant la flore riche et variée d'Afrique.

Parmi ces produits figurent les essences naturelles ; ce sont des compositions odorantes que l'on récupère soit par extraction, soit par entraînement à la vapeur d'eau (ou hydrodistillation) du matériel végétal, la dernière technique étant la plus courante.

La technique d'hydrodistillation fournit une essence dénommée "huile essentielle". Mais les produits obtenus par extraction à l'aide de solvants ou par tout autre procédé (fluide supercritique, enflourage, dissolution dans les corps gras ,...) occupent une place prépondérante sur les marchés de la parapharmacie, de la parfumerie, de la cosmétologie ainsi que dans les industries agro-alimentaires ; aussi est-il utile de définir dès à présent quelques termes usuels dans ce domaine.

Les concrètes sont obtenues par extraction à l'aide d'un solvant, de substances végétales fraîches.

Les absolues résultent de l'extraction par l'alcool, à basse température, des concrètes précédentes (on ne conserve que les produits solubles).

Les huiles essentielles sont obtenues soit par hydrodistillation (le matériel végétal trempé dans l'eau contenue dans le réacteur) soit par expression de certains végétaux frais.

Du point de vue chimique, les huiles essentielles sont des mélanges complexes et éminemment variables de constituants qui appartiennent, de façon quasi exclusive, à deux séries chimiques caractérisées par des origines biosynthétiques distinctes : les

fins hygiéniques, médicales et alimentaires est entrée dans les moeurs des populations tchadiennes.

C'est pourquoi les marchés des centres urbains regorgent de produits végétaux utilisés dans les soins corporels (*Cyperus rotundus*, *Kyllinga erecta*, *Croton zambesius*...) dans l'alimentation (*Ocimum basilicum*, *Butyrospermum paradoxum*, *Allium savitum*, *Allium cepa*, *Cymbopogon citratus*...) et dans la désinfection des lieux de vie (*Ocimum basilicum*, *Securidaca longepedunculata*...).

Ces espèces - spontanées ou cultivées - sont réparties dans des zones végétales sujettes aux aléas climatiques ; c'est la quantité totale d'eau tombée pendant la saison des pluies qui conditionne la végétation au Tchad.

Au nord du 16° parallèle, les 200 à 700 mm de pluies annuelles permettent le maintien d'arbustes épineux adaptés à la sècheresse et de graminées annuelles qui sèchent dès la fin des pluies.

Au sud du 16° parallèle, la répartition pluviométrique (200 - 1750 mm) autorise trois zones de végétation :

- une **végétation sahélienne** caractérisée par des arbustes épineux et des herbes annuelles ;
- une **végétation soudannienne** marquée par des arbres et des arbustes non épineux (sauf cas rares) ;
- une **végétation soudano-guinéenne** avec des plantes verdoyantes non épineuses.

La figure 0-1 représente la carte de quelques plantes aromatiques du Tchad.

La diversité de la végétation due aux contrastes climatiques, constitue une richesse évidente de la flore tchadienne ; elle fournit également des données essentielles de base pour la recherche.

Pour cette étude, nous avons sélectionné un certain nombre de plantes aromatiques qui sont utilisées localement à des fins diverses. Dans tous les cas, nous avons préparé les huiles essentielles et les concrètes et avons procédé à des analyses systématiques en utilisant tous les outils disponibles : chromatographe, couplage CG/SM, RMN ^1H et ^{13}C , etc... Nous avons ainsi sélectionné :

► trois espèces de la famille des **Cypéracées** : *Kyllinga erecta*, *Cyperus rotundus*, *Mariscus umbellatus*. Les rhizomes de ces plantes se vendent bien dans les marchés des centres urbains et ce commerce fournit un revenu d'appoint intéressant aux paysans exploitants ;

► deux espèces de la famille des **Labiées** : *Ocimum basilicum* et *Hyptis spicigera*. Les feuilles de *Ocimum basilicum*, empaquetées dans des sachets plastiques, sont vendues pour des boissons théiformes ; *Hyptis spicigera* est par contre un adventice des rizières, mais fréquemment utilisé en lavement comme fébrifuge ;

► deux espèces de la famille des **Composées** : *Tagetes patula* et *Chrysanthellum americanum*. Si la première est une plante ornementale, la deuxième est condimentaire. La partie aérienne de celle-ci entre dans la confection des sauces. Compte-tenu de sa valeur marchande élevée, *Chrysanthellum americanum* souffre d'ajouts frauduleux à base de feuilles de carotte (*Daucus carotta*) ;

Préalablement à la description de nos travaux, nous circonscrivons leur cadre en exposant dans un premier chapitre quelques connaissances générales sur les extraits volatils des plantes aromatiques. Dans les chapitres suivants, nous présenterons successivement les études analytiques réalisées sur les espèces susnommées et nous discuterons de l'influence de certains facteurs (climat, traitements traditionnels) sur les compositions.

- 12 - PIAS J., Végétation du Tchad, O.R.S.T.O.M., 1971.
- 13 - GASTON A, FUTTIUS G., Lexique de noms vernaculaires de plantes du Tchad, I.E.M.V.P.T., 1, 1971.
- 14 - B.A.P., Quelques plantes communes au Tchad. Noms scientifiques, noms vulgaires, noms arabes., N'Djaména, 1980.
- 15 - RAYNAL J., TROUPIN G., SITA P., Contribution aux études floristiques au Rwanda. Rapport présenté à l'A.C.C.T., 1985.
- 16 - ADJANOHOUN, E., Contribution aux études ethnobotaniques et floristiques à la Dominique. Rapport présenté à l'A.C.C.T., 1985.
- 17 - ADJANOHOUN, E., Contribution aux études ethnobotaniques et floristiques à la Dominique. Rapport présenté à l'A.C.C.T., 1988.
- 18 - ADJANOHOUN, E., Contribution aux études ethnobotaniques et floristiques à la Dominique. Rapport présenté à l'A.C.C.T., 1989.
- 19 - BOUKEF M.K., Les plantes dans la médecine traditionnelle tunisienne. Rapport présenté à l'A.C.C.T., 1986.
- 20 - KERHARO J. et ADAM J.G., La pharmacopée sénégalaise traditionnelle. Plantes médicinales et toxiques, Paris, 1974.
- 21 - SEIGNOBOS C., Revue de Géographie du Cameroun, vol. IV (1), 1983.

CHAPITRE I

**GENERALITES SUR LES
COMPOSANTS VOLATILS DES
VEGETAUX**

I - 1 - BREF HISTORIQUE

Les parfums et les arômes furent parmi les premiers signes de reconnaissance qui marquèrent la vie des hommes depuis la haute antiquité. Ils ont été étroitement associés à la vie spirituelle de l'homme (Egypte, Inde), ainsi qu'à l'histoire de la médecine (Grèce, Empire Romain, Empire Arabe). En effet, quatre mille ans avant Jésus-Christ, les Egyptiens extrayaient déjà l'essence du bois de cèdre par distillation sèche et l'utilisaient comme parfum pour embaumer leurs morts (1).

L'hydrodistillation, qui était la technique la plus courante pour l'extraction des essences, fût découverte par les Chinois vers l'an 2000 avant Jésus-Christ. Elle s'est ensuite répandue dans tout le monde antique (2).

La découverte de l'eau de Cologne en 1754 par FEMINIS, négociant italien, marque la naissance d'une véritable industrie des parfums.

La conséquence de l'omniprésence des principes odorants est la génération d'une activité économique considérable à l'échelle mondiale pour les arômes, tant artificiels que naturels. Le chiffre d'affaire dans le monde s'élève à un milliard de dollars pour les arômes artificiels et pour les essences des végétaux. L'importance de ce marché, en croissance continue (de l'ordre de 300 millions de dollars par an depuis 1983), la recherche des senteurs toujours nouvelles et le regain d'intérêt qu'accorde le grand public aux médecines douces, favorisent le développement de la chimie et de la technologie des principes volatils.

cliques, le plus souvent polyinsaturés ou même aromatiques ; il s'agit des terpènes. La diversité des structures rencontrées s'explique par la grande réactivité des carbocations impliqués dans les processus biosynthétiques, lesquels obéissent aux mécanismes classiques de la chimie organique.

La présence des composants volatils est généralement associée à l'existence de structures histologiques spécialisées, localisées en certains points de tissus d'une plante (10,11). On distingue quatre type de formations :

- des cellules à essence (Lauracées, Zingibéracées) ;
- des poils sécréteurs stipités (*Pelargonium*) ou sessiles et à têtes pluricellulaires (Labiées) ;
- des poches sécrétrices schizogènes (Myrtacées) ou schizolysigènes (Rutacées, Burséracées) ;
- des canaux sécréteurs (Térébinthacées, Ombellifères, Composées).

Les essences sont localisées dans tous les organes végétaux, surtout dans les fleurs (tagète, rosier,...) et dans les feuilles (basilic, citronnelle,...) ; bien que cela soit moins habituel, on les trouve aussi dans les racines (vétiver), les rhizomes (*Cyperus*, *Kyllinga*, gingembre), le bois (santal), les écorces (*Securidaca*), les fruits (badianier) et dans les graines (croton, muscadier).

Nous décrivons en premier lieu la formation des terpènes avant d'envisager celle des composants aromatiques et des composants aliphatiques.

I - 2.2.1 - BIOSYNTHESE DES TERPENES

Les végétaux sont dotés de l'équipement enzymatique nécessaire pour la synthèse des terpènes (12). Celle-ci comporte trois étapes : la condensation, les cyclisations et les transformations secondaires (oxydation, réduction, estérification).

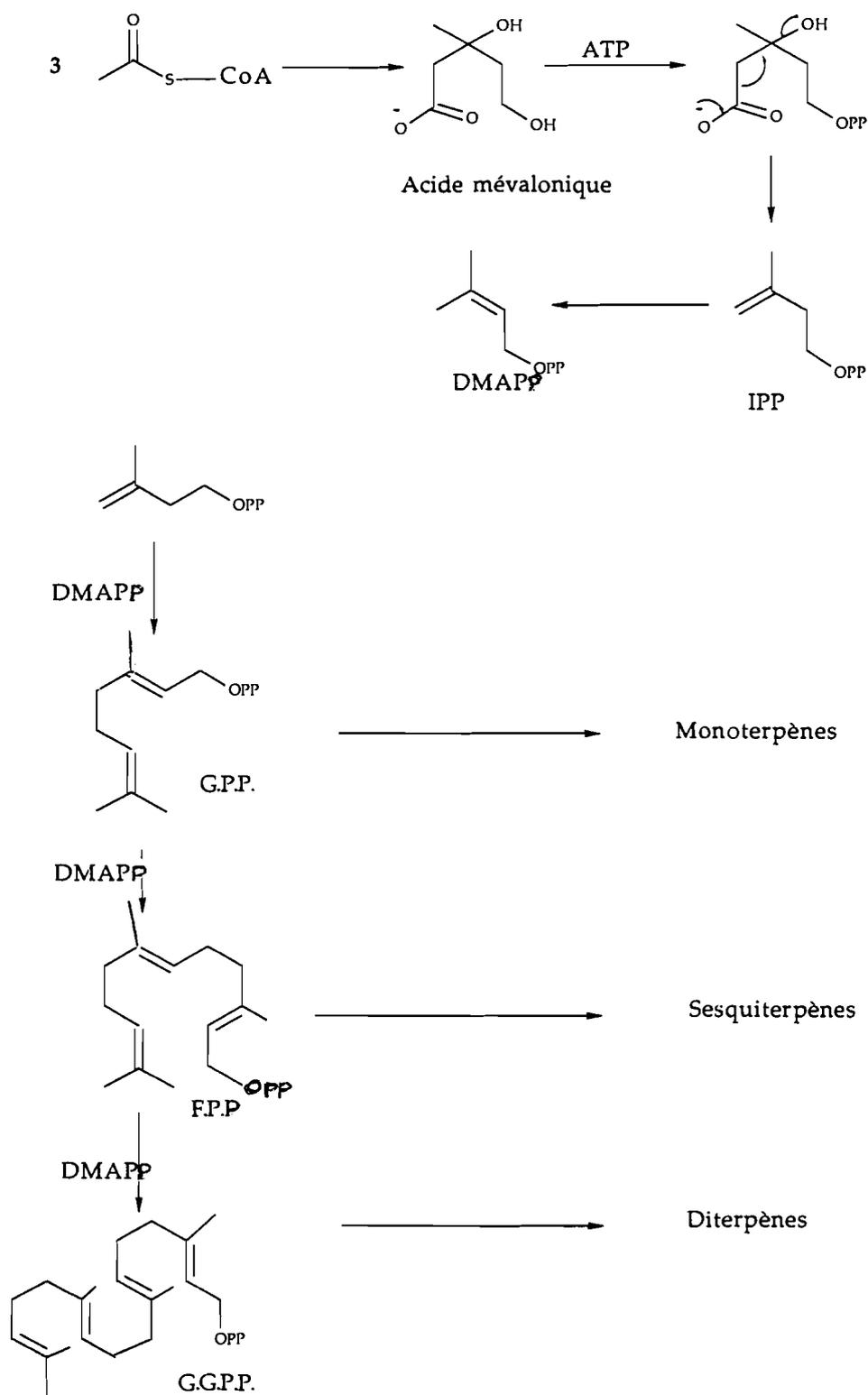


Figure I - 1 : Biosynthèse des terpènes

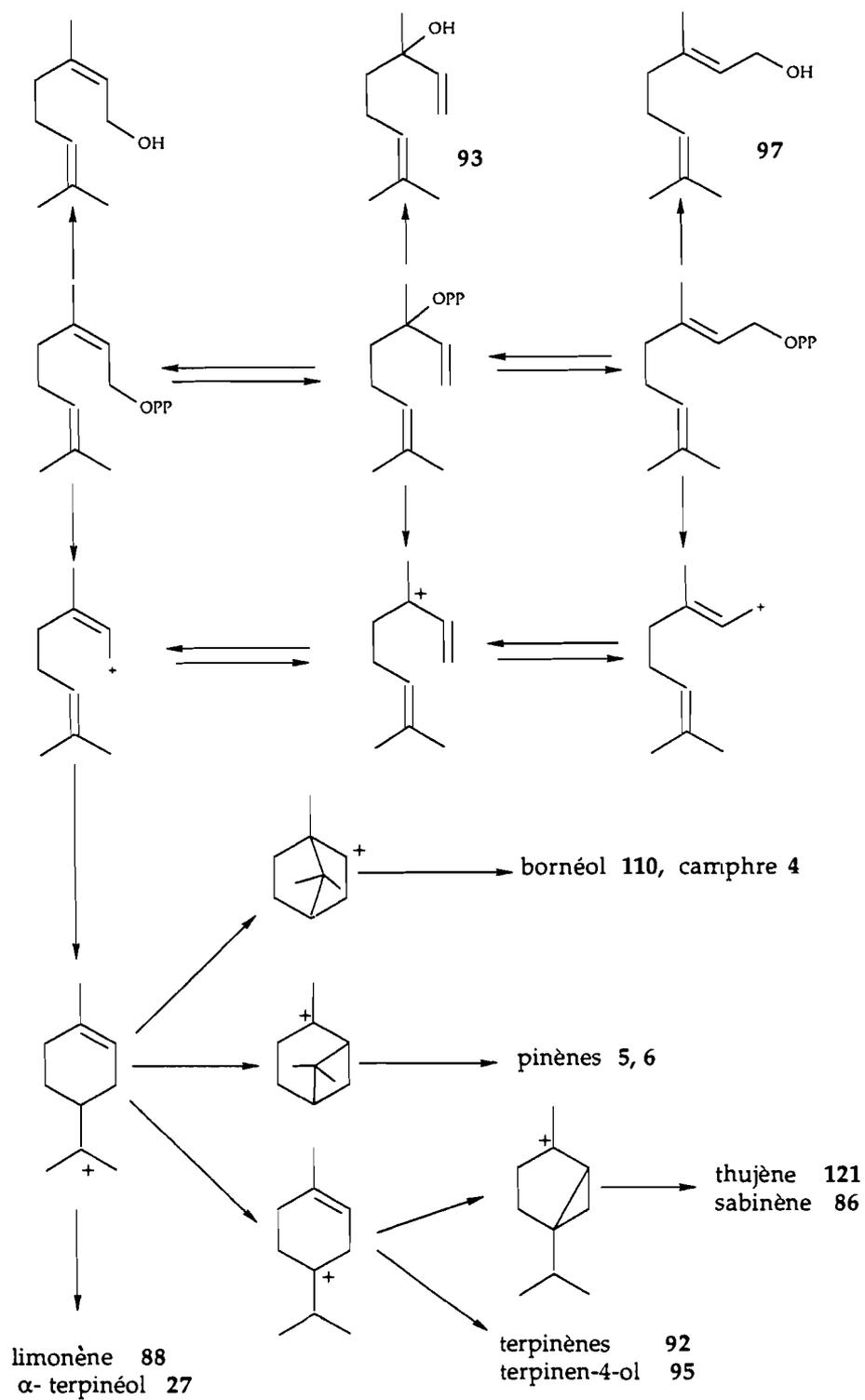


Figure I - 2 : Biosynthèse des monoterpènes

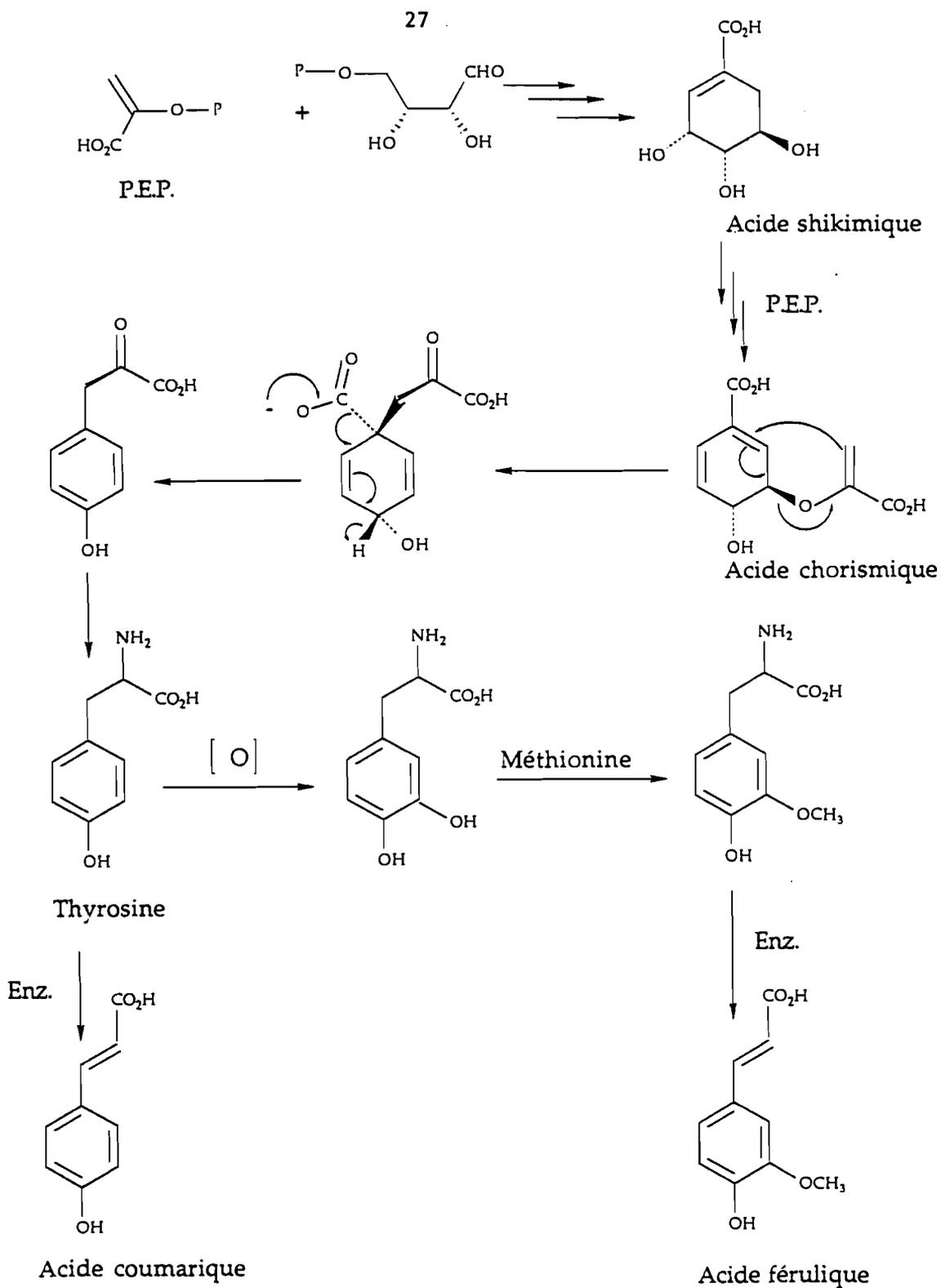


Figure I - 3 : Biosynthèse des phénylpropanes

Les interactions écologiques sont, dans la plupart des cas, influencées par des terpènes individuels ou des mélanges de terpènes. On attribue en particulier la longévité du Ginkgo aux substances volatiles présentes dans ses feuilles (15).

Il semble que les compositions très variées des composants volatils autorisent des "messages" complexes et sélectifs, si bien que chercher un rôle propre à chaque constituant paraît illusoire.

I - 4 - UTILISATION DES COMPOSITIONS VOLATILES VEGETALES

Les huiles essentielles, les concrètes et absolues sont d'une application très variée dans la vie courante. Les principaux domaines d'application sont : l'industrie agro-alimentaire, la parfumerie, l'aromathérapie et la chimie, les deux premiers secteurs étant les plus gros demandeurs.

Ces produits sont utilisés dans l'alimentation comme condiments, aromates ou épices. C'est le cas des essences de gingembre, de girofle, de vanille, de basilic, de poivre et de citrus. Les extraits de citrus par exemple, trouvent leur utilisation dans la confiserie, les sirops et les biscuiteries.

L'industrie de la parfumerie et de la cosmétique utilise abondamment les essences des végétaux. C'est ainsi que plusieurs espèces de *Cyperus* et de *Kyllinga* sont localement utilisées dans les soins corporels.

La médecine et l'industrie pharmaceutique tirent partie des propriétés pharmacologiques des produits naturels aromatiques. Parmi le large éventail des propriétés biologiques des principes odorants, on peut citer, à titre d'exemple, les extraits de *Securi-*

- 12 - BRUNETON J., *Eléments de phytochimie et de pharmacognosie*, Ed. Lavoisier, 1987.
- 13 - BONNER M.J., *Arch. Biochem. Biophys.*, 1954, 49, 343.
- 14 - a) RAZAFINDRAKOTO B.S., *Thèse de Doctorat*, Université Montpellier II, 1988.
b) OUAMBA J.M., *Thèse de Doctorat*, Université Montpellier II, 1991.
- 15 - GOODWIN C. and MERCER R., *Introduction to plant biochemistry*, Pergamon Press, 1986.
- 16 - JIAN QIN CU, *Thèse*, Université de Toulouse, 1990.
- 17 - BOBIN M.F., GAU F., PELLETIER J. et COTTE J., *Etude de l'arôme de basilic*, Sezione Scientifique, EPPOS, 3-12, 1991.
- 18 - KOMAI K. and TANG C.S., *Chemical constituents and inhibitory activities of essential oils from *Cyperus brevifolius* and *Cyperus kyllingia**, *J. Chem. Ecol.*, 15 (8), 2171-2176, 1989.

CHAPITRE II

LES CYPERACEES

Les Cyperaceae constituent une grande famille d'espèces végétales qui se répartissent dans les zones humides ou marécageuses, notamment dans les régions tempérées ou froides. En Afrique, 65 genres et plus de 3000 espèces sont inventoriées (1). Cette famille est caractérisée de manière générale par des rhizomes, occasionnellement tubérisants, dont certains dégagent une forte odeur.

Au Tchad, les Cyperaceae sont présentes à travers le genre *Cyperus* et les espèces *Kyllinga erecta* et *Mariscus umbellatus* (2). Les rhizomes de *Cyperus rotundus*, *Kyllinga erecta* et *Mariscus umbellatus* sont récoltés et vendus à profusion dans les marchés des centres urbains (environ 40 FF/kg). Ils sont couramment utilisés dans la cosmétologie traditionnelle.

Nous avons étudié la fraction aromatique de ces trois espèces, puis nous avons envisagé l'influence du traitement traditionnel sur la qualité de l'huile essentielle.

II - 1 - BOTANIQUE ET USAGES

II - 1.1 - *CYPERUS ROTUNDUS* LINN

Cette espèce a été identifiée par comparaison avec un spécimen qui se trouve à l'herbier du Laboratoire Zoologique de Farcha, à N'Djaména.

► **Nom vernaculaire** (ngambay) : njiri dô-bôrô (3)

► **Description botanique** (figure II-1) (1).

Cyperus rotundus est un végétal ubiquiste qui est souvent envahissant dans les cultures ; il est spontané dans les régions sèches. Dans les zones cotonnières du Sud du Tchad, il est reconnu comme adventice. Cette herbe de hauteur très variable (10 à

50 cm) possède de nombreuses grappes d'épillets, brun-rougeâtres de 1 à 6 cm de longueur, réunis sous forme d'ombelle mixte étalée et ramifiée ; les stolons souterrains portent des tubercules de la grosseur d'une noisette.

► **Usages traditionnels**

En Orient, les rhizomes entrent dans la préparation de certains remèdes contre les infections gynécologiques (5). Au Tchad, cette plante passe pour éloigner les serpents des alentours où elle pousse, du fait de l'odeur prononcée que dégagent les tubercules. Utilisées en fumigation, ces tubercules constituent un remède contre la fièvre.

II - 1.2 - KYLLINGA ERECTA SCHUM. ET THONN.

Cette espèce a été identifiée à l'Institut de Botanique de Montpellier par le Professeur F. HALLE et le Docteur P.A. SCHAFER. Un spécimen est classé à l'herbier du Laboratoire Zoologique de Farcha, à N'Djaména.

► **Nom vernaculaire** (ngambay) : njiri dô-ndouba (3)

► **Description botanique** (figure II-2) (1)

Plante vivace, *Kyllinga erecta* pousse généralement dans les régions tropicales et subtropicales. Au Tchad, on le trouve dans les zones inondables du Sud du pays et aux bords des marigots. De ses rhizomes vigoureux, se dressent les tiges dont la hauteur atteint quelques décimètres. La plante présente des glumes à sommet longuement mucromé, elliptiques lancéolées : les graines oblongues, chagrinées, sont longues de 1 mm et larges de 0,5 mm.

► **Usages traditionnels**

Dans les Indes orientales, on utilise cette plante contre la dysenterie et le diabète ; le décocté des rhizomes est détoxiquant, tonique et fébrifuge (6). Les femmes go-

ranes et arabes emploient les rhizomes broyés pour parfumer leur lingerie et le beurre avec lequel elles soignent leur chevelure.

II - 1.3 - *MARISCUS UMBELLATUS* VALH.

Cette espèce a été identifiée par comparaison avec un spécimen qui se trouve à l'herbier du Laboratoire Zoologique de Farcha, à N'Djaména.

► **Nom vernaculaire** (ngambay) : njiri mê-kou (3)

► **Description botanique** (figure II-3) (1,4)

Espèce des galeries forestières, la plante développe des glomérules cyclindriques, longs de 5 à 10 mm, larges de 4 à 7 mm, formés de petits épillets fixés perpendiculairement au rachis ; de nombreuses feuilles, involucreales, sont longues de 10 à 25 cm et larges de 2 à 4 mm. La plante, haute de 15 à 50 cm, développe des tubercules souterrains disposés en grappes, ressemblant à ceux de *Cyperus rotundus*, mais ne dégageant pratiquement pas d'odeur.

► **Usages traditionnels**

Les tubercules écrasés sont appliqués en cataplasme sur la tête pour soigner les migraines (2). Aspergés d'autres principes odorants, les commerçants en font de faux tubercules de *Cyperus* qu'ils livrent au marché.

II - 2 - EXTRACTION ET ANALYSE DES COMPOSANTS VOLATILS

II - 2.1 - *CYPERUS ROTUNDUS* LINN.

II - 2.1.1 - Travaux antérieurs

Dans la famille des Cypéracées, le genre le plus étudié est le genre *Cyperus*, du fait de son abondance en pays tropical (il comprend 52 espèces) (7) et de ses usages.

Cyperus rotundus est l'espèce la plus commune et on la retrouve au Tchad dans toutes les régions. En raison du caractère aromatique de ses rhizomes plusieurs équipes de chercheurs ont préparé et analysé l'huile essentielle qu'ils renferment (7-16). Celle-ci contient presque exclusivement des composés sesquiterpéniques et le tableau II-1 rassemble les principaux résultats quantitatifs publiés.

De grandes différences ont été observées dans les compositions des essences issues de plusieurs rhizomes fraîchement récoltés en Asie (5-13). Les auteurs ont noté des variations chimiques importantes avec la localisation géographique et ils ont conclu à l'existence de chemotypes. Trois chémotypes ont ainsi été définis :

- le **type H** caractérisé par l' α -cypérone **21** (39 %), le β -sélinène **14** (19 %) et le cypérol **23** (7 %) (Japon) ;
- le **type M** contenant l' α -cypérone **21** (31 %), le β -sélinène **14** (18 %), la cypérotundone **22** (19 %) et le cypérol **23** (6 %) (Chine) ;
- le **type O** renfermant le cypérène **10** (31 %) et la cypérotundone **22** (13 %) (Taïwan, Thaïlande, Philippines, Japon).

Parmi les échantillons en provenance des îles Hawaï, KOMAI et coll. (5) ont rencontré trois chémotypes : deux sont comparables aux **types H et O** précédents, mais

l'autre, dénommé **K**, est très différent avec la présence significative des acétates de patchoulényle **25** et de sugéonyle **26** (5).

En sus des produits figurant dans le tableau II-1, d'autres chercheurs ont identifiés des composés particuliers qu'ils ont pu isoler à partir de différents lots de *Cyperus rotundus*. Ainsi, HIKINO et coll. ont caractérisé le cypérol **23** et l'isocypérol **30** sur l'espèce japonaise (10) ; ultérieurement, ils ont repéré deux norsesquiterpénoïdes : le kobusone **30** et l'isokobusone **31** (11), puis l' α -rotunol **33** et le β -rotunol **34** (8). La même équipe a isolé le 4α , 5α oxidoeudesm-11 en 3α -ol **35** (12).

Toujours sur le *Cyperus rotundus* du Japon, KAPADIA et coll. (13) signalent la présence du copadiène **36**, de l'époxyguaïène **37**, de l' α -guaïène **38**, de la rotundone **39** et de la cypérolone **40** (13). L' α -cypérone **21** et le β -sélinène **14** sont en quantité prépondérante d'après IWAMURA et coll. (25).

D'autres espèces de *Cyperus* ont été également étudiées : *Cyperus articulatus* (17-20), *Cyperus scariosus* (21-23), *Cyperus corymbosus* (24), *Cyperus pilosus* (25), *Cyperus microiria* (25), *Cyperus monophyllus* (25), *Cyperus brevifolius* (26), *Cyperus kyllingia* (26), *Cyperus tuberosus* (7) et *Cyperus serotinus* (25).

Le genre est caractérisé par la prédominance des sesquiterpènes avec la présence quasi systématique du cypérène **10**. La présence des sesquiterpènes oxygénés est toujours importante et la plupart d'entre eux dérivent du squelette bulnesane (ou guaiane) ; leurs proportions relatives varient cependant beaucoup d'une espèce à l'autre.

II - 2.1.2 - Analyse qualitative et quantitative

Pour notre part, nous avons analysé la composition des produits volatils de l'espèce tchadienne (aussi bien dans l'huile essentielle que dans la concrète) et nous avons contrôlé l'évolution de cette composition au cours du cycle végétatif. Par ailleurs,

Tableau II - 2 : Composition chimique des rhizomes de *Cyperus rotundus* de N'Djaména

TR	Composants	Huile essentielle	Concrète
10,8	pinocarvéol 41	0,2	tr.
12,25	myrténol 42	0,1	tr.
12,6	verbénone 43	0,3	tr.
17,05	M = 192	0,1	0,4
18,35	ylangdiène 44	1,0	0,5
18,75	copadiène 36	0,9	0,3
18,8	α -ylangène 45	0,2	3,9
19,0	α -copaène 9	0,1	0,4
19,7	cypérène 10	2,9	15,9
21,5	M = 204	1,3	4,2
22,5	M = 218 (cétone ?)	1,1	1,3
22,6	M = 222 (éther)	1,5	2,0
23,4	M = 220	2,9	1,8
23,5	δ -cadinène 15	0,5	0,2
23,9	M = 220	1,0	1,3
24,9	M = ?	1,3	0,3
25,1	oxyde de caryophyllène 18	7,0	6,5
25,4	M = 220	3,8	0
26,2	patchoulénone 47	4,5	2,7
26,3	viridiflorol 48	3,0	1,6
26,7	M = 206	3,4	2,3
26,9	M = 220	2,3	2,7
27,9	isomustakone 49	2,3	3,0
28,2	mustakone 50	5,1	5,9

lyliques. Le composé majoritaire est la cypérotundone **22** qui n'est autre que le produit d'oxydation du cypérène (sur le carbone allylique cyclopenténique) ; nous avons également identifié la mustakone **50** qui dérive de l' α -copaène **9**, présent en très faible quantité dans nos échantillons. Il existe aussi dans le mélange une cétone stéréoisomère de la mustakone (en raison de l'identité des spectres de masse et la proximité des pics chromatographiques) ; nous pensons qu'il s'agit du produit **49**, qui dériverait de l'ylangène accompagnant ici l' α -copaène.

A côté de ces cétones, nous avons pu identifier la patchoulénone **47**. Un composé de masse $M = 234$ pourrait être le sugéonol **52** ; cette hypothèse s'appuie sur la présence, dans le spectre de masse, des fragments $m/z = 198$ (100) ; $m/z = 183$; $m/z = 159$; $m/z = 157$, qui ont été signalés par KOMAI et coll. (5) dans le spectre de masse de l'acétate de sugéonyle **26**.

Outre ces alcools, nous avons également identifié l'oxyde de caryophyllène **18** et l'acétale de sugéonyle **26**.

L'espèce de Doba (dont la composition est rapportée au tableau II-3) se distingue de la précédente par la présence d'environ 15 % de monoterpènes oxygénés dont le myrténal **59**, la verbénone **43** et le pinocarvéol **41**.

Les hydrocarbures sesquiterpéniques sont représentés majoritairement par le cypérène **4** et l' α -copaène **34** ; ils sont accompagnés par des quantités mineures des calaménènes cis **40** et trans **41**, du calacorène **44**, du δ -cadinène **15** et du germacrène D **57**.

Les sesquiterpènes oxygénés importants sont la muskatone **50**, la cypérotundone **22**, la patchoulénone **47** et l'oxyde de caryophyllène **18**. On soulignera l'absence de cypérone **21** (et de β -sélinène **11** dont elle dérive) dans tous les échantillons étudiés.

La plupart des identifications précédentes ont été effectuées, comme cela a été indiqué plus haut, par comparaison avec des échantillons connus et par comparaison avec des spectres de masse (27-29). C'est en particulier le cas pour des composés caractéris-

24,7	$C_{15}H_{22}O$	0,8	0,6
24,8	$C_{15}H_{24}O$	1,2	5,4
25,1	oxyde de caryophyllène 18	4,8	8,6
25,15	cadinadiénol-II 67	4,1	2,3
26,2	patchoulénone 47	1,0	0,9
26,3	M = 232	1,0	0,6
26,65	$C_{15}H_{24}O$	1,6	1,6
26,7	$C_{15}H_{22}O$	2,3	1,6
27,9	M = 236	3,0	3,2
28,2	mustakone 50	22,0	14,8
28,25	?	1,0	2,4
28,4	cypérotundone 22	6,7	3,6
28,6	$C_{15}H_{24}O$	2,9	1,9
28,7	$C_{15}H_{22}O$	3,5	3,6
28,9	$C_{15}H_{22}O$	1,8	0,7
29,2	$C_{15}H_{22}O$	2,2	1,6
29,85	M = 236	1,4	1,0
29,9	$C_{15}H_{22}O$	0,6	1,2
30,1	cypérenal 51	1,4	1,3

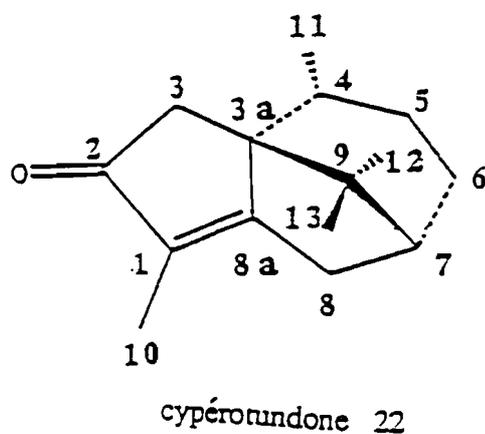
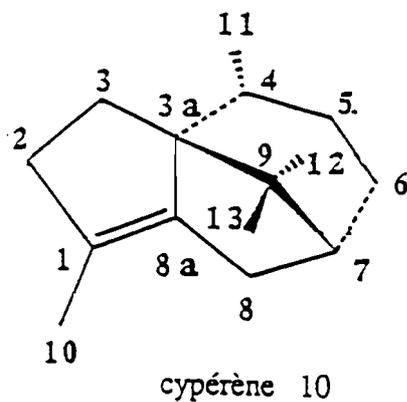
Tableau II - 4 : Comparaison des déplacements chimiques des protons de méthyles de la molécule de cypérotundone **22** avec ceux donnés dans la littérature.

Protons	Ce travail	δ (ppm)	(30)*	Figure de couplage
CH ₃ n° 10	1,72		1,67	t (J = 1,3 Hz)
CH ₃ n° 11	0,61		0,62	d (J = 6,4 Hz)
CH ₃ n° 12	0,74		0,76	s
CH ₃ n° 13	1,10		1,10	s

* : spectre enregistré à 60 MHz.

Tableau II - 5 : Comparaison des déplacements chimiques (en ppm) des carbones de la cypérotundone **22** et du cypérène **10**.

Atome C	Cypérotundone	Cypérène
1	181,8	127,7
2	211,0	42,3
3	41,2	26,3
3a	58,7	65,7
4	33,7	35,3
5	28,4	28,3
6	27,0	26,9
7	45,4	48,8
8	33,7	27,5
8a	133,4	142,2
9	41,6	41,4
10	8,4	14,1
11	16,8	18,0
12	19,6	19,4
13	24,8	26,1



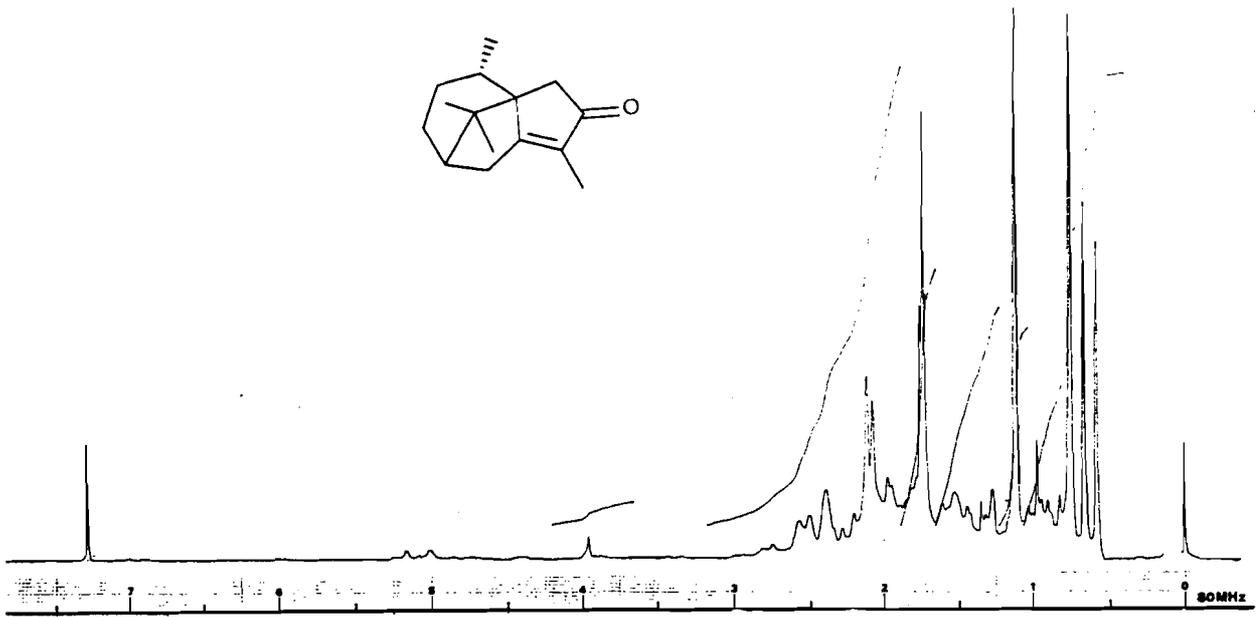


Figure II - 4 : Spectre de RMN ¹H de la cypérotundone 22

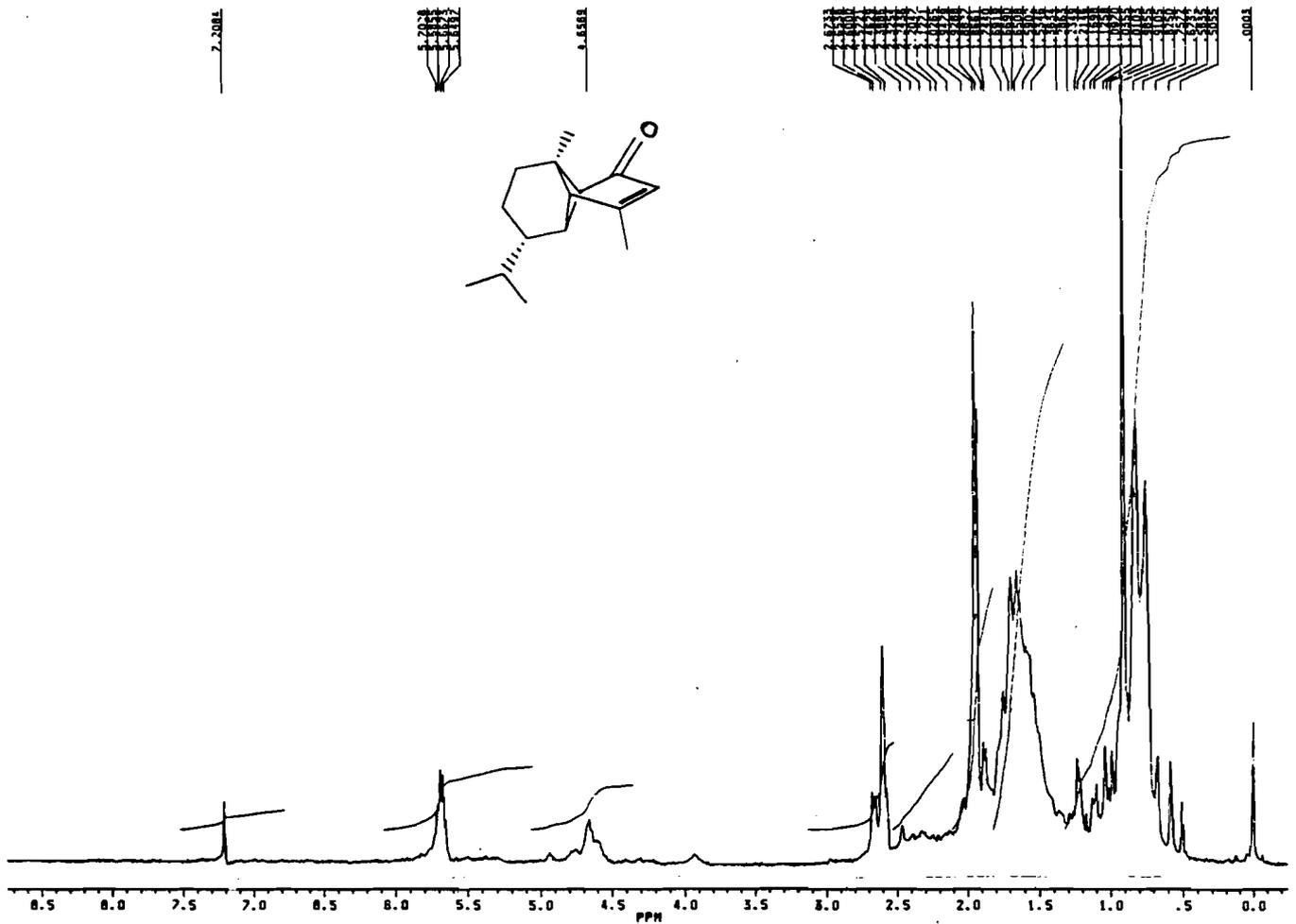


Figure II - 6 : Spectre de RMN ¹H de la mustakone 50

Le spectre de RMN ^1H est également semblable à celui de ces auteurs ; les signaux dont l'attribution est possible sont indiqués dans le tableau II-6.

Dans le spectre de RMN ^1H du composé **50** (figure II-6), on retrouve les signaux des quatre groupes CH_3 dont l'attribution est univoque. Le groupe isopropyle donne un doublet à 0,79 ppm ($J = 6,8$ Hz), le groupe méthyle lié au carbone quaternaire donne un singulet à 0,91 ppm et le méthyllallylique est caractérisé par un doublet à 1,94 ppm (couplage allylique $^4J = 1,5$ Hz). Le proton vinylique résonne sous la forme d'un multiplet étroit ($J \approx 1,2$ Hz) centré à 5,68 ppm en raison du couplage à longue distance des atomes avec les protons de carbone C-4 et C-10. Tous ces éléments se retrouvent dans le spectre RMN ^1H décrit par KAPADIA et coll. (38).

Le composé **50** a été également soumis à une analyse RMN ^{13}C (figure II-6). A notre connaissance, ce spectre ^{13}C n'a jamais été décrit. Nous rapportons dans le schéma de la molécule ci-après, les déplacements chimiques de différents atomes de carbone.

Les figures II-6a et II-6b représentent respectivement le spectre découplé et le spectre selon la technique DEPT 135. On relève les signaux suivants :

- trois carbones quaternaires à 204,1 ; 170,0 et 57,3 ppm ;
- quatre méthyles à 23,7 ; 20,3 ; 20,0 et 19,6 ppm ;
- deux méthylènes à 36,7 et 22,0 ppm ;
- six méthynes à 121,4 ; 56,6 ; 56,0 ; 54,5 ; 45,4 et 31,8 ppm.

Seuls les signaux à 204,1 - 170,0 - 121,4 et 57,3 ppm ont pu être assignés respectivement et sans aucune ambiguïté aux atomes de carbone C-3 (carbonyle), C-1 (éthylénique), C-2 (éthylénique) et C-5.

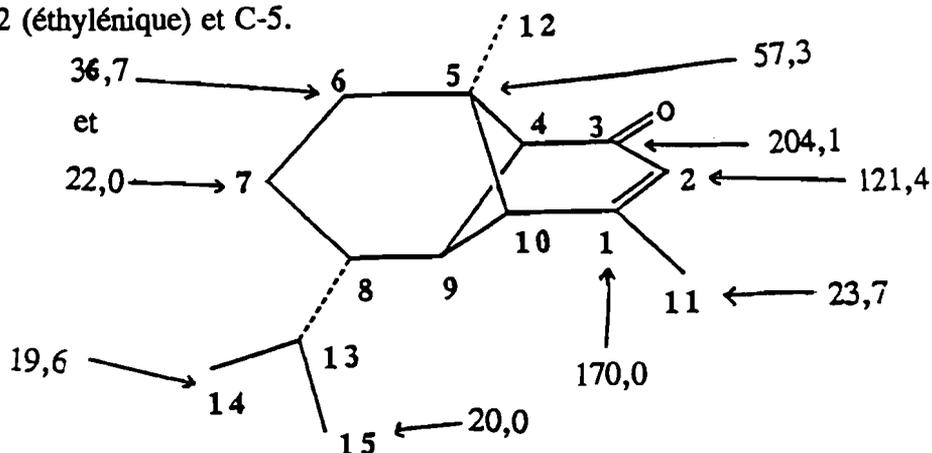


Tableau II - 6 : Déplacements chimiques des signaux caractéristiques de l' α -copaène **9** et de la mustakone **50** (δ en ppm, J en Hz).

Atomes	α -copaène 9			mustakone 50		
	Ce travail	(37,38)*	couplage	Ce travail	(38)*	couplage
H n° 2	5,19	5,15	m	5,68	5,58	$^4J \approx 1,2$
CH ₃ n° 11	1,65	1,65	$^4J \approx 4,0$	1,94	1,98	J = 1,5
CH ₃ n° 12	0,79	0,80		0,91	0,97	
CH ₃ n° 14 et 15	0,89	0,85	J = 8,0	0,79	0,88	J = 5,4

* spectre à 60 MHz

II - 2.1.3 - Variation saisonnière

Certains auteurs tels que KOMAI et coll. (5) ont souligné l'extrême variabilité de la composition chimique de *Cyperus rotundus* en fonction des paramètres géographiques ; mais nous n'avons relevé aucune affirmation de la permanence de cette composition chimique des rhizomes durant le cycle végétal de la plante. Il nous a donc semblé intéressant de contrôler l'évolution de la composition chimique de nos échantillons en fonction de la période de récolte ; cette opération a été uniquement réalisée sur l'espèce de N'Djaména plus facile d'accès que celle de Doba.

Nous avons procédé à des arrachages de lots de rhizomes de *Cyperus rotundus* sur une période s'étendant de mai à novembre 1989 (correspondant à la saison des pluies). Chaque lot, d'une masse de 100 g, a été récolté sur un même champ et soumis immédiatement à une extraction dichlorométhylique. Les sept concrètes ainsi obtenues ont été analysées par C.G. Dans le tableau II-7 nous donnons seulement les produits dont le taux est supérieur à 0,5 %.

L'examen de ce tableau ne permet pas de conclure à une évolution de la composition avec le temps. Les différences observées d'un lot à l'autre doivent, selon nous,

être imputées à l'incertitude des résultats chromatographiques et à une probable hétérogénéité de ces lots.

Il nous semble important de souligner cette quasi-constance de la composition chimique des rhizomes de *Cyperus rotundus* au cours du cycle végétatif ; elle permet d'utiliser le profil chromatographique des extraits de ces rhizomes comme critère de composition caractéristique, utilisable dans des études comparatives.

II - 2.1.4 - Incidence du mode de récolte

La récolte des rhizomes de *Cyperus rotundus* destinés à la commercialisation n'est entreprise qu'après élimination des parties aériennes ; traditionnellement celle-ci s'effectue par brûlage du terrain sur lequel pousse le végétal. De ce fait, les rhizomes peu enterrés sont partiellement brûlés dans les lots acquis sur le marché local).

Nous avons tenu à examiner l'incidence du brûlage des rhizomes, lié à ce procédé de récolte. Pour cela nous avons étudié un lot de rhizomes récoltés le 15/11/91 à N'Djaména. Ces rhizomes ont été broyés et des quantités égales de ce matériel végétal (50 g) ont été portées à quatre températures différentes durant 10 mn ; ces opérations ont été suivies par une hydrodistillation pour obtenir des huiles essentielles. Celles-ci ont été analysées par C.G. ; les résultats sont consignés dans le tableau 8 où ne figurent que les composants les plus importants.

La première incidence de notre chauffage est la perte de produits ; le rendement en huile essentielle (reporté sur le tableau II-8) diminue de plus de moitié lorsque les rhizomes sont portés à 600°C. Cette perte logique de produits affecte non moins logiquement les composants les plus volatils ; l'huile essentielle obtenue à partir des rhizomes chauffés à 600°C est plus riche en composants "lourds" que l'huile essentielle issue des rhizomes non traités.

cypérotundone 22	18	25	28	38
M = 220	11,5	11,8	7,9	4,1
acétate M = 262	2	2,1	1,9	2,7
M = 236	1,9	1,6	1,6	3,1
M = 220	2,1	2,5	3,4	4,1
M = 232	1	0,7	0,8	1
cypérenal 51	4,9	5,1	4,4	6,1
M = 236	1,6	1,4	1,8	1,8
M = 234	1	0,9	1,3	2
acétate 262	0,9	0,9	1,7	2
M = 234	0,5	0,6	1,1	1,0
M = 234	0,4	0,7	1,1	1,0
acétate de masse 260	0,8	0,8	1,2	1,0
isomère	0,5	0,6	1,3	1,8
acétate de sugéonyle 26	3,5	4,1	6,1	7,1
acétate	0,7	0,6	0,7	0,9
Rendement	0,88	0,72	0,66	0,32

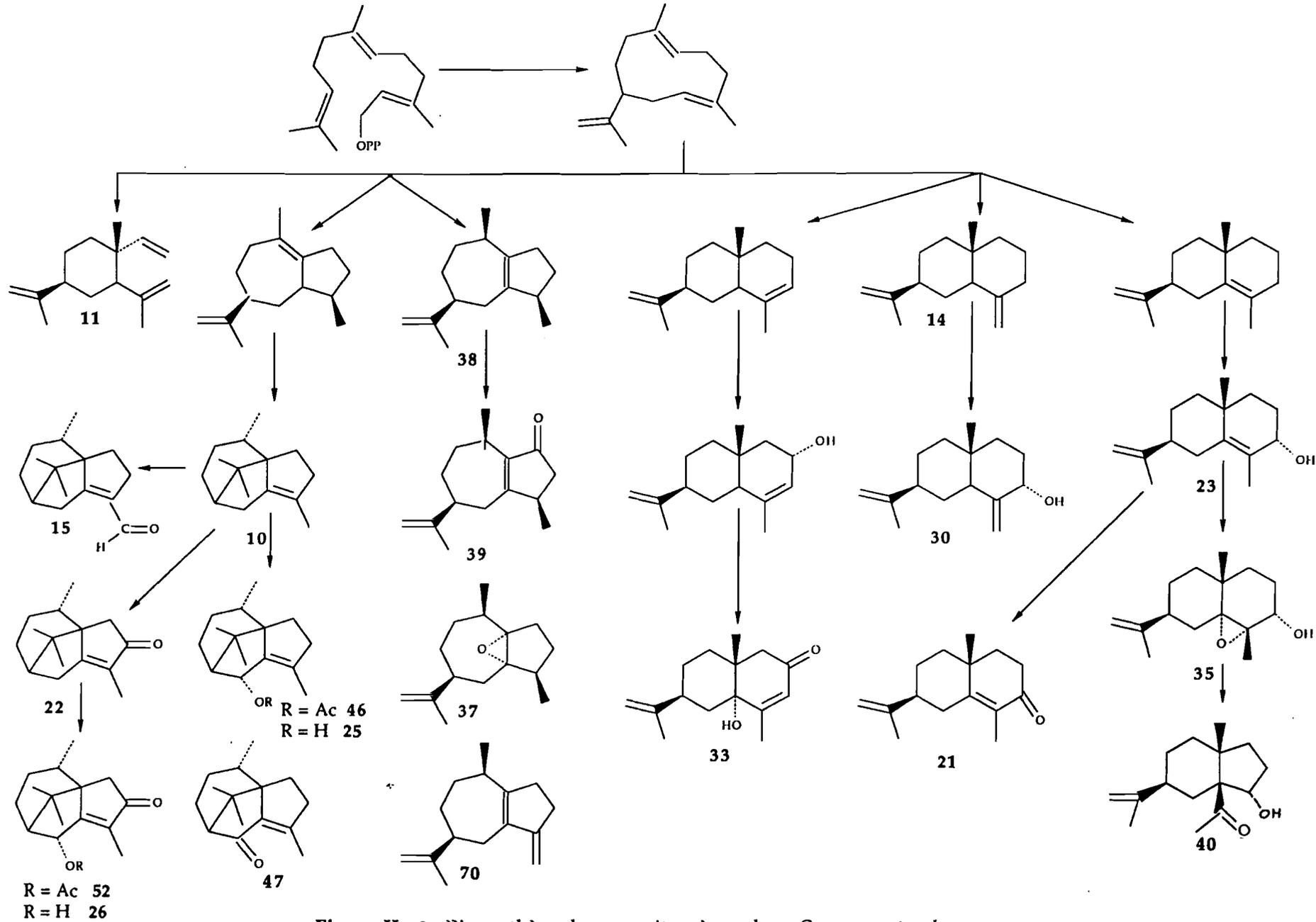


Figure II - 8 : Biosynthèse des sesquiterpènes dans *Cyperus rotundus*.

II - 2.2 - *KYLLINGA ERECTA* SHUM ET THONN

L'étude de *Kyllinga erecta* a été menée tout comme celle de *Cyperus rotundus* ; nous avons donc réalisé parallèlement, sur des mêmes lots de rhizomes, des hydrodistillations et des extractions par le chlorure de méthylène de manière à préparer les huiles essentielles et les concrètes. Les rendements moyens observés sont de l'ordre de 0,7 et 4,8 % respectivement.

Les chromatogrammes des deux extraits sont qualitativement semblables. Comme pour *Cyperus rotundus*, il n'y a donc pas de modification induite par l'hydrodistillation ; de ce fait, seule l'huile essentielle sera utilisée ultérieurement pour le fractionnement de ses composants.

Sur le plan quantitatif, nous avons relevé cependant des différences significatives. Elles concernent surtout la proportion des produits lourds (diterpènes) qui est toujours plus faible dans l'huile essentielle que dans la concrète. Pour récupérer au maximum ces diterpènes, nous avons réalisé systématiquement des hydrodistillations prolongées (4 heures) de manière à épuiser le matériel végétal.

II - 2.2.1 - Analyse qualitative

Elle a été réalisée en premier lieu par exploitation des données chromatographiques utilisables à partir des techniques C.G et C.G./S.M. Les produits légers (mono et sesquiterpènes, composants aréniques et aliphatiques) ont été identifiés par comparaison avec des produits étalons (ou des produits déjà identifiés dans d'autres compositions végétales avec des indices de rétention (29) et par comparaison des spectres de masses disponibles (27, 28).

Les tableaux II-9 et II-10 regroupent respectivement les composés monoterpéniques et les composés sesquiterpéniques repérés dans l'huile essentielle de *Kyllinga erecta*.

Outre ces terpénoïdes, on trouve :

- un dérivé du phényl-propane, le méthyl-thymyl éther **62** ;
- un composé aromatique de masse moléculaire $M = 194$;
- des acides gras libres à nombre pairs d'atomes de carbone (décanoïque, laurique, myristique, palmitique) et impairs (undécanoïque, tridécanoïque).

Les composés majoritaires sont cependant des diterpénoïdes (tableau II-11). L'identification de la plupart de ces composés a pu être effectuée après séparation chromatographique.

Un premier fractionnement a été entrepris à partir de 2 g d'huile essentielle sur colonne de verre (longueur 40 cm, diamètre intérieur 5 cm), contenant 165 g de gel de silice 60 (230-400 mesh, E. Merck) ; une pression d'azote de 2,8 bar est appliquée au sommet de la colonne. L'élution a été assurée par des volumes égaux (250 ml) de pentane, puis de mélanges pentane/éther diéthylique avec des taux d'éther égaux successivement à 2 %, 4 %, 6 %, 10 %, 20 % et 30 %. Des volumes d'éluants de 25 ml chacun sont systématiquement recueillis et le solvant est évaporé à l'air libre. La pesée de chaque fraction permet de tracer le chromatogramme de l'opération (figure II-10).

A l'examen de ce chromatogramme et sur la base des analyses par chromatographie sur couche mince (feuille plastique recouverte de gel de silice 60 F 254 ; solvant : pentane/éther diéthylique 90/10 ou 70/30 ; révélateur : acide phosphomolybdique dans l'éthanol), nous avons procédé à des regroupements de ces éluats comme l'indique le tableau II-12. Chaque fraction a ensuite été analysée par chromatographie en phase gazeuse.

► Fraction "a"

La fraction "a", fluide, incolore, est uniquement constituée par des hydrocarbures terpéniques à 10 et 15 atomes de carbone. Une chromatographie de ce mélange sur

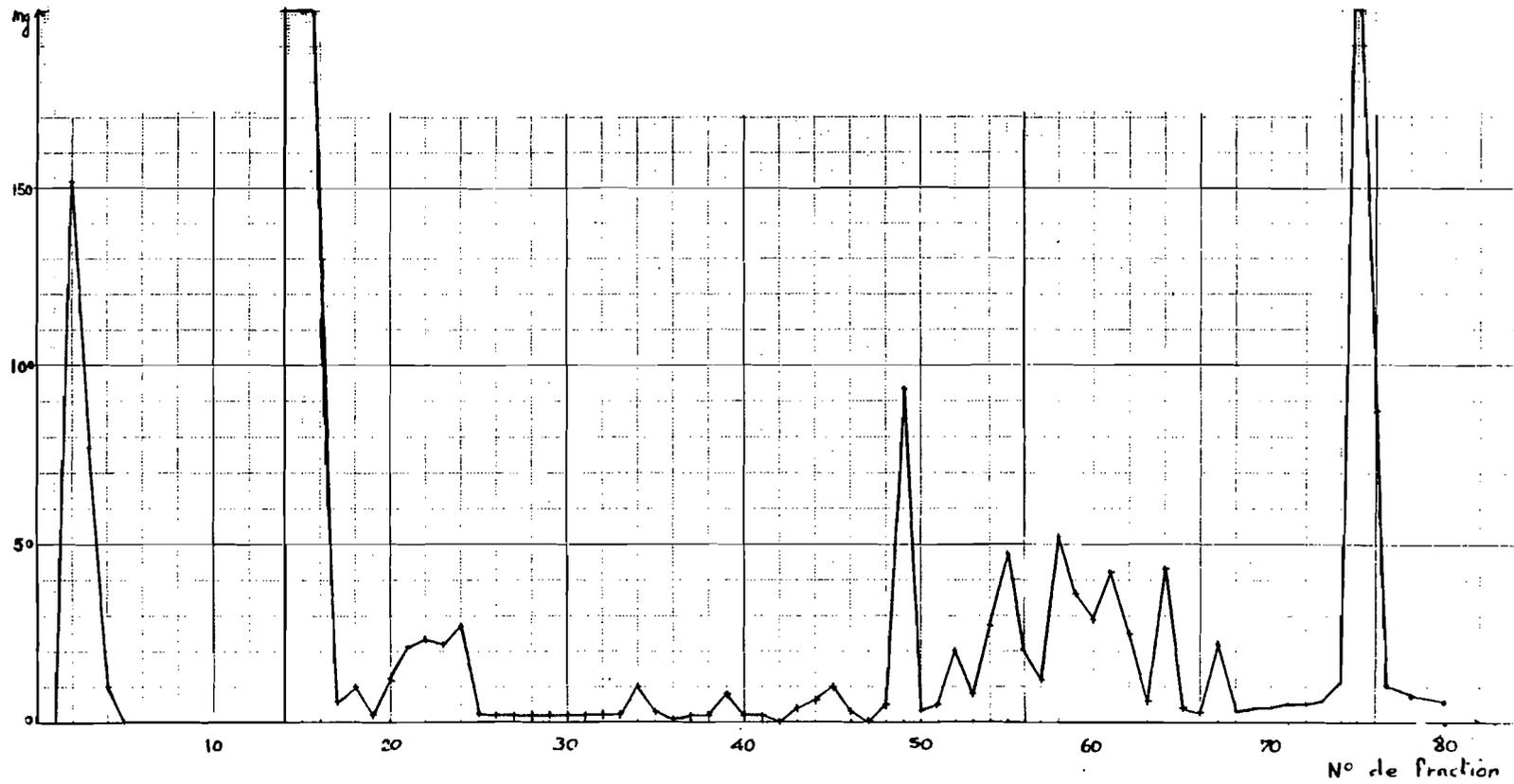


Figure II - 10 : Chromatogramme correspondant au fractionnement de l'huile essentielle de
Kyllinga erecta.

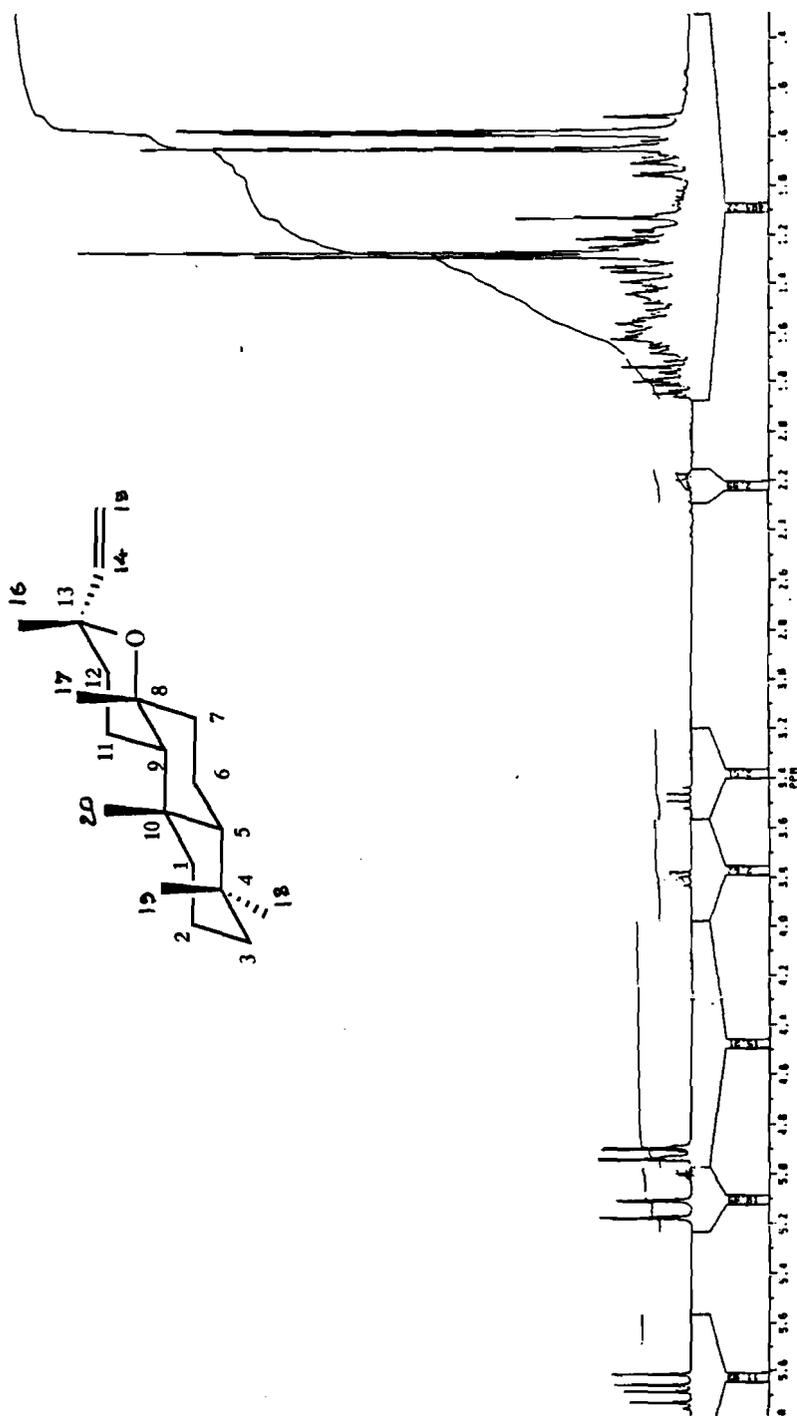


Figure II - 11 : Spectre de RMN ^1H du mannoxyloxyde 73.

Enfin, nous avons mesuré le pouvoir rotatoire de "b" (polarimètre "PERKIN-ELMER 241", lampe sodium, concentration : 1,35 mole/l dans l'éthanol) la valeur obtenue, soit $\alpha_D = + 21,6$, est semblable à celle publiée (35) : $\alpha_D = + 20$. Il n'y a donc aucun doute sur l'identité de "b" avec le manoyloxyde 73.

A côté de 73, la fraction "b" analysée contient une petite quantité de son stéréoisomère. En effet, l'examen attentif des déplacements chimiques de la plupart des petits signaux présents dans le spectre de RMN ^{13}C de "b" montre que ceux-ci s'accordent avec les valeurs propres à l'épimère en C-13 du manoyloxyde 73 (45) (tableau II-14).

En outre l'analyse en C.G./S.M. montre que ce couple d'épimères, ayant des temps de rétention respectifs de 24,94 mn et 25,31 mn, présente des fragmentations identiques en spectrométrie de masse. Nous donnons en annexe les spectres de masse du manoyloxyde 73 et de l'épi-13-manoyloxyde 74.

► Fraction "c"

La fraction chromatographique "c" est une huile visqueuse qui, analysée en C.G. présente trois pics aux temps de rétention 39,52 mn - 40,77 mn et 40,90 mn.

80 mg de ce mélange ont été soumis à une chromatographie liquide haute pression. Seuls les deux composants majoritaires "c1" et "c2" ont pu être séparés. Les masses de ces deux produits cristallisés sont respectivement de 31 mg et de 47 mg. Les étroites ressemblances des spectres de RMN ^{13}C de ces produits avec ceux des manoyloxydes déjà identifiés a orienté nos recherches vers des dérivés de ces derniers.

Les spectres I.R. de "c1" et "c2" présentent une bande d'absorption de forte intensité à 1710 cm^{-1} , caractéristique du groupement carbonyle. Ils comportent aussi la bande = C - H vinylique très faible à 3040 cm^{-1} caractéristique d'une insaturation. Les spectres de masse sont différents, mais tous deux montrent un ion moléculaire M^+ de masse 304. L'ensemble de ces premiers éléments permet de penser que "c1" et "c2" sont

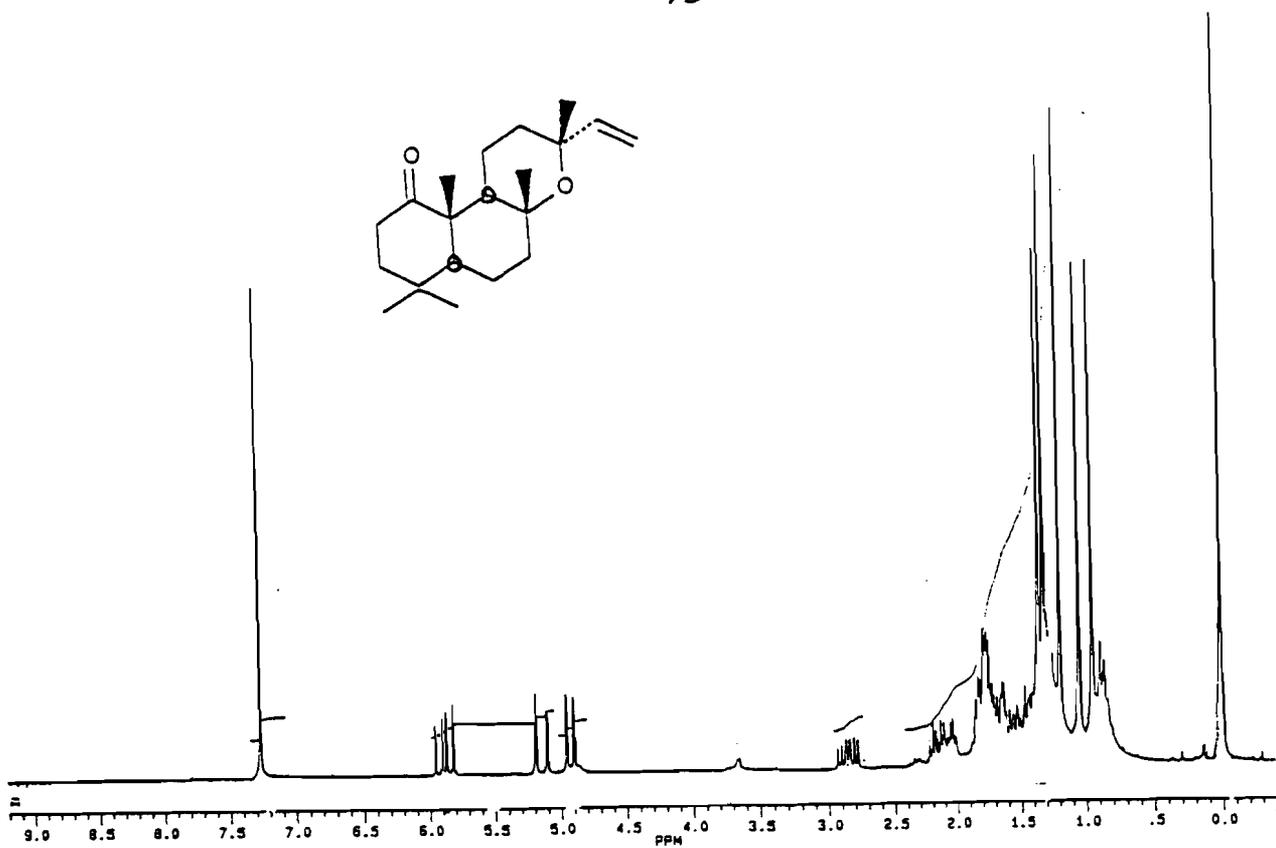


Figure II - 12 : Spectre de RMN ^1H du 1-oxomanoyloxyde 77.

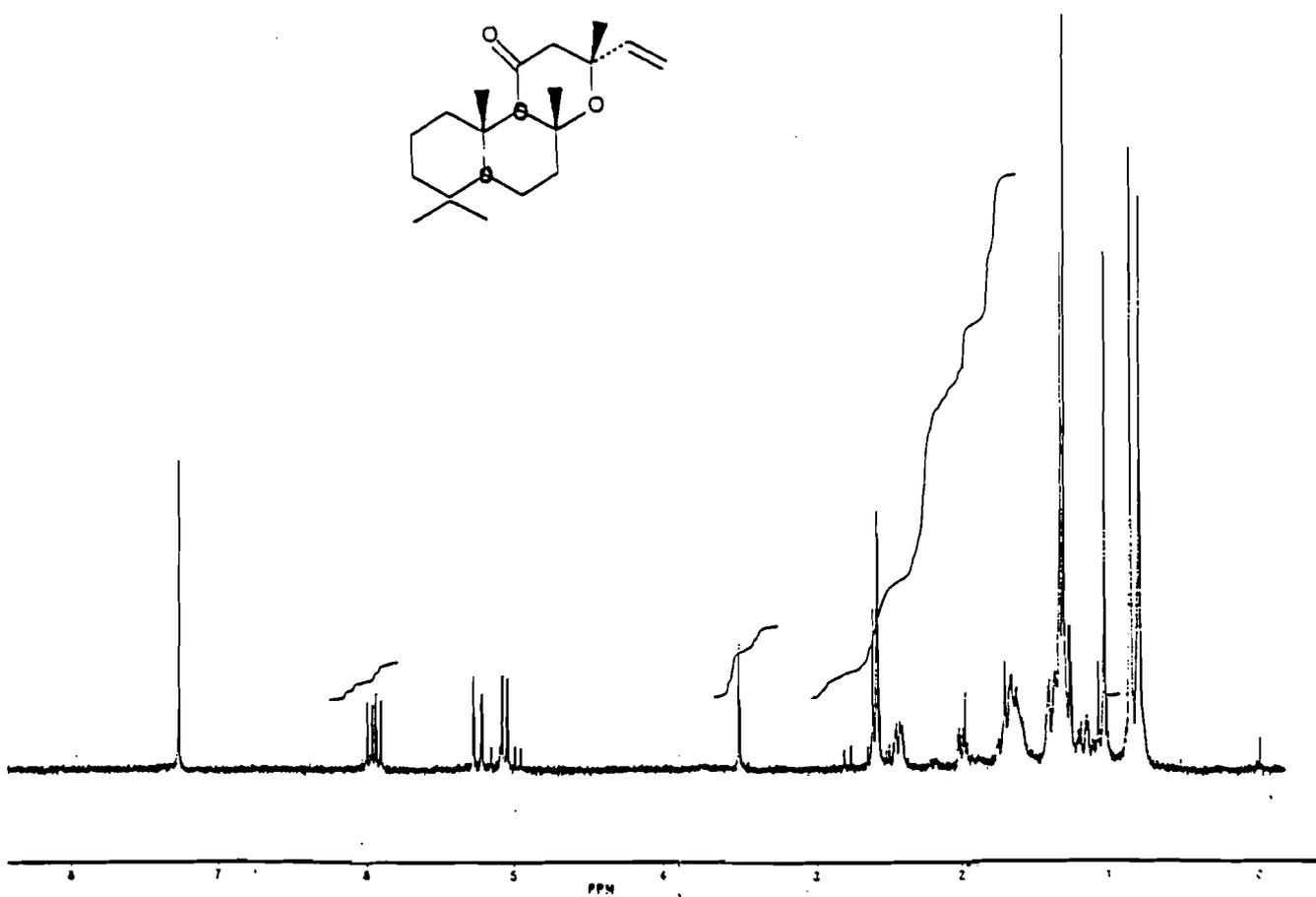


Figure II - 13 : Spectre de RMN ^1H du 11-oxomanoyloxyde 75.

Tableau II - 16 : Déplacements chimiques des atomes de carbone du 1-oxo-manoyloxyde 77.

N° carbone	δ (ppm)
C-1	216,5
C-2	36,8*
C-3	42,8**
C-4	33,9
C-5	57,3
C-6	21,0
C-7	42,6**
C-8	74,4
C-9	49,5
C-10	52,3
C-11	17,9
C-12	36,2*
C-13	75,6
C-14	148,5
C-15	111,0
C-16	28,6
C-17	25,8
C-18	32,3
C-19	23,2
C-20	15,7

* : ces valeurs peuvent être échangées

Tableau II - 17 : Déplacements chimiques des atomes de carbone du 11-oxomanoyloxyde 75.

N° carbone	δ (ppm)	
	Ce travail	(50)
C-1	41,9	41,9
C-2	18,7	18,7
C-3	43,3	43,3
C-4	33,3	33,2
C-5	55,8	55,8
C-6	19,7	19,7
C-7	39,5	39,4
C-8	77,3	77,2
C-9	66,8	66,7
C-10	37,2	37,1
C-11	207,7	207,1
C-12	50,2	50,2
C-13	75,0	74,4
C-14	146,7	146,0
C-15	112,2	111,9
C-16	31,3	31,2
C-17	28,0	27,9
C-18	33,5	33,5
C-19	21,6	21,6
C-20	15,5	15,5

tration dans la source est élevée) ; mais il existe un ion fragment d'intensité élevée à $m/z = 291$. Ce dernier peut être interprété comme la perte d'un méthyle à partir d'une molécule possédant une masse molaire effectivement égale à 306. Compte tenu de l'homogénéité des structures déjà identifiées, il semble donc que les molécules "g1" et "g2" soient des hydroxymanoyloxydes.

Il était raisonnable de supposer que ces alcools dérivait des cétones précédentes et, par conséquent, que la fonction OH se situait en position 1 ou en position 11. Cette hypothèse a été rapidement confirmée par l'oxydation de chaque alcool ; celle-ci, menée de façon non épimérisante en utilisant le réactif de Jones (54), a permis de vérifier que "g2" était un 1-hydroxymanoyloxyde et que "g1" était un 11-hydroxymanoyloxyde. Il restait à préciser la stéréochimie des groupes hydroxyle ; ceci a été réalisé par l'analyse des spectres RMN ^1H et ^{13}C .

Outre le système ABX dû au groupe vinyle et les signaux des cinq méthyles, le spectre de RMN ^1H de "g2" (figure II-14) fait apparaître deux signaux intéressants : le premier, à 3,37 ppm, qui a l'aspect d'un triplet avec une largeur $\Sigma J = 15,7$ Hz, correspond au proton carbinolique ; le second est une multiplet ($\delta = 3,19$ ppm, $\Sigma J = 40$ Hz) dû à l'un des protons vicinaux de l'hydroxyle (H-2 β).

La valeur du déplacement chimique du proton H-1 est comparée à celle du proton carbinolique des 1 α et 1 β -hydroxy-4,4-diméthylcholestane (52) et à celle du 1 α -hydroxymanoyloxyde déjà connu (48) (tableau II-18). On constate que, pour deux alcools de configuration identique, les protons carbinoliques résonnent à un même champ avec des constantes de couplage comparables ; on peut donc conclure que la molécule "g2" est le 1 β -hydroxymanoyloxyde **81**.

Nous avons opéré de même pour le composant "g1" ; les signaux de RMN ^1H intéressants (figure II-15) sont donnés par le proton carbinolique H-11 et par le méthylène vicinal. Le premier donne un multiplet ($\Sigma J = 13,4$ Hz) à 3,94 ppm ; le second donne un système AB couplé avec le proton carbinolique précédent (partie AB du sys-

tème ABX ; $\delta_1 = 2,36$ ppm ; $\delta_2 = 1,94$ ppm ; $J_{AB} = 15,4$ Hz ; $J_{AX} = 6,0$ Hz ; $J_{BX} = 1,1$ Hz). Le proton vicinal H-9 semble résonner sous la forme d'un triplet dédoublé centré à 1,9 ppm.

Tableau II - 18 : Comparaison des déplacements chimiques des protons en C₁ dans les alcools dérivés du manoyloxyde et du cholestane.

Structure	Signaux des protons en C ₁
1 β -hydroxymanoyloxyde 81	3,37 ($\Sigma J = 15,7$ Hz)
1 β -hydroxy-4,4-diméthyl-(5 α)cholestane	3,34 ($\Sigma J = 13$ Hz) (52)
1 α -hydroxymanoyloxyde 80	3,53 ($W_{h/2} = 7$ Hz) (48)
1 α -hydroxy-4,4-diméthyl-(5 α)cholestane	3,59 ($W_{h/2} = 6$ Hz) (52).

Les déplacements chimiques du proton H-11 et des méthyles 16, 17 et 20 de notre composé ont été comparés avec ceux du 11 β -hydroxymanoyloxyde **79** décrit par DE PASCUAL TERESA (51) (tableau II-19). Les valeurs correspondants sont très différentes et on peut en conclure que le composant "g1" est l'épimère 11 α -hydroxymanoyloxyde **78**. A l'appui de cette affirmation on notera le déblindage plus important du proton 11 α (équatorial) et le fort déblindage des méthyles 16, 17 et 20 dans l'isomère 11 β -hydroxy (phénomène attribué aux interactions 1-3-diaxiales avec le groupe OH).

Tableau II - 19 : Déplacements chimiques de quelques protons caractéristiques dans les deux épimères de 11-hydroxymanoyloxyde.

Structure	H en C-11	Me-16	Me-17	Me-20
11 α -hydroxymanoyloxyde 78 (OH équatorial)	3,94 (H_{axial})	1,29	1,22	$\leq 0,88$
11 β -hydroxymanoyloxyde 79 (OH axial)	4,48 ($H_{\acute{e}q.}$) ($W_{h/2} = 9$ Hz)	1,55	1,38	1,3

Tableau II - 20 : Déplacements chimiques des atomes de carbone ^{13}C dans le 1 β -hydroxymanoxyde **81** et dans le 11- α -hydroxymanoxyde **78**

N° C	81	78
C-1	78,9	40
C-2	29,6	18,4
C-3	40,0	41,9
C-4	33,0	33,3
C-5	55,3*	56,4
C-6	19,9	20,0
C-7	43,2	43,6
C-8	75,1	74,5*
C-9	55,0*	62,3
C-10	42,8	37,9
C-11	18,5	65,0
C-12	35,0	43,0
C-13	73,3	73,1*
C-14	147,9	148,3
C-15	110,4	112,3
C-16	29,1	33,8
C-17	25,8	27,8
C-18	32,9	33,4
C-19	21,0	21,5
C-20	11,3	16,2

que deux produits : **75** et **77**. Le produit élué à 44,75 mn peut donc être identifié au 1 β -hydroxy 13-épimanoyloxyde.

De même, le pic de temps de rétention 44,40 mn présente le même spectre de masse que le 11 α -hydroxymanoyloxyde **78** ; il a été attribué au 11 α -hydroxy 13-épimanoyloxyde **82**.

Les autres composants, en particulier ceux des fractions "d", "e" et "f", n'ont pu être isolés et identifiés.

II - 2.2.2 - Analyse quantitative

Elle est résumée dans le tableau récapitulatif II-23.

D'après ce tableau, l'huile essentielle de *Kyllinga erecta* est constituée principalement de diterpènes de la série du manoyloxyde (78 %).

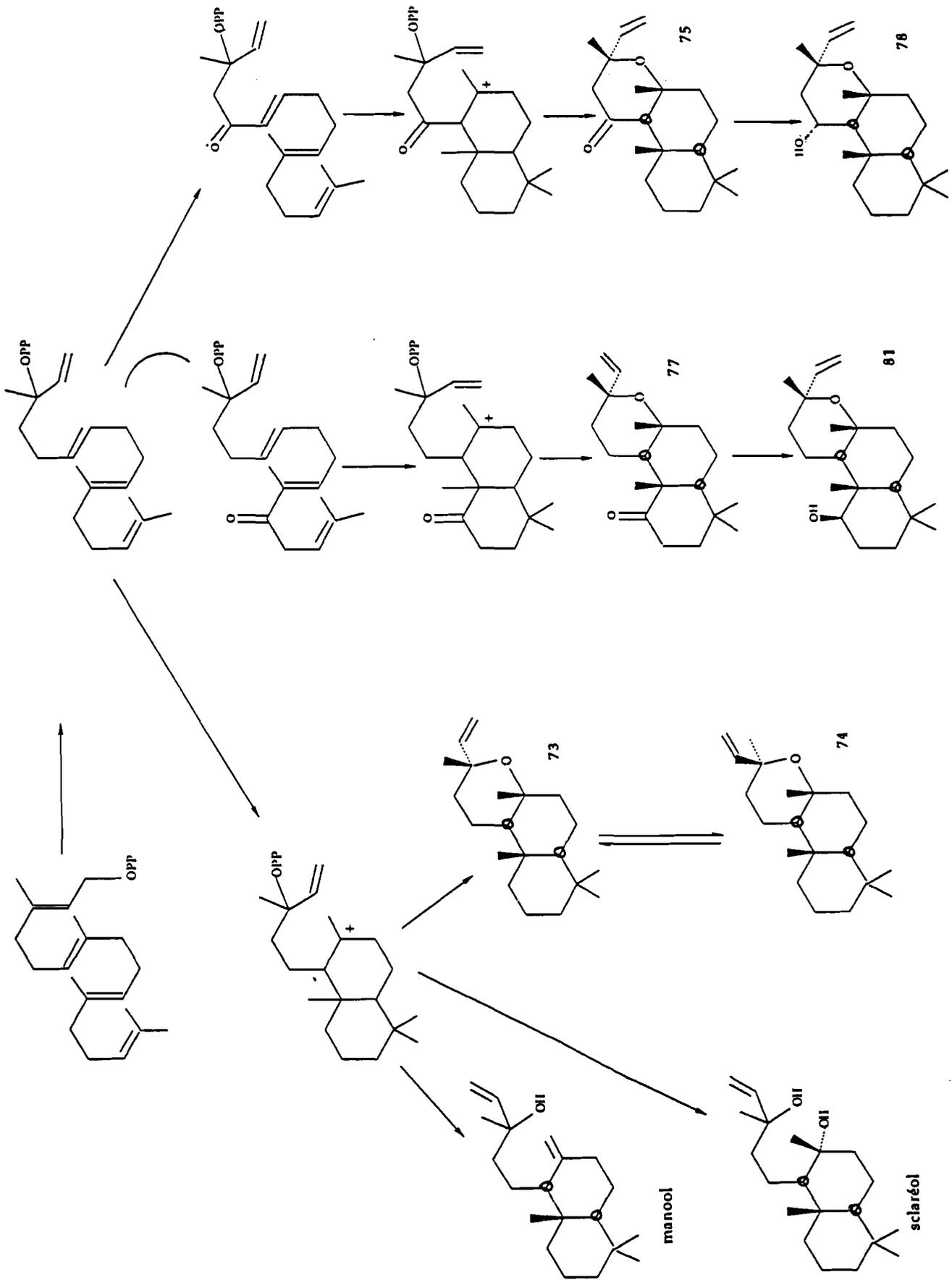
Les sesquiterpènes représentent environ 17 % de l'essence, les monoterpènes sont quantitativement sous forme de traces (moins de 1 %).

Le constituant prépondérant est le manoyloxyde **73**. Il est accompagné de son épimère **74**, des alcools correspondants (11 α -hydroxymanoyloxyde **78** ; 1 β -hydroxymanoyloxyde **81**) et des cétones correspondantes (11-oxomanoyloxyde **75**, 1-oxomanoyloxyde **77**).

Le sesquiterpène quantitativement important est le cypérène **10** ; il est également majoritaire dans l'huile essentielle de *Cyperus rotundus* de Doba. Le sesquiterpène oxygéné prépondérant est la cypérotundone **22** qui dérive de l'hydrocarbure précédent. On trouve également les oxydes de caryophyllène **18** et d'humulène **19**, **20**, la patchoulénone **47**, le viridiflorol et l' α -humulène **12**.

Tous ces sesquiterpènes procèdent de la même voie biogénétique découlant du farnésylpyrophosphate, précédemment décrite dans le cas des cypéris (figures II-8 et II-9).

28,48	$C_{15}C_{18}O$	0,3
28,70	$C_{15}C_{18}O$	0,5
31,27	M = 250	0,4
37,45	acide palmitique	1,5
38,00	manoyloxyde 73	50,7
38,70	13-épimanoyloxyde 74	3,8
39,18	inconnu	3,1
39,53	11-oxomanoyloxyde 75	3,1
40,77	11-oxo-13-épimanoyloxyde 76	0,6
40,90	1-oxo-manoyloxyde 77	0,6
42,40	11 α -hydroxymanoyloxyde 78	10,9
43,50	inconnu	0,4
43,70	1 β -hydroxymanoyloxyde 81	3,4
44,40	11 α -hydroxy-13-épimanoyloxyde 82	0,3
44,65	M = 334	0,3
44,75	1 β -hydroxy-13-épimanoyloxyde	0,4
45,10	inconnu	0,4



Quant aux diterpènes de la série des labdanes, leur filiation chimique s'initie à partir du géranyl-géranyl-pyrophosphate (GGPP).

On constate que l'huile essentielle et la fraction volatile de la concrète chlorométhylénique sont constituées par une majorité de diterpènes ; ceux-ci représentent plus de 75 % de l'huile essentielle et de près de 85 % pour la fraction volatile de la concrète. Il y a moins de 1 % de monoterpènes et environ 17 % de composés sesquiterpéniques dans l'huile essentielle.

La quasi totalité des composants diterpéniques appartient à la série du labdane ; leur biosynthèse semble pouvoir s'interpréter, à partir du pyrophosphate de géranyllinalyle et de ses produits d'oxydation allylique issus du pyrophosphate de géranylgéranyle. Une série de cyclisations conduit à la structure du manoyloxyde ou de ses analogues. Chacune de ces étapes d'oxydation, d'isomérisation et de cyclisation, est probablement catalysée par des enzymes spécifiques (figure II-16).

Selon ce schéma on pouvait s'attendre à trouver du manool dans nos échantillons ; en fait ce produit n'a jamais pu être repéré aussi bien dans les huiles essentielles que dans les concrètes. Une remarque similaire peut être faite à propos du sclaréol ; un essai d'identification de ce produit après silylation de la concrète de rhizomes s'est avéré négatif.

II - 2.2.3 - Analyse de la partie aérienne

Les rhizomes précédemment analysés ont été débarrassés de leurs tiges qui sont quantitativement importantes, mais sans valeur olfactive. En vue de connaître la composition de la plante entière, la partie aérienne a été extraite au dichlorométhane. La concrète, obtenue avec un rendement moyen de 1,8 %, est de couleur verdâtre.

Cet extrait est soumis à l'analyse par C.G. Le tableau II-24 donne sa composition quantitative.

Tableau II - 24 : Composition de l'extrait chlorométhylénique de la partie aérienne de *Kyllinga erecta*.

TR	Composants	Pourcentage
7,95	acide	2,0
9,08	p-cymène 71	0,8
15,83	acide	1,2
18,38	acide caproïque	1,2
19,00	α -copaène 9	1,5
19,18	β -bourbonène 72	1,1
19,40	β -élémente 11	1,1
19,70	cypérène 10	29
20,30	β -caryophyllène 2	2,3
21,07	$C_{15}H_{24}$	2,3
21,42	$C_{15}H_{24}$	2,5
22,00	germacrène D 57	4,9
22,66	inconnu	1,0
23,16	$C_{15}H_{24}$	0,3
23,49	$C_{15}H_{24}$	0,2
23,92	acide caprylique	1,5
24,06	$C_{15}H_{26}O$	7,6
25,10	caryophyllène oxyde 18	1,9
25,73	M = 190	0,6
25,91	$C_{15}H_{22}$	0,2
26,90	$C_{15}H_{22}$	0,3
28,40	cypérotundone 22	3,4

29,07	inconnu	0,4
31,35	acide myristique	1,6
33,65	hexahydrofarnésylacétone 83	10,5
33,88	inconnu	2,5
34,51	acide pentadécanoïque	2,4
37,45	acide palmitique	5,4
38,00	manoyloxyde 73	5,7
38,70	13-épimanoyloxyde 74	1,4
39,53	11-oxomanoyloxyde 75	0,4
40,77	11-oxo 13-épimanoyloxyde 76	0,2
40,90	1-oxomanoyloxyde 77	0,4
45,10	inconnu	1,3
45,40	acide linoléique	0,7
45,50	M = 280	0,9
45,63	M = 280	1,1
46,06	inconnu	2,1

Comme dans le cas des rhizomes, la partie aérienne de *Kyllinga erecta* présente une composition très diversifiée. Les composés sesquiterpéniques sont les plus importants (67,2 %) ; le plus abondant est le cypérène 10 ; à côté de cet hydrocarbure sesquiterpénique, il en existe d'autres en proportion non négligeable ; il s'agit notamment du germacrène-D 57, et du β -caryophyllène 2.

Le sesquiterpène oxygéné quantitativement significatif est l'hexahydro-farnesylacétone 83 ; il est suivi d'un autre de formule brute $C_{15}H_{26}O$ (TR = 17,87 mn) qui n'a pu être identifié. On trouve également la cypérotundone 22 et l'oxyde de caryophyllène 18. Il faut noter l'absence quasi totale des monoterpènes, en dehors du para-cymène 122 qui est en très petite quantité.

Les composés labdaniques, qui sont prépondérant dans l'extrait des rhizomes, ne représentent plus que 9,4 % de la concrète de la partie aérienne. Le plus important est l'oxyde de manoylé 73. On pourrait en déduire que les diterpènes s'accumulent davantage dans les rhizomes que dans la partie aérienne qui contient au contraire une forte proportion de sesquiterpènes.

A côté des composés terpéniques, on trouve des acides gras (14 %), parmi lesquels les acides palmitique et tridécanoïque sont majoritaires.

Si quantitativement la composition de la concrète de la partie aérienne diffère de celle des rhizomes, il n'en est pas de même de la composition qualitative pour laquelle les composants importants se retrouvent dans les deux organes de *Kyllinga erecta*.

II - 2.2.4 - Incidence du mode de récolte

Comme les rhizomes de *Cyperus rotundus*, ceux de *Kyllinga erecta* subissent le même traitement avant d'être livrés au marché. C'est-à-dire que les champs où se développent les végétaux sont brûlés et les rhizomes, débarrassés de la partie aérienne, sont

récoltés. Nous avons dit plus haut que les rhizomes partiellement enterrés sont léchés par la flamme au point que certains sont même franchement calcinés.

Il convient donc, là, d'examiner l'influence de la flambée sur la composition des rhizomes. Le protocole d'analyse est le même que celui qui est appliqué aux rhizomes de *Cyperus rotundus*. L'étude a porté sur un lot de rhizomes récoltés le 27/07/91 à Moundou. Le matériel végétal broyé est divisé en quatre parties égales (100 g) ; chacun de ces lots est porté à différentes températures pendant 10 mn, puis hydrodistillé. Les huiles essentielles obtenues sont analysées par C.G. ; le tableau II-25 donne leur composition.

Comme dans le cas de *Cyperus rotundus*, le chauffage a entraîné la volatilisation de l'ensemble des composés les plus légers ; les rendements en huile essentielle ont également été affectés : 0,96 % à 27°C ; 0,86 % à 150°C ; 0,44 % à 300°C et 0,40 % à 600°C. L'élévation de la température se traduit principalement par une diminution du taux du manoyloxyde et une augmentation subséquente du taux de 1 β -hydroxymanoxyloxyde. Le taux des autres composants n'a pas varié de manière significative. L'huile essentielle obtenue à partir des rhizomes portés à 600°C ne renferme que des produits lourds (diterpénoïdes et sesquiterpènes oxygénés).

Sur le plan de la qualité on peut penser que la disparition des produits légers au cours du chauffage s'accompagne d'une perte de la valeur olfactive du matériel végétal.

A ces observations, nous ajouterons dès maintenant une constatation relative à la représentativité des chromatogrammes. Toutes les huiles essentielles analysées avaient des compositions remarquablement constantes en dépit des récoltes effectuées indifféremment entre Juillet et Novembre 1991 (saison des pluies). On peut donc affirmer que les profils chromatographiques obtenus sont représentatifs et caractéristiques de l'espèce de *Kyllinga erecta* du Tchad.

Tableau II - 25 : *Kyllinga erecta* : Influence du brûlage

Composants	27°C	150°C	300°C	600°C
β -pinène 6	0,4	0,4	tr.	tr.
cinéole-1,8 3	0,4	0,2	n	tr
méthyl-thymyléther 62	0,3	0,2	n	n
inconnu	0,2	0,2	n	n
copadiène 36	0,5	0,6	tr.	tr.
acide décanoïque	0,8	1,2	tr.	0,4
α -copaène 9	0,7	0,2	n	n
cypérone 10	6,1	3,3	1,3	0,5
M = 194	0,8	0,8	0,9	0
guaiènes 38, 63				
β -sélinène 14	1,2	0,7	0,4	0,4
spathuléol 84	1,8	1,0	0,4	0,4
M = 220	0,8	0,5	0,4	0,3
acide laurique	0,8	0,8	0,4	
C ₁₅ H ₂₂ O	0,6	0,3	tr.	0,3
?	0,9	0,5	2,2	1,4
cypérotundone 22	3,3	4,5	2,4	4,1
C ₁₅ H ₂₂ O	1,2	1,3	0,2	n
acide myristique	1,2	n	n	
M = 248	1,6	2,3	2,0	1,6
M = 262	1,6	1,6	1,7	1,6
?	0,9	0,6	1,8	1,4
M = 250	3,5	5,0	4,9	4,5
M = 250	0,8	0,4	2,0	1,5

M = 250	1,0	1,5	2,6	1,3
acide palmitique	1,1	0,9	0,6	3,9
manoyloxyde 73	32,4	29,3	18,9	18,9
13-épimanoyloxyde 74	6,5	5,5	4,0	3,9
inconnu	0,9	5,5	3,0	3,3
11-oxomanoyloxyde 75	3,5	3,5	4,6	4,9
11-oxo-13-épimanoyloxyde 76	0,5	0,5	0,8	1,0
11α-hydroxymanoyloxyde 78	6,1	6,6	6,2	7,2
1β-hydroxymanoyloxyde 81	11,,6	13,3	22,5	26,3
M = 334	1,5	1,7	4,1	5,7
11α-hydroxy 13-épimanoyloxyde 82	1,4	1,4	3,2	4,4
1β-hydroxy 13-épimanoyloxyde	0,5	0,7	1,5	2,2
?	0,7	0,8	2,1	2,9
?	0,2	0,6	1,1	1,4
?	0,5	0,6	0,4	0,4
?	0,9	1,1	2,9	3,3

II - 2.3 - *MARISCUS UMBELLATUS* VAHL

A notre connaissance cette espèce n'a pas été étudiée. L'échantillon de *Mariscus umbellatus* analysée a été récolté à Moundou le 17/07/1990.

L'hydrodistillation de 100 g de rhizomes écrasés ne fournit que des traces d'huile essentielle, sans odeur caractéristique. Cette observation explique la pratique de certains commerçants peu scrupuleux qui aspergent les rhizomes d'autres arômes pour simuler de faux cypérus.

Compte tenu du très faible rendement en huile essentielle, nous avons uniquement analysé l'extrait dichlorométhylique des rhizomes de *Mariscus umbellatus*. Le tableau II-26 donne la composition de cet extrait.

Les acides gras libres constituent l'essentiel de la partie volatile de l'extrait ; il représentent 67 % de celle-ci ; le plus abondant est l'acide palmitique (52,1 %), à côté des acides laurique (5,6 %) et myristique (3 %). Outre de ces acides gras, on relèvera la présence en quantité importante d'un hydrocarbure sesquiterpénique, le β -élémane 11. Le cypérène 10 et la cypérotundone 22 sont en faibles proportions. Un sesquiterpène oxygéné, représentant 5 % de l'extrait (TR = 24,33 mn) n'a pu être identifié.

L'analyse chromatographique confirme ainsi la faible valeur aromatique des rhizomes de *Mariscus umbellatus*. Celui-ci est cependant largement utilisé (après adultération) en raison de son abondance dans une large zone couvrant le département du Logone (sud du Tchad) ; cette large répartition, alliée à une récolte plus aisée que celle de *Cyperus rotundus* (les rhizomes de *Mariscus umbellatus* sont peu profonds), explique sa présence sur les marchés locaux.

Tableau II - 26 : Composition de l'extrait dichlorométhylque de *Mariscus umbellatus*

TR	Composants	Pourcentage
15,58	M = 182	0,7
17,43	eugénol 1	1,8
19,40	β -élémane 11	12,3
19,70	cypérène 10	4,2
22,11	$C_{15}H_{24}$	1,4
22,55	β -sélinène 14	0,8
24,33	$C_{15}H_{22}O$	5,0
25,31	acide laurique	5,6
27,93	$C_{15}H_{24}O$	0,2
28,23	$C_{15}H_{22}O$	0,5
28,40	cypérotundone 22	2,4
28,68	acide tridécanoïque	3,4
28,75	acide	1,1
30,91	$C_{15}H_{26}O$	1,3
31,09	acide	1,4
31,35	acide myristique	3,0
33,65	hexahydrofarnesylacétone 83	1,5
34,51	acide pentadécanoïque	0,4
37,45	acide palmitique	52,1

II - 3 - BIBLIOGRAPHIE

- 1 - HUTCHINSON, J. and DALZIEL, J.M., The useful plants of west tropical Africa, Second reprint, 1955.
 - 2 - LEBRUN, J.P., AUDRU, J., GASTON, A. et MOSNER, M., Catalogue des plantes vasculaires du Tchad méridional, I.E.M.V.P.T., 203-208, Jan. 1972.
 - 3 - GASTON, A. et FOTIUS, G., Lexique de noms vernaculaires de plantes du Tchad, I.E.M.V.P.T., Tome 1 et 2, Oct. 1971.
 - 4 - BERHAUT, J., Flore du Sénégal, Editions Clairafrique, 1967.
 - 5 - KOMAI, K. and TANG C-S., A chemotype of *Cyperus rotundus* in Hawaiï, Phytochemistry, 28 (7), 1883-1886, 1989.
 - 6 - VARIATI, G.L. et ROVESTI, P., L'essence de *Kyllinga triceps* Rottb d'Ethiopie, Parf. Cosm. Sav., 2-5, 215-217, 1959.
 - 7 - EKUNDAYO, O., ODERINDE, R. and OGUNDEYIN, M., Essential oil constituents of *Cyperus tuberosus* Rottb, Flavour and Fragrance Journal, 6, 261-264, 1991.
 - 8 - HIKINO, H., AOTA, K. and TAKEMOTO, T., Structure and Absolute Configuration of α -rotunol and β -rotunol, sesquiterpenoids of *Cyperus rotundus*, Tetrahedron 27, 4831-4836, 1971.
 - 9 - HIKINO, H., AOTA, K. and TAKEMOTO, T., Identification of ketones in *Cyperus*, Tetrahedron, 23, 2169-2172, 1967.
 - 10 - HIKINO, H., AOTA, K. and TAKEMOTO, T., Structure and Absolute Configuration of Cyperol and isocyperol, Chem. Pharm. Bull., 15 (a), 1929-1933, 1967.
 - 11 - HIKINO, H., AOTA, K. and TAKEMOTO, T., Structure and Absolute Configuration of kobusone and isokobusone, Chem. Pharm. Bul., 17 (7), 1390-1394, 1969 .
 - 12 - HIKINO, H. and AOTA, K., 4α -, 5α -oxidoeudesm-11 en 3α -ol, sesquiterpenoïd of *Cyperus rotundus*, Phytochemistry, 15, 1265-1266, 1976.
 - 13 - KAPADIA, V.H., NAIK, V.G., WADIA, M.S. and SUKH DEV., Sesquiterpenoïds from the essential oil of *Cyperus rotundus*, Tetrahedron Letters, 4664-4667, 1967.
-

- 14 - NEVILLE, G.A., NIGAM, I.C. and HOLMES, J.L., Identification of ketones in *Cyperus* - NMR and mass spectra examination of the 2,4-dinitrophenylhydrazones, *Tetrahedron*, 24, 3891-3897, 1968.
- 15 - TRIVEDI, B., MOTL, O., HEROUT, V. and SORM, F., Composition of the oil from *Cyperus rotundus* - Structure of patchoulenone, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 29, 1675-1688, 1964.
- 16 - WEENEN, H., NKUNYA, M.H.H., MWASUMBI, L.B. and BRAY, D.H., Chemical Analysis and anti-malarial testing of Tanzanian medicinal plants, *Actes de la 3° Conférence International de Chimie en Afrique, LOME*, 183-190, 1986.
- 17 - LUU BANG, PARRA, M.A., OURISSON, G., Transpositions à étapes multiples d'époxydes sesquiterpéniques ; action de l'acide formique sur l'époxyde de cypérène. Corrélation entre le cypérène et l' α -cedrène, *Tetrahedron*, 29, 2087-2095, 1973.
- 18 - COUCHMAN, F.M., PINDER, A.R. and BROMHAM, N.H., Studies on the essential oil of *Cyperus articulatus* L., *Tetrahedron*, 20, 2037-2045, 1964.
- 19 - NYASSE, B., GHOGOMU, TIH R., SONDEGAM, B.L., MARTIN, M.T. and BODO, B., Mandassidion and other sesquiterpene ketones from *Cyperus articulatus*, *Phytochemistry* 27 (10), 3319-3321, 1988.
- 20 - NYASSE, B., GHOGOMU, TIH R., SONDEGAM, B.L., MARTIN, M.T. and BODO, B., Isolation of α -corymbolol, an eudesmane sesquiterpène diol from *Cyperus articulatus*, *Phytochemistry* 27 (1), 179-181, 1988.
- 21 - NERALI, J.B. and CHAKRAVARTI, K.K., Terpenoids CXVII - Structures of isopatchoulenone, a new sesquiterpene ketone from the oil of *Cyperus scariosus*, *Tetrahedron Letters*, 4053-4056, 1965.
- 22 - NERALI, J.B. and CHAKRAVARTI, K.K., *Terpenoids Letters*, 2447-2449, 1967.
- 23 - UPAL SATINDER, K., CHABRA, B.R. and KALSI, P.S., A biogenetically important hydrocarbon from *Cyperus scariosus*, *Phytochemistry*, 23 (10), 2367-2369, 1984.

- 24 - GARBARINO, J.A., CHAMY, M.C. and GAMBARD, V., Eudesmane derivatives from *Cyperus corymbosus*, *Phytochemistry*, 24 (11), 2726-2727, 1985.
- 25 - IWAMURA, J., KOMAKI, K., KOMAI, K. and HIRAO, N., *Nippon kagaku kaishi*, 561-565, 1978 - *Chem. Abs.*, 90 : 135072d, 1979, 255-258, 1979 - *Chem. Abs.*, 90 : 164723x, 1979, 1552-1555, 1978 - *Chem. Abs.*, 90 : 69086h, 1979.
- 26 - KOMAI, K. and TANG C-S., Chemical constituents and inhibitory activities of essential oils from *Cyperus brevifolius* and *C. kyllingia*, *J. Chem. Ecol.*, 15 (8), 2171-2176, 1989.
- 27 - ADAMS, R.P., Identification of essential oils by ion trap mass spectroscopy, Academic Press, Inc. New York, 1989.
- 28 - STENHAGEN, E., ABRAHAMSON, S. and McLAFFERTY, E.W., Atlas of Mass Spectral Data - Interscience- New York, 1976.
- 29 - MASADA, Y., Analysis of essential oils by gas chromatography and mass spectrometry, John Wiley and Sons, New York, 1976.
- 30 - JOSEPH-NATHAN, P., HERNANDEZ, J.D., ROMAN, L.U., GARCIA, G.E. and MENDOZA, V., Sesquiterpenes from *Perezia carpholepes*, *Phytochemistry*, 21 (3), 669-672, 1982.
- 31 - JOSEPH-NATHAN, P., SANTILLAN, R.L. and MARTINEZ, E., A two dimensional double quantum coherence - ^{13}C NMR study of Cyperene, *Spectros. Int. J.*, 6, 185-192, 1988.
- 32 - JOSEPH-NATHAN, P., SANTILLAN, R.L., MARTINEZ, E., WESENER, J.R. and GUNTHER, H., Two dimensional NMR studies of Cyperène, *Organic Magnetic Resonance*, 22 (5), 308-311, 1984.
- 33 - BREITMAIER, E. and VOELTER, W., ^{13}C NMR Spectroscopy - Methods and Applications in Organic Chemistry, (Monograph in Modern Chemistry, Vol. 5) ; Verlag Chemie, Weinheim, 1978.
- 34 - STOTHERS, J.B., Carbon-13 NMR Spectroscopy Organic Chemistry, (A series of Monograph, Vol. 24), Academic Press, New York, 1972.
-

- 35 - DEVON, T.K. and SCOTT, A.I., Handbook of Naturally Occuring Compounds- Vol II Terpenes, Academic Press, New York, 103, 1972.
- 36 - FUMIYUKI, K., MASAOKI, S., TAKESHI, K. and USHIO, S., Inhibition of prostaglandin biosynthesis by the constituents of medicinal plants, Chem. Pharm. Bull., 31 (10), 3391-3396, 1983.
- 37 - DE MAYO, R. and WILLIAMS, R.E., The absolute stereostructure of copaene, Tetrahedron, 21, 619-627, 1965.
- 38 - KAPADIA, V.H., NAGASAMPAGI, B.A., NAIK, V.G. and SUKH DEV., Studies in sesquiterpenes. XXII. Structure of muskatone and copaene, Tetrahedron, 21 607-618, 1965,
- 39 - GOODWIN, T.W. and MERCER, E.I., Introduction to Plant Biochemistry - Second Edition, Pergamon Press, 1983.
- 40 - LEETE, E., Biosynthesis of some natural products. The Eleete Press, Minnesota, 1991.
- 41 - DEMETZOS, C., HARVALA, C. and PHILIANOS, S.M., A new Labdane - type diterpene and other compounds from the leaves of *Cistus incanus* ssp creticus, Journal of Natural Products, 53 (5), 1365-1368, 1990.
- 42 - BARTON, D.H.R., BELOEIL, J.C., BILLION, A., BOIVIN, J., LALLEMAND, J.Y., LELANAIS, P. and MERGUI, S., Functionalisation of saturated hydrocarbons. Part XI. Oxidation of cedrol, β and γ -eudesmol, sclareol, manoyloxide, 1-9-dideoxyforkolin, methyl trans-dihydrojasmonate and tetrahydroli - nalool by the "Gif system", Helvetica Chemica Acta, 70, 2187-2199, 1987.
- 43 - BUCKWALTER, B.L., BURFITT, I.R., NAGEL, A.A. and WENKERT, E., Spectroscopy of Natural occuring substances XXXV - Labdanic diterpenes, Helvetica Chimica Acta, 58, 1567-1573, 1975.

- 44 - ALMQVIST, S.O., ENZELL, C.R. and WEHRLI, F.W., Carbon-13 NMR studies of Labdane diterpenoids, *Acta Chemica Scandinavia*, **B29**, 695-702, 1975.
- 45 - CHANG, C.W.J., FLAMENT, I., MATSON, J.A., NISHIDA, T., OHLOFF, G., WEHRLI, F.W. and WEINHEIMER, A.J., *Progress in the Chemistry of Organic Natural Products*, **36**, 23-183, 1976.
- 46 - PALANIAPPAN, K. and BENN, M.H., A new truxillate and some flavonoid esters from the leaf gum of *Traversia baccharoides*, *Can. J. Chem.*, **64**, 514, 1986.
- 47 - KLINOT, J., BUDESINSKY, M., KLINOTOVA, E. and ALOIS, V., Conformation of the A ring in 1-oxo and 3-oxo triterpenoids- Vicinal interproton coupling constants, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **51**, 593-610, 1986.
- 48 - CAMBIE, R.C., LEONG, S.H., PALMER, B.D. and PERRIN, A.F., Chemistry of the Copocarpaceae. LV- Conversion of 8 α ,13- epoxy-labd-one into 3 β -hydroxy-13,14,15,16-tetranorlabd-8(17)-oic Acid., *Aust. J. Chem.*, **33**, 155-168, 1980.
- 49 - BUDESINSKY, M. and KLINOT, J., Confirmation of ring A in triterpenoid ketones. Carbon-13 chemical shifts and spin lattice relaxation times of lupane and 18 α -oleanane derivatives, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **54**, 1928-1939, 1989.
- 50 - GABETTA, B., ZINI, G. and DANIELI, B., Minor diterpenoids of *Coleus forskohlii*, *Photochemistry*, **26** (3), 859-862, 1989.
- 51 - DE PASCUAL TERESA, J., SAN FELICIANO, A. i MIGUEL DEL CORRAL, M.J., Componentes de las arcectidas del "juniperus oxycedus"., *Oxido de 11- β -hidroxi-manalo*, *Farm. Nueva*, **41** (472), 343-344, 1976.
- 52 - FRANCOIS, P., LABLACHE COMBIER, A. et LEVISALLES, J. *Stéréochimie. VIII - Derivés bromés du diméthyl-4,4 (5 α) cholestane- III*, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2588-2595, 1965.
- 53 - EGGERT, H., VAN ANTWERP, C.L., BACCAN, S. and DJERASSI, J., Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Hydroxysteroids, *J. Org. Chem.*, **41** (1), 71-78, 1976.
- 54 - BOWDEN, K., HEILBRON, I.M., JONES, E.R.H., WEEDON, B.C.L., *J. Chem. Soc.*, **39**, 1946.
-

CHAPITRE III

LES LABIEES

C'est une famille cosmopolite qui compte 200 genres et environ 3 000 espèces. Ce sont souvent des plantes parfumées, aromatiques, à tiges quadrangulaires, à feuilles opposées ou verticillées, simples, sans stipules. Les fleurs sont hermaphrodites, zygomorphes à calice persistant avec cinq sépales irréguliers.

La répartition et l'habitat sont variés : *Ocimum basilicum*, originaire des Indes est actuellement cultivé dans toutes les régions tropicales et tempérées pour ses multiples usages. *Hyptis spicigera* est surtout commun dans les marécages et les rivières où il s'installe après les cultures et le retrait des eaux.

Nous étudions cette famille à travers les deux espèces ci-dessus citées.

III - 1 - BOTANIQUE ET USAGE

III - 1.1 - *OCIMUM BASILICUM* LINNE

► **Synonymes** : *Ocimum americanum* L, *Ocimum lancealatum* Shum et Thonn, *Ocimum dichotomum* Hochst ex Benth, *Ocimum manthaefolium* A. Chev....

► **Nom vernaculaire** (gôr : Eddiri) (français : basilic)

► **Description botanique** (figure III-1) (1).

C'est une plante herbacée, ligneuse, très ramifiée, atteignant quelquefois 1 m de hauteur. Les feuilles opposées sont denticulées ; les pétioles sont ovales ou obovales, cunées à la base et acuminées au sommet. L'inflorescence, en racème spiciforme terminal, est lâche et formée de petits groupes de fleurs blanchâtres et présentant deux



Figure III - 1 : *Ocimum basilicum* Linné

lèvres : la partie supérieure est plus développée et porte quatre dents au sommet, tandis que la partie inférieure est courte et arrondie.

► **Usages traditionnels**

En médecine traditionnelle africaine, le suc de feuilles est utilisé dans le nez contre les céphalées ; la pulpe des feuilles est utilisée *per os* dans l'hypotrophie foetale et délayée dans de l'eau pour la toilette intime dans les dystocies. Les parties aériennes de la plante sont employées sous forme de décocté aqueux, seules ou en association avec les feuilles de *Hildegardia barteri*, en boisson et en bain dans l'hypertension artérielle, la fièvre et le rhume ; en association avec les feuilles de *Alchornea cordifolia* et de *Cymbopogon citratus*, on la prescrit *per os*, dans les drépanocytoses (1).

La médecine populaire reconnaît en cette plante des propriétés calmantes, ou un remède contre les poisons, les morsures de serpent et les piqûres de scorpion.

Cultivée en France, en Hongrie, en Indonésie, au Maroc et aux U.S.A., le basilic donne des rendements importants de l'ordre de 20 à 25 tonnes de produits frais à l'hectare (2). Au Tchad, les maraîchers plantent le basilic au bord des fleuves. On trouve également quelques pieds dans les jardins des habitations urbaines. Empaquetées dans des sachets en plastique, les feuilles séchées sont vendues pour leur usage en boisson théiforme (environ 50 FF/kg de feuilles séchées).

III - 1.2 - *HYPTIS SPICIGERA* LAM.

► **Nom vernaculaire (ngambay) :** keur mbô (sésame des marécages)

► **Description botanique (figure III-2) (1).**

C'est une plante annuelle, pileuse, scabre, ligneuse à la base, érigée et atteignant plus d'un mètre de haut. Les feuilles opposées sont lancéolées, longuement cunées à la base, acuminées au sommet, avec des pétioles de longueur variable (0,5 à

4 cm). Longs de 2 à 10 cm et ayant un diamètre de 5 à 15 mm, les épis compacts terminaux portent des fleurs blanches entourées de bractées. Le calice est muni de lobe filiformes, pubescents.

► **Usages traditionnels**

Le décocté de *Hyptis spicigera* est utilisé en lavement ou en boisson théiforme comme eupnéique, béchique, excitant et fluidifiant des sécrétions bronchiques. La poudre des organes aériens est utilisé comme antimigraineux ; pour combattre rapidement céphalées et coryzas, on introduit les inflorescences fraîches dans les narines.

III - 2 - EXTRACTION ET ANALYSE DES COMPOSANTS VOLATILS.

III - 2.1 - OCIMUM BASILICUM L.

III - 2.1.1 - Travaux antérieurs

Le genre *Ocimum* a fait l'objet de nombreux travaux scientifiques (3-18) ; mais nous évoquerons uniquement ici les travaux les plus remarquables et les plus récents relatifs à l'espèce *Ocimum basilicum*.

Les études analytiques réalisées sur les *Ocimum basilicum* de différentes origines, ont permis de les regrouper en chémotypes.

- le **type I** d'Europe ou basilic doux, riche en linalol **93** et méthyl chavicol **100** ; il donne une essence très appréciée de par sa finesse.
- le **type II** à méthyl chavicol **100** qui est très utilisé en parfumerie et cosmétologie. Cette essence produite à La Réunion, à Madagascar, aux Comores et aux Seychelles,



T. PENG

Figure III - 2 : *Hyptis spicigera* Lam

Tableau III - 1 : Composition des huiles essentielles d'*Ocimum basilicum*

Composant	Europe (2)	Réunion Comores Seychelles (2)	Madagascar (13)	Côte d'Ivoire (18)	Cameroun (18)
α -pinène 5	0,11-0,17	0,2-0,4	0,2	0,5	2,3
camphène 85	0,02-0,07	0,1	0,2	-	-
sabinène 86	-	traces-0,1	0,2	-	1,1
β -pinène 6	0,21-0,26	traces-0,3	0,4	0,2	4,8
myrcène 87		0,16-0,18	0,1-0,5	-	1,0
p-cymène 71	traces-0,15	traces	0,1	-	-
limonène 88	0,12-0,2	0,1-0,2	0,3	-	-
1,8-cinéole 3	2,7-30,4	2,4	30,5	4,7	76,5
cis-ocimène 89	2,7-30,4	2,4	0,1	-	-
trans-ocimène 90	0,46-0,7	1,0-2,6	0,9	2,5	-
terpinolène 91	traces-0,07	traces-0,1	-	0,8	0,3
γ -terpinène 92	0,46-0,7	0,1	-	-	-
linalol 93	39,1-54,7	0,7	1,7	37,5	0,4
cis hexen-3-ol 94	traces-0,5	traces	-	-	-

est l'objet de fraudes diverses, en particulier d'addition d'Ylang-ylang qui augmente sa teneur en linalol et la rapproche ainsi du type européen (2) ;

- le type III à cinnamate de méthyle 104, rencontré en Egypte, en Bulgarie, en Sicile et en Haïti (23).

- le type IV à eugéno1 1, contenant entre 30 à 68 % de ce constituant, est surtout produit à Java, à Samoa, en Russie et aux Seychelles.

Le tableau III-1 présente la composition des huiles essentielles d'*Ocimum basilicum* en fonction de leurs origines.

terpinen-4-ol 95	traces	2,4	0,2	10,7	1,5
α -terpinéol 27	0,9	1,19	0,1	-	5,0
menthol 96	0,27-0,36	traces	-	-	-
géraniol 97	0,05-0,39	traces	-	-	-
citronellol 98	1,63-2,8	0,3	-	-	-
fenchol 99	5,2-9,2	0,5	-	-	-
eugénol 1	3,4-6,6	0,5	0,4	16,9	-
méthyl chavicol 100	23,2-31,8	70-87,8	83,4	1,1	-
méthyl eugénol 101	0,49-0,8	0,6-1,3	2,1	2,7	-
acétate de fenchyle 102	0,07-0,24	0,6	-	-	-
acétate d' α -terpényle 103	2,17-6,3	0,1	-	-	-
cinnamate de méthyle 104	0,16-0,5	traces	-	-	-
α -copaène 9	0,54-0,83	0,2	-	0,4	-
β -caryophyllène 2	0,98-1,0	2,4	0,6	-	0,4
isocaryophyllène 105	5,2-9,2	0,5	-	0,4	-
cis α -bergamotène 106	5,2-9,2	0,5	-	0,4	-
humulène 12	traces	5,0-11,2	-	-	1,0
muurolène 13	traces	5,0-11,2	-	1,4	0,4
δ -cadinène 15	traces	traces	-	-	1,4
cadinol 107	traces	0,6	-	-	-

Souvent, il existe des essences de basilic dont la composition ne correspond à aucun de ces quatre groupes. Ainsi dans l'huile essentielle du Cameroun, le cinéole-1,8 3 prédomine (76,5 %), tandis que dans celle de la Côte d'Ivoire, on trouve le linalol 93 (37,5 %), l'eugénol 1 (16,9 %) et un peu de terpinen-4-ol 95 (10,7 %) (18). De même, NIGAM et coll. (16), analysant les essences extraites soit des fleurs, soit des feuilles, trouvent respectivement des teneurs de 68,2 % et 77,2 % en linalol 93, 4,3 % et 3,3 %

en méthylchavicol **100**, 14,0 % et 6,0 % en cinnamate de méthyle **104** ; cette composition situe cette variété entre le type européen I et le type à cinnamate de méthyle III.

Plus récemment, CARMU et coll. (19) ont montré que l'huile essentielle du Portugal est également intermédiaire entre les deux types ci-dessus évoqués, les composants majeurs étant le linalol **93** (32,2 %) et le méthylchavicol **100** (16,4 %). Par contre, l'essence de basilic cultivée en Turquie et analysée par AKGUL (20) renferme 45,7 % de linalol **93** et 13,4 % d'eugénol **1** ; ceci situe cette variété entre le type européen I et le type à eugénol IV. Il en est de même de l'essence de l'Arabie (23).

A l'évidence, les extraits de basilic présentent des compositions très fluctuantes et le lieu de production semble un paramètre des plus importants. De ce fait, il nous a paru indispensable de procéder à une étude des composants volatils d'*Ocimum basilicum* du Tchad, en vue de situer cette variété par rapport aux précédentes.

III - 2.1.2 - Analyse qualitative et quantitative

Le matériel végétal de référence a été constitué par l'ensemble des feuilles de plusieurs plants d'*Ocimum basilicum* récoltés le 15/06/1989, le semis ayant été effectué le 13/12/1988 et le repiquage le 17/01/1989. Ces feuilles ont été séchées pendant 4 jours sous abri. L'hydrodistillation fournit une huile essentielle, d'aspect jaune pâle, avec un rendement variant de 0,98 à 1,20 %. Parallèlement, afin de repérer la formation éventuelle d'artefacts au cours de l'hydrodistillation, le même matériel végétal a été extrait au dichlorométhane.

L'analyse par C.G. et CG/SM des échantillons d'huile essentielle et de concrète chlorométhylénique, a permis d'identifier presque tous les constituants dont le taux dépasse 0,1 %. Le tableau III-2 résume ces résultats.

L'examen de ce tableau révèle que du point de vue qualitatif, il n'y a pas de différence entre la concrète chlorométhylénique et l'huile essentielle d'*Ocimum basilicum*, néanmoins, certains produits, bien que présents dans la concrète, sont absents dans l'huile essentielle. La composition quantitative, quant à elle, est assez différente : on trouve 47,2 % de monoterpènes oxygénés dans l'huile essentielle contre 58 % dans la concrète ; le linalol **93** reste cependant le composant majoritaire dans les deux extraits.

Tableau III - 2 : Composition de l'huile essentielle et de la concrète de l'*Ocimum basilicum*

TR	Composants	Huile essentielle	Concrète
5,27	α -pinène 5	0,3	0,3
5,65	camphène 85	0,2	0,3
6,10	sabinène 86		0,2
6,20	β -pinène 6		0,3
6,60	myrcène 87	0,3	1,1
7,80	p-cymène 71		0,3
8,20	cinéole-1,8 3	5,6	3,4
8,30	limonène 88	0,7	0,5
8,90	cis-oxyde de linalyle 108	-	0,2
9,20	trans-oxyde de linalyle 109	-	0,2
9,60	linalol 93	35,2	42,8
9,95	fenchol 99	0,1	0,3
10,10	camphre 4		0,3
11,60	bornéol 110		0,2
12,15	acétate d'hexényle 111		0,1
12,40	α -terpinéol 27	2,1	1,8
13,00	dodécane		0,7

13,50	acétate de linalyle 112	4,3	2,6
15,40	acétate de bornyle 113		6,1
17,43	eugénol 1	15,1	14,3
20,65	cis α -bergamotène 106	12,1	10,2
21,20	α -humulène 12	0,7	0,2
21,40	β -farnésène-E 115		0,1
22,10	bisabolène 114		0,2
22,90	acétate d'eugényle 118	0,1	0,3
23,10	calaménènes 16, 17	0,9	0,3
23,30	δ -cadinène 15	8,2	3,6
23,50	bisabolène-Z 119		0,1
24,85	spathuléol 84	0,9	0,2
26,60	bisabolol 120		0,3
27,15	cadinol 107	11,0	7,4

Ce résultat montre que *Ocimum basilicum* du Tchad n'appartient à aucun type défini dans la littérature. Toutefois, cette espèce se rapproche de celle de Côte d'Ivoire qui contient 37,5 % de linalol 93 et 17 % d'eugénol 1 (18). Elle est différente de l'espèce du Cameroun voisin qui contient 76,5 % de cinéole 3 (18) (tableau III-1). Ce résultat paraît quelque peu singulier ; il convient d'étudier la composition de la plante en tenant compte des variabilités selon les différents organes de la plante et selon la date de récolte.

III - 2.1.3 - Variabilité saisonnière

Cette étude a été réalisée entre Juin et Novembre 1989. Les échantillons sont constitués de l'ensemble des feuilles cueillies sur dix plants et séchées à l'air libre.

Chacun des matériaux est extrait au dichlorométhane et les six concrètes ainsi obtenues sont analysées par C.G. Le tableau III-3 regroupe les résultats.

Ce tableau montre que le linalol **93** reste le composé prépondérant dans les feuilles d'*Ocimum basilicum* du Tchad ; on trouve ensuite l' α -bergamotène **106** (8-11 %), l' α -cadinol **107** (6-10 %) et l'acétate de bornyle **113** (3-8 %).

Tableau III - 3 : Composition de l'extrait d'*Ocimum basilicum* en fonction de la date de récolte

TR	Composants	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre
5,27	α -pinène 5	0,5	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2
5,65	camphène 85	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2
6,10	sabinène 86	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,8
6,20	β -pinène 6	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2
6,60	myrcène 87	4,0	3,3	1,1	0,8	1,9	3,6
7,80	p-cymène 71	0,1	0,3	0,2	0,2	0,1	0,9
8,20	cinéole-1,8 3	2,5	3,1	2,6	2,5	3,3	0,2
8,30	limonène 88	0,7	0,5	0,1	0,2	0,2	0,2
8,90	cis-oxyde de linalyle 108	0,4	0,3	0,2	0,3	0,5	0,7
9,20	trans-oxyde de linalyle 109	0,7	0,3	0,2	0,6	1,0	1,1
9,60	linalol 93	38,1	53,4	58,5	40,8	36,7	35,0
9,95	fenchol 99	n	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2
10,10	camphre 4	n	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2
11,60	bornéol 110	n	0,2	0,3	0,5	0,5	0,5
12,15	acétate d'hexényle 111	0,7	0,2	0,5	0,4	0,5	0,3
12,40	α -terpinéol 27	1,1	0,7	0,8	0,9	1,0	0,9
13,00	dodécane	1,5	0,7	0,5	0,5	1,4	1,6

13,50	acétate de linalyle 112	3,2	2,4	1,0	0,5	1,2	1,6
15,40	acétate de bornyle 113	7,8	5,6	4,4	3,1	5,2	6,0
17,43	eugénol 1	2,7	3,7	6,3	21,0	22,6	22,3
20,65	cis α -bergamotène 106	11,3	10,6	9,9	9,0	8,7	8,3
21,20	α -humulène 12	0,7	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2
21,40	bisabolène-E 114	1,4	0,5	0,2	0,4	1,0	1,1
22,10	farnésène 115	1,3	0,2	0,3	0,5	0,7	0,2
22,90	acétate d'eugényle 118	n	0,3	0,2	0,3	0,7	0,9
23,30	δ -cadinène 15	5,4	3,8	4,4	3,8	4,0	3,6
23,10	calamenène 16, 17	1,3	0,2	0,2	0,5	0,7	0,6
23,50	bisabolène-Z 119	0,7	0,3	0,3	0,3	0,5	0,2
24,85	spathuléol 84	1,2	0,2	0,3	0,9	0,7	0,7
26,60	bisabolol 120	1,2	0,3	0,4	0,9	1,0	0,9
27,15	cadinol 107	9,8	7,8	7,1	7,0	6,1	6,5

n : non identifié

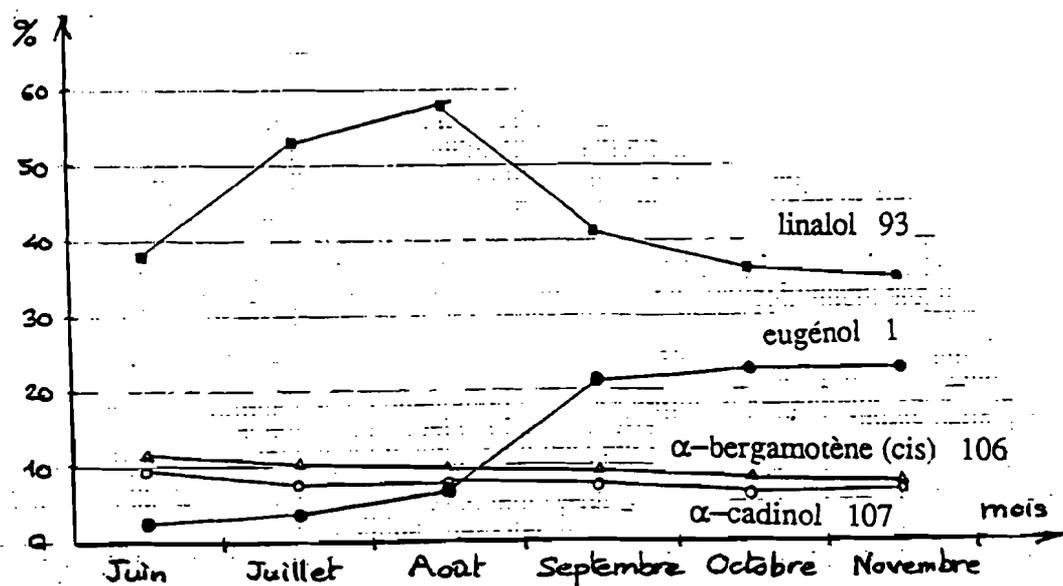


Figure III - 3 : Evolution du taux des principaux composants de *Ocimum basilicum* avec le cycle végétal.

Il faut noter le taux de l'eugéno1 1 qui est relativement faible dans les trois premiers mois de récolte (3-6 %), et qui augmente brusquement dans les trois derniers mois (21-22 %). La figure III-3 montre la fluctuation du taux des composants majeurs en fonction de la date de récolte.

D'après le tableau III-3, le taux de linalol 93 augmente régulièrement et atteint un maximum en août ; celui de l'eugéno1 1, insignifiant chez le jeune plant, s'accumule et se stabilise aux environs de 20 %. L' α -bergamotène 106 et le δ -cadinène 15 diminuent légèrement tandis que le cadinol 107 et le 1,8-cinéole 3 conservent un taux pratiquement constant au cours du cycle végétatif.

La fluctuation des taux en linalol 93 et en eugéno1 1 est très remarquable ; on peut la rattacher aux conditions climatiques. En effet, la période couvrant les mois de Juillet de d'Août est la saison pluvieuse à N'Djaména (on note respectivement 140 mm et 250 mm de pluie durant ces deux mois). C'est également la période pour laquelle on obtient un taux maximum en linalol.

On peut lier ce facteur au besoin de défense du matériel cytologique, puisqu'en période de forte pluviométrie, le développement des levures et autre agents pathogènes susceptibles de détruire le végétal est favorisé. Ceci est d'autant plus remarquable qu'aux trois derniers mois de pluies où il y a diminution du taux de linalol 93, la plante secrète davantage d'eugéno1 1 pour renforcer sa protection.

Linalol 93 et eugéno1 1 apparaissent alors comme un mélange antimycosique, leur teneur totale mensuelle étant fonction de la quantité d'eau tombée. Ce fait est également noté dans KIRK OTHMER (24).

III - 2.1.4 - Variabilité intraspécifique

DENYS et coll. (21), analysant les huiles essentielles des feuilles tiges et inflorescences *d'Ocimum micranthum* Willd, sont arrivés au résultat suivant :

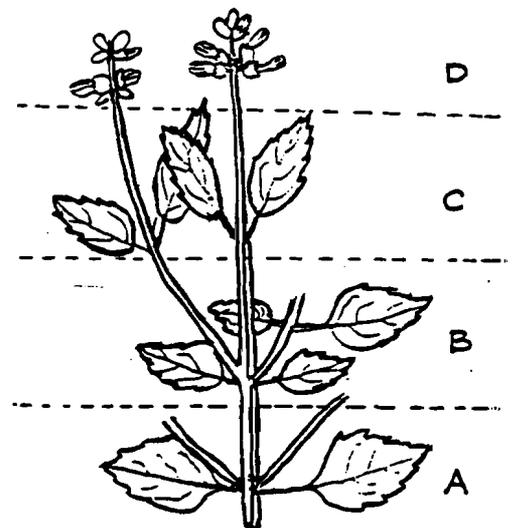
l'eugénoï 1, le constituant majeur dans les feuilles (20,5 %) n'existe qu'à l'état de trace dans les fleurs et les tiges ; le 1,8-cinéole 3, prépondérant dans les feuilles (20 %), se trouve à un taux de 7 % dans les fleurs et de 10,9 % dans les tiges ; enfin, le β -sélinène 14, minoritaire dans les feuilles (4,7 %) et les tiges (4,7 %), devient important dans les fleurs (14,7 %).

Plus récemment, en 1991, BOBIN et coll. (22), effectuant l'analyse chromatographique des feuilles fraîches d'*Ocimum basilicum* de France, récoltées à maturité, ont pu constater des différences notables de profil chromatographique en fonction du lieu de la prise d'essai :

- les petites feuilles du sommet de la plante donnent les chromatogrammes les plus riches en pics ;
- sur une même feuille, la pointe est de loin la plus riche en composants volatils ; la partie proche du pétiole est la plus pauvre.

Ces résultats rapportés nous ont incité à comparer les compositions chimiques de différentes parties de la plante. Pour cela, nous avons divisé la plante conformément au schéma ci-après ; on définit ainsi les différents parties :

- les feuilles de base, les plus âgées (zone A) ;
- les feuilles matures (zone B) ;
- les feuilles de jeunesse (zone C) ;
- les inflorescences (zone D).



En fait, nous avons constitué quatre échantillons en utilisant dix plants récoltés le 15 Juin 1989. Ce matériel végétal a été séché dans les mêmes conditions. Comme précédemment, nous avons préparé les concrètes chlorométhyléniques de chacun des quatre échantillons, puis nous avons procédé aux analyses par C.G.

Le tableau III-4 montre quelques évolutions significatives : la proportion de monoterpènes oxygénés croît de 42 % dans les feuilles de base à 49 % dans les feuilles de sommet ; elle atteint 56 % dans les inflorescences. D'autre part, le linalol **93** reste le composant essentiel dans toutes les concrètes ; sa composition varie quasi linéairement avec la position des feuilles (voir tableau III-4). Le même tableau révèle que l'eugénol **1** et son acétate **118** sont quantitativement importants dans les jeunes feuilles et ne sont que minoritaires dans les feuilles âgées, les feuilles matures et les inflorescences.

Ces résultats s'accordent avec ceux obtenus par DENYS et coll. (21).

Il faut également remarquer la baisse brutale de la teneur en *cis*- α -bergamotène **106** et l'augmentation subséquente de la teneur en α -cadinol **107** dans les inflorescences. En se référant à la biogenèse de ces deux sesquiterpènes qui ont le même précurseur, le (2Z,6E) farnesylpyrophosphate (25), on se rend à l'évidence que la voie de bioconversion donnant le cadinol est privilégiée par rapport à l'autre, dans les inflorescences. Dans les feuilles, les proportions de ces deux sesquiterpènes restent quasiment identiques.

L'hydrocarbure sesquiterpénique provenant du squelette cadinane, le δ -cadinène **15** est présent dans les différents organes en proportion appréciable ; la teneur décroît légèrement des feuilles âgées vers les feuilles les plus jeunes. Le dérivé monoterpénique quantitativement important est l'acétate de bornyle **113** ; l'alcool correspondant, le bornéol **110** n'est qu'en trace dans les feuilles plus âgées et absent dans les inflorescences.

Tableau III - 4 : Composition chimiques des extraits de différentes parties de *Ocimum basilicum*.

TR	Composants	A	B	C	D
5,27	α -pinène 5	0,8	0,6	0,2	0,1
5,65	camphène 85	0,7	0,4	0,2	0,2
6,10	sabinène 86	0,6	0,3	0,2	0,2
6,20	β -pinène 6	0,6	0,3	0,3	0,2
6,60	myrcène 87	3,6	3,0	2,4	0,2
7,80	p-cymène 71	0,6	0,2	0,2	0,2
8,20	cinéole-1,8 3	1,8	3,7	4,1	1,5
8,30	limonène 88	1,1	0,6	0,2	0,2
8,90	cis-oxyde de linalyle 108	1,2	1,0	0,3	0,5
9,20	trans-oxyde de linalyle 109	1,2	0,4	0,3	0,5
9,60	linalol 93	28,7	31,8	36,9	46,5
10,10	camphre 4	1,6	0,4	-	-
11,60	bornéol 110	0,6	0,2	-	-
12,10	acétate d'hexényle 111	0,2	0,2	-	-
12,40	α -terpinéol 27	1,8	1,0	0,6	2,1
13,00	dodécane	1,0	1,0	0,2	-
13,50	acétate de linalyle 112	6,4	4,8	1,3	-
15,40	acétate de bornyle 113	6,3	6,0	4,3	4,7
17,43	eugénol 1	0,9	1,6	14,5	2,3
20,65	cis α -bergamotène 106	11,6	12,0	12,3	0,4
21,20	α -humulène 12	1,2	1,0	0,6	-
21,40	farnésène 115	1,2	0,8	0,8	5,2
22,10	bisabolène-E 114	1,2	1,0	0,8	0,8
22,90	acétate d'eugényle 118	1,1	1,6	1,8	5,6

23,10	calaménènes 16, 17	0,9	0,4	0,3	-
23,30	δ -cadinène 15	8,7	8,2	4,3	6,7
23,50	bisabolène-Z 119	0,9	0,6	0,5	1,1
24,85	spathuléol 84	1,1	0,9	0,8	1,5
26,60	bisabolol 120	2,4	1,9	0,9	2,9
27,15	cadinol 107	12,0	12,7	10,2	16,1

L'analyse par C.G. des tiges et des racines de la plante révèle davantage de produits lourds. Cependant, on a pu détecter dans les tiges le linalol 93, le dodécane, des traces d'acétate de bornyle 113. Dans les racines, sont identifiés : le bornéol 110, l' α -terpinéol 27, le cis- α -bergamotène 106, le δ -cadinène 15, le spathuléol 84 et l' α -cadinol 107. Tous ces terpénoïdes se trouvent à de faibles taux.

En conclusion, nous soulignons que l'étude de la variabilité intraspécifique de l'*Ocimum basilicum* du Tchad a permis de définir de manière univoque la composition chimique de l'espèce : elle contient principalement le linalol 93 (22 à 40 %), le cis- α -bergamotène 106 (12 %), l' α -cadinol 107 (10-12 %) et l'acétate de bornyle 113 (4 à 6 %). Ce profil chimique n'autorise aucune appartenance aux types d'*Ocimum* généralement rencontrés.

Mais cette composition est tributaire de la variabilité saisonnière, même si les composants majeurs restent les mêmes. Il apparaît que la meilleure période de récolte du basilic tchadien est le mois d'août. Cependant il faut prendre la précaution de suspendre le matériel végétal dans un endroit aéré pour minimiser l'attaque des agents pathogènes. On obtiendrait alors une essence riche en linalol, proche du type européen.

III - 2.2 - *HYPTIS SPICIGERA* LAM.

III - 2.2.1 - Travaux antérieurs

Le genre *Hyptis* a été étudié à travers plusieurs espèces. Mais une seule publication récente fait mention de la composition chimique de l'huile essentielle des parties aériennes de *Hyptis spicigera* poussant au Nigéria (26). Celle-ci contient très majoritairement des terpènes (plus de 87 %) parmi lesquels le β -caryophyllène 2 représente 67,6 % ; à côté de ce composant les auteurs ont noté la présence d' α -pinène 5, d'octène-3-ol, d' α -humulène 12 et d'oxyde de caryophyllène 18.

En sus des terpènes, l'huile essentielle nigériane contient des esters méthylique d'acides gras saturés et insaturés.

Nous avons pour notre part étudié l'espèce tchadienne en vue de confirmer le travail de ONAYADE et coll. (26)

III - 2.2.2 - Analyse des composants volatils

Les échantillons de *Hyptis spicigera* ont été récoltés le 30/12/1991 à Moundou, dans la zone inondable où se pratique la culture du riz. A partir d'un lot de dix plants, on a séparé les inflorescences des feuilles. Les échantillons ainsi obtenus sont soumis à une extraction chlorométhylque ; les feuilles fournissent une concrète avec un rendement de 1,8 % ; la concrète des inflorescences s'obtient avec un meilleur rendement (3,1 %). Les deux concrètes ont été analysées par C.G. dans les mêmes conditions. Les compositions quantitatives de ces deux concrètes sont consignées dans le tableau III-5.

L'examen de ce tableau montre immédiatement que nos échantillons sont très différents de ceux issus de l'espèce récoltée au Nigéria ; en particulier le taux de β -caryophyllène est inférieur au dixième de ceux observés par les auteurs.

Tableau III - 5 : Composition des extraits de *Hyptis spicigera*.

T.R.	Composants	Feuilles	Inflorescences
5,06	α -thuyène 121	4,3	0,7
5,27	α -pinène 5	23,6	11,8
6,10	sabinène 86	9,3	1,0
6,20	β -pinène 6	7,3	4,8
6,60	myrcène 87	0,3	0,9
7,12	décane	1,9	0,2
7,80	p-cymène 71	0,8	8,9
8,20	1,8-cinéole 3	9,0	16,1
8,30	limonène 88	0,3	
8,42	γ -terpinène 92	0,9	12,2
8,53	p-cyménène 122	2,8	
10,00	undécane	0,3	0,5
10,80	pinocarvéol 41	2,1	0,9
11,15	carvéol 61	0,6	0,5
11,87	terpinène-4-ol 95	1,6	
12,08	p-cymène-8-ol 60	9,2	28,5
12,60	verbénone 43	0,3	0,6
12,88	dodécane	0,2	1,0
13,27	thymol 123		3,0
20,30	β -caryophyllène 2	5,9	2,6
20,47	C ₁₅ H ₂₄	0,3	
20,72	α -humulène 12	0,6	0,3
21,32	C ₁₅ H ₂₄	0,2	
22,00	germacrène D 57	0,8	0,6

24,93	α -élémol 124	0,3	
25,10	oxyde de caryophyllène 18	11,2	2,9
25,79	oxyde d'hymulène 19, 20	1,2	0,2
26,04	$C_{15}H_{26}O$ (M = 222)	2,4	0,7
26,47	$C_{15}H_{24}O$	1,6	0,6
27,15	cadinol 107	0,2	

Dans les extraits de *Hyptis spicigera* que nous avons étudié le composant le plus caractéristique semble être le p-cyménol 60 ; il représente près de 10 % de la fraction volatile de la concrète des feuilles et près de 30 % de la concrète des inflorescences. Les pinènes 5, 6 et le 1,8-cinéole 3 existent également en proportion significative.

A côté de ces constituants majeurs, d'autres éléments nécessitent d'être soulignés :

- la présence de plus de 11 % d'oxyde de caryophyllène 18 dans la concrète des feuilles ; cette proportion est sensiblement le double de celle de l'hydrocarbure sesquiterpénique correspondant ;
- les quantités relativement importantes de sabinène 86 et d' α -thujène 121 dans cette même concrète ;
- l'existence de pourcentages élevés de p-cymène 71, de γ -terpinène 92 et de thymol 123 (trois composés apparentés dans les processus de biogénèse dans la concrète des inflorescences).

Nous noterons enfin que le sesquiterpène oxygéné de masse moléculaire 222 ($C_{15}H_{26}O$), repéré par ONAYADE et coll. (26) dans l'espèce nigériane, est également présent dans l'espèce tchadienne ; les taux de ce produit sont du même ordre de grandeur dans les deux espèces.

La grande différence entre ces deux *Hyptis spicigera* suggère l'existence de chemotypes. Il sera donc utile de procéder à l'analyse d'autres matériels végétaux, d'origines différentes, pour apporter une première réponse à cette question.

III - 3 - BIBLIOGRAPHIE

- 1 - VAN PUYVELDE, Y., PAGEZY, P. et KAYONGA, M., Afr. Med., 14 (135), 71-74, 1975.
- 2 - RICHARD, H. Quelques épices et aromates et leurs huiles essentielles, C.D.I.U.P.A., Série synthèses bibliographiques, n° 1, 1974.
- 3 - SOSTI, S.N., PUSHPANGADAN, P. and ATAI, C.K., Genus *Ocimum* : a potential source of new essential oils, Indian perfumr, vol. XX, Part I, 59-68, 1976.
- 4 - LAWRENCE, B.M., POWEL, R.H. and PEELE, D.M., Variation in the genus *Ocimum*, Annales techniques : VIIIth International Congress on Essential oils. Cannes-Grasse, Fedarom, 111-117, 1980.
- 5 - NTEZURUBANZA, L., SHEFFER, J.J.C. and BAERHEIM, S.A., Composition of essential oil of *Ocimum gratissimum* grown in Rwanda. Planta Medica, 421-423, 1987.
- 6 - SAINSBURY, M. and SOFOWORA, E.A., Essential oils from leaves and inflorescence of *Ocimum gratissimum*. Phytochemistry, 10, 3309-3310, 1971.
- 7 - EKUNDAYO, O., Essential oils VIII. Volatiles constituents of the leaves of *Ocimum viride*, Planta Medica, 200-202, 1986.
- 8 - NTEZURUBANZA, L., SHEFFER, J.J.C. and LOOMAN, A., Composition of essential of *Ocimum canum* grown in Rwanda, Pharm. Weekbl. Sci., 7, 273-276, 1986.

- 9 - NTEZURUBANZA, L., SHEFFER, J.J.C., LOOMAN, A. and BAERHEIM, S.A., Composition of the essential oil of *Ocimum kilimandscharicum* grown in Rwanda, *Planta Medica*, 50 (5), 385-388, 1988.
- 10 - SOFOWORA, E.A., A Study of the variations in essential oil of cultivated *Ocimum gratissimum*, *Heft*, 2, 173-176, 1970.
- 11 - CODIGNOLA, A., Un basilico canforato di interesse farceutico : *Ocimum kilimandscharicum* Gürks, *Rivista Italiana, E.P.P.O.S.*, 91-101, 1980.
- 12 - BROPHY, J. and JOGIA, M.K., Essential oils from Fijian *Ocimum basilicum* L, *Flavour and Frangrance Journal*, 1, 53-55, 1986.
- 13 - RANDRIAMIHARISOA, R., GAYDOU, E.M., BIANCHINI, J.P., RAVELO-JOANA, G. et VERNIN, G., Etude de la variation chimique et classification des huiles essentielles de basilic de Madagascar, *Sciences des aliments*, 6 (2), 221-231, 1986.
- 14 - GAYDOU, E.M., FAURE, R., BIANCHINI, J.P., LAMATY, G., RAKOTONIRAINY, O. and RANDRIAMIHARISOA, A.R., Sesquiterpène composition of basil oil. Assignment of ^1H and ^{13}C NMR spectra of β -elemene with two-dimensional NMR, *J. Agric. Food Chem.*, 37, 1032-1037, 1989.
- 15 - NTEZURUBANZA, L., SHEFFER, J.J.C. and BAERHEIM, S.A., Composition of essential oil of *Ocimum tricodon* grown in Rwanda, *J. Nat. Prod.*, 49 (5), 945-947, 1986.
- 16 - NIGAM, M., HANDA, K. and RAO, P., Gas Chromatography of the essential oil of sweet basil : a potential source of linalol, *India Parf. and Cosm.*, 51 (5), 151-153, 1968.
- 17 - DJERRARI, A., Thèse, Université de Montpellier II, Montpellier 1986.
- 18 - LAWRENCE, B.M., HOGG, J.W., TERHOVE, S.J. and PICHITAKUL, N., Essential Oils and their constituents. IX the Oils of *Ocimum sanctum* and *Ocimum basilicum* from Tailand, *Flavour Ind.*, 3, 47-49, 1972.

- 19 - CARMU, M., RAPOSO, E.J., VENANCIA, F. and FRAZAO, S., The essential oil of *Ocimum basilicum* L. from Portugal, *J. Ess. Oil Res.*, **2**, 269-274, 1990.
- 20 - AKGUL, A., Volatile oil composition of sweet basil (*Ocimum basilicum* L.) cultivated in Turkey, *Nahrung*, **33**, (1), 87-95, 1989.
- 21 - DENYS, C.J., SIMON, J.E. and WOOD, K.V., Essential oil of constituents of *Ocimum micranthum* Willd, *J. Agric. Food Chem.*, **38** (1), 120-2, 1990.
- 22 - BOBIN, M.E., GAU, F., PELLETIER, J. et COTTE, J., Etude de l'arôme de basilic, *Sezione scientifica, Eppos quarto numero - Luglio'91*, 3-13, 1991.
- 23 - FUN, C.E. and BAERHEIM, S.A., Composition of the essential oils of *Ocimum basilicum* var. *canum* and *O. gratissimum* L. grown on Aruba, *Flavour and Fragrance Journal*, **5**, 173-177, 1990.
- 24 - KIRK OTHMER, *Encyclopedia of Chemical technology*, 2nd ed., **14**, 178, 1967.
- 25 - LAWRENCE, P.M., *Phytochemistry, Organic metabolites*, vol.2, 255-281, New-York, 1973.
- 26 - ONAYADE, O.A., LOOMAN, A., SCHEFFER, J.J.C. and SVENDEN, A.B., Composition of the Herb Essential Oil of *Hyptis spicigera* Lam, *Flavour and Fragrance J.*, **5**, 101-105, 1990.

CHAPITRE IV

LES COMPOSEES

C'est une famille de plantes généralement herbacées à feuilles isolées. Les inflorescences sont disposées en capitules entourés d'une involucre. Les fleurs sont de type 5 avec calice réduit, corolle régulière, ligulée ou bilabée. Le fruit est un akène, souvent surmonté des restes du calice. La graine est exalbuminée. On note la présence d'un appareil sécréteur variable : laticifères articulés ou canaux sécréteurs d'origine endodermique (1).

Les Composées peuplent le globe entier et semblent particulièrement abondantes dans les régions tempérées et froides. Certains phylums sont propres à certaines parties des continents. Ainsi *Tagetes patula* est originaire d'Asie, tandis que *Chrysantellum americanum* se développe dans les régions tropicales d'Afrique et d'Amérique.

Nous procédons à l'étude phytochimique de ces deux espèces de Composées.

IV - 1 - BOTANIQUE ET USAGES

IV - 1.1 - *TAGETES PATULA* LINNE

► **Nom vernaculaire** : (français : Oeillet d'Inde) ; (anglais : Marigold).

► **Description botanique** (figure IV-1) (2,3)

Plante herbacée ne dépassant pas 50 cm de hauteur, *Tagetes patula* développe des capitules groupés en cymes, se trouvant en pédoncules de 5 à 10 cm de long et élargis dans leur partie supérieure. Les fleurs des capitules sont de couleurs brun-velouté, jaune ou orange, marqués de brun ou de rouge acajou. Les ligules sont longs de 8 à 10 mm et larges de 7 à 8 mm ; on observe une grande diversité de la disposition des fleurs sur les capitules.

► **Usage**

Tagetes patula est une plante ornementale par excellence, on la trouve dans de nombreux jardins de N'Djaména. La concrète et l'absolue de *Tagetes patula* sont utilisées en Europe dans les industries cosmétiques (arôme) et alimentaire (colorant). Les premières limitent cependant l'emploi de ces extraits car ils provoquent des irritations photoinduites de l'épiderme.

IV - 1.2 - *CHRYSANTHELLUM AMERICANUM* LINNE

► **Synonyme** : *Chrysanthellum indicum* DS subsp. *afroamericanum*

► **Nom vernaculaire** (ngambay) : Jermajeyn

► **Description botanique** (figure IV-2) (3)

C'est une plante dressée glabre, ramifiée, haute de 10 à 25 cm. Elle présente un limbe profondément trilobé, chaque limbe primaire étant encore trilobé au sommet. Les capitules larges de 3 à 4 mm sont munis de fleurs jaunes, tubulaires à l'intérieur, ligulées à l'extérieur.

► **Usage**

Au Tchad, l'aire de répartition de *Chrysanthellum americanum* comprend la région du Charibaguirmi et la zone méridionale.

C'est une plante condimentaire par excellence, utilisée dans la préparation des sauces, et à ce titre elle se vend dans les marchés (environ 30 FF/kg). Compte tenu de sa valeur marchande, elle fournit des revenus d'appoint aux femmes qui l'exploitent entre septembre et octobre. La plante traitée et vendue, souffre d'adultération par ajouts de feuilles séchées de carottes (*Daucus carotta*).

Le décocté de la plante entière, utilisé en lavement et en boisson est un remède populaire contre l'hépatite.

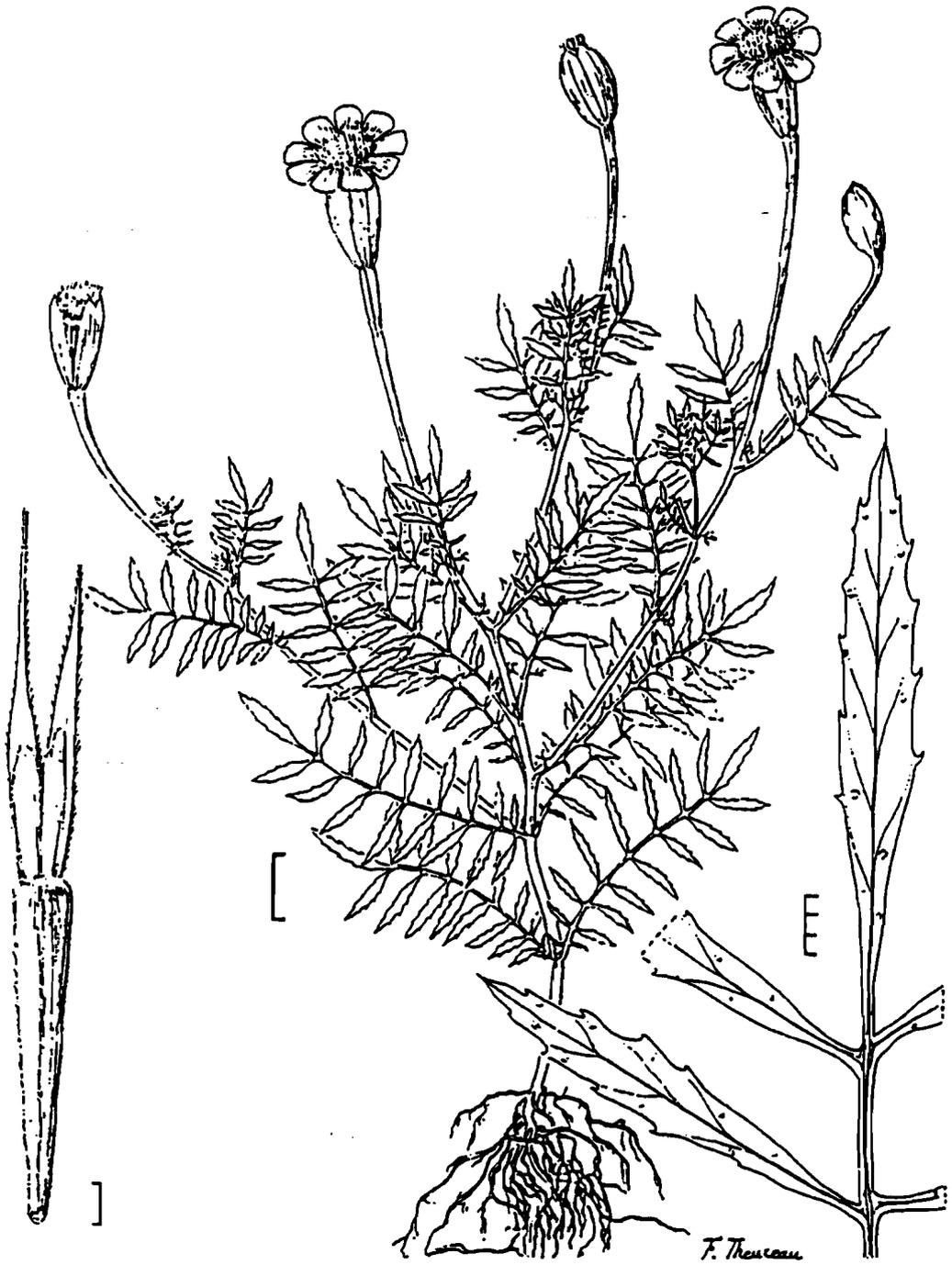


Figure IV - 1 : *Tagetes patula* L.

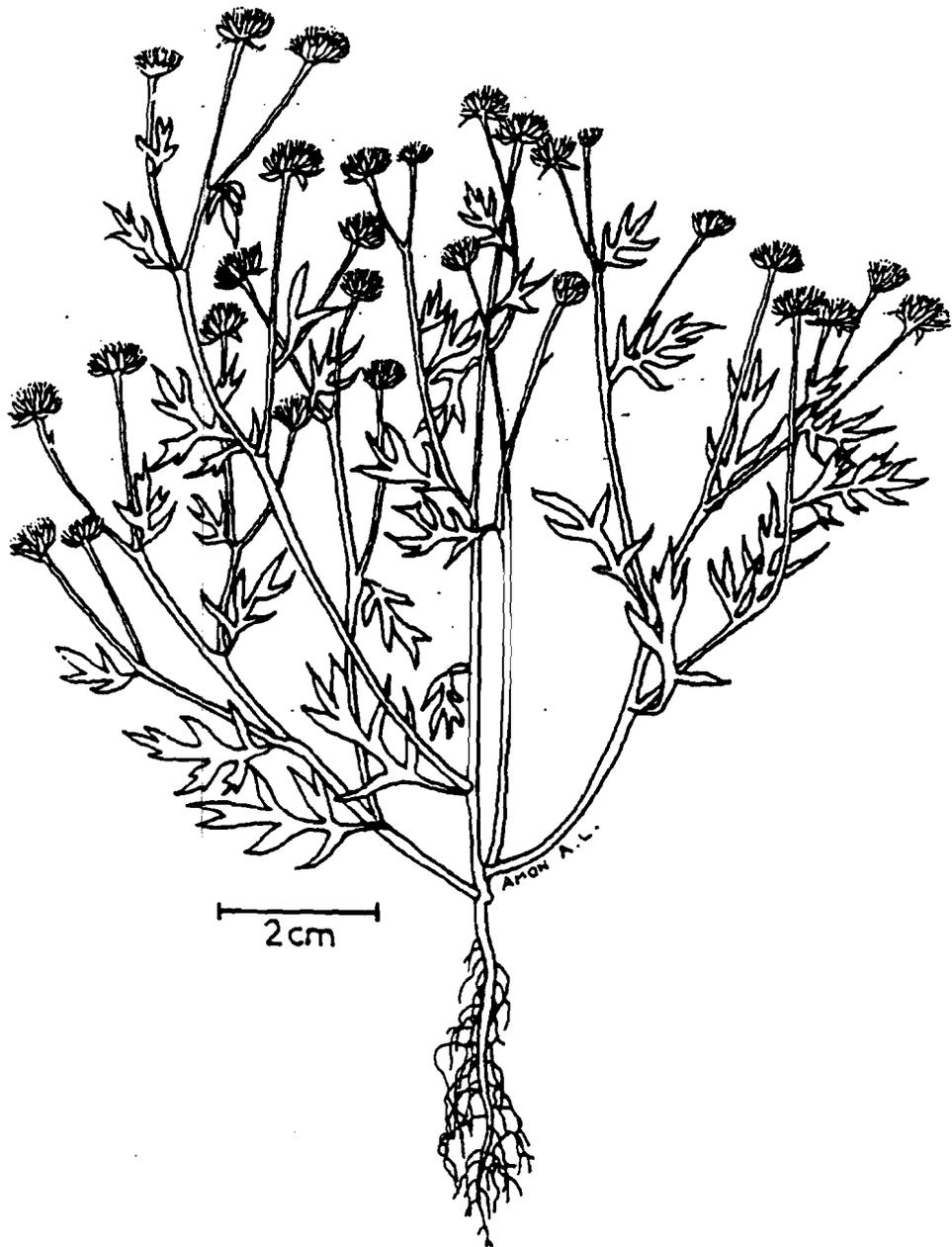


Figure IV - 2 : *Chrysanthellum americanum* L.

IV - 2 - ANALYSES QUANTITATIVE ET QUALITATIVE

IV - 2.1 - *TAGETES PATULA*

IV - 2.1.1 - Travaux antérieurs

Le genre *Tagetes* a fait l'objet de nombreux travaux chimiques ; pourtant l'espèce *Tagetes patula* a relativement peu retenu l'attention des chercheurs. La plupart des études qui l'intéresse traitent des polythiophènes (4-8), qu'on retrouve d'ailleurs dans de nombreuses Composées.

Les polythiophènes sont responsables de la phototoxicité des concrètes de Marigold ; il est vraisemblable que ces composés contribuent à la protection du matériel cytologique contre les attaques des parasites (9).

L'huile essentielle de *Tagetes patula* a seulement fait l'objet d'études sommaires (10,11). Les terpènes caractéristiques sont des monoterpènes linéaires : ocimènes 89, 90 tagétones 126, 127 et ociménone 128 ; elle contient également des proportions importantes de pipériténone 129, de limonène 88 et de β -caryophyllène 2.

Dans les extraits de pétales on a identifié d'autres composants peu volatils : de la 5-méthyléterqueratagétine (14) et le dipalmitate de la xanthophylle (15). Ce dernier produit est le principal responsable de la coloration orange foncé des concrètes de "Marigold".

Dans les extraits des feuilles de *Tagetes patula* on a identifié plusieurs benzofuranne dont l'isoeuparine (5-acétyl-4-hydroxy-2-isopropénylbenzofuranne) (12) et des flavonoïdes (13).

Nous avons préparé les extraits des fleurs et des feuilles de *Tagetes patula* présent au Tchad en vue de préciser la composition chimique des produits volatiles responsables de l'arôme.

IV - 2.1.2 - Analyse des extraits chlorométhylléniques

Le matériel végétal est constitué par les plants provenant de trois jardins de N'Djaména. Les fleurs et les parties aériennes sont extraites séparément par du dichlorométhane avec des rendements de 8 et de 5,2 %. De couleur jaune foncé et d'aspect pateux, la concrète des fleurs exhale une forte odeur ; la concrète des tiges et feuilles est plus fluide et moins colorée. Les deux extraits ont été analysés par C.G. et par GC/SM. Nous les commenterons successivement.

IV - 2.1.3 - Concrète des fleurs

L'analyse chromatographique porte naturellement sur la seule fraction volatile de la concrète. Le tableau IV-1 résume les résultats qualitatifs et quantitatifs obtenus.

Sur le plan qualitatif, quatre familles de composés ont été repérées. Les identifications ont été menées à bien, à la fois par comparaison des indices de rétention et/ou des spectres de masse et par interprétation de ces spectres de masse. Nous avons également procédé à des fractionnements chromatographiques et à des purifications pour préciser la structure de quelques composés.

Tableau IV - 1 : Composition des extraits de *Tagetes patula*

T.R.	Composants	Fleurs	Feuilles
6,20	β -pinène 6	0,2	0,3
6,60	myrcène 87	0,3	0,2
7,70	limonène 88	2,7	5,2
7,80	alcool benzylique	0,5	0
7,85	ocimène Z 89	17,9	9,4
8,20	ocimène E 90	4,1	1,5

9,50	terpinolène 91	11	16,5
9,95	phényléthanol	0,2	1
10,95	p-méthylacétophénone	0,8	0,4
11,05	oxyde d'ocimène Z 134	6,1	7,6
11,40	oxyde d'ocimène E 135	7,0	4,4
11,50	isobutyrate d'hexenyle 54	1,2	
11,70	butyrate d'hexenyle 55	1,3	
11,80	acétate de benzyle	0,3	
11,95	tagétone Z 126		0,5
12,30	tagétone E 127	0,2	2,7
12,45	α -terpinéol 27	0,3	0,7
14,05	acétate de phényléthyle 53	1,2	0,6
15,40	acéte M = 196		0,6
15,80	ocimènone 128	0,2	0,4
16,15	M = 198	0,9	5,0
16,30	pipériténone 129	3,7	11,2
17,45	eugéno1 1	0,7	
17,80	acétate de terpinyle 103	0,4	2,9
20,20	β -caryophyllène 2	6,7	4,6
21,15	α -humulène 12	4,4	0,4
21,25	β -farnésène E 117	0,9	1,6
23,00	α -farnésène EZ 115	1,7	3,0
23,55	α -farnésène EE 116	0,3	0,6
24,15	nérolidol 144	0,2	2,0
26,20	130	1,7	
26,60	hexadécane	0,3	0,2
37,45	acide palmitique	1,9	4,2

35,75	131	6,9	
33,00	décane	0,8	0,4
39,10	eicosane	1,5	0,9
40,30	non identifié	1,2	
42,10	acide linoléique	0,6	8,2
41,90	α -terthiényle 132	4,9	
42,30	eneicosane	0,3	0,4
44,65	acétate 133	1,7	
45,50	docosane	2,0	1,5

► **Composés aréniques non terpéniques**

Ils sont principalement constitués par l'alcool phényléthylique, l'alcool benzylique, l'eugénol et les acétates des deux premiers. Ceux-ci se retrouvent dans les fleurs de nombreuses plantes.

► **Composés aliphatiques non terpéniques**

Il s'agit d'abord des alcanes qui sont également présents dans toutes les concrètes végétales ; le docoscane et l'eicosane sont les plus abondants. A côté d'eux on trouve également des acides gras libres classiques : palmitique et linoléique.

Nous avons également identifié deux esters importants : les butyrate et isobutyrate de cis-hexényle 54, 55, dont les contributions à l'arôme de la concrète doivent être significatives.

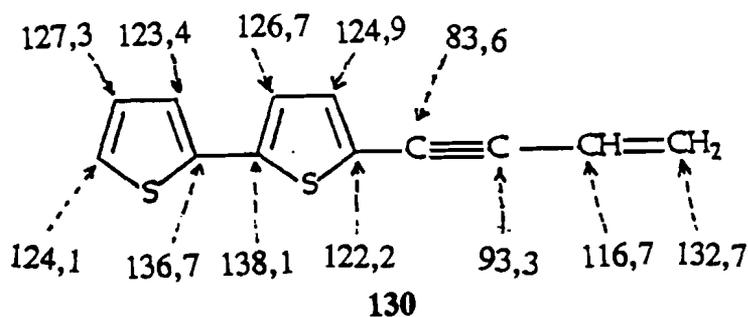
► **Polythiophènes**

Les spectres de masse de plusieurs composants lourds (ils apparaissent à la fin des chromatogrammes) attestent sans ambiguïté la présence d'atomes de soufre. Ce dernier se manifeste dans les fragments non soufrés ; l'intensité de ces pics "P + 2"

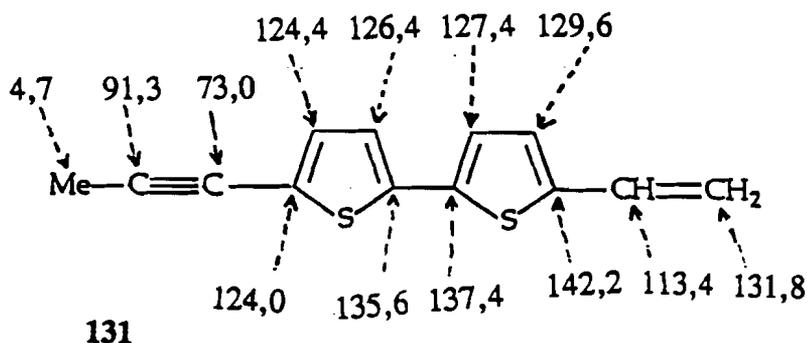
donne souvent des indications précises sur le nombre d'atomes. Parmi ces produits soufrés, quatre sont importants : il s'agit des polythiophènes 130, 131, 132, 133.

Leur identification a été assurée après fractionnement de 3,3 g de concrète par chromatographie liquide/solide (colonne de 50 cm x 5 cm ; 90 g de silice ; éluant : pentane + éther éthylique en gradient). On a ainsi isolé, d'abord 350 mg d'hydrocarbures, puis 31 mg, 25 mg et 66 mg de produits soufrés. Ces derniers ont été analysés par R.M.N. ^{13}C .

Le premier produit soufré élué possède vraisemblablement la structure 130. Les signaux de son spectre de R.M.N. ^{13}C peuvent être attribués selon le schéma ci-après ; ce qui est confirmé avec les données de la littérature (17).

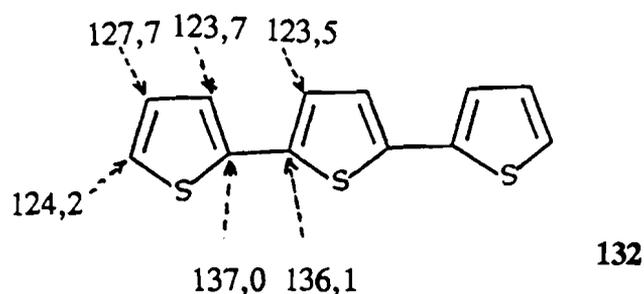


Le deuxième composant isolé correspond à la structure 131 sur laquelle nous avons reporté des résonances des atomes de carbone pour la première fois à notre connaissance. Les signaux ont été attribués à partir des données de la littérature (16, 17).

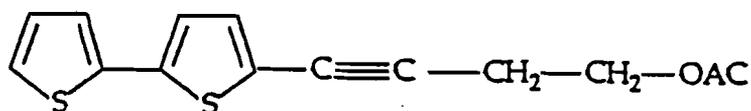


Le troisième composant soufré élué est l' α -terthiényne 132 ; ses caractéristiques (spectre de masse et temps de rétention) sont identiques à celles du produit étalon. Les

déplacements chimiques sont en accord avec ceux des atomes de carbone donnés dans la littérature (16,17).



Le quatrième produit soufré quantitativement important n'a pu être isolé. Il s'agit d'un acétate (pic de base du spectre de masse à $m/z = 43$ et pic moléculaire à $m/z = 290$) et les fragmentations obtenues, très voisines de celles du composé 130, montrent qu'il peut être identifié à l'ester 133.



133

Deux autres composés soufrés minoritaires ont été repérés ; ils n'ont pas été comptabilisés dans le tableau IV-1. L'un d'entre-eux, dont le spectre de masse est semblable à celui de 133, pourrait être l'alcool correspondant à l'acétate précédent.

Biogénétiquement leur formation semble impliquer une addition d'acide sulfhydrique sur les diynes-1,4 provenant eux-mêmes de la réduction des acides gras. Des études d'incorporations de ^{35}S provenant de sulfate de sodium ou de cystéine ont précisé ce processus (7). La figure IV-3 montre la filiation biogénétique.

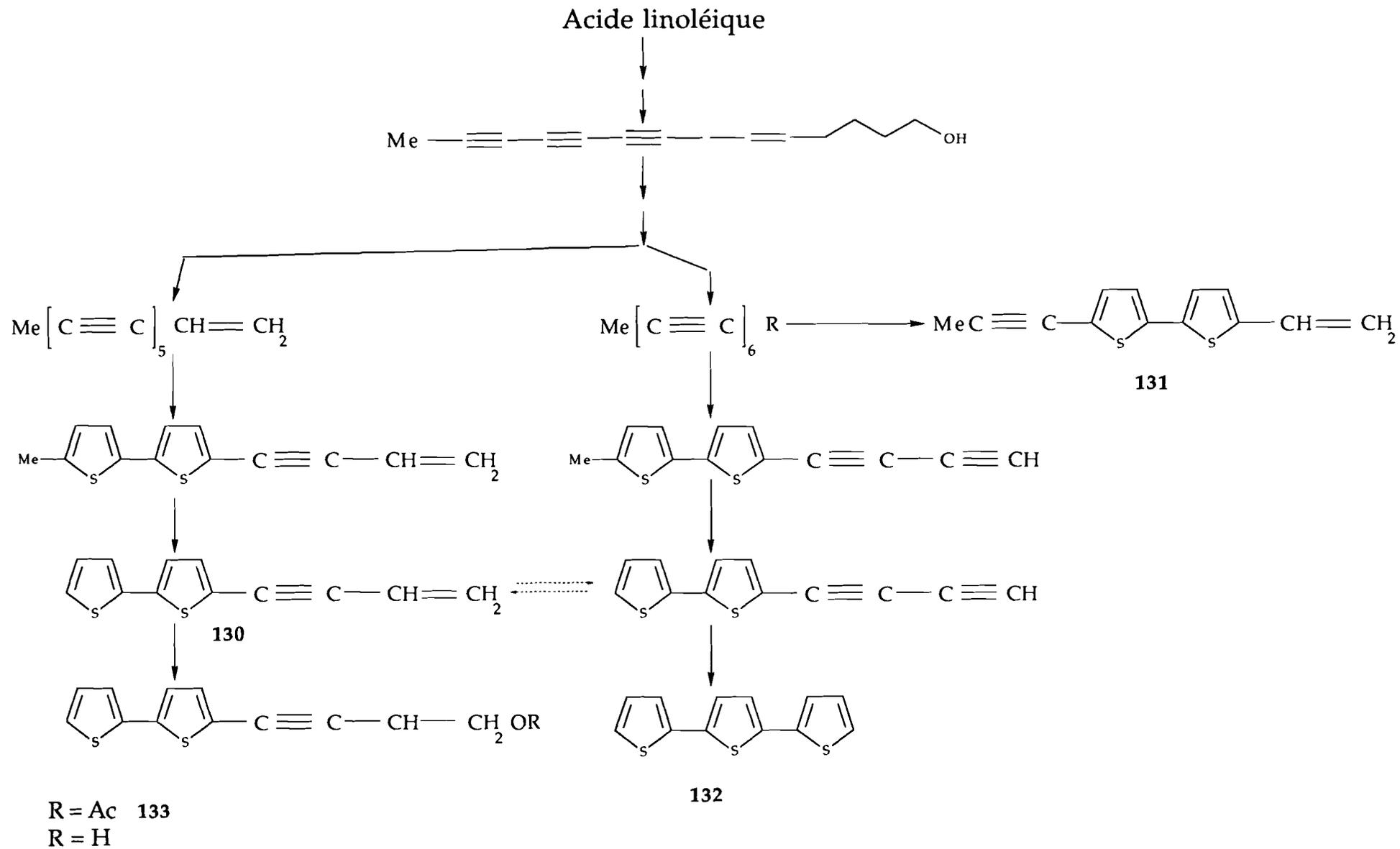


Figure IV - 3 : Biosynthèse des polythiophènes dans *Tagetes patula*.

► Terpènes

Les composés terpéniques sont majoritaires dans la concrète. La plupart d'entre-eux ont été identifiés sans ambiguïté à partir des analyses par C.G. et GC/SM. Cependant nous avons un doute concernant deux composés isomères (isomères du fait de la similitude de leurs spectres de masse et de leurs temps de rétention voisins) que nous supposons être des oxydes d'ocimène au vu de leur masse moléculaire et de leurs indices de rétention chromatographique ; nous avons donc essayé d'isoler ces produits en vue d'une étude R.M.N. du ^{13}C .

La séparation a été effectuée à partir d'une huile essentielle pour s'affranchir de l'interférence des produits non volatils. Cette opération a été très difficile et, au terme de plusieurs chromatographies sur colonne de silice, nous n'avons pu obtenir que de mélange des deux isomères (à partir de 1,1 g d'huile essentielle nous avons obtenu 9 mg de mélange). Les spectres de R.M.N. ^{13}C du mélange binaire ont permis de préciser les résonances propres aux atomes de carbone de chaque isomère (tableau IV-2).

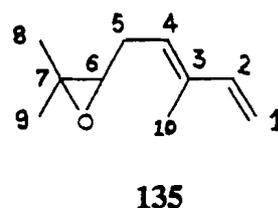
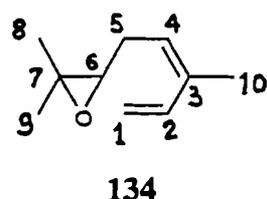
Les signaux de résonance obtenus s'accordent avec les structures supposées des oxydes d'ocimène ; les attributions ont été effectuées à partir des spectres "J.Mod." et des données de la littérature (18). L'isomère A du tableau, dont le temps de rétention est le plus faible sur la colonne DB 1 utilisée, doit posséder la stéréochimie Z 134 ; l'isomère B est le produit de stéréochimie E 135.

Lors du fractionnement précédent nous avons isolé la pipériténone 129 qui constitue un des composants importants des extraits de *Tagetes*. Nous avons pu ainsi la caractériser par son spectre de R.M.N. ^{13}C qui est semblable à celui publié par SWIGAR et SILVERSTEIN (22) (tableau IV-3).

Au total nous avons identifié 40 composants ; la plupart n'avaient pas été signalés dans l'espèce. Les principaux constituants volatils de l'extrait des fleurs sont des terpènes acycliques : ocimènes 89, 90, oxydes d'ocimène 134, 135, farnésènes 115, 116, 117 ; on notera ensuite l'importance du terpinolène 91 et de la pipériténone 129.

Tableau IV - 2 : Déplacements chimiques des atomes de carbone des époxyocimènes

Atome C	Déplacement chimique (ppm)	
	Isomère A	Isomère B
1	111,5	114,4
2	141,0	133,3
3	136,1	134,6
4	126,9	124,9
5	28,3	27,4
6	58,4	58,4
7	63,4	63,6
8	18,7	19,8
9	17,9	18,7
10	24,8	24,9

**Tableau IV - 3 : Déplacements chimiques des atomes de carbone de la pipériténone (δ en ppm)**

Carbone	Ce travail	(22)
1	159,46	160
2	128,74*	129,7
3	190,93	192
4	128,58*	129,7
5	27,73	28,5
6	31,64	32
7	23,56	24,3
8	142,26	143
9	22,28**	23
10	22,27**	23

* et ** : peuvent être échangés.

Le β -caryophyllène 2 et l' α -humulène 12 apparaissent également à des taux élevés ; mais la large répartition de ces deux sesquiterpènes dans le règne végétal interdit de les considérer ici comme caractéristiques.

Remarquons enfin que nous avons bien retrouvé les polythiophènes déjà signalés dans *Tagetes patula* ; mais l'espèce "tchadienne" est moins riche en l'un d'entre-eux (le composé 132) que celles signalées par ailleurs.

IV - 2.1.4 - Concrète des feuilles

Comme précédemment, l'étude ne concerne que la partie volatile de l'extrait chlorométhylénique. L'analyse chromatographique (tableau IV-1) révèle une composition qualitative semblable à celle des extraits de fleurs.

On constate en premier lieu que le feuillage ne contient pas de composés soufrés ; ce fait avait déjà été remarqué sur d'autres espèces de tagetes (10). Les autres différences qualitatives sont observées au niveau des esters hexéniques et des composés aréniques, tous absents dans les feuilles.

Quantitativement, la concrète des feuilles se caractérise par des taux élevés de terpinolène 91 et de son produit d'oxydation allylique, la pipériténone 129. Elle renferme également davantage d'acides gras, dont l'acide linoléique (plus de 8 % de la fraction volatile) qui est le précurseur des polythiophènes.

On retiendra essentiellement de cette étude la permanence des caractères connus de *Tagetes patula* : des proportions élevées de terpènes acycliques (ocimènes, oxyde d'ocimènes, farnésènes), et la présence des composés polythiophéniques responsables de la photoirritation cutanée. On soulignera cependant l'absence de ces derniers dans les parties aériennes de la plante ; une concrète préparée à partir de la totalité du matériel végétal offrirait moins d'inconvénients que le produit issu des seules fleurs ; nous avons pu vérifier que l'arôme est peu modifié et que la couleur jaune foncé est maintenue.

IV - 2.2 - CHRYSANTHELLUM AMERICANUM

IV - 2.2.1 - Travaux antérieurs

Les travaux réalisés sur le genre *Chrysanthellum* ont concerné essentiellement, l'isolement et la caractérisation des composants "lourds" tels que les flavonoïdes et les

saponosides (19-21). Cependant, nous n'avons relevé aucune donnée relative aux composants volatils du genre *Chrysanthellum*.

Nous rapporterons, pour la première fois à notre connaissance, la composition des concrètes chlorométhyléniques de *Chrysanthellum americanum* du Tchad.

IV - 2.2.2 - Analyse

L'échantillon de *Chrysanthellum americanum* analysé est constitué de plusieurs plants récoltés à Moundou le 18 Juillet 1989. Nous avons préparé les concrètes chlorométhyléniques des feuilles et des fleurs, à partir d'un même lot de matériel végétal. La concrète des feuilles, d'aspect vert, est obtenue avec un rendement de 0,5 % ; celle des fleurs, de couleur jaune est obtenue avec un meilleur rendement (1-3 %).

Les deux extraits ont été analysés par C.G. et par GC/SM ; les résultats de ces analyses sont consignés dans le tableau IV-4.

L'examen de ce tableau montre qu'il n'y a pas de différence qualitative importante entre la concrète des feuilles et celle des fleurs ; les composants essentiels pour ces deux extraits sont les pinènes 5 et 6, la verbénone 13, l' α -copaène 9 et l'oxyde de caryophyllène 18. Un composé oxygéné de $M = 110$ (TR = 8,12 mn) représentant plus de 3 % du total n'a pu être identifié.

On remarquera l'absence des acides gras libres (acide caprique, acide caprique, acide laurique) dans les feuilles ; ceux-ci représentent plus de 4 % de la concrète des fleurs.

Quantitativement les différences entre les deux extraits sont peu importantes. Les inflorescences sont plus riches en pinènes et contiennent moins d'oxyde de caryophyllène.

IV - 2.2.3 - Contrôle d'adultération

Les ajouts frauduleux, constitués de feuilles de *Daucos carotta* (carotte), que pratiquent certains commerçants peu scrupuleux, ne sont pas perceptibles à vue d'oeil car les deux espèces de la famille de Composées présentent le même caractère morphologique. Nous avons donc pensé à l'analyse chimique pour les mettre en évidence.

Ayant étudié la fraction volatile de l'extrait chlorométhylénique des feuilles de *Chrysanthellum americanum*, nous avons entrepris le même travail avec la partie aérienne de *Daucus carotta*. Nous avons ensuite comparé les résultats obtenus à partir de ces matériels authentiques avec ceux issus de l'analyse d'un échantillon acheté sur le marché de N'Djaména.

Tableau IV - 4 : Composition des extraits de feuilles et de fleurs de *Chrysanthellum americanum*

TR	Composants	Feuilles	Fleurs
5,27	α -pinène 5	24,5	31,2
6,20	β -pinène 6	3,9	2,9
7,80	p-cymène 71	2,9	0,9
8,12	M = 110 (polaire)	4,1	3,0
9,60	linalol 93	1,1	0,6
10,20	α -campholène aldehyde 136	4,1	2,0
10,80	trans-pinocarvéol 41	2,7	2,9
11,15	β -terpinéol 28	6,3	6,1
11,25	pinocarvone 58	1,5	1,1
12,54	acide caprilique	-	1,2
12,60	verbénone 43	4,1	4,6
13,60	trans-carvéol 61	2,4	2,3

14,00	carvone	-	0,3
14,20	?	1,7	0,6
14,35	?	1,2	0,9
15,10	nérol 137	-	0,9
15,60	?	-	2,6
15,75	acétate de pinocarvéyle 138	1,7	1,7
15,90	M = 168	1,2	2,0
16,20	n-hexylfuranne	-	2,0
17,43	eugénol 1	-	0,9
17,60	acétate de carvéyle 139	1,6	2,6
18,90	acide caprique	-	1,7
18,80	α -ylangène 45	2,4	1,7
19,00	α -copaène 9	3,9	3,2
19,15	acétate	-	0,6
19,75	β -élémane 11	1,7	0,9
20,30	linéaire + M = 204	2,2	0,9
24,55	β -caryophyllène 2	1,7	-
25,31	M = 220	-	1,4
24,90	acide laurique	-	1,4
25,10	spathuléol 84	1,7	1,4
25,70	oxyde de caryophyllène 18	12,5	5,8
25,79	M = 220	-	0,6
26,20	oxydes d'humulène 19, 20	2,7	1,2
27,15	?	-	1,7
	M = 218	5,6	1,4

Les feuilles de *Daucus carotta* (matériel végétal local) fournissent une concrète avec un rendement de 0,4 %. Les résultats de son analyse chromatographique sont consignés dans le tableau IV-5. Sur ce tableau nous avons également reporté les analyses de *Chrysanthellum americanum* authentique et de l'échantillon acquis au marché de N'Djaména.

Les produits volatils des feuilles de *Daucus carotta* sont essentiellement des sesquiterpènes (92 %) ; le β -caryophyllène 2 et le germacrène-D 57 sont majoritaires ; ils sont accompagnés de l'élémol 124, du β -farnésène 117 et de l'oxyde de caryophyllène 18. Un composant quantitativement important (plus de 13 %) n'a pas pu être identifié : nous avons vérifié qu'il n'était pas présent dans l'essence de graines de carottes ; par ailleurs la composition de cette essence qui contient des composés caractéristiques bien connus (daucène, daucol, carotol,...) est très différente de la composition de notre extrait.

Tableau IV - 5 : Comparaison des extraits de *Chrysanthellum americanum* et de *Daucus carotta*.

TR	Composants	<i>D. carotta</i>	<i>C. americanum</i>	
			"authentique"	"marché"
5,27	α -pinène 5		24,5	10,2
6,20	β -pinène 6		3,9	2,0
6,60	myrcène 87	1,3		0,3
7,80	p-cymène 71		2,9	5,3
8,30	limonène 88		4,1	2,5
8,47	?	0,6		
9,60	linalol 93	0,7		0,4
10,20	camphéolénol 140		4,1	0,2
11,60	bornéol 110	1,4		1,0
10,80	pinocarvéol 41		2,7	1,5

11,10	M = 152		6,3	1,1
11,25	pinocarvone 58		1,5	5,3
12,10	?	0,3		
12,60	verbénone 43		4,1	7,2
13,60	carvéol 61		2,4	1,3
15,75	acétate de carvéyle 139		1,7	0,8
18,52	δ -élémane	2,0		
18,73	α -cubébène 141		2,4	0,2
19,00	α -copaène 9		3,9	4,5
19,40	β -élémane 11	0,2	1,5	2,3
19,70	cypérène 10	0,9		
20,30	β -caryophyllène 2	31,7	1,6	3,5
20,65	bergamotène 106	2,3		
20,72	α -humulène 12	1,7		0,8
21,40	β -farnésène 117	6,0		1,2
21,92	? M = 218	2,3		
22,00	germacrène D 57	23,0		3,1
23,60	?	2,0		0,5
24,85	spathuléol 84		1,6	5,3
24,93	élémol 124	8,3		2,1
24,97	dihydroactinidiolide 142		2,2	
25,10	oxyde de caryophyllène 18	4,0	11,5	13,5
25,79	oxydes d'humulène 19, 20		2,4	4,2
25,90	?	13,0		
26,10	farnésol 143	3,3		0,3
26,20	?	1,6		
27,15	M = 218		3,4	5,4
	autres composants			14

Le lot de *Chrysanthellum americanum* commercial a donné une concrète qualitativement plus riche que le lot de référence et dans laquelle seuls deux composants excèdent un taux de 10 %. On retrouve bien dans cette analyse presque tous les composants identifiés dans *Chrysanthellum americanum* ; mais on relève aussi la présence de nouveaux produits en proportions importantes. Ces derniers peuvent laisser croire à une adultération, mais on peut tout autant les attribuer à des variations individuelles de composition de lots de *Chrysanthellum americanum* d'origines différentes ou récoltés à des époques différentes.

Au terme de cette étude analytique, il nous est donc difficile de conclure, d'autant que le composant inconnu (de temps de rétention 26,4 mn) présent à un taux élevé dans l'extrait de feuilles de *Daucus carotta*, ne se retrouve pas dans l'échantillon commercial de *Chrysanthellum americanum*. Ce résultat ne met pas en cause l'option analytique, mais la seule considération des composants volatils n'est probablement pas suffisante pour apporter une réponse univoque au contrôle de l'adultération de *Chrysanthellum americanum*.

IV - 3 - BIBLIOGRAPHIE

- 1 - GUY DEYSSON, Organisation et classification des plantes vasculaires, T.2, 486-487, SEDES, 1979, Revue horticole, 52 (2), 37-46, 1979.
 - 2 - LECLER J., Jardin de France, 7, 1970.
 - 3 - BERHAUT J., Flore du Sénégal, 295, Ed. Clairafrique, Paris, 1967.
 - 4 - PENSL R. et SUTFELD R., Occurrence of 3,4-diacetoxybutynylbithiophene in *Tagetes patula*, Z. Naturforsch, 40, 3, 1985.
 - 5 - SUTFELD R., Distribution of thiophene derivatives in different organs of *Tagetes patula* seedlings grown under various conditions, Planta, 156, 536, 1982.
-

- 6 - DOWNUM K.R. and TOWERS G.H.N. Analysis of thiophenes in the Tageteae (Asteraceae) by H.P.L.C., J. Nat. Prod., 46, 98, 1983.
- 7 - JENTE R., OLATUNJI A.G. and BOSOLA F., Formation of natural thiophene derivatives from acetylenes by *Tagetes patula*, Phytochemistry, 20, 2169-2175, 1981.
- 8 - CROES A.F., VAN DEN BERG A.J.R., BOSVELD M., BRETELER H. and WULEMS G.J., Thiophene accumulation in relation to morphology in roots of *Tagetes patula*, Planta, 179, 43-50, 1989.
- 9 - GRONEMAN A.F., DOSTHUMUS M.A., TUINSTRA L.G.M.T. and TRAAG W.A., Identification and determination of metabolites in plant cell biotechnology by G.C. and G.C./M.S., Anal. Chem. Acta., 163, 43-54, 1984.
- 9 - GUPTA Y.N. and BHANDARI K.S., Essential oil from the leaves of *Tagetes minuta*, Indian Perfumer, 19, 29, 1975.
- 10 - HETHELYI E., DANOS B., TETENYI P., KOCZKA I., GC/MS Analysis of essential oils of some tagetes species, Progress in Essential Oils Research, 130-137, N.Y., 1986.
- 11 - GUENTHER E., Oil of Tagetes, Fritzsche Brotherrnew, 1952.
- 12 - SUTFELD R., BALZA F. et TOWERS G.H.N., A benzofurane from *Tagetes patula* seedlings, Photochemistry, 24, 876, 1985.
- 13 - KALOSHINA N.A. and MAZULIN A.V., Flavonoïds from seeds of Tagetes, Khim. Prir. Soedin, 1, 104, 1983.
- 14 - BHARDWAJ D.K., BISHT M.S., UAIN S.C., MEHTA C.K. et SHARMA G.C., Quercetagetin-methylether from the petals of *Tagetes patula*, Phytochemistry, 19, 713, 1980.

- 15 - WILD R., DOBROVOLNY H., OESTERHELT G., SCHIEDT K. et VECCHI M., Identification of xanthophyllidiester in *Tagetes patula*, Dtsch. Lebensm. Rundsek, 77, 245, 1981.
- 16 - STOTHERS J.B., Carbon-13 NMR Spectroscopy, Academic Press, New-York, 1972.
- 17 - BOHLMANN, J. and ZDEROC, C., Naturally Occuring Thiophens, vol. 44, 300-306, New-York, 1985.
- 18 - FORMACEK V. and KUBECZKA K.H., Essential Oils Analysis by Capillary Gas Chromatography and Carbon-13 NMR Spectroscopy, John Wiley & Sons, Chichester, 1982.
- 19 - GUILLOT B., Medicinal compositions based on flavonoïds and saponins extracted from *Chrysanthellum*, precess for their manufacture and therapeutical uses, Eur. Pat. Appl. EP 317,453, 1987, C.A.112 : 84152t, 1990.
- 20 - TURNER, B.L., HONORE, T.D., Description, identification and theurapetic uses of *Chrysanthellum americanum*, *Chry. indicum* DC subsp. *afroamericanum*, J. Pharm. Belg, 40 (5), 323-331, 1985.
- 21 - BECCHI, M., BRUNETEAU, M., TROUILLOUD, M., COMBRIER, H. and MICHEL, G., Structure of a new saponin : chrysanthellin, from *Chrysanthellum procubens* Rich, Eur. J. Biochem., 102, 11-20, 1979.
- 22 - SWIGAR, A.A., SILVERSTEIN, R.M., Monoterpenes, Aldrich Chemical Compa ny, I.N.C. Milwaukee (U.S.A.), 1981.

CONCLUSION GENERALE

Au début de ce travail nous nous étions proposé d'étudier un certain nombre d'espèces végétales utilisées au Tchad. Compte tenu de l'expérience acquise au laboratoire, nous avons résolu d'examiner plus spécifiquement la composition des composants qui participent à l'arôme exhalé par ces végétaux, justifiant leur utilisation. Plusieurs espèces ont été étudiées au cours de ces cinq années. Toutes n'ont pas été retenues et nous n'avons présenté dans ce mémoire que les résultats les plus importants et les plus homogènes.

Nous nous sommes beaucoup consacrés à l'étude de trois espèces de la famille des Cypéracées : *Cyperus rotundus*, *Kyllinga erecta* et *Mariscus umbellatus*. L'analyse des rhizomes de *Cyperus rotundus* a permis d'identifier 28 composés et de repérer un nouveau chémotype caractérisé par la présence de quantité importante de mustakone **50**. Dans les rhizomes de *Kyllinga erecta*, nous avons identifié 23 composés ; les majoritaires sont les diterpènes du groupe du manoyloxyde **73**, jusqu'alors insoupçonnés dans la famille des Cypéracées ; deux alcools nouveaux sont isolés et caractérisés ; il s'agit de 1 β -hydroxymanoyloxyde **81** et 11 α -hydroxymanoyloxyde **78**. Une première étude des rhizomes de *Mariscus umbellatus* a conduit à l'identification de 10 composants.

Parallèlement, nous avons étudié deux espèces de Labiées : *Ocimum basilicum* et *Hyptis spicigera*. L'étude des variabilités saisonnière et intraspécifique d'*Ocimum basilicum* a permis de caractériser de manière univoque l'espèce du Tchad riche en linalol **93** (22 à 40 %), cis- α -bergamotène **106** (12 %) et en α -cadinol **107** (10 à 12 %). La composition de *Hyptis spicigera*, pour lequel nous avons identifié 25 composants, s'avère différente de celles rapportées ailleurs.

Nous avons également abordé l'étude de deux Composées avec les espèces *Tagetes patula* et *Chrysanthellum americanum*. 40 composés sont identifiés dans les extraits des fleurs et des feuilles de *Tagetes patula* ; les principaux étant les ocimènes **89**, **90**, les oxydes correspondants **134**, **135**, les farnésènes **115**, **116**, **117** et les dérivés polythiophéniques **130**, **131**, **132**, **133**. L'étude des extraits volatils de *Chrysanthellum americanum* est rapportée pour la première fois ; 28 composants sont identifiés dans cette espèce.

Dans la perspective de l'étude phytochimique de la flore d'Afrique en vue de valoriser les espèces végétales, nous prévoyons de prolonger ces travaux, aussi bien en direction de nouvelles espèces d'usage régional que dans l'examen plus approfondi des espèces étudiées dans ce mémoire.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II - 1 : Composition des huiles essentielles de <i>Cyperus rotundus</i> .	48
Tableau II - 2 : Composition chimique des rhizomes de <i>Cyperus rotundus</i> de N'Djaména. .	51
Tableau II - 3 : Composition chimique des rhizomes de <i>Cyperus rotundus</i> de Doba.	54
Tableau II - 4 : Comparaison des déplacements chimiques des protons de méthyles de la molécule de cypérotundone 22 avec ceux donnés dans la littérature.	58
Tableau II - 5 : Comparaison des déplacements chimiques (en ppm) des atomes de carbone de la Cypérotundone 22 et du Cypérène 10 .	58
Tableau II - 6 : Déplacements chimiques des signaux caractéristiques de l' α -copaène 9 et de la mustakone 50 (δ en ppm, J en Hz).	63
Tableau II - 7 : Variation saisonnière de la composition des rhizomes de <i>Cyperus rotundus</i> de N'Djaména.	64
Tableau II - 8 : <i>Cyperus rotundus</i> : Incidence du brûlage sur la composition de l'huile essentielle des rhizomes.	66
Tableau II - 9 : Composition de l'huile essentielle de <i>Kyllinga erecta</i> : monoterpénoïdes.	73
Tableau II - 10 : Composition de l'huile essentielle de <i>Kyllinga erecta</i> : sequiterpénoïdes	73
Tableau II - 11 : Diterpénoïdes présents dans l'huile essentielle de <i>Kyllinga erecta</i>	75

Tableau II - 12 : Fractionnement de l'huile essentielle de <i>Kyllinga erecta</i> par chromatographie solide/liquide	75
Tableau II - 13 : Déplacements chimiques (en ppm) des atomes de carbone de la molécule de manoyloxyde 73 .	79
Tableau II - 14 : Déplacements chimiques des atomes de carbone de 13-épimanoyloxyde 74 (en ppm).	82
Tableau II - 15 : Déplacements chimiques de quelques protons de 1-oxomanoyloxyde 77 .	82
Tableau II - 16 : Déplacements chimiques des atomes de carbone du 1-oxo-manoyloxyde 77 .	83
Tableau II - 17 : Déplacements chimiques des atomes C du 11-oxomanoyloxyde 75 .	83
Tableau II - 18 : Comparaison des déplacements chimiques des protons en C-1 dans les alcools dérivés du manoyloxyde et du cholestane.	86
Tableau II - 19 : Déplacements chimiques de quelques protons caracté- ristiques dans deux épimères de 11-hydroxymanoyloxyde.	88
Tableau II - 20 : Résonance des atomes de carbone ^{13}C dans le 1 β -hydroxy- manoyloxyde 81 et dans le 11- α -hydroxymanoyloxyde 78 .	89
Tableau II - 21 : Déplacements chimiques des atomes decarbone C-1 quelques et C-20 de structures de base ; influence du groupement hydroxyle en position 1 β .	90
Tableau II - 22 : Caractéristiques physiques des alcools 81 et 78	90
Tableau II - 23 : Composition quantitative de l'huile essentielle de <i>Kyllinga</i> <i>erecta</i>	93
Tableau II - 24 : Composition de l'extrait chlorométhylénique de la partie aérienne de <i>Kyllinga erecta</i> .	97

Tableau II - 25 : <i>Kyllinga erecta</i> : Influence du brûlage	100
Tableau II - 26 : Composition de l'extrait dichlorométhyle de <i>Mariscus umbellatus</i>	103
Tableau III - 1 : Composition des huiles essentielles d' <i>Ocimum basilicum</i>	119
Tableau III - 2 : Composition de l'huile essentielle et de la concrète de l' <i>Ocimum basilicum</i>	122
Tableau III - 3 : Composition de l'extrait d' <i>Ocimum basilicum</i> en fonction de la date de récolte	124
Tableau III - 4 : Composition chimiques des extraits de différentes parties de l' <i>Ocimum basilicum</i> .	129
Tableau III - 5 : Composition des extraits de <i>Hyptis spicigera</i> .	132
Tableau IV - 1 : Composition des extraits de <i>Tageta patula</i>	145
Tableau IV - 2 : Résonances des atomes de carbone des epoxyocimènes	151
Tableau IV - 3 : Déplacements chimiques des atomes de carbone de la pipériténone (δ en ppm).	152
Tableau IV - 4 : Composition des extraits de feuilles et de fleurs de <i>Chrysanthellum americanum</i>	155
Tableau IV - 5 : Comparaison des extraits de <i>Chrysanthellum americanum</i> et de <i>Daucus carotta</i>	157

LISTE DES FIGURES

Figure 0 - 1 : Répartition géographique des espèces végétales étudiées	12
Figure I - 1 : Biosynthèse des terpènes	23
Figure I - 2 : Biosynthèse des monoterpènes	25
Figure I - 3 : Biosynthèse des phénylpropanes	27
Figure II - 1 : <i>Cyperus rotundus</i> Linn	43
Figure II - 2 : <i>Kyllinga erecta</i> Shum	44
Figure II - 3 : <i>Mariscus umbellatus</i> Vahl	46
Figure II - 4 : Spectre de RMN ^1H de la cypérotundone 22	59
Figure II - 5 : Spectre de RMN ^{13}C de la cypérotundone 22 .	60
Figure II - 6 : Spectre de RMN ^1H de la mustakone 50	59
Figure II - 7 : Spectre de RMN ^{13}C de la mustakone 50 .	62
Figure II - 8 : Biosynthèse des sesquiterpènes dans <i>Cyperus rotundus</i> .	69
Figure II - 9 : Biosynthèse des sesquiterpènes dans <i>Cyperus rotundus</i> .	70
Figure II - 10 : Chromatogramme correspondant au fractionnement de l'huile essentielle de <i>Kyllinga erecta</i> .	74
Figure II - 11 : Spectre de RMN ^1H du manoyloxyde 73 .	77
Figure II - 12 : Spectre de RMN ^1H du 1-oxomanoyloxyde 77 .	81
Figure II - 13 : Spectre de RMN ^1H du 11-oxomanoyloxyde 75 .	81

Figure II - 14 : Spectre de RMN ^1H du 1 β -hydroxymanoyloxyde 81 .	87
Figure II - 15 : Spectre de RMN ^1H du 11 α -hydroxymanoyloxyde 78 .	87
Figure II - 16 : Biosynthèse des diterpènes du groupe des manoyloxydes.	95
Figure III - 1 : <i>Ocimum basilicum</i> Linn	114
Figure III - 2 : <i>Hyptis spicigera</i> Lam	117
Figure III - 3 : Evolution du taux des principaux composants de <i>Ocimum basilicum</i> avec le cycle végétal.	125
Figure IV - 1 : <i>Tagetes patula</i>	140
Figure IV - 2 : <i>Chrysanthellum americanum</i>	142
Figure IV - 3 : Biosynthèse des polythiophènes dans <i>Tagetes patula</i> .	150

ANNEXES

I - Extraction et analyse des composants volatils	
II - Spectres de masse des stéréoisomères discutés dans le texte	171
III - Structure des composés cités	175
IV - Liste alphabétique des composés cités.	181

EXTRACTION ET ANALYSES DES COMPOSANTS VOLATILS.

► EXTRACTION DES COMPOSANTS VOLATILS.

Plusieurs procédés d'extraction sont couramment utilisés pour recueillir les principes odorants ; chacun d'eux possède ses différentes variantes selon la nature du matériel végétal à traiter (1,2,3). Parmi les techniques connues, l'hydrodistillation est la plus ancienne et la plus courante. Nous l'avons utilisée pour l'ensemble de nos matériaux végétaux.

Parallèlement, nous avons procédé systématiquement à l'extraction de ces mêmes matériaux par un solvant volatil, le dichlorométhane.

Extraction par hydrodistillation

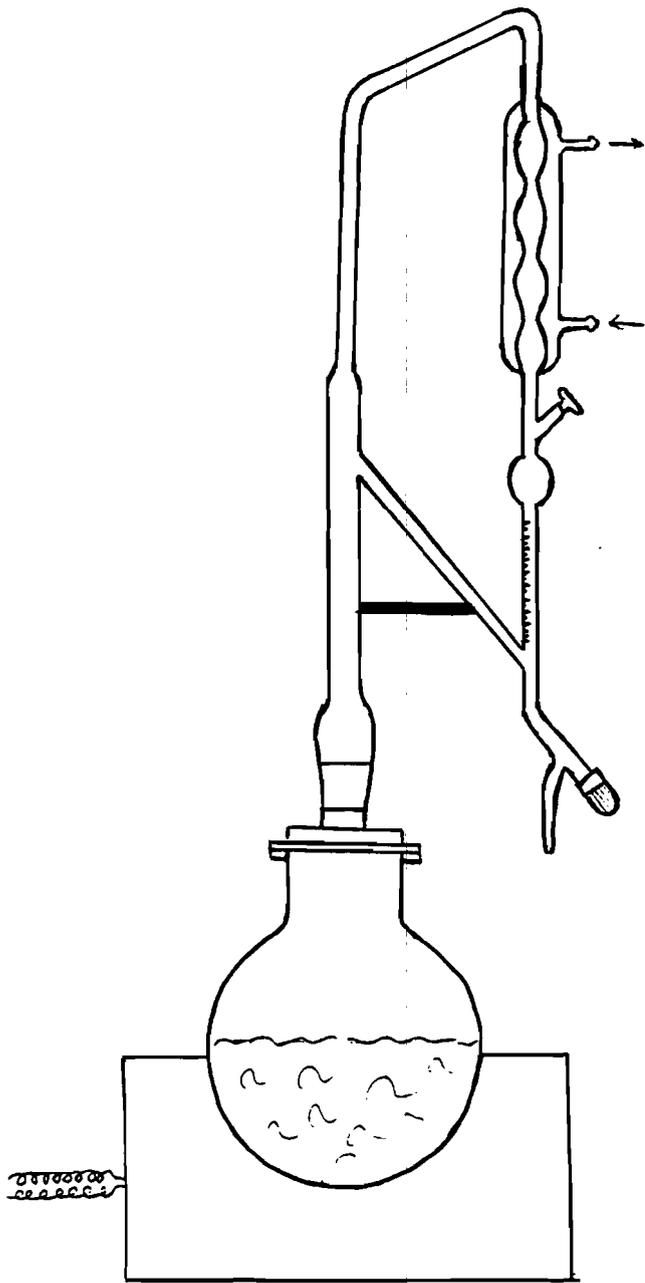
Les huiles essentielles sont extraites du matériel végétal par hydrodistillation à l'aide d'un appareillage usuel en verre de type Clevenger (figure a). L'eau et le matériel végétal sont introduits dans le ballon et le tout est porté à l'ébullition. La vapeur chargée d'huile essentielle se condense au contact du bain réfrigérant et se sépare de l'eau distillée. Le surnageant est recueilli et séché. Nous avons systématiquement ajouté à cette huile essentielle véritable les extraits dichlorométhyliques de l'eau présente dans le Clevenger.

Le rendement en huile essentielle est exprimée en "pour cent" :

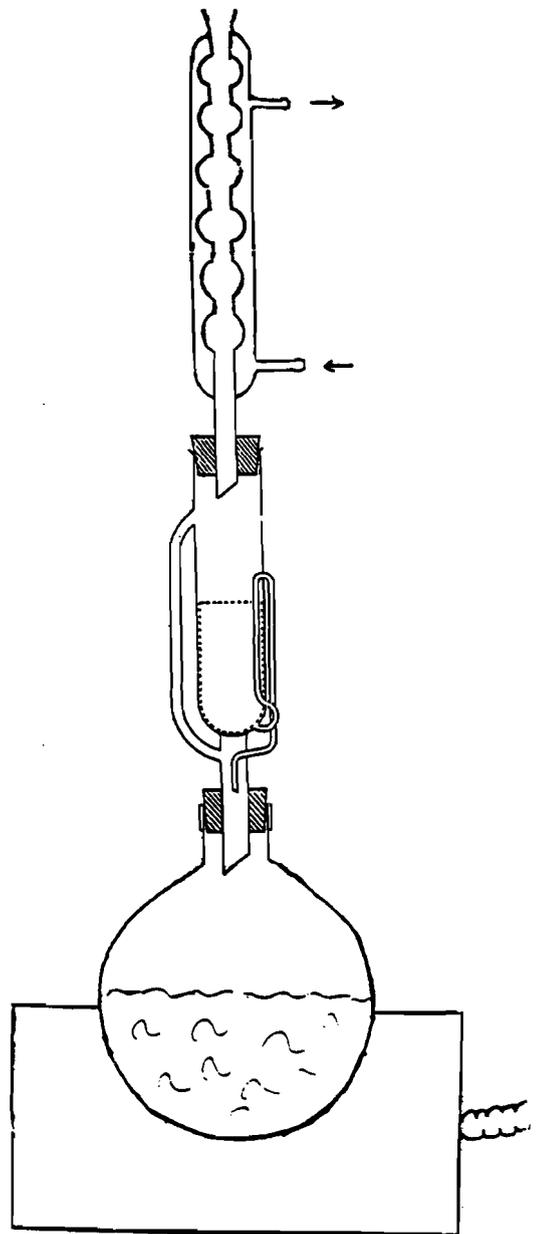
$$\% = \frac{\text{masse de l'huile essentielle obtenue}}{\text{masse du matériel végétal sec utilisé}} \times 100$$

Extraction par soxhlet

L'appareillage est d'une grande efficacité car il permet d'extraire le matériel végétal en continu à l'aide, du dichlorométhane (figure b). L'extraction par soxhlet comporte une succession de deux opérations :



a



b

- l'imprégnation : la matière première est conditionnée dans un réacteur qui se remplit peu à peu du solvant distillé et chaud, après condensation de vapeurs produites dans un bouilleur connexe ;
- le siphonnage : lorsque le réacteur d'extraction est plein, sa vidange a lieu par siphonnage. Ce mécanisme induit une aspiration violente et donc un lessivage efficace par le solvant imbibant la matière extraite.

En fin d'opération, le solvant est éliminé par distillation à pression atmosphérique normale. On récupère la concrète en achevant d'évaporer le solvant à l'air libre à la température ambiante.

Le rendement en concrète est également exprimé en "pour cent" :

$$\% = \frac{\text{masse de l'extrait obtenu}}{\text{masse du matériel végétal utilisable}} \times 100$$

► ANALYSES DES COMPOSANTS VOLATILS

Plusieurs techniques sont mises en oeuvre pour analyser les huiles essentielles et les extraits par solvant volatil. Des techniques physiques et physico-chimiques permettent en particulier de caractériser globalement la qualité des essences : il s'agit de la détermination de la solubilité, du pouvoir rotatoire, de l'indice de réfraction, des indices d'acide, etc,...(4). Ces techniques prévalent dans les transactions commerciales, mais ne donnent que peu d'indication sur la composition de mélange.

Cette dernière est maintenant accessible par les différentes techniques chromatographiques : C.P.G. et C.P.G. couplé avec la S.M. ; ce sont ces dernières que nous avons systématiquement utilisé.

Chromatographie Gaz/Liquide (C.G.)

Les analyses chromatographiques des composants volatils sont réalisées à l'aide d'un chromatographe type GIRDEL 30, dans les conditions suivantes :

- colonne capillaire DB1
- gaz vecteur : azote, sous un débit de 1 ml/min.
- détecteur : type à ionisation de flamme relié à un intégrateur électronique, de marque SHIMADZU C-R 6A
- température de l'injecteur : 230°C
- température de détecteur : 230°C
- température du four : programmée de 60°C à 230°C à raison de 5°C/min.

Une première identification des produits élués dans ces conditions a été menée par co-injection avec des échantillons authentiques ou par comparaison des indices de rétention avec ceux de mélanges de composition connue (5,6).

Chromatographie Gaz/Liquide - Spectrométrie de Masse (C.G./S.M.)

En vue de confirmer la structure des composés, tous les extraits volatils sont analysés sur un chromatographe en phase gazeuse couplé avec un spectromètre de masse. L'appareillage est un modèle HEWLETT-PACKARD, type 5970, équipé d'une colonne capillaire (30 x 0,23 mm) en silice fondue greffée avec DB 1. Le détecteur de masse est de type quadripôle et l'énergie d'ionisation utilisée est égale à 70 eV.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

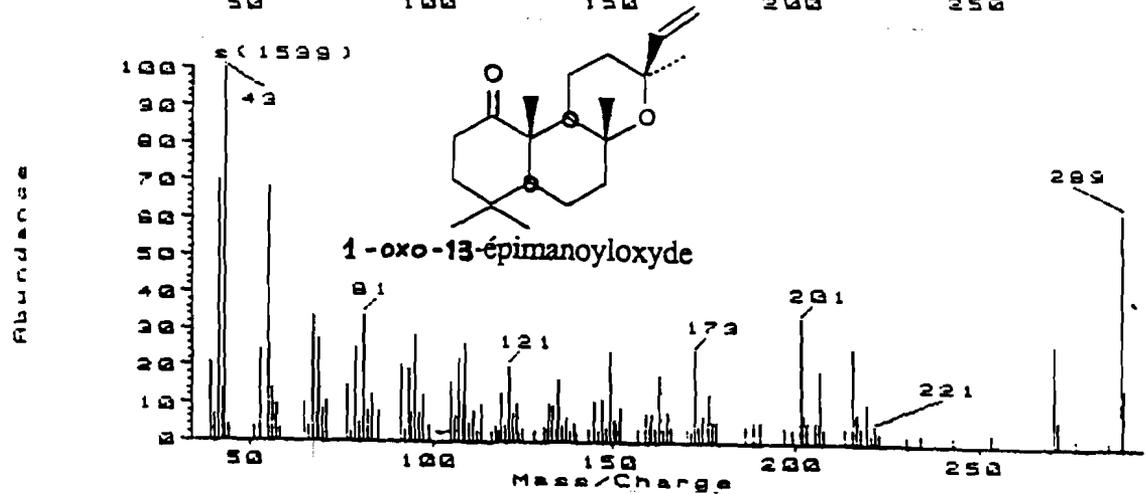
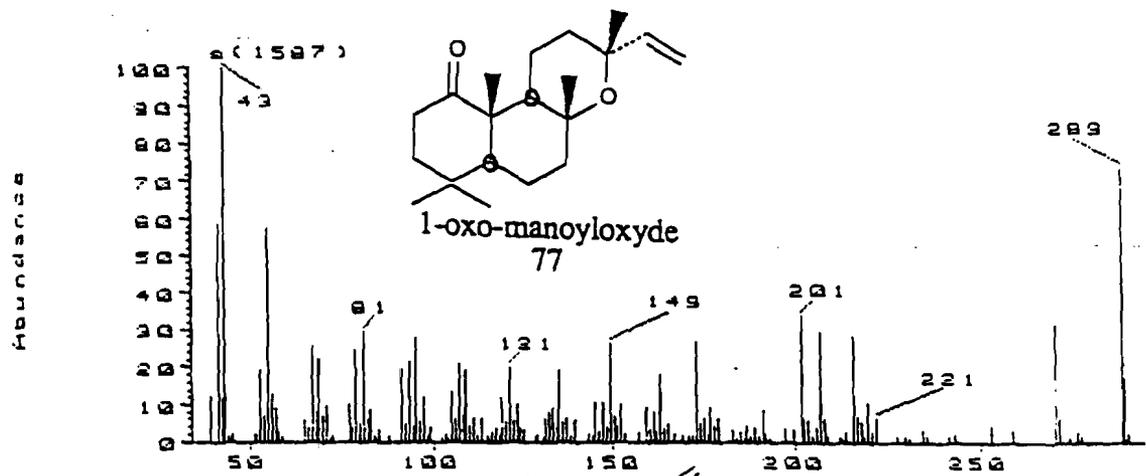
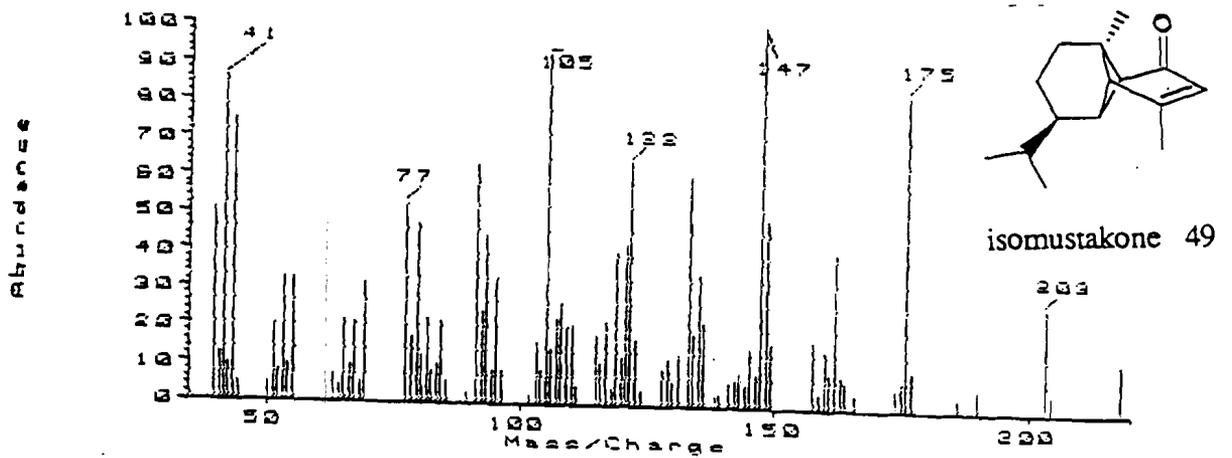
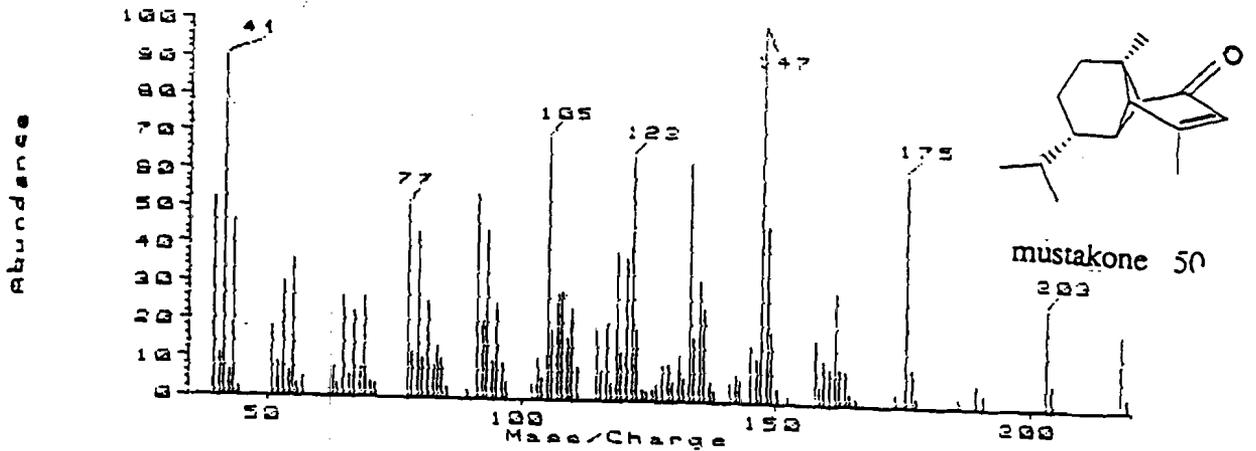
- injecteur : 220°C
- détecteur : 240°C
- programmation : 60°C à 250°C à la vitesse de 5°C/min.
- gaz vecteur : hélium, au débit de 1 ml/min.

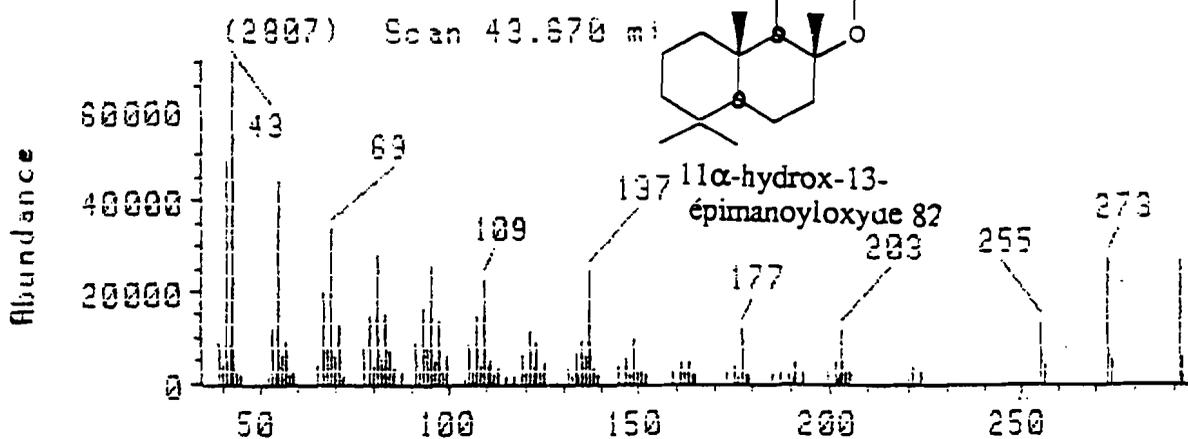
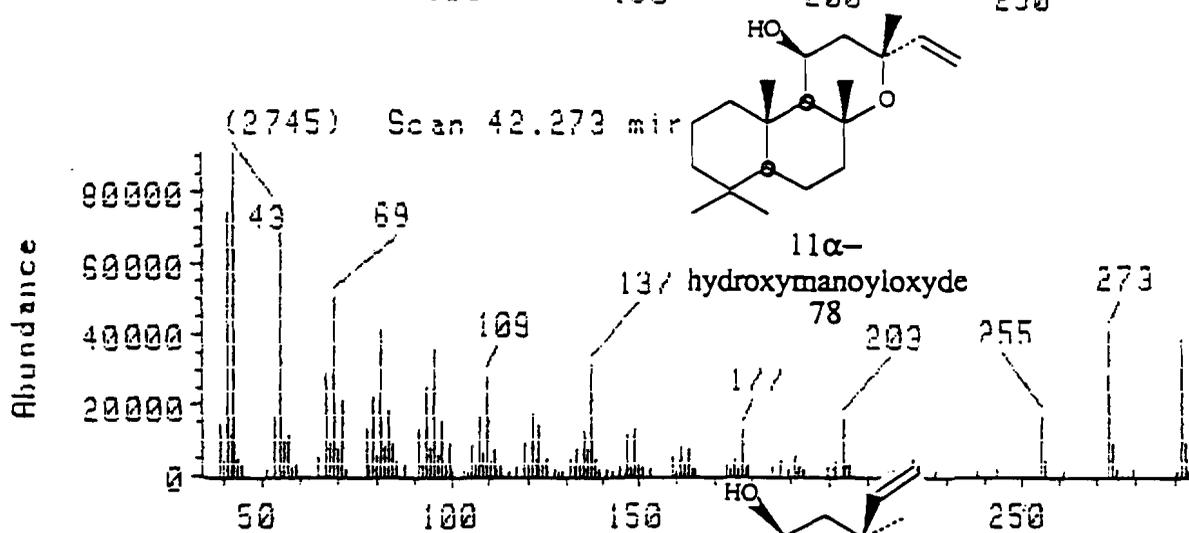
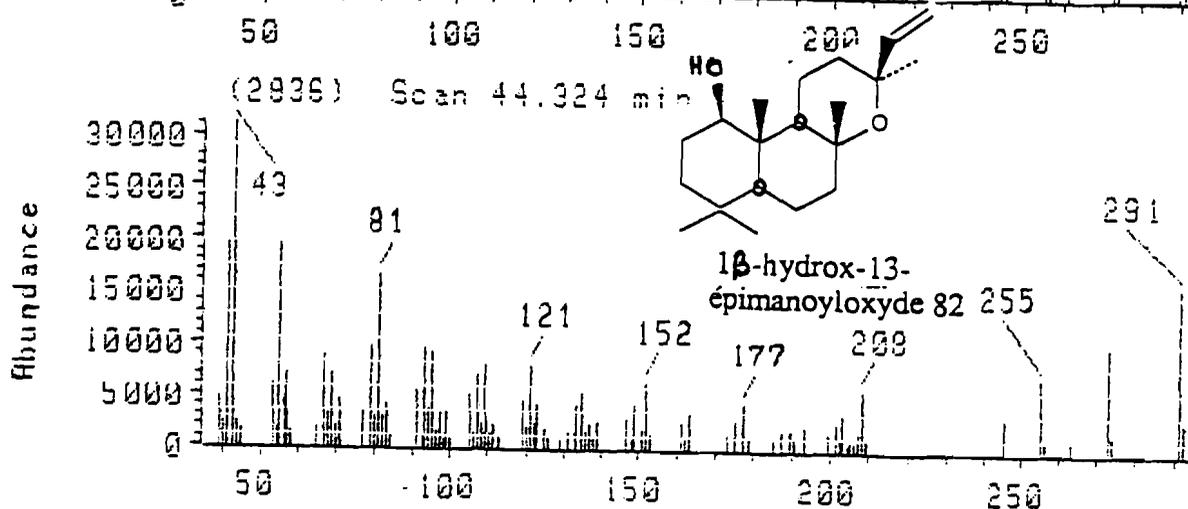
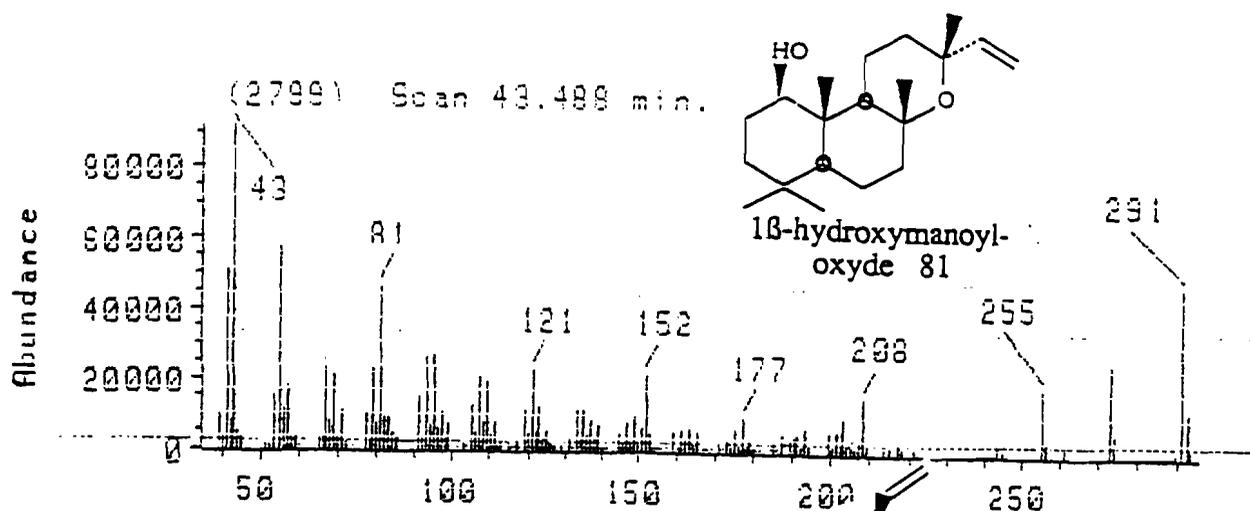
Les spectres de masse obtenus sont analysés et comparés à ceux donnés dans la littérature (7,8) ou issus d'échantillons de composition connue.

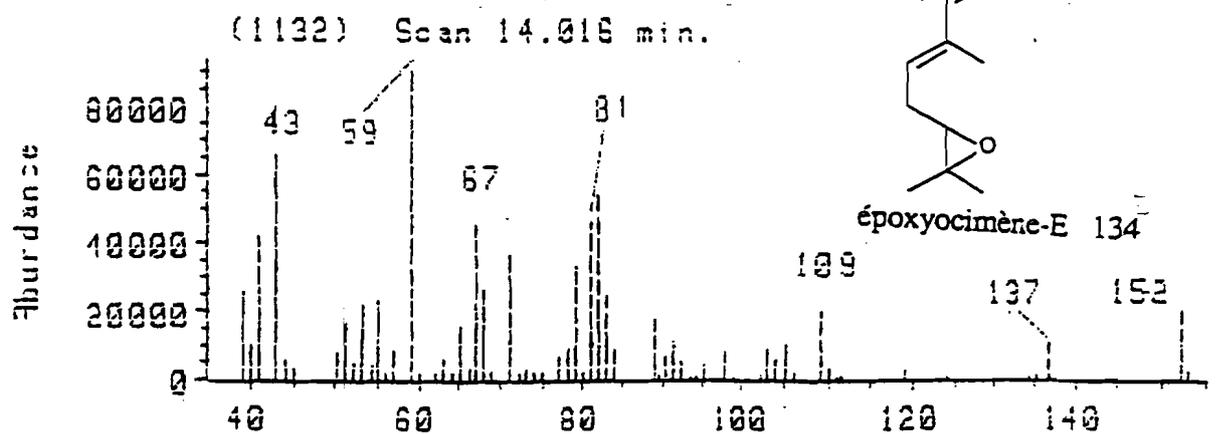
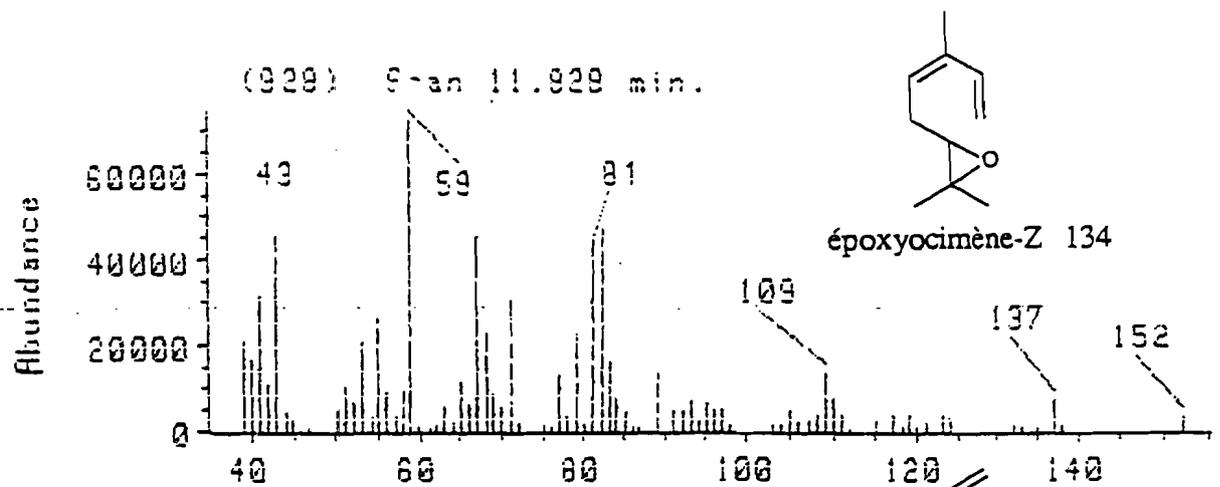
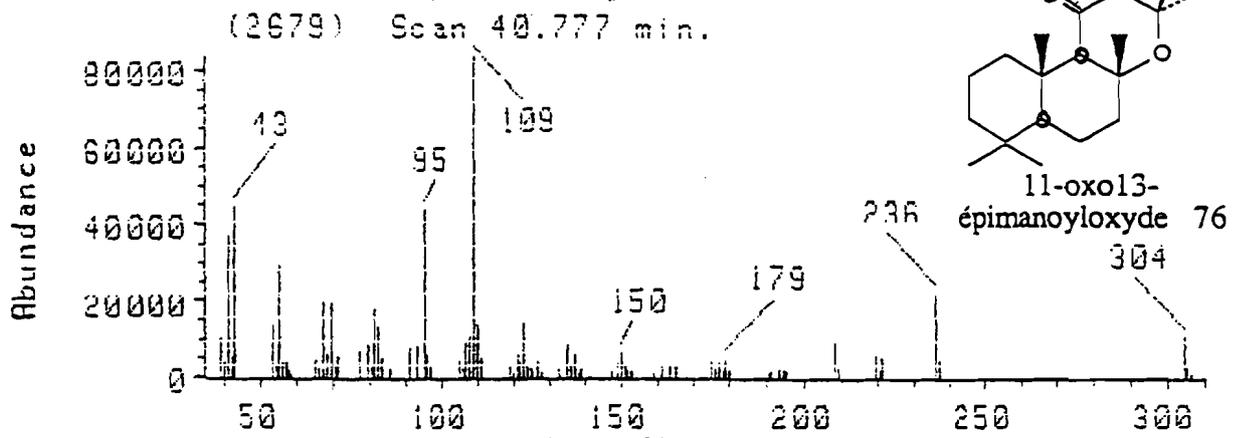
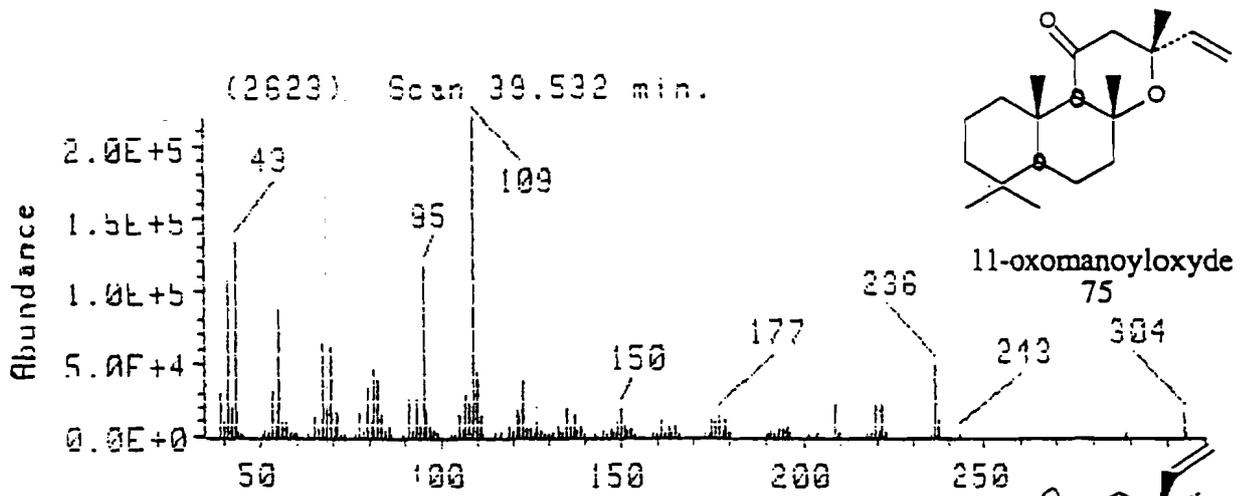
► BIBLIOGRAPHIE

- 1 - GUENTHER E., "The Essential Oils : History, Origin in Plants, Production and Analysis", Vol. 1, R.E. KRIEGER, Publishing Co., Hultington, New-York, 1972.
- 2 - KIRK OTHMER, Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd ed., vol. 14, 1967.
- 3 - BERNARD T., PERINEAU F., BRAVO R., DELMAS M. et GASET A., Extraction des huiles essentielles : chimie et technologie, Information Chimie, 298, Octobre 1988, 179-1984.
- 4 - AFNOR, Recueil des normes françaises sur les huiles essentielles, Association Française de Normalisation, Paris, 1986.
- 5 - TRANCHANT J., Manuel de chromatographie en phase gazeuse, Ed. Masson et Cie, Paris, 1964.
- 6 - JENNINGS W. and SHIBAMOTO T., Quantitative Analysis of Flavor and Fragrance Volatiles by Glass Capillary Gas Chromatography, Academy Press, Inc., New York, 1980.
- 8 - MASADA Y., Analysis of Essentiel oils by Gas Chromatography and Mass Spectrometry, L. Willey and Sons, Inc., vol. 1 et 2, New York, 1976.

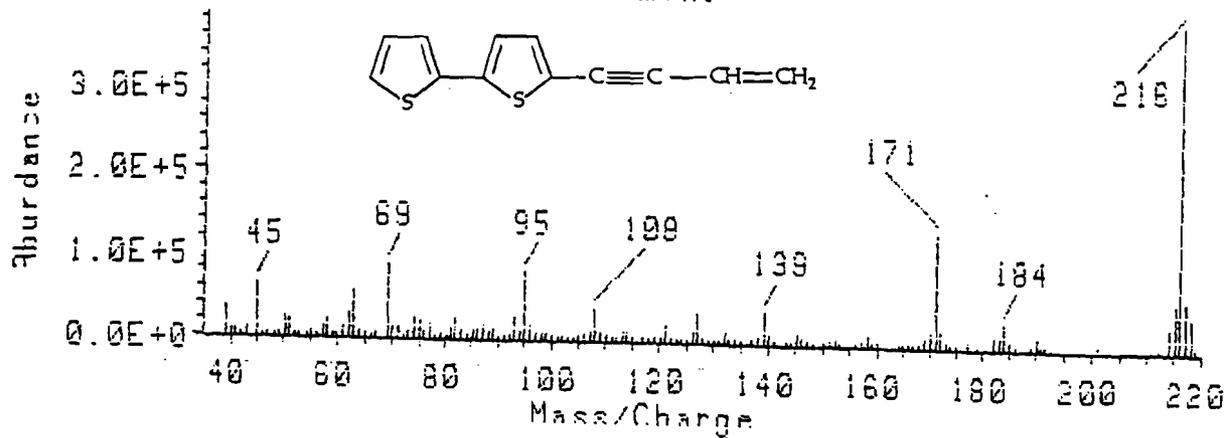
Spectres de masse



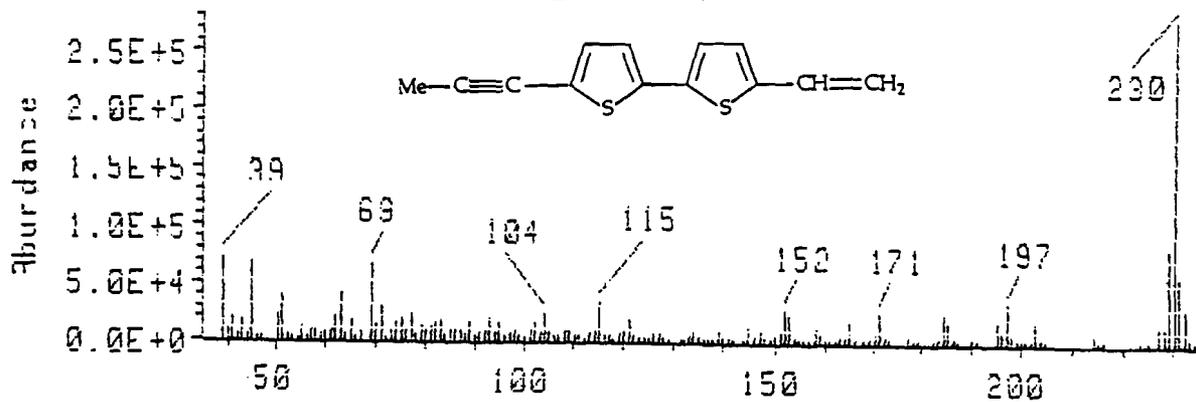




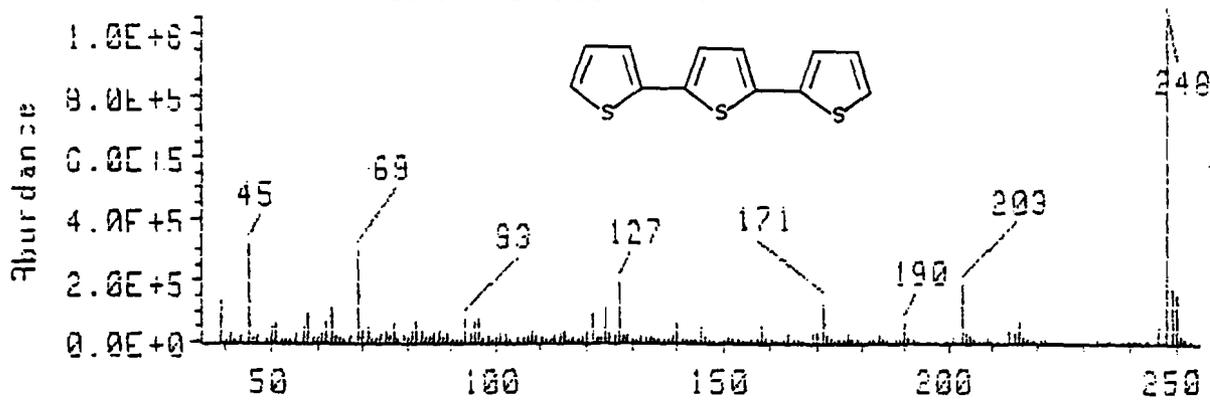
(2366) Scan 34.614 min.



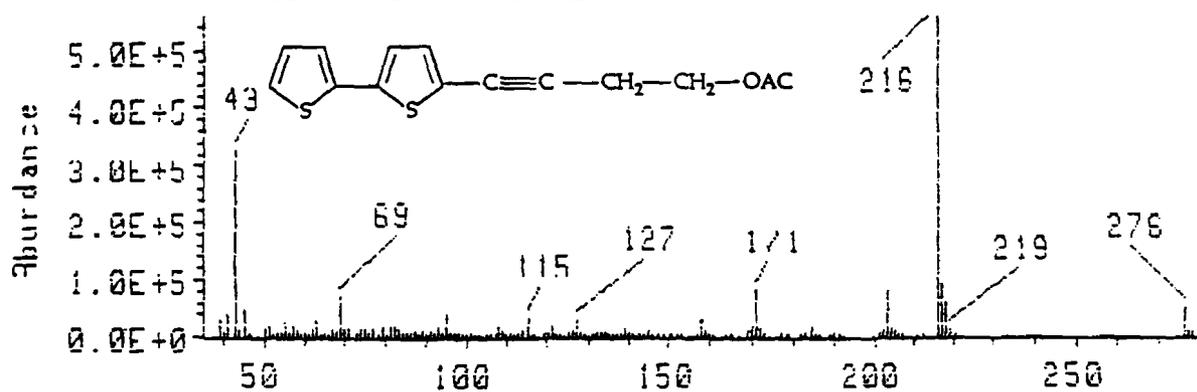
(2574) Scan 39.276 min.



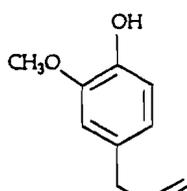
(2749) Scan 43.152 min.



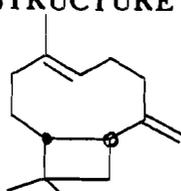
(2985) Scan 46.428 min.



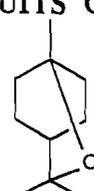
STRUCTURE DES PRODUITS CITES



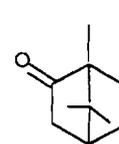
eugéno1 1



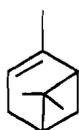
β -caryophyllène 2



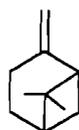
1,8-cinéole 3



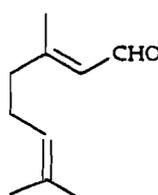
camphre 4



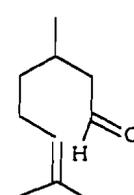
α -pinène 5



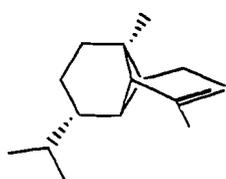
β -pinène 6



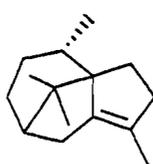
gérانيا1 7



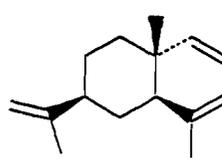
citronellal 8



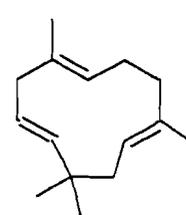
α -copaène 9



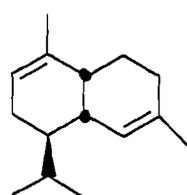
cypèrene 10



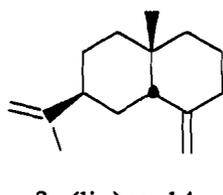
β -élémeène 11



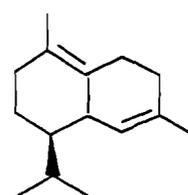
α -humulène 12



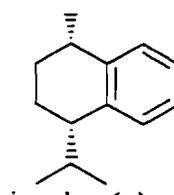
δ -muurolène 13



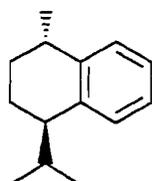
β -séliène 14



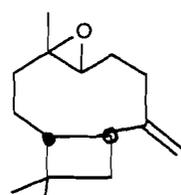
δ -cadinène 15



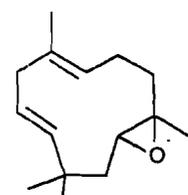
cis-calaménène 16



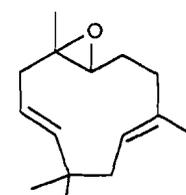
trans-calaménène 17



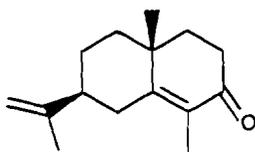
oxyde de caryophyllène 18



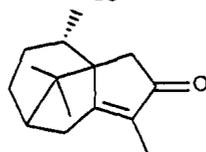
oxyde d'humulène-I 19



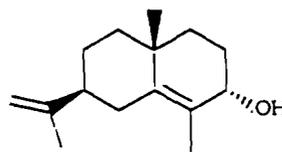
oxyde d'humulène II 20



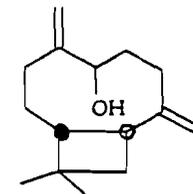
α -cypérone 21



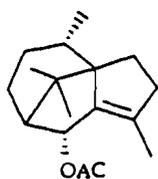
cypértundone 22



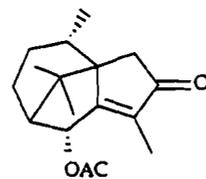
cyp érol 23



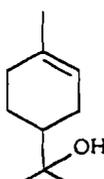
caryophylladiénol 24



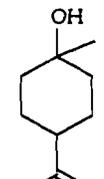
acétate de patchoulényle 25



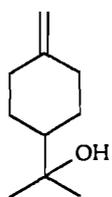
acétate de sugéonyle 26



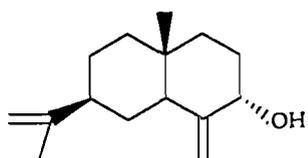
α -terpinéol 27



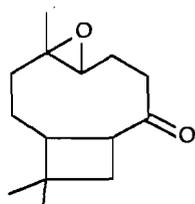
β -terpinéol 28



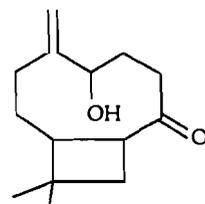
δ -terpinéol 29



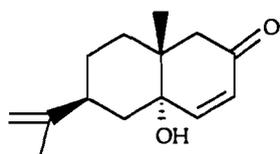
isocypérol 30



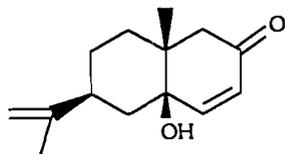
kobusone 31



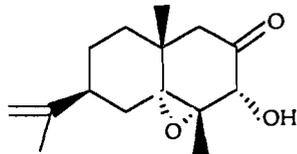
isokobusone 32



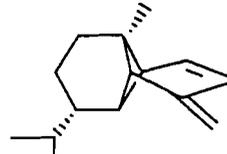
α -rotunol 33



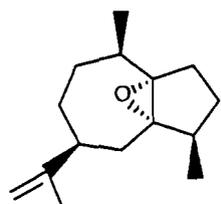
β -rotunol 34



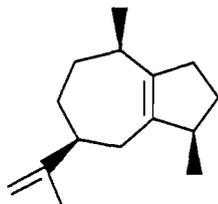
4 α ,5 α -oxydoeudesm-
11-en-3 α -ol 35



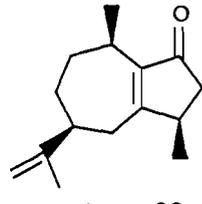
copadiène 36



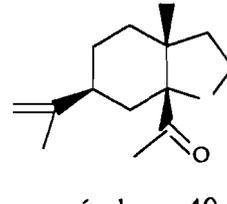
epoxyguaïène 37



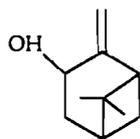
α -guaïène 38



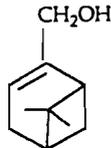
rotundone 39



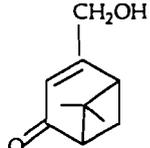
cypérolone 40



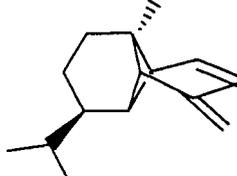
pinocarvéol 41



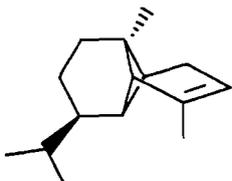
myrténol 42



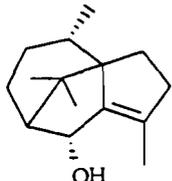
verbénone 43



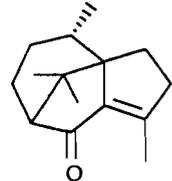
ylangdiène 44



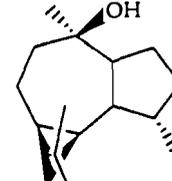
α -ylangène 45



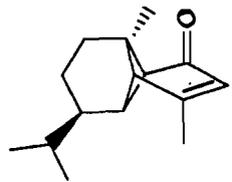
patchoulénol 46



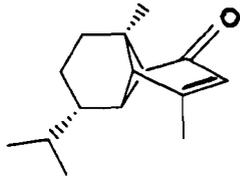
patchoulénone 47



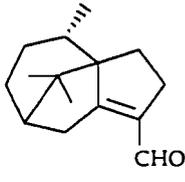
viridiflorol 48



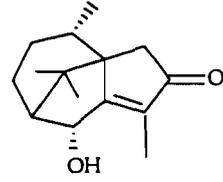
isomustakone 49



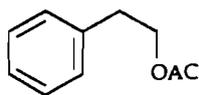
mustakone 50



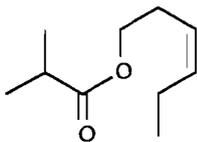
cypérenal 51



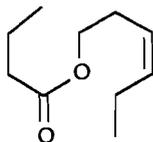
sugéonol 52



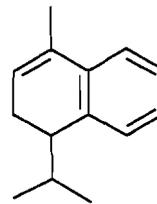
phényléthyle acétate
53



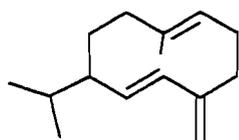
isobutyrate d'hexényle
54



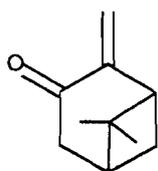
butyrate d'hexényle 55



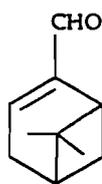
calacorène 56



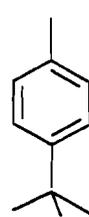
germacrène D 57



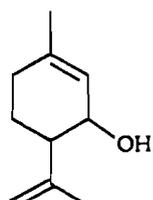
pinocarvone 58



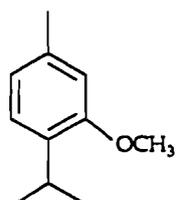
myrténal 59



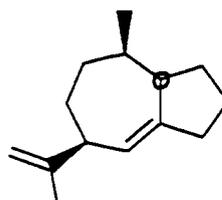
p-cymen-8-ol 60



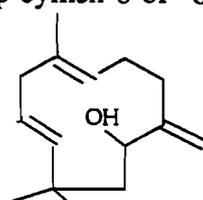
carvéol 61



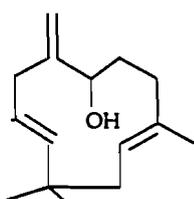
méthyl-thymyléther
62



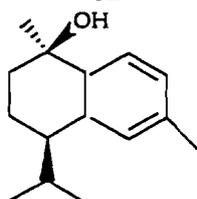
δ-guaiène 63



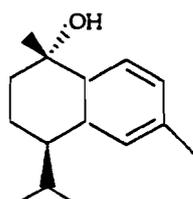
humulénol-I 64



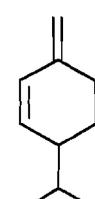
humulénol-II 65



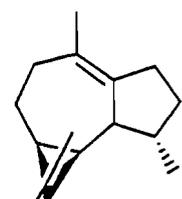
cadinadiénol-I 66



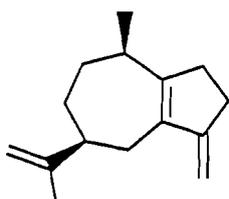
cadinadiénol-II 67



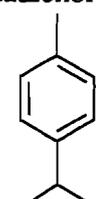
β-phellandrène 68



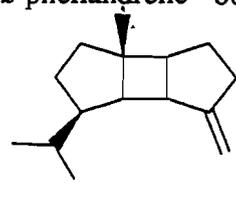
viridiflorène 69



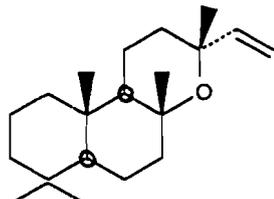
guaiatriène 70



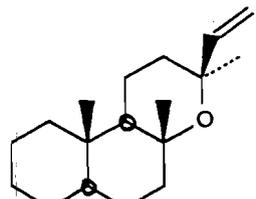
p-cymène 71



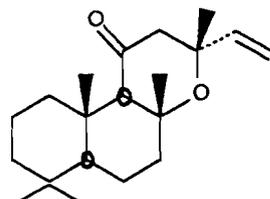
β-bourbonène 72



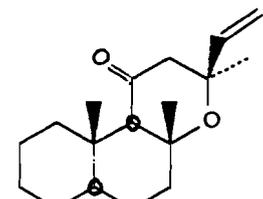
manoyloxyde 73



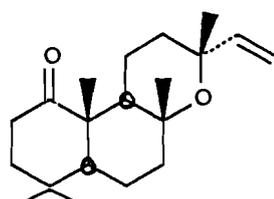
β-épimanoyloxyde
74



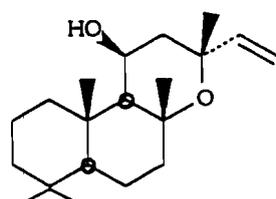
11-oxomanoyloxyde
75



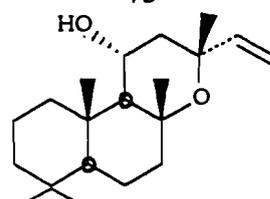
11-oxo13-épimanoyloxyde
76



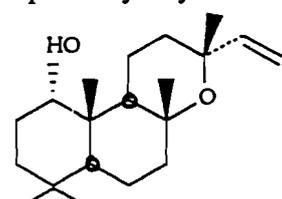
1-oxo-manoyloxyde
77



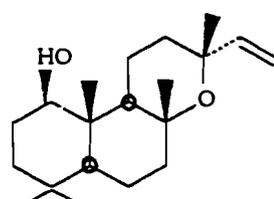
11α-hydroxymanoyloxyde
78



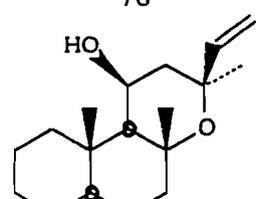
11β-hydroxymanoyloxyde
79



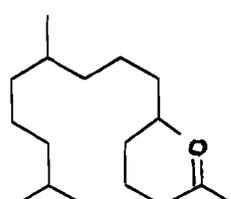
1α-hydroxymanoyloxyde
80



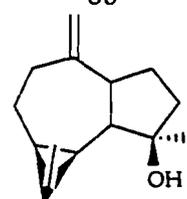
1β-hydroxymanoyloxyde
81



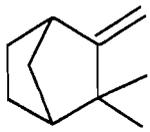
11α-hydrox-13-épimanoyloxyde
82



hexahydrofarnésyl-acétone
83



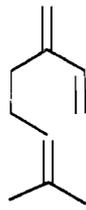
spathuléol 84



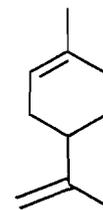
camphène 85



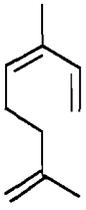
sabinène 86



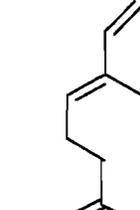
myrcène 87



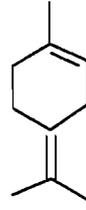
limonène 88



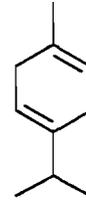
ocimène-Z 89



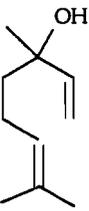
ocimène-E 90



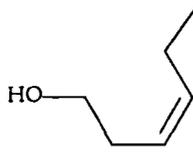
terpinolène 91



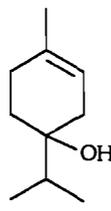
δ-terpinène 92



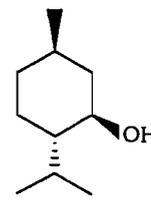
linalol 93



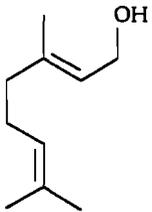
hex-3-éno-Z 94



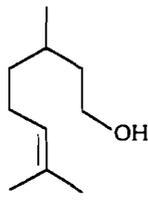
terpinèn-4-ol 95



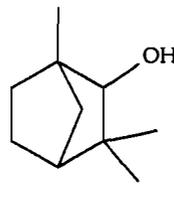
menthol 96



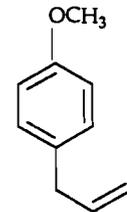
géraniol 97



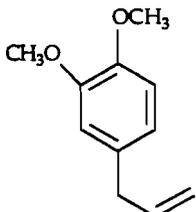
citronellol 98



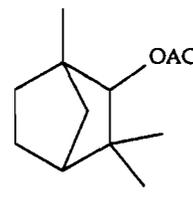
fenchol 99



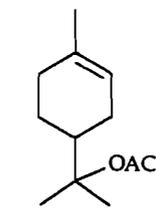
methylchavicol 100



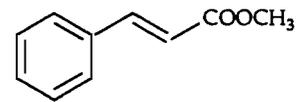
méthyleugénol 101



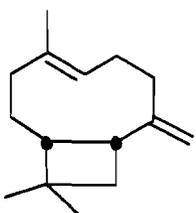
acétate de fenchyle 102



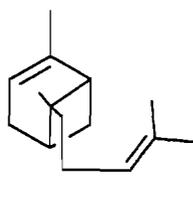
acétate d'α-terpényle 103



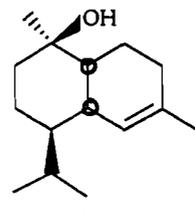
cinnamate de méthyle 104



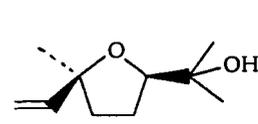
isocaryophyllène 105



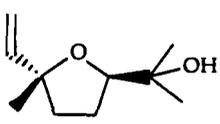
cis-α-bergamotène 106



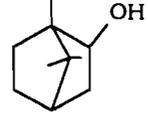
α-cadinol 107



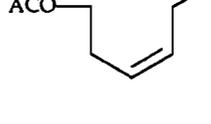
cis oxyde de linalyle 108



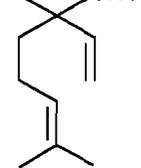
trans oxyde de linalyle 109



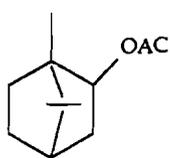
bornéol 110



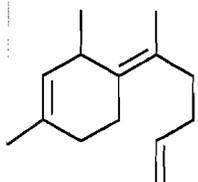
acétate d'hexényle 111



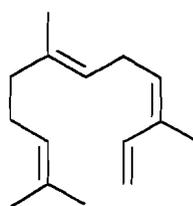
acétate de linalyle 112



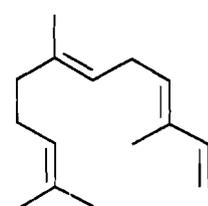
acétate de bornyle 113



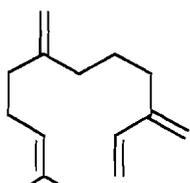
γ -bisabolène-E 114



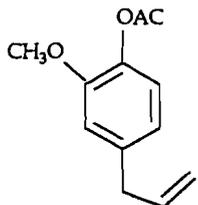
α -farnésène-EZ 115



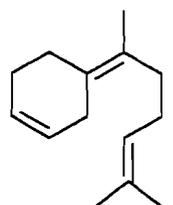
α -farnésène-EE 116



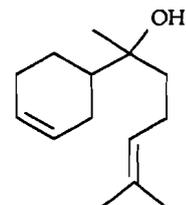
β -farnésène-E 117



acétate d'eugényle 118



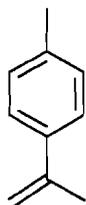
γ -bisabolène-Z 119



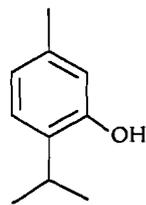
bisabolol 120



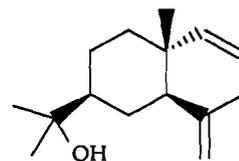
α -thujène 121



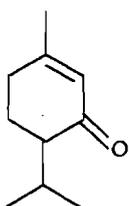
p-cymenène 122



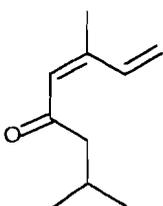
thymol 123



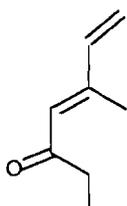
α -élémol 124



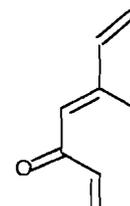
pipéritone 125



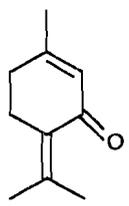
tagétone-Z 126



tagétone-E 127



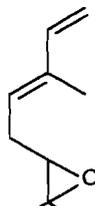
ociménone-E 128



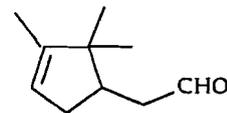
pipériténone 129



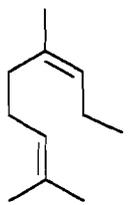
époxyocimène-Z 134



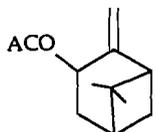
époxyocimène-E 135



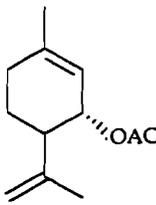
campholène aldéhyde
136



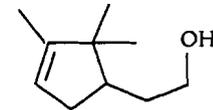
nérol 137



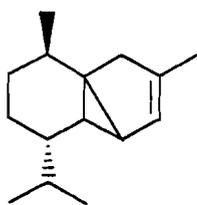
acétate de pinocarvyle
138



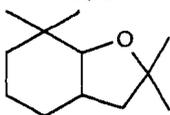
acétate de carvyle 139



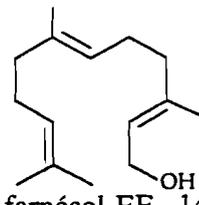
camph olénol 140



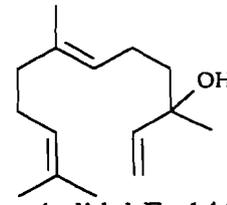
α -cubébène 141



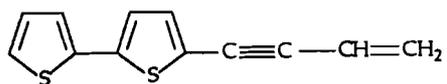
dihydroactinidiolide
142



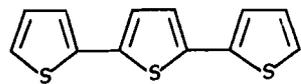
farnésol-EE 143



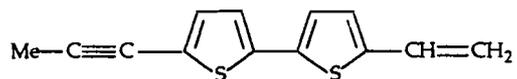
nérolidol-E 144



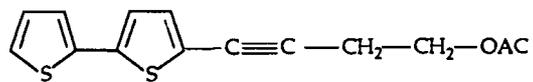
5-(but-3-en-1-ynyl)-2,2'bithiophène 130



α -terthiényl 132



5-éthylén-5'-propyl-2,2'bithiophène 131



5-(4-acétyl-1-butényl)-2,2'-bithiophène 133

LISTE ALPHABETIQUE DES
PRODUITS CITES

- 5-(4-acétyl-1-butényl)-2,2'-bithiophène 133
 α -bergamotène (cis) 106
 γ -bisabolène-E 114
 γ -bisabolène-Z 119
bisabolol 120
bornéol 110
bornyle acétate 113
 β -bourbonène 72
5-(but-3-en-1-ynyl)-2,2'-bithiophène 130
cadinadiénol-I 66
cadinadiénol-II 67
 δ -cadinène 15
 α -cadinol 107
calaménène E 16
calaménène Z 17
calacorène 56
camphène 85
camphéolénol 140
campholène aldéhyde 136
camphre 4
carvéol 61
carvéyle acétate 139
caryophylladiénol 24
 β -caryophyllène 2
caryophyllène oxyde 18
1,8-cinéole 3
cinnamate de méthyle 104
citronellal 8
citronellool 98
 α -copaène 9
copadiène 36
 α -cubébène 141
p-cymène 71
p-cymenène 122
p-cymen-8-ol 60
cypéral 51
cypérène 10
cypérol 23
cypérolone 40
 α -cypérone 21
cyperotundone 22
dihydroactinidiolide 142
 β -élémente 11
 α -élémol 124
époxyguaïène 37
époxyocimène-E 135
époxyocimène-Z 134
5-éthylène-5'-propyl-2,2'-bithiophène 1
eugénol 1
eugényle acétate 118
 β -farnésène-E 117
 α -farnésène-EE 116
 α -farnésène-EZ 115
farnésol-EE 143
fenchol 99
fenchyle acétate 102
 α -guaïène 38
 β -guaïène 63
guaïatriène 70
germacrène D 57
géraniol 7
géraniol 97
hexahydrofarnésyl-acétone 83
hexényle acétate 111
hexényle butyrate 55
hexényle isobutyrate 54
hex-3-énol-Z 94
 α -humulène 12
humulène-I oxyde 19
humulène -II oxyde 20

humulénol-I	64	patchoulénone	47
humulénol-II	65	patchoulényle acétate	25
1 α -hydroxymanoyloxyde	80	β -phellandrène	68
1 β -hydroxymanoyloxyde	81	phényléthyle acétate	53
11 α -hydroxymanoyloxyde	78	α -pinène	5
11 β -hydroxymanoyloxyde	79	β -pinène	6
11 α -hydroxy13-épimanoyloxyde	82	pinocarvéol	41
isocaryophyllène	105	pinocarvéyle acétate	138
isocypérol	30	pinocarvone	58
isokobusone	32	pipériténone	129
isomustakone	49	pipéritone	125
kobusone	31	rotundone	39
limonène	88	α -rotunol	33
linalol	93	β -rotunol	34
linalyle acétate	112	sabinène	86
linalyle oxyde (cis)	108	β -sélinène	14
linalyle oxyde (trans)	109	spathuléol	84
manoyloxyde	73	sugéonol	52
13-épimanoyloxyde	74	sugéonyl acétate	26
menthol	96	tagétone-E	127
méthylchavicol	100	tagétone-Z	126
méthyleugénol	101	δ -terpinène	92
méthyl-thymyléther	62	terpinèn-4-ol	95
mustakone	50	α -terpinéol	27
β -muurolène	13	β -terpinéol	28
myrcène	87	δ -terpinéol	29
myrténal	59	terpinolène	91
myrténol	42	α -terpinyle acétate	103
nérol	137	α -terthiényle	132
nérolidol-E	144	α -thujène	121
ocimène-E	90	thymol	123
ocimène-Z	89	verbénone	43
ociménone-E	128	viridiflorène	69
4 α ,5 α -oxydoeudesm-11-en-3 α -ol	35	viridiflorol	48
1-oxo-manoyloxyde	77	ylangdiène	44
11-oxomanoyloxyde	75	α -ylangène	45
11-oxo13-épimanoyloxyde	76		
patchoulénol	46		

TABLE DES MATIERES

AVANT PROPOS	5
INTRODUCTION GENERALE	7
CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES COMPOSANTS VOLATILS DES VEGETAUX	17
I - 1 - BREF HISTORIQUE	19
I - 2 - NATURE DES COMPOSANTS VOLATILS ET STRUCTURE DE QUELQUES CONSTITUANTS.	20
I - 2.1 - NATURE CHIMIQUE	20
I - 2.2 - STRUCTURE DES CONSTITUANTS.	21
I - 2.2.1 - BIOSYNTHESE DES TERPENES	22
a - Condensation	22
b - Cyclisation	22
c - Transformations secondaires	26
I - 2.2.2 - BIOSYNTHESE DES DERIVES DU PHENYLPROPANE	26
I - 2.2.3 - AUTRES COMPOSANTS VOLATILS DES VEGETAUX.	28
I - 3 - ROLE DES COMPOSANTS VOLATILS DANS UNE PLANTE.	28

I - 4 - UTILISATION DES COMPOSITIONS VOLATILES VEGETALES	30
I - 5 - EXTRACTION ET ANALYSES DES COMPOSANTS VOLATILS.	31
I - 5.1 - EXTRACTION DES COMPOSANTS VOLATILS.	31
I - 5.1.1 - Extraction par hydrodistillation	31
I - 5.1.2 - Extraction par soxhlet	32
I - 5.1.3 - Analyses des composants volatils	32
I - 6 - BIBLIOGRAPHIE	36
CHAPITRE II - LES CYPERACEES	39
II - 1 - BOTANIQUE ET USAGES	41
II - 1.1 - <i>CYPERUS ROTUNDUS</i> LINN	41
II - 1.2 - <i>KYLLINGA ERECTA</i> SCHUM. ET THONN.	42
II - 1.3 - <i>MARISCUS UMBELLATUS</i> VALH.	45
II - 2 - EXTRACTION ET ANALYSE DES COMPOSANTS VOLATILS	47
II - 2.1 - <i>CYPERUS ROTUNDUS</i> LINN.	47
II - 2.1.1 - Travaux antérieurs	47
II - 2.1.2 - Analyse qualitative et quantitative	49
II - 2.1.3 - Variation saisonnière	63
II - 2.1.4 - Incidence du mode de récolte	65
II - 2.2 - <i>KYLLINGA ERECTA</i> SHUM ET HONN	71
II - 2.2.1 - Analyse qualitative	71
II - 2.2.2 - Analyse quantitative	91

II - 2.2.3 - Analyse de la partie aérienne	96
II - 2.2.4 - Incidence du mode de récolte	99
II - 2.3 - <i>MARISCUS UMBELLATUS</i> VAHL	102
II - 3 - BIBLIOGRAPHIE	105
CHAPITRE III - LES LABIEES	111
III - 1 - BOTANIQUE ET USAGE	113
III - 1.1 - <i>OCIMUM BASILICUM</i> LINNE	113
III - 1.2 - <i>HYPTIS SPICIGERA</i> LAM.	116
III - 2 - EXTRACTION ET ANALYSE DES COMPOSANTS VOLATILS.	118
III - 2.1 - <i>OCIMUM BASILICUM</i> LINNE	118
III - 2.1.1 - Travaux antérieurs	118
III - 2.1.2 - Analyse qualitative et quantitative	121
III - 2.1.3 - Variabilité saisonnière	123
III - 2.1.4 - Variabilité intraspécifique	126
III - 2.2 - <i>HYPTIS SPICIGERA</i> LAM.	131
III - 2.2.1 - Travaux antérieurs	131
III - 2.2.2 - Analyse des composants volatils	131
III - 3 - BIBLIOGRAPHIE	134
CHAPITRE IV - LES COMPOSEES	137
IV - 1 - BOTANIQUE ET USAGES	139
IV - 1.1 - <i>TAGETES PATULA</i> LINNE	139

IV - 1.2 - <i>CHRYSANTHELLUM AMERICANUM</i> LINN.	141
IV - 2 - ANALYSES QUANTITATIVE ET QUALITATIVE	143
IV - 2.1 - <i>TAGETES PATULA</i> LINNE	143
IV - 2.1.1 - Travaux antérieurs	143
IV - 2.1.2 - Analyse des extraits chlorométhyléniques	144
IV - 2.1.3 - Concrète des fleurs	144
IV - 2.1.4 - Concrète des feuilles	152
IV - 2.2 - <i>CHRYSANTHELLUM AMERICANUM</i> LINN	153
IV - 2.2.1 - Travaux antérieurs	153
IV - 2.2.2 - Analyse	153
IV - 2.2.3 - Contrôle d'adultération	154
IV - 3 - BIBLIOGRAPHIE	159
CONCLUSION GENERALE	161
LISTE DES TABLEAUX	165
LISTE DES FIGURES	168
ANNEXES	170
TABLE DES MATIERES	183
