

OK

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre.....

Série.....

ZAI

4313

THESE

Pour l'obtention du diplôme de Doctorat d'Etat

En Chimie Organique

Option : Phytochimie



**LA DIVERSITE FLAVONIQUE DES LABIEES ALGERIENNES :
ETUDE PARTICULIERE DES GENRES *MENTHA*, *TEUCRIUM* ET *SALVIA***

Présentée par : **ZAIDI FAROUK**

2005

Devant la commission :

Mr. **M. LABASSI**
Mr. **M. JAY**
Mr. **S. RHOUATI**
Mr. **A. BELKHIRI**
Mr. **M. BENKHALED**
Mr. **H. DENDOUGUI**

Pr. Université de Batna
Pr. Université de Lyon
Pr. Université de Constantine
MC. Université de Constantine
MC. Université de Batna
MC. Université de Ouargla

Président
Promoteur
Co-Promoteur
Examineur
Examineur
Examineur



SOMMAIRE

<i>INTRODUCTION</i>	1
PREMIERE PARTIE : FLAVONOIDES ET LABIEES	3
A. CLASSIFICATION	3
1. ASPECTS CHIMIQUES DES FLAVONOIDES.....	3
2. ASPECTS BOTANIQUES DES LABIEES.....	8
2.1. Liaisons entre quelques genres de Labiées.....	8
2.2. Affinités des Labiées avec les autres familles.....	10
B. LE COUPLE FLAVONOIDE / LABIEES : TRAVAUX ANTERIEURS	11
1. LES COMPOSES AGLYCONIQUES.....	14
1.1. Les aglycones de flavones.....	14
1.1.1. Les aglycones courantes.....	14
1.1.2. Les aglycones rares.....	17
1.2. Les aglycones de flavonols.....	18
1.3. Les autres formes aglyconiques.....	19
2. LES FORMES HETEROSIDIQUES.....	20
C. PARTICULARITE DES GENRES : <i>MENTHA, TEUCRIUM ET SALVIA</i>	21
1. LE GENRE <i>MENTHA</i>	21
2. LE GENRE <i>TEUCRIUM</i>	22
3. LE GENRE <i>SALVIA</i>	24

DEUXIEME PARTIE : MATERIEL ET METHODES	27
A. MATERIEL VEGETAL	28
B. METHODES UTILISEES	29
1. MODE D'OBTENTION DES PRODUITS RECHERCHES	29
1.1. Extractions	29
1.2. Séparations Chromatographiques	30
1.2.1. Chromatographie sur Colonne	30
1.2.2. Chromatographie sur Papier	31
1.2.3. Chromatographie sur Couche Mince	31
2. METHODES D'ANALYSES STRUCTURALES	32
2.1. Fluorescence et valeurs des R_f	33
2.2. Spectrophotométrie UV-Visible	33
2.3. Spectrométrie de Masse (S.M.)	37
- S.M.E.I	37
- S.M.Electrospray	40
▶ ESI (Ionspray)	40
▶ APCI	41
2.4. Spectrométrie de Résonance Magnétique Nucléaire (R.M.N.)	43

TROISIEME PARTIE : RESULTATS ET DISCUSSIONS	48
A. SYSTEMTIQUE BOTANIQUE : LABIEES D'ALGERIE	48
B. TRAVAIL PRATIQUE	49
1. METHODES UTILISEES	51
1.1. Modes d'obtention.....	51
1.2. Techniques d'analyses structurales.....	54
2. RESULTATS ET DISCUSSIONS	56
2.1. Rappels de systématique botanique.....	56
2.2. Les produits isolés et identifiés.....	60
2.2.1. Genre <i>Mentha</i>	62
2.2.1.1. <i>Mentha longifolia</i>	62
2.2.1.2. <i>Mentha pulegium</i>	118
2.2.1.3. <i>Mentha rotundifolia</i>	124
2.2.2. Genre <i>Teucrium</i>	131
2.2.2.1. <i>Teucrium flavum</i> L.....	132
2.2.2.2. <i>Teucrium atratum</i> Pomel.....	136
2.2.3. Genre <i>Salvia</i>	143
2.2.3.1. <i>Salvia phlomoides</i> Asso.....	143
2.2.3.2. <i>Salvia balansae</i> de Noé.....	147
CONCLUSION GENERALE	156
BIBLIOGRAPHIE	160
ANNEXES	166

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma très vive reconnaissance à Monsieur le Professeur M. JAY, Directeur du Laboratoire de Biologie Micromoléculaire et Phytochimie (UFR de Biologie,U.C.B LYON-1), tant pour m'avoir accueilli dans son laboratoire que pour son aide précieuse dans la découverte de la chimie des plantes et qui a eu le bon sens de proposer les flavonoïdes des Labiées de la flore d'Algérie pour mon sujet de thèse. Son soutien et sa disponibilité durant toutes ces années, son talent qui n'a d'égal que sa gentillesse m'a été très précieux. Professeur, je vous remercie également pour la grande considération ainsi que la confiance que vous m'avez accordée au cours de la réalisation de ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur le Professeur S. RHOUATI, Directeur du Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles d'Origine Végétale et Synthèse de Molécules Actives (Dpt de Chimie, Université MENTOURI de Constantine qui a beaucoup cru en mes capacités, pour son soutien moral, ses conseils amicaux et surtout la bonne convivialité tout au long de cette thèse. J'ai été particulièrement très sensible à ses grandes qualités humaines, à sa grande générosité et à sa grande disponibilité.

J'adresse mes sincères remerciements à Madame M. R. VIRICEL pour m'avoir initié et appris la conduite à tenir vis à vis ce genre de travail. Marie, je ne peux qu'être très reconnaissant envers ta personne pour tout ce que tu a fais pour moi.

Je remercie Monsieur B.VOIRIN, pour avoir contribué à la réalisation d'une partie de ce travail. Ses compétences dans ce domaine ne son plus à prouver ; qu'il soit assuré du profond respect que je porte à son égard et à son travail.

J'exprime toute ma gratitude à Madame K. GLUCHOFF - FIASSON pour le temps qu'elle a bien voulu me consacrer lors de l'enregistrement et des interprétations des spectres R.M.N.

A l'heure où la quasi-totalité des gens s'imposent une liberté de plus en plus incontrôlée, rares sont ceux qui cherchent à se libérer de cette liberté pour devenir libre.

A tous les enfants de l'humanité :

On ne perd jamais son temps à la recherche de ses limites

Partant tous d'un même point,

la patience et la raison nous conduisent à escalader les hauteurs en admirant leur base alors que l'impatience et l'ambition démesurée nous amènent à l'immobilisme et/ou à nulle part.

En explorant le monde de la pensée, selon que l'on se considère au préalable à la base ou au sommet, inévitablement, notre destinée sera une montée ou une descente.

Ainsi, partir de ses limites pour développer ses capacités est un chemin très lent mais le plus sûr.

Cependant, partir de ses capacités pour ignorer ses limites est un chemin très rapide mais le plus court vers la chute libre.

Enfin,

La reconnaissance,

la simplicité,

l'honnêteté intellectuelle et la bonne connaissance de nos limites

restent une condition sine qua none pour devenir meilleur.

Je prie Monsieur le Professeur G. COMPTE d'accepter mes remerciements pour son aide, ses conseils très bénéfiques dans le domaine de la spectrométrie R.M.N et sa très grande disponibilité.

Je remercie Monsieur B. FENET pour m'avoir assuré l'enregistrement de tous les spectres R.M.N de mes produits.

Je remercie tous les membres du Laboratoire de Biologie Micromoléculaire et Phytochimie et spécialement Monsieur J. F. GONET, Monsieur J. L. FIASSON et Madame C. BOISSON qui ont été très aimables envers ma personne et ce durant tous mes passages à Lyon.

Je suis sensible à l'honneur que me fait Monsieur le Professeur M.LABASSI du Dpt de chimie de l'université de Batna en acceptant de présider ce jury et je l'en remercie vivement.

Je remercie Monsieur H.DENDOUGUI, Maître de conférence au Dpt de chimie de l'université de Ouargla pour l'amitié qu'il me fait de participer au jury de cette thèse.

Monsieur A.BELKHIRI, Maître de conférence au Dpt de pharmacie de l'université de Constantine, malgré ses lourdes charges et responsabilités, a accepté de faire partie de cette commission d'examen ; qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance sincère.

Monsieur M.BENKHALED, Maître de conférence au Dpt de chimie de l'université de Batna a accepté de juger ce travail. Je suis heureux de lui exprimer mes sincères remerciements.

Je tiens à remercier également Monsieur J. CRECHE, Maître de conférence à l'UFR de pharmacie de l'université de Tours (France) ainsi que toute l'équipe du Laboratoire EA 2106.

A divers titres, mes remerciements vont enfin à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail en particulier à Mr et Mme ZID, à Mr A. TOUIL , à Mr L. DILMI, à Mr H. ZAIDI ainsi qu'à toute l'équipe du Laboratoire de Phytochimie de Constantine.

INTRODUCTION

Très connues pour leurs grandes potentialités métaboliques pour les huiles essentielles d'où le nom de plantes aromatiques, beaucoup d'espèces de plantes appartenant à la famille des Labiées se trouvent être une source non négligeable sinon très importante de composés terpeniques mais aussi de composés flavonoïdiques surtout sous leur forme aglyconique.

Concernant les composés terpeniques, c'est vraisemblablement les diterpènes et les monoterpènes (type Neoclerodanes pour les premiers) qui sont pour la plupart souvent associés aux Labiées et ce n'est certainement pas par hasard qu'à chaque fois qu'une plante de cette famille est sujet d'une investigation phytochimique , il est certain d'en tirer des conclusions intéressantes sur son contenu diterpenique où dans la majorité des cas, on parvient à isoler et à identifier des molécules nouvelles pour ce genre de littérature.

Dans ce contexte, les résultats des différents travaux effectués par des équipes de recherche principalement Européennes (Espagnoles, Françaises et Italiennes) et il y en a eu tellement, prouvent le bien fondé de ces affirmations et confirment la valeur de la place qu'occupe ce genre de composés (terpenoïdes) au sein de la famille des Labiées.

Ceci étant, il n'en demeure pas moins que cette famille de végétaux reste aussi une source non négligeable d'un autre type de composés du métabolisme secondaire, composés présents avec de très faibles quantités (quelques dizaines de ppm) mais avec une diversité structurale très prononcée ; il s'agit des composés flavonoïdiques et particulièrement leurs formes aglyconiques où les formes polyméthoxylées d'entre elles sont très abondantes. Ces aglycones de flavones sont certainement très utiles et très bénéfiques pour les végétaux et ce à plus d'un titre d'où l'intérêt que peut tirer le végétal de la biosynthèse de ces métabolites.

C'est dans un tel contexte qu'il est intéressant d'examiner le rôle de ces molécules dans la relation du végétal avec son environnement. La valeur adaptative de celles-ci vis à vis de l'attraction des pollinisateurs a ainsi été démontrée (HARBORNE & SMITH 1978a, 1978b) ; il en est de même pour leur rôle photo protecteur du contenu cellulaire (acides nucléiques en particulier) vis à vis des rayons UV-B de la lumière solaire (BREHM & KRELL 1975 ; Mc LURE 1975 ; CALDWELL & al 1983), de leur fonction inhibitrice à l'encontre de quelques micro-organismes (phytoalexines : HARBORNE & INGHAM 1978), des insectes et des herbivores (JANZEN 1979) et d'autres espèces végétales (allélopathie : SWAIN 1979). Leur rôle adaptatif en réponse aux conditions de milieu a été souligné également chez certaines espèces du milieu aquatique ou bien aride qui accumulent des flavonoïdes particuliers. Ces derniers peuvent être sulfatés pour le premier cas (HARBORNE 1976) alors que dans les zones arides, c'est plutôt aux aglycones polyméthoxylés, aglycones de flavonoïdes très lipophiles que l'on attribue ce rôle (WOLLENWEBER 1985).

A partir de là, il apparaît que vraisemblablement l'accumulation de ce genre de molécules peut donc constituer un témoin de la réponse du végétal à la pression de sélection que le milieu exerce sur celui-ci depuis des générations de plantes aux cours desquelles elles ont conservé les mutations utiles et pour ce qui concerne notre sujet celles affectant les enzymes de type OMT (O-Méthyl-Transférases).

C'est sans doute afin de vérifier sinon de confirmer ces résultats ou ces citations, que la quasi-totalité des espèces appartenant à la famille des Labiées a fait l'objet de pas mal d'investigations phytochimiques approfondies où des biologistes mais aussi des chimistes et des pharmaciens ont su à travers leurs travaux valoriser cet axe de recherche par le biais du couple aglycones de flavones polyméthoxylés / Labiées.

Les résultats de ces différents travaux dont entre autre ceux de F.A.T. BARBERAN & WOLLENWEBER E.(1990) et de HARBORNE J.B. (1986) ont mis en évidence une panoplie de structures d'aglycones flavonoidiques et ont montré et justifié le bien fondé de l'appellation sus-dite. A titre d'exemple, la molécule 5-hydroxy-6,7,4'-triméthoxyflavone ou la flavone Salvigénine, a été découverte pour la première fois chez le genre *Salvia* ; il en est de même pour la molécule 5,3',4'-hydroxy-6,7-diméthoxyflavone connue elle sous le nom de Cirsiolol découverte elle chez le genre *Teucrium*.

Le présent travail rentre dans le cadre de cet axe de recherche et se veut une contribution de notre part à la connaissance du contenu flavonoidique de quelques Labiées de la flore d'Algérie très méconnaissantes jusque là et il sera présenté comme suit :

- Une première partie présentera tout d'abord un petit rappel de classification des flavonoides sous un angle purement structural qui sera suivie par une étude bibliographique approfondie mettant en valeur la place de ce genre de composés au sein de la famille des Labiées et enfin, sera abordé particulièrement ce qui a été fait comme travaux concernant les genres *Mentha*, *Teucrium* et *Salvia* sous un angle purement phytochimique et spécialement leur contenu en flavonoides type aglycones.

- Une deuxième partie sera consacrée aux rappels des méthodes et techniques physico-chimiques diverses aussi bien celles utilisées pour l'obtention des composés recherchés que celles utilisées pour l'analyse structurale lors de la réalisation de ce travail évidemment.

- La troisième partie constituera le " corps " de ce mémoire et où sera étalé d'une manière la plus explicite possible l'ensemble des résultats obtenus suite à l'investigation phytochimique orientée plutôt côté aglycones de flavones polyméthoxylés isolés et identifiés chez *M. logifolia*, *M. rotundifolia* et *M. pulegium* pour le genre *Mentha* ; *T. atratum* Pomel et *T. flavum* L pour le genre *Teucrium* et enfin *S. balansae* de Noé et *S. phlomoides* Asso pour le genre *Salvia*. Sera abordé également dans cette partie quelques exemples de schémas de biosynthèse afin de les comparer avec les résultats trouvés.

- Enfin, une conclusion générale qui portera sur lecture attentive des différents résultats obtenus et ce comparé à ce qui a été fait et établi jusque là. Il sera question aussi d'énumérer les spécificités des espèces étudiées à travers leur chimisme flavonoidique pour enfin terminer avec les perspectives éventuelles à court, à moyen et à long terme. Cette dernière sera suivie par des annexes où seront indexés uniquement quelques spectres de Masse et de R.M.N.

PREMIERE PARTIE

FLAVONOIDES ET LABIEES :

CHIMIE ET DISTRIBUTION

A. CLASSIFICATIONS

1. ASPECTS CHIMIQUES DES FLAVONOIDES

Le terme « Flavonoïde » pris dans son sens le plus large s'applique à des structures très diverses, à savoir :

- Phényl-2 Chromones : flavones , flavonols, flavanones et formes dimères (biflavonoides)
- Phényl-2 Chromanes (Flavanes) : flavan-3 ols (catéchols) et flavan-3,4-diols.
- Flavyliums : anthocyanes.
- Chalcones : formes isomères « ouvertes » des flavanones.
- Aurones : homologues des flavones à hétérocycles pentagonales.

Les flavonoïdes sont largement distribués dans le règne végétal ou, considérés comme des produits du métabolisme secondaires, ils existent, le plus souvent, sous la forme soluble d'hétérosides. Leur diversité structurale est maximale chez les Angiospermes. La partie osidique peut être très simple, réduite à un ose banal ou oligosidique ou quelques fois elle porte des groupements acyles, on parlera alors des glucuronides.

Ceci étant, la forme O-hétéroside reste de loin la plus fréquente ; ici, la liaison entre la génine (l'aglycone) et la partie osidique se fait préférentiellement par l'intermédiaire de l'hydroxyle en 7 chez les flavones, par celui en 3 chez les flavonols, ce qui n'exclut pas d'autres possibilités notamment sur la position 4' du cycle B.

La forme C-hétéroside où la liaison s'établit entre le carbone anomérique de l'ose et le carbone 6 et/ou 8 de l'aglycone (le plus souvent une flavone) peut aussi exister.

Nous rappellerons à travers ce qui suit, quelques structures de flavonoïdes sous leurs différentes formes ainsi que les structures de quelques formes aglyconiques isolées et identifiées pour l'essentiel à partir des végétaux appartenant à la famille des Labiées.

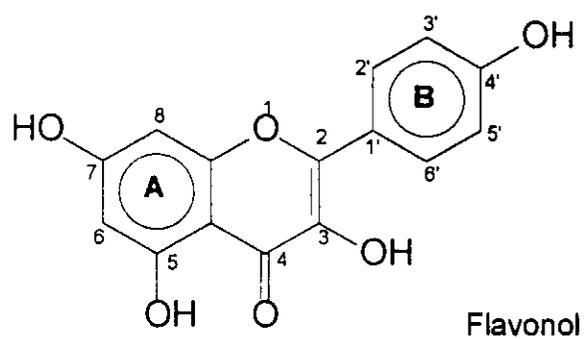
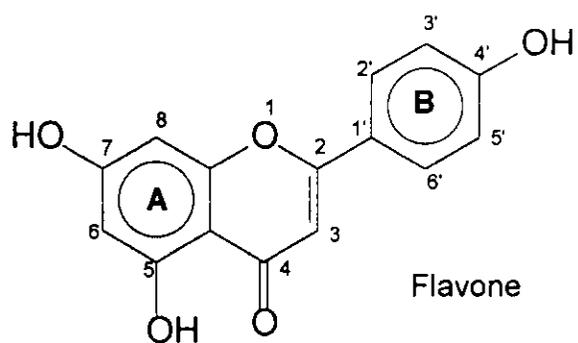
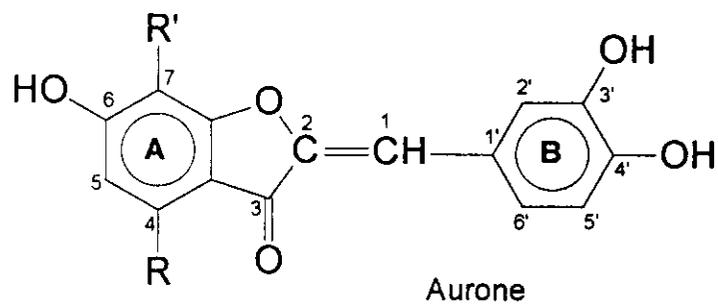
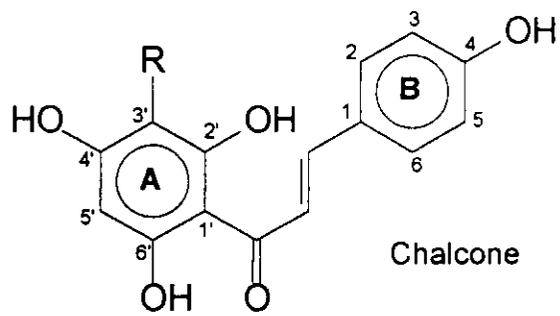


Fig.1.1. Structures des squelettes de base des flavonoides.

AGLYCONES DE FLAVONOLS

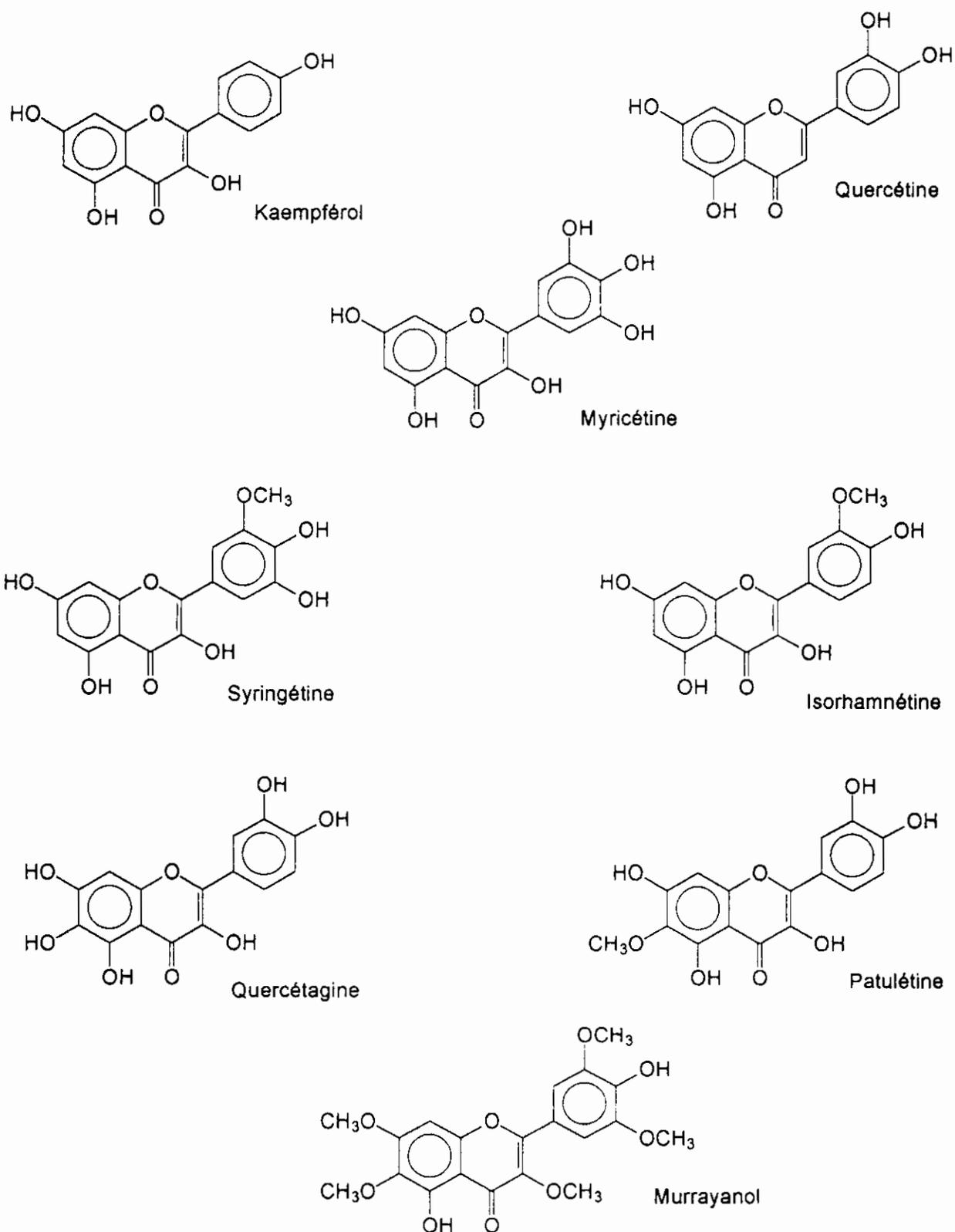


Fig.1.2 Structures de quelques flavonols classiques.

AGLYCONES DE FLAVONES

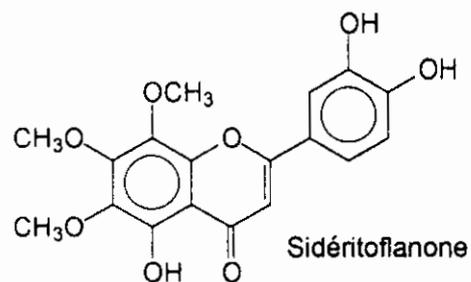
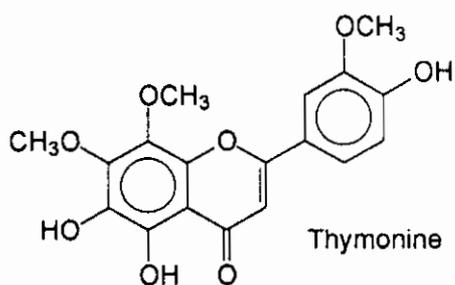
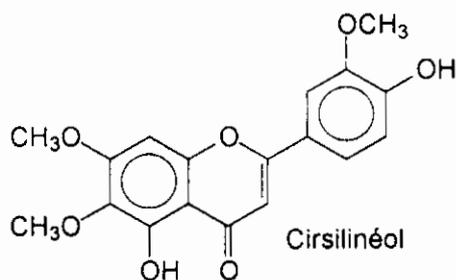
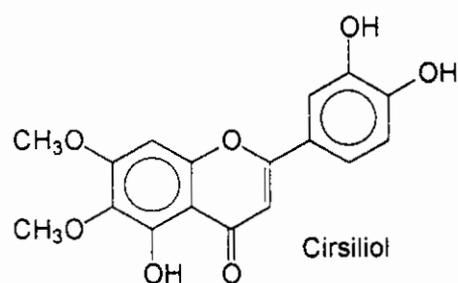
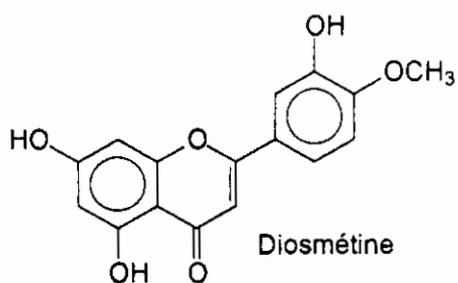
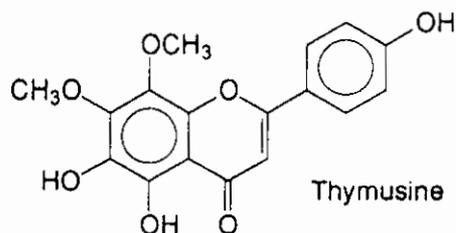
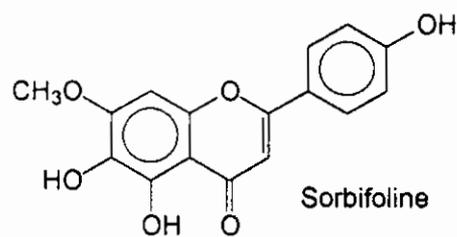
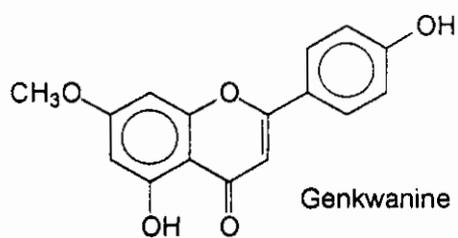
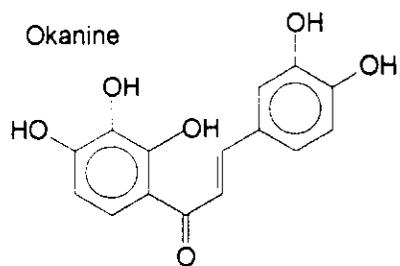
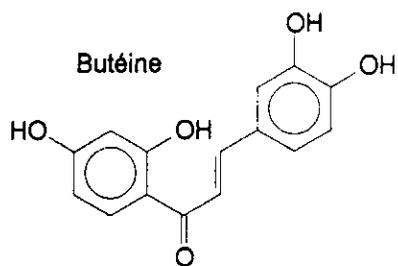
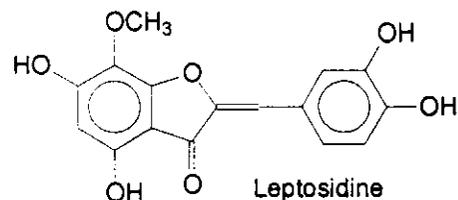
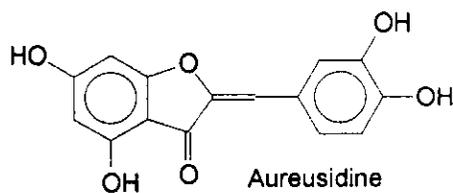


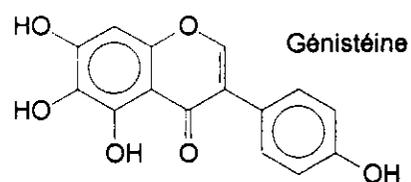
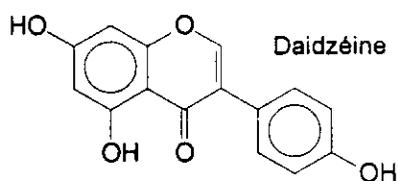
Fig.1.3 Structures de quelques flavones polyméthoxylées.



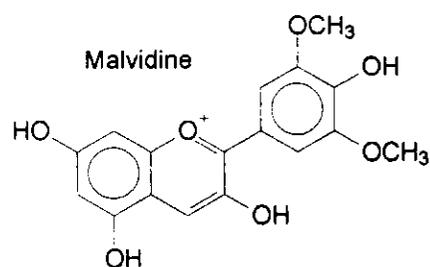
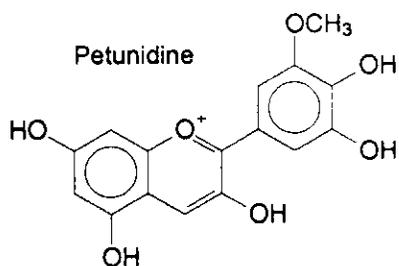
CHALCONES



AURONES



ISOFLAVONES



ANTHOCYANIDINES

Fig.1.4. Exemples de structures d'autres classes de flavonoides.

2. ASPECTS BOTANIQUES DES LABIÉES

2.1. Liaisons entre quelques genres de Labiées

Si l'on excepte les genres *Ajuga* et *Teucrium* d'une part, les genres *Rosmarinus* et *Salvia* d'autre part, les autres genres de la famille des Labiées offrent tous une corolle à deux lèvres et 4 étamines dont 2 plus grandes.

On peut établir un premier groupe de genres dont les caractères communs sont d'avoir la corolle presque régulière à 4 lobes et en entonnoir, les 4 étamines presque égales et écartées les unes des autres. Ce sont les genres *Mentha*, *Preslia* et *Lycopus*.

Le genre *Preslia* se rapproche du genre *Mentha*, auquel le réunissent plusieurs auteurs, par ses étamines toutes fertiles et ses fruits arrondis au sommet. Le *Lycopus*, qui diffère de ces genres par ses étamines dont 2 sont presque réduites à leur filet et ses fruits à face supérieure aplatie, offre, comme les *Mentha*, un calice à 5 divisions planes alors que celui du *Preslia* est à 4 divisions concaves, portant une petite arête au-dessous du sommet.

Les genres *Rosmarinus* et *Salvia* possèdent en commun le caractère d'avoir seulement 2 étamines mais ils montrent des rapports avec les genres d'un autre groupe par leur corolle à deux lèvres, leurs étamines à filets dressés parallèlement et à anthères placées sous la lèvre supérieure de la corolle. Ces deux genres sont bien différents par leur port et en outre dans le genre *Salvia*, les anthères sont réduites à une seule loge.

Les genres *Ajuga* et *Teucrium* sont pris dans un petit groupe et sont remarquables par leur corolle qui paraît n'avoir qu'une seule lèvre. Dans les *Ajuga*, la lèvre supérieure est représentée par un petit lobe court et échancré tandis que celle des *Teucrium* est profondément divisée en deux parties cohérentes avec les lobes de la lèvre inférieure si bien que celle-ci semble être à 5 divisions et que la lèvre supérieure paraît manquer. Par leurs 4 étamines à filets parallèles, les extérieurs plus longs, leurs fruits arrondis au sommet, ils se relient à certains genres comme le genre *Brunella*.

La figure qui suit illustre d'une manière très explicite les genres de relation qui existent entre les différents genres de Labiées Européennes tout en symbolisant le nombre d'espèce par genre (les Labiées d'Algérie ne peuvent aller que dans le même sens à partir du moment où les climats ainsi que la nature des sols sont quasiment identiques du moins pour ce qui concerne celles du sud de l'Europe).

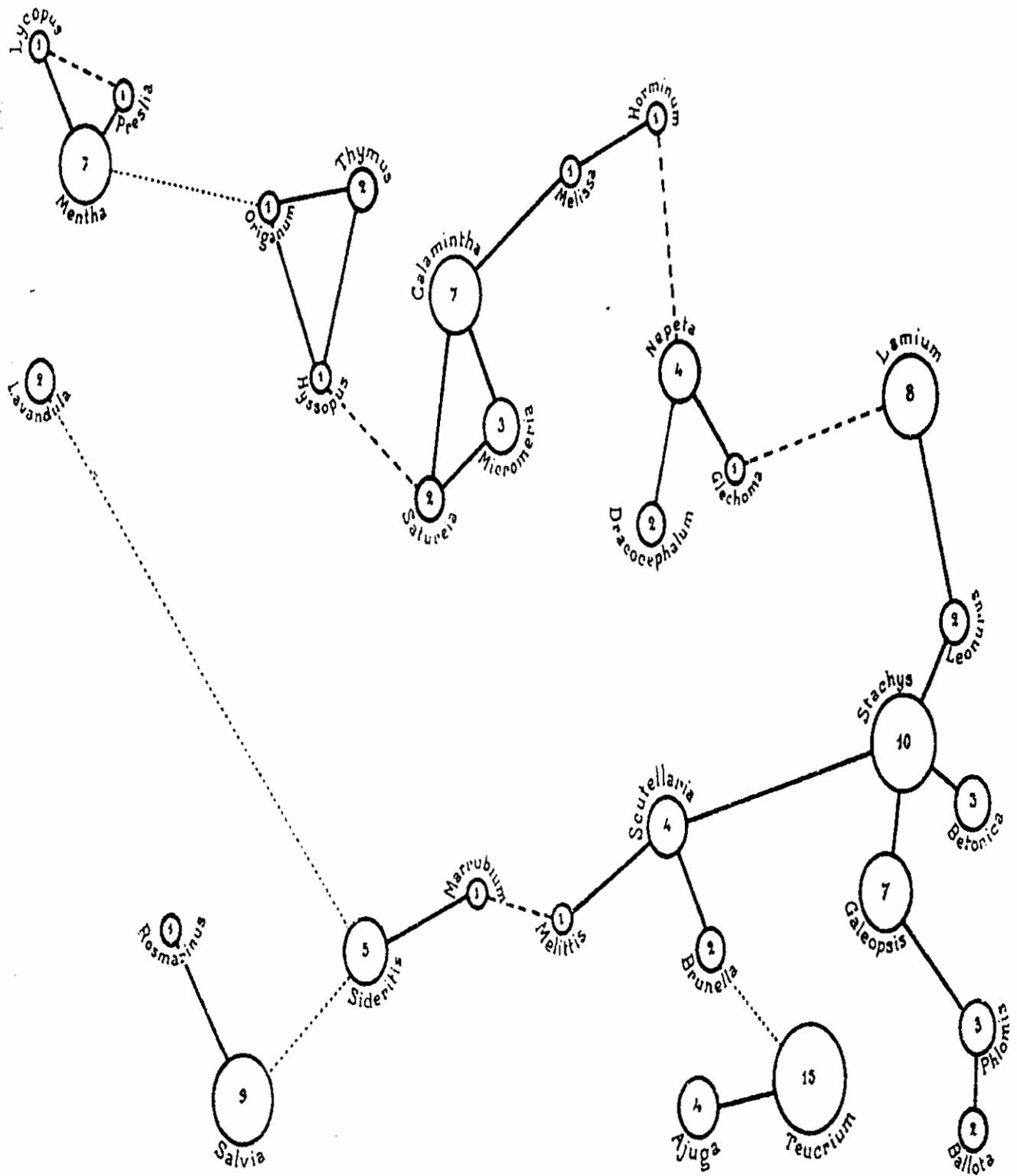


Fig.1.5. Liaisons entre les genres de Labiées – La surface de chaque cercle correspondant à un genre est proportionnelle au nombre des espèces que renferme ce genre. Les traits pleins qui joignent les cercles les uns aux autres indiquent les liaisons importantes entre les genres et sont d'autant plus courts que ces liaisons sont plus grandes. Les traits interrompus indiquent des relations moins importantes. Les traits pointillés se rapportent à des liaisons plus lointaines.

2.2. Affinités des Labiées avec les autres familles

Les Labiées ont avec les Borraginées des affinités très nettes, en particulier par le fruit semblablement composé de 4 parties qui renferment chacune une seule graine sans albumen ou pourvue d'un albumen très mince. On peut en somme les considérer comme des Borraginées à fleurs irrégulières. Elles ne s'écartent d'elles, en effet, en dehors de la forme de la corolle, que par le nombre de leurs étamines réduites à 4, 2 grandes et 2 petites. D'ailleurs, des Borraginées comme les *Echiums* montrent une transition par leur corolle irrégulière et leurs étamines inégales.

Les Labiées offrent aussi par la symétrie de la corolle, le nombre et la disposition des étamines quelques ressemblances avec la famille des Scrofularinées bien différente par la constitution du fruit. La famille des Labiées montre d'autre part des rapports avec celle des Acanthacées, des liens de parenté très étroits avec la famille des Verbénacées et quelques relations avec les Globulariées.

B. LE COUPLE FLAVONOÏDES / LABIÉES : RAPPELS LIÉS AUX TRAVAUX ANTERIEURS.

Très connues pour leurs grandes potentialités métaboliques pour les huiles essentielles d'où le nom de plantes aromatiques, beaucoup d'espèces appartenant à la famille des Labiées sont connues pour être une source très importante de composés terpeniques. La littérature mentionne la présence de monoterpènes, de diterpènes et quelques fois même les composés triterpéniques.

De ces trois classes de terpènes, c'est vraisemblablement les diterpènes qui sont et de loin les plus présents au sein de cette famille. En effet, plusieurs travaux ont été effectués et ont mis en évidence la présence de beaucoup de molécules diterpéniques dont une grande majorité est d'un type bien particulier appelé type Néoclerodane. De nos jours, on associe souvent ce type de composés aux plantes appartenant à la famille des Labiées puisque c'est à partir d'espèces de cette famille qu'une bonne partie si ce n'est pas la totalité de ces terpènes Néoclerodanes ont été isolés et identifiés pour la première fois. Les travaux des équipes de recherche notamment en Espagne, en Italie et en Turquie pour ne citer que ceux-là, montrent et de manière très explicite le bien fondé de ce genre d'affirmations.

Ceci étant, il n'en demeure pas moins que cette famille de plantes reste aussi une source non négligeable d'un autre type de composés naturels d'origine végétale et qui ne sont rien autre que les flavonoïdes.

Tout comme les diterpènes, les flavonoïdes occupent une place de choix au sein des Labiées et ce n'est sans doute pas par hasard qu'on associe là aussi souvent le couple flavones polyméthoxylés-Labiées d'autant plus que beaucoup d'aglycones de flavones très lipophiles ont été cités pour la première fois dans la littérature et classés isolés et identifiés chez des Labiées.

Dans ce contexte, que ce soit dans un but chimiotaxinomique ou tout simplement d'identification structurale des composés flavoniques, plusieurs études ont été menées et ont permis d'établir avec beaucoup de détail les cartes flavoniques d'une multitude d'espèces de cette famille. Là aussi, c'est les Espagnols et à leur tête F.A.T-BARBERAN et coll., les Italiens et à leur tête G-SAVONA et coll. ainsi que les Turques et à leur tête A-ULUBELEN et coll. pour ne citer que les auteurs les plus connus, qui sont pour beaucoup dans la connaissance du couple flavones-Labiées.

A ce jour, environ 150 structures différentes de flavonoïdes sont affiliées aux seules Labiées. La majorité d'entre elles sont des flavones et qui ne représentent pas moins de 60 % des structures flavoniques identifiées. Les flavanones viennent en second lieu avec un taux se situant au alentours des 20 %. Les flavonols occupent la troisième place avec (16 %) des cas et enfin, les dihydroflavones, les chalcones et les isoflavones avec quelques rares citations comme le montre le schéma qui suit.

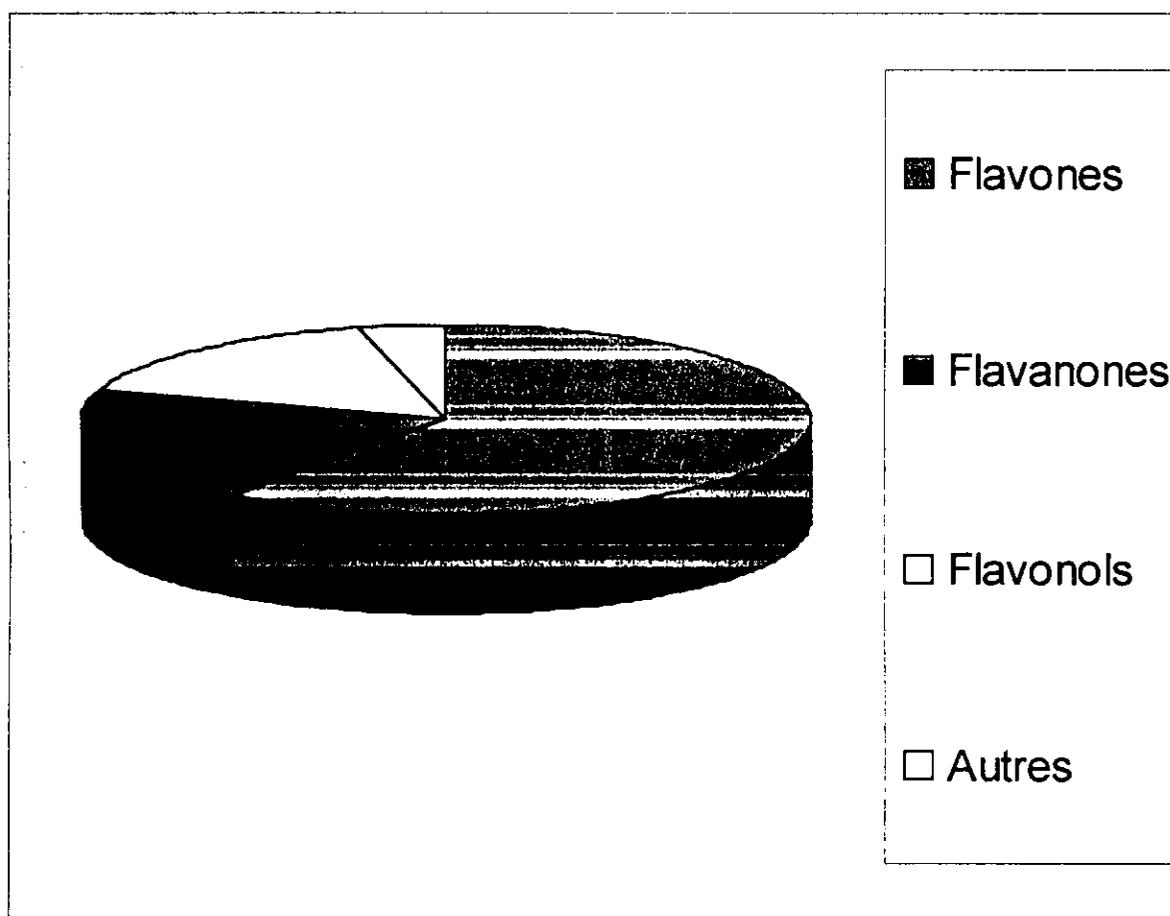


Fig.1.6. Proportions des différents aglycones issues des Labiées.

Ces études ont touché une cinquantaine (50) d'espèces et ce sur un total d'environ deux cent (200) espèces répertoriées faisant partie de cette famille. Ainsi, à travers ces études, il a été établi comme le montre le tableau qui suit, que parmi les flavonoides identifiés, les aglycones de flavones sont pratiquement toujours présents et constituent le type de composés le plus caractéristique des Labiées puisqu'il représente pas moins de (96 %) de la totalité de ces flavonoides.

Détectés dans seulement (35 %) des espèces étudiées, les aglycones de flavonols ne seront pas considérés comme des composés typiques tout comme les flavanones qui le sont avec le même pourcentage de présence.

Enfin, les dihydroflavones et les chalcones dans respectivement (11 et 09 %) ne peuvent en aucun cas pris comme étant des produits spécifiques aux Labiées.

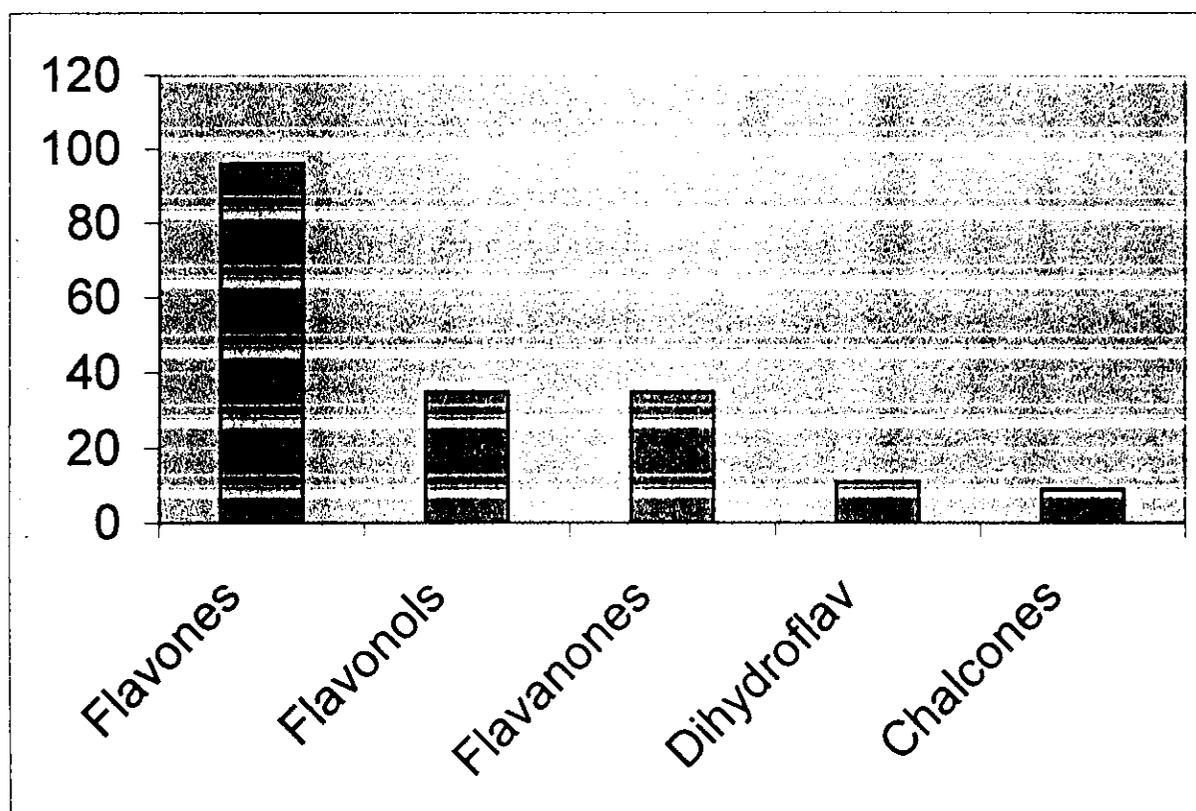


Fig.1.7. Natures et proportions des aglycones flavonoidiques détectés chez les 50 espèces étudiées.

Au même titre que les formes aglycones, les hétérosides affiliés à cette famille sont distribués de manière presque similaire que celle des formes aglyconiques.

1. LES COMPOSES AGLYCONIQUES

1.1. Les aglycones de flavones

1.1.1. Les aglycones courantes

Largement détectés chez les Labiées, les aglycones de flavones se présentent sous différentes formes, allant, en terme de nature de substitution de la plus simple structure 5,7,4'-triOH : Apigénine en passant par une structure intermédiaire comme le composé 5,7-diOH-4'-OMe: Acacétine jusqu'à une forme polysubstituée telle que la flavone 5,3',4'-triOH-6,7,8-triOMe : Sidéritoflavone.

Ainsi, les flavones à base de l'aglycone Lutéoline (5,7,3',4'-tetraOH) y sont largement représentées alors que celles à base de l'Apigénine ainsi que ses homologues mono, di et polyméthoxylés ont été souvent signalées présentes tout comme les composés OH-6 Lutéoline et OMe-6 Lutéoline, composés très fréquents chez les Labiées.

Sans prétendre énumérer tout ce qui a été fait concernant ce sujet, les exemples qui seront donnés à travers ce qui suit peuvent éclairer de manière appréciable tout lecteur intéressé, ce qui permettra à juste titre d'avoir une idée plus ou moins complète sur le couple aglycones de flavonoides / Labiées.

En effet, la Salvigénine (5-OH-6,7,4'-triOMeflavone) inscrite pour la première fois dans la nomenclature des composés flavoniques, a été découverte chez le genre *Salvia* et a été signalée chez les genres *Teucrium*, *Rosmarinus*, *Ballota* et d'autres genres de Labiées.

La flavone Népetine (5,7,3',4'-tetraOH-6-OMe) a elle aussi été identifiée pour la première fois chez une espèce appartenant au genre *Nepeta* et signalée présente chez *Salvia* et *Rosmarinus* .

Cette spécificité peut aussi être énoncée pour l'aglycone de flavone connue sous le nom de Sidéritoflavone (5,3',4'-triOH-6,7,8-triOMe), flavone décrite chez *Sideritis* en premier lieu puis chez *Mentha*, *Stachys* et *Thymus* ou elle a été aussi signalée.

Les composés dihydroxylés en position 5 et 6, à peine détectés dans d'autres familles ont été souvent signalés chez certains genres de Labiées. Ainsi, les aglycones de flavones : Ladanéine (5,6-diOH-7,4'-diOMe), Thymonine (5,6,4'-triOH-7,8,3'-OMe), Thymusine (5,6,4'-triOH-7,8-diOMe) et la Pebreleine (5,6-diOH-7,8,4'-triOMe) l'ont été chez des genres comme *Mentha*, *Thymus*, *Origanum* et d'autres Labiées. Ce genre de composés est considéré comme une spécificité structurale des plantes appartenant à cette famille.

A l'inverse du noyau A, le noyau B du squelette de la molécule flavonique est souvent substitué en 3' et 4' et parfois 5' pour les composés détectés du moins jusqu'à présent. La nature de ces substitutions reste préférentiellement soit hydroxylique ou méthoxylique. Les flavones ayant un noyau B substitué en 2' et 6' isolés et identifiées dans ce contexte sont plutôt rares et le seul genre mentionné reste uniquement le genre *Scutellaria*.

Les deux tableaux qui suivent énumèrent la liste des aglycones de flavones isolés jusque là et ce à partir de plantes de la famille des Labiées.

N°	COMPOSES	NOM TRIVIAL
A1	5,7,4'-trihydroxyflavone	Apigénine
A2	5,7-dihydroxy-4'-méthoxyflavone	Acacétine
A3	5,4'-dihydroxy-7-méthoxyflavone	Genkwanine
A4	5-hydroxy-7,4'-diméthoxyflavone	
A5	5,7,4'-trihydroxy-6-méthoxyflavone	Hispiduline
A6	5,7-dihydroxy-6,4'-diméthoxyflavone	Pectolarigénine
A7	5,7,4'-trihydroxy-8-méthoxyflavone	
A8	5,7-dihydroxy-6,8,4'-triméthoxyflavone	Nevadensine
A9	5,4'-dihydroxy-6,7-diméthoxyflavone	Cirsimaritine
A10	5-hydroxy-6,7,4'-triméthoxyflavone	Salvigénine
A11	5,4'-dihydroxy-6,7,8-triméthoxyflavone	Xanthomicrol
A12	5-hydroxy-6,7,8,4'-tetraméthoxyflavone	Gardénine-B
A13	5,6,4'-trihydroxy-7-méthoxyflavone	Sorbifoline
A14	5,6-dihydroxy-7,4'-diméthoxyflavone	Ladanéine
A15	5,6,4'-trihydroxy-7,8-diméthoxyflavone	Thymusine
A16	5,6-dihydroxy-7,8,4'-triméthoxyflavone	Pebrelline
A17	5,6,7-trihydroxy-4'-méthoxyflavone	
A18	5,6,7,4'-tetrahydroxyflavone	Scutellarine
A19	5,6,7,4'-tetraméthoxyflavone	
A20	5,7,8,4'-tetrahydroxyflavone	Isoscutellarine
A21	5,8,4'-trihydroxy-7-méthoxyflavone	Salvitine

Tab.1.1. Liste des composés à base d'Apigénine.

N°	COMPOSES	NOM TRIVIAL
L1	5,7,3',4'-tetrahydroxyflavone	Lutéoline
L2	5,7,4'-trihydroxy-4'-méthoxyflavone	Diosmétine
L3	5,7,4'-trihydroxy-3'-méthoxyflavone	Chrysoériol
L4	5,7,4'-trihydroxy-6,3'-diméthoxyflavone	Jacéosidine
L5	5,7,3',4'-tetrahydroxy-6-méthoxyflavone	Népetine
L6	5,7-dihydroxy-6,3',4'-triméthoxyflavone	Eupatiline
L7	5,4'-dihydroxy-7,3'-diméthoxyflavone	
L8	5,3'-dihydroxy-7,4'-diméthoxyflavone	Pilloine
L9	5,3',4'-trihydroxy-7-méthoxyflavone	
L10	5-hydroxy-7,3',4'-triméthoxyflavone	
L11	5,4'-dihydroxy-6,7,3'-triméthoxyflavone	Cirsilinéol
L12	5,3'-dihydroxy-6,7,4'-triméthoxyflavone	Eupatorine
L13	5,3',4'-trihydroxy-6,7-diméthoxyflavone	Cirsiliol
L14	5-hydroxy-6,7,3',4'-tetraméthoxyflavone	
L15	5,6,7,3',4'-pentahydroxyflavone	
L16	5,6,7,3',4'-pentaméthoxyflavone	Sinensétine
L17	5,7,8,3',4'-pentaméthoxyflavone	Isosinensétine
L18	5,6,4'-trihydroxy-7,3'-diméthoxyflavone	
L19	5,6,3'-trihydroxy-7,4'-diméthoxyflavone	Nuchensine
L20	5,6,3',4'-tetrahydroxy-7-méthoxyflavone	Pédalotine
L21	5,6-dihydroxy-7,3',4'-triméthoxyflavone	
L22	5,6,7-trihydroxy-3',4'-diméthoxyflavone	
L23	5,6,4'-trihydroxy-7,8,3'-triméthoxyflavone	Thymonine
L24	5,6-dihydroxy-7,8,3',4'-tetraméthoxyflavone	
L25	5,4'-dihydroxy-6,7,8,3'-tetraméthoxyflavone	
L26	5,3'-dihydroxy-6,7,8,4'-tetraméthoxyflavone	Gardénine-D
L27	5,3',4'-trihydroxy-6,7,8-triméthoxyflavone	Sidéritoflavone
L28	5-hydroxy-6,7,8,3',4'-pentaméthoxyflavone	5-O-Desméthylnobiletine

Tab.1.2. Liste des composés à base de Lutéoline.

1.1.2. les aglycones rares

Ces aglycones de flavones qui du point de vue structure ne sont ni à base d'Apigénine ni à base de Lutéoline comme à l'accoutumée, ne peuvent en aucun cas de figure prises pour être des flavones spécifiques aux Labiées. Ceci provient du fait que leur citation restent à ce jour très limitées. Le tableau suivant énumère la liste de ce genre de composés et qui sont en nombre de 22 flavones.

N°	COMPOSES	NOM TRIVIAL
F1	5,7-dihydroxyflavone	Chryisine
F2	5-hydroxy-7-méthoxyflavone	Tectochryisine
F3	5,7-dihydroxy-2'-méthoxyflavone	
F4	5,7,2',6'-tetrahydroxyflavone	
F5	5,6,7-trihydroxyflavone	Baicaline
F6	5,7-dihydroxy-6-méthoxy flavone	Oroxyline
F7	5,6,7-triméthoxyflavone	
F8	5,7,2'-trihydroxy-6-méthoxyflavone	
F9	5,7,8-trihydroxyflavone	Norwogonine
F10	5,7-dihydroxy-8-méthoxyflavone	Wogonine
F11	5-hydroxy-7,8-diméthoxyflavone	
F12	5,8-dihydroxy-6,7-diméthoxyflavone	
F13	5,7,8,2'-tetrahydroxyflavone	
F14	5,8,2'-trihydroxy-7-méthoxyflavone	
F15	5,7,2'-trihydroxy-8-méthoxyflavone	Scutevuline
F16	5,2'-dihydroxy-7,8-diméthoxyflavone	
F17	5,2'-dihydroxy-7,8,6'-triméthoxyflavone	Rivularine
F18	5-hydroxy-7,8,2',6'-tetraméthoxyflavone	Altisine
F19	5,2'-dihydroxy-6,7,8-triméthoxyflavone	
F20	5,2'-dihydroxy-6,7,8,6'-tetraméthoxyflavone	Skulicapflavile
F21	5-hydroxy-6,8-diméthoxyflavone	
F22	5,8,2'-trihydroxy-6,7-diméthoxyflavone	

Tab.1.3. Liste des flavones très peu citées.

1.2. Les aglycones de flavonols

La diversité structurale des flavonols n'est pas aussi grande comparée à celle des flavones. Mis à part les positions 5 et 7 du noyau **A**, 3' et 4' du noyau **B** et bien sûr la position 3 du noyau **C** ou de l'hétérocycle qui peuvent être le siège d'une substitution de nature hydroxylique ou méthoxylique pour **A** et **B** et principalement méthoxylique pour **C**, d'autres flavonols ayant plus encombrés surtout sur **A** comme c'était le cas pour les flavones (sauf peut être la position 6) n'ont pas été signalés chez des espèces de Labiées du moins à ce jour.

Le Kaempférol (3,5,7,4'-tetraOH) et la Quercétine (3,5,7,3',4'-pentaOH) détectés mais sous leur forme hétérosidique donc obtenus après hydrolyse acide ainsi que quelques flavonols souvent bloqués en position 3 par un méthoxyle, l'ont été que chez un nombre très limité de plantes.

Le tableau qui suit mentionne les aglycones de flavonols isolés et identifiés à partir principalement des parties aériennes de plantes appartenant à la famille des Labiées.

N°	COMPOSES	NOM TRIVIAL
1	3,5,7,4'-tetrahydroxyflavone	Kaempférol
2	5,7,4'-trihydroxy-3-méthoxyflavone	Isokaempféride
3	5,4'-dihydroxy-3,7-diméthoxyflavone	Kumatakenine
4	3,5,7,3',4'-pentahydroxyflavone	Quercétine
5	3,5,7,4'-tetrahydroxy-3'-méthoxyflavone	Isorhamnétine
6	3,5,4'-trihydroxy-7,3'-diméthoxyflavone	Rhamnazine
7	5,3'-dihydroxy-3,7,4'-triméthoxyflavone	Ayanine
8	5-hydroxy-3,7,3',4'-tetraméthoxyflavone	Rétusine
9	5,4'-dihydroxy-3,6,7,3'-tetraméthoxyflavone	
10	5-hydroxy-3,6,7,3',4'-pentaméthoxyflavone	Artémétine
11	3,5,6,7,8,2',4',5'-nonaméthoxyflavone	Purpurascenine

Tab.1.4. Liste des flavonols détectés chez des Labiées.

1.3. Les autres formes aglyconiques

Les autres formes flavonoidiques signalées présentes au sein des Labiées et l'ont été que rarement, énumérer leur structure sur un tableau ne nous semble pas nécessaire sauf peut être une structure qui reste tellement rare et particulière d'autant plus que ce flavonoïde n'a été détectée que chez cette famille et spécialement chez *Mentha*, il s'agit d'un biflavonoïde connu sous le nom de Amentoflavone.

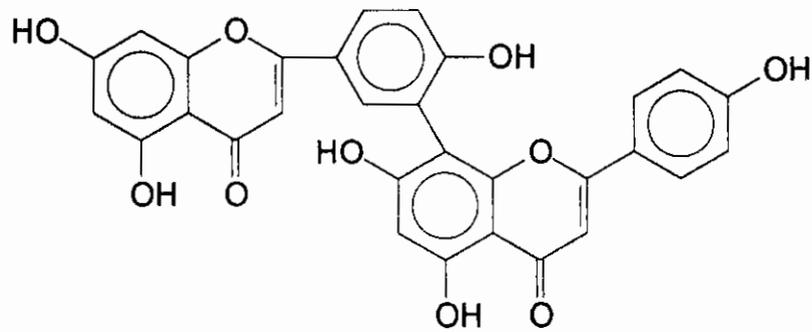


Fig.1.8. Structure de l'Amenthoflavone.

2. LES FORMES HETEROSIDIQUES

Quoique ça ne rentre pas directement dans nos préoccupations, il est tout de même nécessaire de mentionner quelques données sur les hétérosides des Labiées.

En effet, tout comme pour les formes aglyconiques, la majorité des hétérosides identifiés sont des hétérosides de flavones et à un degré moindre de flavonols. Ceci étant, la position privilégiée pour la fixation de la partie osidique est automatiquement la position 7 alors que pour les autres positions, quelques hétérosides correspondants ont été signalés où la position 3 l'emporte majoritairement quoique d'autres positions sont à signaler.

A ce sujet, la littérature mentionne le travail remarquable et très complet effectué par l'équipe de F.A.T. BARBERAN en 1988 et qui a porté sur la distribution des glycosides de 6-hydroxy, des glycosides de 6-méthoxy et de 8-hydroxyflavones au sein des Labiées et des Scrophulariacées.

Notons enfin que les formes C-hétérosides sont relativement bien présentes surtout le composé 5,7,4'-trihydroxyflavone 6,8-Di-C-glucoside ou Vicenine-2.

D'un point de vue purement structurale pour ce qui est de ce genre de composés, il a été établi qu'il existe souvent une relation entre la chimie des flavonoides et la systématique des plantes que ce soit au niveau des familles, des genres ou des sous genres. Ainsi, l'analyse des flavonoides constitue un support non négligeable pour la classification des plantes.

Concernant les Labiées et sans entrer dans les détails, l'étude des aglycones a permis de confirmer qu'il existe bel et bien une relation entre les genres *Acinos*, *Mentha*, *Origanum*, *Thymus* et *Satureja*. En effet, ces différents genres peuvent constituer un groupe à part au sein même de cette famille juste parce qu'ils accumulent tous les aglycones de flavones de type 5,6-diOH-7,8-diOMe.

Tout comme les aglycones, les hétérosides peuvent aussi avoir cette propriété ; le cas du genre *Teucrium* est sur ce point très significatif. Ainsi, la section *Teucrium* accumule un glycoside de flavonol qui lui est bien spécifique alors que l'hétéroside Diosmine est spécifique à la section *Scordium* tout comme le glycoside Cirsimaritine-4'-glucoside qui reste affiliée spécialement à la section *Stachybotrys*.

C. PARTICULARITES DES GENRES :

MENTHA , *TEUCRIUM* ET *SALVIA*.

Ces trois genres spécialement, du fait de leur grande diversité botanique surtout dans le bassin méditerranéen (rives nord et sud) occupent au sein de la littérature phytochimique du couple Labiées-Flavonoïdes une place de choix. Ainsi, les genres *Mentha*, *Teucrium* et *Salvia*, à eux seuls ont fait l'objet d'une multitude de travaux à travers leurs espèces respectives.

D'autre part, ces trois genres et à degré moindre les genres *Thymus* et *Origanum* constituent pour la Pharmacopée aussi bien traditionnelle que moderne une grande source de produits biologiquement actifs que ce soit dans le domaine de la phytothérapie ou de la cosmétologie pour ne citer que cela.

1. LE GENRE *MENTHA*

Le genre *Mentha*, comparativement aux deux autres genres n'est pas bien fourni en matière du nombre d'espèces. Effectivement, mis à part les espèces *M. pulegium*, *M. suaveolens* (*M. rotundifolia*), *M. aquatica*, *M. longifolia* et *M. spicata* considérées comme pures, beaucoup d'autres espèces appartenant à ce genre et résultant généralement suite à des opérations de croisement entre espèces pures ont aussi fait l'objet de quelques travaux. Le tableau suivant ne mentionne que les composés isolés et identifiés chez les espèces pures.

N°	LOCALISATIONS	REFERENCES
A1	<i>M. piperita</i> , <i>M. aquatica</i>	(11), (110), (16)
A2	<i>M. piperita</i> , <i>M. longifolia</i> , <i>M. aquatica</i>	(11), (110), (11), (16)
A10	<i>M. piperita</i> , <i>M. citrata</i>	(8), (110), (63)
A11	<i>M. piperita</i>	(8), (110)
A12	<i>M. piperita</i> , <i>M. citrata</i>	(8), (110), (63)
A13	<i>M. piperita</i>	(8), (110)
A14	<i>M. piperita</i>	(8), (110)
A15	<i>M. piperita</i>	(8), (110)
A16	<i>M. piperita</i>	(8), (110)
A19	<i>M. citrata</i>	(63)
L1	<i>M. piperita</i> , <i>M. aquatica</i>	(8), (110), (16)
L2	<i>M. spicata</i>	(8), (75)
L18	<i>M. longifolia</i> , <i>M. spicata</i> , <i>M. suaveolens</i>	(8), (75), (11)
L21	<i>M. piperita</i>	(8), (110)
L23	<i>M. piperita</i> , <i>M. longifolia</i> , <i>M. spicata</i> , <i>M. suaveolens</i>	(8), (110), (75), (11), (10)
L24	<i>M. piperita</i>	(8), (110)
L26	<i>M. piperita</i>	(8), (110)
L27	<i>M. piperita</i>	(8), (110)
L28	<i>M. piperita</i>	(8), (110)

Tab.1.5. Aglycones de flavones du genre *Mentha*.

Un simple regard du contenu de ce tableau permet de classer l'espèce *M. piperita* comme étant la plus riche en matière de composés flavoniques. A travers la diversité de ces aglycones flavoniques, cette espèce, travaillée à maintes reprises par B. Voirin et coll. et qui d'ailleurs a tellement travaillé sur ce sujet, a permis d'établir une carte flavonique assez complète pour tout le genre *Mentha*.

En effet, la flavone 5,6,4'-triOH-7,8,3'-triOMe (Thymonine), quasiment présente fait d'elle le composé ou la flavone typique de ce genre ; cela ne veut pas dire qu'elle soit absente ailleurs. Elle est suivie de près par la 5,6,4'-triOH-7,3'-tiOMeflavone qui peut aussi être considérée comme flavone très commune. Hormis ces deux composés, tous les autres aglycones de flavones à base de Lutéoline, sont distribués d'une manière plus ou moins appréciable dans ce genre.

L'Apigénine et ses homologues, mis à part la 5,7-diOH-4'-OMe flavone (Acacétine) très représentée, ne sont pas tellement communes à toutes les espèces puisque elles ne sont détectées que chez uniquement *M. piperita* pour l'aglycone 5,6-diOH-7,8,4'-triOMeflavone (Pebrelline) ou la 5,6,7,4'-tetraOMeflavone chez *M. citrata*.

Finalement, les aglycones de flavones détectés chez le genre *Mentha*, présentent des modes de structures (cycle A) qui rentrent parfaitement dans le contexte général énoncé pour le couple Labiées-Flavonoides par tous les auteurs ; ceci est vérifié aussi bien pour les molécules à base d'Apigénine que pour les molécules à base de Lutéoline. Plus que ça, il y a autant d'homologues de la première que d'homologues de la seconde référence.

2. LE GENRE *TEUCRIUM*

Le genre *Teucrium* qui renferme pas moins de 300 espèces dont 49 d'entre elles poussent sur les deux rives du bassin méditerranéen, à cause des difficultés rencontrées dans l'établissement de la systématique botanique de certaines de ses espèces, a donné lieu à un classement un peu spécial puisqu'on parle de notion de Section avant même de passer aux espèces. Ainsi, plusieurs travaux effectués notamment par J.B. Harborne et coll. (1986) qui dans une étude chimiotaxonomique mettant en cause un nombre de 42 espèces différentes de *Teucrium*, ont permis de faire figurer au sein du classement de ce genre la notion de Section.

C'est vraisemblablement pour cette cause ajoutée au nombre important d'espèces appartenant à ce genre que le nombre de citations s'y rapportant dépasse et de loin celui relatif au genre *Mentha* ou *Salvia*.

Le tableau suivant énumère d'une façon très précise pour ce genre, la nature et la distribution des aglycones de flavones et autres formes aglyconiques isolés et identifiés à ce jour à travers le monde. A part l'étude citée en haut et qui avait comme principal objectif la comparaison des cartes flavoniques de différents *Teucriums*, les autres travaux ont pour l'essentiel porté sur les diterpènes type Néoclerodane et par l'occasion mis l'index sur les quelques flavones aglyconiques ou autres flavonoides qui se sont présentées.

N°	DISTRIBUTION	REFERENCES
1°) Composés très communs (Sections et espèces)		
A1		(38), (107), (6), (85), (69)
A9		(38), (81), (6), (117), (83), (76)
L1		(38), (107), (70), (85)
L11		(38), (6)
L13		(38), (6), (83), (79), (89), (101)
2°) Composés peu communs (Sections)		
A10	<i>T.Scorodonia, T.Chamaedrys, T.Polium</i>	(38), (81), (6), (78), (76)
A20	<i>T.Chamaedrys</i>	(38)
L2	<i>T.Scordium, T.Chamaedrys, T.Polium</i>	(38), (6)
L14	<i>T.Stachybotrys, T.Chamaedrys, T.Scorodonia, T.Scordium</i>	(38), (77)
L15	<i>T.Stachybotrys, T.Scorodonia, T.Chamaedrys, T.Polium</i>	(38)
L17	<i>T.Chamaedrys</i>	(38)
Q1	<i>T.Teucrium, T.Scorodonia, T.Chamaedrys, T.Polium</i>	(38)
Q2	<i>T.Teucrium, T.Chamaedrys, T.Polium</i>	(38)
3°) Composés rares (espèces)		
A2	<i>T.polium, T. japonicum</i>	(70), (117)
A4	<i>T.polium</i>	(70)
A6	<i>T.chamaedrys</i>	(101)
A18	<i>T.nuchense</i>	(85)
L12	<i>T.polium, T.pseudochamaepitus</i>	(70), (77)
L19	<i>T.nuchense</i>	(85)
F5	<i>T.nuchense</i>	(85)
K1	<i>T.polim</i>	(81)

Tab.1.6. Aglycones de flavones du genre *Teucrium*.

Visiblement, en plus de l'Apigénine et de la Lutéoline présentes dans pratiquement tous les *Teucrium* cités, les aglycones de flavones et qui sont en nombre de trois à savoir le composé 5,3',4'- triOH - 6,7 - diOMe flavone (Cirsiliol), le composé qui lui est homologue et qui est 5,4'- diOH - 6,7,3'- triOMe flavone (Cirsilinéol) et enfin mais plutôt moins présent, l'aglycone 5,4'- diOH - 6,7-diOMe flavone (Cirsimaritine) sont les composés les plus communs pour ce genre.

D'autres types de molécules tel que la 5,7,8,3',4'- pentaOH flavone (Hypolaétine) ou la 5,6,7,3',4'- pentaOH flavone détectées quelques fois chez ce genre, ne l'ont été ni chez *Mentha* ni chez *Salvia*. Notons enfin que la 5,6,3'- triOH - 7,4'- diOMe flavone (Nuchensine) a été découverte pour la première fois chez *Teucrium nuchense*.

La seconde remarque que tout lecteur peut faire à travers un simple regard sur le contenu du tableau ci dessus réside dans le fait que quelques formes d'aglycones de flavonols sont signalées présentes dans certains cas.

Ces composés considérés comme étant très rares au sein de toute la famille des Labiées ont pourtant pu être détectés chez quelques espèces de *Teucrium*. Simplement, ces trois aglycones de flavonol et qui sont : la 3,5,7,4'- tetraOH- 3'-OMe flavone (Isorhamnétine), la 3,5,7,4'- tetraOH flavone (Kaempférol) et la 3,5,7,3',4'- pentaOH flavone (Quercétine) l'ont été mais après hydrolyse acide de leurs hétérosides respectifs.

3. LE GENRE *SALVIA*

Connu pour les profanes sous le nom de Sauge, le genre *Salvia* dépasse de très loin tous les autres genres de la famille des Labiées en terme du nombre d'espèces et c'est sans doute le genre qui a fait l'objet des premières investigations phytochimiques comparativement aux autres genres.

Effectivement, dès 1958, Semreau et coll., dans un but purement chimiotaxionomique a ouvert la voie pour ce genre d'études. A partir de là, la littérature mentionne plusieurs travaux et jusqu'à aujourd'hui, on continue à travailler sur le couple *Salvia*-Flavonoides.

Parmi les citations les plus intéressantes, c'est probablement celle établie par T.Adzet et coll. en (1988) ainsi que celle effectuée par T.E.Wollenweber et coll. en (1981) qui peuvent constituer l'essentiel des travaux puisque ils ont touché beaucoup d'espèces du genre *Salvia*.

Le tableau qui suit mentionne uniquement les composés isolés et identifiés chez seulement une ou deux espèces de ce genre de plantes alors que pour les autres composés, une simple citation est largement suffisante vu leur distribution et il s'agit des aglycones de flavones de type Apigénine et de Lutéoline (A1, A3, A4, A10 et L1) et des flavones aglyconiques (A5, A9, L3, L5, L11, L12 et L13) détectées à hauteur de plus de 75 % pour les premières et à plus de 50 % pour les secondes.

N°	COMPOSES	REFERENCES
A2	<i>S.sclarea, S.yosgadensis</i>	(102), (94)
L2	<i>S.reptans, S.tomentosa, S.candidissima</i>	(26), (96), (92)
L4	<i>S.tomentosa, S.soussae, S.tribola</i>	(1), (96), (97), (24)
L6	<i>S.palaestina, S.cardiophylla, S.limbata</i>	(61), (34), (103)
L9	<i>S.lavandulaefolia, S.euphratica, S.officinalis</i>	(13), (53), (105)
L14	<i>S.palaestina, S.cardiophylla, S.limbata</i>	(61), (34), (29)
A6	<i>S.yosgadensis, S.limbata</i>	(94), (90)
<i>Composés détectés chez une seule espèce</i>		
A14	<i>S.cyanescens</i>	(31)
A19	<i>S.officinalis</i>	(10)
A21	<i>S.plebeia</i>	(116)
L7	<i>S.patens</i>	(114)
L8	<i>S.palaestina</i>	(61)
L10	<i>S.virgata</i>	(95)
L18	<i>S.thymoides</i>	(57)
L19	<i>S.urolepis</i>	(28), (74)
L20	<i>S.amarissima</i>	(55)
L21	<i>S.tribola</i>	(1)
L22	<i>S.tribola</i>	(57)
F22	<i>S.palaefolia</i>	(33)

Tab.1.7. Aglycones de flavones du genre *Salvia*.

Concernant le genre *Salvia*, la distribution des différents aglycones de flavones est sur le fond la même que chez les deux autres genres mais avec quelques spécificités. En effet, la flavone 5-OH-6,7,4'-triOMeflavone (Salvigénine), découverte en premier lieu chez *Salvia*, reste la molécule la plus fréquente alors que quelques autres formes de structures, absentes ailleurs, ont pu être détectées ici sauf la combinaison 5-OH-6,8-diOMeflavone qui jusqu'à présent n'a pas été signalée.

Là aussi, quelques aglycones de flavonols ont été isolés et identifiés et ce après hydrolyse acide de leurs hétérosides respectifs bien entendu.

CONCLUSION

Il ressort à travers une lecture très attentive des tableaux ci dessus et énumérant les structures des produits flavonoidiques isolés et identifiés chez les genres *Mentha*, *Teucrium* et *Salvia* que bien qu'il existe des ressemblances, il s'avère que concernant particulièrement le noyau A, chaque genre garde certaines particularités qui font de lui un genre spécifique pour quelques structures flavoniques. C'est l'évidence même puisque ces composés sont considérés pour les végétaux comme étant des marqueurs biogénétiques. Le tableau qui suit mentionne les différentes possibilités structurales vérifiées jusque là chez ces trois genres.

Substitutions du noyau A	Genre <i>Mentha</i>	Genre <i>Teucrium</i>	Genre <i>Salvia</i>
5-OH-7-OMe	(-)	(+++)	(+++)
5,7-diOH	(+++)	(+++)	(+++)
5-OH-6,7-diOMe	(+)	(+++)	(+++)
5,7-diOH-6-OMe	(-)	(++)	(+)
5,6-diOH-7-diOMe	(++)	(+)	(+)
5,8-diOH-7-OMe	(-)	(+)	(-)
5,6,7-triOMe	(-)	(+)	(-)
5-OH-6,8-diOMe	(-)	(+)	(-)
5,6,7-triOH	(+)	(+)	(+++)
5,7,8-triOH	(-)	(-)	(++)
5,6-diOH-7,8-diOMe	(+++)	(-)	(-)
5-OH-6,7,8-triOMe	(+++)	(-)	(-)

Tab.1.8. Modes de substitutions possibles (noyau A) chez les trois genres.
(++...): nbre de molécules.

Avant de terminer avec cette partie, il est utile d'énumérer quelques points liés aux aspects et intérêts économiques affiliés à ce sujet.

En effet, les Labiées et spécialement les genres *Mentha*, *Thymus*, *Lavandula*, *Origanum* ainsi que quelques *Teucrium* sont cultivés afin d'en extraire beaucoup plus leurs huiles essentielles.

Leurs flavonoides peuvent être intéressants puisque quelques uns d'entre eux sont utilisés en pharmacie pour leurs effets anti-inflammatoires et anti-spasmodique ou en cosmétologie comme c'est le cas de certains composés dérivés essentiellement de la Lutéoline pour réduire l'hyperpigmentation de la peau.

L'industrie alimentaire utilise elle aussi ce genre de produits comme antioxydants et inhibiteurs d'enzymes. Pour cela et à titre d'exemple, après avoir terminé avec les huiles essentielles, les déchets peuvent être une source importante de flavonoides biologiquement actifs d'où leur récupération.

En plus de ce qui a été décrit, ces dernières années plusieurs travaux de recherches ont porté sur les flavonoides en vue de rechercher des composés anti-inflammatoires, anti-allergiques, hépatoprotecteurs, anti-hypertenseurs, antiviraux et anti-tumoraux et d'établir la relation structure-activité pour enfin envisager un éventuel mécanisme d'action.

DEUXIEME PARTIE

MATERIEL ET METHODES

L'objectif de tout travail de recherche étant fixé dès le début ; les moyens mis en œuvre pour sa réalisation doivent être choisis en conséquence. Ainsi pour une investigation phytochimique qui consiste principalement à l'isolement et l'identification structurale de produits naturels à partir de végétaux, il est nécessaire, voire même indispensable de bien choisir la partie du matériel végétal et en fonction de la nature des produits recherchés adapter et optimiser les techniques ou les méthodes physico-chimiques nécessaires.

Le second point qui a son importance aussi reste sans doute le point lié au facteur disponibilité du matériel végétal et bien sûr des moyens dont a besoin le chercheur en matière de produits chimiques et d'appareillage.

Les méthodes d'obtention qui sont pour l'essentiel d'ordre chromatographiques et d'identifications structurales (principalement spectrométriques) des produits ainsi isolés qui seront certainement utilisées ne le seront pas d'une manière systématique du moment que pour chaque problème posé, telle ou telle méthode sera utilisée avant ou après l'autre.

A. MATERIEL VEGETAL

Le choix du matériel végétal n'est en aucun cas fait d'une manière aléatoire même si l'objectif est préalablement fixé. En plus du facteur disponibilité, des recherches bibliographiques approfondies liées à ce dit matériel doivent être faites avant d'entamer quoique ce soit afin de garantir au moins une certaine originalité du travail et ce quelque soit les résultats qui seront obtenus. Un autre point très important qu'il faut toujours vérifier tout au début et qui consiste à s'assurer que le végétal choisi contient bien les produits qu'on se propose d'étudier. Ce dernier point consiste à faire des screening permettant d'évaluer et d'apprécier à sa juste valeur où à la limite d'une manière plus ou moins approximative le contenu de la plante aussi bien sur le plan quantitatif que qualitatif.

La période et le lieu des récoltes doivent aussi être bien choisies car rien que pour la période, il faut effectuer les récoltes au moment de la floraison et elle se situe pour ce qui nous concerne généralement entre les mois d'Avril à Juillet selon le lieu de la station de récolte.

Les produits qu'on se propose d'étudier ne sont pas contenus de la même façon dans les différentes parties du végétal. Alors qu'ils sont vraisemblablement synthétisés au niveau des plastides cytoplasmiques, ils s'accumulent dans le suc vacuolaire du mésophile et l'épiderme des feuilles et aussi dans la cuticule épidermique des fruits ; ils peuvent exister parfois dans les racines. Ceci dit, lors des récoltes, n'a été prise en considération que la partie aérienne dont principalement les feuilles.

Une fois fixé sur la nature de la plante à étudier, les feuilles ainsi récoltées seront bien séchées à l'abri de la lumière et des courants d'air ; ce n'est qu'au moment du commencement de la pratique phytochimique qu'on peut au besoin les broyer et jamais pas avant. L'opération extraction peut donc être mise en œuvre sans le moindre risque.

B. METHODES UTILISEES

La nature des produits recherchés et leurs comportements imposent une conduite à tenir vis à vis de la plante et de ses différents extraits.

A titre d'exemple, les aglycones de flavones de part leur nature très lipophiles ne nécessitent pas une extraction hydro alcoolique au départ comme à l'accoutumée, c'est à dire pour d'autres familles de produits naturels. Il en est de même pour leur identification structurale qui reste très spécifique si bien que de nos jours, les laboratoires spécialisés dans ce domaine disposent de matériel très adéquat garantissant du coup un gain de temps et d'argent appréciable ; il s'agit des couplages (HPLC / UV , HPLC / SM et HPLC / RMN) à l'échelle préparative ou semi préparative permettant ainsi d'effectuer tout le travail sur de petites quantités de plantes ou d'extraits.

1. MODE D'OBTENTION DES PRODUITS RECHERCHES

1.1. Extractions

L'obtention d'une substance naturelle à partir de végétaux nécessite souvent une extraction avec un solvant approprié. Cette extraction peut être de nature continue (percolation ou entraînement à la vapeur) où l'extracteur Soxhlet est de loin le plus utilisé, elle peut être aussi de nature discontinue. Cette dernière consiste à laisser macérer le végétal dans un solvant, à température ambiante, à chaud ou même parfois porter le tout à ébullition pour en extraire les constituants solubles. Un extrait est ainsi obtenu après bien évidemment l'évaporation totale du solvant.

Souvent, cette extraction est suivie par une ou plusieurs autres. Simplement et à la différence de la première, c'est des extractions liquide-liquide s'effectuant dans des ampoules à décanter. Ces dernières consistent à transférer qualitativement et quantitativement le ou les produits recherchés tout en évitant au maximum d'y transférer avec tout produit autre que ceux recherchés. Le choix du solvant d'extraction devient dès lors impératif.

Enfin, comme le transfert dépend du coefficient de partage et de l'efficacité de chaque extraction (vitesse de transfert), on peut toujours vérifier que cette opération est achevée en évaporant une partie de la dernière extraction, ce qui permet d'évaluer la quantité du résidu.

1.2. Séparations chromatographiques

La chromatographie est une méthode physique de séparation basée sur les différences d'affinité des substances à analyser à l'égard de deux phases, l'une stationnaire ou fixe, l'autre mobile. Selon la technique chromatographique mise en jeu, la séparation des composants entraînés par la phase mobile résulte, soit de leur adsorption et de leur désorption successive sur la phase stationnaire, soit de leur solubilité différente dans chaque phase dans le cas où les deux phases sont des liquides.

Il existe plusieurs méthodes de séparations chromatographiques et c'est en fonction de l'objectif fixé au préalable et de la faisabilité de la méthode qu'est utilisé une colonne (**C.C**), une couche mince (**C. C. M**) ou du Papier (**C. papier**). Enfin, la chromatographie liquide à haute pression (**C. L. H. P**) et la **C. P. G**, qui se présentent comme étant des techniques instrumentales basées sur les mêmes principes que ceux de la chromatographie classique sur colonne sont de plus en plus utilisées. Il ne sera mentionné dans ce qui suit que les méthodes utilisées lors de la réalisation de ce présent travail.

1.2.1. Chromatographie sur colonne (**C. C**)

Alors que toutes les autres méthodes chromatographiques sont habituellement employées pour l'analyse, la séparation ou la purification de faibles quantités de produits, la **C. C** peut être une méthode préparative; elle permet, en effet, la séparation des constituants d'un mélange et leur isolement, à partir d'échantillons dont la masse peut atteindre parfois jusqu'à plusieurs grammes.

Dans notre cas, il a été question de deux **CC** bien distinctes à savoir :

- **CC** de Polyamide **SC6** : utilisée en premier lieu, elle permet de dégraisser l'extrait, d'éliminer les pigments chlorophylliens et autres produits ne faisant pas l'objet de ce travail et bien sûr dans la mesure du possible, départager le tout en bloc de composés plus ou moins similaires. Sur ce dernier point, on arrive facilement à départager par exemple le bloc contenant les aglycones très lipophiles des autres aglycones et des hétérosides.

- **C. C** de Silice **SiO₂** : autant la première est toujours utilisée, cette colonne ne l'est que quand il y a des affinités entre les composés à chromatographier et ce support. Cette technique permet parfois d'obtenir des produits relativement purs.

- **C. C** de Séphadex **LH20** : à l'inverse des autres colonnes, celle-ci fonctionne en terme de tamis moléculaire et c'est en fonction de leur poids moléculaire que les produits sont élués. Cette technique est utilisée pour ce qui nous concerne uniquement en dernier lieu avec comme objectif principal une ultime purification des produits isolés.

1.2.2. Chromatographie sur Papier (C. P)

La chromatographie sur Papier Wattman n°3 ou autre est une méthode de séparation dont la technique est semblable à celle sur couche mince, mais dont le principe repose surtout sur des phénomènes de partage. La phase mobile est le plus souvent une solution à base d'eau ; la phase stationnaire est constituée par l'eau elle-même, adsorbée sur la cellulose du papier ou liée chimiquement à elle. Elle peut selon le cas être utilisée sous sa forme monodimensionnelle ou bidimensionnelle et analytique ou préparative tout comme les C.C.M.

Cette méthode permet d'avoir de très bons résultats si les composés ou les produits à séparer (flavonoides) sont sous leurs formes hétérosidiques sinon, le fait que cette dernière débarrasse la fraction ou l'extrait à chromatographier de pas mal de composés acides phénols qui accompagnent souvent les flavonoides, facilite énormément le travail.

Enfin, bien qu'elle soit très bénéfique, elle est parfois ignorée au dépend d'une autre méthode pour une raison pratique et bien connue par ses utilisateurs et qui réside dans le fait qu'il n'est pas toujours aisé de se débarrasser de la cellulose restante entraînée souvent avec les produits séparés.

1.2.3. Chromatographie sur couches minces (C.C.M)

La chromatographie sur couche mince (C.C.M) repose principalement sur des phénomènes d'adsorption ; la phase mobile est un solvant ou un mélange de solvants qui progresse le long d'une phase stationnaire fixée sur une plaque de verre ou sur une feuille semi-rigide de matière plastique ou d'aluminium. Cette technique prise dans sa forme préparative est souvent utilisée en dernier lieu, c'est à dire à partir du moment où les autres techniques chromatographiques ont montré leurs limites. Effectivement, une fois le système de solvant ou l'éluant est bien choisi, cette technique lorsqu'elle est utilisée sous sa forme préparative est souvent très avantageuse car la transposition à partir des C.C.M. analytiques est facile. Le procédé est rapide et permet d'isoler des quantités de substances suffisantes pour des analyses de structures méthode permet pratiquement à tous les coups d'obtenir des produits purs.

Toujours dans le même contexte, cette technique peut être utilisée d'une manière assez classique mais aussi avec d'autres variantes et qui sont :

- C.C.M. à répétition: une fois le solvant a migré sur quelques centimètres, la plaque est sortie de la cuve et séchée. Elle est replacée ensuite dans le même solvant pour une nouvelle migration, poursuivie plus loin que la précédente. Ces opérations de migration et de séchage successifs peuvent être répétées plusieurs fois et assez souvent, les séparations sont bien meilleures qu'avec une migration unique.

- C.C.M. à multi solvant: elle consiste à faire passer sur la même plaque et dans la même direction plusieurs solvants différents. A l'aide d'un solvant approprié, les substances les moins polaires seront déplacées. La plaque est retirée, une fois séchée, elle serait soumise à une seconde opération d'éluion mais cette fois ci à l'aide d'un solvant plus fort qui déplacera nécessairement les composés les plus polaires qui étaient plus fortement adsorbés. Cette opération peut, si besoin est, être répétée autant de fois successives et ce dans la mesure où les résultats s'avèrent intéressants.

Avant de terminer avec ce point, il est toujours bon de rappeler qu'en plus de la C.C.M. monodimensionnelle, il est parfois utile d'utiliser la C.C.M. bidimensionnelle aussi bien sous sa forme analytique que sous sa forme préparative et où les systèmes de solvants utilisés sont différents.

Comme pour le papier, il est possible d'exécuter des C.C.M. à deux dimensions pour séparer les mélanges particulièrement complexes. Une première migration avec un premier solvant se fait dans le sens 1 et dans un deuxième temps, la plaque séchée est développée de nouveau dans le sens 2 avec un solvant. Il faut remarquer que les R_f sont quelquefois modifiés lorsque la plaque a subi une première migration et un séchage, si bien que l'identification peut être difficile. Il faut aussi remarquer que, dans la C.C.M. bidimensionnelle, le temps de migration est plus long et que la diffusion est plus marquée que dans une C.C.M. à une seule dimension. Le seuil de détection d'une substance est plus élevé et la sensibilité demeure plus grande que sur le papier.

En ce qui concerne les flavonoides en général et particulièrement leurs formes aglyconiques, bien que le support Polyamide DC 6 ou le DC 6.6 reste de loin le plus approprié, il n'en demeure pas moins que parfois il est nécessaire de faire appel à des C.C.M. de Silice et/ou de cellulose microcristalline.

L'application de ces techniques chromatographiques, d'une manière systématique ou sélective permet à coup sûr d'obtenir des produits purs. A ce stade, le degré de pureté est apprécié par les résultats de différents contrôles chromatographiques effectués sur les produits isolés. Ces contrôles doivent nécessairement être effectués dans au moins deux ou trois systèmes de solvants différents et dans la mesure du possible, un ultime contrôle sur H.P.L.C est toujours bénéfique pour la suite du travail. Ce n'est qu'à ce moment que les produits isolés seront enfin prêts (purs et propres) pour l'opération d'identification structurale.

2. METHODES D'ANALYSE STRUCTURALE

Afin d'arriver à identifier les produits isolés, une série de méthodes est usitée et appliquée en fonction de la nature de ces produits. Ainsi, pour les flavonoides, rien que les valeurs des R_f dans des systèmes de solvants connus et la fluorescence du produit en question permet d'avoir une première approche structurale qui facilitera énormément la suite des opérations. Une deuxième opération qui consiste à effectuer des Co-Chromatographies en présence de témoins permet elle de bien classer le produit et le placer dans une classe donnée.

Ces trois opérations sont appliquées d'une manière systématique pour ce genre de produits naturels avant même les analyses physiques proprement dites et qui sont par ordre d'utilisation la Spectrophotométrie UV-Visible, la Spectrométrie de Masse et la Spectrométrie de Résonance Magnétique Nucléaire.

2.1. Fluorescence et valeurs des R_f

Les indications que peuvent être apportées ces deux propriétés constituent pour tout phytochimiste qui s'intéresse aux structures des flavonoïdes un atout considérable.

En effet, alors que la fluorescence permet de distinguer une flavone d'un flavonol à la limite bloquée en position 3, les valeurs des R_f effectuées sur des systèmes chromatographiques spécifiques ou conventionnels peuvent si elles sont bien utilisées apporter beaucoup d'indications. Ce dernier point permet effectivement de classer les composés à analyser selon la nature des substituants présents sur ces molécules.

A titre d'exemple, un hétéroside est facilement détectable par rapport à un aglycone dans la mesure où l'aglycone reste fixé alors que l'hétéroside selon le nombre de sucres dont il dispose peut migrer jusqu'à avoir un R_f plus ou moins appréciable et ce évidemment bien entendu dans un système donné. Les aglycones entre elles ont des comportements chromatographiques très distincts selon qu'elles soient plutôt apolaires ou polaires. Ainsi, une flavone polyméthoxylée est facilement repérable vis à vis son homologue polyhydroxylée et il en est de même pour un flavonol.

Ces quelques rappels montrent à quel point que la connaissance des valeurs des R_f peut être très bénéfique et constitue un support non négligeable pour la suite des opérations d'identification structurale.

2.2. Spectrophotométrie UV-Visible

L'absorption de lumière Visible ou Ultraviolette provient en général des transitions électroniques et relève ainsi de la spectroscopie électronique. Les spectres enregistrés sous lumière de Wood ou dans l'UV-Visible des molécules organiques étant des spectres d'absorption, la majorité de l'énergie ultraviolette absorbée est réémise par fluorescence ou phosphorescence ou peut être transformée en énergie thermique.

La nature de la structure de base d'un composé flavonoïdique de part la présence de système conjugué en est un bon exemple d'application de ce genre de méthode.

Ainsi, le spectre méthanolique d'un flavonoïde présente deux bandes d'absorption ; une bande I (**BI**) qui correspond aux plus grandes longueurs d'ondes et se situe entre 300 et 380 nm affiliée plutôt au cycle **B** de la molécule donc à la forme limite de résonance de type Cinnamoyle, la deuxième bande appelée bande II (**BII**) affiliée au cycle **A** donc à la forme de type Benzoyle résonne elle dans une zone de plus basses longueurs d'ondes et se situe dans un intervalle compris entre un minimum de 240 et un maximum de 295 nm.

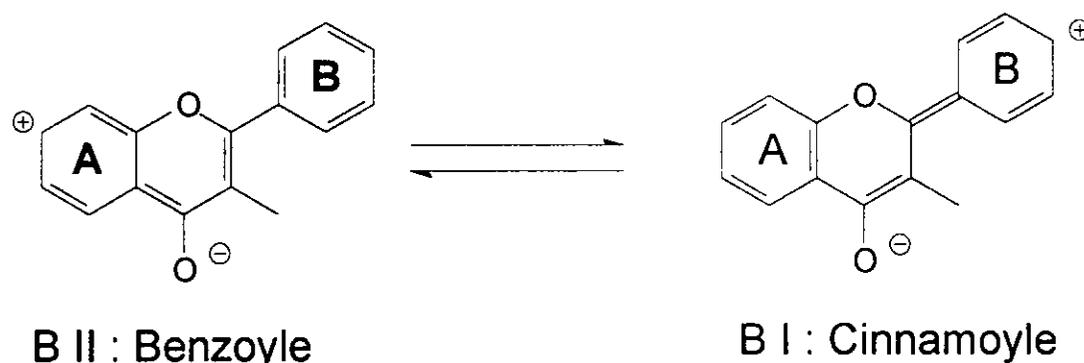


Fig.2.1. Schéma des deux formes limites du squelette flavonoïdique.

De part le caractère très déterminant de ses résultats et du nombre d'informations liées à la structure du flavonoïde en question, la spectrophotométrie UV-Visible qui constitue la première étape de la démarche analytique, peut à elle seule apporter des indications très intéressantes concernant la structure de ce genre de composé. Pour cela, toute une série de spectre est réalisée selon des règles bien définies.

L'interprétation des spectres dans le méthanol et/ou en présence de réactifs spécifiques s'appuie sur des règles très connues des flavonistes ; règles décrites par Jurd et all (1962), reprises par Mabry et all (1970) et complétées par Voirin (1983).

Souvent, une bonne exploitation des données de cette technique conjuguée à celles relatives aux relevés des R_f et de fluorescence conduit à une approche structurale parfois totale si la molécule est simple ; c'est le cas par exemple des deux aglycones de flavone de base en l'occurrence l'Apigénine (5,7,4'- trihydroxyflavone) et de la Lutéoline (5,7,3',4'- tetrahydroxyflavone) ainsi que leurs homologues flavonols et que quelques autres formes plutôt simples du point de vue structurale.

Comme c'est indiqué sur les deux schémas qui suivent, pratiquement toutes les positions relatives surtout au noyau A peuvent être mises en évidence alors que celles relatives au noyau B, mis à part les positions 4' et à un degré moindre 3' et 5', les informations relatives aux positions 2' et 6' restent inaccessibles par le biais de cette technique. Ces informations à elles seules ne peuvent en aucun cas nous informer sur la nature des différentes substitutions.

Le premier schéma montre les actions des réactifs sur la molécule flavonique alors que le second schéma établit les différentes incidences sur les allures des spectres UV-Visible.

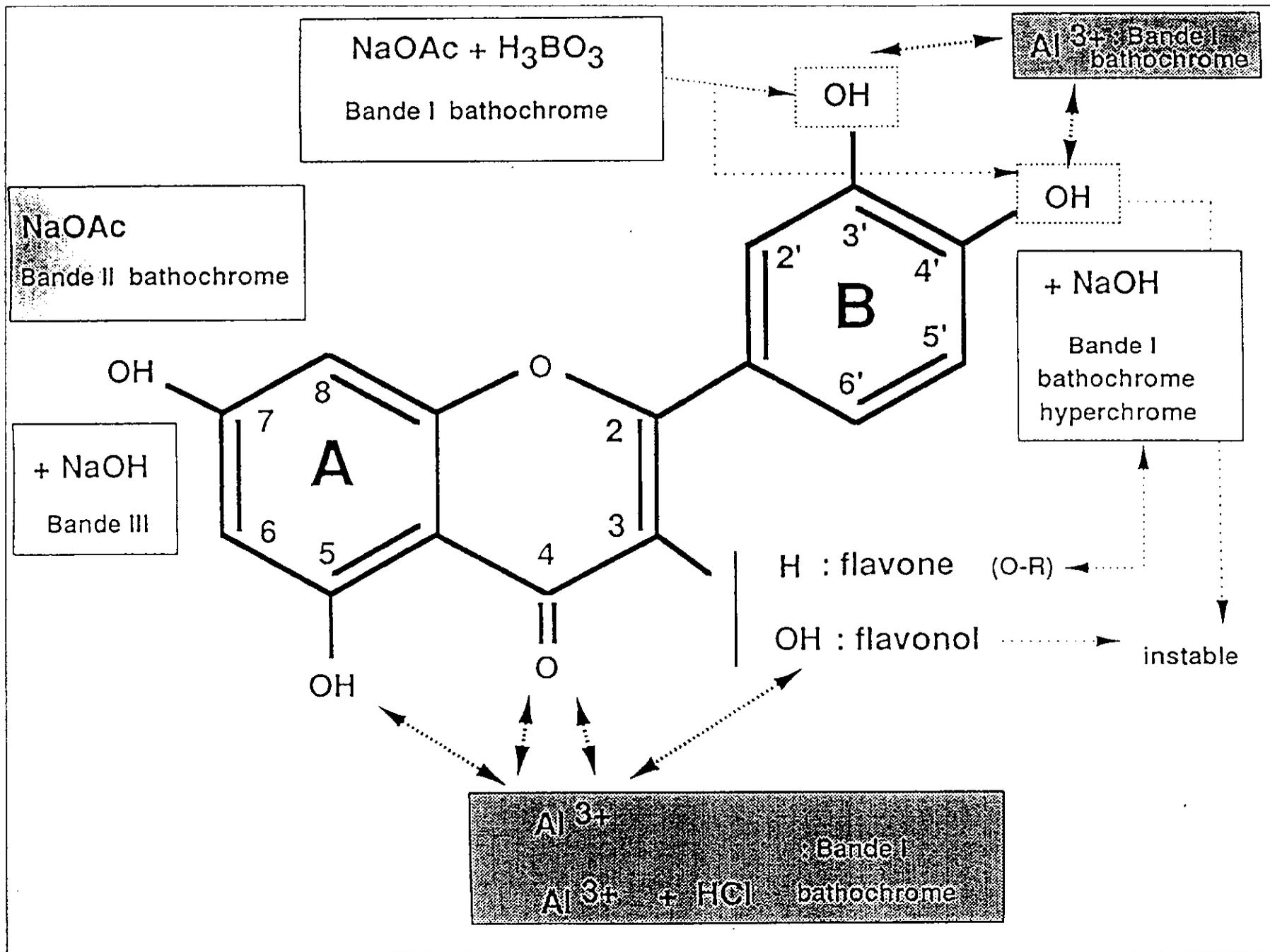


Fig.2.2. Effets électroniques résultants.

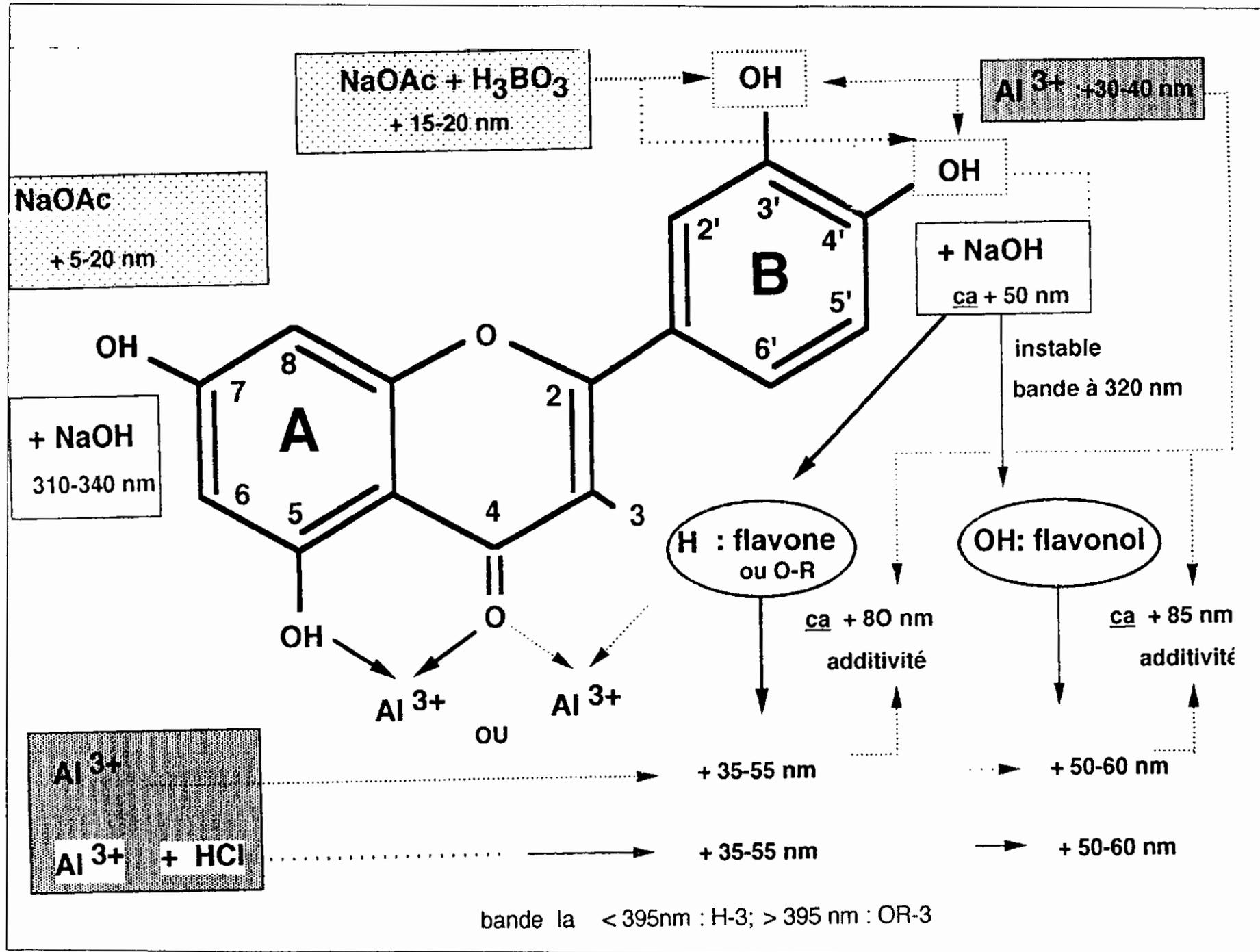


Fig.2.3. Actions des réactifs spécifiques sur la molécule flavonique.

2.3. Spectrométrie de masse (S M)

La spectrométrie de masse (SM), bien que datant des années 20, n'a connu le plein épanouissement auquel nous assistons aujourd'hui que grâce à l'évolution d'autres techniques qui lui ont été d'un grand secours et de beaucoup de bienfaits et qui sont pour l'essentiel l'utilisation des lasers et l'informatisation des procédés.

Sous sa forme élémentaire, la SM a tout d'abord permis la détermination des masses atomiques et moléculaires. Il est aussitôt devenu possible de corréler le spectre d'un composé avec sa structure et d'identifier les liaisons chimiques. La théorie des spectres de masse a permis d'expliquer les mécanismes par lesquels se coupent les différentes liaisons chimiques. Prévoir ou connaître en grandes lignes le comportement de la molécule après l'ionisation, savoir si elle aura tendance à former tel ou tel type d'ions ou qu'elle restera sous la forme de l'ion moléculaire et effectuer enfin des analyses quantitatives, tels sont les objectifs majeurs de la spectrométrie de masse analytique.

Concernant les flavonoïdes, qu'elle soit nécessaire ou simplement confortante, la spectrométrie de masse représente la troisième étape de la démarche d'identification structurale.

Replacée dans le contexte qui nous intéresse (Labiées), la SM a pu être développée directement sur des produits natifs ; en effet, étant présents à l'état naturel sous forme d'aglycones, leur volatilisation est possible à des températures avoisinant les 200°C sans modification de leurs structures ; l'interprétation de leur spectre sera alors conduite selon les règles de Audier (1966) comme le montre le schéma suivant.

Notons quand même qu'il n'est pas toujours évident d'avoir des spectres de masse répondant parfaitement à ce qui a été énoncé bien que toutes les dispositions ont été prises et respectées. Ceci n'enlève en rien tout le mérite que peut avoir cette technique si elle est appliquée pour ce genre de produits puisqu'il reste toujours des indications et pas des moindres qu'on peut y tirer et par conséquent ça ne peut que contribuer à la connaissance de la structure complète du produit analysé.

Concernant la nature même des techniques de la S.M, c'est selon les objectifs fixés au préalable, ajouté à la disponibilité de l'appareillage que telle ou telle technique est utilisée.

Sur ce dernier point et du point de vue purement pratique, deux modes d'ionisation ont été utilisés lors de la réalisation de ce présent travail à savoir :

- Ionisation par Impact Electronique (S.M.E.I.) : étant la méthode la plus ancienne, donc très connue et très utilisée, on se contentera juste de la citer et c'est avec ce mode d'ionisation que le spectre de masse enregistré permet de voir les pics attribués selon les deux schémas de fragmentation classiques suivants :

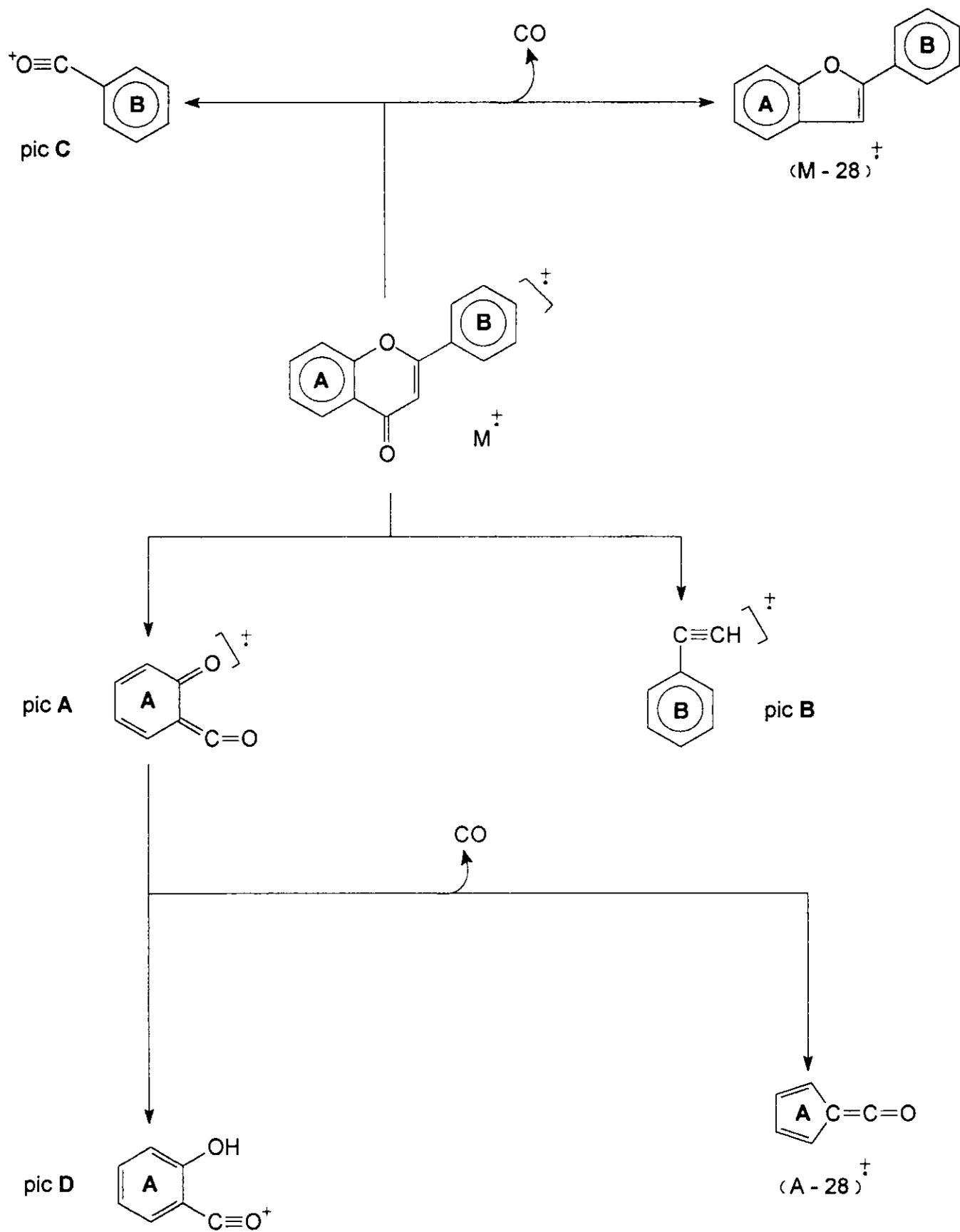


Fig.2.4. Schéma de fragmentation d'une flavone.

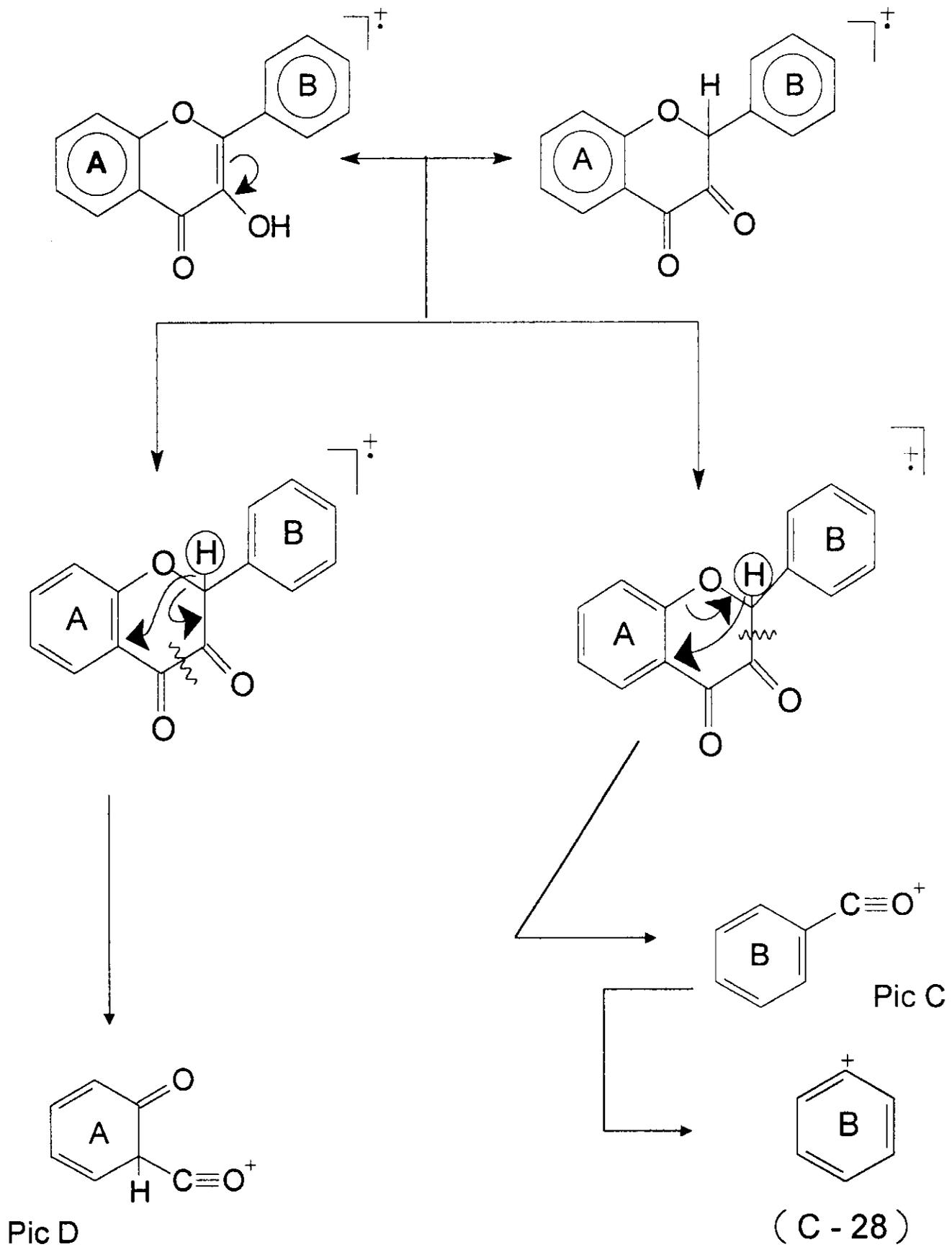


Fig.2.5. Schéma de fragmentation d'un flavonol.

- Ionisation par Electrospray : étant une technique très douce, elle consiste à injecter la solution contenant le produit à analyser dans la source et la formation des ions a lieu lors de la volatilisation. Généralement placés en sortie d'un appareil d'électrophorèse capillaire ou de chromatographie liquide à micro colonne, ces procédés très sensibles et maintenant très utilisés, commencent par transformer la phase mobile liquide en un fin brouillard aqueux contenant l'espèce à analyser. La phase mobile peut apporter des ions H^+ , selon le pH de la solution et contenir des cations tels NH_4^+ , Na^+ , K^+ (cas d'un électrolyte). Deux techniques sont à distinguer :

► *Electrospray ou " Ionspray " (ESI)* : Les gouttelettes sont formées à l'extrémité d'un fin capillaire de silice métallisé en surface et porté à un potentiel élevé positif (si l'on a choisi d'étudier les ions positifs). Le champ électrique intense leur confère une densité de charge (z/m) importante (**fig.2.6.**). Par effet d'un gaz sec, elles s'évaporent progressivement en perdant des molécules de solvant par des mécanismes complexes de désolvatation et d'évaporation. Leur densité de charge devenant trop grande (limite de Reileigh), elles explosent en libérant des ions non fragmentés et protonés ou " cationisés " de l'analyte, porteurs d'un nombre de charges variables (environ une charge pour 1000 Da en masse).

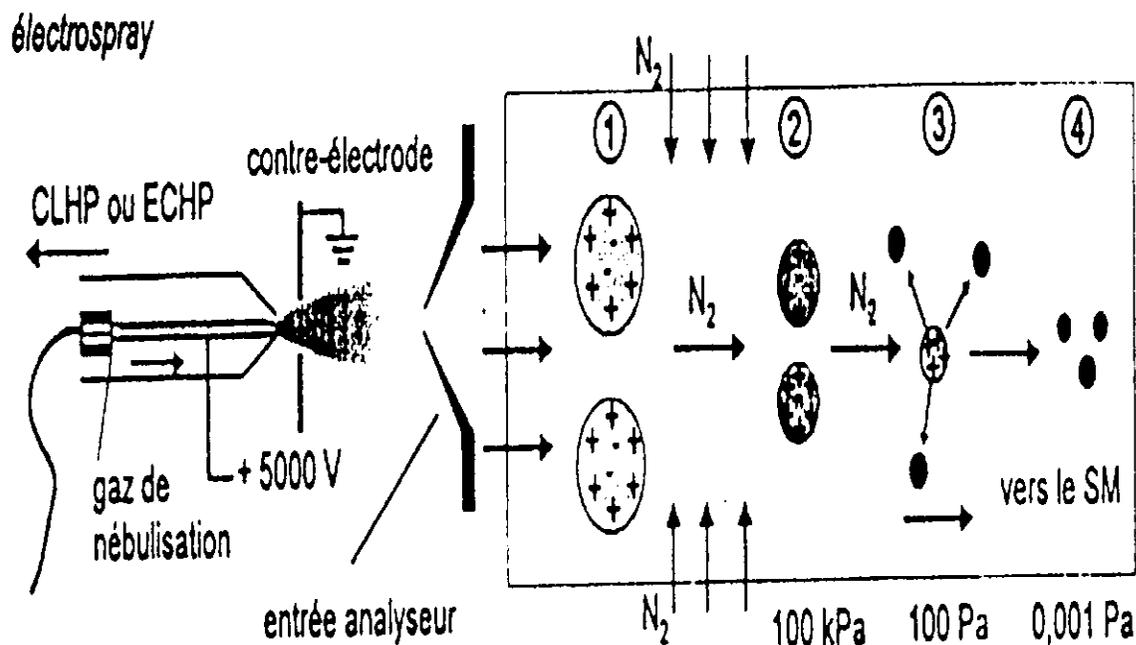


Fig.2.6. Ionisation à pression atmosphérique par electrospray. Le capillaire de sortie porté à un potentiel élevé, conduit à un brouillard chargé (1). Les gouttelettes, en s'évaporant, provoquent une augmentation de la densité de charges électriques (2) au point qu'elles explosent en expulsant des molécules de l'analyte porteuses de plusieurs charges (3). Le diazote améliore le processus de concentration (4).

► *Ionisation Chimique à Pression Atmosphérique (APCI)* : Les micro gouttes sortant de la buse sont concentrées par chauffage avant d'arriver dans une zone où se trouve un gaz tel le diazote et de vapeur d'eau qui ont été ionisés par des décharges corona (fig.2.7.). Il se produit des collisions nombreuses ions / molécules avec transferts d'électrons et de protons. Ce processus d'ionisation chimique fournit des ions multichargés de type $(M + nH)^{n+}$.

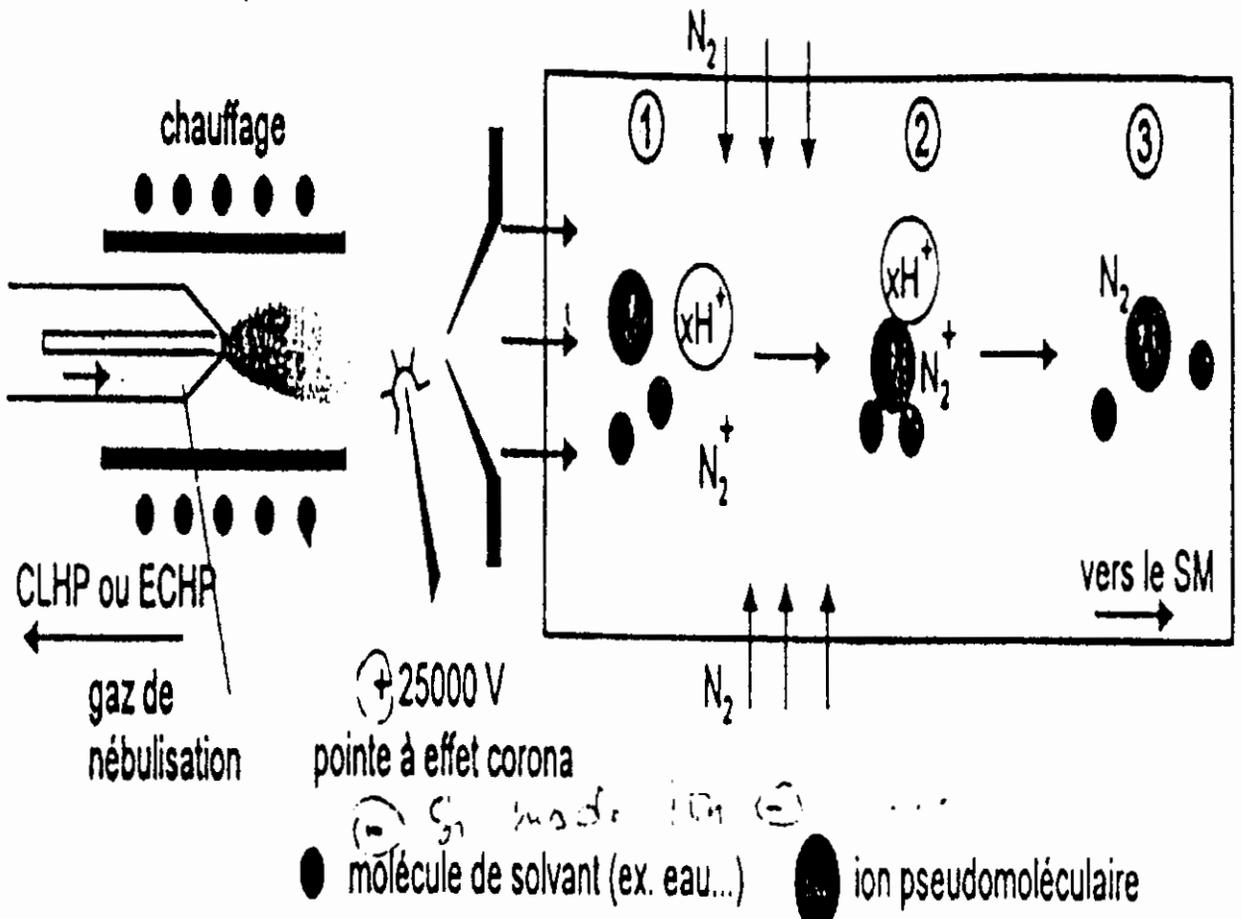


Fig.2.8. Ionisation à Pression Atmosphérique par ionisation chimique.

- (1) L'échantillon sous forme de spray, concentré dans la zone chauffée se mélange aux ions issus d'un gaz réactant tel le diazote ionisé par une aiguille portée à un potentiel très élevé (effet corona).
- (2) L'ionisation se porte surtout sur les molécules de diazote ou de solvant qui captent à leur tour des molécules d'analyte pour conduire à des amas (Clusters).
- (3) Ceux-ci sont détruits par un courant de diazote qui permet un transfert des charges sur l'analyte.

Le grand avantage de ces techniques de masse très douces est l'obtention d'ions multichargés (z peut dépasser 30), pseudo moléculaires, formés avant d'entrer dans le spectromètre. Elles ont permis d'étendre la gamme de masse des appareils jusqu'à environ 100000 Da (ex. protéines, polysaccharides et autres polymères).

Ces procédés conduisent à des spectres présentant le phénomène " d'enveloppe ionique " qui permet de calculer la masse moléculaire (Fig.2.8.).

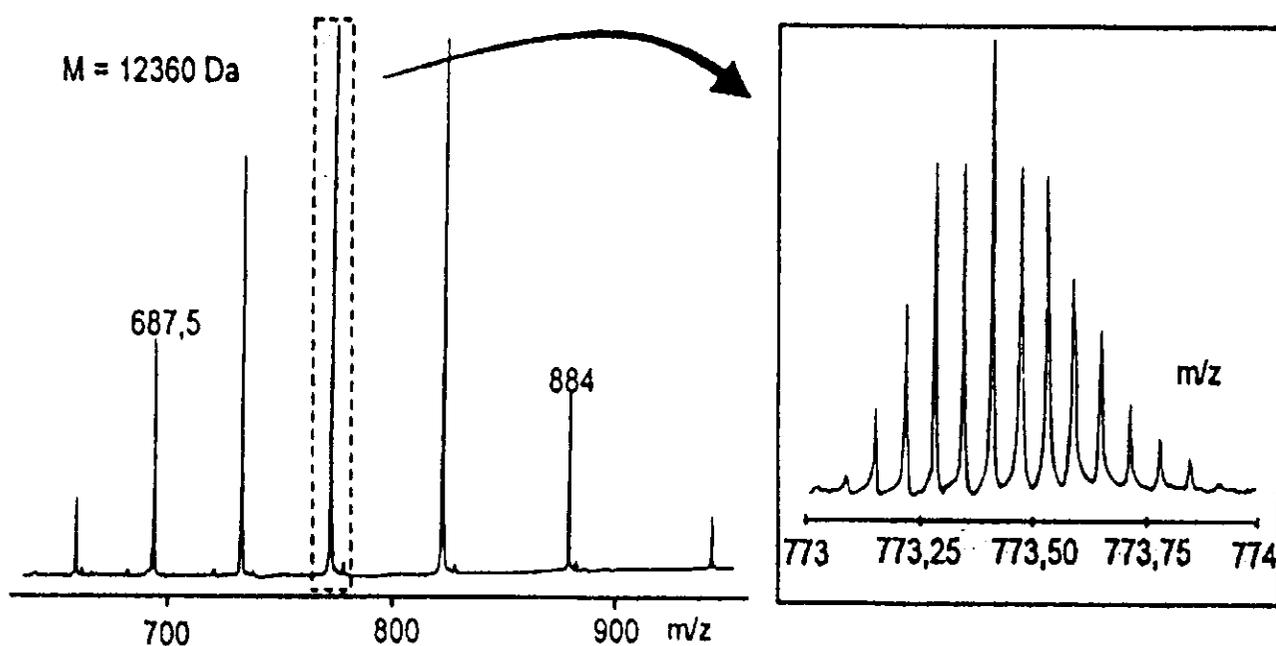


Fig.2.8. Ions moléculaires multichargés. Spectre obtenu à partir du cytochrome du cœur de cheval, protéine de 12360 Da, par la méthode électrospray. Entre deux pics consécutifs, la charge de l'ion varie d'une unité. A droite, amas isotopique du cytochrome en haute résolution. On peut retrouver à partir de ces spectres par deux méthodes indépendantes des valeurs très proches de la masse moléculaire ainsi que le nombre de charges portées par les ions (avec l'autorisation de F.W.Mc Lafferty, et coll. Anal. Chem. 1995, 67, 3802-3805).

Du point de vue pratique, on verra souvent sous ce mode les fragments résultant de (s) perte (s) de groupement (s) CH₃ comme indiqué sur la figure qui suit :

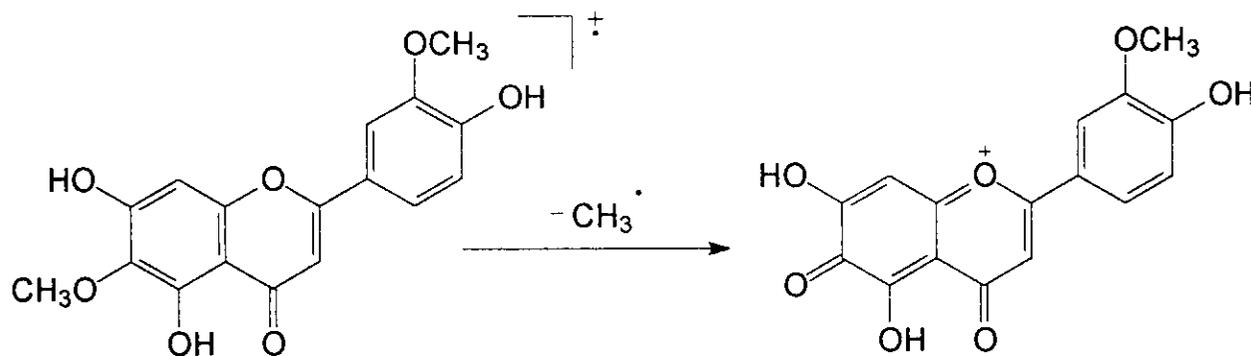


Fig.2.9. Exemple d'une fragmentation avec perte de(s) CH₃ (très présente en mode APCI).

2.4 Spectrométrie de Résonance Magnétique Nucléaire (R.M.N)

« Il existe certaines expériences, où l'on peut, après une évolution en apparence irréversible d'un système macroscopique, récupérer un ordre caché qui semblait perdu dans des degrés de liberté microscopiques... En RMN, l'ordre initial des spins se cache dans les corrélations reliant l'angle dont chaque spin a tourné à la valeur du champ magnétique local, subi par ce spin » (BALIAN, 1995).

De toutes les méthodes physico-chimiques d'identification structurale énoncées jusque là, la R.M.N avec toutes ses techniques exige à elle seule une quantité de produit relativement grande ; simplement, à l'inverse des autres techniques, elle est non destructive d'où la possibilité d'effectuer plusieurs analyses sans pour autant détruire le produit et par conséquent sa récupération devient tout à fait possible.

Cette technique est généralement utilisée en dernier lieu afin de visualiser le nombre et la disposition des protons (H.M.R.), des carbones (C.M.R) et d'établir les corrélations ^1H - ^{13}C sur des cartes bidimensionnelles (HMBC, HSQC...) ; tout cela afin de vérifier et confirmer les approches structurales déduites à partir des données des méthodes précédentes.

Un petit rappel de certaines règles spectrales permettant l'interprétation des valeurs des déplacements chimiques des protons liés aux flavonoides stipule d'après Mabry et all (1970) qu'en prenant comme exemple le cas d'une flavone, le signal relatif au proton H-3 se trouve aux alentours de 6,3 ppm et apparaît sous forme de singulet. Ce signal chevauche le plus souvent avec celui relatif au proton H-6. Pour ce qui est des protons des groupes méthoxyles, ils résonnent dans un intervalle compris entre 3,5 et 4,5 ppm simplement, il n'est pas toujours évident d'attribuer ces signaux à leurs groupes respectifs et ainsi les positionner sur la molécule d'où la nécessité d'une étude comparative avec des spectres tirés dans d'autres solvants. Une autre indication qui ne peut être donnée que par l'analyse des spectres de R.M.N et nulle part ailleurs concerne le noyau B et spécialement les positions 2',3',5' et 6'.

Le tableau suivant illustre bien les déplacements chimiques (δ en ppm) et ce pour les protons (H.M.R.) des flavonoides aussi bien ceux de la partie aglycone que ceux correspondant aux glycosides. Il sera suivi par un second tableau qui énumère les valeurs des déplacements chimiques des carbones toujours à l'échelle δ en ppm (C.M.R.) de quelques aglycones de flavones.

B ring protons

I-----I

H-2 (isoflavone)

I—I

A ring protons

I-----I

H3 (flavone)

I--I

H-1'' (3-O-glycosyl)

I—I

H-2 (flavanone)

I---I

H-1'' (7 - and 4'-O-glycosyls; 6 - and 8 - C-glycosyls)

I----I

Most sugar protons

I-----I

Methoxyls

I---I

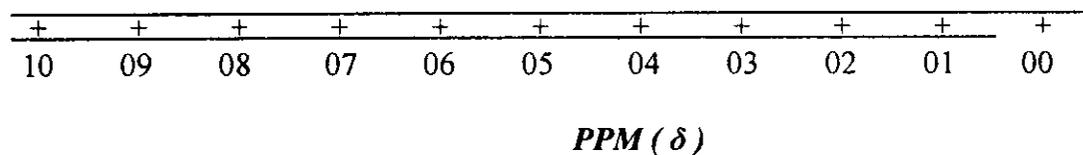
H-3' (flavanone)

I-----I

CH₃ (rhamnose)

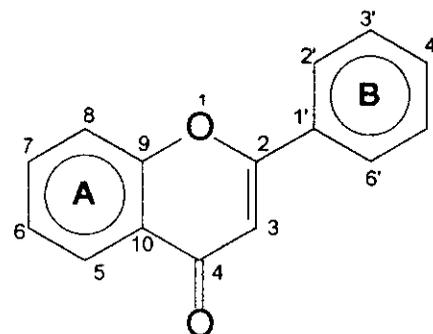
I--I

TMS



Tab.2.1. Approximate chemical shift ranges for the protons in trimethylsilylated flavonoids.

Tab.2.2. Valeurs des déplacements chimiques (en ppm) des Carbones de quelques aglycones de flavones.



N°	Solv	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-1'	C-2'	C-3'	C-4'	C-5'	C-6'
1	D+W	165,5	104,3	183,2	162,0	100,3	164,9	95,6	158,7	105,1	122,7	129,8	117,3	161,8	117,3	129,8
2	D	164,6	103,4	182,3	157,7	98,2	165,6	92,9	161,8	105,0	121,6	128,8	116,3	161,8	116,3	128,8
3	D	164,6	103,4	182,3	161,8	98,2	165,6	92,9	157,7	105,0	121,6	128,8	116,3	161,8	116,3	128,7
4	D	164,5	103,3	182,2	162,1	99,2	164,7	94,2	157,9	104,2	122,1	113,8	146,2	150,2	116,4	119,3
5	D	163,7	103,8	181,8	161,6	98,8	164,2	94,0	157,4	103,3	120,4	110,2	150,8	148,0	115,8	120,4
6	D	163,7	103,6	181,8	161,6	99,0	164,3	93,9	157,4	103,8	123,1	113,0	146,9	151,2	112,3	118,8
7	D	164,8	102,6	182,4	153,1	131,4	157,6	94,4	152,7	104,4	121,9	113,6	146,0	150,0	116,0	119,3
8	D	164,2	102,0	181,9	152,5	131,9	158,5	91,2	151,9	111,9	121,5	113,4	145,6	149,7	116,0	119,0
9	D	163,9	103,0	182,1	152,0	131,7	152,5	91,6	158,5	105,2	121,3	110,2	148,0	150,8	115,7	120,4
10	D	163,7	103,2	182,0	152,5	131,9	158,5	91,2	152,0	111,9	122,8	105,0	146,7	151,2	112,9	118,0

1: 5,7,4'-trihydroxyflavone; 2: 5,4'-dihydroxy-7-méthoxyflavone; 3: 5,7-dihydroxy-4'-méthoxyflavone; 4: 5,7,3',4'-tetrahydroxyflavone; 5: 5,7,4'-trihydroxy-3'-méthoxyflavone; 6: 5,7,3'-trihydroxy-4'-méthoxyflavone; 7: 5,7,3',4'-tetrahydroxy-6-méthoxyflavone; 8: 5,3',4'-trihydroxy-6,7-diméthoxyflavone; 9: 5,4'-dihydroxy-6,7,3'-triméthoxyflavone; 10: 5,3'-dihydroxy-6,7,4'-triméthoxyflavone.

Cette première technique (H.M.R.) s'est avérée insuffisante et parfois même insignifiante d'où la nécessité d'utiliser d'autres techniques notamment la C.M.R et/ou la R.M.N à deux dimensions.

L'établissement par l'intermédiaire de cette dernière technique des cartes R.M.N bidimensionnelles permet à tous les coups de solutionner les problèmes posés.

Pour ce qui nous concerne, les cartes suivantes ont été établies pour quelques composés isolés ; il s'agit de :

► **H.S.Q.C.** (**H**eteronuclear **S**imple **Q**uantum **C**orrelation) $^{13}\text{C} - ^1\text{H}$: afin d'établir les corrélations entre les carbones et les hydrogènes qui leurs sont liés directement (J_1).

► **H.M.B.C.** (**H**eteronuclear **M**ultiple **B**ond **C**orrelation) $^{13}\text{C} - ^1\text{H}$: afin de détecter les couplages ou les corrélations entre cette fois-ci les carbones et les hydrogènes liés indirectement et appelés communément les couplages à longues distances. On parlera alors des constantes de couplage de type J_2 , J_3 et J_4 mesurées en **Hz** évidemment.

Avant de terminer avec ces rappels liés aux différentes méthodes ou techniques utilisées pour l'identification structurale des produits isolés, il nous semble qu'il est très utile de rappeler encore une fois que pour les flavonoides et à l'inverse des autres produits du métabolisme secondaire des végétaux (alcaloïdes et terpenoides entre autre), il n'est pas toujours nécessaire de faire appel à l'ensemble de ces techniques du moment où on arrive à s'en sortir dans certains cas juste avec l'utilisation d'une ou de deux méthodes seulement. A titre d'exemple, il arrive quelquefois où une structure soit établit juste par l'utilisation des données de l'UV-Visible combinée aux données de la Co-Chromatographie en présence de témoins authentiques ; opération à maintes fois appliquée lors de la réalisation de notre travail et qui nous a été très bénéfique.

TROISIEME PARTIE

FLAVONOIDES DE QUELQUES LABIEES

ALGERIENNES

(RESULTATS ET DISCUSSIONS)

La flore d'Algérie, tout comme celle des autres pays à travers le monde, en plus qu'elle renferme des plantes qui peuvent exister ailleurs, est tout de même dotée de certaines spécificités liées à plusieurs données. Ces dernières proviennent nécessairement des différents climats auxquels elle est soumise, des différentes natures des sols et bien sûr de la pluviométrie puisque selon qu'il s'agit du nord, des hauts plateaux ou du sud (Sahara), telle ou telle espèce a plus de chance de s'épanouir quoique il existe souvent des plantes qui sont communes à plusieurs régions. Cette flore a depuis très longtemps suscité beaucoup d'intérêt chez les spécialistes mais aussi chez les non spécialistes.

En effet, rien que pour la dénomination des plantes, les populations autochtones l'ont souvent sinon toujours pratiqué avec une assez grande précision. Quand on interroge un fellah (agriculteur) ou toute personne qui a un lien avec la terre, on est étonné du grand nombre de plantes qu'il peut nommer et aussi de ses connaissances pratiques sur ce que l'on nomme les propriétés des plantes.

Les plantes alimentaires, fourragères, médicinales, industrielles ou toxiques ont généralement une nomenclature Berbère ou Arabe qui est usitée dans toutes les régions du pays. En improvisant très facilement des nomenclatures, les gens ne tiennent compte que du caractère dominant des plantes ; c'est ainsi que les thyms (*Thymus*) odorants, les origans (*Origanum*) et toute Labiée à thymol sont connus sous le nom vulgaire de Zatteur bien que ces plantes sont totalement différentes les unes par rapport aux autres et par conséquent, elles appartiennent à des genres différents.

Sur le plan purement phytochimique (toujours dans le contexte de la Fore d'Algérie), ce n'est qu'à partir des années 80 que des équipes Algériennes qui s'intéressent à ce genre de travaux commencent à se former. L'institut de chimie et celle de biologie de l'université de Constantine ont été les pionniers et dès le début des années 90, plusieurs travaux ont fait l'objet de mémoires de Magister et de publications dans des revues nationales et internationales.

Notre étude se veut une contribution à ce genre de travaux et ce par le biais des composés flavoniques au sein de quelques espèces de la famille des Labiées. Simplement, une attention assez particulière sera portée sur plutôt les aglycones polyméthoxylés contenus principalement dans les parties aériennes des plantes qui feront l'objet de cette étude notamment les feuilles et les fleurs étant donné que c'est là où la majorité de ce genre de composés sont accumulés.

A. SYSTEMATIQUE BOTANIQUE : LABIEES D'ALGERIE

Les explorateurs, botanistes ou toute personne liée scientifiquement aux plantes et ils sont nombreux ceux qui ont visité l'Afrique du nord, tous ont fait mention de ces noms vulgaires dont certains sont devenus d'un usage courant, parfois même préférés à la nomenclature latine des botanistes.

De tout les noms de botanistes qui ont apporté, chacun à sa façon ne serait-ce qu'une petite contribution pour la connaissance de la flore d'Algérie, c'est vraisemblablement l'ouvrage réalisé par P. Quezel & S. Santa (1962) et intitulé « Nouvelle Flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionales » qui constitue de nos jours la seule sinon la meilleure référence relative à la distribution des végétaux, leur noms et leur localisation sur les différentes régions du pays.

Parmi les familles de végétaux répertoriées, les Labiées occupent une place de choix puisque, renfermant un nombre de genre appréciable, cette famille demeure très riche et diversifiée quoique la plupart de ses espèces sont localisées plutôt dans le nord du pays et plus particulièrement dans les régions à haute altitude et dotées d'une pluviométrie relativement grande.

Ainsi, pour cette famille de plante, il a été fait mention des genres suivants :

Ajuga (03), *Ballota* (02), *Cleonia* (01), *Hyssopus* (01), *Lamium* (07), *Lavandula* (05), *Leonurus* (01), *Lycopus* (01), *Marrubium* (06), *Mentha* (5 +4), *Melissa* (01), *Molucella* (01), *Nepeta* (05), *Origanum* (03), *Phlomis* (04), *Prasium* (01), *Preslia* (01), *Prunella* (02), *Rosmarinus* (02), *Saccocalyx* (01), *Salvia* (18), *Satureja* (ssg : *Acinos* 02, *Calamintha* 05, *Chinopodium* 01 et *Micromeria* 08), *Stachys* (14), *Sideritis* (08), *Teucrium* (21), *Thymus* (12) et *Zizyphora* (02).

A travers cette liste, on voit bien qu'il y a quelques spécificités comparativement à la liste établie précédemment c'est à dire celle se rapportant aux Labiées Européennes. Le nombre d'espèce est très varié selon les différents genres ; à titre d'exemple les genres *Stachys*, *Salvia* et *Teucrium* sont les plus fournis et ils présentent respectivement 14, 18 et 21 espèces. D'autre part, le genre *Mentha* renferme en tout 09 espèces dont 05 seulement sont pures alors que le reste c'est à dire un nombre de 04 espèces sont des hybrides issus de différents croisements.

La plupart de ces plantes sont communes à quelques régions (plutôt le nord du pays), certaines d'entre elles étant relativement ubiquistes et par suite on peut les avoir ou les récolter de différentes régions et enfin et bien sûr quelques espèces sont endémiques et par conséquent on ne peut les avoir que dans des stations ou des régions bien déterminées. C'est le cas pour notamment les espèces *Salvia balansae*, *Teucrium atratum* et *Thymus algeriensis* pour ne citer que celles là.

B. TRAVAIL PRATIQUE

La finalité de notre travail consiste à toucher le maximum d'espèces afin de faire connaître à tout intéressé, directement ou indirectement, quelques notions sur le couple Labiées-Flavonoïdes et par l'occasion apporter une modeste contribution à la connaissance d'une partie de la flore d'Algérie et spécialement ce dit couple du moment que pratiquement tout ce qui est à faire dans ce sens en Europe et dans d'autres pays du monde a déjà été fait.

Des conditions d'ordre pratiques ont fait que notre travail a porté sur des espèces bien définies et bien choisies. A ce titre, les récoltes ont été effectuées dans différentes régions du pays et étalées sur plusieurs années. L'aide qui nous a été apportée par des particuliers et par certains organismes comme les parcs nationaux nous a été très précieuse et nous ne pouvons que les remercier et c'est la moindre des choses.

Comme le montre le tableau suivant, suite aux résultats des différents screenings ou analyses qualitatives, seulement quelques espèces ont été choisies et ont subi des pratiques phytochimiques au sens large du terme et ce afin d'isoler et d'identifier les aglycones flavoniques polyméthoxylés qui s'y trouvent ; il s'agit de *Mentha longifolia*, *M. pulegium* et *M. rotundifolia* ou *M. suaveolens* pour le genre *Mentha*, *Salvia balansae* de Noé et *S. phlomoides* Asso pour celui des *Salvia* et enfin pour le genre *Teucrium*, ont été choisies les espèces *T. atratum* et *T. flavum*. Sur ces 07 espèces choisies, seules *S. balansae* et *T. atratum* sont considérées comme étant des plantes endémiques de certaines régions.

Ce choix a été fait suite aux résultats d'analyses qualitatives préalablement effectuées (C.C.M de polyamide bidimensionnelle, couplage H.P.L.C / UV-Visible) des extraits alcooliques des plantes et aussi des données de la bibliographie qui ont été prises en considération et ce afin de ne pas faire un travail qui a été déjà fait ailleurs.

Matériel Végétal		Dates et Lieux des Récoltes	Abondance en Aglycones de Flavones polyméthoxylés
Genre	Espèce		
<i>Ballota</i>	<i>hirsuta</i>	Mars 2000, Tamanrasset	(+)
<i>Lamium</i>	<i>bifidum</i>	Mai 1990, Jijel	(+)
<i>Lavandula</i>	<i>stoechas</i>	Juillet 1990, Jijel	(++)
<i>Marrubium</i>	<i>vulgare</i>	Juillet 1990, Jijel	(++)
<i>Marrubium</i>	<i>deserti</i>	Mars 2000, Tamanrasset	(++)
<i>Mentha</i>	<i>longifolia</i>	Mars 2000, Tamanrasset	(+++++)
<i>Mentha</i>	<i>pulegium</i>	Juin 1990, Jijel	(+++++)
<i>Mentha</i>	<i>rotundifolia</i>	Juin 1990, Jijel	(+++++)
<i>Origanum</i>	<i>glandulosum</i>	Juin 1990, Mila	(++)
<i>Phlomis</i>	<i>bovei</i>	Juin 1990, Batna	(+)
<i>Prasium</i>	<i>majus</i>	Juin 1990, Jijel	(+)
<i>Salvia</i>	<i>balansae</i>	Juin 1990, Batna	(++++)
<i>Salvia</i>	<i>clandestina</i>	Avril 1990, Touggourt	(++)
<i>Salvia</i>	<i>hirsuta</i>	Mars 2000, Tamanrasset	(++)
<i>Salvia</i>	<i>phlomoides</i>	Juin 1990, Batna	(+++)
<i>Stachys</i>	<i>annua</i>	Mai 1990, Jijel	(+)
<i>Stachys</i>	<i>arvensis</i>	Mai 1990, Jijel	(+)
<i>Stachys</i>	<i>maritima</i>	Mai 1990, Jijel	(+)
<i>Stachys</i>	<i>saxicola</i>	Mai 1990, Jijel	(+)
<i>Teucrium</i>	<i>atratum</i>	Juillet 1990, Jijel	(+++++)
<i>Teucrium</i>	<i>flavum</i>	Juillet 1990, Jijel	(+++)
<i>Teucrium</i>	<i>polium</i>	Mars 2000, Tamanrasset	(++++)

Tab.3.1. Liste des principales espèces récoltées et testées.

1. LES METHODES UTILISEES

Le mode d'obtention des composés recherchés et qui sont pour l'essentiel des aglycones de flavones est pratiquement le même pour toutes les espèces étudiées.

Simplement, lors des différentes purifications, il a été fait appel à tel ou tel système de solvant selon le comportement des produits. Le protocole suivant illustre d'une manière détaillée les différentes étapes que subi l'extrait Acétate d'éthyle afin d'arriver à des produits purs et propres ; condition nécessaire et suffisante avant de passer aux analyses.

1.1. Mode d'obtention

a) Les extractions

La première extraction a été effectuée sur les feuilles des plantes choisies lesquelles ont subi des macérations dans un mélange MeOH / EtOH : 50 / 50 permettant ainsi l'obtention d'extraits alcooliques. Ces derniers repris par H₂O bouillante ont subi à leur tour plusieurs extractions mais liquide-liquide avec AcOEt ou Acétate d'éthyle, ce qui a permis d'obtenir des extraits et c'est sur ces derniers que toute la suite du travail a été focalisée puisque nous pensons que tous les produits recherchés sont entraînés dans ce solvant.

b) Les purifications

Les purifications successives étant principalement de nature chromatographiques, il a été fait appel à :

► La chromatographie sur colonne de Polyamide SC6 où l'éluant utilisé était le mélange Toluène / Méthanol avec comme solvant de base le Toluène. Le second support utilisé étant la Silice SiO₂ et ici plusieurs systèmes de solvants ont été usités selon évidemment la nature du problème posé et il a été question des mélanges : n-hexane / Dichlorométhane / Acétate d'éthyle : C₆H₁₂ / CH₂Cl₂ / CH₃CO₂C₂H₅ 20 / 10 / 10 et Dichlorométhane / Méthanol avec des mélanges très variés.

► La chromatographie préparative sur Papier Wattman n°3 où les solvant utilisés étaient pour la plupart des cas des solutions aqueuses d'acide acétique CH₃COOH avec des concentrations allant de 15 % à 70 %. Dans notre cas, puisqu'il s'agit principalement d'aglycones de flavones polyméthoxylés (composés très apolaires), cet éluant a été utilisé avec des concentrations en acide allant de 50 à 70%.

► La chromatographie préparative sur couches minces où pas moins de trois supports ont été utilisés. Ainsi, pour le support Polyamide DC6, les trois systèmes de solvants S1, S2 et S3 ont permis de solutionner pas mal de problèmes et ils se présentent comme étant des mélanges de :

- . S1 : Toluène/Méthyléthylcétone/Méthanol ou C_7H_8 / $CH_3COC_2H_5$ / CH_3OH : 4 / 3 / 3
- . S2 : Toluène / Ether de pétrole / MEC / MeOH : 60 / 26 / 7 / 7
- . S3 : Eau / MEC / MeOH / Acétylacétone : H_2O / $CH_3COC_2H_5$ / CH_3OH / CH_3COOCH_3
avec les proportions 30 / 10 / 15 / 05 et 13 / 03 / 03 / 01

► Pour les C.C.M préparatives de Silice, on a travaillé avec les mélanges :

- . S1' : Chloroforme / Méthanol où $CHCl_3$ / CH_3OH avec des proportions variables.
- . S2' : C_6H_{14} / CH_2Cl_2 / $CH_3CO_2C_2H_5$ avec aussi des proportions variables.

Enfin pour les C.C.M préparatives de Cellulose microcristalline, les systèmes utilisés ont été tous des solutions à base de CH_3COOH .

Les ultimes purifications ont été réalisées sur des petites colonnes de Séphadex LH20 où tous les produits ont été élués avec du CH_3OH uniquement.

Le schéma qui suit énumère d'une manière très explicite les différentes étapes de purification pour enfin arriver à des produits purs et propres et par conséquent, prêts pour les analyses.

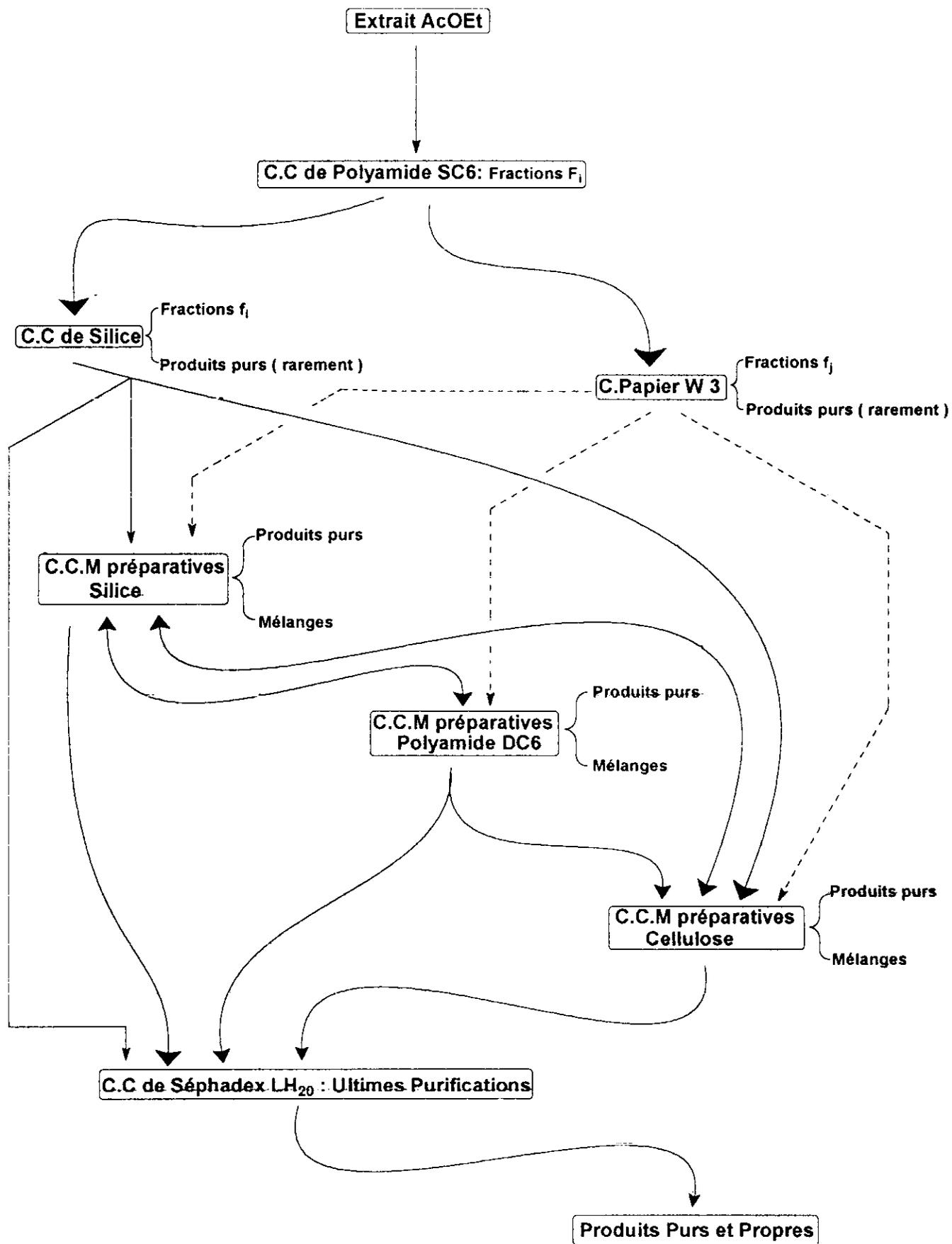


Fig.3.1. Protocole général pour l'obtention des produits recherchés.

1.2. Techniques d'analyses structurales

Le schéma suivant énumère d'une manière très précise les étapes successives pour la détermination structurale des composés isolés.

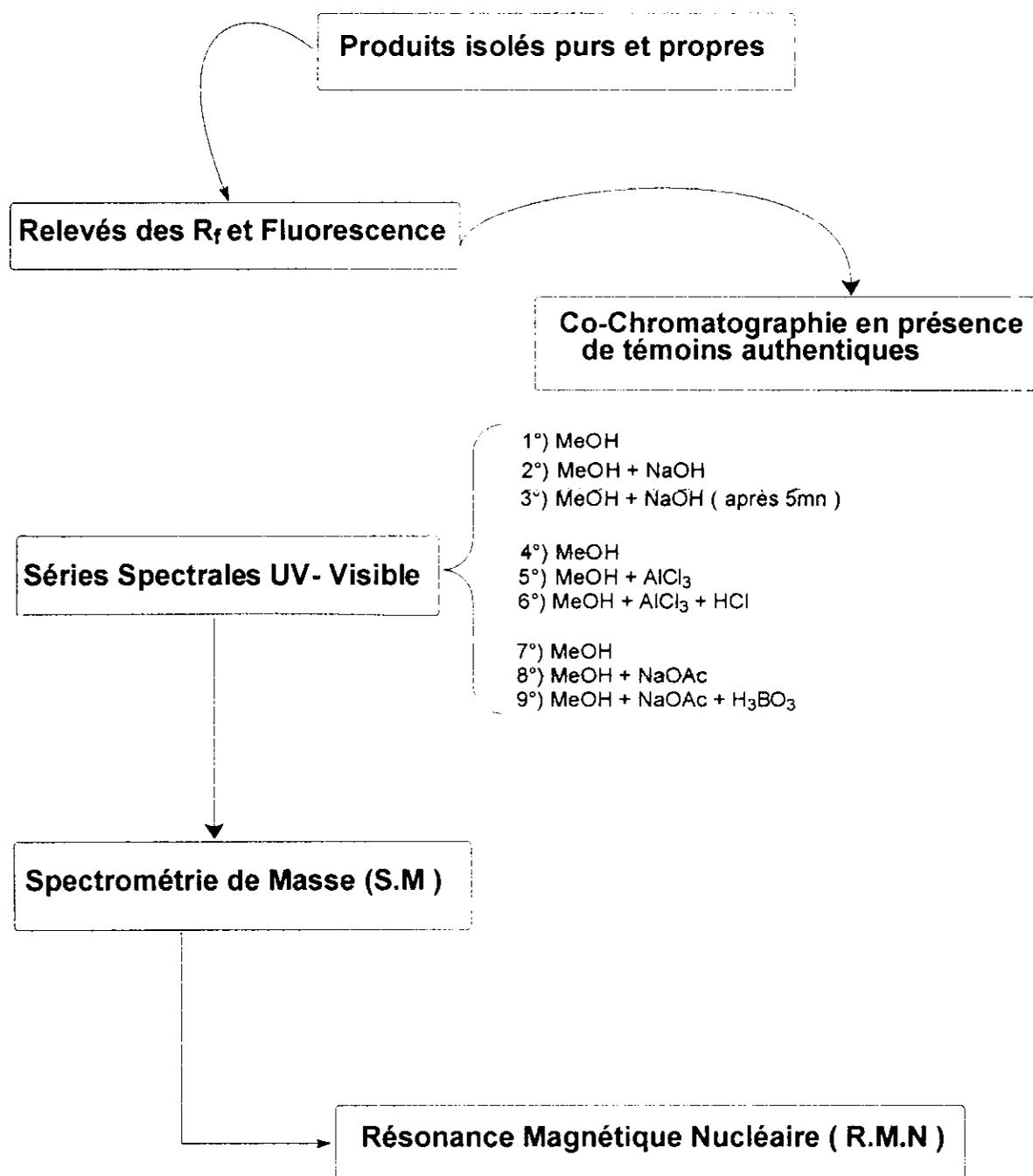


Fig.3.2. Protocole général pour l'identification structurale des produits isolés.

Avant d'entamer la partie résultats et discussion, il est nécessaire de rappeler quelques points d'ordre pratique liés directement aux procédés utilisés lors de l'identification structurale des aglycones de flavones isolés à partir des Labiées qui ont été retenues. Ainsi, l'opération d'identification structurale a été menée tout en respectant les points suivants :

► Le calcul des valeurs des R_f a été effectué sur au moins trois systèmes différents et ce afin de tirer par le billet de cette technique le maximum d'information permettant ainsi de caler les produits l'un par rapport à l'autre. Sur support de Polyamide DC6, il était question des systèmes de solvant 4 / 3 / 3 (S1) et 60 / 26 / 7 / 7 (S1') pour la dimension organique et du 13 / 3 / 3 / 1 (S2) pour la dimension aqueuse alors que sur support Cellulose, seulement le système composé d'une solution d'Acide Acétique à 50% (S3) a été pris en compte. Ce choix pour les calculs des R_f n'est pas fortuit puisque les flavonistes à travers le monde considèrent que ce sont là les meilleurs systèmes affiliés à ce genre de produits et en ce qui nous concerne, cette opération a été faite sur seulement trois des quatre systèmes énumérés.

► L'opération Co-Chromatographie en présence de témoins authentiques a été réalisée sur les mêmes systèmes que ceux pour le calcul des R_f . Sur ce point, la banque du laboratoire nous a été d'un grand secours et nous a rendu énormément de services.

► Quelques fois, il nous est arrivé de faire cette opération non pas sur des C.C.M uniquement mais aussi sur H.P.L.C où le gradient d'élution utilisé était à tous les coups le système composé de deux solvants A et B et qui sont respectivement le mélange H₂O / AcOH : 1000 / 20 et le mélange Acétonitrile ou CH₃CN / H₂O / AcOH avec les proportions 800 / 200 / 20. Cette dernière a été aussi utilisée lors des contrôles de la pureté et de la propreté des produits isolés.

► Pour les séries spectrales UV-Visible, le protocole classique a été suivi et ce pour tous les produits isolés.

► Pour la S.M : pour des considérations de disponibilité, deux techniques d'ionisation ont été utilisées ; il s'agit de l'ionisation par Impact Electronique et l'ionisation par les l'intermédiaire des Sprays et spécialement l'A.P.C.I.

► Pour la R.M.N : les spectres ont été enregistrés sur un appareil de 500 MHz pour l'H.M.R. et sur un appareil de 125 MHz pour la C.M.R. et où deux solvants ont été utilisés à savoir le CD₃OD ou le méthanol deutéré, le DMSO et parfois l'Acétone. Là dessus, des spectres monodimensionnels (H.M.R. et C.M.R.) et des spectres bidimensionnels (HMBC et HSQC) ont été réalisés uniquement pour quelques uns de nos produits (spécialement pour ceux isolés à partir de *Mentha longifolia*).

2. RESULTATS ET DISCUSSIONS

2.1 Rappels de systématique botanique

La systématique botanique d'une plante est pour le phytochimiste et pour tout chercheur dans le domaine des substances naturelles la carte d'identité de la plante à étudier donc primordial. Sans cette dernière, il est inconcevable voire même impossible d'entamer un quelconque travail de recherche où la matière de départ est un végétal. Ainsi, pour les sept espèces que nous nous proposons d'étudier d'une manière approfondie, le classement suivant est proposé en prenant compte des remarques établies jusqu'à ce jour par les spécialistes en la matière.

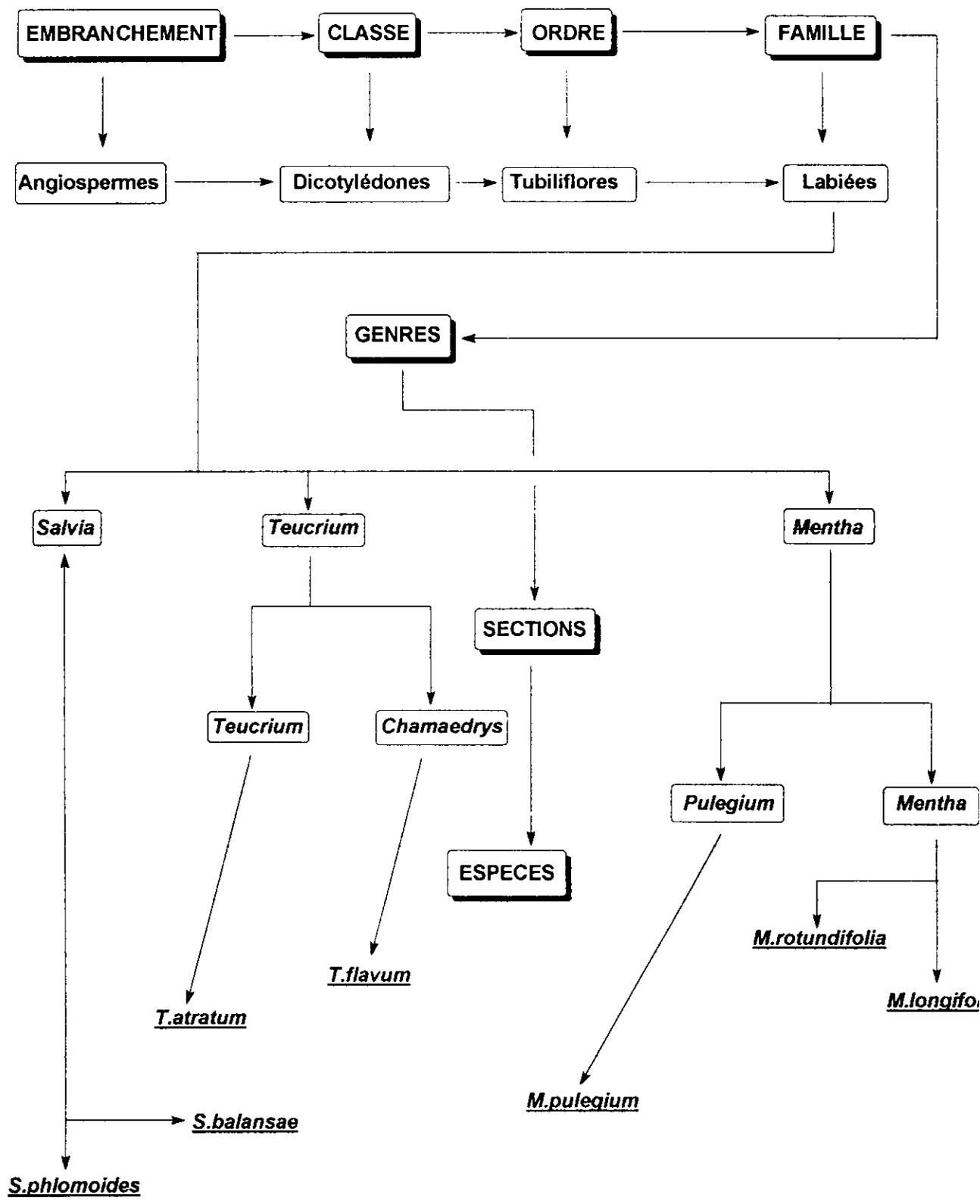


Fig.3.3. Systématique botanique des espèces étudiées.



Mentha longifolia



Mentha pulegium



Mentha rotundifolia



Teucrium flavum

2.2 Les produits isolés et identifiés

Pour des raisons pratiques mais aussi pour des considérations liées directement au contenu flavonique du point de vue qualitatif et quantitatif du genre *Mentha*, trois espèces et qui sont *Mentha rotundifolia*, *M. suaveolens* et *Mentha pulegium* ont fait l'objet de cette étude alors que pour *Teucrium* et *Salvia* seulement deux espèces de chaque genre ont été prises en considération. Sur un autre plan, toutes les extractions ont été opérées sur des quantités de matériel végétal variant de 50 à 100 grammes sauf pour *Mentha longifolia* pour laquelle cette opération a été menée sur une quantité de 1 Kilogramme.

Ce choix n'a pas été fait d'une manière fortuite puisque vérifiant les points cités en haut, il nous a été possible d'isoler à partir de cette plante les produits recherchés avec des quantités assez appréciables permettant ainsi de leur faire subir le maximum d'analyses physiques y compris la R.M.N qui nécessite à elle seule une grande quantité de produit et ce relativement aux autres techniques.

Comme ça a été déjà mentionné dans le précédent chapitre, c'est en fonction de la nécessité mais aussi de la disponibilité des appareils d'analyse que l'opération d'identification structurale des produits isolés a été faite. Par nécessité, nous voudrions tant attirer l'attention du lecteur que pour ce genre de produits, il est parfois suffisant d'établir une structure donnée en se basant uniquement sur les données des R_f , de l'UV- visible et des Co- Chromatographies en présence de témoins authentiques ; chose qui a été faite pour quelques uns de nos produits. Ceci dit, à chaque fois que la nécessité oblige et pour peu que ça soit possible, toute la panoplie des méthodes modernes d'analyse structurale est utilisée comme ça sera le cas pour les aglycones flavoniques de l'espèce *Mentha longifolia* et à un degré moindre pour ceux de l'espèce *Teucrium atratum*.

Lors des interprétations des spectres UV-Visible et par suite leur incidence sur les structures des différents produits, nous avons pris le soin d'éviter d'éventuelles répétitions. Il se trouve qu'un produit ou un aglycone de flavone donnée soit présent dans plus d'une espèce comme c'est le cas par exemple du composé Apigénine ou 5,7,4'- trihydroxyflavone détecté chez la plupart des espèces étudiées, dans ce cas cette dite interprétation a été faite qu'une seule fois et ce sur une espèce donnée.

Sur un autre plan et concernant toujours ces spectres ainsi d'ailleurs que les valeurs des différents R_f , il se trouve que pour une même structure, selon que ce produit soit isolé de telle ou telle espèce, il ne présente pas d'une façon identique à 100 % que ce soit les valeurs des R_f ou même les différentes λ_{max} d'absorption dans l'UV-Visible.

Ces comportements sont connus et à la limite explicables puisque tout chercheur averti doit savoir impérativement qu'il est très difficile sinon impossible d'avoir des données automatiquement reproductibles. Ceci s'explique généralement par le fait que les conditions dans lesquelles ont été réalisées ces opérations ne peuvent en aucun cas être parfaitement identiques.

Ces remarques concernent aussi les spectres de Masse et on verra certainement des schémas de fragmentations plus ou moins différents non pas sur le fond mais c'est sur la forme que ces différences peuvent être perçues. Sur ce point, pour un produit donné, le spectre de Masse et par suite le schéma de fragmentation présentera des spécificités liées directement au mode d'ionisation.

Ainsi, le schéma de fragmentation classique d'un aglycone de flavone ne sera perçu que si la source est à Impact Electronique et dans ce cas, les produits sont volatilisés dans la chambre d'ionisation et les molécules sont soumises au bombardement électronique et transformées en ions positifs.

Dans le cas où c'était plutôt le mode de l'ionisation par les sprays (principalement l'APCI en mode négatif) qui a été utilisé (produits de *Mentha longifolia* en l'occurrence), l'introduction des produits à analyser n'a pas été d'une manière directe. En effet, on a opéré dans un système de couplage (HPLC / SM) où la partie chromatographie présente les caractéristiques suivantes :

- ▶ Colonne Hypersil, 120 Å, ODS, 3µ, 10 cm
- ▶ Injection : 3µl
- ▶ Solvants : A (H₂O/AcOH : 1000/20) ; B (ACN / H₂O / AcOH : 800 / 200 / 20) avec les gradients suivants : de 20 à 80% de B pendant 30 mn, 80% de B pendant 10 mn et de 80 à 100% de B pendant 5 mn.

Lors de l'opération élucidation des structures chimiques des produits isolés, un ordre chronologique s'impose de lui même et qui consiste à établir la structure finale et totale sur la base des données en notre possession. Ainsi, dès le départ, on a supposé que tous les aglycones sont plutôt des flavones (H en 3). D'autre part, les données des temps de rétention (t_r) et des différents valeurs des R_f nous ont permis de situer les produits les uns par rapport aux autres et par suite leurs incidences sur les structures.

Ces données combinées à celles fournies par la spectrophotométrie UV-Visible nous ont été d'un grand apport pour cette opération puisque rien qu'avec ces dernières, des ébauches structurales considérables ont été établies. Ces ébauches ont été d'ailleurs confirmées et au besoin complétées par le biais de la S.M et de la R.M.N.

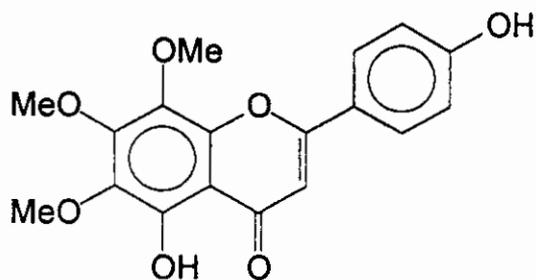
Enfin, nous tenons à informer tout lecteur de ce mémoire que uniquement quelques spectres que ce soit de l'UV-Visible, de la SM et de RMN ont été insérés directement à l'intérieur du présent manuscrit.

D'autres spectres principalement des spectres UV-Visible et des spectres de Masse de quelques produits isolés et identifiés chez les autres espèces étudiées ont été placées dans la partie annexe.

2.2.1 Genre *Mentha*

2.2.1.1 *Mentha longifolia*

ж Composé **MI₁** (23₂₂, 19₁, 2₁₁) : 5,4'-OH-6,7,8-OMe flavone (Xanthomicrol)



• Fluorescence : *Violette*

• $R_f \times 100$: 95 (S1), 44 (S1'), 54 (S2)

• T_R (HPLC) : 83,76 mn

• λ_{max} en nm : BII, BI

- MeOH : 284, 296sh, 332

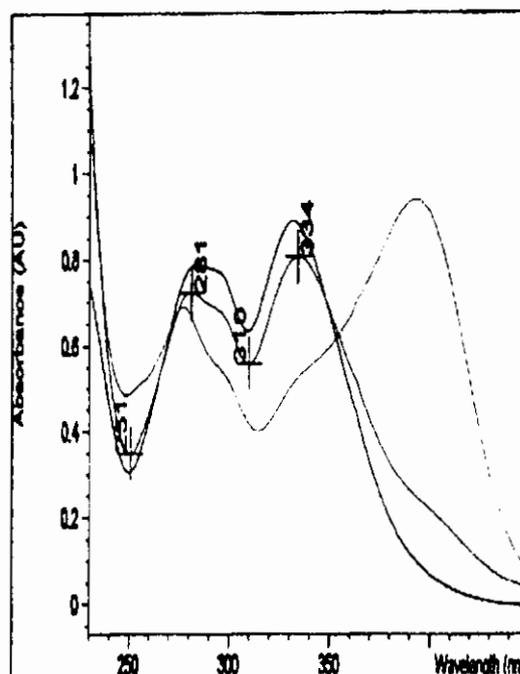
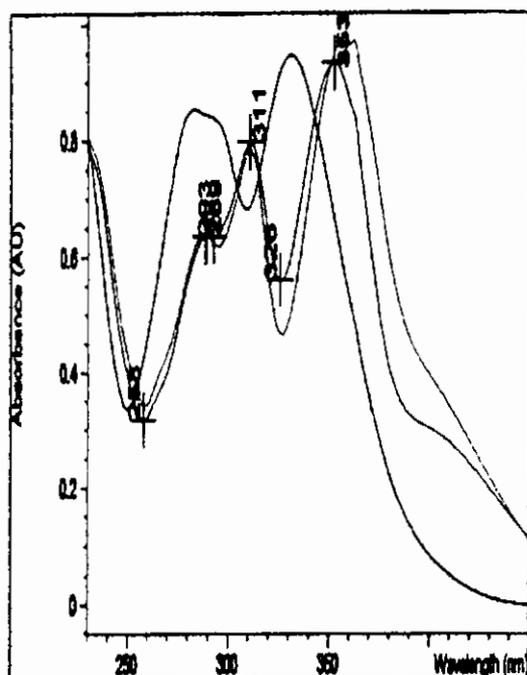
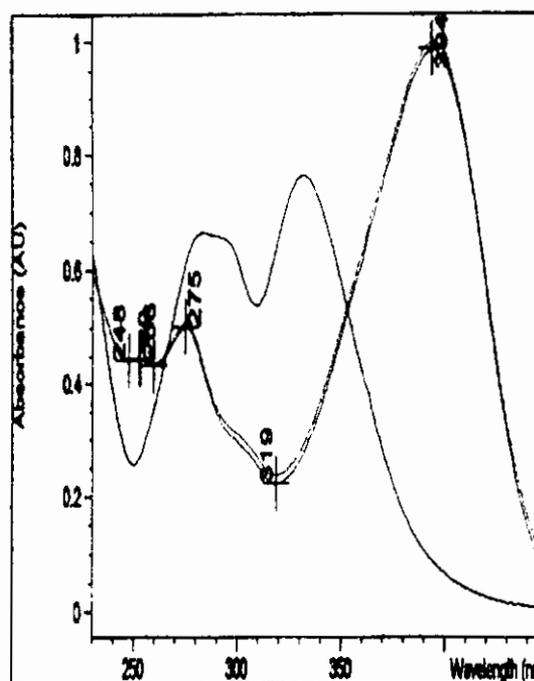
- NaOH : 275, 394

- AlCl₃ : 265, 283, 311, 363

- AlCl₃+HCl : 263, 289, 311, 363

- NaOAc : 277, 347, 392

- NaOAc+H₃BO₃ : 281, 334



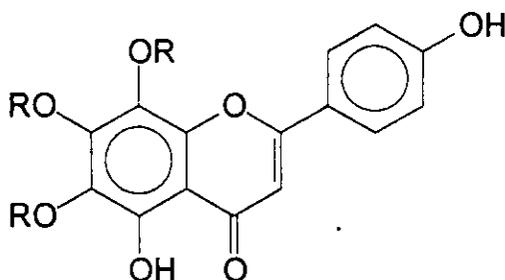
Les valeurs des $R_f \times 100$ de ce composé dans les systèmes de solvants S1, S2 et S3 respectivement égales à 95, 44 et 54 ; la valeur de son temps de rétention (t_r) est 83,77 mn, son spectre UV-Visible dans le méthanol, solvant de référence, présente deux pics d'absorption (bande II à 284 nm, 296i, bande I à 330nm) et la fluorescence violette en lumière de Wood indiquent que ce composé est une flavone polysubstituée en A (6, 7 et/ou 8) et monosubstituée sur le noyau B (4').

Après addition de la soude (une goutte de NaOH), le spectre (rouge) ne comporte pas de bande III, donc le C-7 porte un groupement alcoxy (OR en 7). En outre, l'effet bathochrome et hyperchrome de la bande I ($\Delta\lambda = 62 \text{ nm}$) indique que l'hydroxyle en position 4' est bien libre.

En présence de AlCl_3 (rouge), l'existence des bandes Ia à 407 nm et Ib à 363 nm confirme l'hydroxylation en 5 (OH originel). L'addition de HCl (bleu) ne s'accompagnant pas d'un effet hypsochrome de la bande I milite pour une absence d'un système ortho-dihydroxy sur le noyau A et aussi sur le noyau B.

Le spectre NaOAc (rouge) ne présentant pas de déplacement bathochrome de la bande II, confirme l'absence de l'hydroxyle libre sur le C-7 tout comme le spectre NaOAc + H_3BO_3 (bleu) qui pour lui la bande I se situe au alentours de 334 nm, nm (pas de déplacement bathochrome par rapport à celle du spectre méthanolique) donc confirmation de l'absence de système ortho-dihydroxy sur cette molécule flavonique.

L'étude en spectrophotométrie UV-Visible permet alors de proposer pour cette molécule, la structure suivante :



Le spectre de masse de ce composé présente un pic moléculaire M^{++} à $m/z = 344$ (40%), ce qui correspond à la formule brute $\text{C}_{18}\text{O}_7\text{H}_{16}$. Le composé en question posséderait donc 3 groupements méthoxyles et deux groupements hydroxyles.

Les ions fragments ($M - n \cdot 15$) et ($M - 1 - n \cdot 15$) où n est un entier naturel inférieur ou égal à 1 sont très présents sur le spectre enregistré en APCI négative. On peut aussi voir sur ce spectre, les pics à $m/z = 343$ (100%), 329 (05%), 328 (13%), 314 (15%), 313 (25%), 299 (12%) et 298 (05%) pour lesquels on peut attribuer respectivement les ions fragments respectifs : ($M-1$)⁺, ($M-15$)⁺, ($M-1-15$)⁺, ($M-2 \times 15$)⁺, ($M-1-2 \times 15$)⁺, ($M-3 \times 15$)⁺ et enfin ($M-1-3 \times 15$)⁺.

D'autres pics de moindre importance en intensité apparaissent également sur le spectre tel que le pic à $m/z = 226$ (pic A), à $m/z = 195$ (pic A-1-2x15) et enfin à 198 (pic A-28).

Ce composé est donc apparemment la 5,4'- dihydroxy- 6,7,8 -- triméthoxyflavone connue sous le nom trivial du **Xanthomicrol**.

La spectrométrie RMN (HMR, CMR et HMBC) confirme la structure proposée. En effet, à partir du spectre RMN (^1H), on peut voir aisément la présence de 04 singulets à 4,01 ; 3,86 et 3,81 ppm qui correspondent aux trois méthoxyles du cycle A (OMe-7, OMe-8, OMe-6) et à 6,83 ppm qui lui ne peut être attribué qu'au proton H-3 du cycle C. Les deux doublets résonnant respectivement entre 7,88 et 7,90 ppm et entre 6,84 et 6,86 ppm ne peuvent qu'être les signaux des protons H-2' et H-6' pour le premier intervalle et les protons H-3' et H-5'. On peut aisément tirer du spectre HMR les valeurs des constantes de couplages Ortho correspondantes.

Pour ce qui est des positions des différents carbones, les données de la littérature (données de références) combinées à celles de la carte HMBC du composé en question révèlent avec précision les valeurs de leurs déplacements chimiques en ppm. A titre d'exemple, le C-4 (hétérocycle) formant un groupement carbonyle apparaît sans doute comme étant le carbone le plus déblindé d'où sa résonance à 182,09 ppm. A l'inverse, les carbones des trois méthoxyles en 7, 8 et 6 du cycle A apparaissent ou résonnent à des champs beaucoup plus faibles et c'est ainsi qu'on leur attribue les valeurs des déplacements chimiques 61,77, 61,36 et 60,42 ppm. Les signaux des autres carbones sont situés entre ces deux extrêmes et c'est avec l'aide de la carte HMBC (^1H - ^{13}C) que sont attribués les différents signaux ou pics. Notons enfin que les pics relatifs aux carbones équivalents en l'occurrence ceux en position 6',2' et 5',3' du cycle B apparaissent avec des intensités relativement plus grandes ; ceci peut à la limite être lié au fait que chaque signal est attribué à deux carbones équivalents.

Les données de la carte bidimensionnelle ou du spectre HMBC de ce composé à travers les différentes corrélations ^1H - ^{13}C confirment ce qui a été proposé comme structure auparavant. Ainsi, on peut aisément énumérer les corrélations suivantes :

- Couplages de type J_2 (fréquents) : H-2' avec C-3', H-3' avec C-4' et C-2', H-5' avec C-4' et C-6' et enfin H-6' avec C-5' pour le noyau B ; H-3 avec C-2 et C-4 pour l'hétérocycle,

- Couplages de type J_3 (fréquents aussi) : les protons des trois méthoxyles du cycle A avec les carbones qui les portent ; H-2' et H-6' avec C-2, H-3' avec C-1', H-5' avec C-1' ; enfin H-3 avec C-9 et C-1',

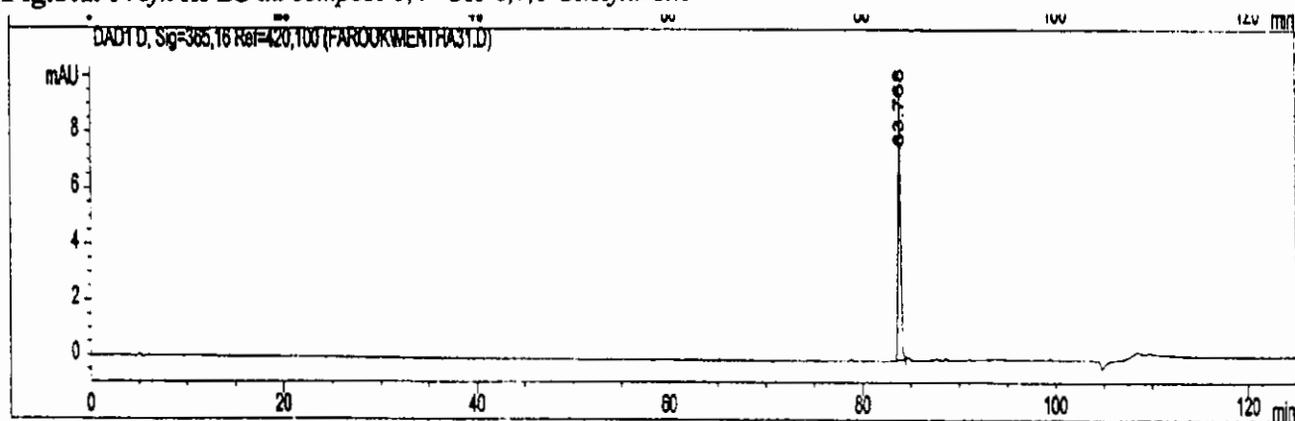
- Couplages de type J_4 (plutôt rares) : un seul cas est visible ; il s'agit du signal relatif au couplage de H-3 avec C-10.

Avec toutes ces indications, on peut affirmer qu'il s'agit bel et bien de l'aglycone cité en haut c'est dire la 5,4'-diOH- 6,7,8-triméthoxyflavone ou **Xanthomicrol**.

Données de la SM (APCI)			Données de la RMN(HMR, CMR en ppm et Corrélations)			
Ions fragments	m/z	%	Position	¹³ C	¹ H	HMBC
M ⁺	344	40	2	164.70		
(M-1) ⁺	343	100	3	101.20	6.83, 1H, s	C-4, C-2, C-9, C-1', C-10
			4	182.09		
(M-15) ⁺	329	05	5	145.02		
(M-1-15) ⁺	328	13	6	135.66		
			7	152.10		
(M-2x15) ⁺	314	15	8	132.44		
(M-1-2x15) ⁺	313	100	9	148.54		
			10	106.03		
(M-3x15) ⁺	299	12				
(M-1-3x15) ⁺	298	05	1'	117.87		
			2'	128.47	7.89, 2H, d (8.80Hz)	C-2, C-3'
Pic A	226	03	3'	116.94	6.85, 2H, d (8.75Hz)	C-4', C-2', C-1'
(A-1-2x15) ⁺	195	10	4'	165.48		
(A-28) ⁺	198	02	5'	116.94	6.85, 2H, d (8.75Hz)	C-4', C-6', C-1'
			6'	128.47	7.89, 2H, d (8.80Hz)	C-2', C-5'
			M-6	60.42	3.81, 3H, s	C-6
			M-7	61.77	4.01, 3H, s	C-7
			M-8	61.36	3.86, 3H, s	C-8

Tab.3.1. Données de SM et de RMN du composé 5,4'-OH-6,7,8-OMe flavone

Fig.3.1. Profil HPLC du composé 5,4'-OH-6,7,8-OMe flavone



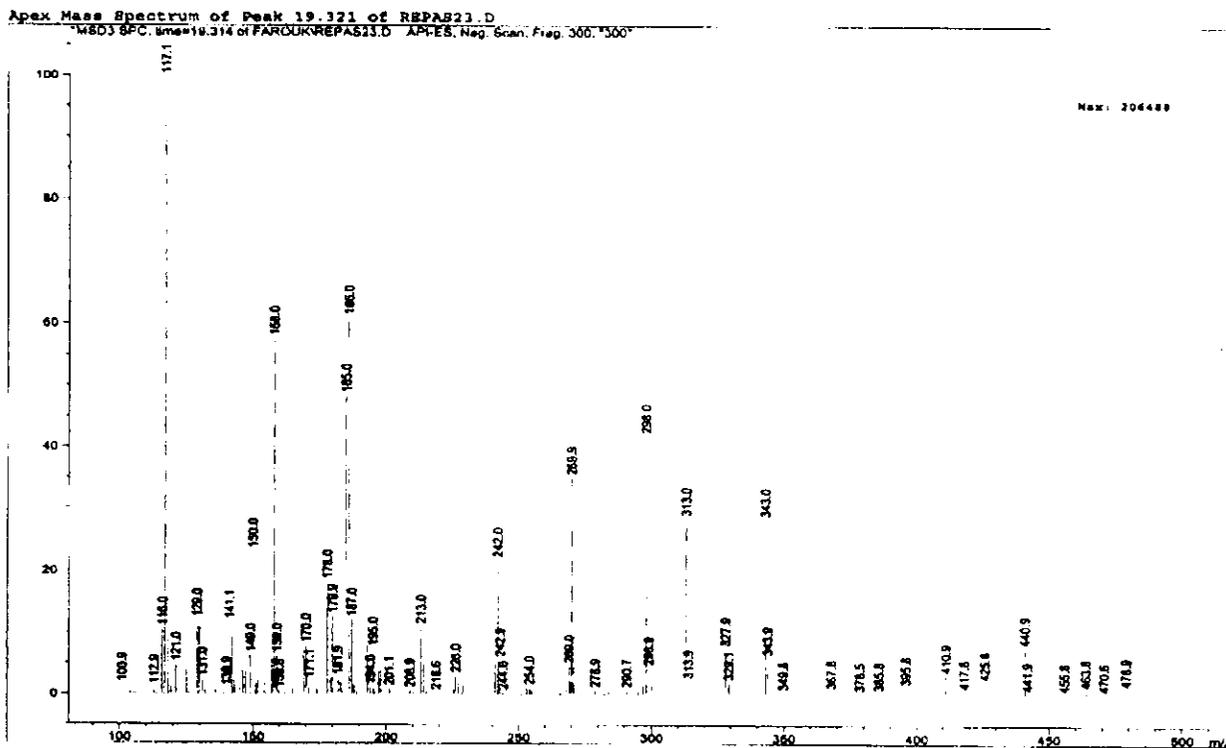
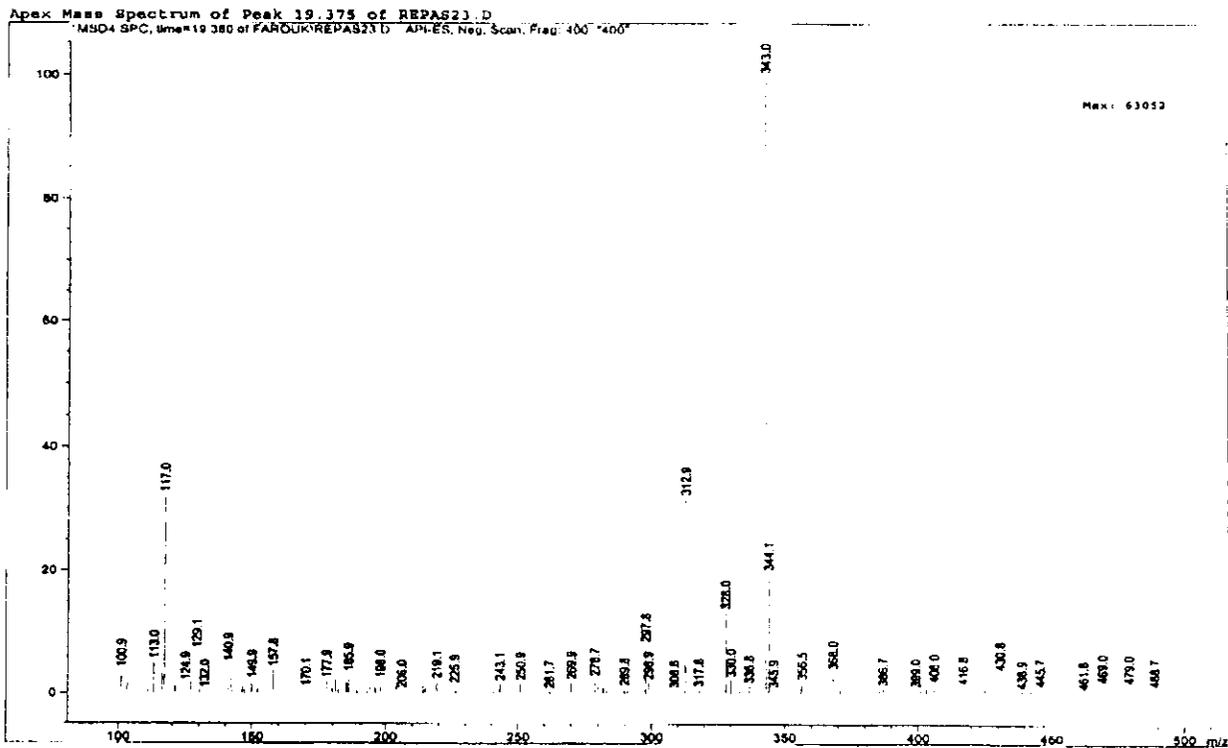
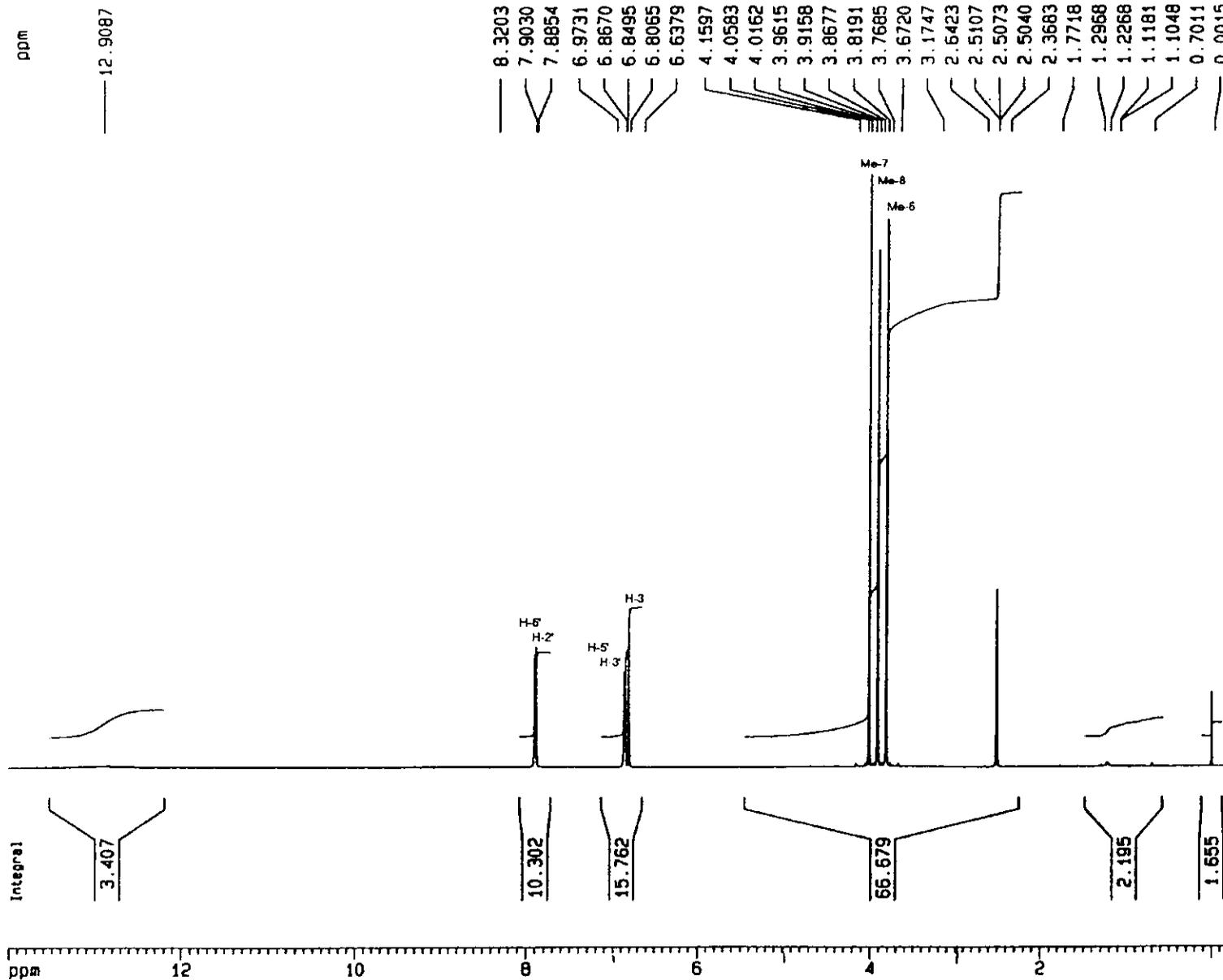


Fig.3.2. Spectres de Masse en APCI du composé 5,4'-OH-6,7,8-OMeflavone



Current Data Parameters
 NAME kfa23.22
 EXPNO 1
 PROCNO 1

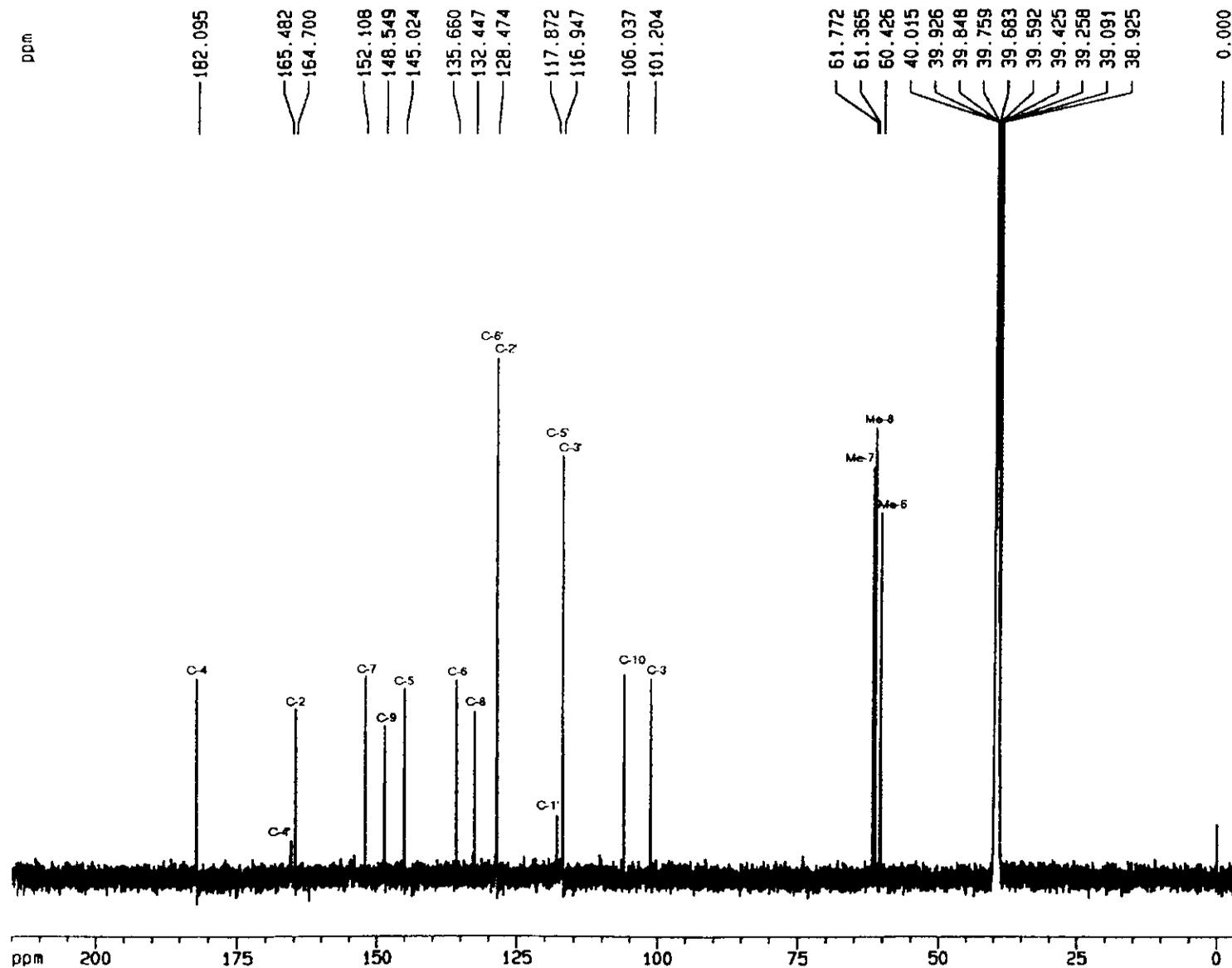
F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20031209
 Time 15.55
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm TXI 13C Z
 PULPROG zg30
 TD 65536
 SOLVENT DMSO
 NS 16
 DS 0
 SSB 10330.578 Hz
 FIDRES 0.157632 Hz
 AQ 3.1719923 sec
 RG 362
 DW 48.400 usec
 DE 6.00 usec
 TE 300.0 K
 D1 1.00000000 sec

----- CHANNEL f1 -----
 NUC1 1H
 P1 6.50 usec
 PL1 -3.00 dB
 SFO1 500.1330885 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 500.1300004 MHz
 MDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 4.00

1D NMR plot parameters
 CX 20.00 cm
 CY 10.00 cm
 F1P 14.000 ppm
 F1 7001.82 Hz
 F2 -0.200 ppm
 F2 7001.62 Hz
 PPMCH 0.71000 ppm/cm
 HZCM 355.09229 Hz/cm

Fig.3.3. Spectre RMN ¹H (DMSO) du composé 5,4'-OH-6,7,8-OMeflavone.



Current Data Parameters
 NAME kfa23.22
 EXPNO 8
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20031216
 Time 18.38
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm TXI 13C Z
 PULPROG zgpg30
 TO 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 10240
 DS 4
 SWH 30030.029 Hz
 FIDRES 0.458222 Hz
 AQ 1.0912244 sec
 RG 8192
 DW 18.850 usec
 DE 6.00 usec
 TE 300.0 K
 D1 2.0000000 sec
 d11 0.0300000 sec
 d12 0.0002000 sec

----- CHANNEL f1 -----
 NUC1 13C
 P1 14.00 usec
 PL1 -6.00 dB
 SF01 125.7703143 MHz

----- CHANNEL f2 -----
 CPDPRG2 waltz16
 NUC2 1H
 PCPD2 100.00 usec
 PL2 -3.00 dB
 PL12 22.00 dB
 PL13 22.00 dB
 SF02 500.1320005 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 125.7578086 MHz
 MDW EN
 SSB 0
 LB 1.00 Hz
 GB 0
 PC 1.40

1D NMR plot parameters
 CX 20.00 cm
 CY 200.00 cm
 F1P 215.000 ppm
 F1 27037.94 Hz
 F2P -5.000 ppm
 F2 -628.79 Hz
 PPMCH 11.00000 ppm/cm
 HZCH 1383.33643 Hz/cm

Fig.3.4. Spectre RMN ¹³C(CDCl₃) du composé 5,4'-OH-6,7,8-Ome flavone.

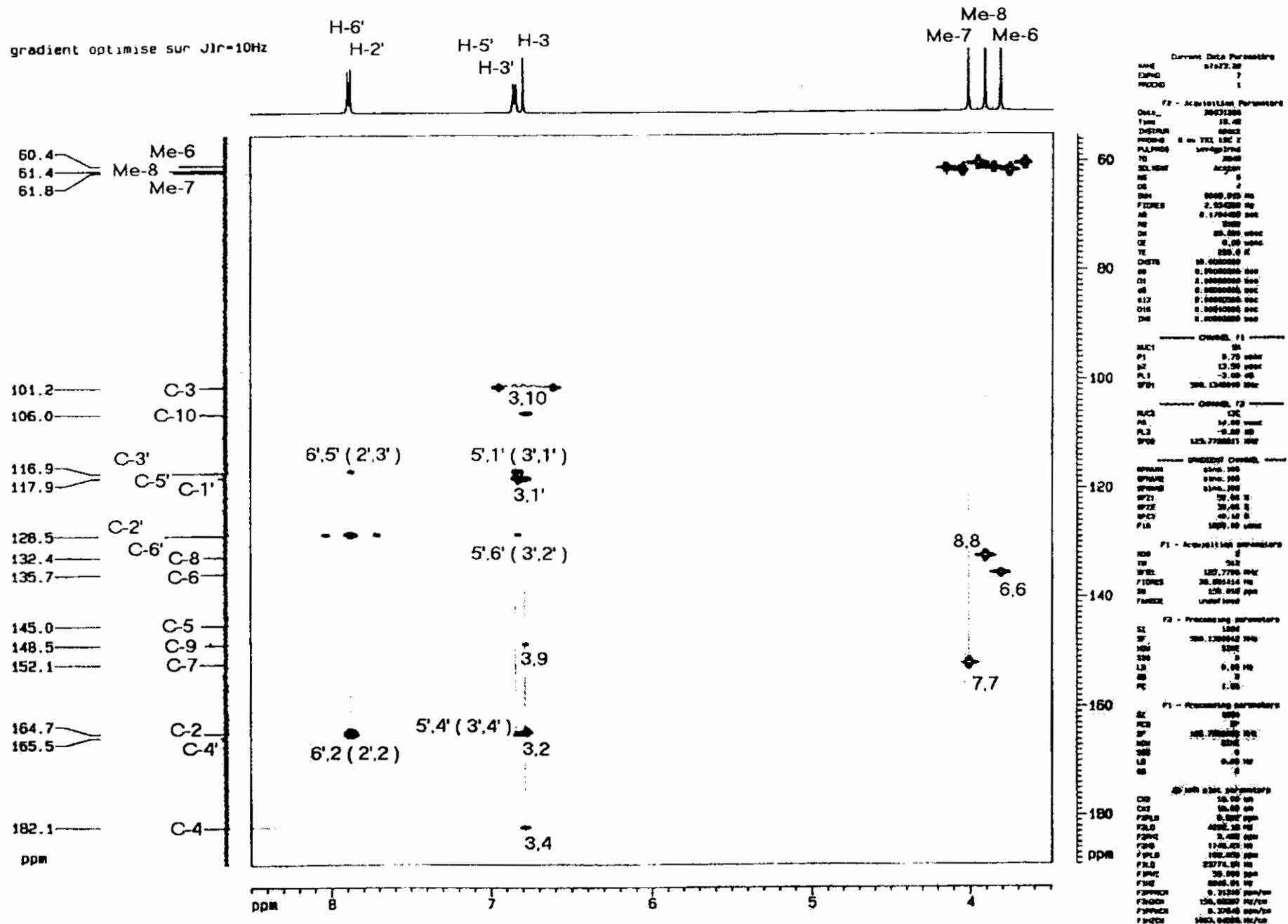
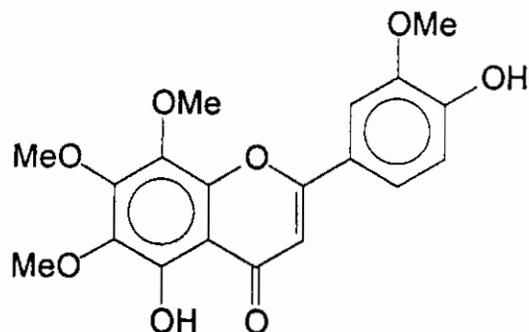


Fig.3.5. Carte HMBC(Acétone) du composé 5,4'-OH-6,7,8-OMeflavone.

La méthode détaillée de l'identification structurale de la flavone **Xanthomicrol** a été énumérée à titre d'exemple. Une démarche analogue a été suivie pour l'identification des autres composés aussi bien ceux isolés à partir de *Mentha logifolia* que ceux issus des autres espèces étudiées et ce afin d'éviter d'éventuelles répétitions qui risquent d'être encombrantes pour le lecteur.

La structure de chacun d'eux a été établie sur la base des données des R_f dans au moins trois systèmes de solvants différents, de la fluorescence, de la spectrophotométrie UV-Visible et, lorsque cela a été nécessaire et possible, des spectres de masse et de RMN. Ces structures ont été confirmées à chaque fois par Co-Chromatographie en présence de témoins authentiques sur C.C.M et sur HPLC.

⌘ Composé M1₂ (3₁) : 5,4'-OH-6,7,8,3'-OMeflavone



• Fluorescence : Violette

• $R_f \times 100$: 94 (S1), 71 (S1'), 50 (S2)

• T_R (HPLC): 84,69 mn

• λ_{max} en nm: BII, BI

- MeOH: 255, 281, 342

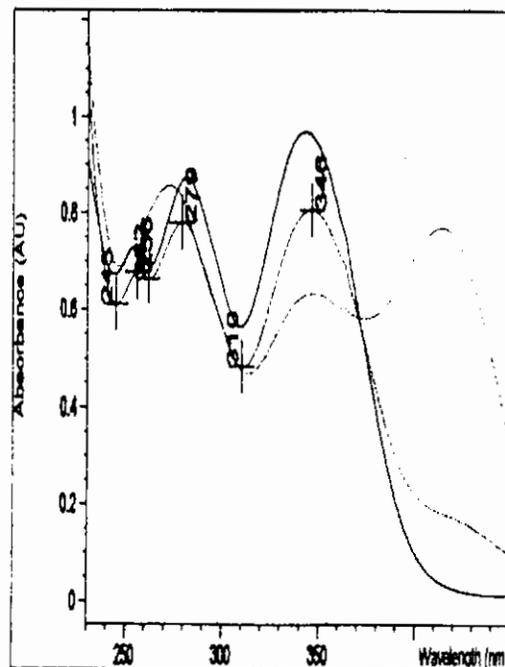
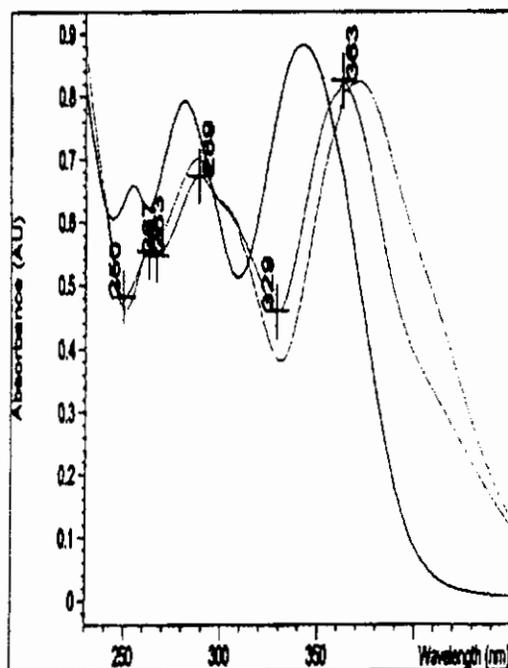
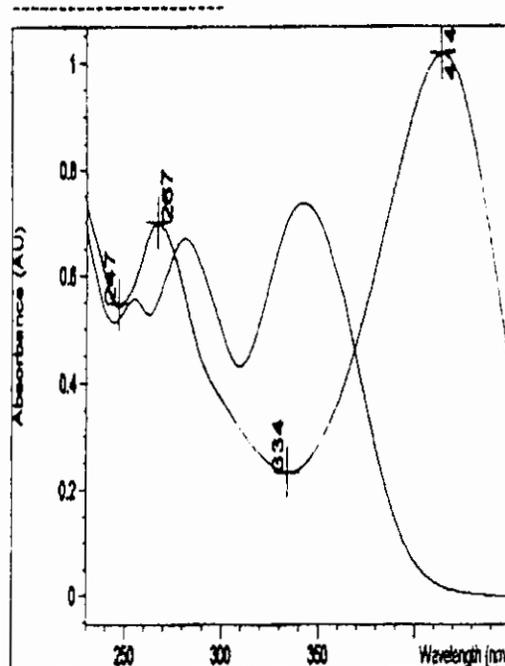
- NaOH: 267, 415

- AlCl₃: 265, 288, 372

- AlCl₃+HCl: 263, 289, 363

- NaOAc: 272, 347, 414

- NaOAc+H₃BO₃: 256, 279, 346



Données de la SM (APCI)			Données de la RMN (HMR, CMR en ppm et Corrélations)			
Ions fragments	m/z	%	Position	¹³ C	¹ H	HMBC
M ⁺	374	20	2	164.00		
(M-1) ⁺	373	100	3	103.80	6.54, 1H, s	C-4, C-2, C-5, C-1', C-10
			4	183.00		
(M-15) ⁺	359		5	149.50		
(M-1-15) ⁺	358	40	6	136.50		
			7	153.00		
(M-2x15) ⁺			8	132.90		
(M-1-2x15) ⁺	343	100	9	145.80		
= (M-31) ⁺	343	100	10	107.00		
(M-3x15) ⁺			1'	123.30		
(M-1-3x15) ⁺	328	57	2'	108.20	7.35, 1H, d (1.80Hz)	C-2, C-4', C-3', C-1'
			3'	146.90		
(M-1-3x15-28) ⁺	300	15	4'	149.40		
			5'	115.10	7.02, 1H, d (8.50Hz)	C-2, C-4', C-3', C-1', C-2'
			6'	120.80	7.50, 1H, dd (8.50,1.80Hz)	C-2, C-4', C-2'
			M-6	56.00	3.94, 3H, s	C-6
			M-7	62.10	4.10, 3H, s	C-7
			M-8	61.20	3.96, 3H, s	C-8
			M-3'	61.70	3.99, 3H, s	C-3', C-2'

Tab.3.2. Données de SM et de RMN du composé 5,4'-OH-6,7,8,3'-OMe flavone

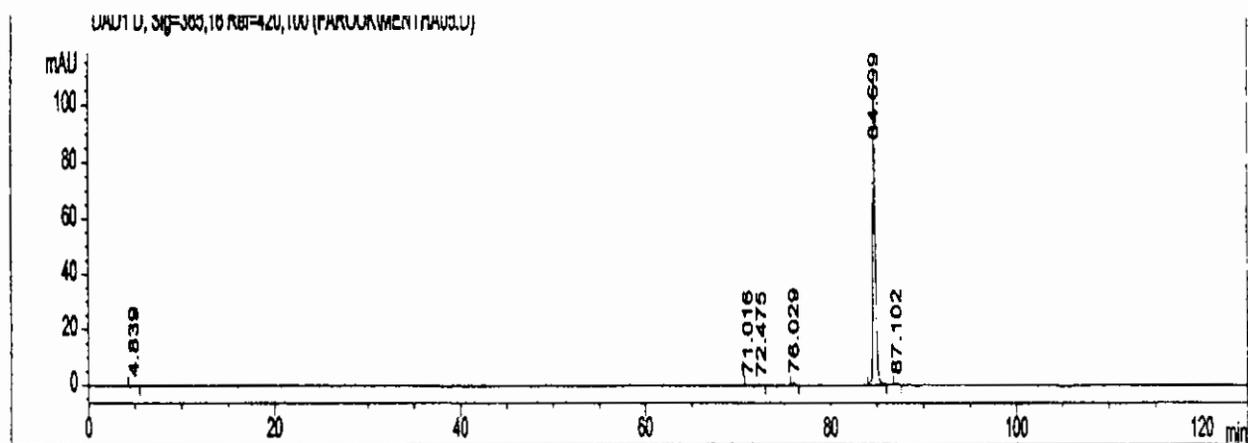


Fig.3.6. Profil HPLC du composé 5,4'-OH-6,7,8,3'-OMe flavone.

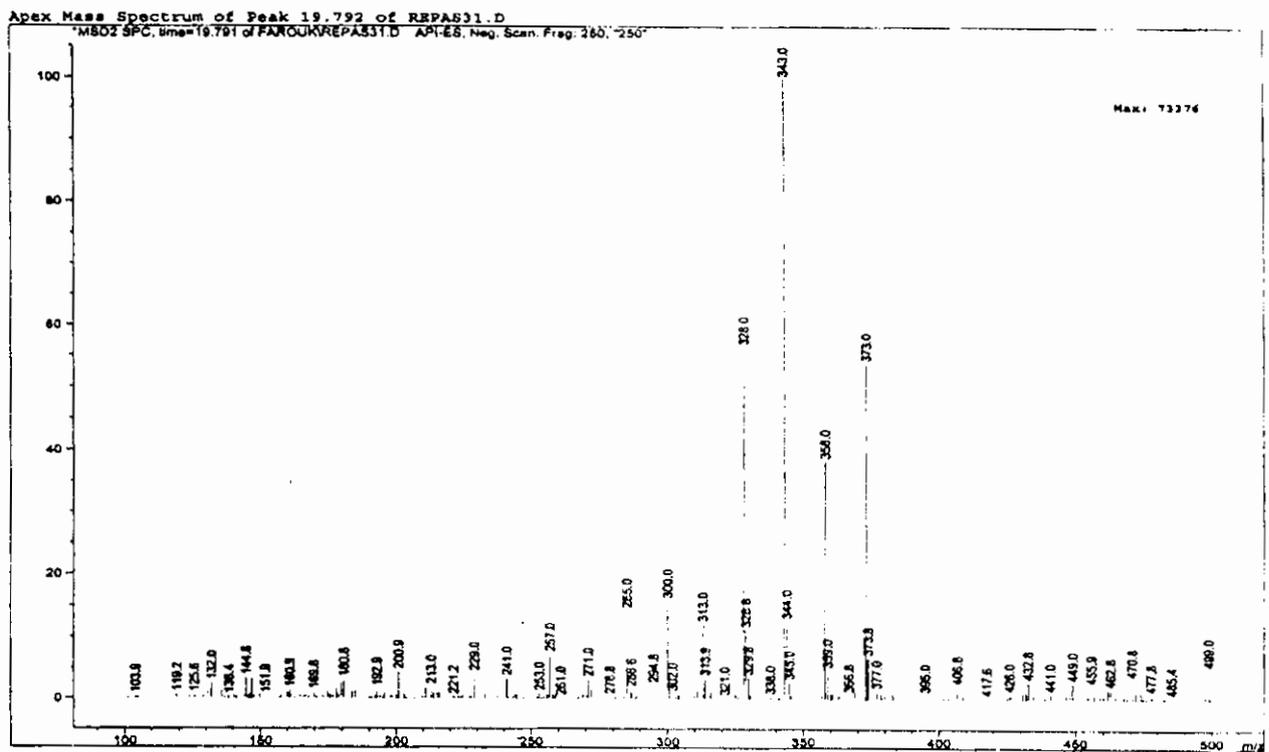
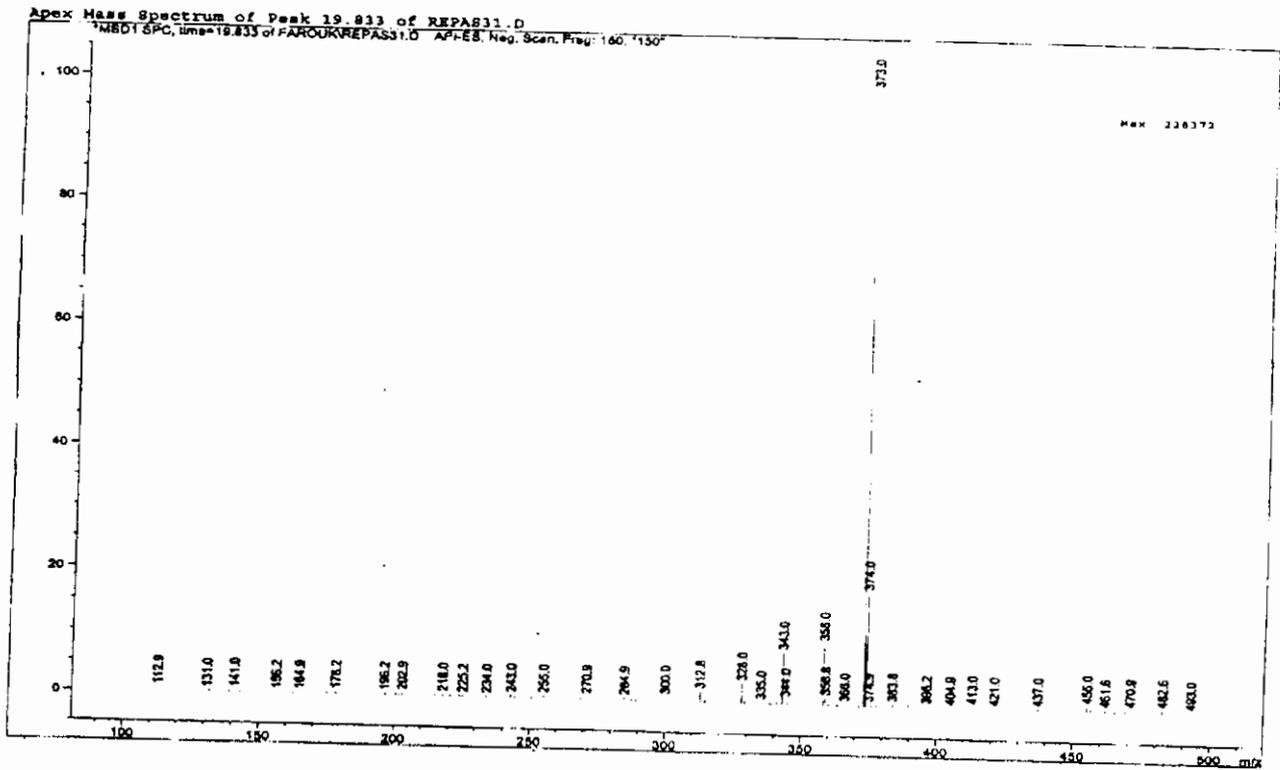


Fig.3.7. Spectres de Masse en APCI du composé 5,4'-OH-6,7,8,3'-OMe flavone.

HMBC gradient optimise sur Jlr=10Hz

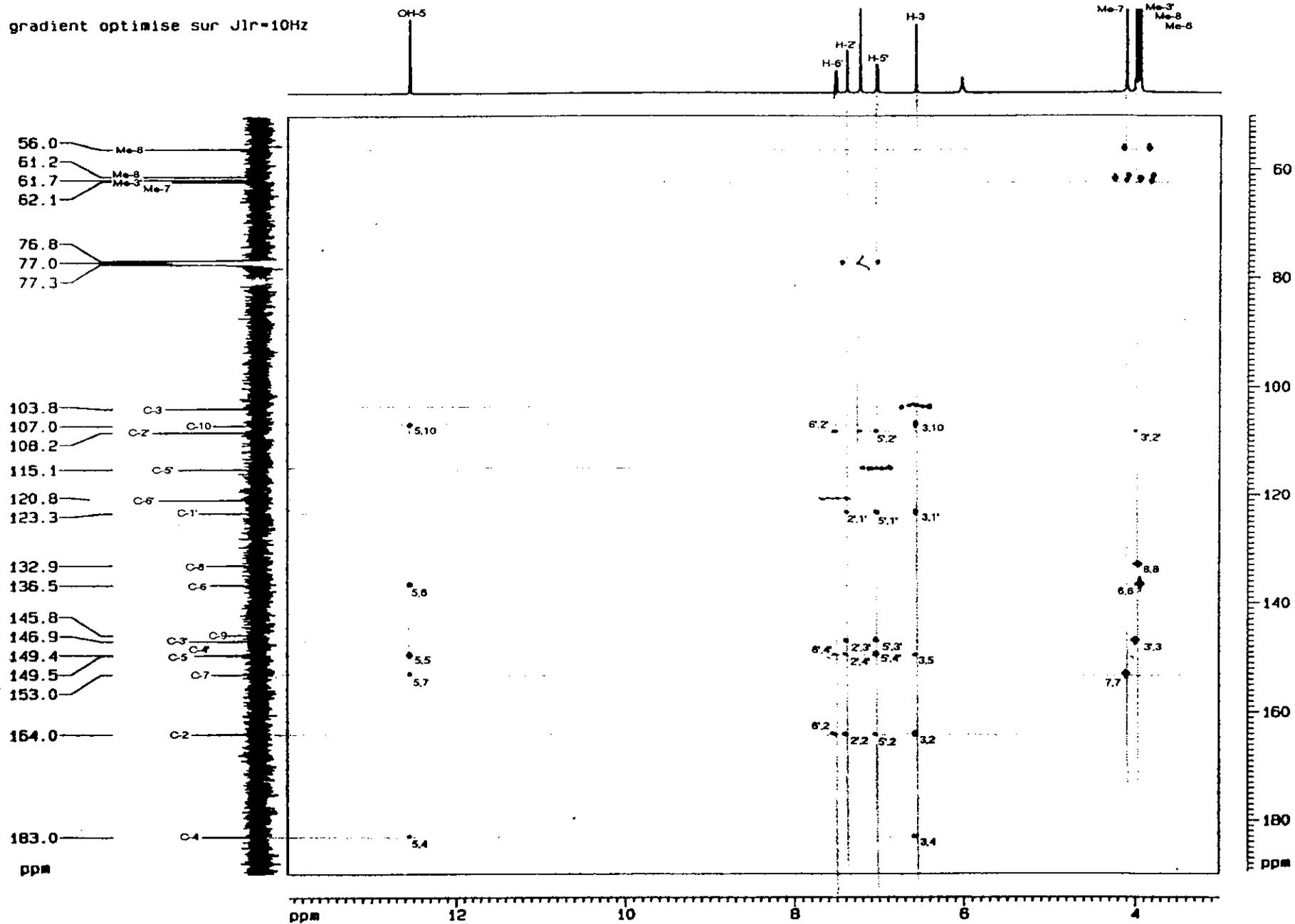
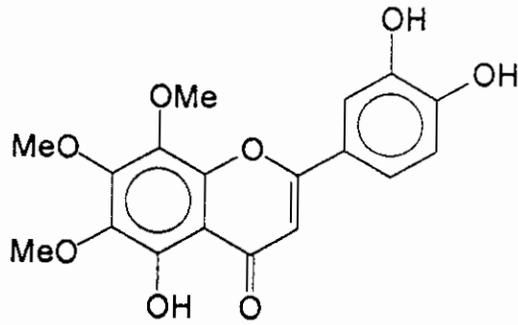


Fig.3.8. Carte HMBC (CDCl₃) du composé 5,4'-OH-6,7,8,3'-OMeflavone.

ж Компосé MI₃ (34₁₂, 6₂, 28₂₂, 39₁₂) : 5,3',4'-OH-6,7,8-OMe flavone



• Fluorescence : Violette

• $R_f \times 100$: 84 (S1), 30 (S1'), 42 (S2)

• T_R (HPLC): 78,86 mn

• λ_{max} en nm: BII, BI

- MeOH: 258, 280, 349

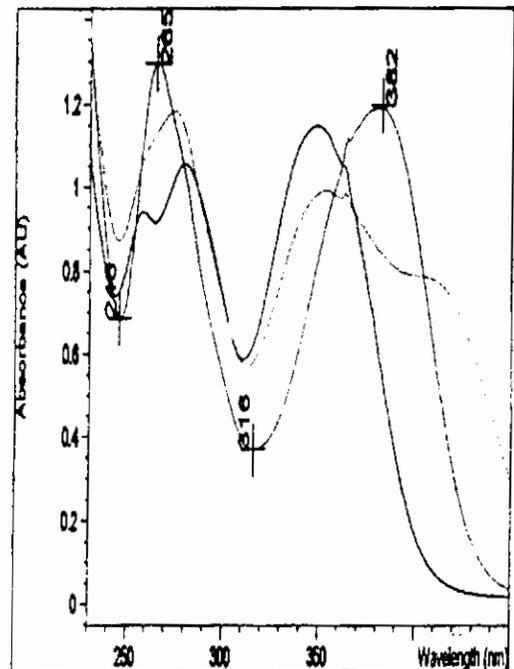
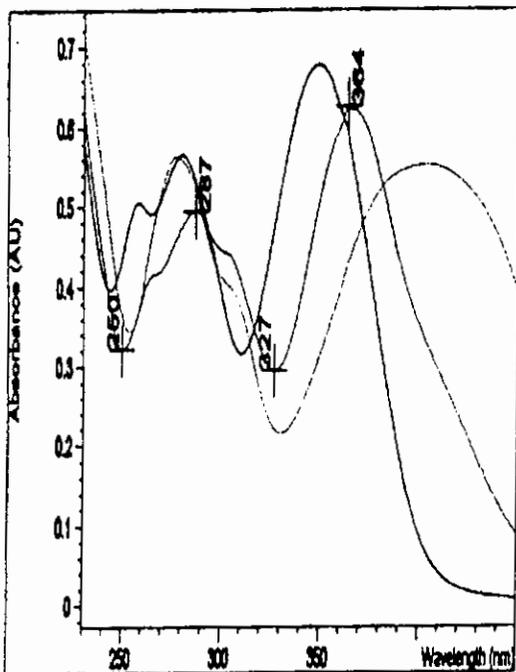
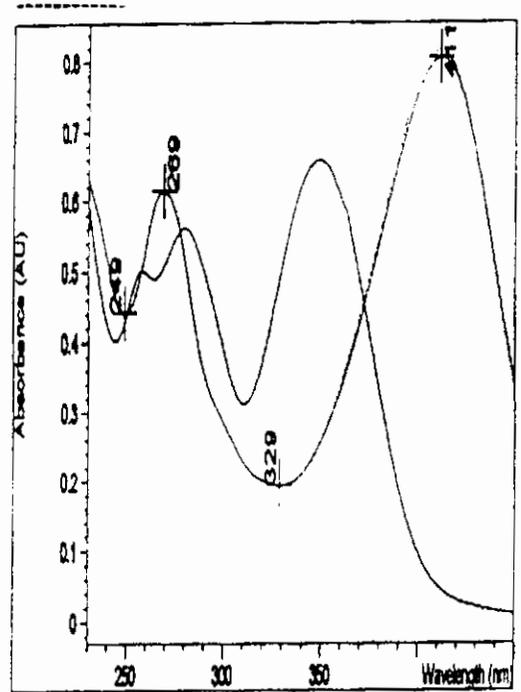
- NaOH: 269, 411

- AlCl₃: 277, 310sh, 404

- AlCl₃+HCl: 287, 310sh, 364

- NaOAc: 274, 353, 415

- NaOAc+H₃BO₃: 265, 382



Données de la SM (APCI)			Données de la RMN (HMR, CMR en ppm et Corrélations)			
Ions fragments	m/z	%	Position	¹³ C	¹ H	HMBC
M ⁺	360	25	2	166,80		
(M - 1) ⁺	359	100	3	103,65	6.58, 1H, s	C-4, C-2, C-1', C-10
			4	184,51		
(M - 15) ⁺	345	08	5	147,35		
(M - 1 - 15) ⁺	344	43	6	137,72		
			7	154,39		
(M - 2x15) ⁺			8	134,59		
(M - 1 - 2x15) ⁺	329	75	9	150,00		
= (M - 31) ⁺	329	75	10	107,84		
(M - 3x15) ⁺			1'	123,30		
(M - 1 - 3x15) ⁺	314	25	2'	114,15	7.40, 1H, d (1.80Hz)	C-2, C-4', C-6'
			3'	147,26		
(M - 1 - 3x15 - 28) ⁺	286	10	4'	151,82		
			5'	116,95	6.90, 1H, d (8.50Hz)
			6'	120,59	7.45, 1H, dd (8.50, 1.80Hz)
			M-6	61,51	3.80, 3H, s	C-6
			M-7	62,71	4.10, 3H, s	C-7
			M-8	62,29	3.98, 3H, s	C-8

Tab.3.3. Données de SM et de RMN du composé 5,3',4'-OH-6,7,8-OMe flavone

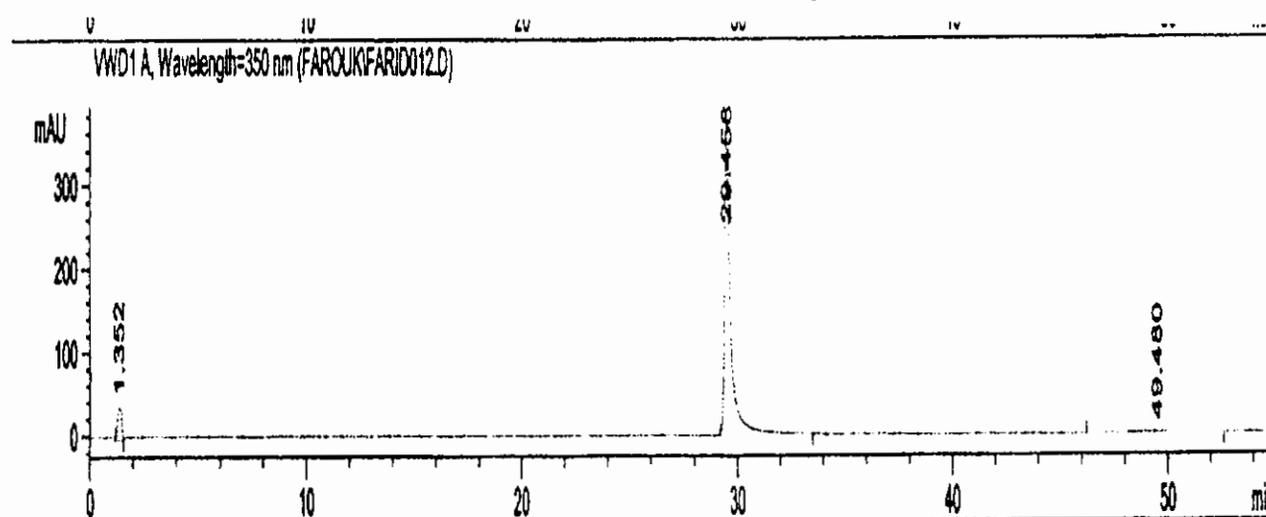


Fig.3.9. Profil HPLC du composé 5,3',4'-OH-6,7,8-OMe flavone.

Données de la SM (APCI)			Données de la RMN (HMR, CMR en ppm et Corrélations)			
Ions fragments	m/z	%	Position	¹³ C	¹ H	HMBC
M ⁺	360	25	2	166,80		
(M - 1) ⁺	359	100	3	103,65	6.58, 1H, s	C-4, C-2, C-1', C-10
			4	184,51		
(M - 15) ⁺	345	08	5	147,35		
(M - 1 - 15) ⁺	344	43	6	137,72		
			7	154,39		
(M - 2x15) ⁺			8	134,59		
(M - 1 - 2x15) ⁺	329	75	9	150,00		
= (M - 31) ⁺	329	75	10	107,84		
(M - 3x15) ⁺			1'	123,30		
(M - 1 - 3x15) ⁺	314	25	2'	114,15	7.40, 1H, d (1.80Hz)	C-2, C-4', C-6'
			3'	147,26		
(M - 1 - 3x15 - 28) ⁺	286	10	4'	151,82		
			5'	116,95	6.90, 1H, d (8.50Hz)
			6'	120,59	7.45, 1H, dd (8.50, 1.80Hz)
			M-6	61,51	3.80, 3H, s	C-6
			M-7	62,71	4.10, 3H, s	C-7
			M-8	62,29	3.98, 3H, s	C-8

Tab.3.3. Données de SM et de RMN du composé 5,3',4'-OH-6,7,8-OMe flavone

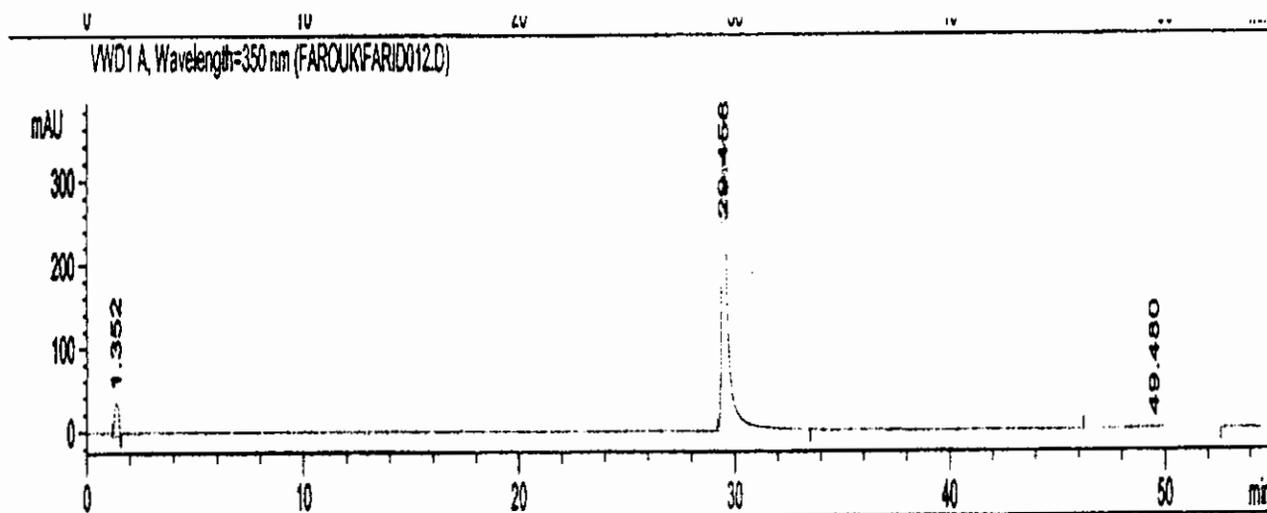


Fig.3.9. Profil HPLC du composé 5,3',4'-OH-6,7,8-OMe flavone.

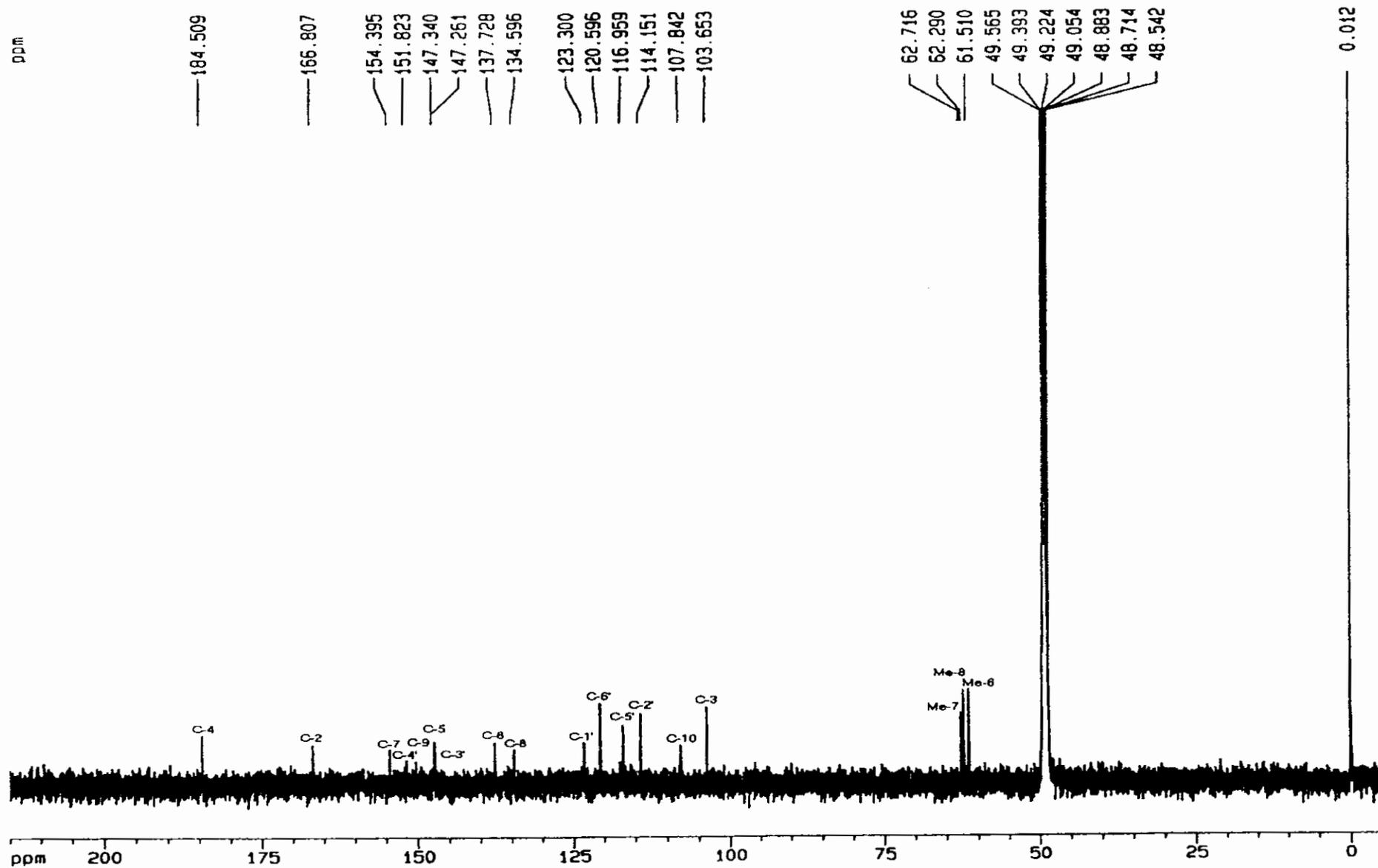


Fig.3.11. Spectre RMN ¹³C (MeOH) du composé 5,3',4'-OH-6,7,8-Ome flavone.

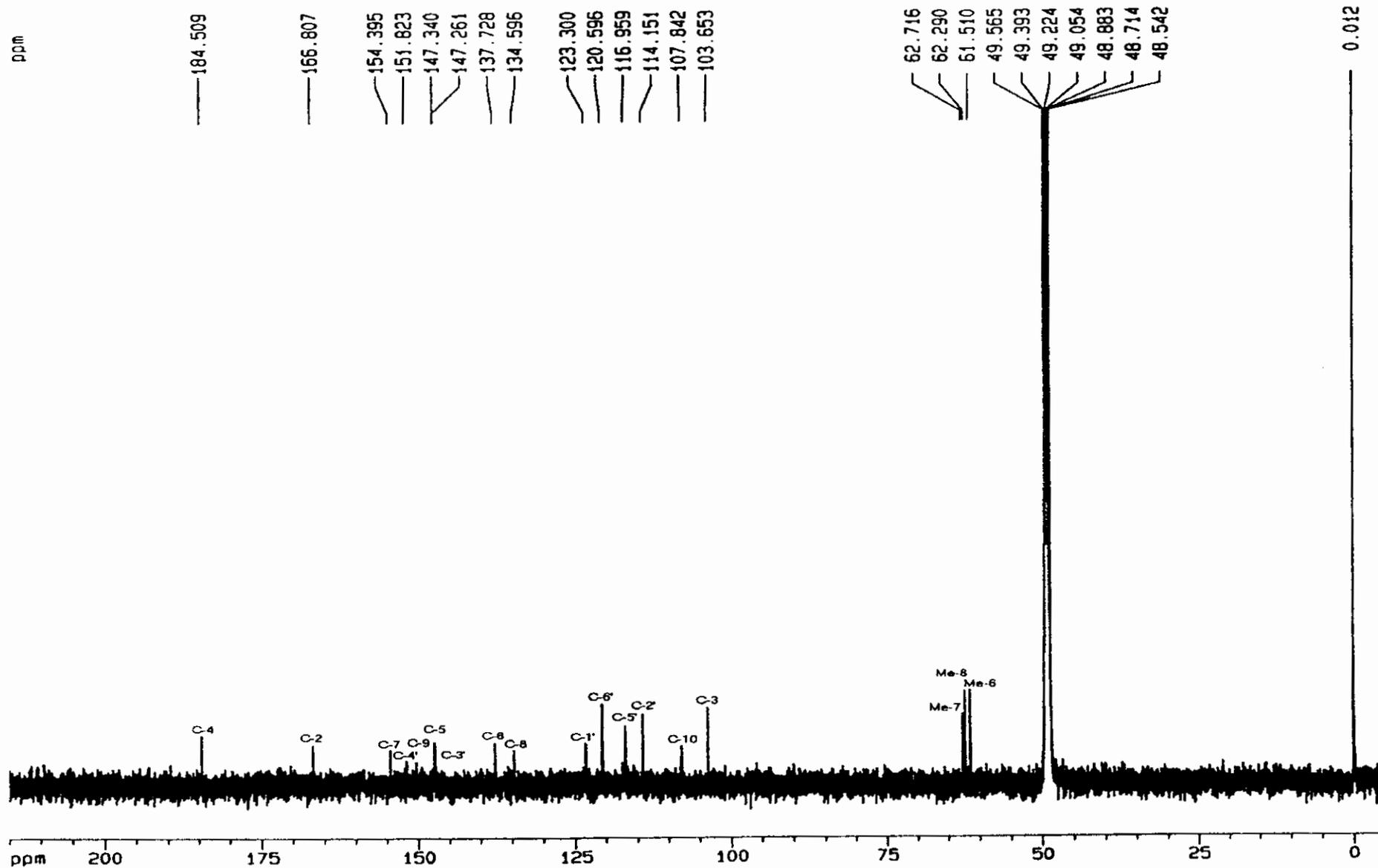


Fig.3.11. Spectre RMN ¹³C (MeOH) du composé 5,3',4'-OH-6,7,8-Ome flavone.

gradient optimise sur Jlr=10Hz

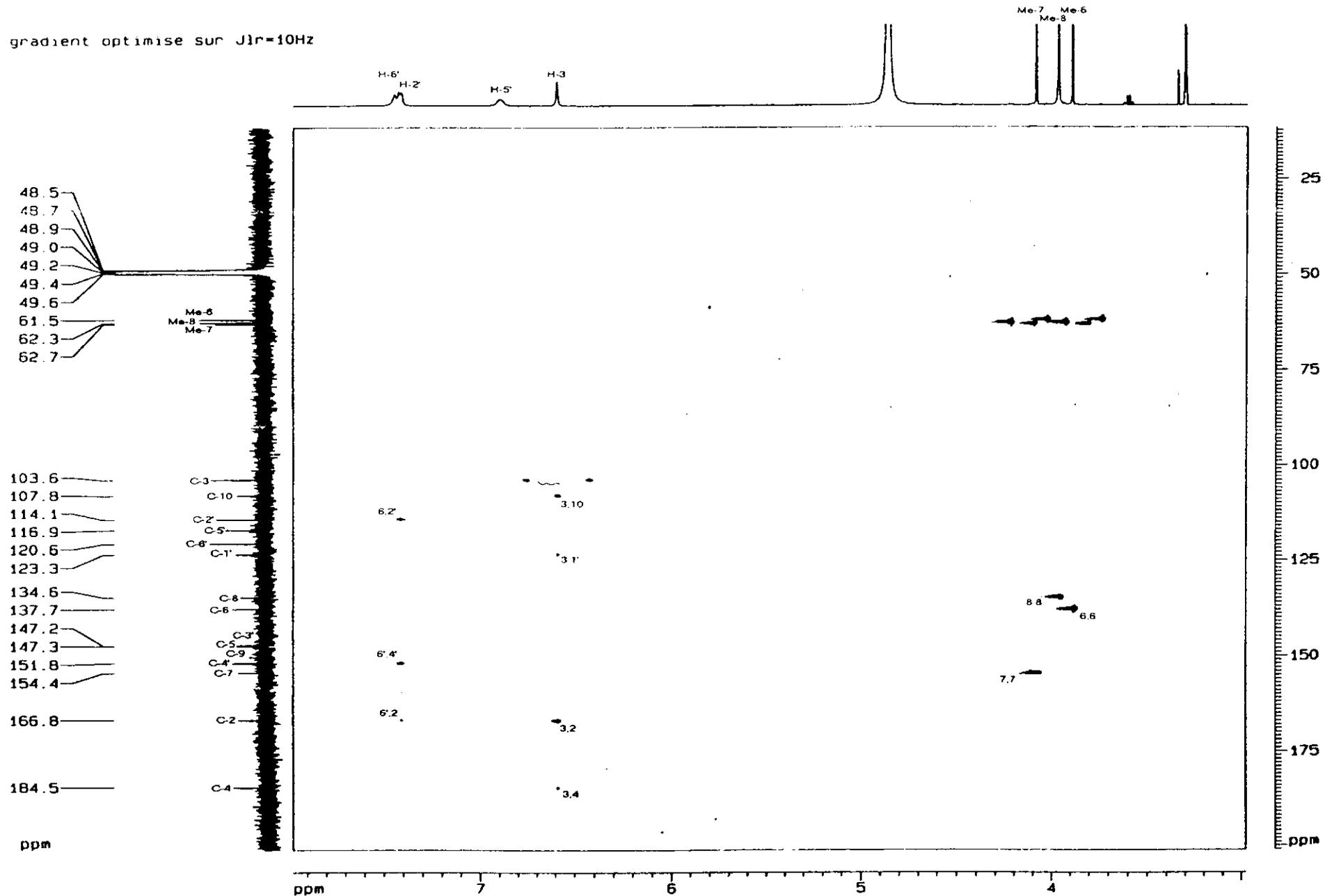
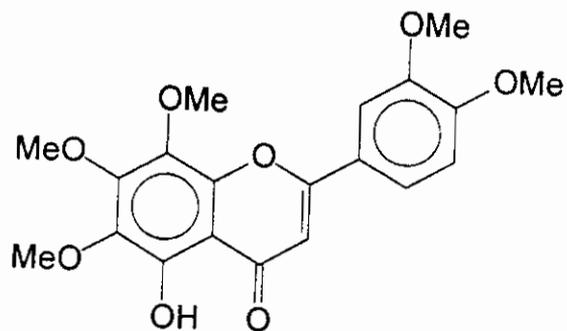


Fig.3.12. Carte HMBC (Acétone) du composé 5,3',4'-OH-6,7,8-OMe flavone.

ж Композе ML₄ (9₁) : 5-OH-6,7,8,3',4'-OMe flavone (5-O-Desméthyl-nobiletine)



• Fluorescence : Violette

• $R_f \times 100$: 94 (S1), 90 (S1'), 56 (S2)

• T_R (HPLC): 90,05 mn

• λ_{max} en nm: BII, BI

- MeOH: 255sh, 283, 338

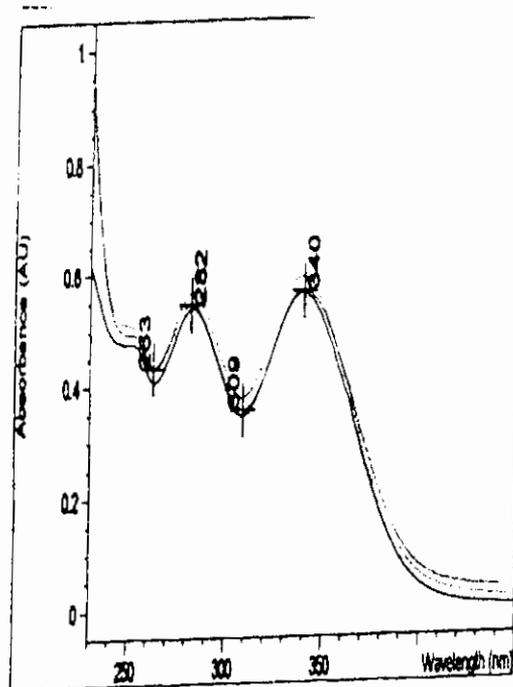
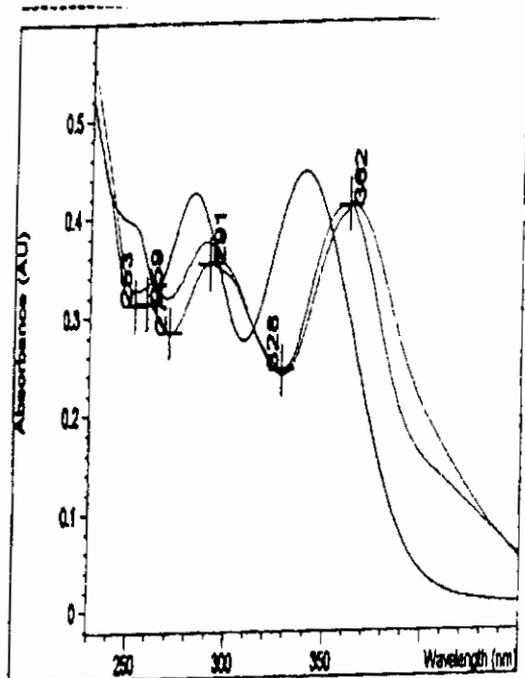
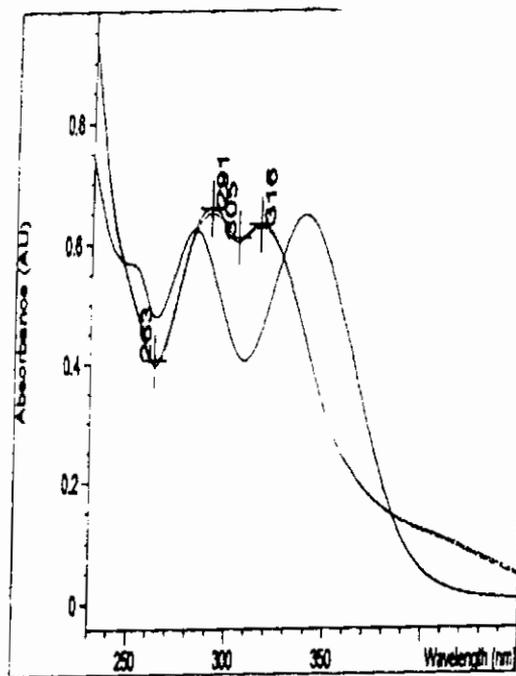
- NaOH: 291, 316

- AlCl₃: 262, 289, 363

- AlCl₃+HCl: 259, 291, 362

- NaOAc: 255sh, 283, 339

- NaOAc+H₃BO₃: 255sh, 282, 340



Données de la SM (APCI)			Données de la RMN (HMR, CMR en ppm et Corrélations)			
Ions fragments	m/z	%	Position	¹³ C	¹ H	HMBC
M ⁺	388	22	2	163.98		
(M - 1) ⁺	387	100	3	103.83	6.64, 1H, s	C-4, C-2, C-1', C-10
			4	182.98		
(M - 15) ⁺			5	149.53		
(M - 1 - 15) ⁺	372	50	6	136.54		
			7	155.00		
(M - 2x15) ⁺			8	132.92		
(M - 1 - 2x15) ⁺	357	70	9	145.76		
			10	106.96		
(M - 1 - 3x15) ⁺	342	65	1'	123.28		
(M - 1 - 4x15 - 28) ⁺	299	25	2'	108.24	7.44, 1H, d (1.80Hz)	C-2, C-4', C-3', C-6'
			3'	149.39		
			4'	152.50		
			5'	115.08	7.03, 1H, d (8.50Hz)	C-4', C-3', C-1'
			6'	120.77	7.61, 1H, dd (8.50, 1.80Hz)	C-2, C-4', C-2'
			M-6	56.40	4.00, 3H, s	C-6
			M-7	62.10	4.13, 3H, s	C-7
			M-8	55.00	3.97, 3H, s	C-8
			M-3'	61.16	4.00, 3H, s	C-3'
			M-4'	61.74	4.01, 3H, s	C-4'

Tab.3.4. Données de SM et de RMN du composé 5-OH-6,7,8,3',4'-OMe flavone.

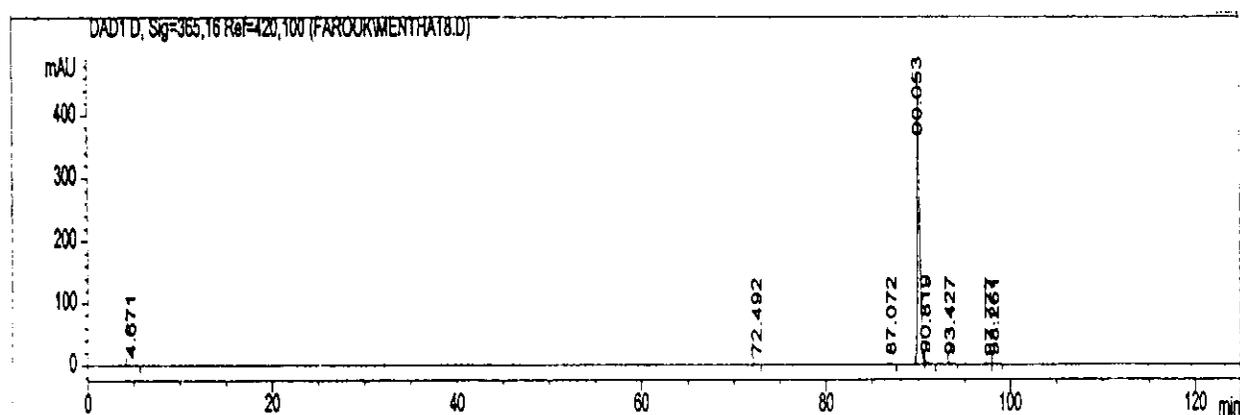


Fig.3.12. Profil HPLC du composé 5-OH-6,7,8,3',4'-OMe flavone.

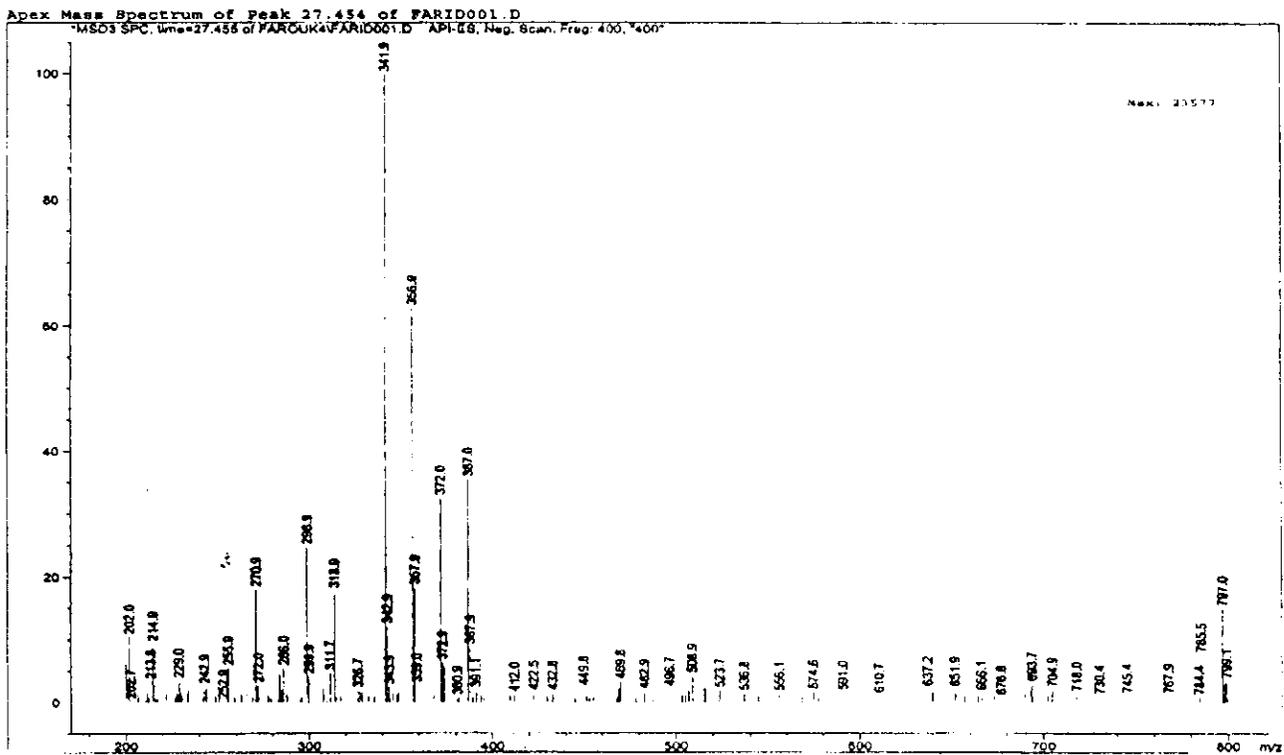
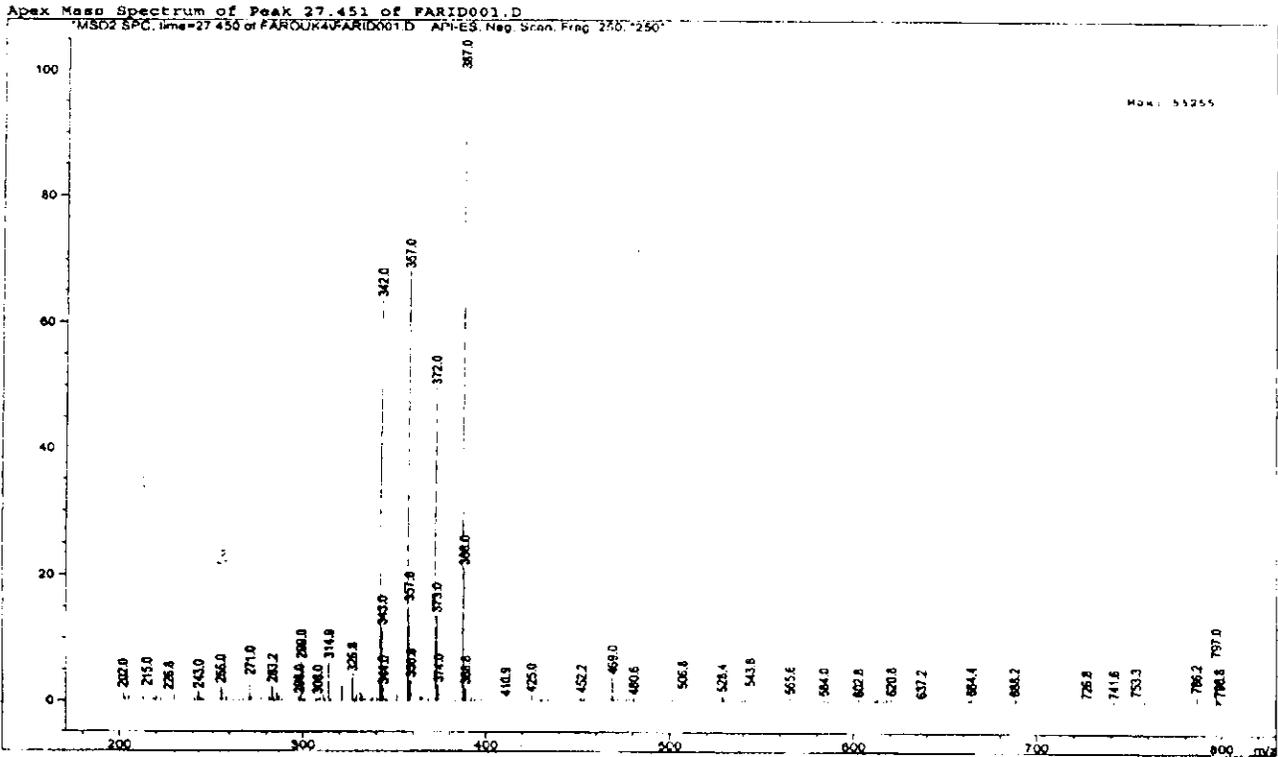


Fig.3.13. Spectres de Masse en APCI du composé 5-OH-6,7,8,3',4'-Ome flavone.

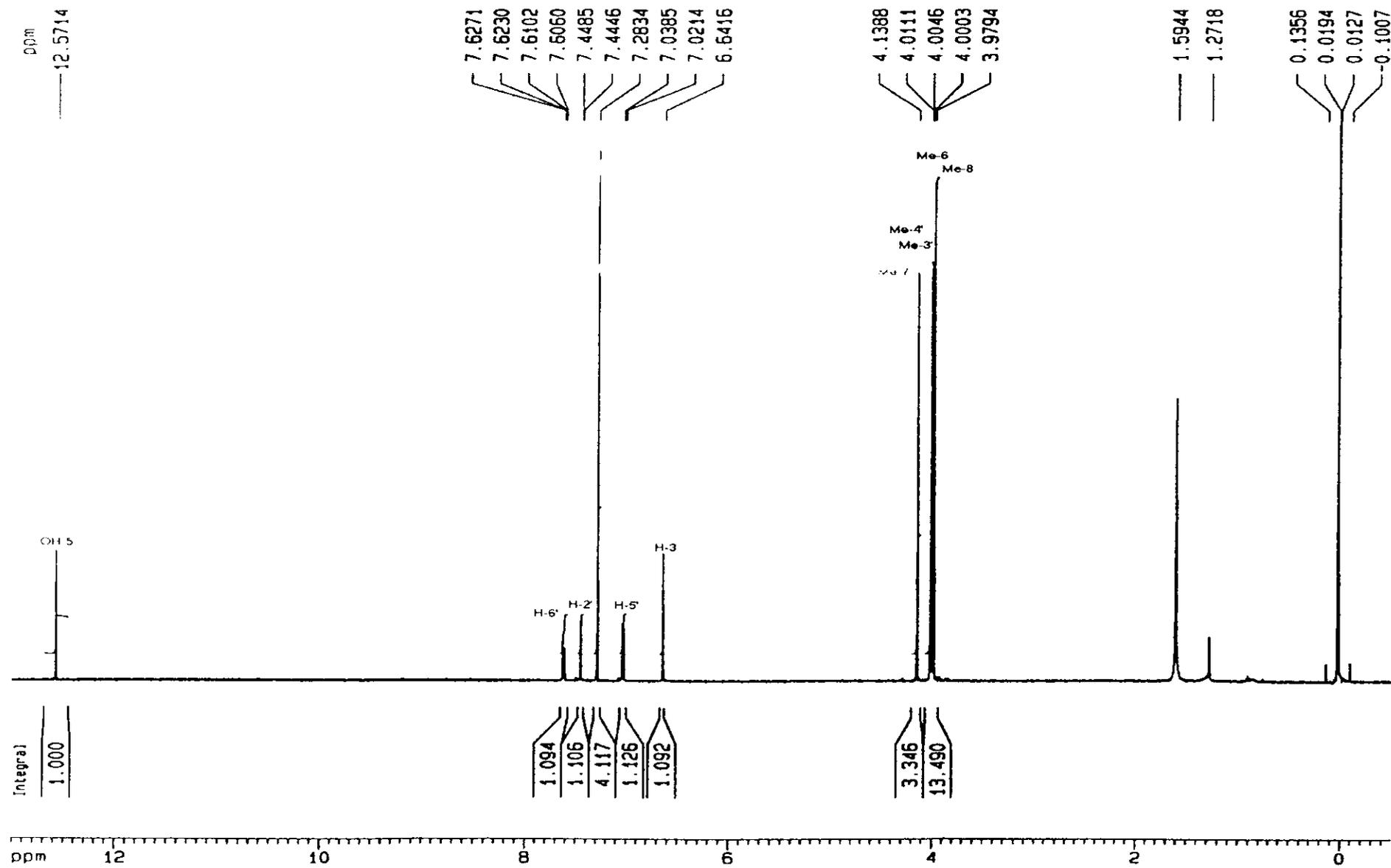


Fig.3.14. Spectre RMN¹H (CDCl₃) du composé 5-OH-6,7,8,3',4'-OMeflavone.

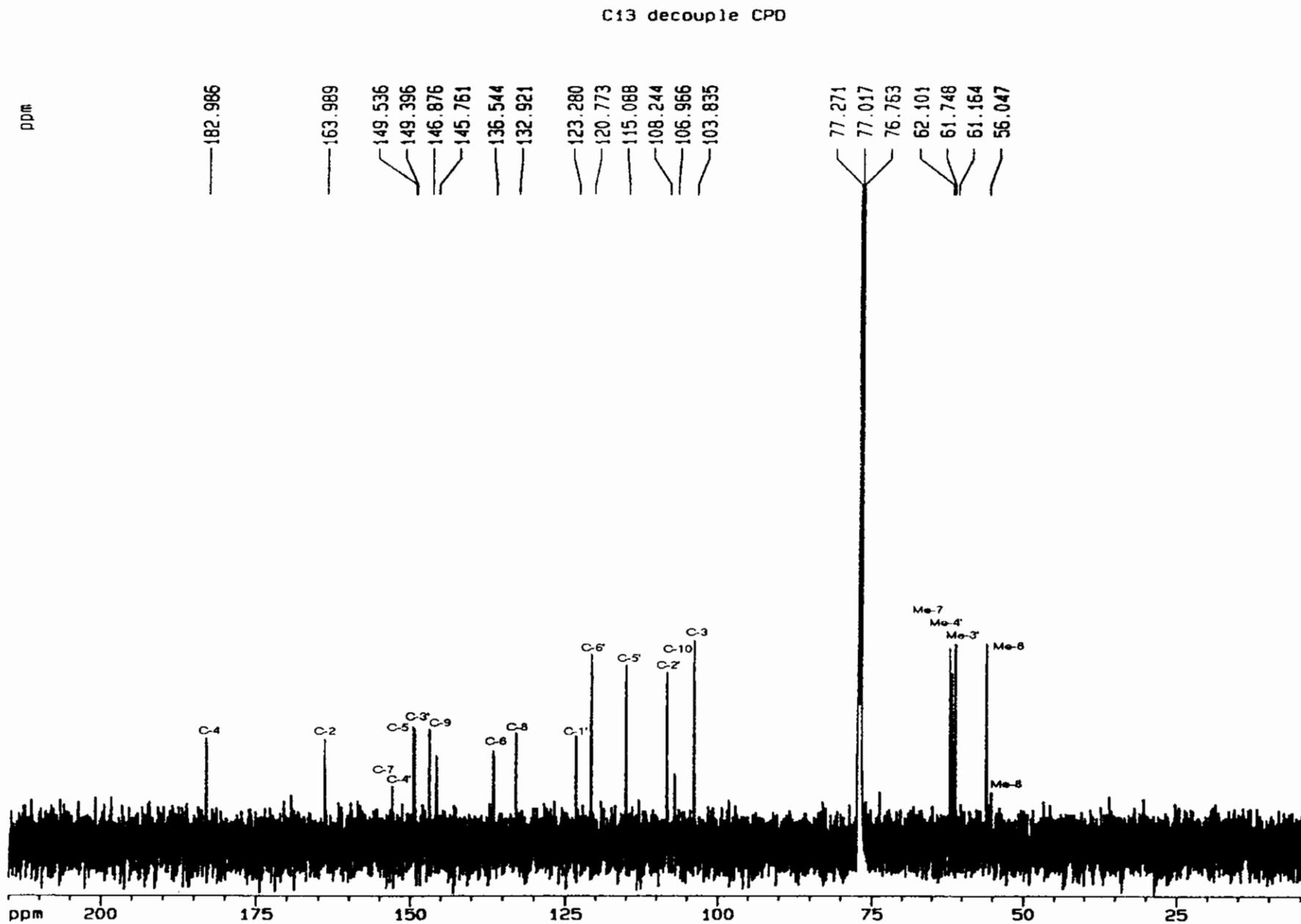


Fig.3.1 5. SpectreRMN
 ^{13}C (CDCl_3) du composé
 5-OH-6,7,8,3',4'-OMe flavone.

ic gradient optimise sur Jlc=10Hz

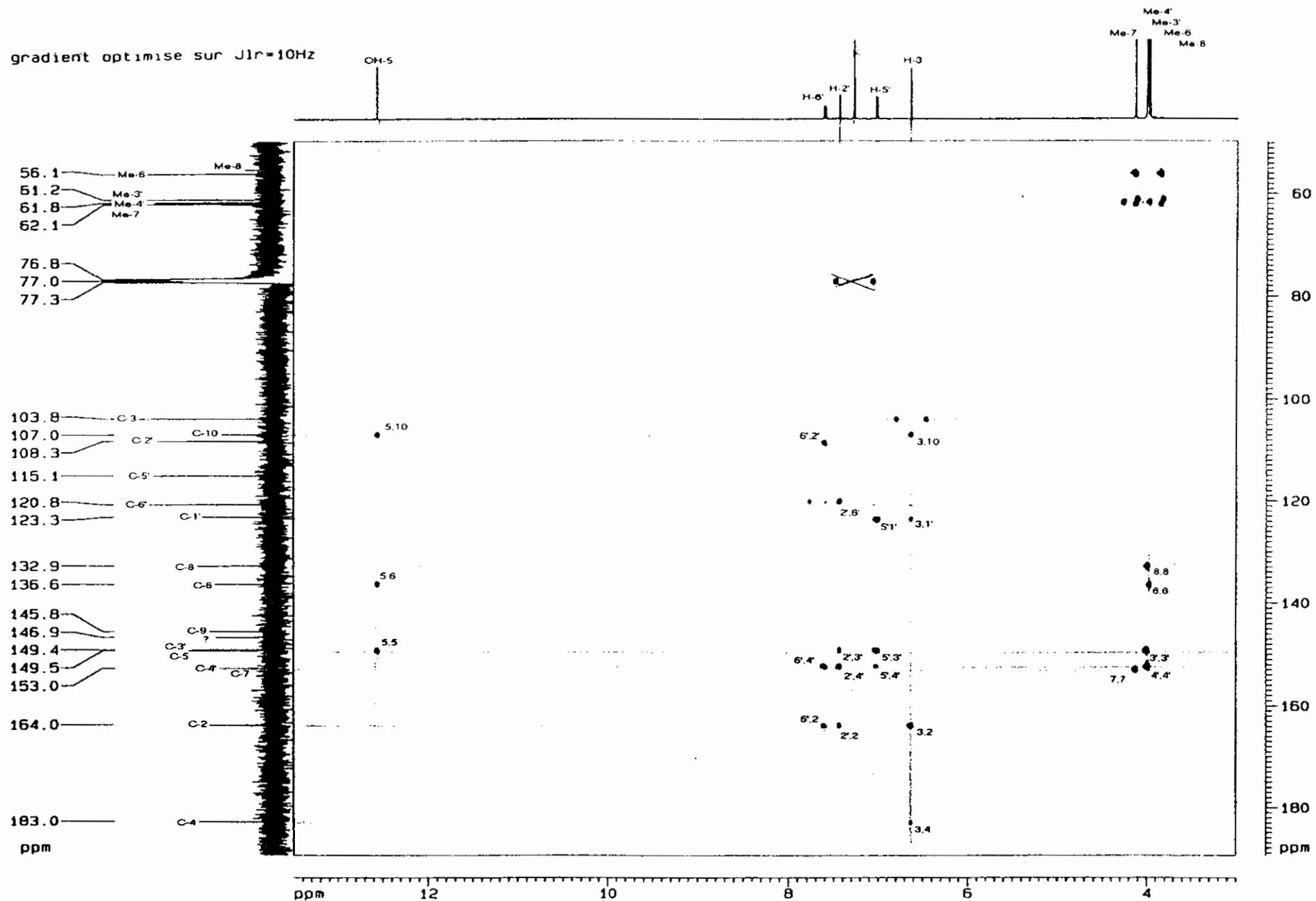
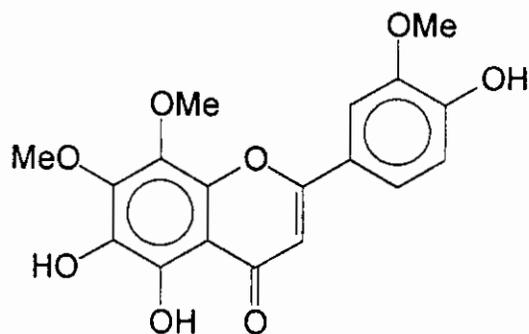


Fig.3.16. Carte HMBC ($CDCl_3$) du composé 5-OH-6,7,8,3',4'-OMeflavone.

ж Composé MI₅ (M_Y, 11₂₁, 13₁₁, 34₁₁) : 5,6,4'-OH-7,8,3'-OMe flavone (Thymonine)



• Fluorescence : Violette

• R_fx100 : 84 (S1), 20 (S1'), 17 (S2)

• T_R (HPLC): 74,39 mn

• λ_{max} en nm: BII, BI

- MeOH: 255sh, 291, 343

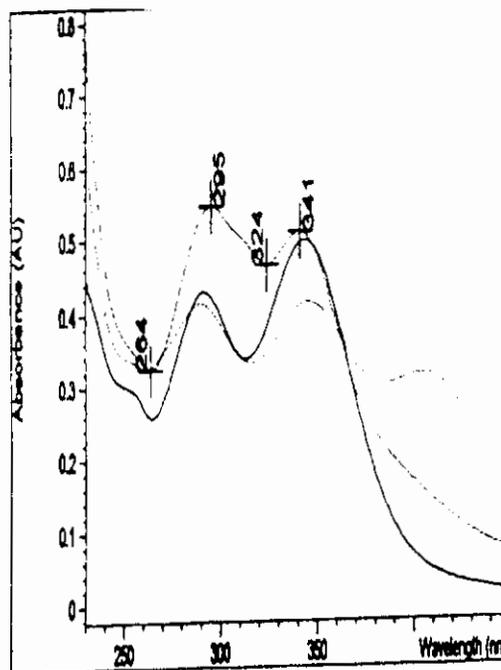
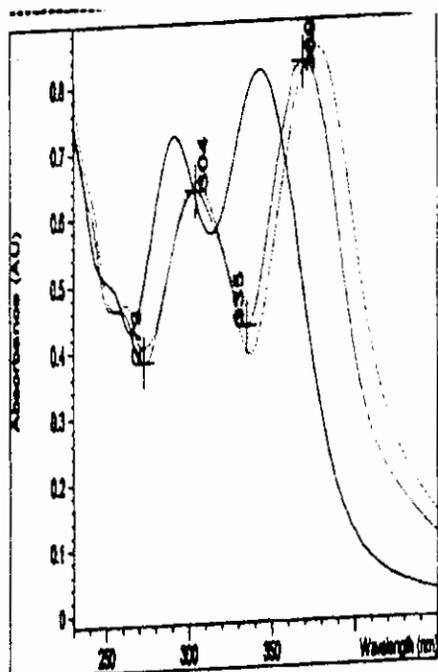
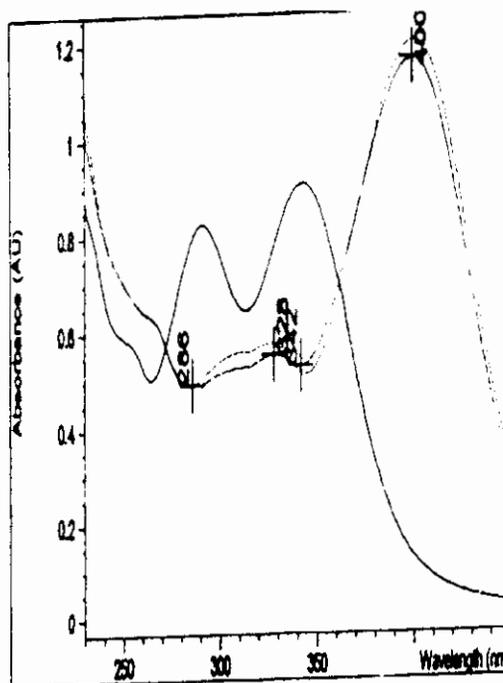
- NaOH: 326, 400

- AlCl₃: 262, 305, 376

- AlCl₃+HCl: 262, 304, 369

- NaOAc: 290, 345, 405

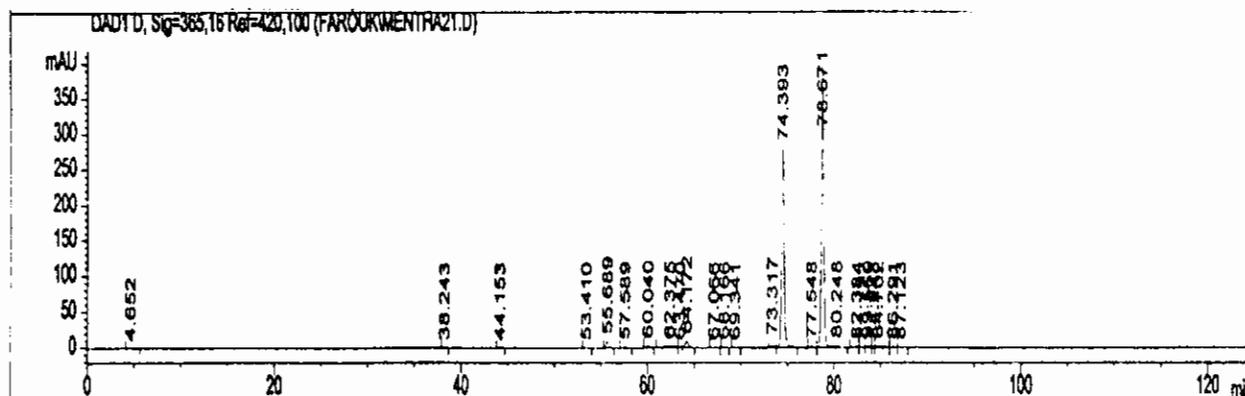
- NaOAc+H₃BO₃: 295, 341



Données de la SM (APCI)			Données de la RMN (HMR, CMR en ppm)		
Ions fragments	m/z	%	Position	¹³ C	¹ H
M ⁺	360	15	2	163.72	
(M-1) ⁺	359	100	3	102.50	6.50, 1H, s
			4	182.51	
(M-15) ⁺			5	152.00	
(M-1-15) ⁺	344	33	6	132.76	
			7	136.00	
(M-2x15) ⁺			8	134.06	
(M-1-2x15) ⁺	329	100	9	143.00	
			10	105.97	
(M-3x15) ⁺			1'	121.00	
(M-1-3x15) ⁺	314	40	2'	109.81	7.28, 1H, d (1.80Hz)
(M-1-3x15-28) ⁺	286	30	3'	142.98	
			4'	147.00	
			5'	115.83	6.92, 1H, d (8.50Hz)
			6'	120.18	7.38, 1H, dd (8.50, 1.80Hz)
			M-7	61.72	3.97, 3H, s
			M-8	55.68	3.82, 3H, s
			M-3'	60.86	3.84, 3H, s

Tab.3.5. Données de SM et de RMN du composé 5,6,4'-OH-7,8,3'-OMe flavone

Fig.3.17. Profil HPLC du composé 5,6,4'-OH-7,8,3'-OMe flavone



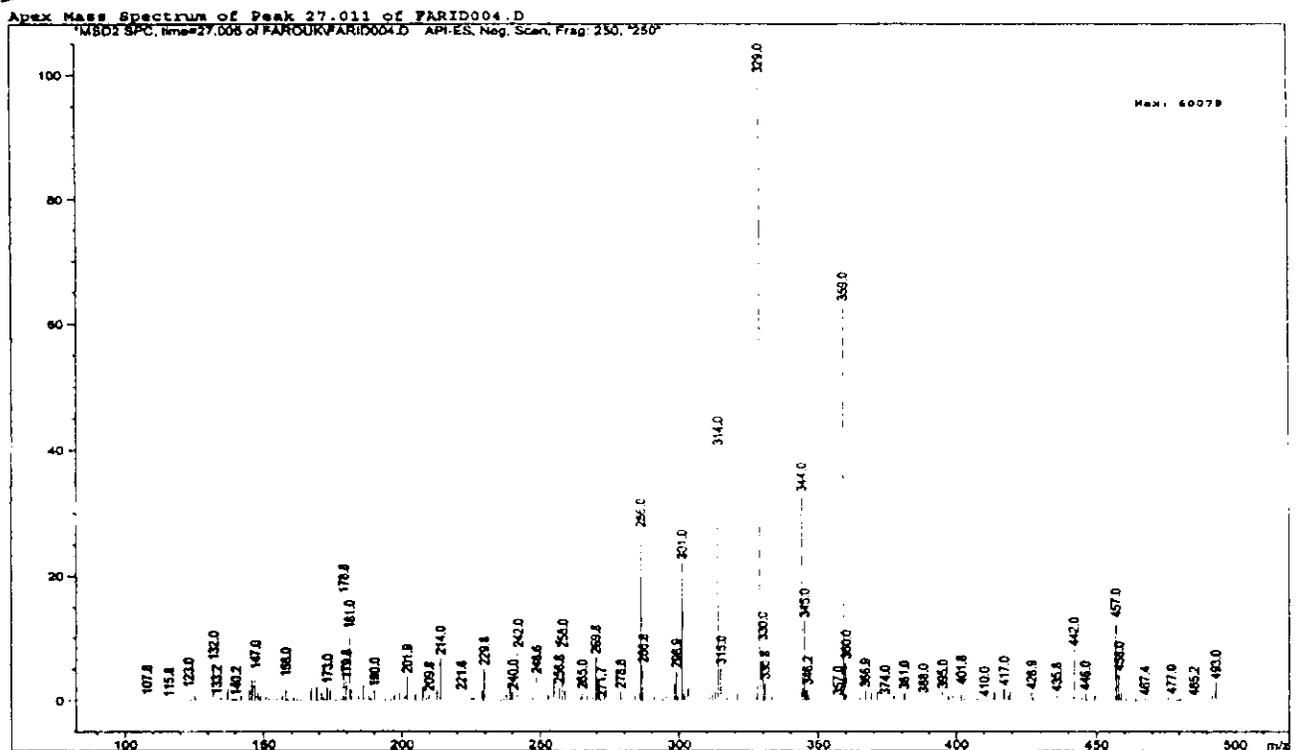
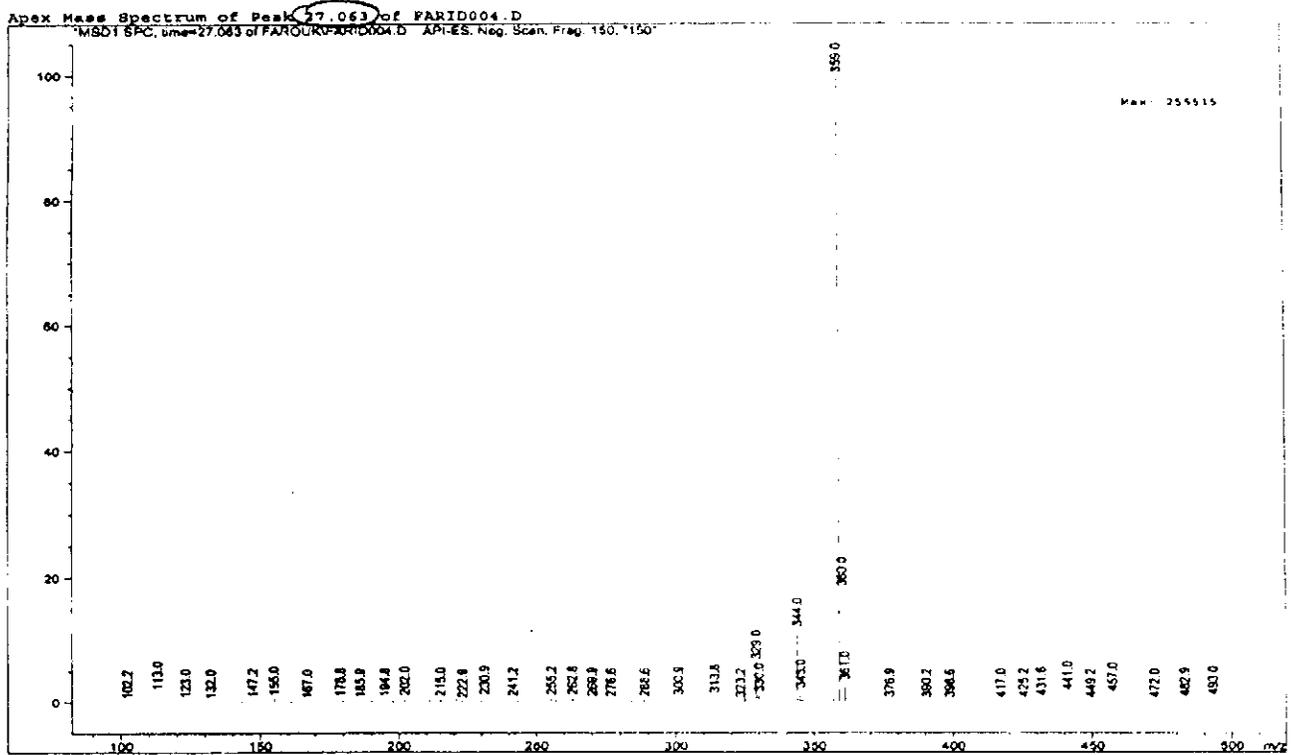


Fig.3.18. Spectres de Masse en APCI du composé 5,6,4'-OH-7,8,3'-OMeflavone

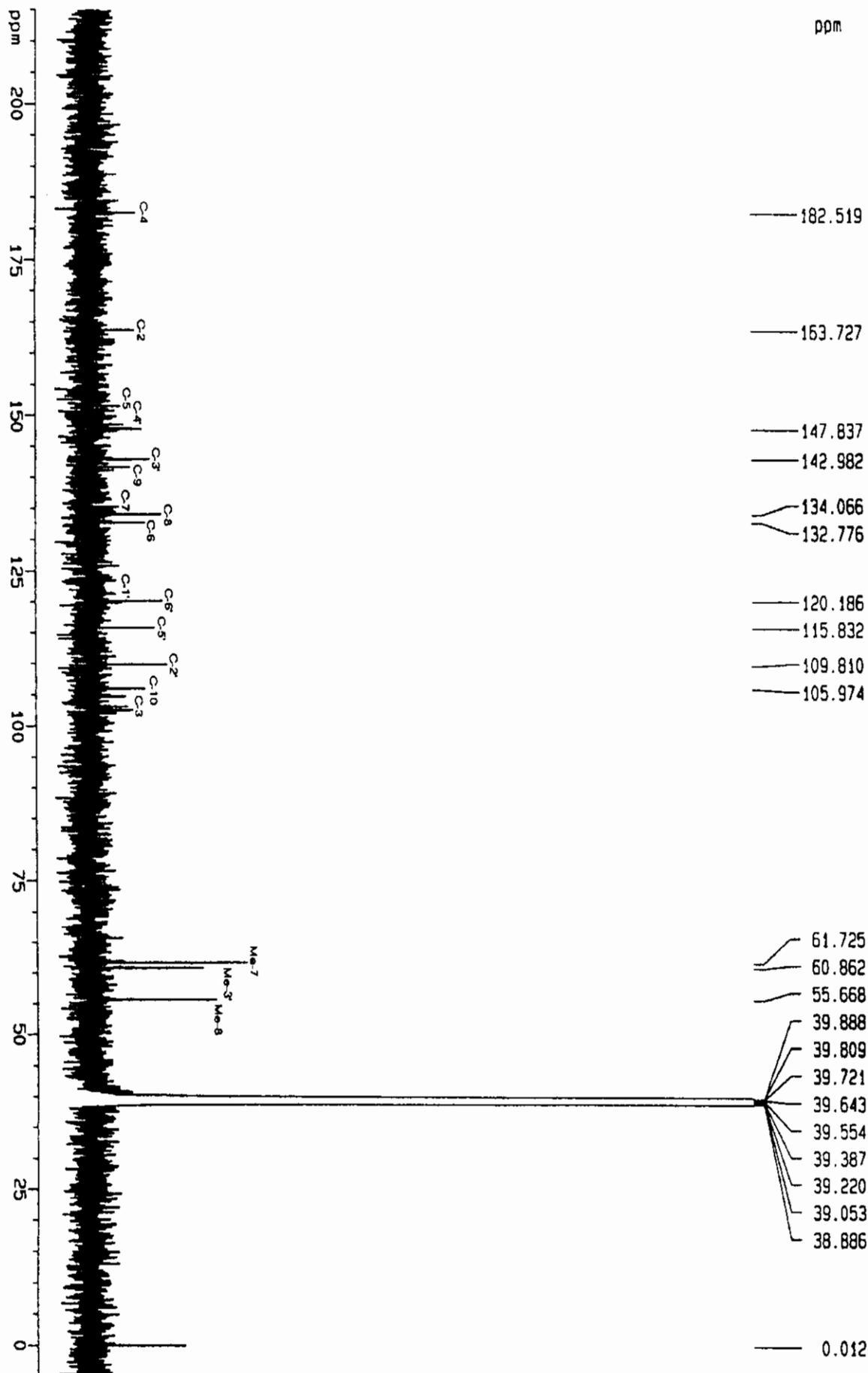


Fig.3.19. Spectre RMN ¹³C (CDCl₃) du composé 5,6,4'-OH-7,8,3'-OMeflavone.

HMBC gradient optimise sur J(r)=10Hz

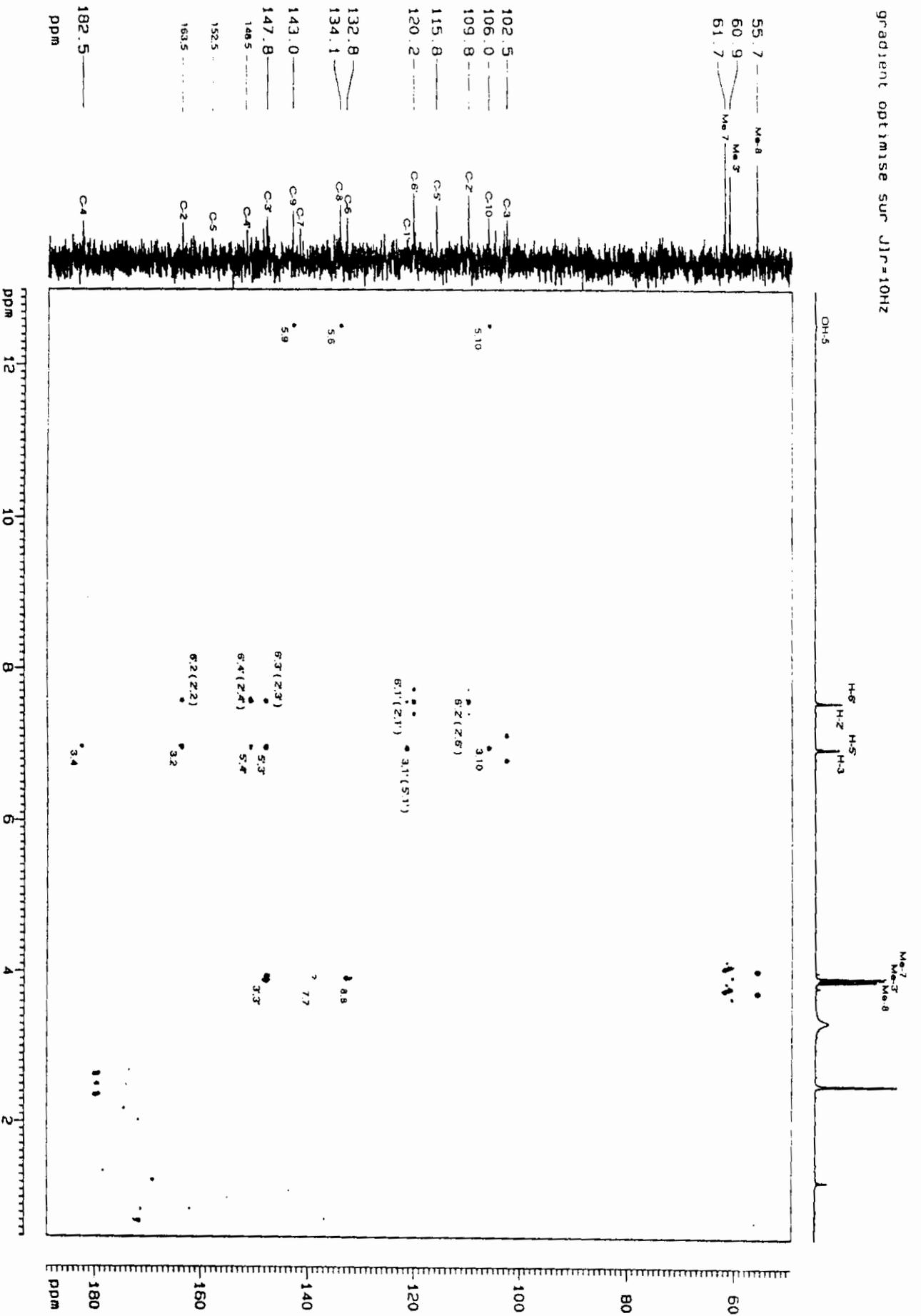
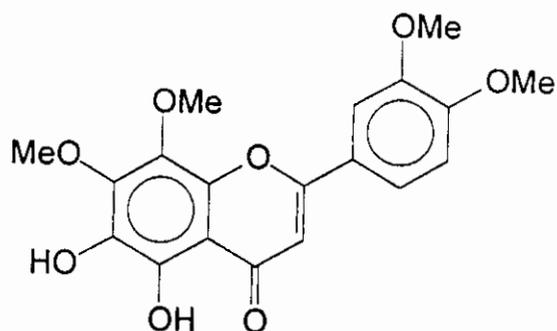


Fig. 3.20. Carte HMBC (DMSO) du composé 5,6,4'-OH-7,8,3'-OMeflavone.

ж Composé **Ml₆** (**15₁**) : 5,6-OH-7,8,3',4'-OMeflavone



• Fluorescence : *Violette*

• $R_f \times 100$: 94 (S1), 62 (S1'), 29 (S2)

• T_R (HPLC): 80,76 mn

• λ_{max} en nm: BII, BI

- MeOH: 255sh, 289, 338

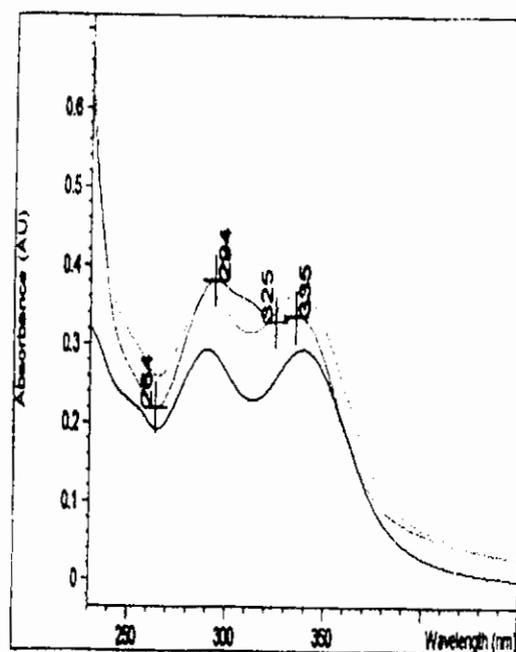
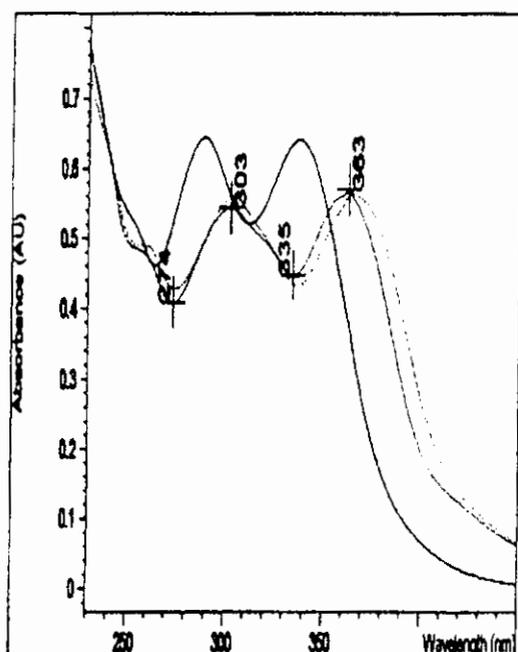
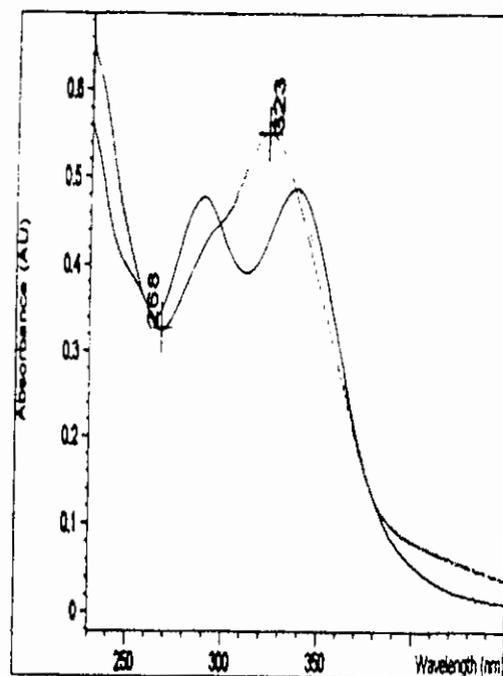
- NaOH: 295sh, 323

- AlCl₃: 260sh, 304, 364

- AlCl₃+HCl: 260sh, 303, 363

- NaOAc: 291, 337

- NaOAc+H₃BO₃: 294, 335



Données de la SM (APCI)			Données de la RMN (HMR, CMR en ppm et HMBC)			
Ions fragments	m/z	%	Position	¹³ C	¹ H	HMBC
M ⁺	374	18	2	164.13		
(M - 1) ⁺	373	80	3	103.82	6.64, 1H, s	C-4, C-2, C-1', C-10
			4	182.84		
(M - 15) ⁺			5	142.19		
(M - 1 - 15) ⁺	358	60	6	133.21		
			7	146.63		
(M - 2x15) ⁺			8	133.00		
(M - 1 - 2x15) ⁺	343	50	9	143.01		
			10	106.66		
(M - 3x15) ⁺			1'	123.85		
(M - 1 - 3x15) ⁺	328	15	2'	120.13	7.44, 1H, d, (1.80Hz)	C-2, C-4', C-3'
(M - 1 - 4x15) ⁺	313	30	3'	149.36		
			4'	152.42		
pic A	213	55	5'	111.25	7.03, 1H, d (8.50Hz)	C-4', C-3', C-1'
(A - 28) ⁺	185	45	6'	108.75	7.60, 1H, dd (8.50, 1.80Hz)	C-2, C-4', C-2'
pic D	214	15	M-7	61.10	4.16, 3H, s	C-7
			M-8	56.03	3.92, 3H, s	C-8
			M-3'	56.13	4.01, 3H, s	C-3'
			M-4'	61.48	4.02, 3H, s	C-4'

Tab.3.6. Données de SM et de RMN du composé 5,6-OH-7,8,3',4'-Ome flavone.

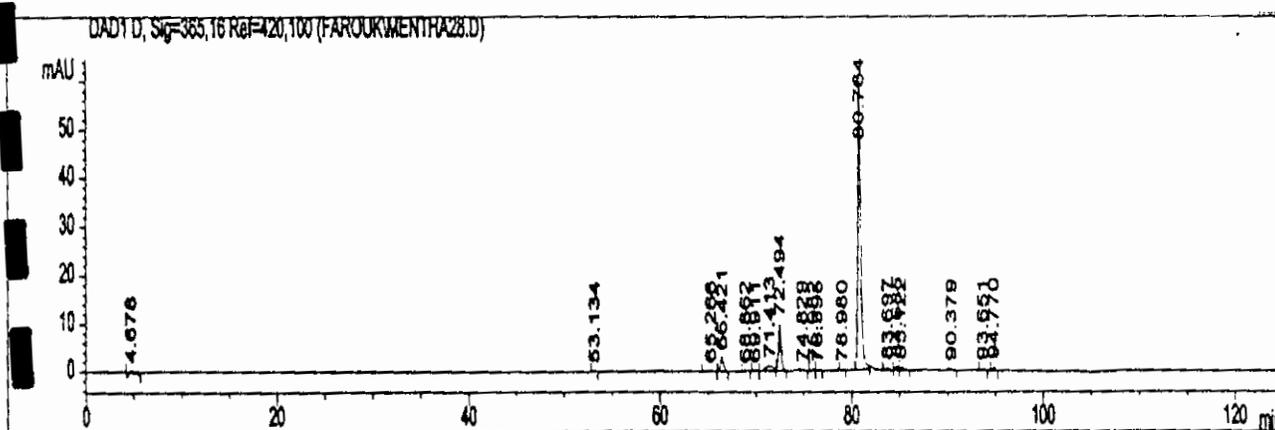


Fig.3.21. Profil HPLC du composé 5,6-OH-7,8,3',4'-Ome flavone.

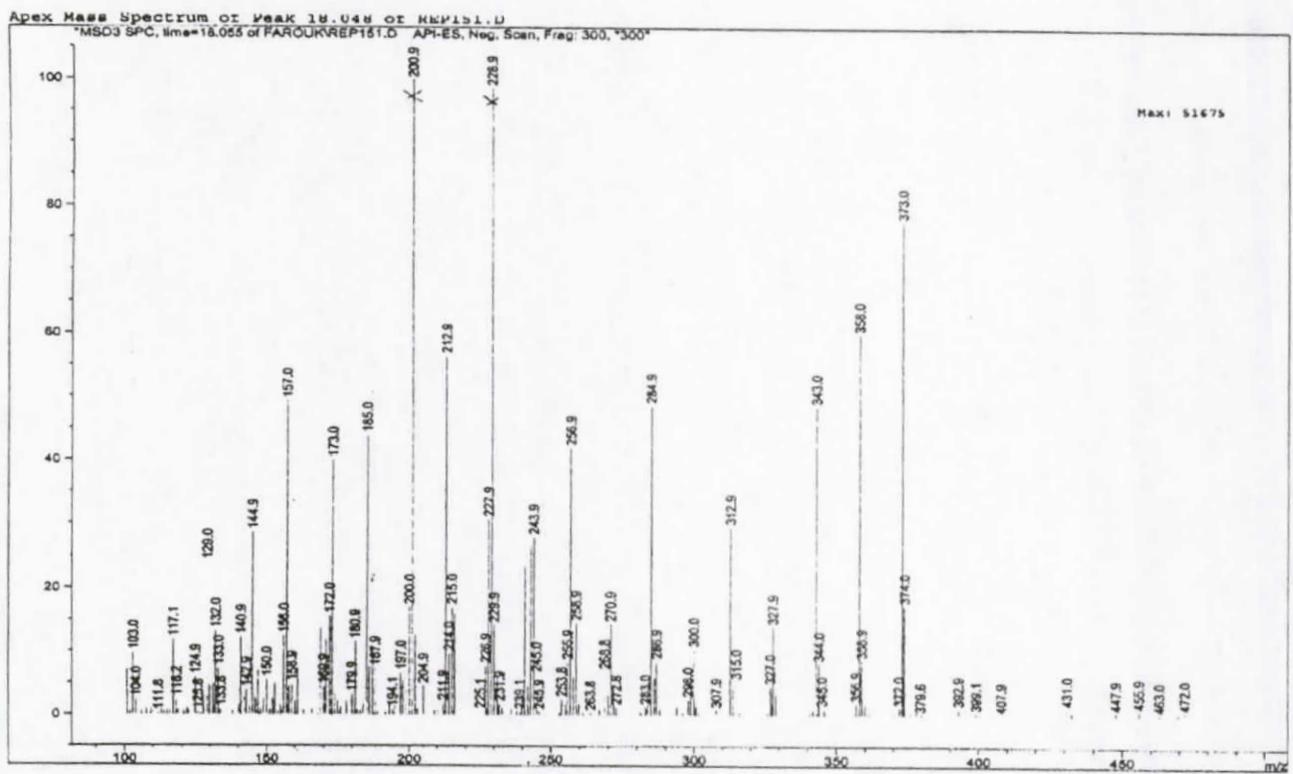
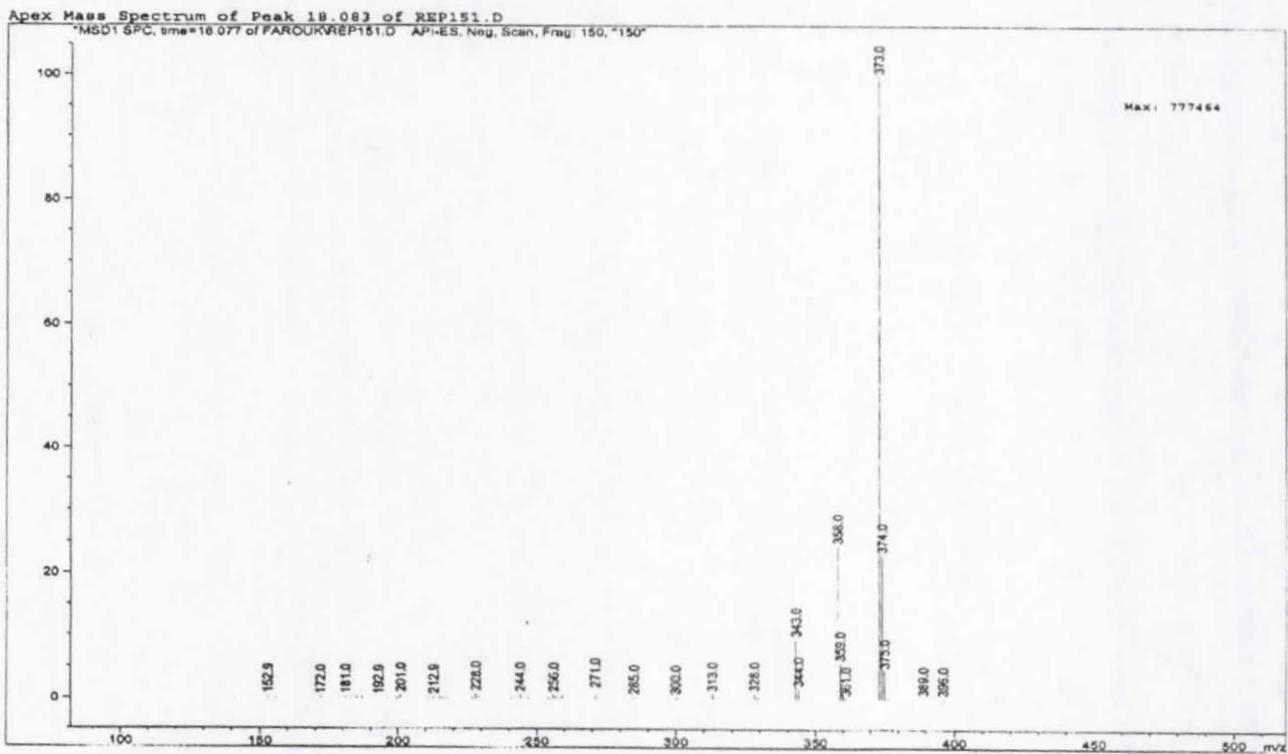
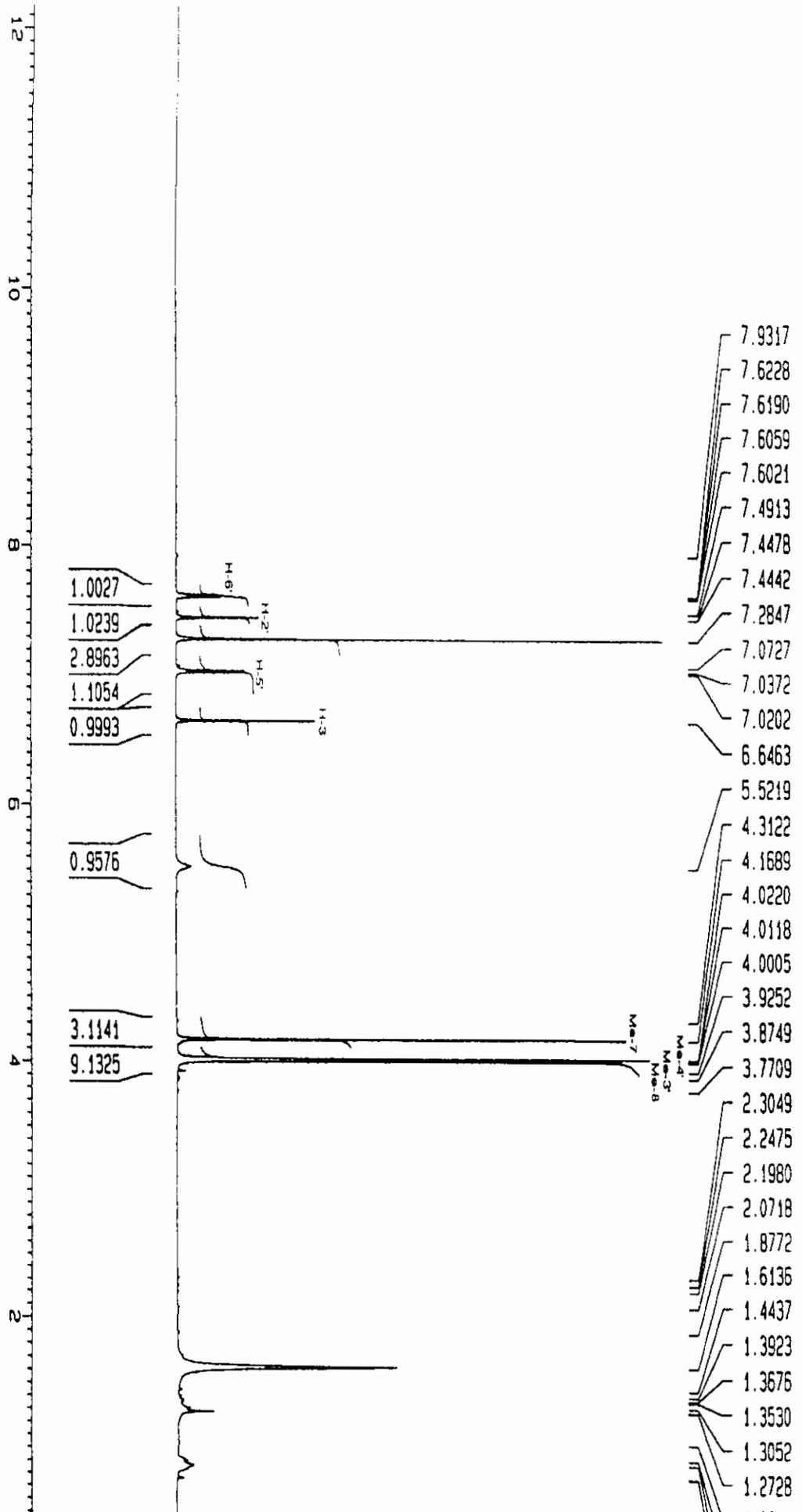


Fig.3.22. Spectres de Masse en APCI du composé 5,6-OH-7,8,3',4'-OMe flavone.

Fig.3.23. SpectreRMN ¹H (CDCl₃) du composé 5,6-OH-7,8,3',4'-OMeFlavone.



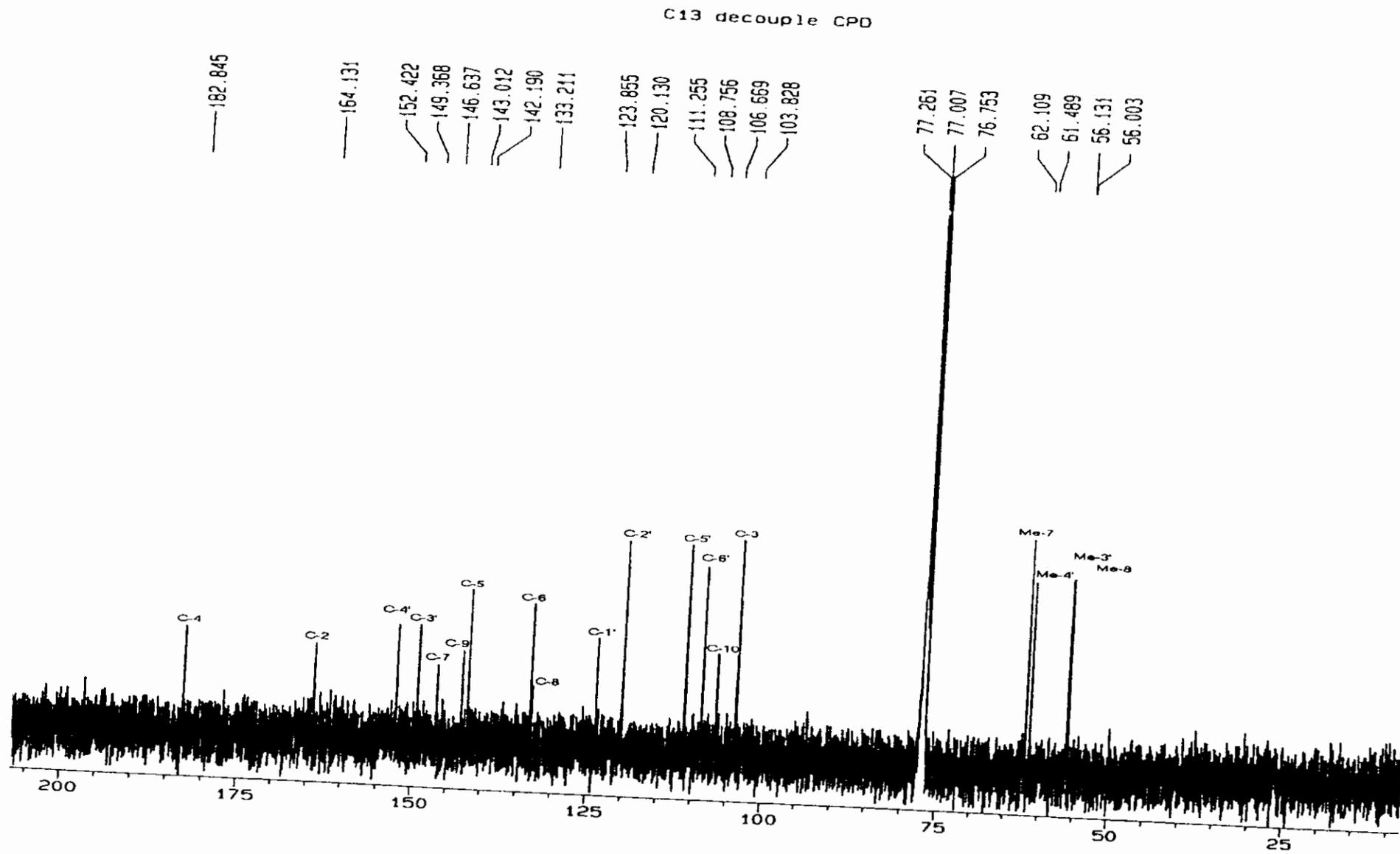


Fig.3.24. Spectre RMN ^{13}C (CDCl_3) du composé 5,6-OH-7,8,3',4'-OMeflavone.

HMBC gradient optimise sur Jlr=10Hz

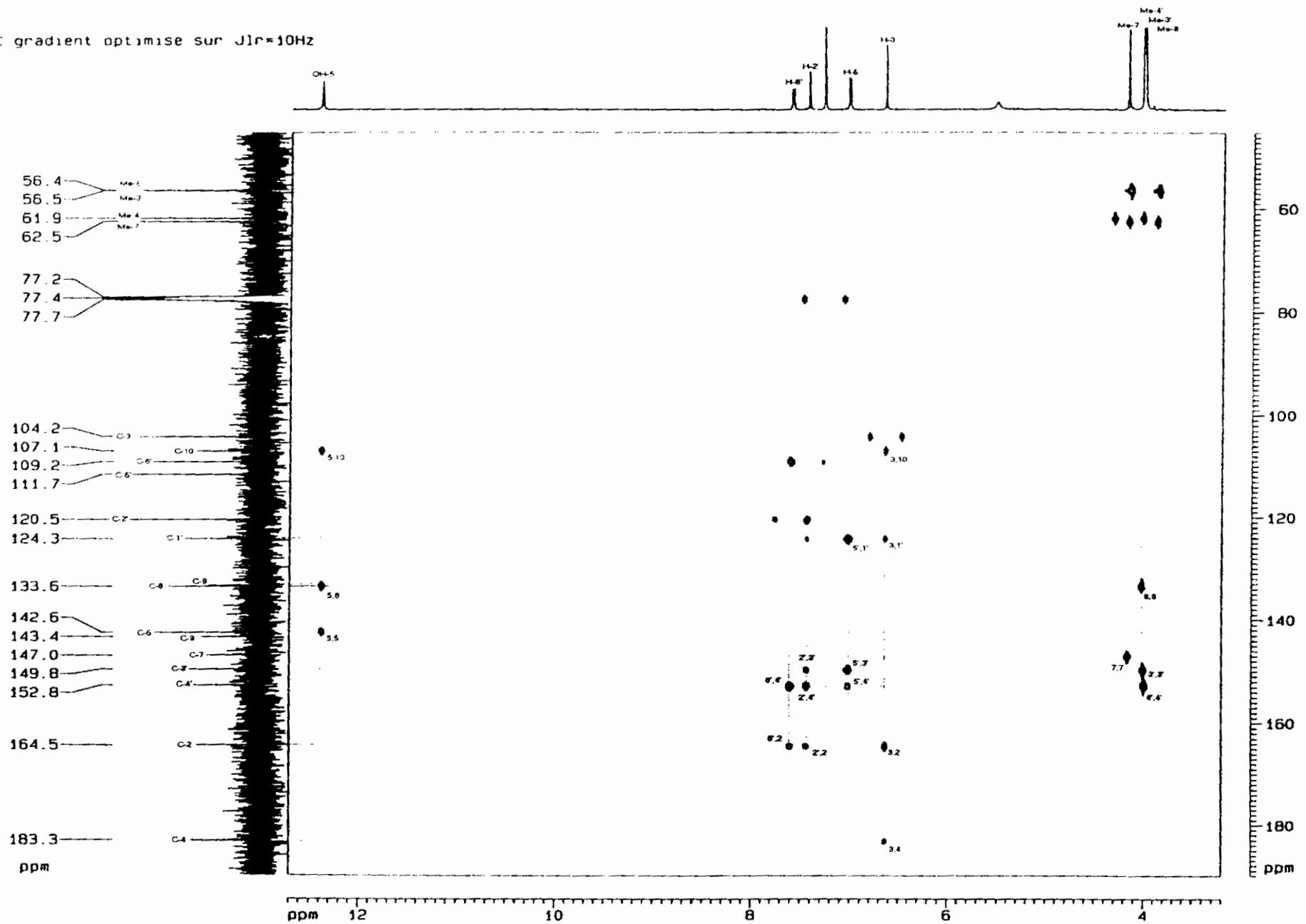
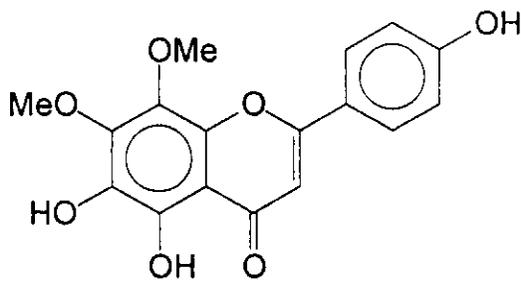


Fig.3.25. Carte HMBC ($CDCl_3$) du composé 5,6-OH-7,8,3',4'-OMe flavone.

ж Компосé M17 (331) : 5,6,4'-OH-7,8-OMe flavone



* Fluorescence : Violette

* $R_f \times 100$: 84 (S1), 20 (S1'), 28 (S2)

* T_R (HPLC): 73,54 mn

* λ_{max} en nm: BII, BI

- MeOH: 297, 335

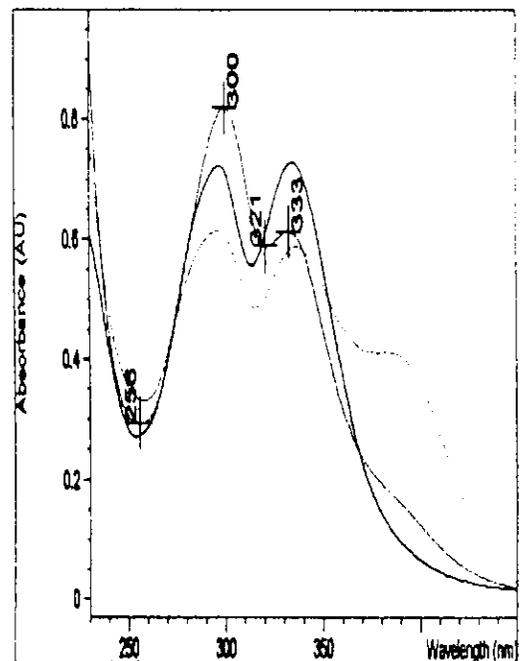
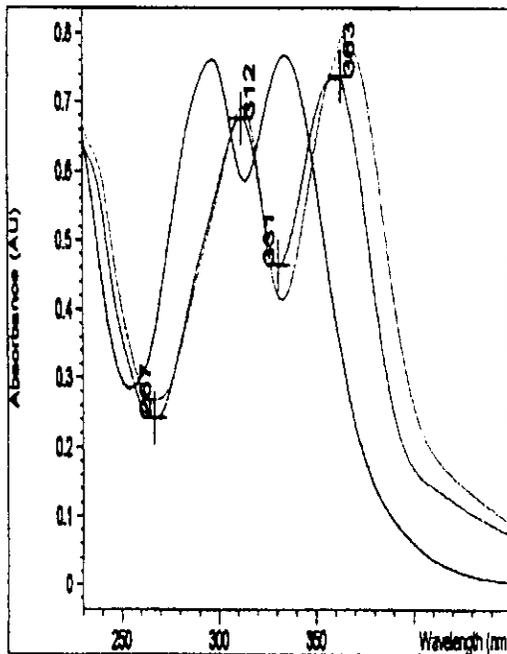
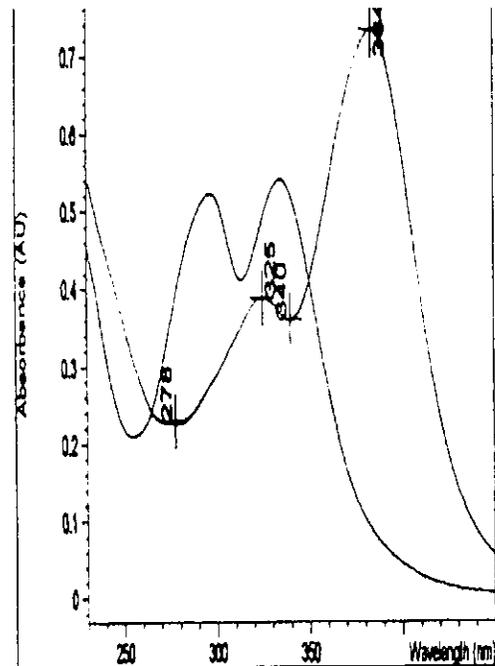
- NaOH: 325, 384

- $AlCl_3$: 245sh, 266, 313, 364

- $AlCl_3 + HCl$: 245sh, 268, 312, 363

- NaOAc: 297, 336, 400

- NaOAc + H_3BO_3 : 300, 333



Données de la SM (APCI)			Données de la RMN (HMR, CMR en ppm et HMBC)			
Ions fragments	m/z	%	Position	¹³ C	¹ H	HMBC
M ⁺	330	40	2	163.88		
(M - 1) ⁺	329	100	3	102.20	6.84, 1H, s	C-4, C-2, C-9, C-1', C-10
			4	182.46		
(M - 15) ⁺	313	10	5	141.65		
(M - 1 - 15) ⁺	314	22	6	134.09		
			7	147.82		
(M - 2x15) ⁺	300	18	8	132.82		
(M - 1 - 2x15) ⁺	299	100	9	142.99		
(M - 1 - 2x15 - 28) ⁺	271	35	10	106.95		
			1'	121.05		
			2'	128.31	7.94, 2H, d (8.75Hz)	C-2, C-4', C-3'
			3'	116.03	6.95, 2H, d (8.75Hz)	C-4', C-1'
			4'	161.40		
			5'	116.03	6.95, 2H, d (8.75Hz)	C-4', C-1'
			6'	128.31	7.94, 2H, d (8.75Hz)	C-2, C-4', C-5'
			M-7	61.76	3.95, 3H, s	C-7
			M-8	61.80	3.93, 3H, s	C-8

Tab.3.7. Données de SM et de RMN du composé 5,6,4'-OH-7,8-OMe flavone.

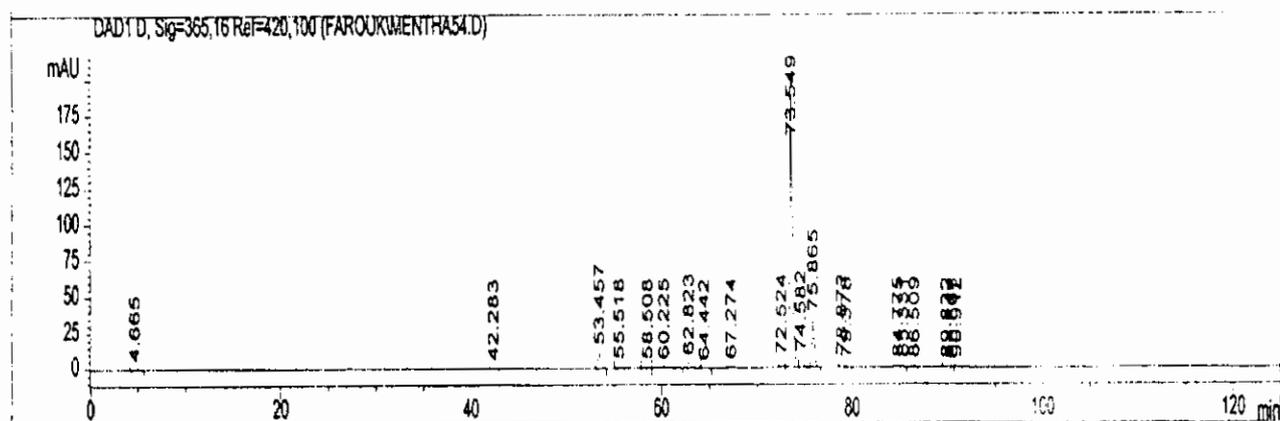


Fig.3.26. Profil HPLC du composé 5,6,4'-OH-7,8-OMe flavone.

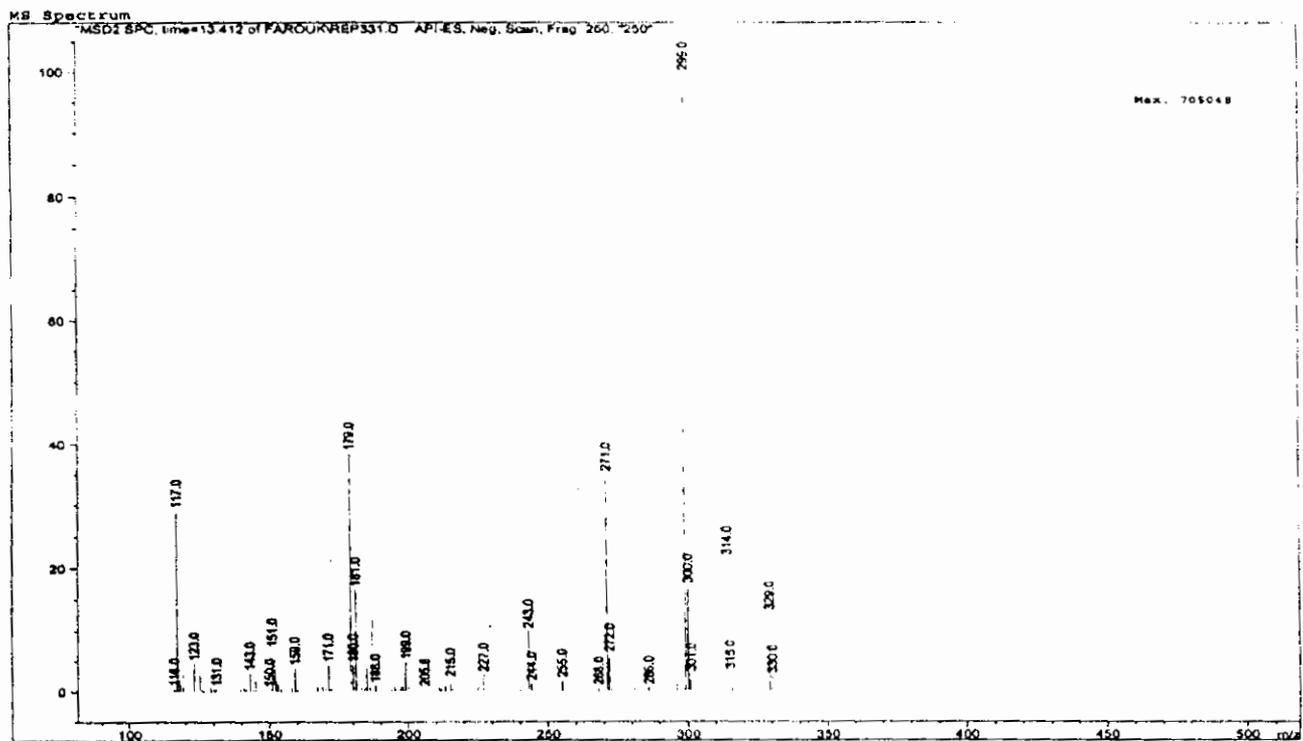
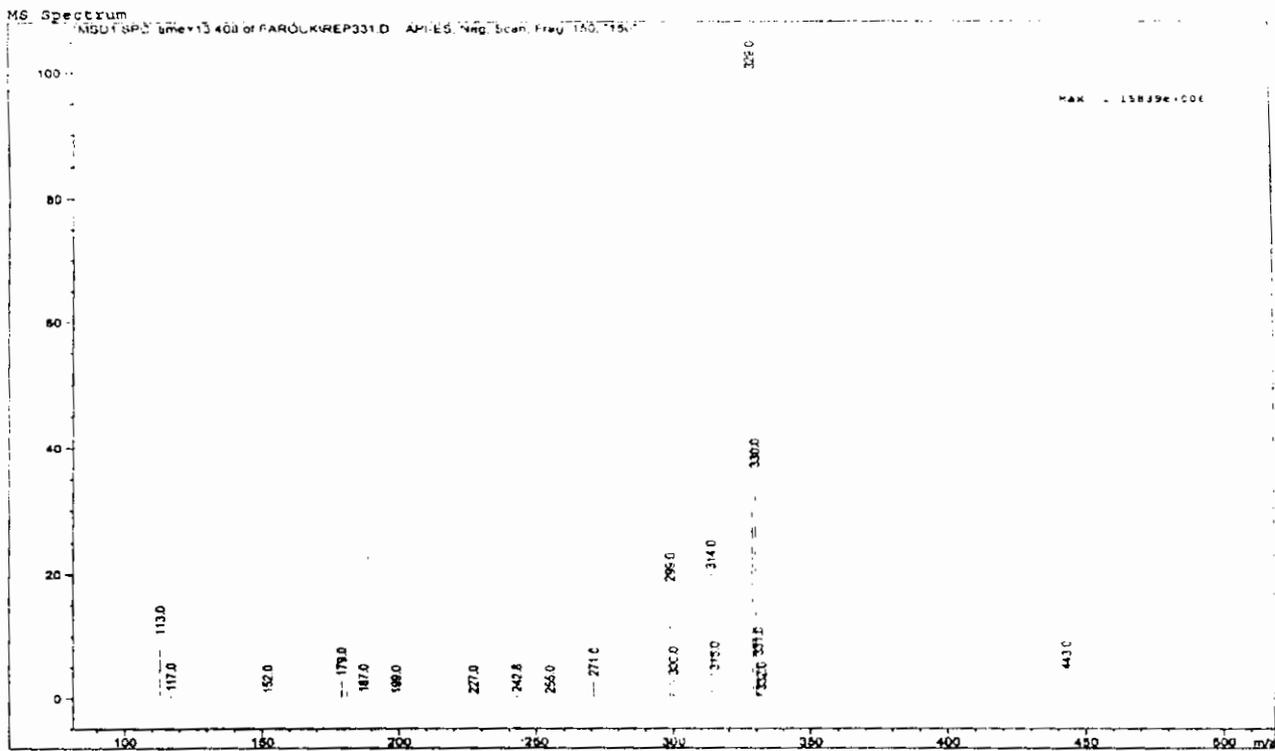


Fig.3.27. Spectres de Masse en APCI du composé 5,6,4'-OH-7,8-OMeflavone.

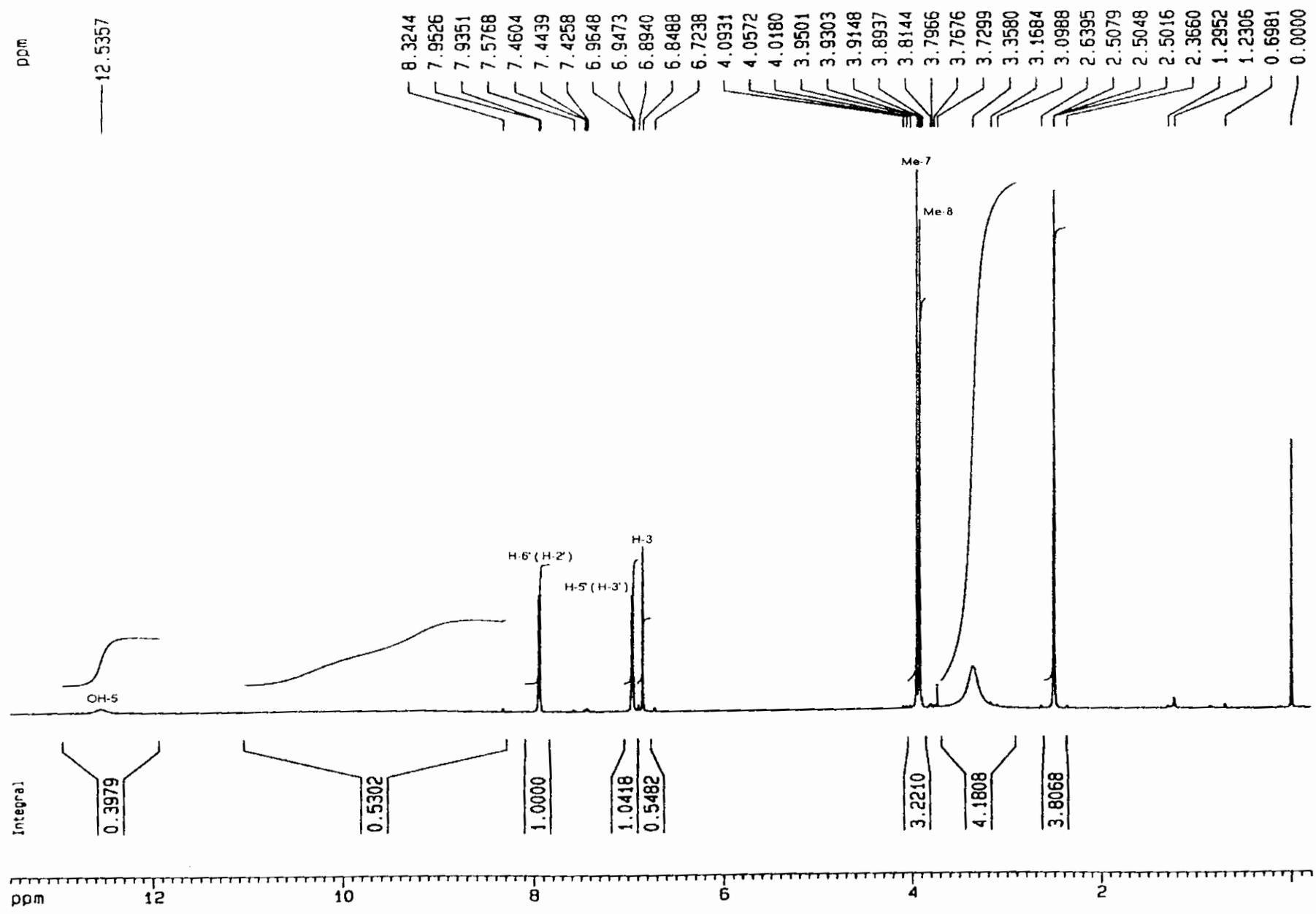


Fig.3.28. Spectre RMN¹H (DMSO) du composé 5,6,4'-OH-7,8-OMeflavone.

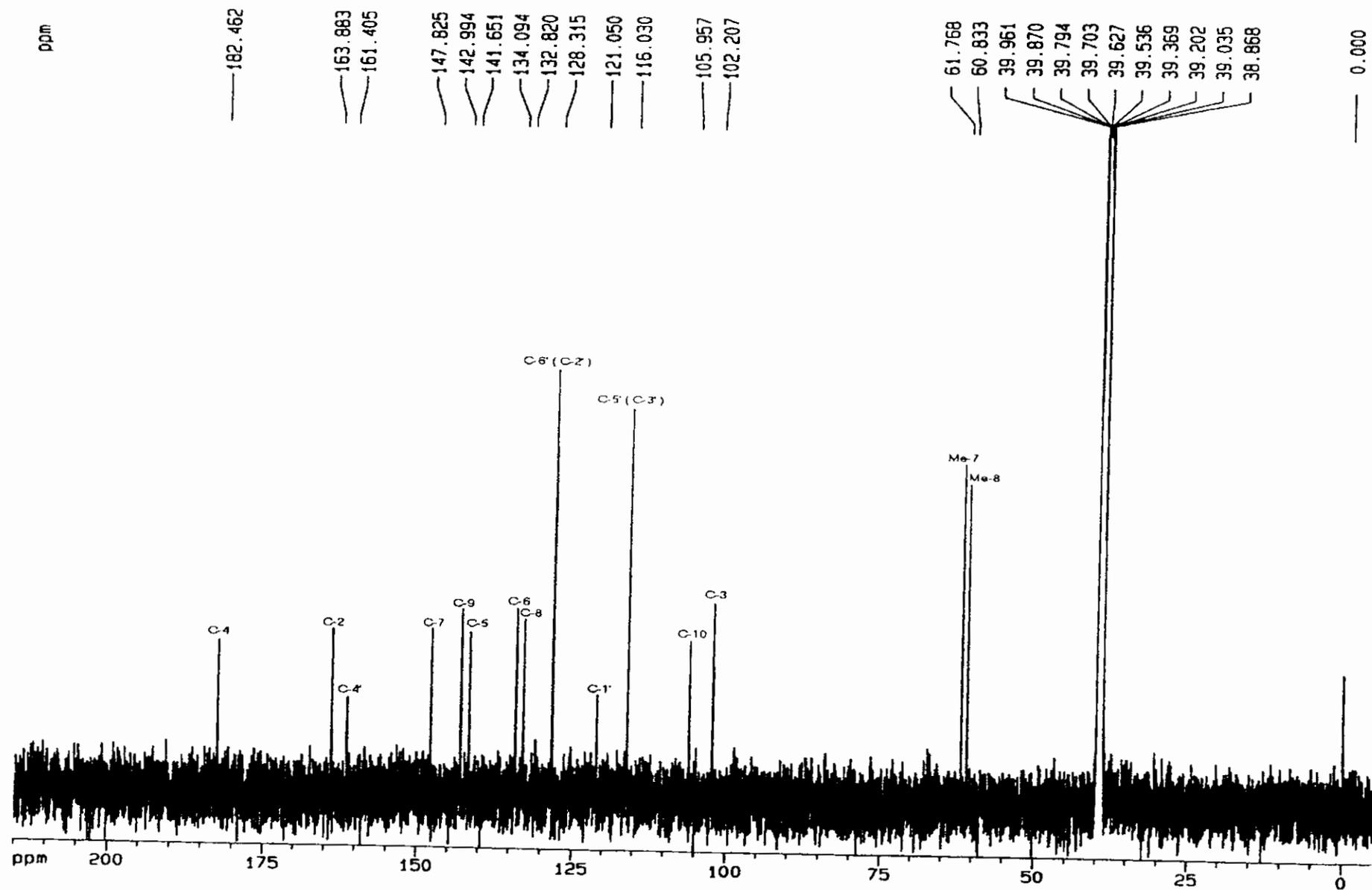


Fig.3.29. Spectre RMN ^{13}C (CDCl_3) du composé 5,6,4'-OH-7,8-Omeflavone.

gradient optimise sur Jlr=10Hz

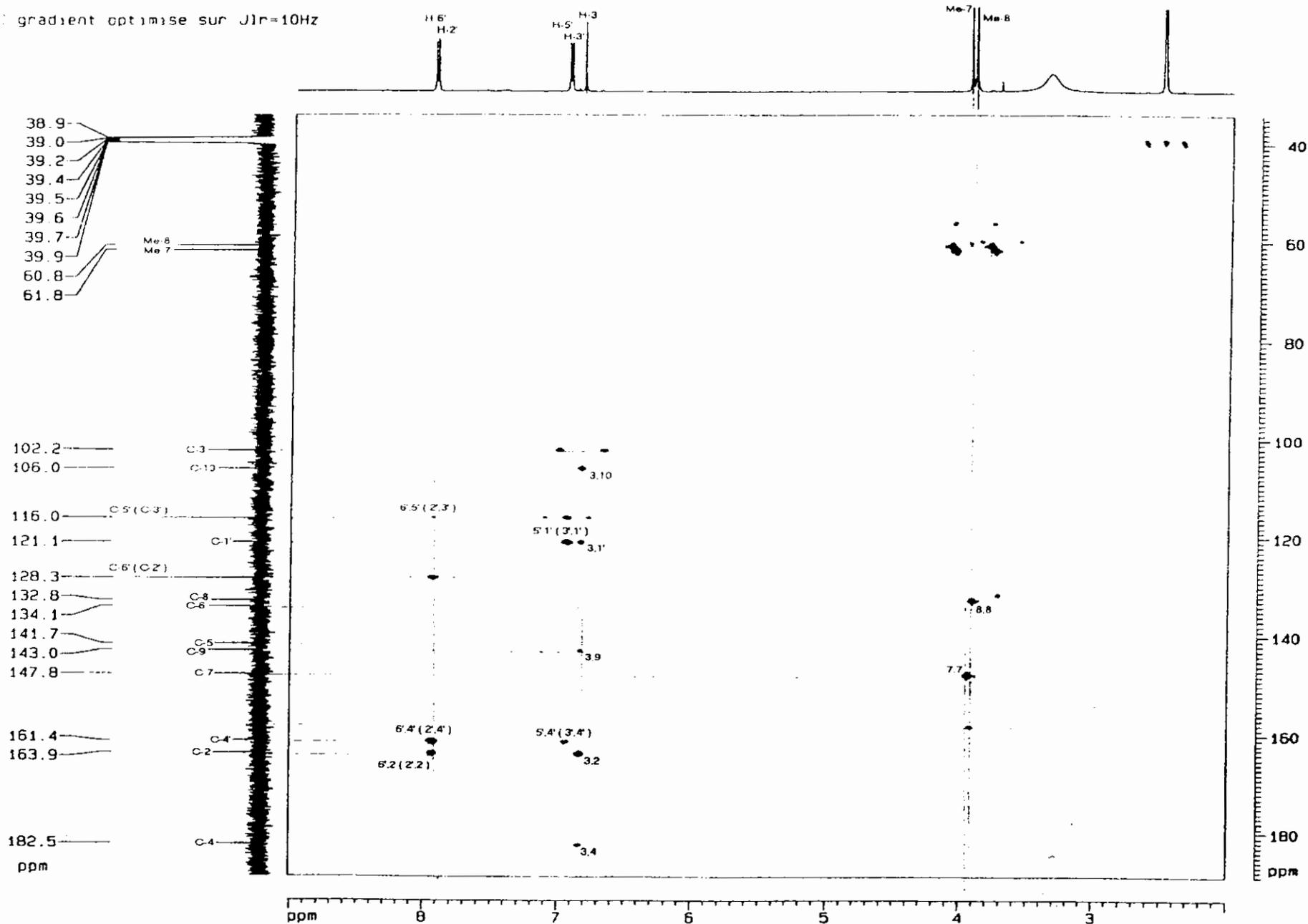
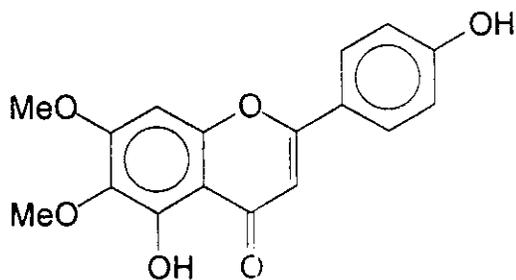


Fig.3.30. Carte HMBC (Acétone) du composé 5,6,4'-OH-7,8-OMeflavone.

ж Компосé Ml₃ (24₂) : 5,4'-OH-6,7-OMeflavone (Cirsimaritine)



* Fluorescence : Violette

* R_fx100 : 90 (S1), 50 (S1'), 44 (S2)

* T_R (HPLC): 87,58 mn

* λ_{max} en nm: BII, BI

- MeOH: 255sh, 287, 337

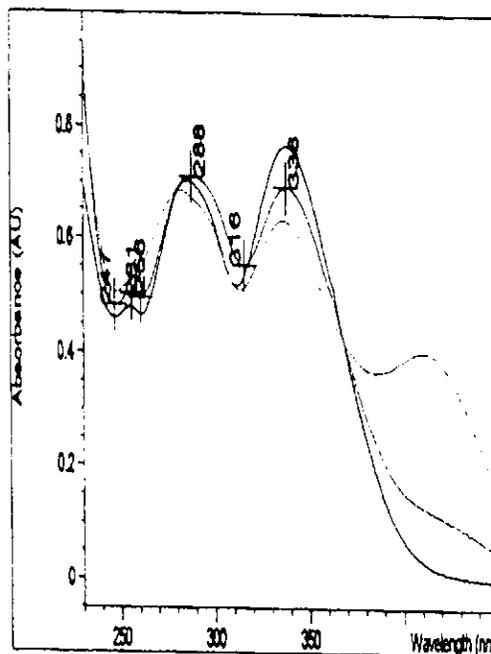
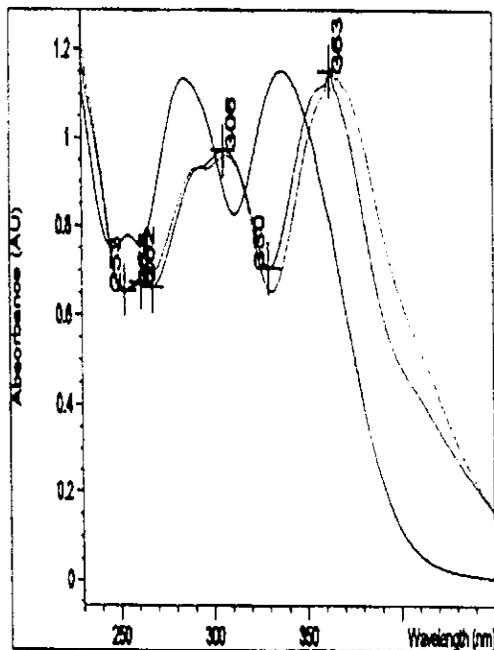
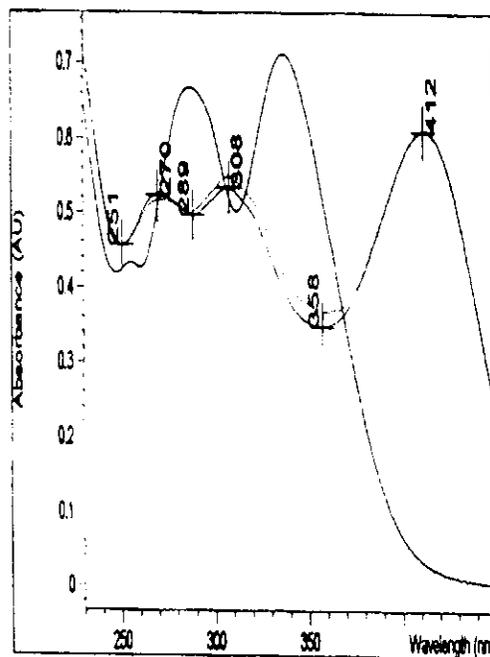
- NaOH: 272, 308, 412

- AlCl₃: 260, 292, 307, 364

- AlCl₃+HCl: 262, 291, 306, 363

- NaOAc: 261, 282, 412

- NaOAc+H₃BO₃: 256, 288, 338



Données de la SM (APCI)			Données de la RMN (HMR, CMR en ppm et HMBC)			
Ions fragments	m/z	%	Position	¹³ C	¹ H	HMBC
M ⁺	314	05	2	163.95		
(M-1) ⁺	313	20	3	102.48	6.85, 1H, s	C-4, C-2, C-9, C-1', C-10
			4	182.10		
(M-15) ⁺	299	05	5	151.96		
(M-1-15) ⁺	298	10	6	131.71		
			7	158.47		
(M-2x15) ⁺	284	15	8	91.44	6.92, 1H, s	C-4, C-7, C-9, C-6, C-10
(M-1-2x15) ⁺	283	100	9	152.50		
= (M-31) ⁺	283	100	10	104.93		
			1'	120.81		
			2'	128.41	7.97, 2H, d (8.80Hz)	C-2, C-4', C-3'
			3'	115.89	6.93, 2H, d (8.50Hz)	C-2, C-4', C-2', C-1'
			4'	161.39		
			5'	115.89	6.93, 2H, d (8.50Hz)	C-2, C-4', C-6', C-1'
			6'	128.41	7.97, 2H, d (8.80Hz)	C-2, C-4', C-3'
			M-6	56.32	3.73, 3H, s	C-6
			M-7	59.91	3.92, 3H, s	C-7, C-8

Tab.3.8. Données de SM et de RMN du composé 5,4'-OH-6,7-OMe flavone.

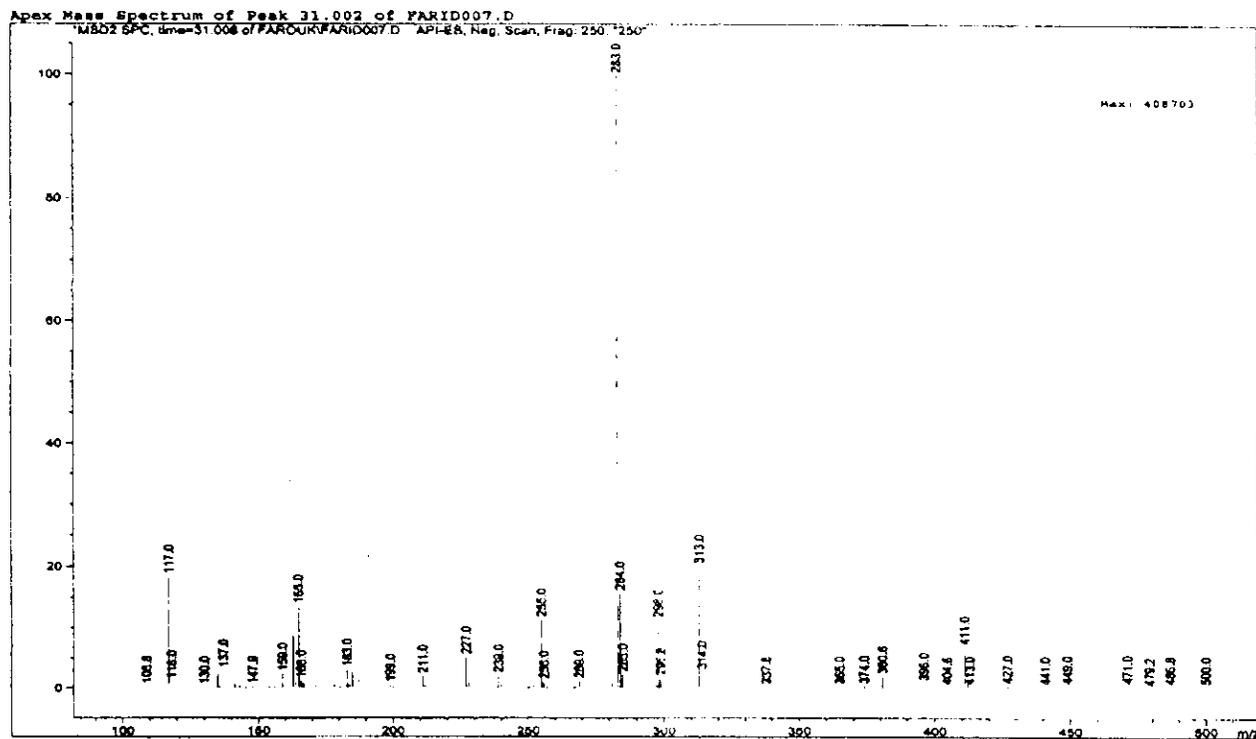
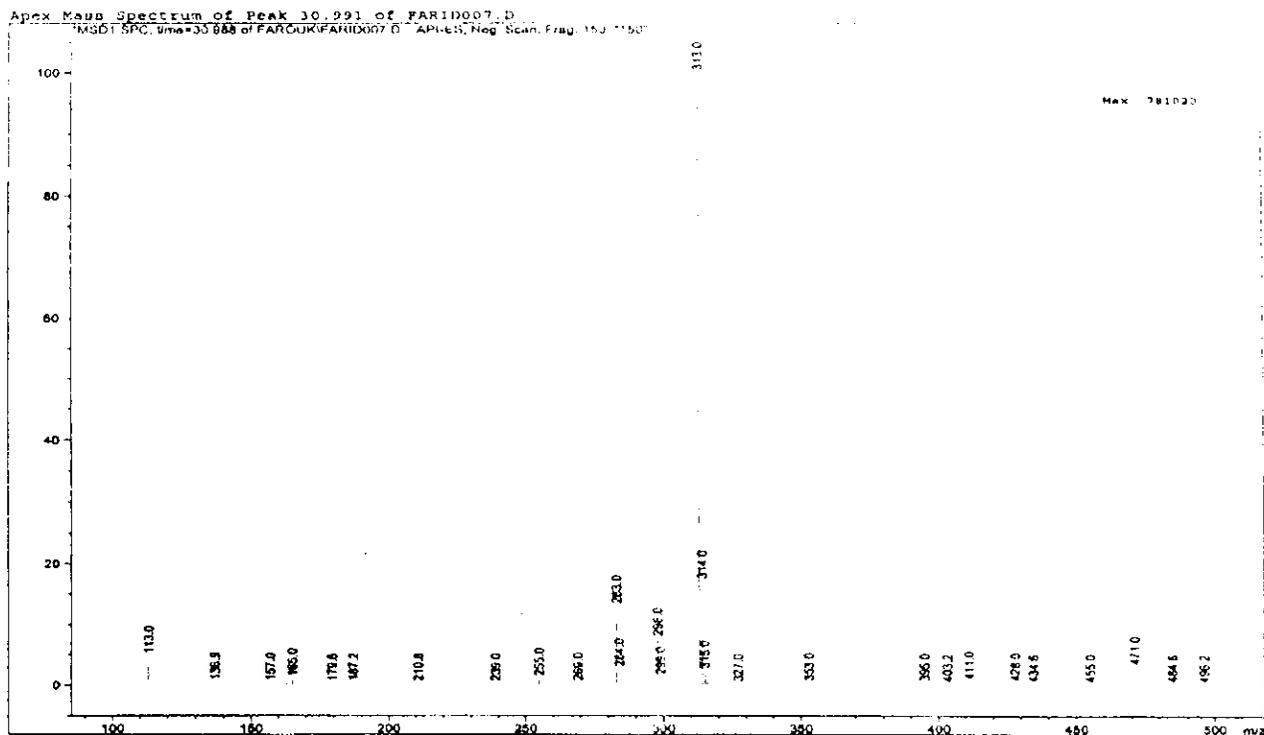


Fig.3.31. Spectres de Masse en APCI du composé 5,4'-OH-6,7-OMeflavone.

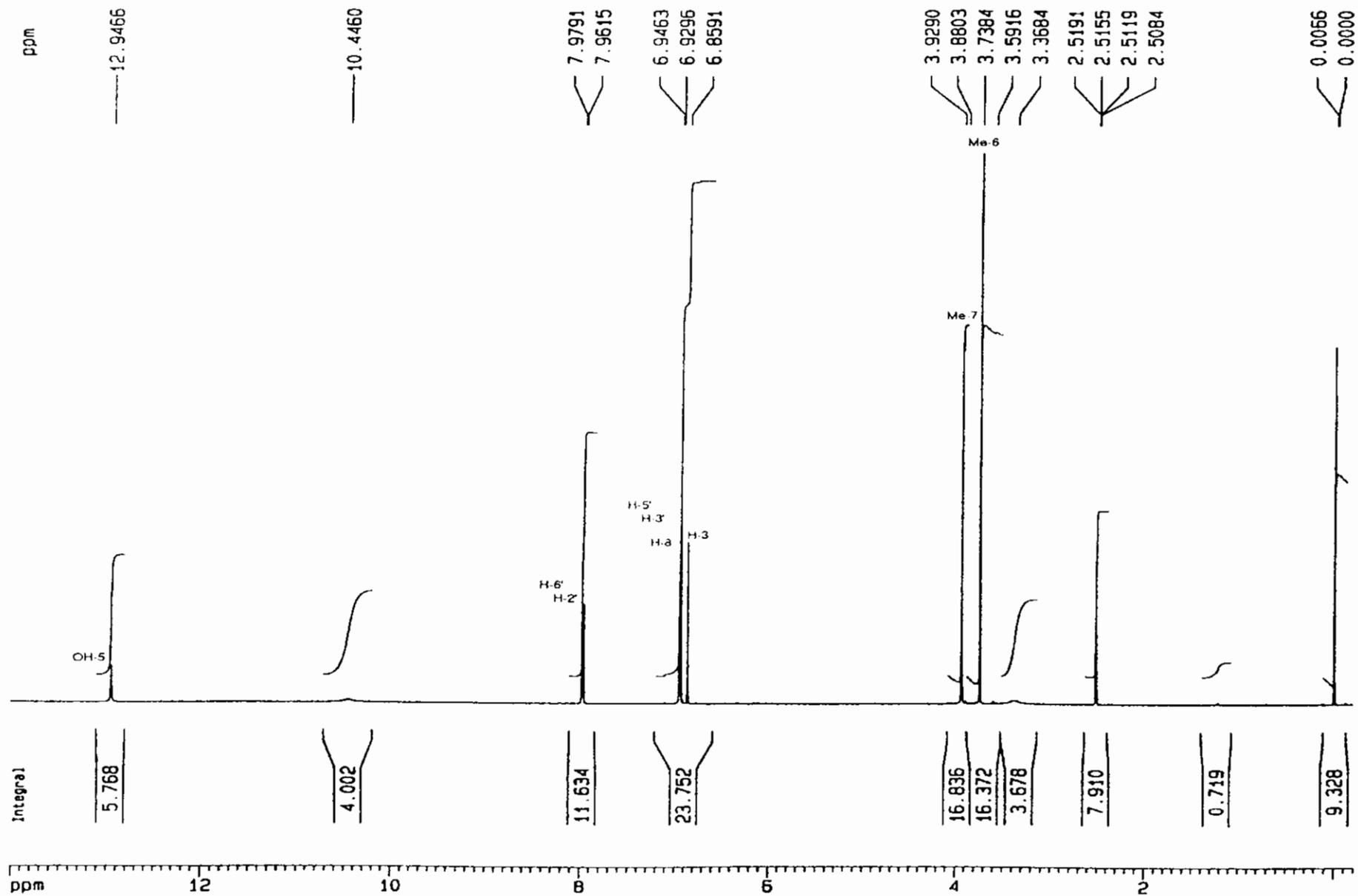


Fig. 3.32. Spectre RMN 1H (DMSO) du composé 5,4'-OH-6,7-OMe flavone.

C13 decouple CPD

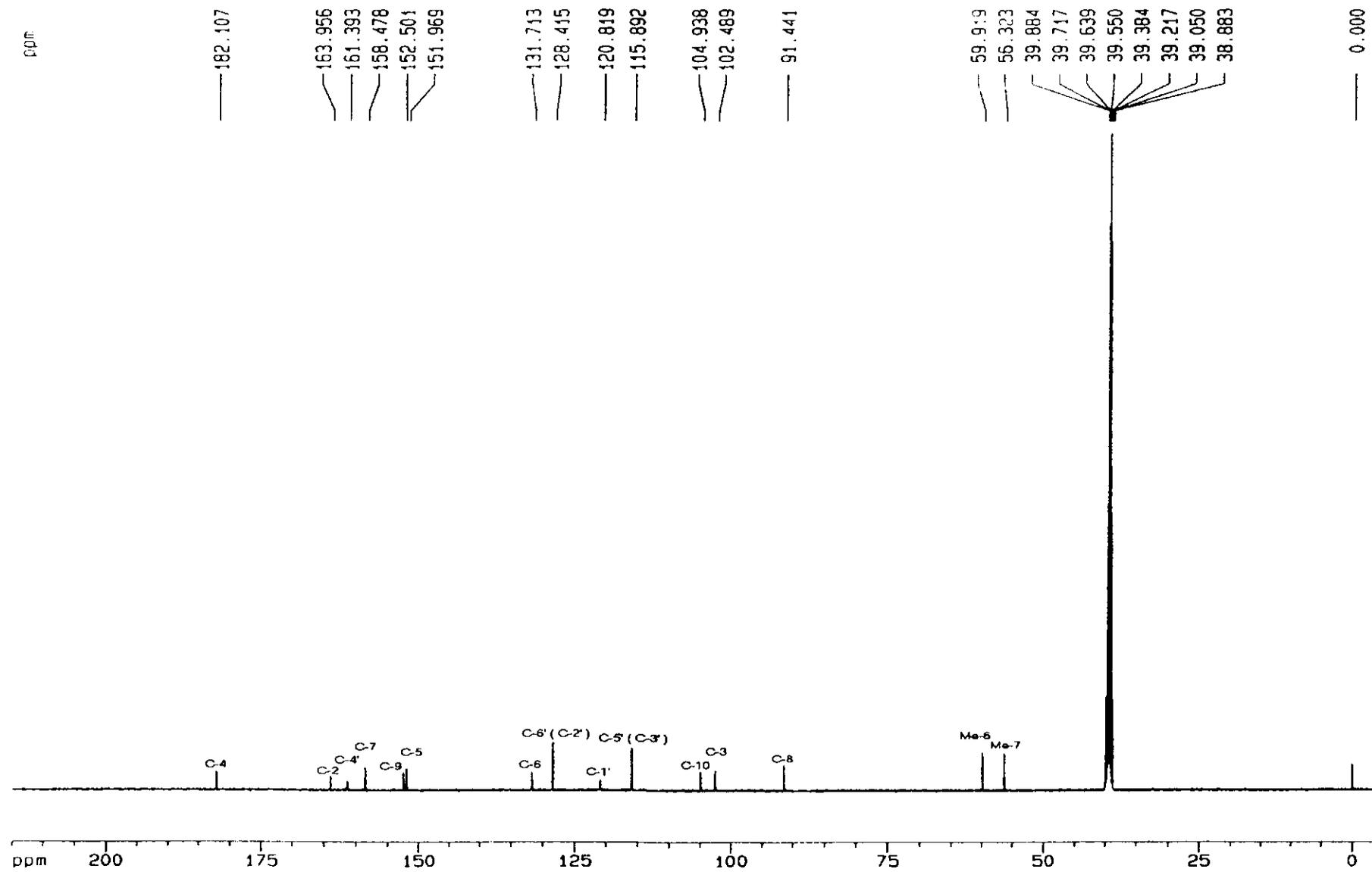


Fig.3.33. Spectre RMN ^{13}C (CDCl_3) du composé 5,4'-OH-6,7-OMe flavone.

HMBC gradient optimise sur Jlc=10Hz

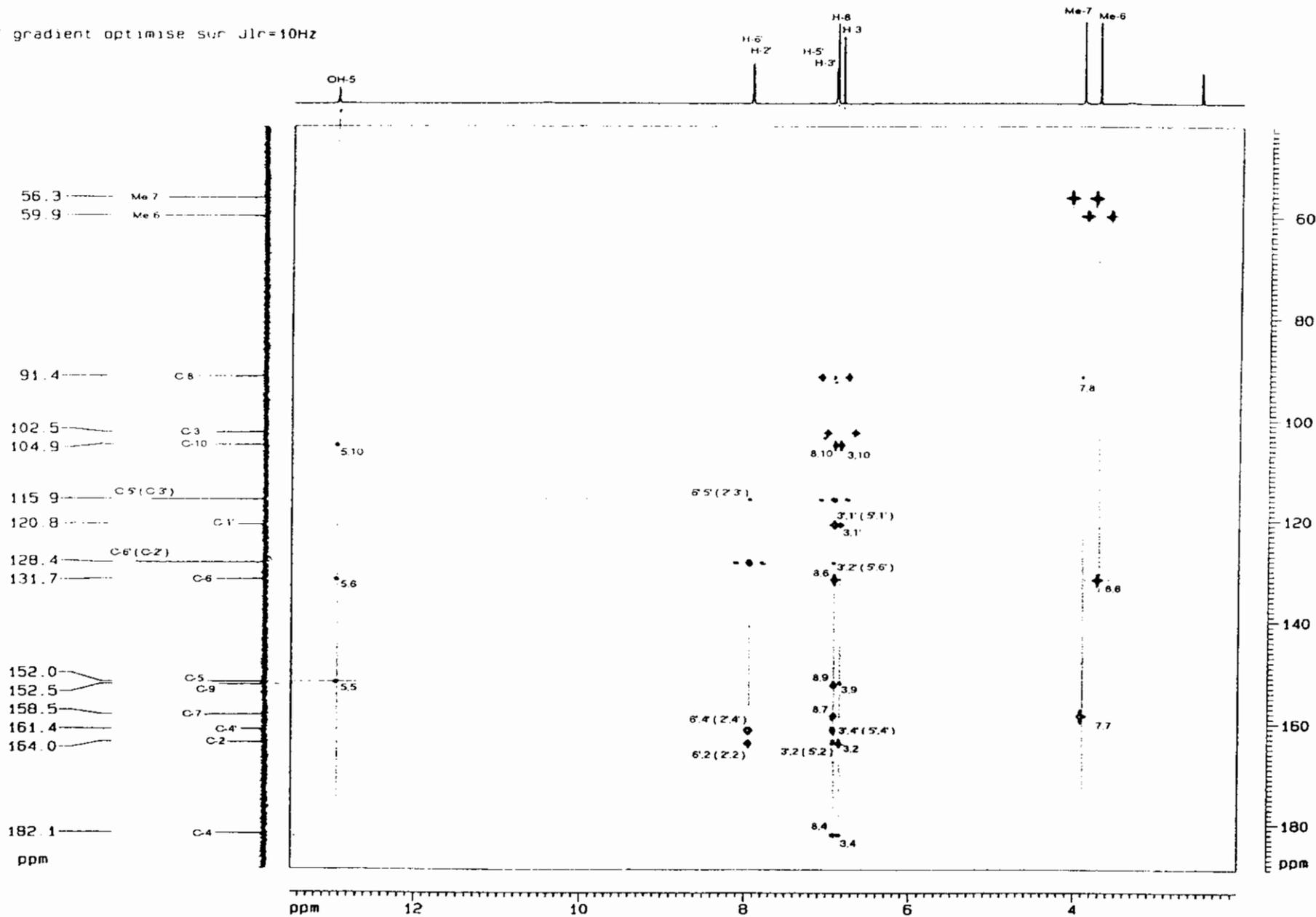
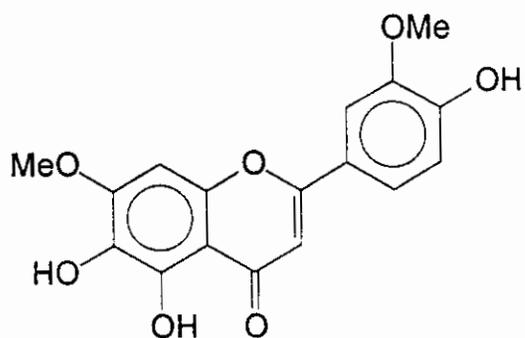


Fig.3.34. Carte HMBC (Acétone) du composé 5,4'-OH-6,7-OMe flavone.

ж Компосé M1₉ (37₁) : 5,6,4'-OH-7,3'-OMe flavone



• Fluorescence : Violette

• $R_f \times 100$: 68 (S1), 12 (S1'), 20 (S2)

• T_R (HPLC): ? mn

• λ_{max} en nm: BII, BI

- MeOH: 245sh, 287, 337

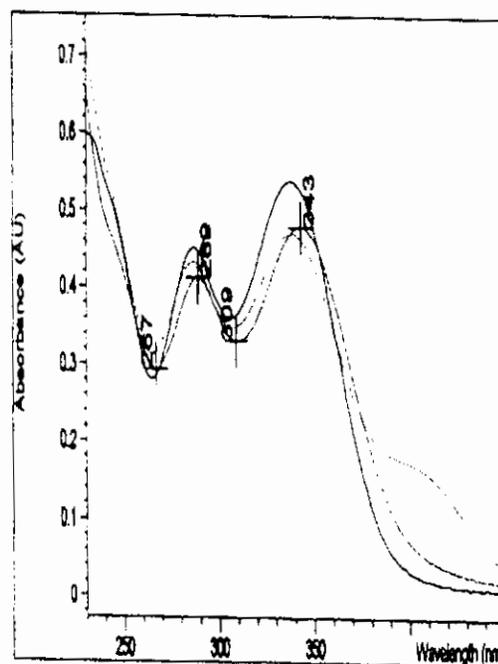
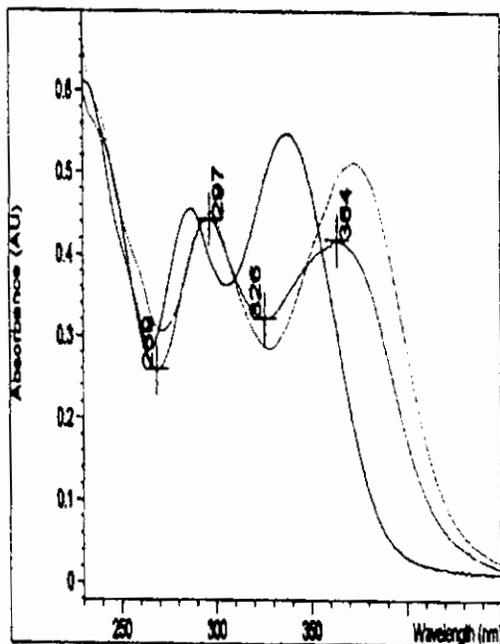
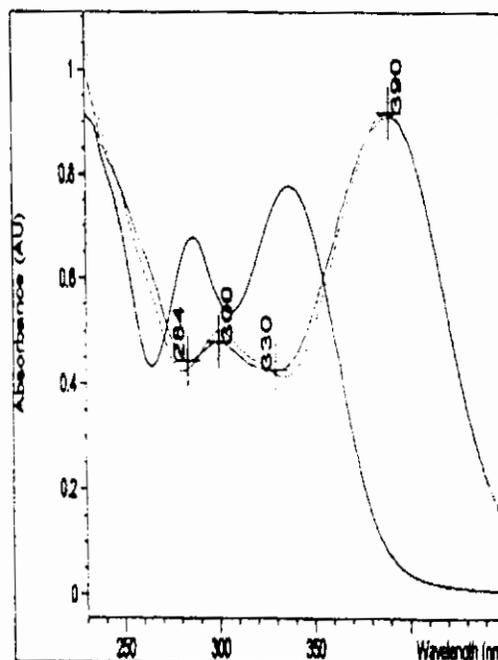
- NaOH: 301, 390

- AlCl₃: 262, 297, 373

- AlCl₃+HCl: 265sh, 297, 364

- NaOAc: 250sh, 286, 339

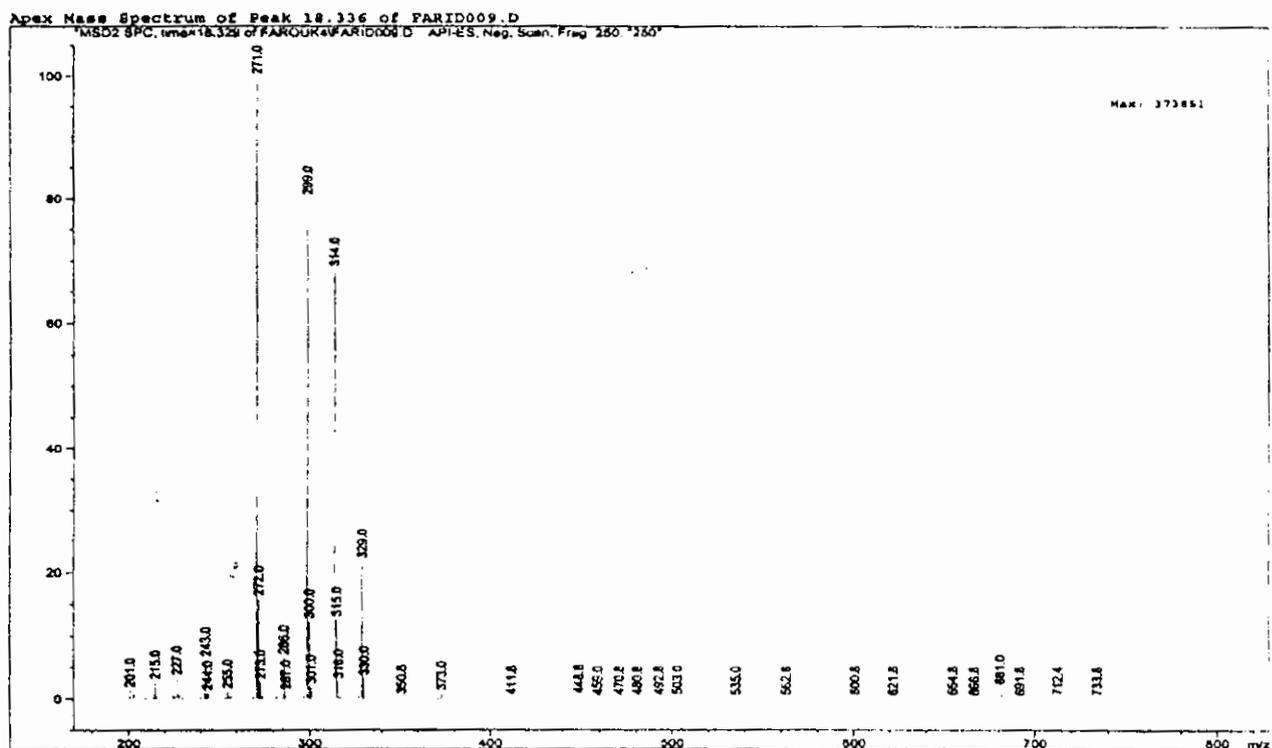
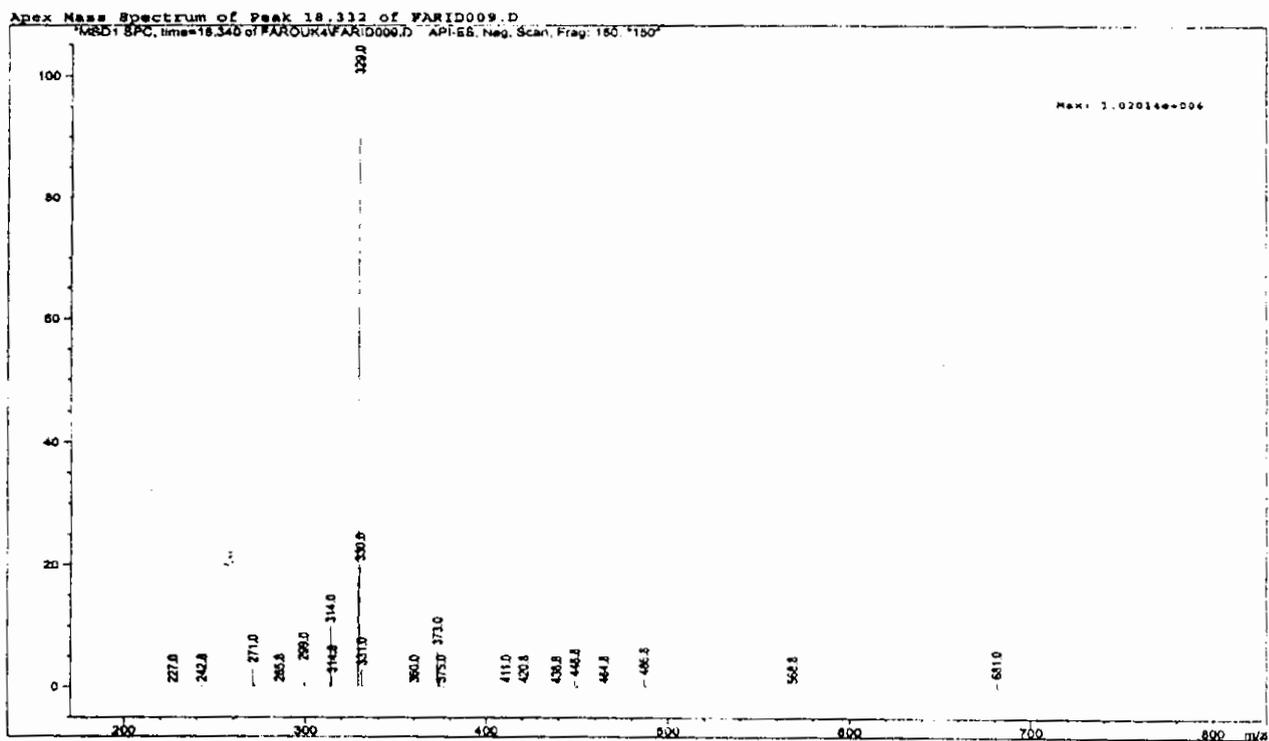
- NaOAc+H₃BO₃: 248sh, 289, 343



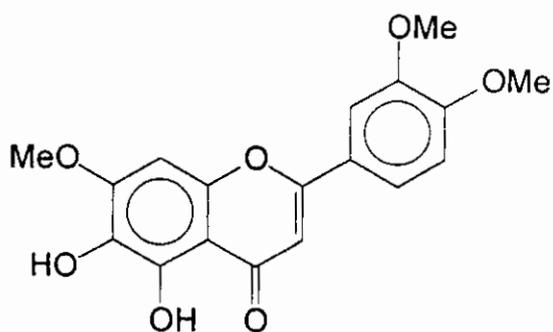
On peut aisément distinguer sur les spectres de Masse les ions fragments suivants:

M^+ : 330 (20); $(M-1)^+$: 329 (100)
 $(M-15)^+$: 315 (12); $(M-1-15)^+$: 314 (70)
 $(M-1-2x15)^+ = (M-31)^+$: 299 (80)
 $(M-1-2x15-28)^+$: 271 (100)

Fig.3.35. Spectres de Masse en APCI du composé 5,6,4'-OH-7,3'-OMeflavone.



ж Composé **M1₁₀** (35₁₁, 40₁₁) : 5,6-OH-7,3',4'-OMe flavone



• Fluorescence : Violette

• $R_f \times 100$: 83 (S1), 32 (S1'), 17 (S2)

• T_R (HPLC): 80,70 mn

• λ_{max} en nm: BII, BI

- MeOH: 240sh, 286, 339

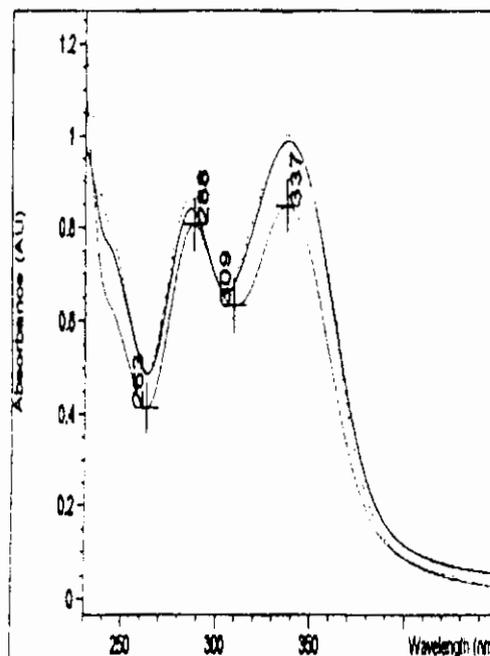
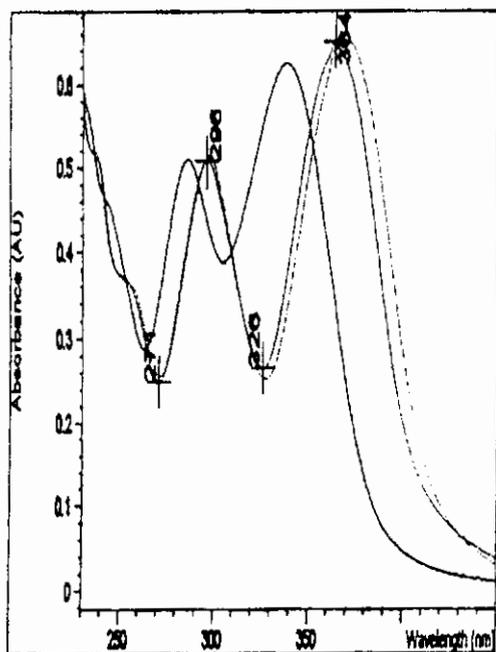
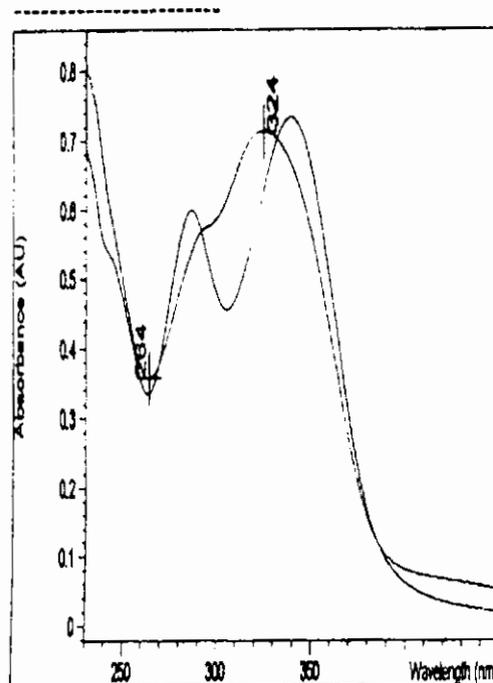
- NaOH: 290sh, 324

- AlCl₃: 240sh, 262sh, 297, 368

- AlCl₃+HCl: 240sh, 262sh, 296, 364

- NaOAc: 248sh, 286, 337

- NaOAc+H₃BO₃: 249sh, 288, 337



M^+ : 344 (20); $(M-1)^+$: 343 (100)
 $(M-15)^+$: 329 (10); $(M-1-15)^+$: 328 (45)
 $(M-2 \times 15)^+$: 314 (20); $(M-1-2 \times 15)^+$: 313 (100)
 $(M-3 \times 15)^+$: 299 (10); $(M-1-3 \times 15)^+$: 298 (35)

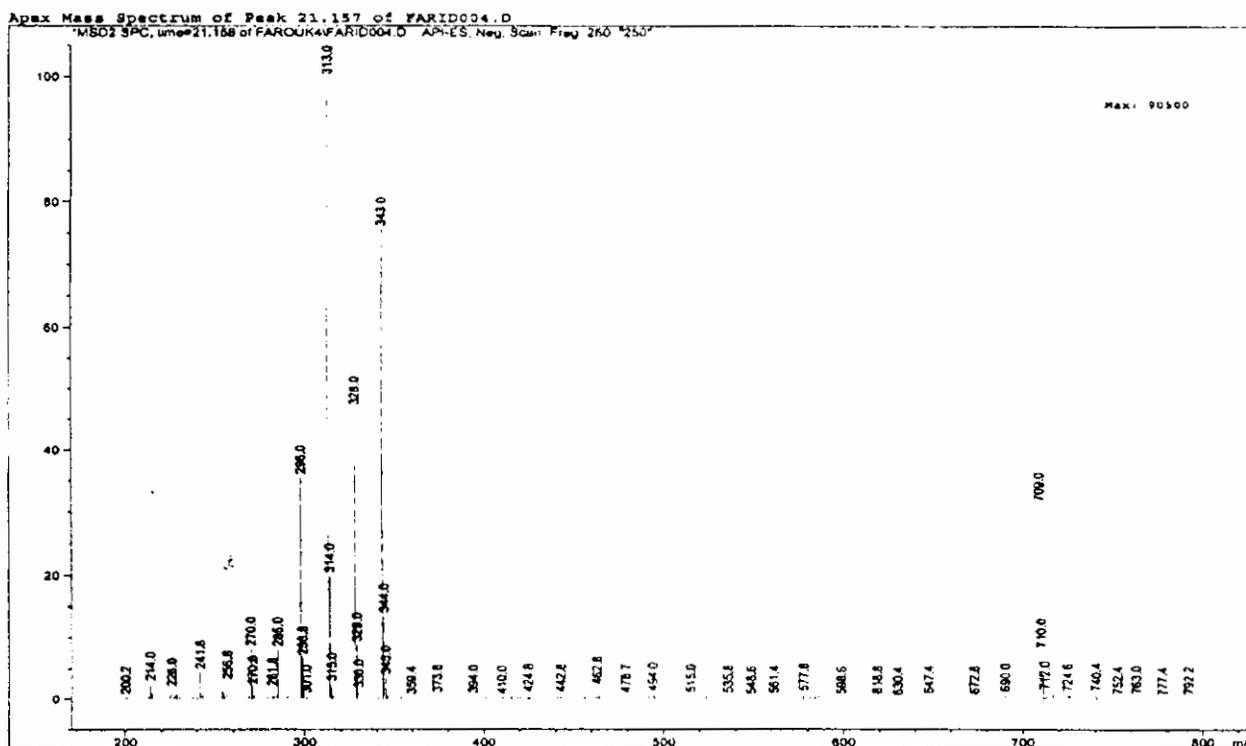
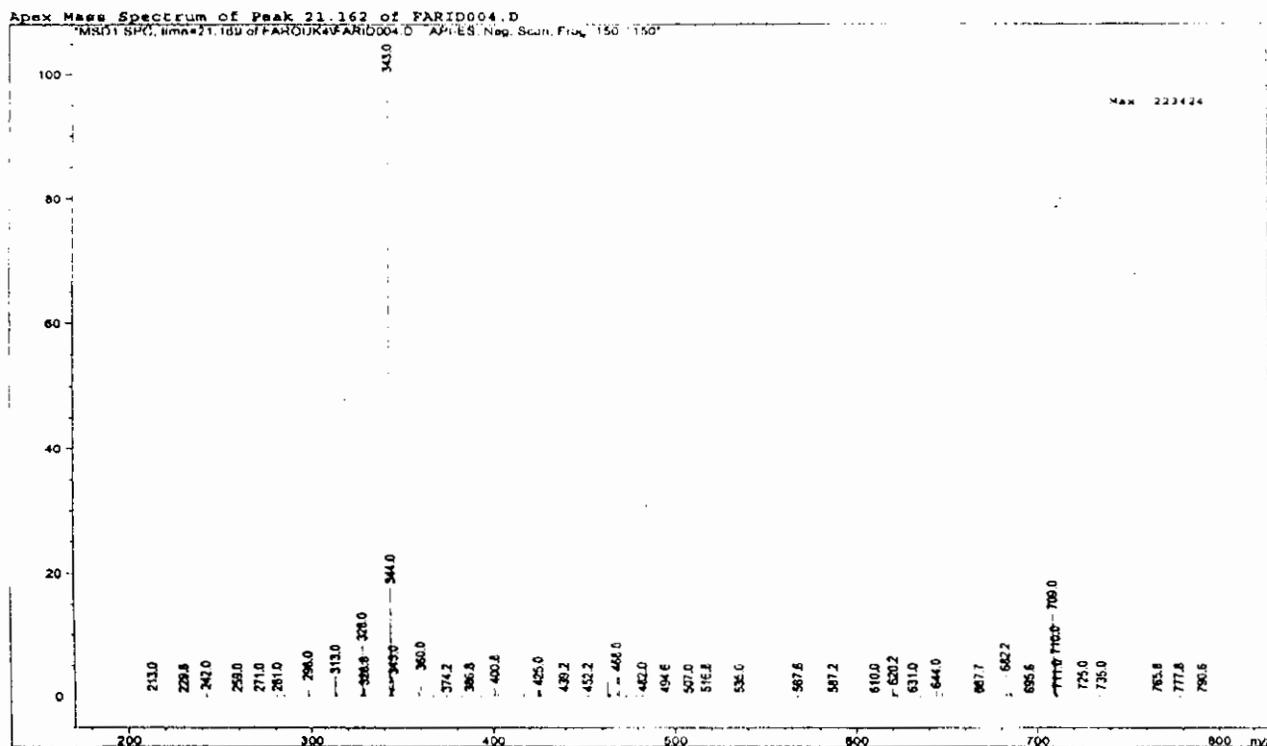
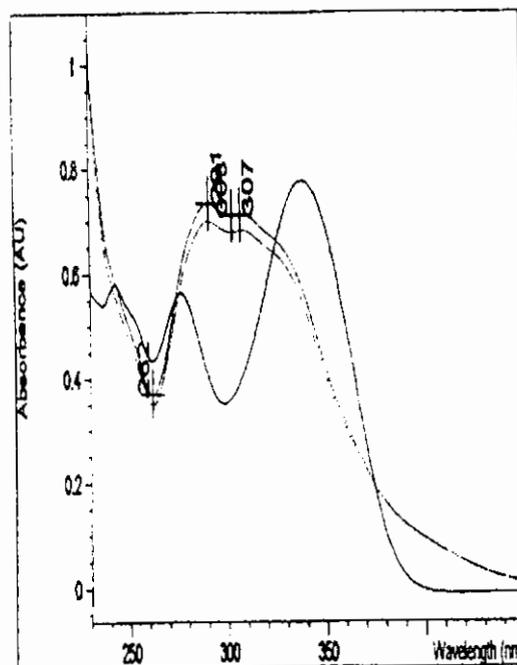
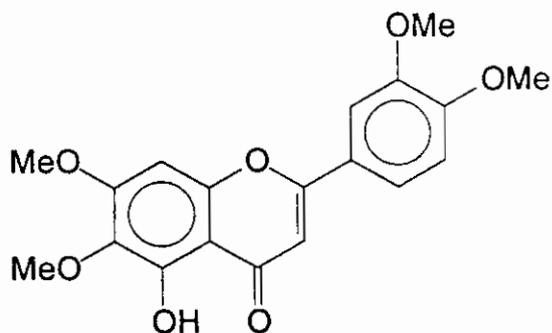


Fig.3.36. Spectres de Masse en APCI du composé 5,6-OH-7,3',4'-OMeflavone.

ж Композе MI₁₁ (4₁): 5-OH-6,7,3',4'-OMe flavone



• Fluorescence : Violette

• $R_f \times 100$: 90 (S1), 85 (S1'), 42 (S2)

• T_R (HPLC): 87,12 mn

• λ_{max} en nm: BII, BI

- MeOH: 243, 276, 338

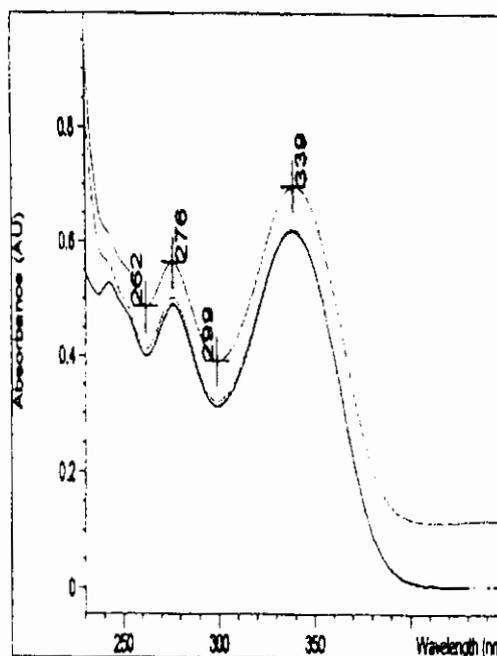
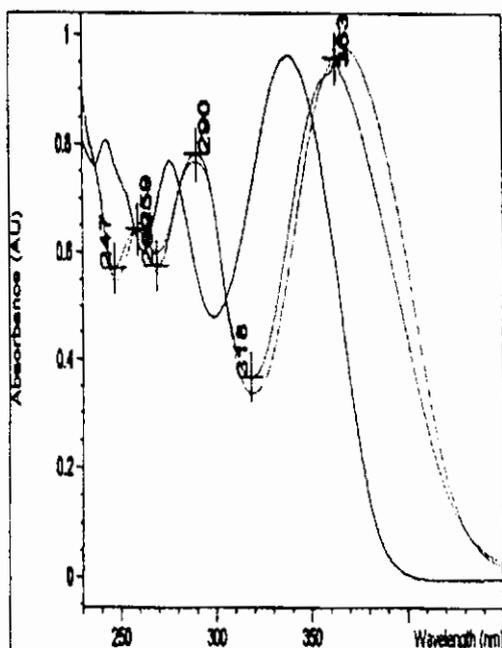
- NaOH: 291, 308

- AlCl₃: 260, 290, 364

- AlCl₃+HCl: 259, 290, 363

- NaOAc: 242sh, 276, 338

- NaOAc+H₃BO₃: 242sh, 276, 339



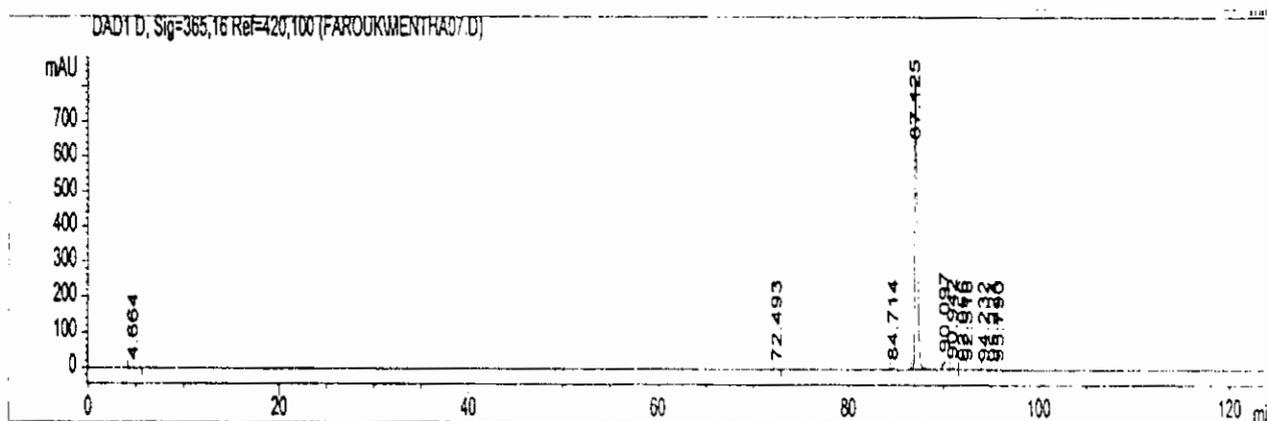
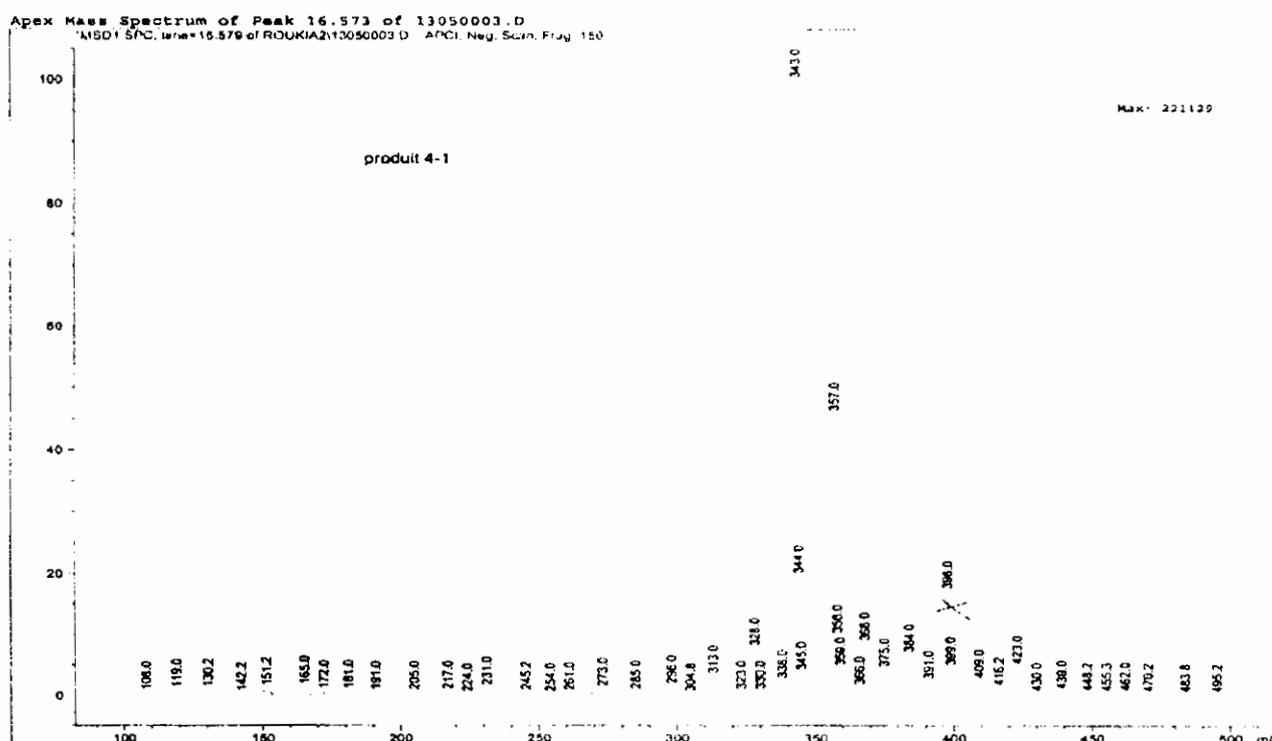
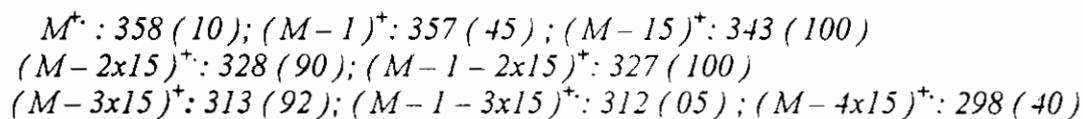


Fig.3.37. Profil HPLC du composé 5-OH-6,7,3',4'-OMeflavone.



Là aussi, on peut distinguer à partir de ces deux spectres de Masse de ce composé, les ions fragments suivants :



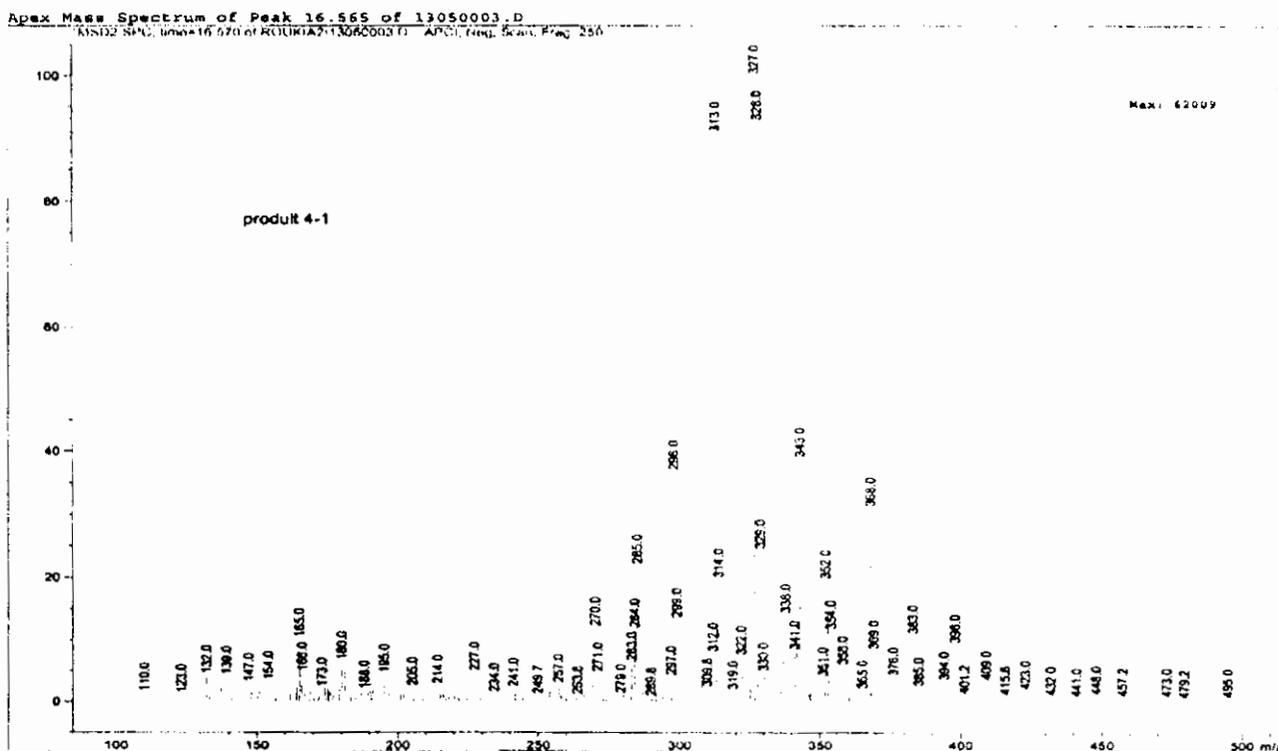


Fig. 3.38. Spectres de Masse en APCI du composé 5-OH-6,7,3',4'OMe flavone.

Avant de terminer avec cette espèce, nous proposons dans ce qui suit un schéma de biosynthèse et confirmant par l'occasion le bien fondé de nos propositions concernant les structures des produits isolés à partir des feuilles de *Mentha longifolia*.

D'ailleurs, ce genre de schéma sera proposé aussi pour *Teucrium atratum* et *Salvia balansae*. Ce choix n'est pas fortuit et il obéit à quelques considérations qui seront abordées dans la conclusion générale.

Les inscriptions OHase et OMTase étant bien évidemment des enzymes nécessaires aux différents passages d'un composé (aglycone de flavone) à un autre, à condition bien sûr que ça soit logique et compréhensible, il s'agit de l'Hydroxylase pour la première et de la O-Méthyl-Transférase pour la seconde.

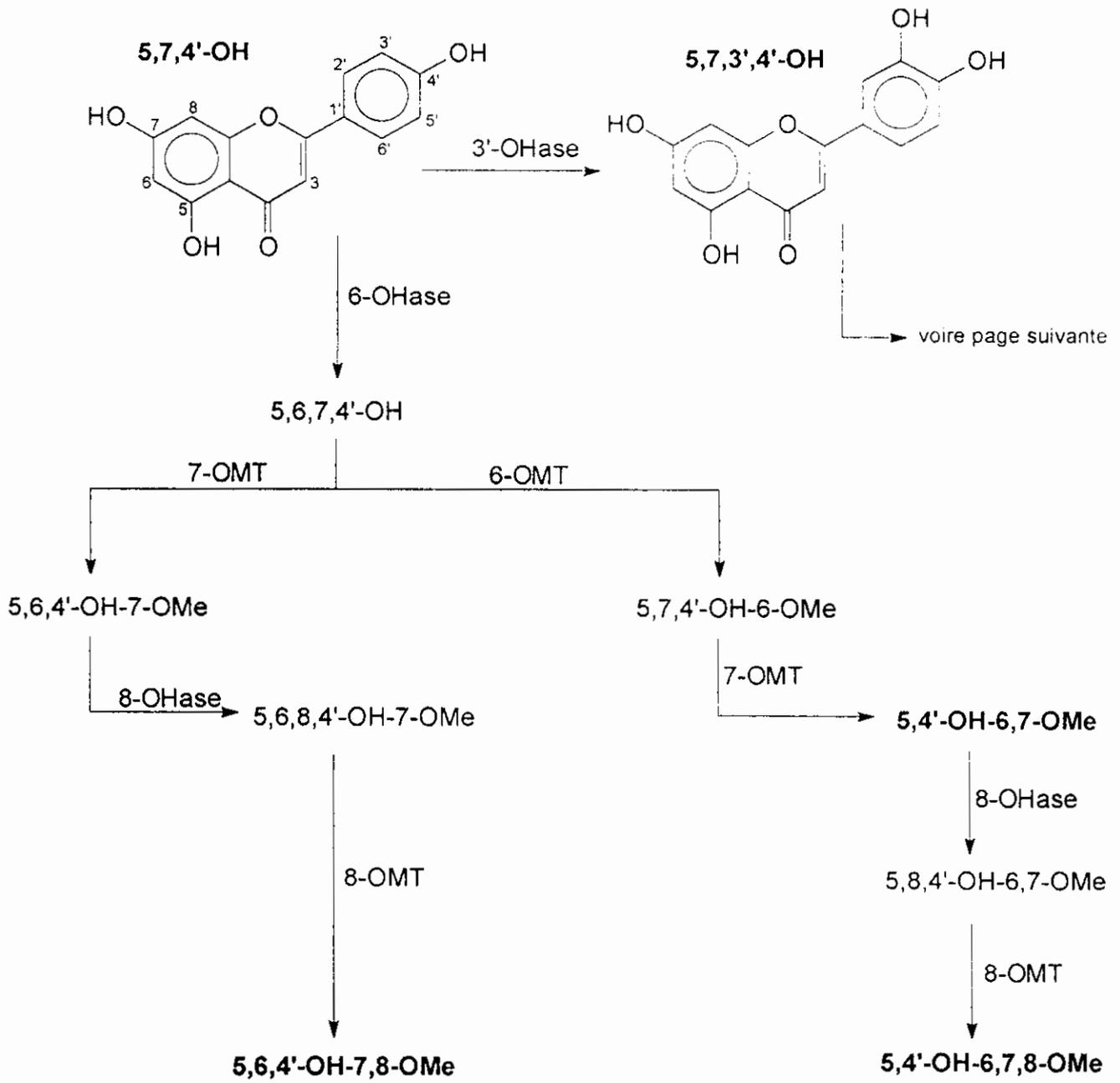


Fig. 3.39a. Schéma de biosynthèse des composés de *M. longifolia* (1).

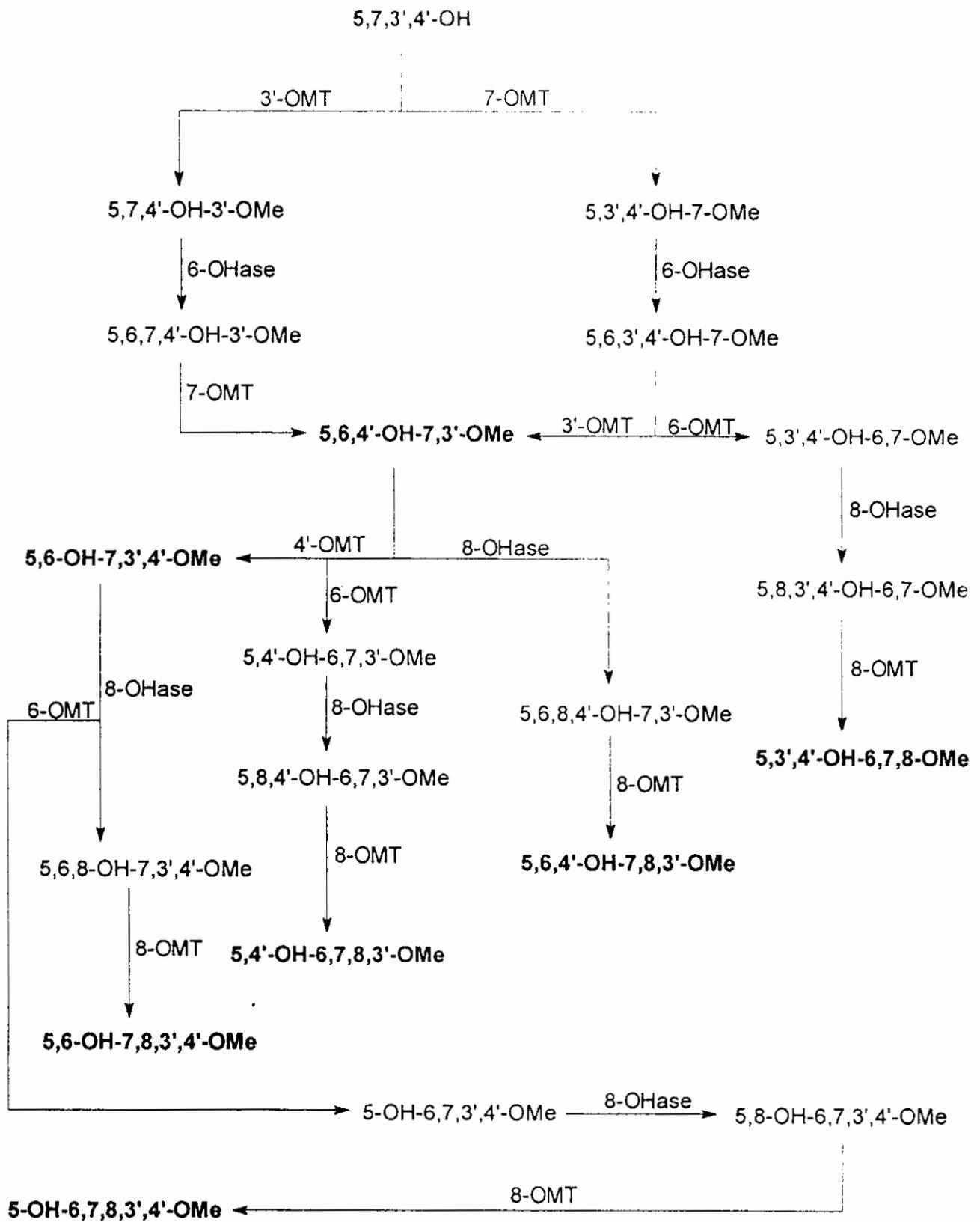
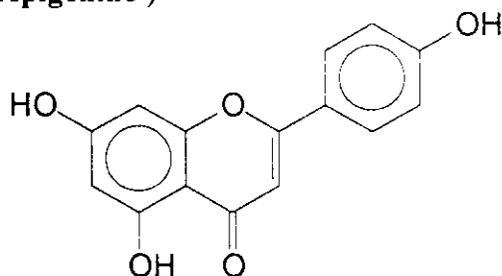


Fig.3.39b. Schéma de biosynthèse des composés de *M. longifolia* (2).

2.2.1.2. *Mentha pulegium*

ж 5,7,4'- trihydroxyflavone (Apigénine)



- Fluorescence : *Violette*

- $R_f \times 100$: 54 (SI), 02 (SI')

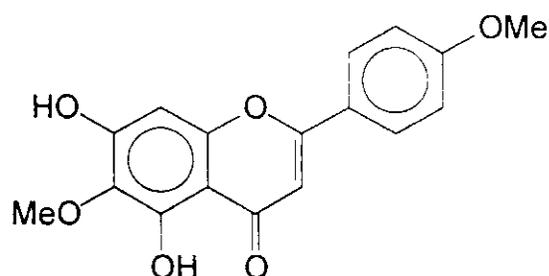
- λ_{max} en nm BII \rightarrow BI: MeOH: 268, 333. NaOH: 275, 326, 392.

$AlCl_3$: 275, 302, 347, 382.

$AlCl_3 + HCl$: 277, 301, 341, 381.

NaOAc: 275, 308, 387. NaOAc + H_3BO_3 : 270, 339.

ж 5,7 - dihydroxy - 6,4' - diméthoxyflavone (Pectolinarigénine)



- Fluorescence : *Violette*

- $R_f \times 100$: 80 (SI), 28 (SI')

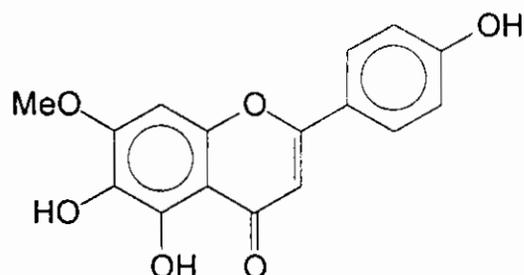
- λ_{max} en nm BII \rightarrow BI: MeOH: 276, 333. NaOH: 276, 318sh, 385.

$AlCl_3$: 269sh, 290, 300, 363.

$AlCl_3 + HCl$: 263, 290, 298, 360.

NaOAc: 274, 388. NaOAc + H_3BO_3 : 275, 337.

ж 5,6,4' - trihydroxy - 7 - méthoxyflavone (Sorbifoline)

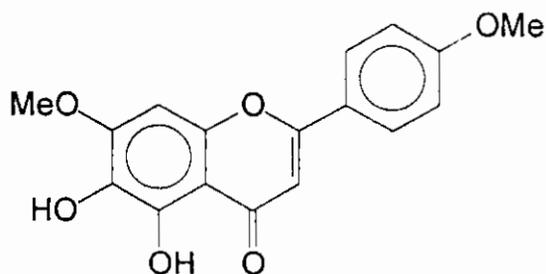


- Fluorescence : *Violette*

- $R_f \times 100$: 66 (SI), 20 (SI')

- λ_{max} en nm BII \rightarrow BI: MeOH: 285, 335. NaOH: 270, 386.
AlCl₃: 263sh, 274, 299, 362.
AlCl₃ + HCl: 265, 298, 350.
NaOAc: 285, 383. NaOAc + H₃BO₃: 286, 340.

ж 5,6 - dihydroxy - 7,4' - diméthoxyflavone (Ladanéine)

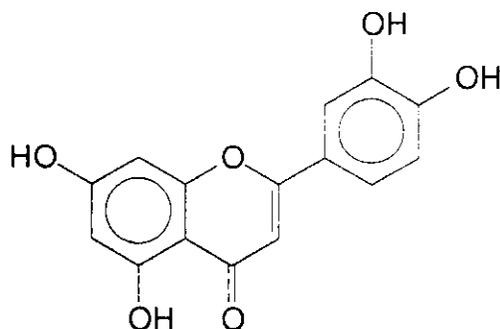


- Fluorescence : *Violette*

- $R_f \times 100$: 82 (SI), 23 (SI')

- λ_{max} en nm BII \rightarrow BI: MeOH: 282, 336. NaOH: 294, 309.
AlCl₃: 263, 291, 365.
AlCl₃ + HCl: 260, 301, 357.
NaOAc: 253, 283, 337. NaOAc + H₃BO₃: 254, 282, 338.

ж 5,7,3',4' - tetrahydroxyflavone (Lutéoline)

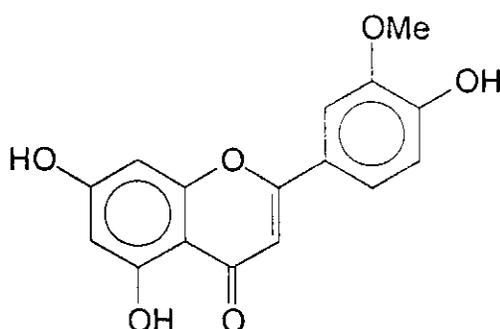


- Fluorescence : *Violette*

- R_{fx} 100 : 28 (S1), 06 (S1')

- λ_{max} en nm BII \rightarrow BI: MeOH: 255sh, 267, 348. NaOH: 266, 311sh, 399.
AlCl₃: 273, 300, 419.
AlCl₃ + HCl: 276, 295, 355, 383.
NaOAc: 270, 403. NaOAc + H₃BO₃: 261, 371.

ж 5,7,4' - trihydroxy - 3' - méthoxyflavone (Chrysoériol)

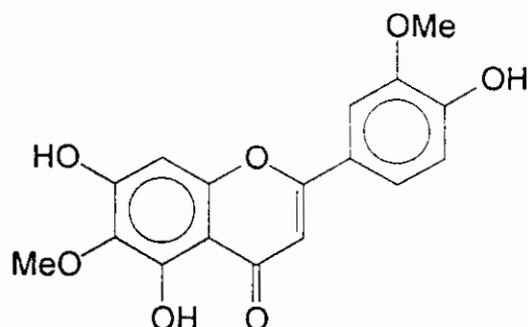


- Fluorescence : *Violette*

- R_{fx} 100 : 61 (S1), 12 (S1')

- λ_{max} en nm BII \rightarrow BI: MeOH: 253sh, 269, 341. NaOH: 270, 303, 391.
AlCl₃: 274, 293, 359, 385.
AlCl₃ + HCl: 277, 293, 351, 385.
NaOAc: 274, 385. NaOAc + H₃BO₃: 269, 345.

ж 5,7,4' - trihydroxy - 6,3' - diméthoxyflavone (Jacéosidine)

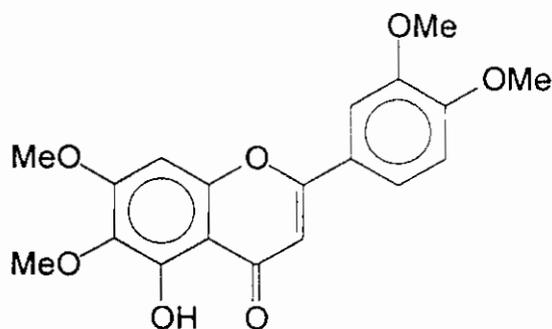


- Fluorescence : Violette

- $R_f \times 100$: 81 (S1), 30 (S1')

- λ_{max} en nm BII \rightarrow BI: MeOH: 252sh, 275, 344. NaOH: 273, 299sh, 396.
AlCl₃: 262, 283, 369.
AlCl₃ + HCl: 260, 289, 359.
NaOAc: 270, 354sh, 404. NaOAc + H₃BO₃: 274, 343.

ж 5 - hydroxy - 6,7,3',4' - tetraméthoxyflavone

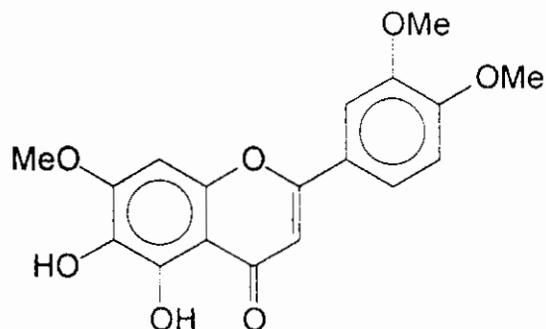


- Fluorescence : Violette

- $R_f \times 100$: 91 (S1), 70 (S1')

- λ_{max} en nm BII \rightarrow BI: MeOH: 256sh, 277, 340. NaOH: 278, 411sh.
AlCl₃: 263, 285, 369.
AlCl₃ + HCl: 260, 288, 359.
NaOAc: 274, 338, 412. NaOAc + H₃BO₃: 252sh, 276, 343.

ж 5,6 - dihydroxy - 7,3',4' - triméthoxyflavone



- Fluorescence : Violette

- $R_f \times 100$: 85 (S1), 65 (S1')

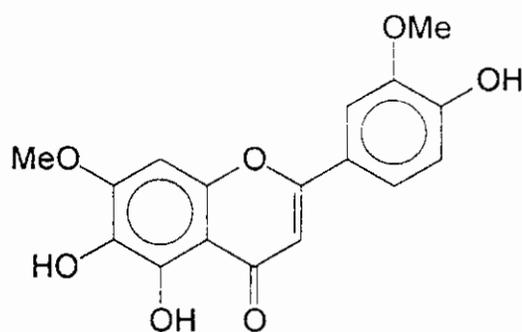
- λ_{max} en nm BII \rightarrow BI: MeOH: 253sh, 280, 338. NaOH: 278, 399.

AlCl₃: 265, 287, 369.

AlCl₃ + HCl: 261, 290, 359.

NaOAc: 274, 404. NaOAc + H₃BO₃: 278, 341.

ж 5,6,4' - trihydroxy - 7,3' - diméthoxyflavone



- Fluorescence : Violette

- $R_f \times 100$: 65 (S1), 25 (S1')

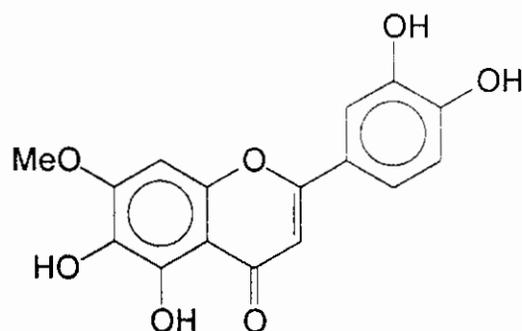
- λ_{max} en nm BII \rightarrow BI: MeOH: 240sh, 285, 343. NaOH: 259, 391.

AlCl₃: 259, 298, 376.

AlCl₃ + HCl: 258, 297, 367.

NaOAc: 281, 395. NaOAc + H₃BO₃: 289, 340.

ж 5,6,3',4' - tetrahydroxy - 7 - méthoxyflavone (Pédalitrine)



- Fluorescence : Violette

- $R_f \times 100$: 35 (S1), 10 (S1')

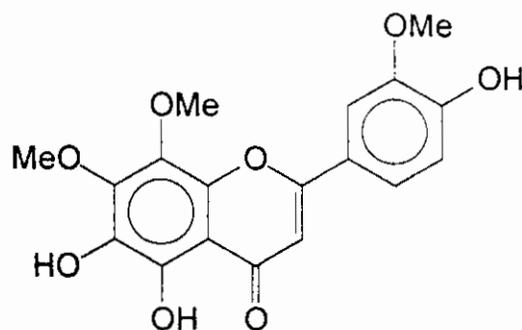
- λ_{max} en nm BII \rightarrow BI: MeOH: 253sh, 283, 342. NaOH: 299, 380.

AlCl₃: 273, 299, 413.

AlCl₃ + HCl: 259, 297, 368.

NaOAc: 271, 387. NaOAc + H₃BO₃: 281, 371.

ж 5,6,4' - trihydroxy - 7,8,3' - triméthoxyflavone (Thymonine)



- Fluorescence : Violette

- $R_f \times 100$: 82 (S1), 29 (S1')

- λ_{max} en nm BII \rightarrow BI: MeOH: 255sh, 290, 344. NaOH: 270, 325sh, 400.

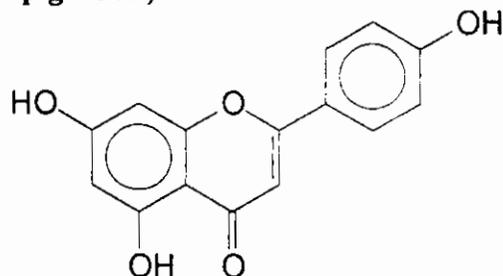
AlCl₃: 246sh, 261, 304, 377.

AlCl₃ + HCl: 246sh, 262, 303, 368.

NaOAc: 270sh, 289, 404. NaOAc + H₃BO₃: 295, 341.

2.2.1.3. *Mentha rotundifolia* (*suoveolens*)

ж 5,7,4'- trihydroxyflavone (Apigénine)



- Fluorescence : *Violette*

- $R_f \times 100$: 56 (SI), 02 (SI')

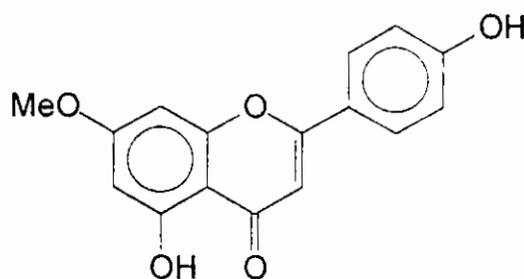
- λ_{max} en nm BII \rightarrow BI: MeOH: 267, 332. NaOH: 270, 320, 395.

AlCl₃: 272, 300, 350, 385.

AlCl₃ + HCl: 275, 301, 342, 382.

NaOAc: 275, 310, 385. NaOAc + H₃BO₃: 270, 338.

ж 5,4'- dihydroxy - 7 - méthoxyflavone (Genkwanine)



- Fluorescence : *Violette*

- $R_f \times 100$: 70 (SI), 21 (SI')

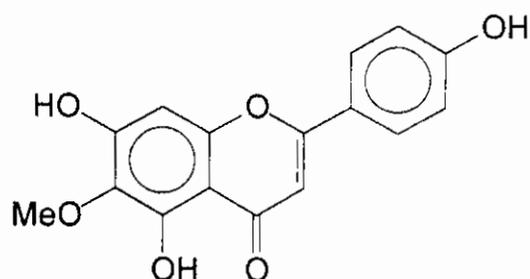
- λ_{max} en nm BII \rightarrow BI: MeOH: 268, 334. NaOH: 268, 386.

AlCl₃: 276, 301, 347, 381.

AlCl₃ + HCl: 277, 300, 341, 379.

NaOAc: 267, 388. NaOAc + H₃BO₃: 268, 336.

ж 5,7,4'- trihydroxy - 6 - méthoxyflavone (Hispiduline)



- Fluorescence : Violette

- $R_f \times 100$: 55 (SI), 18 (SI')

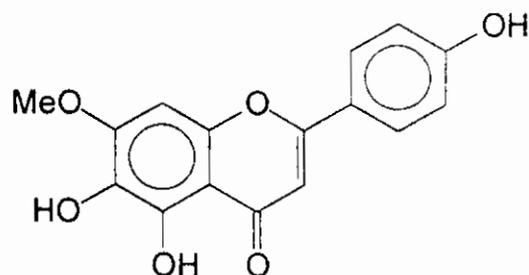
- λ_{max} en nm BII \rightarrow BI: MeOH: 274, 338. NaOH: 268, 387.

AlCl₃: 276, 299sh, 368.

AlCl₃ + HCl: 279, 318sh, 352.

NaOAc: 269, 389. NaOAc + H₃BO₃: 270, 339.

ж 5,6,4' - trihydroxy - 7 - méthoxyflavone (Sorbifoline)



- Fluorescence : Violette

- $R_f \times 100$: 64 (SI), 18 (SI')

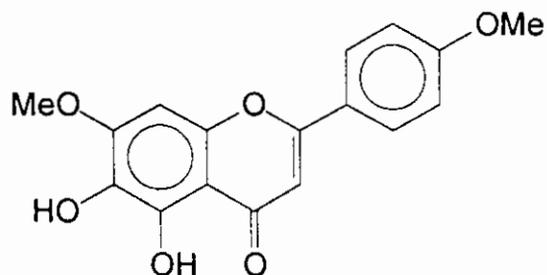
- λ_{max} en nm BII \rightarrow BI: MeOH: 285, 337. NaOH: 272, 388.

AlCl₃: 260sh, 272, 296, 359.

AlCl₃ + HCl: 265, 297, 350.

NaOAc: 286, 385. NaOAc + H₃BO₃: 285, 338.

ж 5,6 - dihydroxy - 7,4' - diméthoxyflavone (Ladanéine)



- Fluorescence : Violette

- $R_f \times 100$: 80 (S1), 22 (S1')

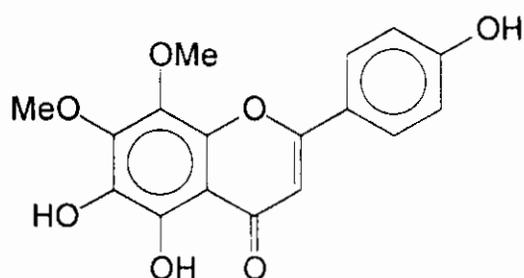
- λ_{max} en nm BII \rightarrow BI: MeOH: 282, 334. NaOH: 290, 312.

AlCl₃: 265, 293, 366.

AlCl₃ + HCl: 258, 300, 359.

NaOAc: 255, 282, 336. NaOAc + H₃BO₃: 254, 280, 336.

ж 5,6,4' - trihydroxy - 7,8 - diméthoxyflavone (Thymusine)



- Fluorescence : Violette

- $R_f \times 100$: 82 (S1), 26 (S1')

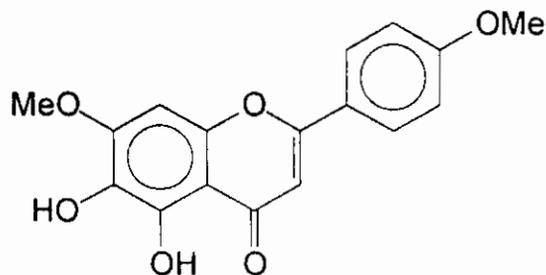
- λ_{max} en nm BII \rightarrow BI: MeOH: 293, 335. NaOH: 325, 385.

AlCl₃: 311, 368.

AlCl₃ + HCl: 309, 362.

NaOAc: 268, 338. NaOAc + H₃BO₃: 299, 339.

ж 5,6 - dihydroxy - 7,4' - diméthoxyflavone (Ladanéine)



- Fluorescence : *Violette*

- $R_f \times 100$: 80 (S1), 22 (S1')

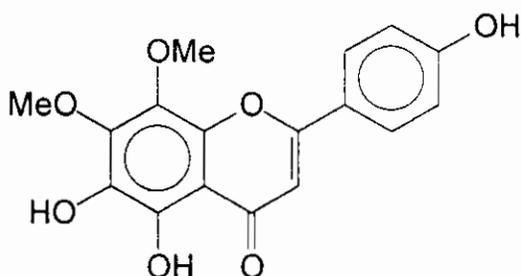
- λ_{max} en nm BII \rightarrow BI: MeOH: 282, 334. NaOH: 290, 312.

AlCl₃: 265, 293, 366.

AlCl₃ + HCl: 258, 300, 359.

NaOAc: 255, 282, 336. NaOAc + H₃BO₃: 254, 280, 336.

ж 5,6,4' - trihydroxy - 7,8 - diméthoxyflavone (Thymusine)



- Fluorescence : *Violette*

- $R_f \times 100$: 82 (S1), 26 (S1')

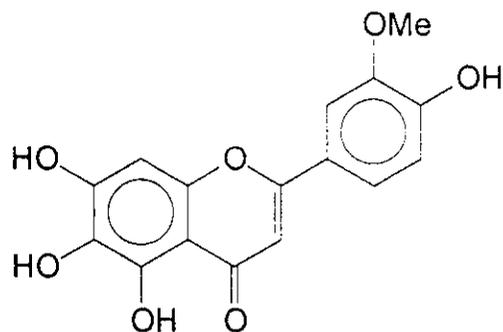
- λ_{max} en nm BII \rightarrow BI: MeOH: 293, 335. NaOH: 325, 385.

AlCl₃: 311, 368.

AlCl₃ + HCl: 309, 362.

NaOAc: 268, 338. NaOAc + H₃BO₃: 299, 339.

ж 5,6,7,4' - tetrahydroxy - 3' - méthoxyflavone (Nodiflorétine)

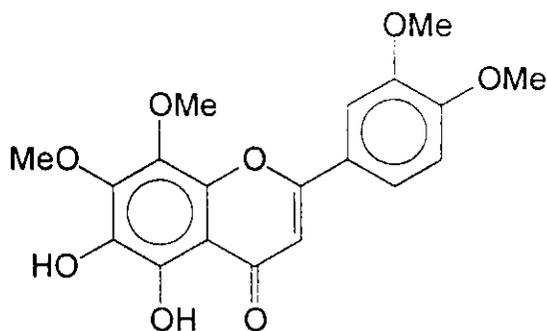


- Fluorescence : Violette

- $R_f \times 100$: 68 (SI), 18 (SI')

- λ_{max} en nm BII \rightarrow BI: MeOH: 254sh, 285, 342. NaOH: 259, 306, 390.
AlCl₃: 259, 298, 374.
AlCl₃ + HCl: 256, 297, 367.
NaOAc: 267, 397. NaOAc + H₃BO₃: 289, 341.

ж 5,6 - dihydroxy - 7,8,3',4' - tetraméthoxyflavone

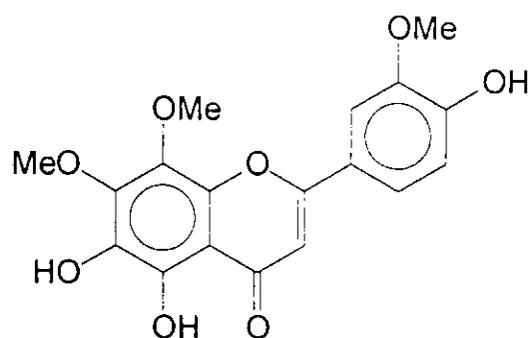


- Fluorescence : Violette

- $R_f \times 100$: 92 (SI), 44 (SI')

- λ_{max} en nm BII \rightarrow BI: MeOH: 253sh, 290, 338. NaOH: 320.
AlCl₃: 262, 305, 369. AlCl₃ + HCl: 262, 304, 360.
NaOAc: 291, 315, 321sh. NaOAc + H₃BO₃: 291, 310.

ж 5,6,4' - trihydroxy - 7,8,3' - triméthoxyflavone (Thymonine)



- Fluorescence : Violette

- $R_f \times 100$: 81 (S1), 27 (S1')

- λ_{max} en nm BII \rightarrow BI: MeOH: 252sh, 291, 344. NaOH: 268, 320sh, 398.

AlCl₃: 244sh, 261, 302, 312, 379.

AlCl₃ + HCl: 244sh, 266, 303, 312, 366.

NaOAc: 268sh, 289, 400. NaOAc + H₃BO₃: 292, 343.

Le tableau suivant énumère les différents modes de substitution du noyau A à travers les aglycones de flavones isolés et identifiés à partir des trois espèces du genre *Mentha* étudiées.

Modes de substitution du noyau A	Distribution dans les espèces étudiées		
	<i>M.longifolia</i>	<i>M.rotundifolia</i>	<i>M.pulegium</i>
5,7 – OH	(-)	(+ +)	(+ + +)
5 – OH – 7 – OMe	(-)	(+)	(-)
5,7 – OH – 6 – OMe	(-)	(+ +)	(+ +)
5 – OH – 6,7 – OMe	(+ +)	(-)	(+)
5 – OH – 6,7,8 – OMe	(+ + + +)	(-)	(-)
5,6,7 – OH	(-)	(+)	(-)
5,6 – OH – 7 – OMe	(+ +)	(+ +)	(+ + + + +)
5,6 – OH – 7,8 – OMe	(+ + +)	(+ +)	(+)

Tab.3.9. Substitutions des noyaux A présentes dans *Mentha* étudiées.

(nbre de +) = nombre de molécules correspondantes
 (-) = absence // // //

Une simple évaluation des cartes flavoniques selon le modèle structural propre seulement au noyau A, permet de mettre en évidence quelques confirmations des résultats des travaux antérieurs mais aussi de déceler quelques particularités liées directement à ce travail par le biais d'un certain nombre de première citation de molécules pour le genre *Mentha*.

En effet, certains modèles de structure vont dans le même sens que les affirmations des données de la littérature détectés antérieurement. Ainsi, les modèles 5-OH-6,7-OMe, 5-OH-6,7,8-OMe et enfin le 5,6-OH-7-OMe flavone sont largement représentés chez les trois espèces étudiées.

Simplement, les flavones 5,4'-OH-6,7-OMe et 5-OH-6,7,3',4'-OMe pour le premier modèle ; la 5,4'-OH-6,7,8,3'-OMe flavone pour le second et enfin la 5,6,3',4'-OH-7-OMe flavone pour le troisième modèle n'ont à ce jour été signalées chez aucune espèce du genre *Mentha* ; ce qui à la limite peut constituer une première citation et c'est là où peut être résider la première particularité du genre *Mentha* de la flore d'Algérie.

Toujours concernant les particularités, la présence de modèles jusque là signalés absents ne peut que confirmer la spécificité géoclimatique de ce genre de Labiées.

Effectivement, les flavones isolées et identifiées ici et là chez ce genre et qui sont affiliées aux modèles 5-OH-7-OMe, 5,7-OH-6-OMe et 5,6,7-OH constituent à coup sûr une première citation au sein de *Mentha* ; il s'agit respectivement de la 5,4'-OH-7-OMe flavone identifiée chez *M.rotundifolia*, des flavones 5,7,4'-OH-6-OMe et 5,7-OH-6,4'-OMe identifiées aussi chez *M.rotundifolia* et *M.pulégium* pour la seconde molécule et enfin pour le troisième modèle, l'aglycone de flavone 5,6,7,4'-OH-3'-OMe chez aussi *M.rotundifolia*.

Enfin, la présence du Chrysoériol (5,7,4'-OH-3'-OMe flavone), molécule très classique dans la littérature des flavonoides et identifiée chez *M.pulégium* peut aussi constituer une première citation pour tout le genre *Mentha*.

2.2.2. Genre *Teucrium*

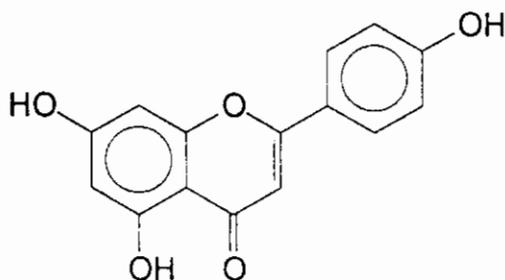
L'identification structurale des produits de l'espèce *Teucrium flavum* L. a été établie de la même manière que celle concernant les aglycones flavoniques du genre *Salvia* c'est à dire en se basant sur les données des différents R_f , des séries spectrales UV-Visible et bien sûr les Co-Chromatographies en présence de témoins authentiques.

Pour l'espèce *Teucrium atratum* Pomel, en plus de ces considérations, quelques spectres de Masse ont été réalisés puisque les conditions pratiques l'ont permis. Ces spectres de Masse ont été enregistrés en mode Impact Electronique ; ce qui a permis d'avoir (pour quelques uns), des schémas de fragmentation classiques comme indiqué dans la deuxième partie.

Nous tenons à préciser aussi que ces derniers l'ont été avec des quantités acceptables et suffisantes pour leur faire subir cette technique ; chose qui n'est pas toujours évidente.

2.2.2.1. *Teucrium flavum*

✱ 5,7,4'- trihydroxyflavone (Apigénine)



- Fluorescence : Violette

- $R_f \times 100$: 48 (S1), 05 (S2)

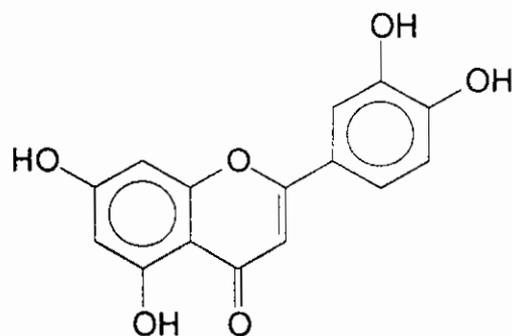
- λ_{max} en nm BII \rightarrow BI: MeOH: 269, 330. NaOH: 273, 303, 390.

AlCl₃: 274, 303, 348, 378.

AlCl₃ + HCl: 276, 301, 336, 375.

NaOAc: 273, 292, 355. NaOAc + H₃BO₃: 270, 334.

ж 5,7,3',4'- tetrahydroxyflavone (Lutéoline)

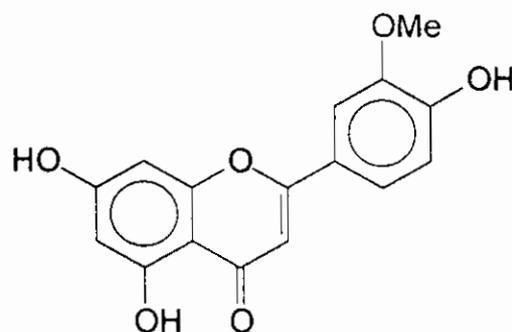


- Fluorescence : Violette

- $R_f \times 100$: 30 (S1), 07 (S2)

- λ_{max} en nm BII \rightarrow BI: MeOH: 254, 262sh, 344. NaOH: 266, 399.
AlCl₃: 274, 318, 411. AlCl₃ + HCl: 272, 292, 355, 381.
NaOAc: 266, 392. NaOAc + H₃BO₃: 262, 370.

ж 5,7,4'- trihydroxy - 3'- méthoxyflavone (Chrysoériol)

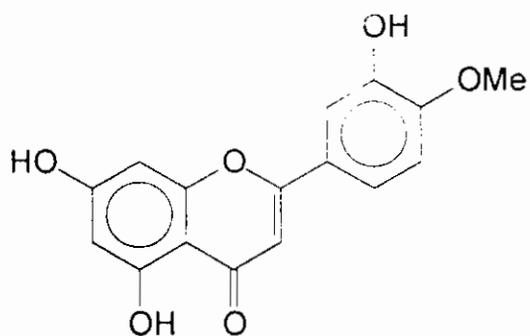


- Fluorescence : Violette

- $R_f \times 100$: 50 (S1), 10 (S2)

- λ_{max} en nm BII \rightarrow BI: MeOH: 252, 267, 341. NaOH: 270, 296sh, 386.
AlCl₃: 275, 355, 387. AlCl₃ + HCl: 276, 350, 380.
NaOAc: 272, 332sh, 380. NaOAc + H₃BO₃: 268, 349.

ж 5,7,3'- trihydroxy - 4'- méthoxyflavone (Diosmétime)

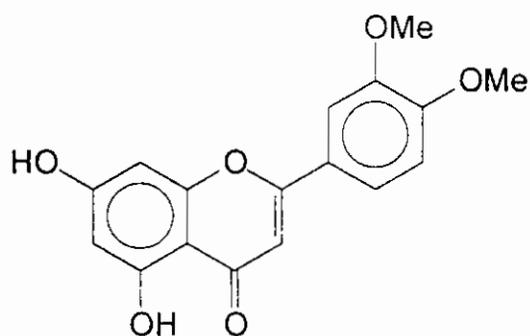


- Fluorescence : Violette

- $R_f \times 100$: 65 (S1), 12 (S2)

- λ_{max} en nm BII \rightarrow BI: MeOH: 251, 268, 290sh, 342. NaOH: 269, 304, 384.
AlCl₃: 267, 275, 358, 385. AlCl₃ + HCl: 277, 352, 382.
NaOAc: 270, 379. NaOAc + H₃BO₃: 269, 349.

ж 5,7 - dihydroxy - 3',4'- diméthoxyflavone

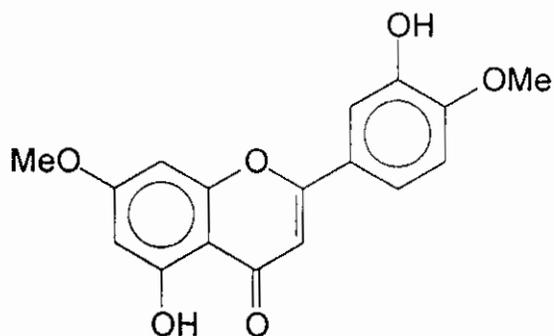


- Fluorescence : Violette

- $R_f \times 100$: 80 (S1), 20 (S2)

- λ_{max} en nm BII \rightarrow BI: MeOH: 250, 267, 291sh, 342. NaOH: 266, 379.
AlCl₃: 260, 276, 358, 383. AlCl₃ + HCl: 262, 353, 382sh.
NaOAc: 268, 338. NaOAc + H₃BO₃: 252, 267, 344.

ж 5,3' - dihydroxy - 7,4' - diméthoxyflavone (Pilloine)

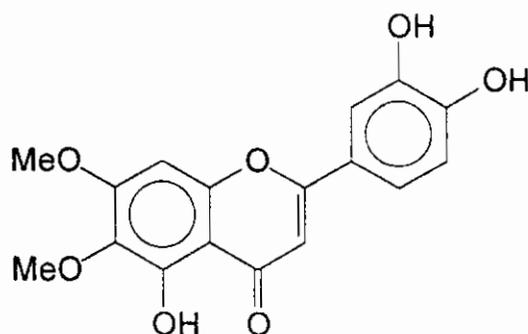


- Fluorescence : Violette

- $R_f \times 100$: 82 (S1), 25 (S2)

- λ_{max} en nm BII \rightarrow BI: MeOH: 246, 269, 298sh, 338. NaOH: 267, 378.
AlCl₃: 266sh, 278, 297sh, 350, 382.
AlCl₃ + HCl: 258sh, 262, 279, 296sh, 345, 381.
NaOAc: 268, 376. NaOAc + H₃BO₃: 270, 346.

ж 5,3',4' - trihydroxy - 6,7 - diméthoxyflavone (Cirsiliol)

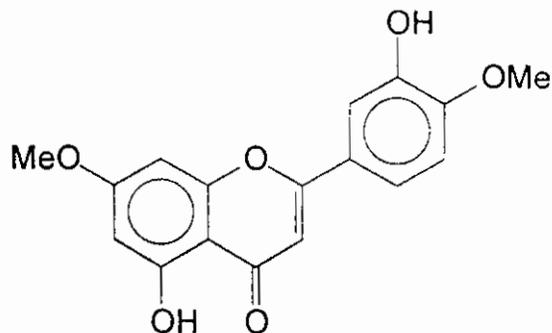


- Fluorescence : Violette

- $R_f \times 100$: 87 (S1), 25 (S2), 22 (S1')

- λ_{max} en nm BII \rightarrow BI: MeOH: 254sh, 272, 344. NaOH: 270, 398.
AlCl₃: 278, 418. AlCl₃ + HCl: 283, 365.
NaOAc: 270, 345. NaOAc + H₃BO₃: 268, 371.

ж 5,3' - dihydroxy - 7,4' - diméthoxyflavone (Pilloine)

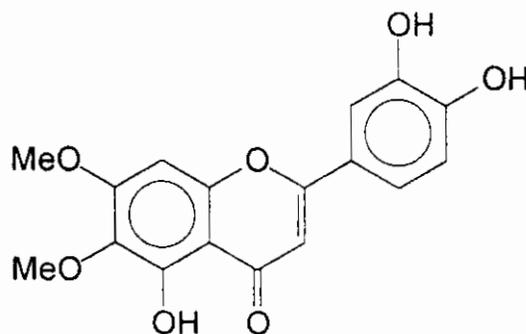


- Fluorescence : Violette

- $R_f \times 100$: 82 (S1), 25 (S2)

- λ_{max} en nm BII \rightarrow BI: MeOH: 246, 269, 298sh, 338. NaOH: 267, 378.
AlCl₃: 266sh, 278, 297sh, 350, 382.
AlCl₃ + HCl: 258sh, 262, 279, 296sh, 345, 381.
NaOAc: 268, 376. NaOAc + H₃BO₃: 270, 346.

ж 5,3',4' - trihydroxy - 6,7 - diméthoxyflavone (Cirsiliol)

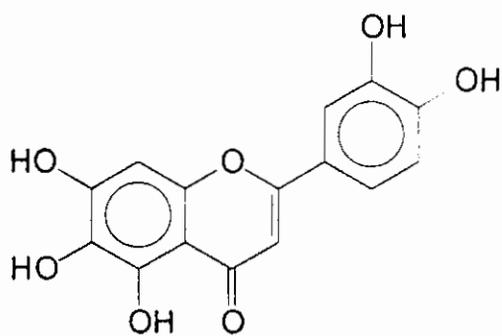


- Fluorescence : Violette

- $R_f \times 100$: 87 (S1), 25 (S2), 22 (S1')

- λ_{max} en nm BII \rightarrow BI: MeOH: 254sh, 272, 344. NaOH: 270, 398.
AlCl₃: 278, 418. AlCl₃ + HCl: 283, 365.
NaOAc: 270, 345. NaOAc + H₃BO₃: 268, 371.

ж 5,6,7,3',4' - pentahydroxyflavone



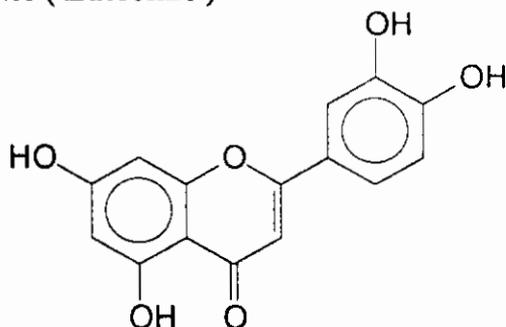
- Fluorescence : *Violette* .

- $R_f \times 100$: 15 (S1), 02 (S2)

- λ_{max} en nm BII \rightarrow BI: MeOH: 250sh, 283, 344. NaOH: 263, 387.
AlCl₃: 273, 300, 419. AlCl₃ + HCl: 259, 296, 371.
NaOAc: 264, 391. NaOAc + H₃BO₃: 259, 361.

2.2.2.2. *Teucrium atratum* Pomel

ж 5,7,3',4'- tetrahydroxyflavone (Lutéoline)



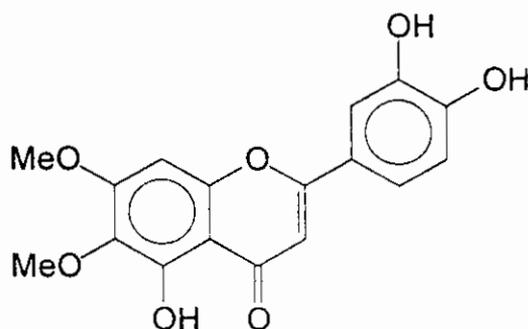
- Fluorescence : *Violette*

- $R_f \times 100$: 29 (S1), 07 (S1')

- λ_{max} en nm BII \rightarrow BI: MeOH: 255, 264sh, 348. NaOH: 268, 331, 403.
AlCl₃: 273, 320, 416. AlCl₃ + HCl: 275, 295, 360, 386.
NaOAc: 270, 361. NaOAc + H₃BO₃: 260, 373.

- S.M: m/z (%) \rightarrow M^+ : 286 (100); $[M - 1]^+$: 285 (07,2);
 $[M - 28]^+$: 258 (13,1); D: 153 (29,5); A: 152(09);
 $[A - 28]^+$: 124 (10,1); C: 137 (05,2); B: 134 (13,7).

ж 5,3',4'- trihydroxy - 6,7 - diméthoxyflavone (Cirsiolol)



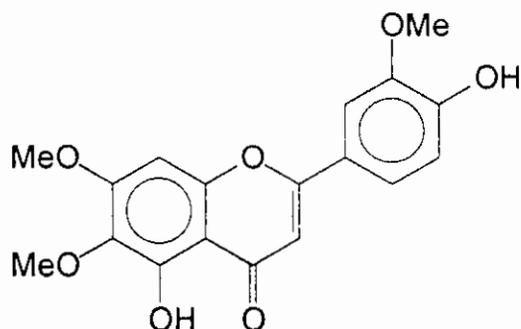
- Fluorescence : *Violette*

- $R_f \times 100$: 83 (S1), 18 (S1'), 16 (S2)

- λ_{max} en nm BII \rightarrow BI: MeOH: 256sh, 273, 346. NaOH: 271, 401.
AlCl₃: 276, 423. AlCl₃ + HCl: 283, 363.
NaOAc: 272, 347. NaOAc + H₃BO₃: 264, 369.

- S.M: m/z (%) \rightarrow M^+ : 330 (86,4); $[M - 15]^+$: 315 (79,8);
 $[M - 15 - 28]^+$: 287 (34); $[A - 15]^+$: 181 (24);
 $[A - 15 - 28]^+$: 153 (65,9); C: 137 (16,5); B: 134 (24,1).

ж 5,4'- dihydroxy - 6,7,3' - triméthoxyflavone (Cirsilinéol)



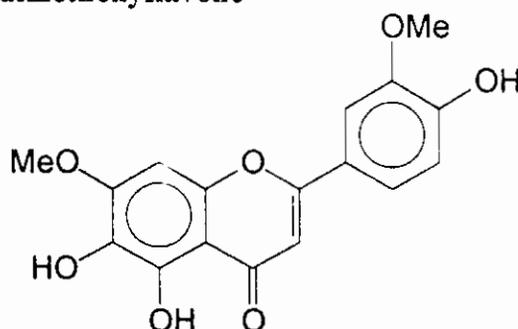
- Fluorescence : Violette

- $R_f \times 100$: 94 (S1), 45 (S1'), 37 (S2)

- λ_{max} en nm BII \rightarrow BI: MeOH: 256sh, 277, 342. NaOH: 270, 403.
 $AlCl_3$: 260sh, 285, 370. $AlCl_3 + HCl$: 263sh, 287, 363.
 $NaOAc$: 275, 343. $NaOAc + H_3BO_3$: 275, 345.

- S.M : m/z (%) $\rightarrow M^+$: 344 (100); $[M - 15]^+$: 329 (94,2);
 $[M - 15 - 28]^+$: 301 (17,3); $[A - 15]^+$: 181 (14,1);
 $[A - 15 - 28]^+$: 153 (23,5); C: 151 (06,3); B: 148 (04,2).

ж 5,6,4' - trihydroxy - 7,3' - diméthoxyflavone



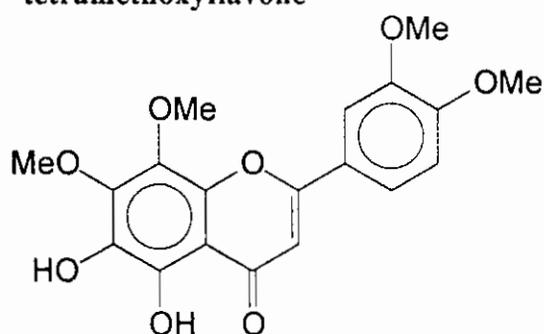
- Fluorescence : Violette

- $R_f \times 100$: 72 (S1), 20 (S1'), 21 (S2)

- λ_{max} en nm BII \rightarrow BI: MeOH: 245sh, 285, 343. NaOH: 270sh, 391.
 $AlCl_3$: 259, 297, 376. $AlCl_3 + HCl$: 256, 296, 369.
 $NaOAc$: 284, 344. $NaOAc + H_3BO_3$: 286, 342.

- S.M : m/z (%) $\rightarrow M^+$: 330 (100); $[M - 15]^+$: 315 (27,3);
 $[M - 15 - 15]^+$: 300 (35,6); D: 167 (16,7); A: 166 (26,1);
 $[D - 15]^+$: 152 (14,3); $[A - 15]^+$: 151 (49,5); C: 151 (49,5);
B: 148 (02,7); $[D - 15 - 28]^+$: 24 (21,81).

ж 5,6 - dihydroxy - 7,8,3',4' - tetraméthoxyflavone



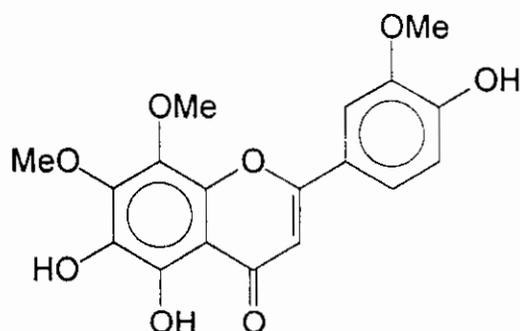
- Fluorescence : Violette

- $R_f \times 100$: 93 (S1), 42 (S1'), 33 (S2)

- λ_{max} en nm BII \rightarrow BI: MeOH: 245sh, 291, 339. NaOH: 327.
AlCl₃: 259sh, 304, 369. AlCl₃ + HCl: 259, 304, 367.
NaOAc: 290, 338. NaOAc + H₃BO₃: 294, 337.

- S.M: m/z (%) \rightarrow M⁺: 374 (69,7); [M - 15]⁺: 359 (100);
[A - 15]⁺: 197 (19,8); C: 165 (05,8).

ж 5,6,4' - trihydroxy - 7,8,3' - triméthoxyflavone (Thymonine)



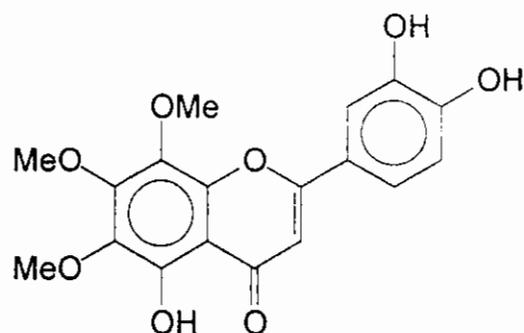
- Fluorescence : Violette

- $R_f \times 100$: 87 (S1), 30 (S1'), 27 (S2)

- λ_{max} en nm BII \rightarrow BI: MeOH: 256sh, 290, 344. NaOH: 396.
AlCl₃: 262, 304, 370. AlCl₃ + HCl: 262, 304, 373.
NaOAc: 262, 304, 378. NaOAc + H₃BO₃: 262, 369.

- S.M: m/z (%) \rightarrow M⁺: 360 (62,5); [M - 15]⁺: 345 (100);
[A - 15]⁺: 197 (22,4); [D - 15 - 28]⁺: 169 (06,6);
C: 151 (04,2); B: 148 (07,6).

ж 5,3',4' - trihydroxy - 6,7,8 - triméthoxyflavone (Sidéritoflavone)



- Fluorescence : Violette

- $R_f \times 100$: 87 (S1), 33 (S1'), 27 (S2)

- λ_{max} en nm BII \rightarrow BI: MeOH: 258sh, 280, 348. NaOH: 270, 408.
AlCl₃: 259sh, 280, 300sh, 438.
AlCl₃ + HCl: 260sh, 288, 303sh, 368.
NaOAc: 274, 353. NaOAc + H₃BO₃: 266, 378.

- S.M : m/z (%) \rightarrow M⁺: 360 (77,5); [M - 15]⁺ : 345 (100);
C: 137 (04,8); B: 134 (08,1);
[A - 15]⁺ : 211 (15,1); [A - 15 - 28]⁺ : 183 (11,4).

Le tableau énumère la distribution des flavones détectées au sein des deux espèces étudiées en fonction de leur mode de structure du noyau A.

Modes de substitutions sur le noyau A	Distribution	
	<i>T.flavum</i>	<i>T.atratum</i>
5,7 – OH	(+++++)	(+)
5 – OH – 7 – OMe	(+)	(-)
5 – OH – 6,7 – OMe	(+)	(++)
5,6 – OH – 7 – OMe	(-)	(+)
5,6,7 – OH	(+)	(-)
5,6 – OH – 7,8 – OMe	(-)	(++)
5 – OH – 6,7,8 – OMe	(-)	(+)

Tab.3.10. Substitutions du noyau A chez *Teucrium* étudiés.

(nbre de +) = nombre de molécules correspondantes.
 (-) = absence // // //

Le genre *Teucrium* à travers les résultats obtenus suite à l'identification structurale des aglycones de flavones isolés à partir des feuilles de *T. flavum* et surtout de l'espèce endémique *T. atratum* Pomel s'inscrit globalement dans la logique connue et établie par les différents travaux antérieurs. Simplement, quelques remarques de fond sont à mettre en évidence d'autant plus qu'il s'agit de la présence de quelques structures jamais signalées présentes chez ce genre auparavant ou du moins à ce jour.

Tout d'abord, commençant par signaler que mis à part l'Apigénine, toutes les flavones isolées et identifiées chez ces deux *Teucriums* présentent des structures à base de Lutéoline.

La flavone 5,3',4'-OH-6,7-OMe (Cirsiliol) présente chez les deux espèces étudiées confirme le caractère d'omniprésence de cette molécule chez le genre *Teucrium*. Il en est de même pour le Cirsilinéol quoique détecté uniquement chez *T. atratum*.

La présence des molécules 5,7,3'-OH-4'-OMe (Diosmétine) et 5,6,7,3',4'-OH mais uniquement chez *T. flavum* va dans le sens des données de la littérature puisque ces molécules ne sont signalées présentes qu'à travers quelques sections et pas dans tout le genre *Teucrium*.

L'originalité pour l'espèce *T. flavum* d'Algérie et ce comparativement à celui étudié ailleurs et par d'autres équipes en Espagne et en Italie notamment réside dans le fait de la présence au sein de sa carte flavonique aglyconique de la molécule 5,7 - OH - 3',4' - OMe (Pilloine); ce qui constitue à notre sens une première citation pour tout le genre *Teucrium* tout comme l'aglycone de flavone classique 5,7,4' - OH - 3' OMe ou le Chrysoériol considérée pourtant comme une flavone très banale et qui n'a à ce jour jamais été signalé.

Cette originalité est plus évidente chez *T. atratum*. En effet, cette originalité peut être vérifiée à travers la présence tout d'abord de l'aglycone de flavone 5,6,4' - OH - 7,3' - OMe classé parmi les structures à noyau A substitué sous la forme de 5,6 - OH - 7 - OMe et qui peut être considéré comme l'homologue directe de la 5,6,3' - OH - 7,4' - OMe (Nuchensine) qui n'a été détecté que chez *T. nuchense*: cette flavone peut donc être considérée comme une première pour le genre *Teucrium*.

D'autre part, les aglycones de flavones possédant les structures 5,6 - OH - 7,8,3',4' - OMe et 5,6,4' - OH - 7,8,3' - OMe (Thymonine) et enfin la 5,3',4' - OH - 6,7,8 - OMe ou Sidéritoflavone représentant les structures à noyau A substitué respectivement sous les formes à savoir: 5,6 - OH - 7,8 - OMe et 5 - OH - 6,7,8 - OMe n'ont à ce jour jamais été décrites, ce qui constitue une première citation pour le tout le genre *Teucrium*. Cette affirmation est vérifiée aussi bien pour le mode de substitution du noyau A que pour les aglycones de flavones qui le représentent.

On peut établir ou proposer le schéma de biosynthèse des composés de *Teucrium atratum* comme suit :

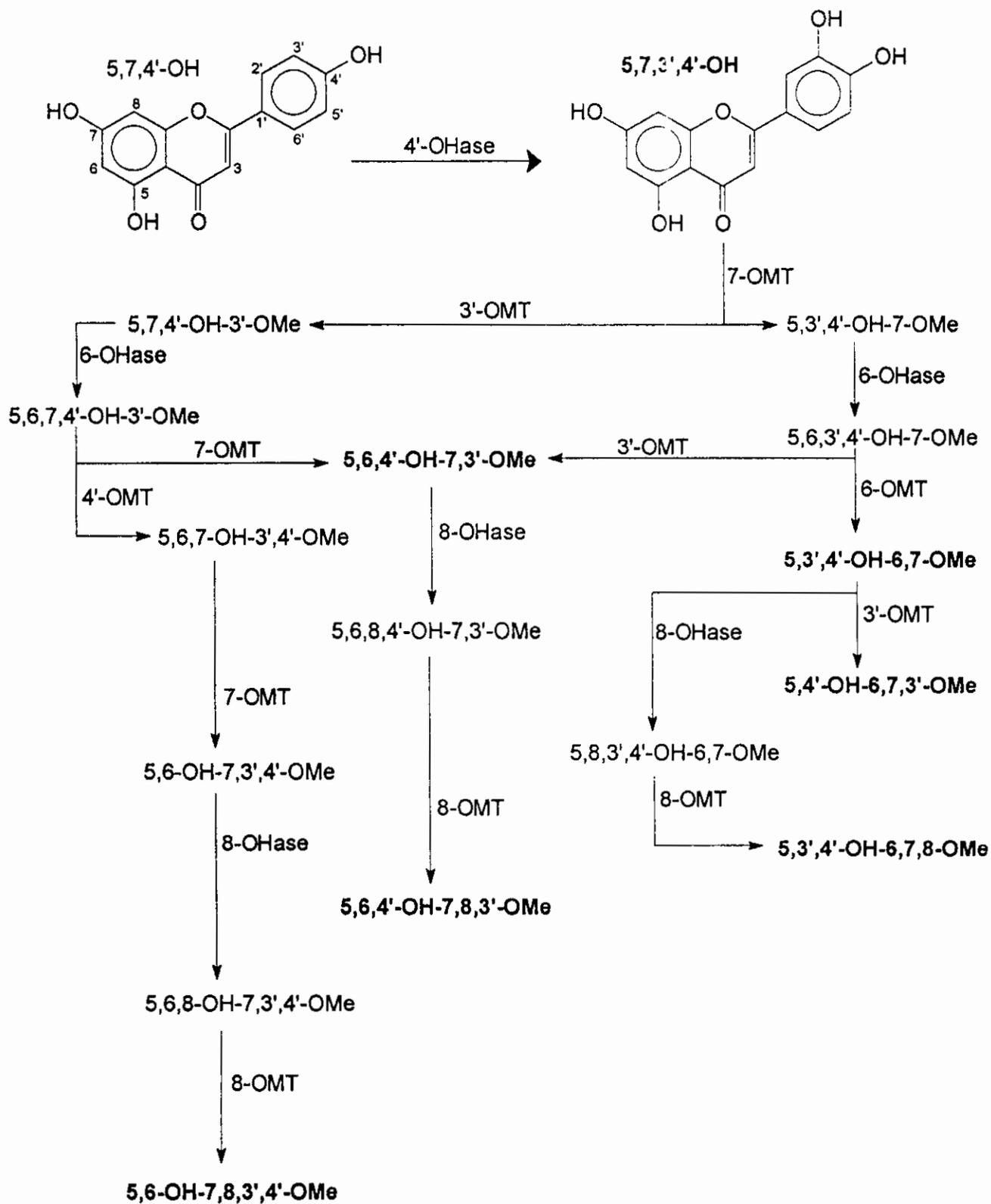


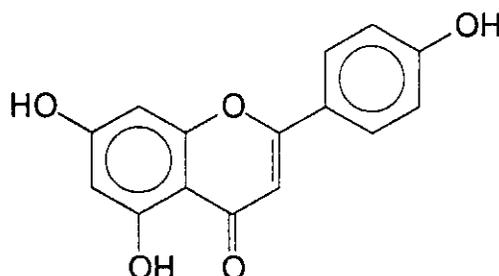
Fig.3.40. Schéma de biosynthèse des composés de *Teucrium atratum* Pomel.

2.2.3. Genre *Salvia*

Que ce soit pour les produits de *Salvia phlomoides* Asso ou ceux de l'espèce endémique *Salvia balanse* de Noe, l'identification structurale a été effectuée en se basant comme à l'accoutumée sur les données de fluorescence, des valeurs des R_f dans différents systèmes et surtout celles liées aux spectres UV-Visible. La Co-Chromatographie en présence de témoins opérée sur plaques de C.C.M de Polyamide et/ou Cellulose avec évidemment deux ou trois systèmes de solvants différents a confirmé les propositions suggérées suite aux données des premiers points et par l'occasion, cette méthode qui leur est complémentaire a permis d'établir les structures complètes des produits à analyser.

2.2.3.1. *Salvia phlomoides* Asso

✱ 5,7,4'- trihydroxyflavone (Apigénine)



- Fluorescence : *Violette*

- $R_f \times 100$: 52 (S1), 03 (S2)

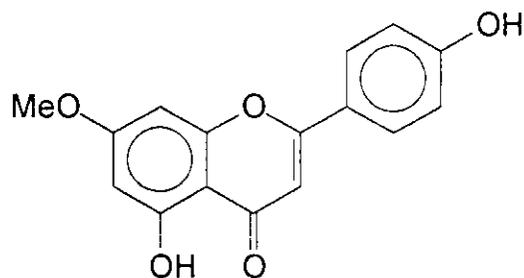
- λ_{max} en nm BII \rightarrow BI: MeOH: 269, 332. NaOH: 276, 318, 392.

AlCl₃: 276, 303, 348, 383.

AlCl₃ + HCl: 277, 301, 341, 381.

NaOAc: 272, 299, 352. NaOAc + H₃BO₃: 269, 339.

ж 5,4'- dihydroxy -7- méthoxyflavone (Genkwanine)



- Fluorescence : *Violette*

- $R_f \times 100$: 68 (S1), 17 (S2), 28 (S1')

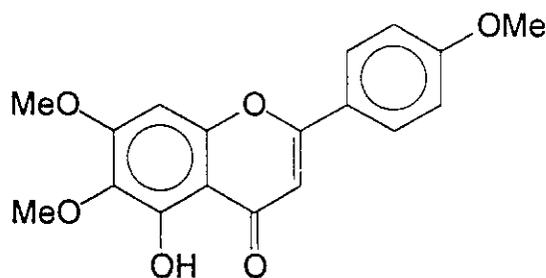
- λ_{max} en nm BII \rightarrow BI: MeOH: 268, 334. NaOH: 268, 386.

AlCl₃: 276, 303, 349, 378.

AlCl₃ + HCl: 275, 298, 338, 376.

NaOAc: 267, 389. NaOAc + H₃BO₃: 268, 335.

ж 5 - hydroxy - 6,7,4'- triméthoxyflvone (Salvigénine)



- Fluorescence : *Violette*

- $R_f \times 100$: 88 (S1), 35 (S2), 50 (S1')

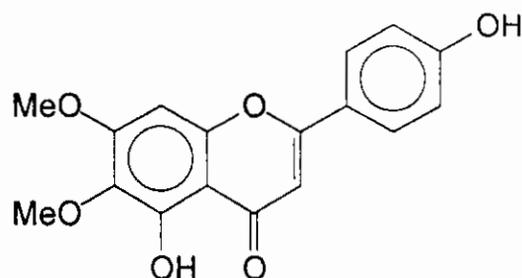
- λ_{max} en nm BII \rightarrow BI: MeOH: 275, 331. NaOH: 272, 378sh.

AlCl₃: 261sh, 290sh, 300, 360.

AlCl₃ + HCl: 260sh, 292sh, 300, 350.

NaOAc: 272, 387. NaOAc + H₃BO₃: 271, 338.

ж 5, 4'- dihydroxy - 6,7 - diméthoxyflavone (Cirsimaritine)

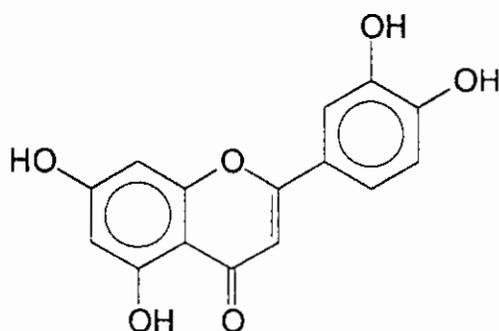


- Fluorescence : *Violette*

- $R_f \times 100$: 70 (S1), 28 (S2), 29 (S1')

- λ_{max} en nm BII \rightarrow BI: MeOH: 276, 333. NaOH: 272, 390.
AlCl₃: 258sh, 300, 360. AlCl₃ + HCl: 262sh, 304, 360.
NaOAc: 272, 390. NaOAc + H₃BO₃: 271, 337.

ж 5,7,3',4'- tetrahydroxyflavone (Lutéoline)

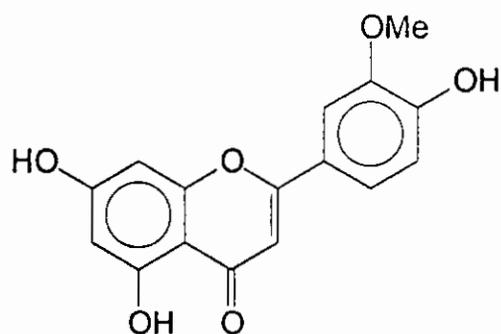


- Fluorescence : *Violette*

- $R_f \times 100$: 33 (S1), 07 (S2)

- λ_{max} en nm BII \rightarrow BI: MeOH: 256sh, 261, 347. NaOH: 266, 404.
AlCl₃: 273, 285, 411. AlCl₃ + HCl: 266, 298, 356, 385.
NaOAc: 270, 363. NaOAc + H₃BO₃: 261, 369.

ж 5,7,4'- trihydroxy - 3'- méthoxyflavone (Chrysoériol)



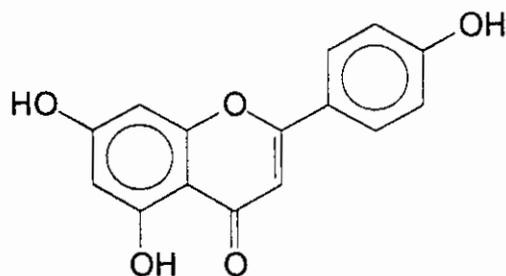
- *Fluorescence* : *Violette*

- *R_fx 100* : 57 (S1), 12 (S2)

- λ_{max} en nm BII \rightarrow BI: MeOH: 252, 269, 343. NaOH: 260, 298sh, 403.
AlCl₃: 275, 362, 390. AlCl₃ + HCl: 276, 354, 387.
NaOAc: 271, 344, 400sh. NaOAc + H₃BO₃: 270, 346.

2.2.3.2. *Salvia balansae* de Noé

ж 5,7,4'- trihydroxyflavone (Apigénine)



- *Fluorescence* : *Violette*

- *R_fx 100* : 48 (*S1*), 05 (*S2*)

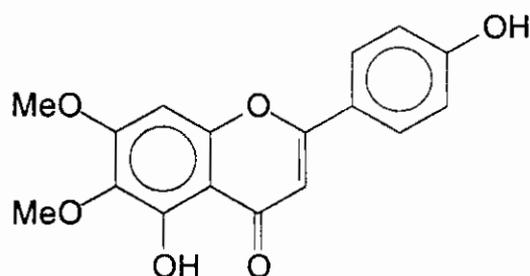
- λ_{max} en nm *BII* → *BI*: *MeOH*: 267, 330. *NaOH*: 274, 315, 388.

AlCl₃: 274, 300, 345, 380.

AlCl₃ + HCl: 274, 300, 338, 378.

NaOAc: 270, 296, 350. *NaOAc + H₃BO₃*: 270, 336.

ж 5, 4'- dihydroxy - 6,7 - diméthoxyflavone (*Cirsimaritine*)



- *Fluorescence* : *Violette*

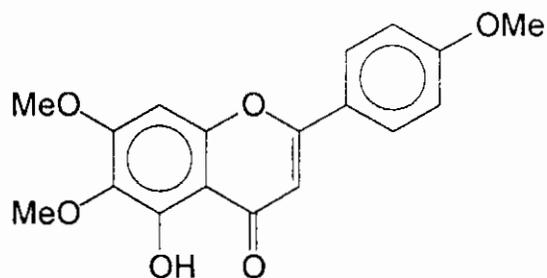
- *R_fx 100* : 68 (*S1*), 25 (*S2*), 27 (*S1'*)

- λ_{max} en nm *BII* → *BI*: *MeOH*: 275, 330. *NaOH*: 273, 387.

AlCl₃: 258sh, 299, 358. *AlCl₃ + HCl*: 264sh, 299, 352.

NaOAc: 269, 386. *NaOAc + H₃BO₃*: 273, 333.

ж 5 - hydroxy - 6,7,4'- triméthoxyflvone (Salvigénine)

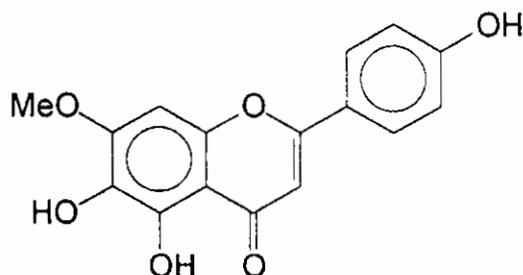


- Fluorescence : *Violette*

- $R_f \times 100$: 90 (S1), 30 (S2), 32 (S1')

- λ_{max} en nm BII \rightarrow BI: MeOH: 276, 329. NaOH: 295, 395sh.
AlCl₃: 261sh, 300, 354. AlCl₃ + HCl: 261sh, 287, 359.
NaOAc: 276, 337. NaOAc + H₃BO₃: 276, 331.

ж 5,6,4'- trihydroxy -7 - méthoxyflavone (Sorbifoline)

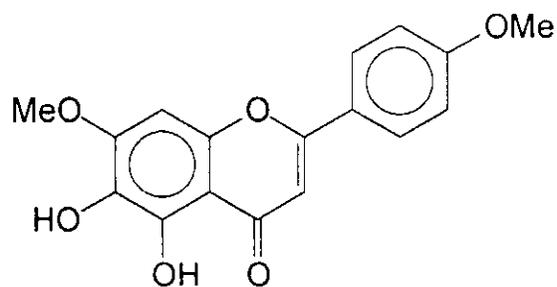


- Fluorescence : *Violette*

- $R_f \times 100$: 55 (S1), 08 (S2), 22 (S1')

- λ_{max} en nm BII \rightarrow BI: MeOH: 284, 333. NaOH: 280, 374.
AlCl₃: 262sh, 302, 366. AlCl₃ + HCl: 260sh, 301, 361.
NaOAc: 286, 380. NaOAc + H₃BO₃: 286, 331.

ж 5,6 - dihydroxy - 7,4'- diméthoxyflavone (Ladanéine)



- Fluorescence : Violette

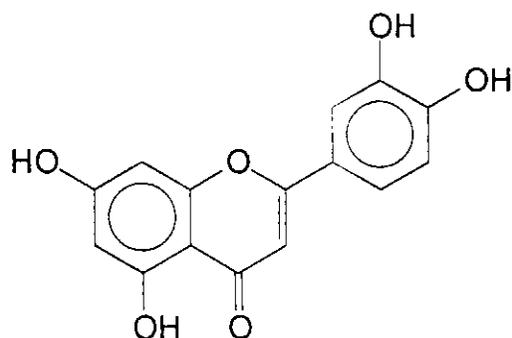
- $R_f \times 100$: 81 (S1), 07 (S2), 39 (S1')

- λ_{max} en nm BII \rightarrow BI: MeOH: 285, 331. NaOH: 302, 317.

AlCl₃: 270sh, 303, 360. AlCl₃ + HCl: 269sh, 302, 358.

NaOAc: 250sh, 282, 336. NaOAc + H₃BO₃: 283, 337

ж 5,7,3',4'- tetrahydroxyflavone (Lutéoline)



- Fluorescence : Violette

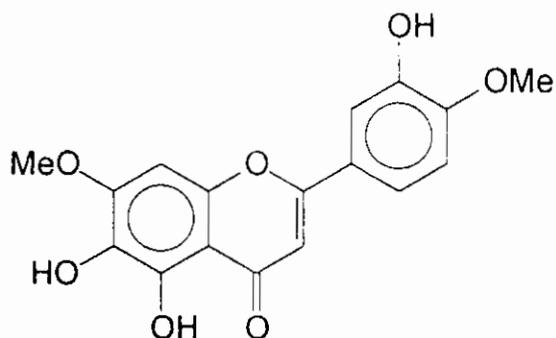
- $R_f \times 100$: 28 (S1), 05 (S2)

- λ_{max} en nm BII \rightarrow BI: MeOH: 252, 261sh, 343. NaOH: 266, 397.

AlCl₃: 273, 320, 421. AlCl₃ + HCl: 275, 289, 352, 385.

NaOAc: 265, 397. NaOAc + H₃BO₃: 259, 373.

ж 5,6,3' - trihydroxy - 7,4' - diméthoxyflavone (Nuchensine)

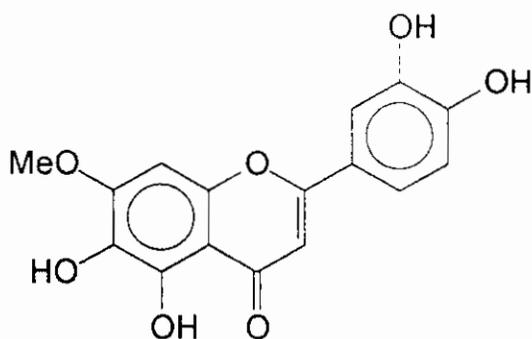


- Fluorescence : *Violette*

- $R_f \times 100$: 62 (S1), 10 (S2), 25 (S1')

- λ_{max} en nm BII \rightarrow BI: MeOH: 244sh, 282, 342. NaOH: 290, 380.
AlCl₃: 260, 299, 375. AlCl₃ + HCl: 257, 295, 365.
NaOAc: 250, 280, 388. NaOAc + H₃BO₃: 248, 282, 340.

ж 5,6,3',4' - tetrahydroxy - 7 - méthoxyflavone (Pédalitrine)



- Fluorescence : *Violette*

- $R_f \times 100$: 48 (S1), 08 (S2), 10 (S1')

- λ_{max} en nm BII \rightarrow BI: MeOH: 242sh, 283, 344. NaOH: 240sh, 386.
AlCl₃: 273, 301, 420. AlCl₃ + HCl: 259, 296, 373.
NaOAc: 266, 393. NaOAc + H₃BO₃: 261, 290sh, 364.

Comme le montre si bien le tableau ci-dessus, on peut classer les différentes flavones aglyconiques présentes au sein des deux espèces du genre *Salvia* étudiées en tenant compte de leur variabilité structurale du noyau A comme suit :

Modes de substitutions sur le noyau A	Distribution	
	<i>S.phlomoides</i>	<i>S.balansae</i>
5,7 – OH	(+++)	(++)
5 – OH – 7 – OMe	(+)	(-)
5 – OH – 6,7 – OMe	(++)	(++)
5,6 – OH – 7 – OMe	(-)	(++++)

Tab.3.11. *Substitutions du noyau A chez Salvia étudiées.*

(nbre de +) = nombre de molécules correspondantes.
 (-) = absence // // //

Les aglycones de flavones isolés et identifiés chez le genre *Salvia* à travers ces deux espèces présentent des similitudes mais aussi certaines différences du point de vue purement structural et le tableau ci-dessus le montre bien. La différence la plus prononcée est sans doute le mode de substitution 5,6 – OH – 7 – OMe du noyau A aussi bien à base d'Apigénine que de Lutéoline. Signalé absent chez l'espèce *S. phlomoides*, un nombre de quatre molécules répondant à ce dit mode de substitution figure parmi les produits de *S. balansae*. Cette forme de structure n'est pas très présente chez le genre *Salvia* comme c'est indiqué précédemment dans le second chapitre puisque elle est classée parmi les structures rares et la molécule 5,6,4' – OH – 7 – OMe flavone (Sorbifoline) détectée chez *S. balansae* en est le parfait exemple en plus qu'elle constitue une première citation pour tout le genre *Salvia*. La seconde remarque de taille concerne la substitution du noyau A du type 5 – OH – 7 – OMe. Détectée chez uniquement l'espèce *S. phlomoides* et représentée par la molécule 5,4' – OH – 7- OMe flavone ou la Genkwanine, pourtant elle est considérée comme commune pour le genre *Salvia*.

Mis à part ces deux points, les autres structures détectées chez l'une ou l'autre espèce étudiée correspondent parfaitement aux données de la littérature et la présence de l'aglycone de flavone 5 – OH – 6,7,4' – OMe (Salvigénine) en est la preuve d'où une autre confirmation du statut de cette molécule au sein du genre *Salvia*. Il en est de même pour les composés possédant un noyau A du type 5,7-OH et 5-OH-7-OMe flavone classés plutôt comme ubiquistes (présents dans 70% des cas étudiés) et des composés ayant un noyau A du type 5-OH-6,7-OMe et 5,7-OH (présents à hauteur de 50% des cas) et sont représentés ici respectivement par la molécule Cirsimaritine (5,4'-OH-6,7-OMe flavone) et l'homologue de la Lutéoline qui est le Chrysoériol (5,7,4'-OH-3'-OMe flavone).

On peut comme précédemment, proposer un schéma de biosynthèse des aglycones de flavones isolés à partir des feuilles de l'espèce *Salvia balansae* de Noé et il vient comme suit :

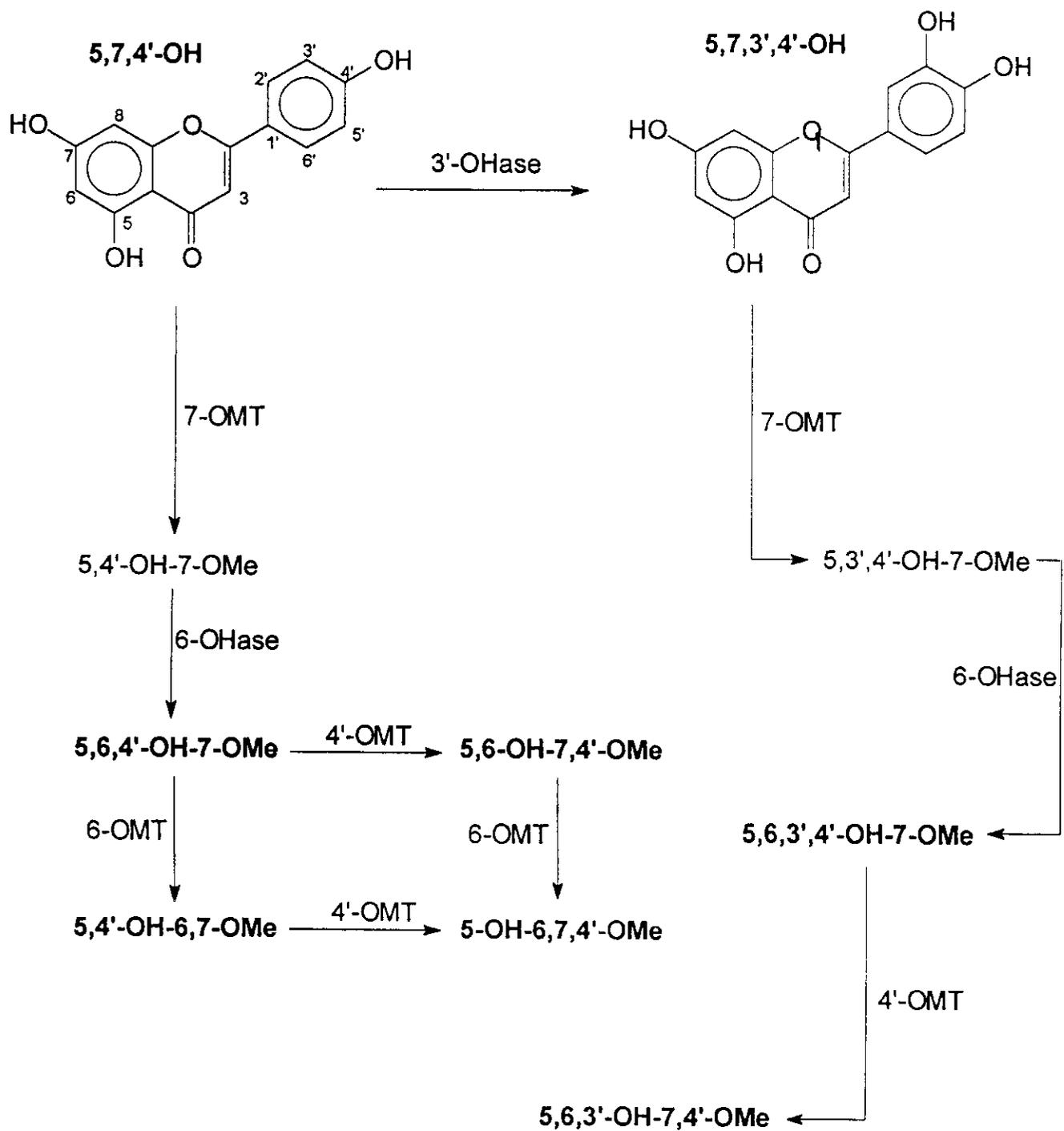


Fig.3.41. Schéma de biosynthèse des composés de *Salvia balansae* de Noé.

COMPOSES ISOLES ET IDENTIFIES		NOM TRIVIAL	DISTRIBUTION AU SEIN DES ESPECES ETUDIEES						
			Genre <i>Mentha</i>			Genre <i>Teucrium</i>		Genre <i>Salvia</i>	
OH	OMe		<i>M.lon</i>	<i>M.sua</i>	<i>M.pul</i>	<i>T.fla</i>	<i>T.atr</i>	<i>S.phl</i>	<i>S.bal</i>
<i>COMPOSES A BASE D'APIGENINE</i>									
5,7,4'		Apigénine	(-)	(+)	(+)	(+)	(-)	(+)	(+)
5,7,4'	6	Hispiduline	(-)	(+)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)
5,7	6,4'	Pectolinarigénine	(-)	(-)	(+)	(-)	(-)	(-)	(-)
5,4'	7	Genkwanine	(-)	(+)	(-)	(-)	(-)	(+)	(-)
5,4'	6,7	Cirsimaritine	(+)	(-)	(-)	(-)	(-)	(+)	(+)
5	6,7,4'	Salvigénine	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(+)	(+)
5,4'	6,7,8	Xanthomicrol	(+)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)
5,6,4'	7	Sorbifoline	(-)	(+)	(+)	(-)	(-)	(-)	(+)
5,6	7,4'	Ladanéine	(-)	(+)	(+)	(-)	(-)	(+)	(-)
5,6,4'	7,8	Thymusine	(+)	(+)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)
<i>COMPOSES A BASE DE LUTEOLINE</i>									
5,7,3',4'		Lutéoline	(-)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)
5,7	3',4'		(-)	(-)	(-)	(+)	(-)	(-)	(-)
5,7,4'	3'	Chrysoériol	(-)	(-)	(+)	(+)	(-)	(+)	(-)
5,7,3'	4'	Diosmétine	(-)	(-)	(-)	(+)	(-)	(-)	(-)
5,7,4'	6,3'	Jacéosidine	(-)	(+)	(+)	(-)	(-)	(-)	(-)
5,4'	6,7,3'	Cirsilinéol	(-)	(-)	(-)	(-)	(+)	(-)	(-)
5,3',4'	6,7	Cirsiliol	(-)	(-)	(-)	(+)	(+)	(-)	(-)
5	6,7,3',4'		(+)	(-)	(+)	(-)	(-)	(-)	(-)
5,3'	7,4'	Pilloine	(-)	(-)	(-)	(+)	(-)	(-)	(-)
5	6,7,8,3',4'	5-Odesme-nobil	(+)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)
5,3',4'	6,7,8	Sidéritoflavone	(+)	(-)	(-)	(-)	(+)	(-)	(-)
5,4'	6,7,8,3'		(+)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)
5,6,7,3',4'			(-)	(-)	(-)	(+)	(-)	(-)	(-)
5,6,4'	7,3'		(+)	(-)	(+)	(-)	(+)	(-)	(-)
5,6,3'	7,4'	Nuchensine	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(+)
5,6	7,3',4'		(+)	(-)	(+)	(-)	(-)	(-)	(-)
5,6,3',4'	7	Pédalitrine	(-)	(-)	(+)	(-)	(-)	(-)	(-)
5,6,7,4'	3'	Nodiflorétine	(-)	(+)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)
5,6,4'	7,8,3'	Thymonine	(+)	(+)	(+)	(-)	(+)	(-)	(-)
5,6	7,8,3',4'		(+)	(+)	(-)	(-)	(+)	(-)	(-)

Tab.3.12. Tableau récapitulatif des flavones isolées et identifiées à travers ce présent travail.

CONCLUSION GENERALE

L'hypothèse formulée par F.A.T. BARBERAN et E.WOLLENWEBER en 1990 au terme d'une étude phytochimique sur la distribution des flavonoides et particulièrement leur forme aglyconique (pour ce qui nous concerne) au sein de la famille des Labiées principalement Européennes et qui stipule que du point de vue purement structurale, les composés mis en évidence possèdent quand même des structures privilégiées dans ce sens que :

- Pour le genre *Mentha* : 5-OH-6,7-OMe, 5-OH-6,7,8-OMe, 5,6-OH-7-OMe, 5,6-OH-7,8-OMe.
- Pour le genre *Teucrium* : 5-OH-6,7-OMe
- Pour le genre *Salvia* : 5-OH-6,7-OMe, 5,7-OH-6-OMe

Comme le montre si bien le tableau suivant, cette confirmation n'a pas été absolue et à notre grand étonnement, en plus des modes de substitutions du noyau A établis, d'autres modes sont apparus à travers les aglycones polyméthoxylés isolés et identifiés chez quelques Labiées Algériennes. Ce caractère est plus prononcé chez le genre *Teucrium*, un peu moins chez *Mentha* et minime chez *Salvia*.

En effet, les aglycones détectés possèdent des structures où le noyau A porte des substitutions bien particulières selon que ces produits ont été isolés du genre *Mentha*, du genre *Teucrium* ou du genre *Salvia*. Cette hypothèse a été pour nous une référence de choix d'autant plus que nous avons voulu à travers cette étude, confirmer ces résultats et voir s'ils répondent bien lorsqu'il s'agit de Labiées non Européennes en l'occurrence celles de la flore d'Algérie.

Modes de substitution du noyau A	Distribution au sein des trois genres étudiés									
	Genre <i>Salvia</i>			Genre <i>Teucrium</i>			Genre <i>Mentha</i>			
	B & W	<i>Salvia phlomoides</i>	<i>Salvia balansae</i>	B & W	<i>Teucrium flavum</i>	<i>Teucrium atratum</i>	B & W	<i>Mentha pulegium</i>	<i>Mentha suaveolens</i>	<i>Mentha longifolia</i>
5-OH-6,7-OMe	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(-)	(++)
5-OH-6,7,8-OMe	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(+)	(+)	(-)	(-)	(++++)
5,7-OH-6-OMe	(+)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(+)	(+)	(-)
5,6-OH-7-OMe	(-)	(+)	(+)	(-)	(-)	(+)	(+)	(+)	(+)	(++)
5,6-OH-7,8-OMe	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+++)
5,7-OH-6,8-OMe	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)
5-OH-7-OMe	?	(+)	(-)	?	(+)	(-)	?	(-)	(+)	(-)
5,6,7-OH	?	(-)	(-)	?	(+)	(-)	?	(-)	(+)	(-)

Tab.3.13. Résultats : travaux antérieurs / présent travail.

Les résultats obtenus suite à l'exploration de quelques espèces appartenant à cette famille de plante ont mis en évidence en plus d'une diversité flavonique appréciable, quelques particularités d'ordre structurales. Ces dernières peuvent à notre sens être liées directement à l'origine géographique avec tout ce que ça comporte comme spécificités notamment la nature du sol, le climat et la pluviométrie.

Cette étude a montré à plus d'un titre que les espèces *Mentha longifolia*, *Mentha pulegium* et *Mentha rotundifolia* ; *Teucrium atratum* Pomel et *Teucrium flavum* L et enfin *Salvia balansae* de Noé et *S. phlomoides* Asso sont particulièrement intéressantes vu leur contenu en aglycones de flavones polyméthoxylés.

En effet, sur le plan écologique, ces espèces témoignent d'une forte adaptabilité à des climats différents allant du méditerranéen (Jijel) au subdésertique (Tamanrasset) en passant par un intermédiaire (Batna). Néanmoins, c'est plutôt au nord de l'Algérie que ces espèces apparaissent plus adaptées puisque la majorité des Labiées répertoriées y trouvent leurs refuges. Ceci pourrait être expliqué par le fait que c'est sur cette région que les précipitations sont plus abondantes et plus étalées durant l'année.

Sur le plan purement chimique et mis à part le genre *Salvia*, les autres espèces présentent quelques originalités puisque aussi bien pour le genre *Teucrium* que pour le genre *Mentha*, plusieurs aglycones de flavones principalement qui ont été identifiés constituent une première citation chez ces genres. Il faut noter tout de même que ces résultats dérivent des analyses physico-chimiques judicieusement choisies et développées sur des appareils de spectroscopie de la dernière génération.

Sur un autre plan et comme le veut la logique des choses, l'identification structurale des produits isolés doit être vérifiée sinon confirmée par des propositions de séquences biogénétiques et ce en partant de précurseurs conventionnels.

En effet, une lecture très simpliste des trois schémas proposés (*M. longifolia*, *T. atratum* et *S. balansae*) bien que allant dans le même sens que ce qu'a été réalisé, reste cependant sujet à quelques remarques liés essentiellement à l'absence de composés qui devaient pourtant y être. Le schéma proposé pour *S. balansae* semble être le plus complet et le fait qu'il n'y a que deux composés manquants peut, à notre sens provenir de leur teneur plutôt très faible et par conséquent il devient très difficile de les isoler ; d'ailleurs, cette remarque est aussi vérifiée chez *M. longifolia* et *T. atratum* par le billet des produits comme la flavone 5,7,4'-OH-3'-OMe ou la 5,3',4'-OH-7-OMe. Cependant, les flavones ayant un noyau A hydroxylé en 6 et/ou 8, intermédiaires pourtant nécessaires pour l'établissement des cartes flavoniques complètes mais aussi cohérentes, font défaut chez ces deux dernières espèces ; on pourrait éventuellement expliquer cette carence par le fait que le temps d'accumulation de ces composés au sein de ces végétaux est tellement petit que toute tentative de les isoler devient impossible.

Pour ce qui est des perspectives envisageables, on peut les considérer sous différentes formes, à savoir :

- A cours terme : établir les cartes flavoniques complètes des espèces étudiées en essayant de voir si les molécules intermédiaires et pour le moment manquantes par rapport aux relations biogénétiques proposées aujourd'hui peuvent être isolées de nos extraits à moins qu'elles soient absentes et qu'elles n'ont pas eu le temps de se former.

- A moyen terme : essayer de confirmer ces résultats avec leur particularités en explorant un nombre plus consistant d'espèces appartenant à cette famille de plante qui reste malheureusement et à ce jour mal exploitée avec l'ambition de faire connaître une partie de la flore d'Algérie à travers le monde et ce par le biais de ce genre d'étude.

- A long terme : envisager si les conditions s'y prêtent, de poursuivre et d'étaler ce genre d'étude mais d'une manière plus approfondie (isoler et identifier d'autres composés du métabolisme secondaire) sur des espèces de plantes originaires plutôt du sud Algérien et spécialement l'axe **ILLIZI – DJANET – TAMANRASSET** ou le **TASSILI**.

BIBLIOGRAPHIE

1. Abdalla, M.F., Saleh, A.N., Gabr, S., Abu-Eyta, A.M. & El-Said, H. (1983). *Phytochemistry* **22**, 2057.
2. Adzet, T., Canigueral, S. & Iglesias, J. (1988). *Bio. Syst. Ecol* **16**, 29.
3. Balian, R. (1995). *Le temps et sa flèche*. Eds. Klein E. & Spiro., Frontières, Luisant, 155.
4. Barberan, F.A.T. (1986). *Fitoterapia* **57**, 67.
5. Barberan, F. A.T. and Gil, M. I. (1990). *Rev. Latinoam. Quim* **21**, 134.
6. Barberan, F.A.T., Gil, M.I., Tomas, F. & Ferreres, F. (1985). *J. Nat. Prod* **48**, 859.
7. Barberan, F.A.T., Harborne, J.B. & Self, R. (1987). *Phytochemistry* **26**, 2284.
8. Barberan, F. A.T., Husain, S. & Gil, M.I. (1988). *Biochem. Syst. Ecol* **16**, 43.
9. Barberan, F.A.T. & Wollenweber, E. (1990). *Pl. Syst. Evol* **173**, 109.
10. Bonnier. G. (1990). *La grande flore en couleurs (V 4)* , Editions Belin. Paris.
11. Bourwieg, Von D. and Pohl, R. (1973). *Planta Medica* **24**, 304.
12. Brehm.B.G. & Krell D. (1975). *Science (New York)*, **190**, 1221.
13. Brieskorn, C.H. & Biechele, W. (1971). *Arch. Pharm* **304**, 557.
14. Brieskorn, C.H. & Kapadia, Z. (1979). *Planta. Medica* **35**, 376.
15. Brieskorn, C.H., Michel, H.J. & Biechele, W. (1973). *Deut.Lebensm.Rundsh.* **69**, 245.
16. Burzanska-Hermann, Z., Rzadkowska-Bodalska, H. & Olechnowicz-Stepien, W. (1977). *Ann. Soc. Chim. Polonorum* **51**, 701.
17. Caldwell M.M., Robberecht R. & Flint S.D. (1983). *Physiol. Plant* **58**, 445.
18. Camarassa, J., Canigueral, S., Iglesias, J. & Marin, E. (1982). *Pl. Med. Phyt* **16**, 192.
19. Corticchiato, M., Bernardini, A. Costa, J., Bayet, C., Saunois, A. & Voirin, B. (1995). *Phytochemistry* **40**, 115.
20. De la Torre, M.C., Bruno, M., Piozzi, F., Savona, G., Rodriguez, B. & Apostolides-Arnold, N. (1990). *Phytochemistry* **29**, 668.

21. De Luca V. & Ibrahim R.K. (1985). *Arch. Biochem. Biophys* **211**, 762.
22. Dobberstein, R.H., Tia-Wa, M. & Crane, F.A. (1977). *J. Pharm. Sci.* **66**, 600.
23. Ebel J. & Halbrock K. (1980). Biosynthesis in Harborne J.B. & Mabry T.J.(Editeurs) : *The flavonoids : advances in research* . Chapman & Hall, London, New YORK. 641.
24. Esquivel, B., Calderon, J., Sanchez, A; A., Zarate, M. & Sanchez, L. (1997). *Phytochemistry* **45**, 781.
25. Esquivel, B., Cardenas, J., Ramamoorthy, T.P. & Rodriguez-Hahn, L. (1986). *Phytochemistry* **25**, 2381.
26. Esquivel, B., Esquivel, O., Cardenas, J., Sanchez, A.A., Ramamoorthy, T.P., Toscano, R.A. & Rodriguez-Hahn, L. (1991). *Phytochemistry* **30**, 2335.
27. Esquivel, B., Ochoa, J., Cardenas, J., Ramamoorthy, T.P. & Rodriguez-Hahn, L. (1988). *Phytochemistry* **27**, 483.
28. Ferraro, G.E., Martino, V.S. & Coussio, J.D. (1977). *Phytochemistry* **16**, 1618.
29. Flores, E. A., (1989). Bs. *Thesis*, Facultad de Quimica, UNAM.
30. Garcia-Alvarez, M.C., Rabanal, R.M., Rodriguez, B. & Savona, G. (1982). *An. Quim.Ser. C* **78**, 271.
31. Gokdil, G., Topcu, G., Sonmez, U. & Ulubelen, A. (1997). *Phytochemistry* **46**, 799
32. Gonzalez, A.G., Aguiar, Z.E., Luis, J.G., Ravels, A.G., Vasquez, J.T. & Dominguez, X. A.(1989). *Phytochemistry* **28**, 2871.
33. Gonzalez, A.G., Grillo, T.A., Luis, J.G., Vasquez, J.T., Rodriguez, M.L., Ravelo, J.L., Calle, J. & Rivera, A. (1990). *Phytochemistry* **29**, 358.
34. Gonzalez, A.G., Herrera, J.R., Luis, J.G., Ravelo, A.G & Ferro,E.A.(1988). *Phytochemistry* **27**, 1540.
35. Grisebach, H. (1979). Biosynthesis of flavonoids in Goodwin, T.W. (Editeur) : *Chemistry and biochemistry of plant pigment* . Academic Press, London & NewYork. 279.
36. Grisebach H. (1982). Biosynthesis of anthocyanins in Markham, P. (Editeur): *Anthocyanins as food colors* . Academic Press, New York. 69.
37. Gupta, S.R., Seshandri, T.R., Sharma, C.S. & Sharma, N.D. (1975). *Indian. J. Chem* **13**, 785.
38. Harborne, J.B., Barberan, F.A.T., Williams, C.A. & Gil, M.I. (1986). *Phytochemistry* **25**, 2811.

39. Harborne, J.B. & Ingham, J.L. (1978). Biochemical aspects of the coevolution of higher plants with their fungal parasites in Harborne, J.B. (Editeur) : *Biochemical aspects of plant and animal coevolution* . Academic Press, London, New York & San Fransisco. 343.
40. Harborne, J.B. & Smith, D. M. (1978a). *Biochem. Syst & Ecol* **6** , 287.
41. Harborne J.B. & Smith, D.M. (1978b). *Biochem. Syst & Ecol* **6** , 127.
42. Harborne, J.B. & Williams C.A. (1976). *Biochem. Syst. & Ecol* **4** , 267.
43. Harley, R. M. & Brighton, C. A. (1977). *Bot. J. of the Linnean Society* **74**, 71.
44. Hendriks, H. & Van Os, F.H.L. (1976). *Phytochemistry* **15**, 1127.
45. Horhammer, L. & Wagner, H. (1962) *Chemistry of Natural and Synthetic Colour Markers* Gore, T.S., ed., Academic Press, London, 315.
46. Hussein, A. A., De La Torre, M. C., Rodriguez, B., Hammouda, F. M. & Hussiney, H. A. (1997). *Phytochemistry* **45**, 1663
47. Ingham, J.L. & Harborne, J.B. (1978). *Nature* (London), **260**, 241.
48. Janzen, D.H. (1979). New horizons in the biology of plant defenses in ROSENTHAL A.G. & Janzen D.H. (Editeurs) : *Herbivores- Their interaction with secondary plant metabolites* . Academic Press, London, 331.
49. Jay, M., De Luca, V. & Ibrahim R.K. (1983). *Z. Naturforsch* **38c**, 413.
50. Jonsson, L.M.V., Aarsman, M.E.G., Poulton, J.E & Schram, A.W. (1984). *Planta*. **160**, 174.
51. Kamsteeg, J., van Brederode J. & van Nigtevecht, G. (1980a). *Phytochemistry* **19**, 403.
52. Lawrence, M. (1980). *VIII ème Congrès International des Huiles Essentielles*, Cannes (France), 115.
53. Lorente, F.T., Gran, M.G. & Barberan, F.A.T. (1988). *Fitoterapia* **59**, 62.
54. Mabry, T.J., Markham, K.R. & Tomas, M.B. (1970). in *The Systematic Identification of flavonoids*. Springer, New-York.
55. Maldonado, E., Cardenas, J., Bojorquez, H., Escamilla, E.M. & Ortega, A. (1996). *Phytochemistry* **42**, 1105.
56. Maldonado, E. & Ortega, A. (1997). *Phytochemistry* **45**, 1461.
57. Maldonado, E. & Ortega, A. (1997). *Phytochemistry* **46**, 1249.
58. Markham, K.R. (1982) in *Techniques of flavonoid identification*. Academic Press, London.

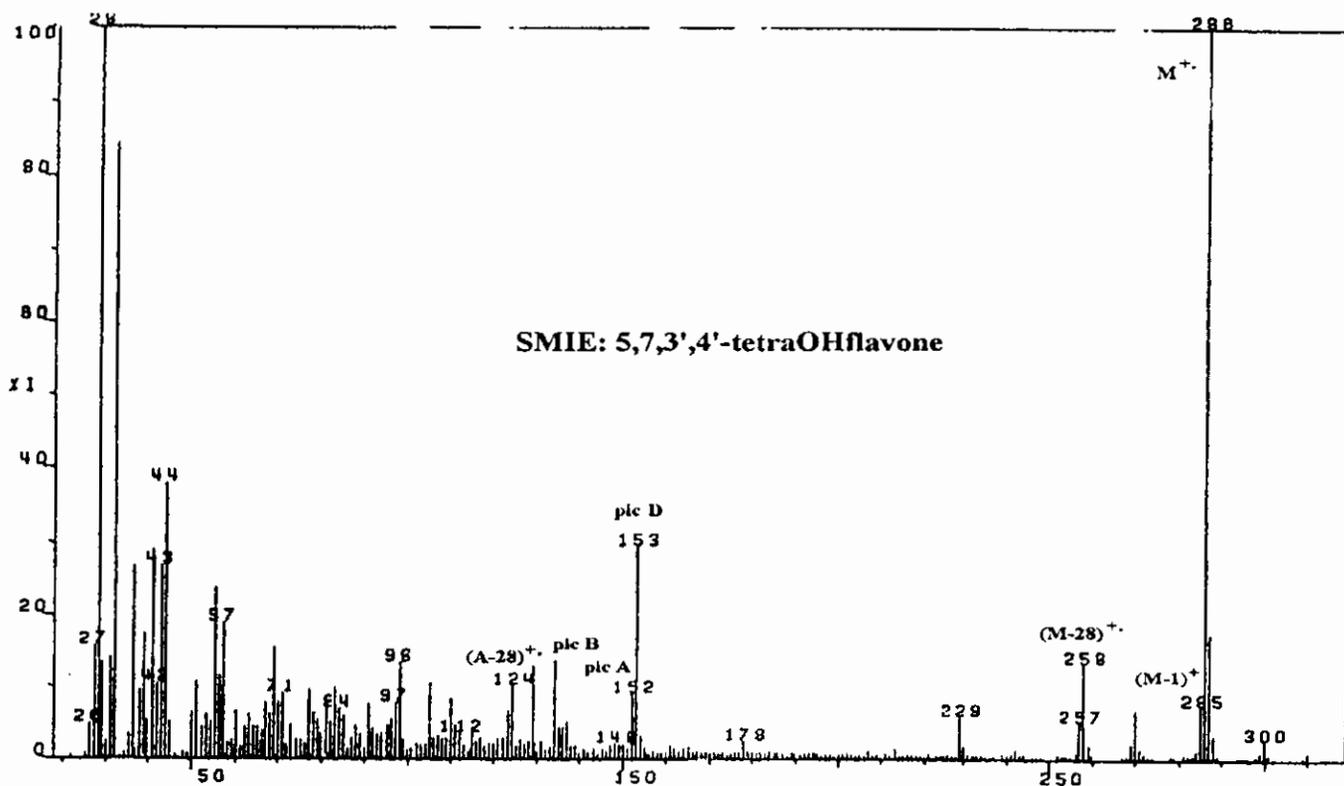
59. Matbouli Moghaddam, F., Zaynizadeh, B. & Ruedi, P. (1995). *Phytochemistry* **39**, 715.
60. Mc Lure, J.W. (1975). Physiology and function of flavonoids in Harborne, J.B., Mabry T.J.M & Mabbry H. (Editeurs) : *The flavonoids* . Chapman & Hall. London, 970.
61. Miski, M., Ulubelen, A., Johansson, C. & Mabry; T.J. (1983). *J. Nat. Prod* **46**, 874
62. Nair, A.G.R., Ramesh, P., Nagarajan, S. & Subramanian, S. (1973). *Indian J. Chem.* **11**, 1316.
63. Passannanti, S., Paternostro, M. & Piozzi, F. (1990). *Fitoterapia* **61**, 54.
64. Pereda-Miranda, R. & Delgado, G. (1986). *J. Nat. Prod* **49**, 1160.
65. Pereda-Miranda, R., Delgado, G. & De vivar, A.R. (1986). *Phytochemistry* **25**, 1931.
66. Procopendo, S.A., Litvinenko, V.I. & Kommissarenko, N.F. (1982). *Farm. Zh.* **3**, 75.
67. Poulton J.E. (1981). Transmethylation and demethylation reactions inthe metabolisme of secondary plant products in Stumpf, K. & Conn, E.E. (Editeurs). *The biochemistry of plants : a comprehensive treatise* . Vol. 7. Academic Press, New York. 667.
68. Quezel, P. & Santa, S. (1963). *Nouvelle Flore d'Algérie et des régions désertiques méridionales* C N R S, 793.
69. Raynaud, J. & Chouikha, M. (1976). *Pl. Med. Phytoter* **10**, 199.
70. Rizk, A.M., Hammouda, F.M., Rimpler, H. & Kamel, A. (1987). *Planta. Medica* **52**, 87.
71. Rodriguez, J., Tello, H., Quijano, J., Calderon, J., Gomez, F., Romo, J. & Rios, T. (1974). *Rev. Latinoame. Quim* **5**, 41.
72. Sagdullaeva, N.Z. & Khazanovitch, R.L. (1973). *Med. Zh. Uzb* **11**, 17.
73. Saleh, M.R.I. & Sabri, N.N. (1980). *J. Drug. Res* **12**, 131.
74. Sanchez, A. A., Esquivel, B., Ramamoorthy, T. P. & Rodriguez-Hahn, L. (1995). *Phytochemistry* **38**, 171.
75. Sankara-Subramanian, S. & Nair, A.G.R. (1972). *Phytochemistry* **11**, 452.
76. Savona, G., Bruno, M., Piozzi, F., Servettaz, O. & Rodriguez, B. (1984). *Phytochemistry* **23**, 849.
77. Savona, G., Paternostro, M., Piozzi, F. & Rodriguez, B. (1979). *An. Quim* **75c**, 431.

78. Savona, G., Piozzi, F., Servettaz, O., Rodriguez, B., Fernandez-Gadea, F. & Martin-Lamas, M. (1984). *Phytochemistry* **23**, 843.
79. Savona, G., Piozzi, F., Servettaz, O., Rodriguez, B., Huero-Rodriguez, J.A. & De La Torre, M.C. (1986). *Phytochemistry* **25**, 2569.
80. Semrau, R. (1958). *Inaug. Dissert. Muchen* 71.
81. Shamma, S. & Verykokidou-Vitsaropoulou, E. (1987). *Plant. Med. Phyt* **21**, 144.
82. Shamsudinov, S., Dzhumyrko, S.F. & Simonyan, A.V. (1979). *Khim. Prir. Soedin.* **15**, 95.
83. Simoes, F., Rodriguez, B., Bruno, M., Piozzi, F., Savona, G. & Apostalides-Arnold, N. (1989). *Phytochemistry* **28**, 2763.
84. Simonyan, A.V., Shinkarenko, A.L., & Litvinenko, V.I. (1973). *Rast-Resur* **9**, 395.
85. Slyun'kova, O.V., Dzhumyrko, S.F., Kompantseo, V.A., Oganessian, E.T. & Glyzin, V.I. (1978). *Khim. Prir. Soedin* **14**, 268-269.
86. Smirnova, L.P., Glyzin, V.I., Patudin, A.V. & Ban'Kovskii, A.I. (1974). *Khim. Prir. Soedin.* **10**, 249.
87. Stotz, G., de Vlaming, P., Wiering, H., Schram, A.W & Forkmann, G. (1985). *Theor. Appl. Genet* **70**, 300.
88. Swain T. (1979). Phenolics in the environment in Swain, T., Harborne, J.B. & van Sumere, C.F. (Editeurs) : *Recent advances in Phytochemistry*, Vol. **12** . Plenum Press, New York. 617.
89. Tonn, C.E., Caltabiano, J.A., Gianello, J.C. & Giordano, O.S. (1990). *Rev. Latinoam. Quim* **21**, 52
90. Topcu, G., Eris, C. & Ulubelen, A. (1996). *Phytochemistry* **41**, 11-3.
91. Topcu, G., Kartal, M. & Ulubelen, A. (1997). *Phytochemistry* **44**, 1393.
92. Topcu, G., Tan, N., Ulubelen, A., Sun, D. & Watson, W. H. (1995). *Phytochemistry* **40**, 501.
93. Topcu, G. & Ulubelen, A. (1991). *Phytochemistry* **30**, 2412.
94. Topcu, G., Ulubelen, A., Tam, T.C.M. & Tao-Che, C. (1996). *Phytochemistry* **42**, 1089.
95. Ulubelen, A. & Ayanoghu, E. (1975). *Lyodia* **38**, 446.
96. Ulubelen, A., Miski, M. & Mabry, T.J. (1981). *J. Nat. Prod* **44**, 586.

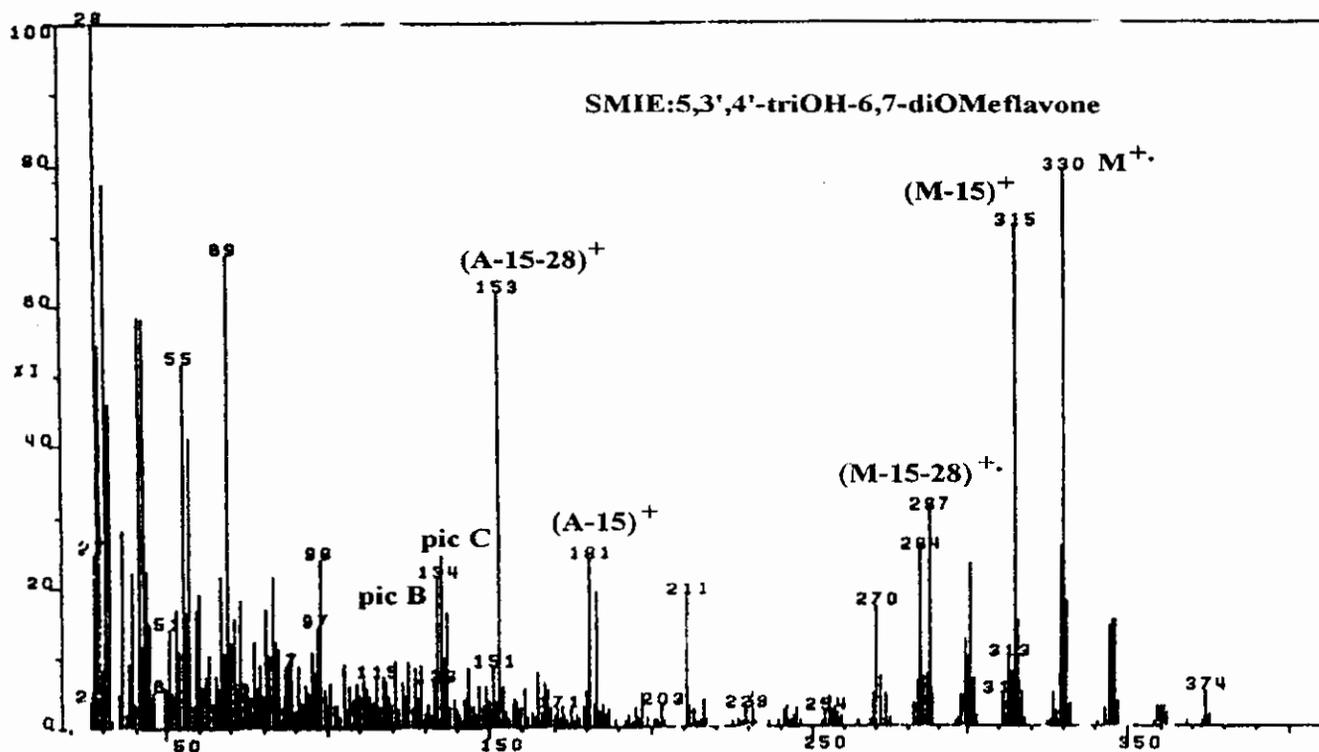
97. Ulubelen, A., Miski, M., Neumann, P. & Mabry, T.J. (1979). *J. Nat. Prod* **42**, 261.
98. Ulubelen, A., Ogturk, S. & Isiltatici, S. (1968). *J. Pharm. Sci* **57**, 1037.
99. Ulubelen, A., Tan, N. & Topcu, G. (1997). *Phytochemistry* **45**, 1221.
100. Ulubelen, A., Topcu, G., Eris, C., Sommez, U., Kartal, M., Kurucu, S. & Bozok-Johansson, C. (1994). *Phytochemistry* **36**, 971.
101. Ulubelen, A., Topcu, G. & Kaya, U. (1994). *Phytochemistry* **36**, 171.
102. Ulubelen, A., Topcu, G., Lotter, H., Wagner, H. & Eris, C. (1994). *Phytochemistry* **36**, 413.
103. Ulubelen, A., Topcu, G., Sonmez, U., Eris, C. & Ozgen, U. (1996). *Phytochemistry* **43**, 431.
104. Ulubelen, A., Topcu, G. & Tan, N. (1995). *Phytochemistry* **40**, 1473
105. Ulubelen, A. & Tuzlaçi, E. (1990). *Fitoterapia* **61**, 185.
106. Ulubelen, A. & Uygur, I. (1976). *Planta. Medica* **29**, 318.
107. Verykokidou-Vitsaropoulou, E. & Vajias, K. (1986). *Plant. Med. Phyt* **20**, 109.
108. Verykokidou-Vitsaropoulou, E. & Vajias, K. (1986). *Planta. Medica* **5**, 401.
109. Voirin, B. (1983). *Phytochemistry* **22**, 2107.
110. Voirin, B. & Bayet, C. (1992). *Phytochemistry* **31**, 2299.
111. Voirin, B., Saunois, A. & Bayet, C. (1994). *Biochem. Syst. Ecol* **22**, 95.
112. Wollenweber, E. (1974). *Phytochemistry* **13**, 753.
113. Wollenweber, E. (1985). *Phytochemistry* **24**, 1493.
114. Wollenweber, E. (1990). *Rev. Latinoam. Quim* **21**, 115.
115. Wollenweber, E. & Dietz, V.H. (1981). *Phytochemistry* **20**, 869.
116. Yang, T.H. & Chen, K.T. (1972). *J. Chin. Chem. Soc. Taipei* **19**, 131.
117. Zhi-Da, M., Ning, X., Pie, Z., Shou-Xum, Z., Chong-Shu, W. & Qi-Tai, Z (1991). *Phytochemistry* **30**, 4175.

ANNEXES

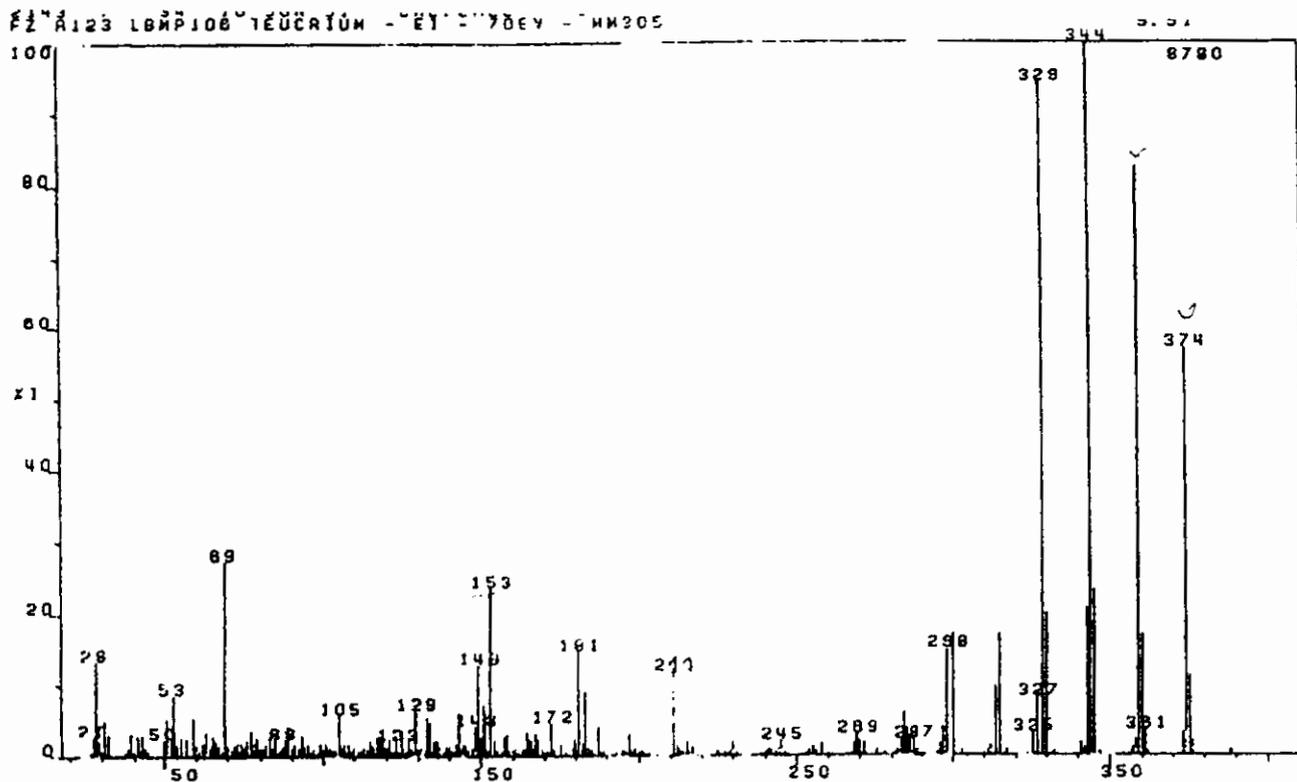
Spectre de Masse en Impact Electronique du composé 5,7,3',4'-tetraOHflavone.



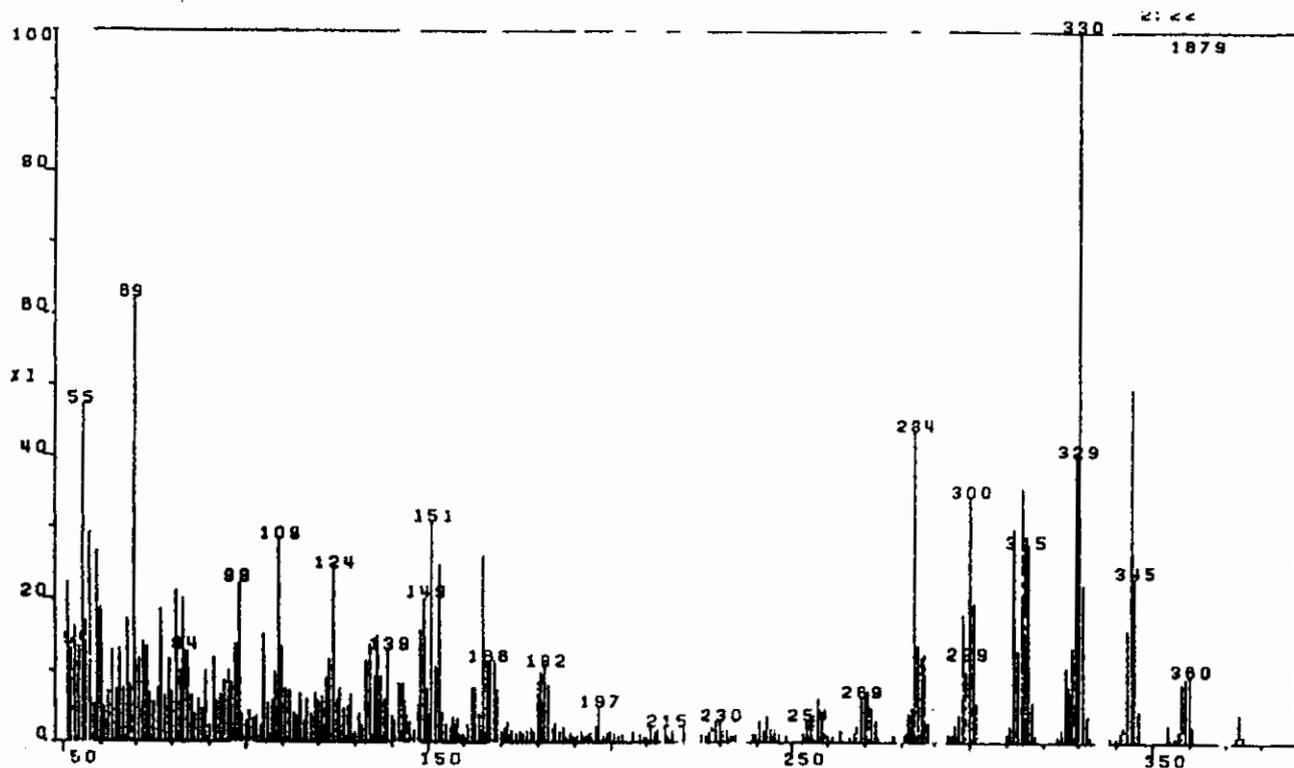
Spectre de Masse en Impact Electronique du composé 5,3',4'-triOH-6,7-diOMe flavone.



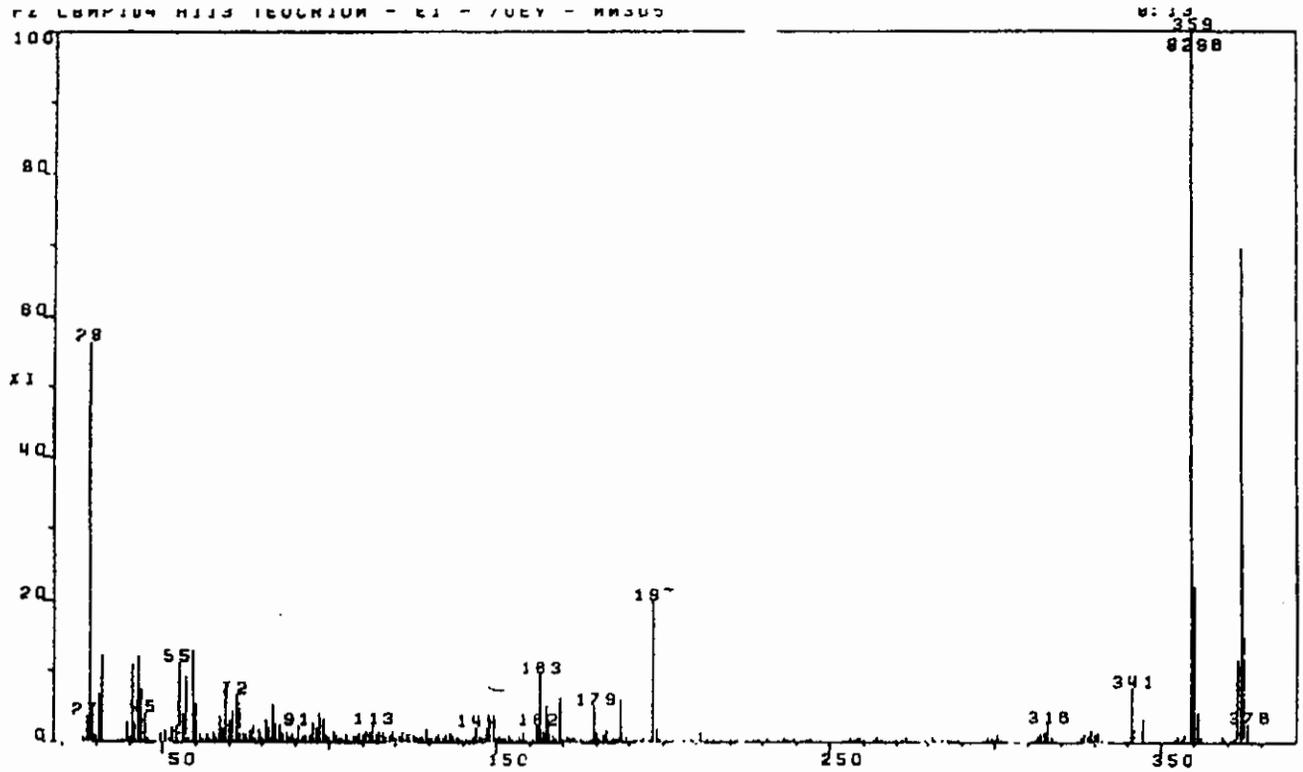
Spectre de Masse en Impact Electronique du composé 5,4'-diOH-6,7,3'-triOMe flavone.



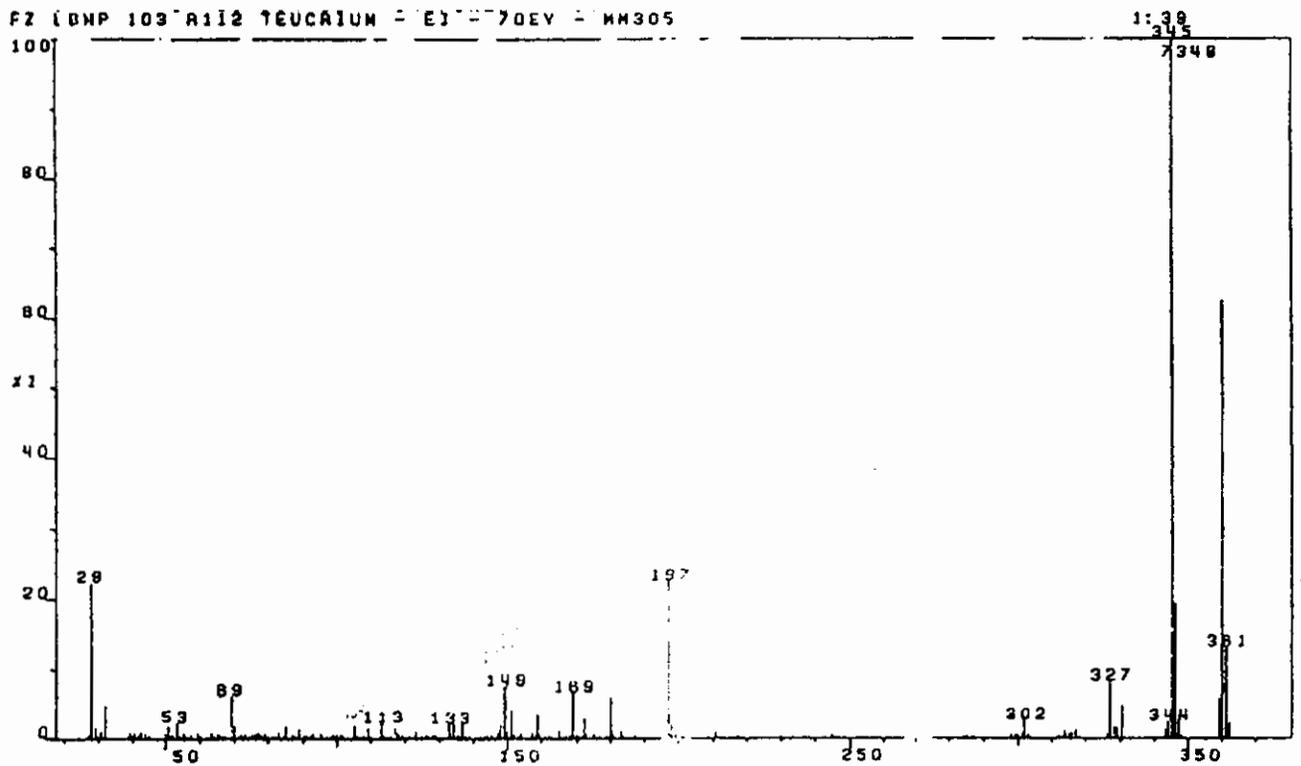
Spectre de Masse en Impact Electronique du composé 5,6,4'-triOH-7,3'-diOMe flavone.



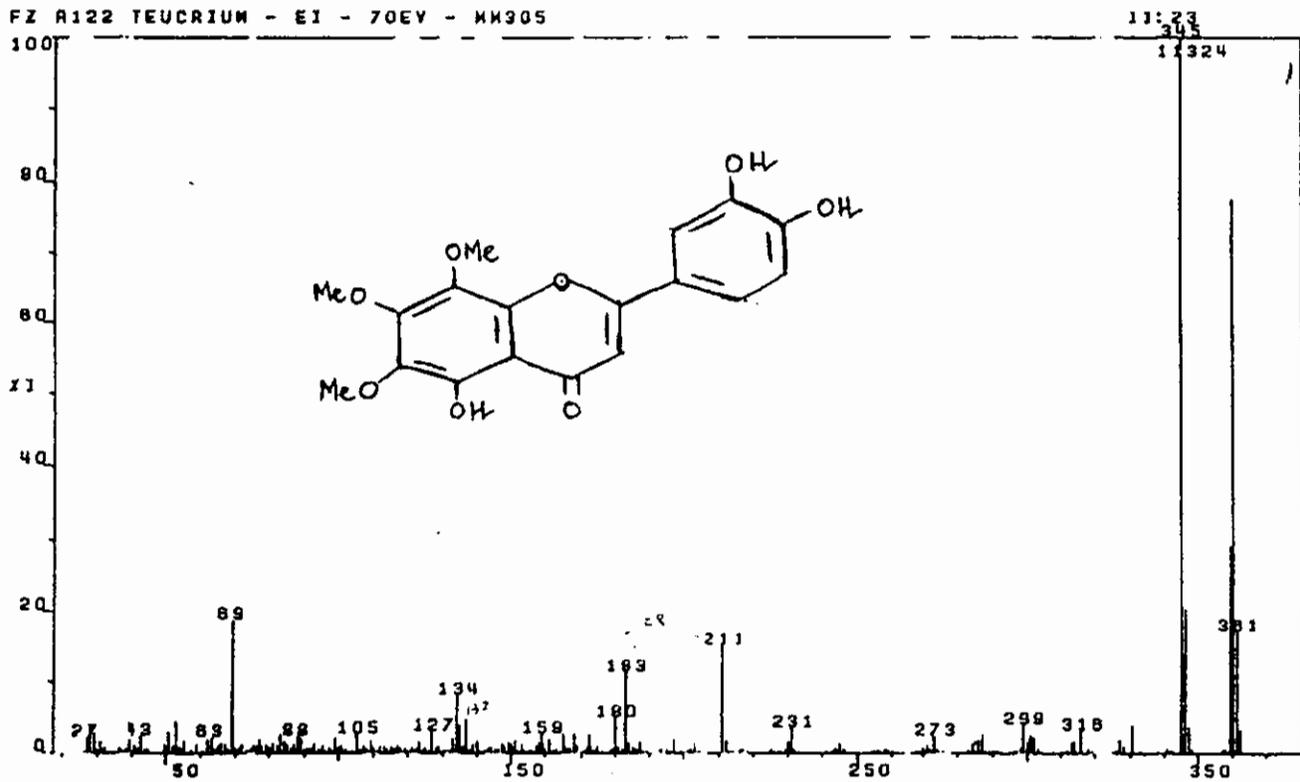
Spectre de Masse en Impact Electronique du composé 5,6-diOH-7,8,3',4'-tetraOMeflavone.



Spectre de Masse en Impact Electronique du composé 5,6,4'-triOH-7,8,3'-triOMeflavone.

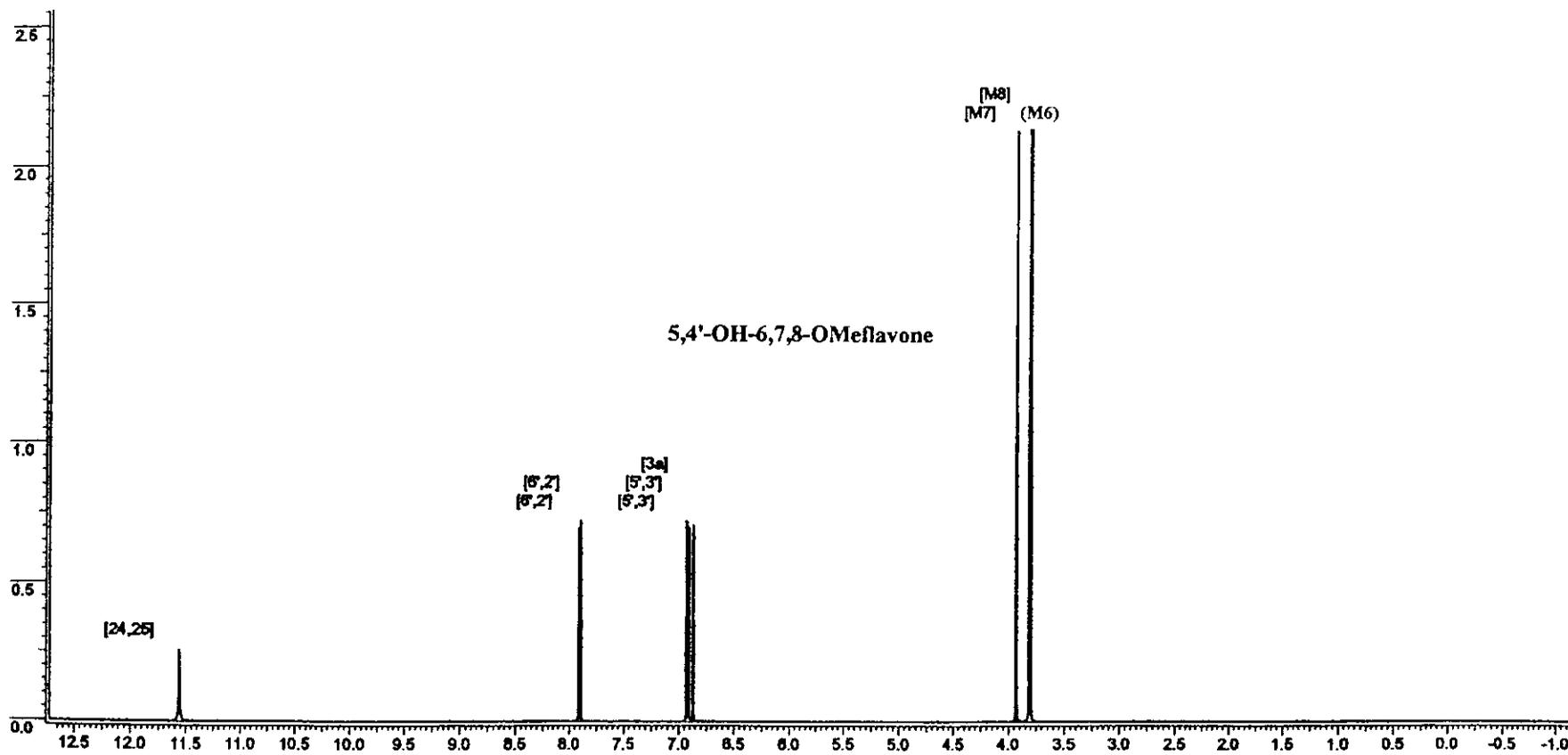
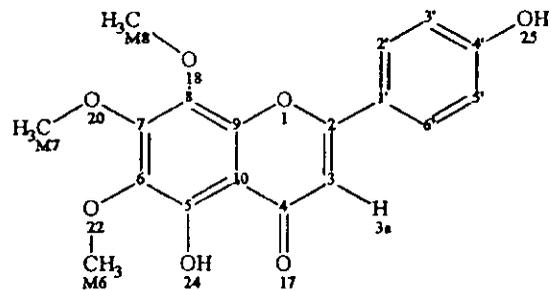


Spectre de Masse en Impact Electronique du composé 5,3',4'-triOH-6,7,8-triOMe flavone.

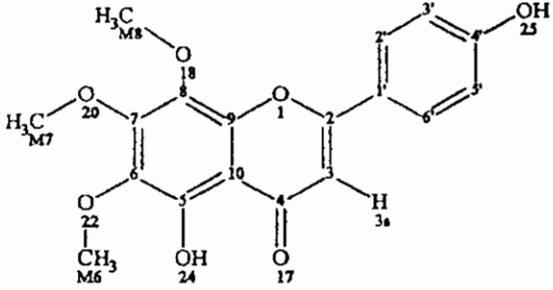


Les figures ci-dessus (07) mentionnent les Spectres de Masse des produits de l'espèce *Teucrium atratum* Pomel.

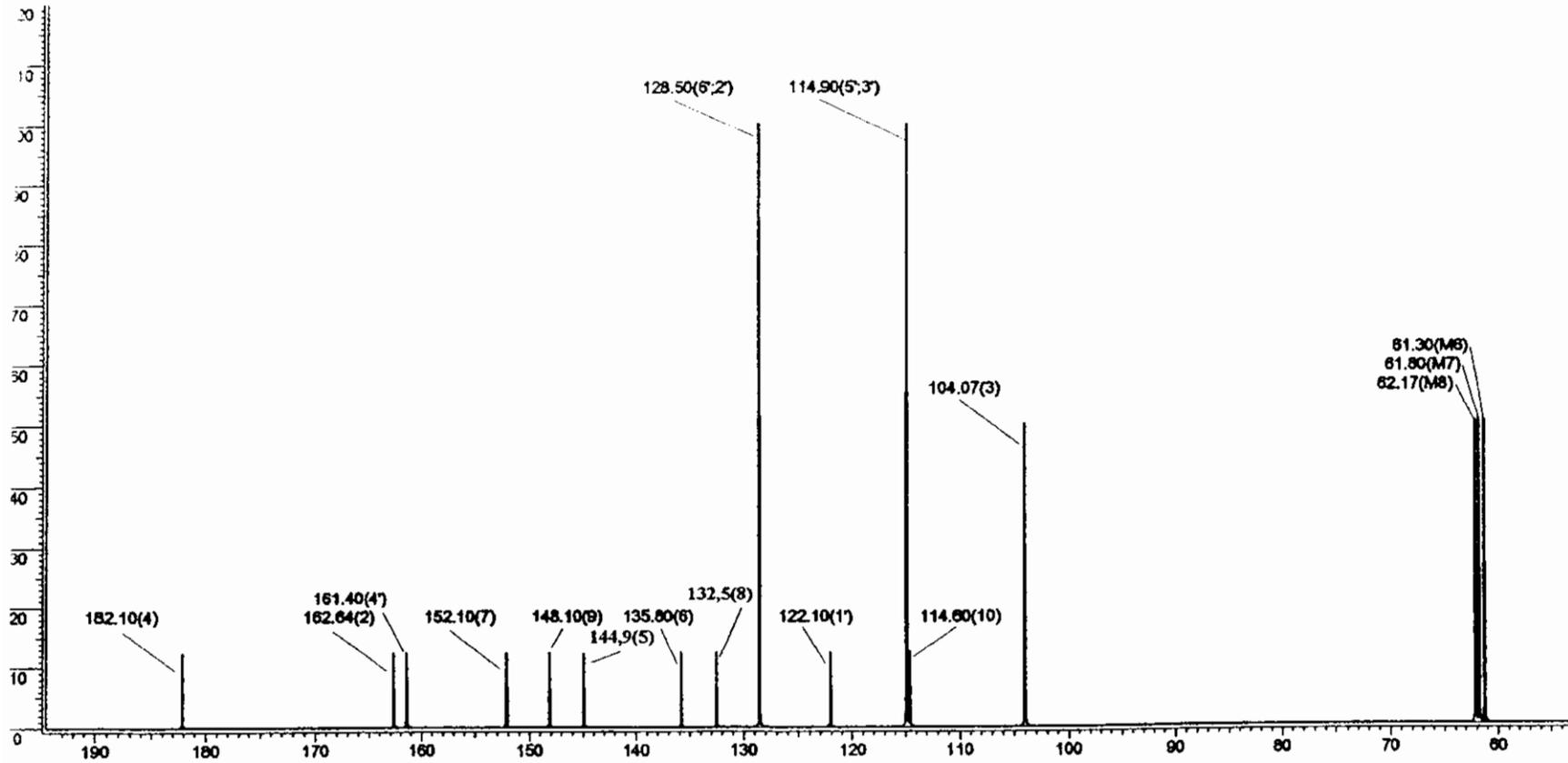
ACD/HNMR Predictor (v.7.05)



ACD/CNMR (v.7.05)



5,4'-OH-6,7,8-OMe flavone



ملخص

في إطار برنامج تعاون جزائري - فرنسي، تم إنجاز دراسة فيتوكيميائية على بعض نباتات تنتمي إلى عائلة Labiateae وتركزت الدراسة على المركبات الفلافونيدية وبالأخص على الاجليكونات. سمحت هذه الدراسة بكشف النقاب على جزء من الغطاء النباتي للجزائر الذي بقي لمدة طويلة في طي النسيان.

لقد أجريت هذه الدراسة سبعة أنواع نباتية تنتمي كلها إلى العائلة النباتية المذكورة وهي
بالنسبة لـ *Mentha* لـ *M. rotundifolia* L., *M. pulegium* L. & *M. longifolia* L.
بالنسبة لـ *Teucrium* لـ *T. atratum* Pomel & *T. flavum* L.
بالنسبة لـ *Salvia* لـ *S. balansae* de Noe. & *S. phlomoides* L.

من وجهة النظر البنوية، الكثير من المركبات المعزولة من الأجزاء الهوائية للنباتات المدروسة والمحدد بنيتها الكيميائية (اجليكونات فلافونيدية) ظهر تشابهها مع المركبات المعزولة من مثيلاتها الأوروبية. إلا أن هناك بعض الخصوصيات التي ظهرت في النباتات المدروسة (الجزائرية) حيث أن بعض هذه المركبات المعزولة تعد جديدة بالنسبة للـ *Mentha* لـ *M. pulegium* أو المركب *5,7,4'*-trihydroxy-*6,3'*-dimethoxyflavone المفصول من الحال مثلا للمركب *5,6*-dihydroxy-*7,8,3',4'*-tetramethoxyflavone المفصول من *Teucrium atratum* والدين لم يسبق فصلهما من الصنفين *Mentha* و *Teucrium* على التوالي.

أخيرا، فإن التعيين البنوي للمركبات المفصولة تم بالاعتماد على طرق فيزيوكيميائية مختارة بعناية ومنجزة على أحدث الاجهزة الطيفية.

Summary

In the frame work of the cooperation between Algeria and France, a phytochemical study with as aid some genus of the Labiateae family of Algeria was lead stressing on flavonoids and especially their aglycones. This chance will allow without doubt to make known a part of the Algerian Flora remined for a long time forgotten.

This study concerned 07 species: *Mentha longifolia*, *M. pulegium* and *M. rotundifolia* for the genus *Mentha*; *Teucrium atratum* (endemic) and *T. flavum* for the genus *Teucrium*; finally, *Salvia balansae* (endemic) and *S. phlomoides* for the genus *Salvia*.

From the structural point of view, many of isolated and identified compounds (flavones aglycones) from aerial parts of chosen species go in the same sens as those isolated from their European homologues. Simply, some particularities appeared in some studied species and the concerned aglycones of flavones have never been detected at these genus before and consequently, they are new at least for the genus as it is the case, for instance for the compound *5,7,4'*-trihydroxy-*6,3'*-dimethoxyflavone (Jaceosidin) present at *Mentha pulegium* or the compound *5,6*-dihydroxy-*7,8,3',4'*-tetramethoxyflavone at *Teucrium atratum*.

The structural determination of isolated molecules have been realized by combinaison of the methodes of physico-chemical analysis judiciously chosen and developped on apparatus of spectroscopy of the last generation.