

## COMPOSITION DES HUILES ESSENTIELLES DE *MARRUBIUM DESERTI* DE NOÉ DE LA REGION DE GHARDAÏA

CHEBROUK Farid\* et HADJ MAHAMMED Mahfoud

*Laboratoire de Biogéochimie des Milieux Désertiques*  
*Université KASDI MERBAH-Ouargla, Ouargla (Algérie),*

\*Email : [chebroukfarid@yahoo.fr](mailto:chebroukfarid@yahoo.fr)

### RESUME

Les huiles essentielles du *Marrubium deserti*, obtenues par hydrodistillation, ont été analysées par GC-MS. L'analyse a aboutie à l'identification de 33 composés constituant 83,53% de l'huile essentielle et appartenant essentiellement à la classe des sesquiterpènes. Les composés majoritaires de l'huile sont le 9-methyl-undecene (21,30%),  $\delta$ -cadinene (12,20%) et germacrène D (11,90%). De plus, une composition spécifique et diverses structures particulières ont été rapportées pour la première fois chez les espèces *Marrubium*.

**Mots clés :** *Marrubium deserti*, sesquiterpènes, GC-MS

## COMPOSITION OF THE ESSENTIAL OILS OF *MARRUBIUM DESERTI* DE NOÉ FROM GHARDAÏA

### ABSTRACT

Essential oils of *Marrubium deserti*, obtained by hydrodistillation, have been analyzed by GC-MS. The analysis were resulted in the determination of 33 components representing 80,53% of the oil and belonging essentially to the class of sesquiterpenes. The major constituents of the oil were 9-methyl-undecene (21,30%),  $\delta$ -cadinene (12,20%) and germacrène D (11,90%). Such particular composition is reported for the first time within the *Marrubium species*.

**Key words:** *Marrubium déserti*, essential oils, sesquiterpenes, GC-MS

### 1. INTRODUCTION

Le genre *Marrubium* comporte quelque 40 espèces, répandues principalement le long de la Méditerranée, les zones tempérées du Continent Eurasien et quelques pays d'Amérique Latine [1-3]. Les espèces *Marrubium*, connues pour leurs propriétés médicinales, trouvent d'ores et déjà une large utilisation en médecine traditionnelle et en phytothérapie [4].

Les diterpénoïdes labdanes est la famille de composés naturels la plus explorée, jusqu'à présent, dans le genre *Marrubium* [5-9]. Certains auteurs rapportent la richesse de ce genre en polyphénols, en particulier les flavonoïdes et les phénylpropanoïdes [10, 1]. Il convient aussi de signaler la présence d'acides phénoliques (dérivés d'acides cinnamiques) et de certains polymères comme les lignanes [11].

Certaines espèces du genre *Marrubium* (*M.globosum* [7]; *M.vulgare*, *M.alternidens* Rech [12]; *M.peregrinum* [10]; *M.Cuneatum* Russell [13]; *M. parviflorum* [14]; *M.velutinum* [15]) sont connues par l'élaboration des huiles essentielles.

La composition chimique des huiles essentielles des espèces *Marrubium*, poussant dans diverses parties du monde, a fait l'objet de nombreux travaux et différents chémotypes ont été définis. Nous citons spathulénol,  $\beta$ -caryophyllène, oxyde caryophyllène, germacrène D et bicyclogermacrène chez le *M. globosum subsp. Globosum* [16]; Bicyclogermacrène et Germacrène

D chez le *M. Cuneatum* Russell [13] ;  $\beta$ -caryophyllène chez le *M. parviflorum* ;  $\beta$ -Bisabolène chez le *M. vulgare* [14] ;  $\gamma$ -muurolène ,  $\beta$ -caryophyllène,  $\beta$ -caryophyllène oxyde chez le *M. velutinu* [15].

Le *Marrubium deserti*, une espèce endémique en Algérie, est une plante médicinale utilisée par les populations de plusieurs régions Sahariennes (Ouargla, Ghardaïa, EL-Goléa, etc.) pour traiter diverses maladies. [17]. Dans le cadre du projet « valorisation de la flore médicinale spontanée dans la région Est du Sahara septentrional Algérien », mené par notre laboratoire de biogéochimie des milieux désertiques, notre intérêt s'est porté sur cette plante.

L'objectif de cette étude est de déterminer la composition chimique des huiles essentielles de la plante *Marrubium deserti*, poussant à l'état sauvage dans la région de Ghardaïa et qui demeure jusqu'à nos jours inexplorées chimiquement.

## 2. MATERIEL ET METHODES

### 2.1. Le matériel végétal

Les parties aériennes du *Marrubium deserti de Noé* ont été récoltées le 02/04/2008 dans la localité de Sebseb (Wilaya de Ghardaïa, Algérie) ayant pour altitude environ 450m. Un spécimen de voucher a été envoyé à l'Institut National d'Agronomie à EL-Harrach ; il fut identifié au département de botanique par le docteur BENHOUBOU Salima.

Les biomasses ont été séchées pendant une semaine à la température ambiante du laboratoire (25 - 28°C).

### 2.2. Extraction des huiles essentielles

Les biomasses utilisées pour l'extraction des huiles essentielles sont composées de parties aériennes (feuilles et fleurs) du *Marrubium deserti de Noé*. L'extraction a été réalisée par hydrodistillation dans un dispositif traditionnel conçu au laboratoire. L'extraction a été effectuée durant quatre heures sous pression atmosphérique.

La vapeur d'eau enrichie de constituants volatils a été condensée puis décantée à 25 °C. Les huiles essentielles ainsi obtenues ont été extraites par l'éther et conservées à 4°C dans des tubes sous abri de la lumière jusqu'à leur usage.

### 2.3. Analyse chimique des échantillons

Le spectromètre de masse. HP 82350A à quadripôle, équipé d'un détecteur à impact électronique, est couplé à un chromatographe en phase gazeuse HP 6890 SERIES. La colonne capillaire 5 % Phényl Méthyl Siloxane possède les caractéristiques suivantes (longueur : 30 m ; diamètre interne : 0.25 mm ; épaisseur du film : 0.25 $\mu$ m).

Les conditions opératoires sont :

- la température de l'injecteur splitless : 250 °C ;
- la programmation de température : 45°C (6 min), puis élévation jusqu'à 250 °C à raison de 2 °C/min et en isotherme (250°C) pendant 14 min.
  - le gaz vecteur : He à 0.7 ml/min ;
  - volume injecté : 1 $\mu$ l ;
  - mode : split less
  - vitesse de balayage : 2.43 scan/s.

Les températures de la source et du quadripôle sont fixées à 230 °C et 150 °C respectivement ; énergie d'ionisation 70 eV ; gamme de masse : 27 à 550 Th.

#### **2.4. Identification des constituants**

Les différents constituants des huiles essentielles ont été identifiés par comparaison de leurs spectres de masse avec ceux des composés des bases de données internes (HP Chemstation Nist 02 et Wily 07) du logiciel d'identification Aligent GC-MSD Chemstation.

Diverses confirmations ont été obtenues par comparaison des indices de rétention des composés (calculés à partir des temps de rétention d'une gamme étalon d'alcane ( $C_8-C_{28}$ )) avec ceux connus dans la littérature. La série d'alcane a été injectée sur le même type de colonne et dans les conditions opératoires, déjà précitées ci-dessus.

### **3. RESULTATS ET DISCUSSION**

33 composés qui constituent (80,53%) de **H.E** (l'huile essentielle) ont été identifiés; les composés majoritaires sont : le 9-Méthyl-undec-1-ène (21,30%), le  $\delta$ -Cadinène (12,20%) Germacrène D (11,90%).

À la meilleure connaissance des auteurs, (le 9-Méthyl-undec-1-ène) n'a jamais été rapporté comme constituant majoritaire des huiles essentielles du genre *Marrubium*, il représente selon toute vraisemblance, un nouveau chémotype typique de la région.

Il est aussi très intéressant de noter la présence, dans H.E analysée, de quelques composés (27, 29) de masses moléculaires relativement élevées qui s'ajoutent aux alcanes (25,28, 30, 32, 33) dont la distribution n'a pas été déjà rapportée chez les espèces *Marrubium*. Ces composés pourraient probablement avoir un rôle dans la protection de la plante contre le climat aride de la région.

Les composés qui n'ont jamais été rapportés comme étant des constituants habituels des huiles essentielles sont : (1, 2, 3, 5, 20, 27, 29).

**Tableau 01.** Composition chimique des huiles essentielles du *Marrubium deserti*.

N° du pic	TR		Composés	Pourcentages relatifs (%)
1	12,58	901	3,4-epoxypentan-2-one	<b>0,07</b>
2	16,88	972	2,4-dimethylOcta-2,6-diene	<b>0,25</b>
3	29,19	1134	1,2-DimethylCyclopenta-1,3-diene	<b>0,08</b>
4	36,61	1234	2-methylbutanoate d'hexyle	<b>0,22</b>
5	44,71	1339	9-Méthyl-undec-1-ene	<b>21,30</b>
6	45,23	1346	$\alpha$ -Cubebène	<b>4,39</b>
7	45,77	1362	$\alpha$ -Bourbonène	<b>1,88</b>
8	45,98	1365	(E) $\beta$ -Damascenone	<b>0,73</b>
9	46,36	1370	$\beta$ -Elemène	<b>1,49</b>
10	47,9	1390	$\beta$ -Cubebène	<b>1,89</b>
11	53,8	1410	Cis- $\alpha$ -bergamotène	<b>0,42</b>
12	50,45	1436	(Z)- $\beta$ -Farnesène	<b>0,13</b>
13	51,72	1459	Germacrène D	<b>11,90</b>
14	52,08	1466	$\alpha$ -Curcumène	<b>1,16</b>
15	52,98	1482	$\alpha$ -Amorphène	<b>1,04</b>
16	53,8	1498	Trans- $\beta$ -bergamotène	<b>2,89</b>
17	54,01	1501	Zingiberène	<b>0,16</b>
18	54,35	1506	$\delta$ -Cadinène	<b>12,20</b>
19	55,46	1522	$\alpha$ -Calacorène	<b>0,27</b>
<b>20</b>	<b>56,84</b>	<b>1542</b>	<b>1-Isopropyl-1-methyl-2-nonylcyclopropane</b>	<b>0,13</b>

- **TR** : temps de rétention.
- **KI** : indice de rétention.
- **tr** : traces (< 0,06)

**Tableau 01.** (Suite)

21	61,06	1605	$\tau$ -Cadinol	<b>0,53</b>
22	61,77	1618	$\alpha$ -Cadinol	<b>0,67</b>
23	71,84	1808	6, 10,14-TrimethylPentadecan-2-one	<b>2,89</b>
24	76,86	1915	Isophytol	<b>tr</b>
25	83,83	2082	Hineicosane	<b>0,65</b>
26	84,47	2098	Cis-phytol	<b>7,67</b>
27	91,13	2249	4-Pentyl-1-(4-propylcyclohexyl)cyclohex-1-ène	<b>1,98</b>
28	92,34	2277	Tricosane	<b>0,74</b>
29	96,34	2376	Bis(2-ethylhexyl)hexanedioate	<b>0,06</b>
30	100,40	2493	Pentacosane	<b>0,09</b>
31	101,91	2540	Diisooctyl phthalate	<b>0,32</b>
32	107	2699	Heptacosane	<b>1,02</b>
<b>33</b>	<b>114,77</b>	<b>-</b>	<b>Dotriacontane</b>	<b>0,40</b>

La distribution en pourcentage des constituants de **H.E** du *M.deserti* (consignée sur le tableau 02) montre que les terpènes dominent dans la composition de **H.E** ; en particulier les sesquiterpènes. Cela est en accord avec la littérature où il a été déjà cité que la famille des lamiacées est connue par l'élaboration des sesquiterpènes [16].

**Tableau 02.** distribution en pourcentage des constituants de H.E du *M.deserti*

Constituants	Pourcentages (%)
Sesquiterpènes et dérivés	56,60
Di terpènes et dérivés	9,52
Dérivés aromatiques	1,86
Alcanes	3,62
Autres composés	28,38

Les sesquiterpènes ont souvent constitué les chémotypes des huiles essentielles du genre *Marrubium* (germacrène D, $\beta$ -phellandène, bicyclgermacrène, epi-bicyclosesquiphellandène, $\beta$ -caryophyllène et oxydes, etc.). Le germacrène D, en particulier, a été présenté comme chémotype de plusieurs espèces *Marrubium* tel que le *M. globosum subsp. Globosum*, *M.Cuneatum* Russell et *M. peregrinum* [16, 13, 1].

L'absence des monoterpènes dans les huiles extraites est sans doute, à mettre en rapport avec des facteurs abiotiques tels que le climat spécifique de la région de provenance de l'échantillon et les facteurs géographiques comme l'altitude et la nature du sol.

#### 4. CONCLUSION

L'analyse des huiles essentielles du *M.deserti* s'est couronnée par l'identification de 33 composés, appartenant essentiellement à la classe des sesquiterpènes, cela confirme d'une part la chimiotaxonomie des espèces *Marrubium*. D'autre part, l'identification d'un chémotype très particulier, la composition de H.E en composés peu volatiles et sa pauvreté en monoterpènes mettent en évidence sa spécificité qui est vraisemblablement à mettre en relation avec les facteurs abiotiques et géographiques de la région de la récolte.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] Daniela Rigano , Nelly Apostolides Arnold, Maurizio Bruno ,Carmen Formisano , Armando Grassia , Sonia Piacente ,Franco Piozzi , Felice Senatore, Phenolic compounds of *Marrubium globosum* ssp.*libanoticum* from Lebanon, *Biochemical Systematics and Ecology*, 34 (2006) 256-.
- [2] A. Herrera-Arellano, L. Aguilar-Santamaria, B. Garcia-Hernandez, P. Nicasio-Torres, J. Tortoriello, Clinical trial of *Cecropia obtusifolia* and *Marrubium vulgare* leaf extracts on blood glucose and serum lipids in type 2 diabetics, *Phytomedicine*, 11 (2004) 561–566.
- [3] C. Meyre-Silva, R.A.Yunes ,V. Schlemper , F. Campos-Buzzi ,V. Cechinel-Filho, Analgesic potential of marrubiin derivatives, a bioactive diterpene present in *Marrubium vulgare* (Lamiaceae), *Il Farmaco*, 60 (2005) 321–326.
- [4] Paul Iserin, Michel Masson, Jean-Pierre Restellini, Françoise Moulard, Rachel de La Roque, Olivier de La Roque, Pierre Vican, Edith Ybert, Tatiana Delesalle-Féat, Madeleine Biaujeaud, Julien Ringuet, Jacqueline Bloch, Annie Botrel, Encyclopédie des plantes médicinales, 2<sup>ème</sup> édition, 2001, P 232.
- [5] Anastasia Karioti, Margarita Skopeliti, Ourania Tsitsilonis, Jorg Heilmann, Helen Skaltsa ; Cytotoxicity and immunomodulating characteristics of labdane diterpenes from *Marrubium cylleneum* and *Marrubium velutinum*, *Phytochemistry*, 68 (2007) 1587–1594.
- [6] Natiq A. R. Hatam, Andrea Porzel, Karlheinz Seifert; Polyodonine, a perfuranic labdane diterpene from *Marrubium polydon*, *Phytochemistry*, Vol. 40, 5 (1995) 1575-1576.
- [7] Anastasia Karioti, Jorg Heilmann, Helen Skaltsa; Labdane diterpenes from *Marrubium velutinum* and *Marrubium cylleneum*, *Phytochemistry*, 66 (2005) 1060–1066
- [8] Giuseppe Savona, Franco Piozzi, Luisa M. Aranguez, Benjamin Rodriguez; Diterpenes from *Marrubium sericeum*, *Marrubium supinum* and *Marrubium alysson*, *Phytochemistry*, 18 (1979) 859-860.
- [9] Giuseppe Savona, Maurizio Bruno, Benjamin Rodriguez; Prepergrinine, a perfuranic labdane diterpene from *Marrubium Friwaldskyanum*, *Phytochemistry*, 23 (1984) 191-192.

- [10] T. Hennebelle, S. Sahpaz, A.L. Skaltsounis, F. Bailleul; Phenolic compounds and diterpenoids from *Marrubium peregrinum*, *Biochemical Systematics and Ecology*, 35 (2007) 624-626.
- [11] Anastasia Karioti, Anastasia Protopappa, Nikolaos Megoulasb, Helen Skaltsaa; Identification of tyrosinase inhibitors from *Marrubium velutinum* and *Marrubium cylleneum*, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 15(2007) 2708–2714.
- [12] N. V. Kurbatova, R. A. Muzychkina, N. M. Mukhitdinov and G. N. Parshina; Comparative phytochemical investigation of the composition and content of biologically active substances in *Marrubium vulgare* and *M. alternidens*, *Chemistry of Natural Compounds*, Vol. 39, 5 (2003) 501-502.
- [13] Grahm-Solomons T.W.; *Fundamentals organic chemistry* United States of America, 915, 1994.
- [14] Simmonds R. J.; *Chemistry of biomolecules*, 151, 1992.
- [15] Ikan, R. *Natural products*, 2<sup>ème</sup> edition, Academic Press, New York, Boston, 127-153, 1991.
- [16] Cengiz Sarikurcu, Bektas Tepe b, Dimitra Daferera, Moschos Polissiou, Mansur Harmandar; Studies on the antioxidant activity of the essential oil and methanol extract of *Marrubium globosum* subsp. *Globosum* (lamiaceae) by three different chemical assays, *Bioresource Technology*, 2007.
- [17] Maiza K., Brac De La Perrière R.A., Hammiche V. ; *Pharmacopée traditionnelle saharienne : Sahara septentrional*, Actes du 2<sup>ème</sup> Colloque Européen d'Ethnopharmacologie et de la 11<sup>ème</sup> Conférence Internationale d'Ethnomédecine, Heidelberg, 24-27 mars 1993.