

قسم الكيمياء

كلية العلوم الدقيقة

رقم الترتيب:

رقم التسلسل:

رسالة

مقدمة لنيل شهادة الدكتوراه في العلوم

تخصص كيمياء عضوية

شعبة كيمياء النبات

بعنوان:

دراسة فيتوكيميائية لنباتات

***Euphorbia clementei* Boiss. (Euphorbiaceae)**

***Eryngium tricuspdatum* L. (Apiaceae)**

***Cladanthus mixtus* (L.) Oberpr. & Vogt (Asteraceae)**

بإشراف:

أ.د كعبوش احمد

تقديم الطالب:

بن مرعاش عباس

رئيسة

أستاذة بجامعة الأخوة منتوري قسنطينة

أ.د كعبوش زهية

مشرفا

أستاذ بجامعة الأخوة منتوري قسنطينة

أ.د. كعبوش احمد

مشرفا مساعدا

أستاذ محاضر بجامعة رامس - فرنسا

د. ال عبد المجيد عبد المجيد

ممتحنا

أستاذ بجامعة باجي مختار- عنابة

أ.د. عوف نور الدين

ممتحنا

أستاذ بجامعة الأخوة منتوري قسنطينة

أ.د. مجروبي كمال

ممتحنا

أستاذ بجامعة صالح بوبنيدر قسنطينة

أ.د. بلخيري عبد المالك

إهداء

بسم الله الرحمن الرحيم

الحمد لله رب العالمين و الصلاة على رسوله الكريم

أهدي ثمرة جهدي إلى من كانا نورا في ظلامي، و فرحا في أحزاني، و قدوة في كياني، و منبع الحنان، والداي الغاليين، فبفضل الله ثم جهودهما وصلت إلى ما أنا فيه الآن. أسأل الله أن يمتعهما بالصحة والعافية، و أن يطيل في أعمارهما في الخير.

إلى إخوتي الأعزاء.

إلى أخواتي الغاليات

إلى كل أفراد عائلتي

إلى كل الزملاء خاصة: تامر، عبد الكريم، سمير، كريم، خير الدين، الشافعي، محمد.

إلى كل أفراد دفعتي.

الشكرات

الحمد لله أولاً وأخيراً الذي وفقني في إنجاز هذه العمل، أحمدك ربي حتى ترضى و أحمدك ربي إذا رضيت وأحمدك ربي بعد الرضا

أتوجه بالشكر و التقدير للأستاذ كعبوش أحمد على إشرافه على إنجاز هذا العمل و الذي لم يدخر أي جهد حتى آخر لحظة من إنجازه.

كما أتوجه بالشكر للأستاذة كعبوش زهية، التي كانت العون الذي لا ينتهي، على كل ما قدمته من مجهودات بدنية و معنوية منذ بدايتي في المختبر إلى يومنا هذا.

الشكر الجزيل إلى الأستاذة لورونس فوتكان نازبديوكو على استقبالي في مختبر ICMR بفرنسا و التي لم تبخل علينا بتوجيهاتها و نصائحها القيمة و التي كانت عوناً لنا في إتمام هذا العمل.

كما أتقدم بكل عبارات الشكر و الامتنان إلى الذي لا يمكن للكلمات أن توفي حقه، و الأرقام أن تحصي فضائله إلى الدكتور عبد المجيد ال عبد المجيد لما قدمه لي من كل أنواع المساعدات و التسهيلات و الأفكار و المعلومات حتى آخر لحظة من إنجاز هذا العمل.

كما أشكر كلا من الأستاذ بلخيري عبد الحليم و الأستاذ عوف نور الدين و الأستاذ مجروبي كمال على قبولهم المشاركة في لجنة المناقشة.

أشكر كلا من الدكاترة: برحاييل جمعة، أمين عبدني، جان هيبارت، حميد مرجاني.

كما لا يفوتوني أن اشكر كل من كان سندي في فرنسا: أنيس، صدر الدين، الهام، نعيمة، مريم، مايا، وفاء، سارة و السيدة عذراء.

شكر لكل أفراد مخبرنا L.O.S.T و بالخصوص هشام صراع.

شكر خاص لكل أفراد مخبر I.C.M.R

AcOEt : acétate d'éthyle
MeOH : méthanol
ACN : acetonitrile
CDCl₃ : chloroforme deutérié
CD₃OD : méthanol deutéré
CCM : chromatographie sur couche mince
CC : chromatographie sur colonne ouverte de silice
EPC : Extracteur de Partage Centrifuge
VLC : chromatographie liquide sous vide
HPLC : high performance liquid chromatography
SiO₂ : gel de silice normale
C₁₈ : Silice greffée
ax : axial
éq : équatorial
quint : quintuplet
sept : septuplet
q : quadruplet
qd : quadruplet de doublet
d : doublet
dd : doublet de doublet
ddd : doublet de doublet de doublet
dt : doublet de triplet
t : triplet
td : triplet de doublet
tdd : triplet de doublet de doublet
ddl : doublet de doublet large
dl : doublet large
s : singulet
sl : singulet large
m : multiplet
l : large
RMN ¹H : résonance magnétique nucléaire du proton
RMN ¹³C : résonance magnétique nucléaire du carbone 13
COSY H-H : correlated spectroscopy
HSQC : heteronuclear single quantum connectivity
HMBC : heteronuclear multiple bonding connectivity
NOESY : Rotating frame overhauser effect spectroscopy
NOE : nuclear Overhauser effect
RMN : résonance magnétique nucléaire
 δ : déplacement chimique exprimé en ppm
J (Hz) : constante de couplage exprimée en Hz
SM : spectrométrie de masse
EI : impacte électronique
ESI : spectrométrie de masse par electrospray
FAB : Fast Atom bombardement
uma : unité de masse atomique
m/z : masse/charge d'un ion
UV : ultra-violet
Réf. : référence

الصفحة	العنوان
1	المقدمة
3	المراجع
	الفصل الأول: الدراسة البيولوجية الجغرافية
	الجزء 01 : عائلة Euphorbiaceae
04	مدخل
04	1- التوزيع الجغرافي Euphorbiaceae
04	2- الخصائص المرفولوجية Euphorbiaceae
05	3- التصنيف العلمي Euphorbiaceae
05	4- الجنس <i>Euphorbia</i>
06	5- استعمالات نباتات الجنس <i>Euphorbia</i> في الطب التقليدي
07	6- الفعالية البيولوجية للجنس <i>Euphorbia</i>
08	7- نواتج الأيض الثانوي للجنس <i>Euphorbia</i>
56	8- الدراسة النباتية لـ <i>Euphorbia clementei</i>
	الجزء 02 : عائلة Apiaceae
58	مدخل
58	1- التوزيع الجغرافي للعائلة Apiaceae
58	2- الخصائص المرفولوجية Apiaceae
59	3- التصنيف العالمي لعائلة Apiaceae
59	4- الجنس <i>Eryngium</i>
60	5- استعمالات نباتات الجنس <i>Eryngium</i> في الطب التقليدي
60	6- الفعالية البيولوجية للجنس <i>Eryngium</i>
63	7- نواتج الأيض الثانوي للجنس <i>Eryngium</i>
	8- الدراسة النباتية لـ <i>E. tricuspdatum</i>
	الجزء 03: عائلة Asteraceae
74	مدخل
76	1- التوزيع الجغرافي للعائلة Asteraceae
76	2- الخصائص المرفولوجية للعائلة Asteraceae
7	3- التصنيف العالمي للعائلة Asteraceae
78	4- الجنس <i>Cladanthus</i>
78	5- استعمالات نباتات الأجناس <i>Cladanthus</i> و <i>Anthemis</i> و <i>Chamaemelum</i> ، في الطب التقليدي
78	6- الفعالية البيولوجية للأجناس <i>Cladanthus</i> ، <i>Anthemis</i> و <i>Chamaemelum</i>
79	7- نواتج الأيض الثانوي للجنس <i>Cladanthus</i>
80	8- نواتج الأيض الثانوي للجنس <i>Chamaemelum</i>
84	9- النبتة الدراسة النباتية لـ <i>Cladanthus mixtus</i>
85	المراجع

الفصل الثاني : الدراسة الكيميائية	
الجزء 01 : الدراسة الكيميائية لـ <i>Euphorbia clementei</i>	
98	1- المادة النباتية
98	2- طريقة استخلاص النبتة
100	3- طريقة الفصل والتنقية
100	1-3- فصل مستخلص Latex
102	2-3- فصل مستخلص الكلوروفورم $CHCl_3$
الجزء 02 : الدراسة الكيميائية لـ <i>Eryngium tricuspidatum</i>	
105	1- المادة النباتية
105	2- طريقة استخلاص النبتة
106	3- طريقة الفصل والتنقية
107	4- دراسة الكسور المحصل عليها
الجزء 03 : الدراسة الكيميائية لـ <i>Cladanthus mixtus</i>	
113	1- المادة النباتية:
113	2- طريقة استخلاص النبتة
115	3- طريقة الفصل والتنقية
118	4- تنقية تخت الكسور المحصل عليها
المراجع	
الفصل الثالث:التعيين البنوي للمركبات المفصولة	
الجزء 01 :المركبات المفصولة من النبتة <i>Euphorbia clementei</i>	
123	1- التعيين البنوي للمركب P1
132	2- التعيين البنوي للمركب P2
139	3- التعيين البنوي للمركب P3
144	4- التعيين البنوي للمركب P4
148	5- التعيين البنوي للمركب P5
154	6- التعيين البنوي للمركب P6
160	7- التعيين البنوي للمركب P7
الجزء 02 : المركبات المفصولة من النبتة <i>Eryngium tricuspidatum</i>	
173	1- التعيين البنوي للمركب P1
178	2- التعيين البنوي للمركب P2
182	3- التعيين البنوي للمركب P3
187	4- التعيين البنوي للمركب P4
194	5- التعيين البنوي للمركب P5
200	6- التعيين البنوي للمركب P6
204	7- التعيين البنوي للمركب P7
209	8- التعيين البنوي للمركب P8

الجزء 03 : المركبات المفصولة من النبتة <i>Cladanthus mixtus</i>	
215	1- التعيين البنيوي للمركب P1
221	2- التعيين البنيوي للمركب P2
227	3- التعيين البنيوي للمركب P3
229	4- التعيين البنيوي للمركب P4
232	5- التعيين البنيوي للمركب P5
234	6- التعيين البنيوي للمركب P6
237	7- التعيين البنيوي للمركب P7
242	8- التعيين البنيوي للمركب P8
245	9- التعيين البنيوي للمركب P9
248	10- التعيين البنيوي للمركب P10
251	11- التعيين البنيوي للمركب P11
253	12- التعيين البنيوي للمركب P12
256	13- التعيين البنيوي للمركب P13
259	14- التعيين البنيوي للمركب P14
264	15- التعيين البنيوي للمركب P15
267	16- التعيين البنيوي للمركب P16
270	17- التعيين البنيوي للمركب P17
275	18- التعيين البنيوي للمركب P18
280	19- التعيين البنيوي للمركب P19
286	20- التعيين البنيوي للمركب P20
291	21- التعيين البنيوي للمركب P21
296	22- التعيين البنيوي للمركب P22
300	23- التعيين البنيوي للمركب P23
307	24- التعيين البنيوي للمركب P24
309	25- التعيين البنيوي للمركب P25
314	26- التعيين البنيوي للمركب P26
317	27- التعيين البنيوي للمركب P27
320	الخاتمة

فهرس الأشكال

الصفحة	العنوان
	المقدمة
	الفصل الأول
	الجزء 1 : عائلة Euphorbiaceae
04	الشكل 1- خارطة انتشار انواع العائلة Euphorbiaceae
05	الشكل 2- الصورة الفوتوغرافية لنبات <i>Euphorbia</i>
08	شكل 3- تشكيل التربينات
09	شكل 4- هياكل السيسكوتربينات المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i>
09	شكل 5- : هياكل 1 ent-Abietanes
10	شكل 6- : هياكل 2 ent-Abietanes
11	شكل 7- : هياكل 3 ent-Abietanes
11	شكل 8- : هياكل 4 ent-Abietanes
12	شكل 9- : هياكل ent-Atisanes
12	شكل 10- : هياكل ent-Trachylobanes
13	شكل 11- : هياكل ent-Kauranes
13	شكل 12- : هياكل ent-Isopimaranes و ent-Pimaranes
14	شكل 13- : هياكل لتربينات ثنائية اخرى للجنس <i>Euphorbia</i>
14	شكل 14- : هياكل Casbanes
15	شكل 15- : هياكل 1 Jatrophanes
16	شكل 16- : هياكل 2 Jatrophanes
16	شكل 17- : هياكل 3 Jatrophanes
17	شكل 18- : هياكل 4 Jatrophanes
19	شكل 19- : هياكل 5 Jatrophanes
19	شكل 20- : هياكل 6 Jatrophanes
20	شكل 21- : هياكل 7 Jatrophanes
21	شكل 22- : هياكل 8 Jatrophanes
22	شكل 23- : هياكل 9 Jatrophanes
22	شكل 24- : هياكل 10 Jatrophanes
23	شكل 25- : هياكل 11 Jatrophanes
23	شكل 26- : هياكل 12 Jatrophanes
23	شكل 27- : هياكل 13 Jatrophanes
24	شكل 28- : هياكل 14 Jatrophanes
25	شكل 29- : هياكل 15 Jatrophanes

فهرس الأشكال

25	شكل -30- : هيكل 16 Jatrophanes
25	شكل -31- : هيكل 1 Lathyranes
27	شكل -32- : هيكل 2 Lathyranes
27	شكل -33- : هيكل 3 Lathyranes
28	شكل -34- : هيكل 4 Lathyranes
29	شكل -35- : هيكل 5 Lathyranes
29	شكل -36- : هيكل 1 Myrsinanes
30	شكل -37- : هيكل 2 Myrsinanes
30	شكل -38- : هيكل 3 Myrsinanes
31	شكل -39- : هيكل 4 Myrsinanes
31	شكل -40- : هيكل 5 Myrsinane
32	شكل -41- : هيكل 6 Myrsinanes
33	شكل -42- : هيكل 1 Cyclomyrsinanes
33	شكل -43- : هيكل 2 Cyclomyrsinanes
34	شكل -44- : هيكل 1 Premyrsinanes
35	شكل -45- : هيكل 2 Premyrsinanes
35	شكل -46- : هيكل 3 Premyrsinanes
35	شكل -47- : هيكل Dephnanes
36	شكل -48- : هيكل 1 Tiglianes
36	شكل -49- : هيكل 2 Tiglianes
38	شكل -50- : هيكل 3 Tigliane
38	شكل -51- : هيكل 1 Ingenanes
39	شكل -52- : هيكل 2 Ingenanes
40	شكل -53- : هيكل 3 Ingenanes
41	شكل -54- : هيكل 4 Ingenanes
41	شكل -55- : هيكل 1 Segentanes
42	شكل -56- : هيكل 2 Segetanes و Presegetane
43	شكل -57- : هيكل 1 Paralianes
43	شكل -58- : هيكل 2 Paralianes
44	شكل -59- : هيكل 1 Euphoractines
44	شكل -60- : هيكل 2 Euphoractines
45	شكل -61- : هيكل حلقي -6/6/5
46	شكل -62- : هيكل حلقي -6/6/6/5
46	شكل -63- : هيكل حلقي -6/6/6/6

فهرس الأشكال

47	شكل -64- : هيكل حلقي -6/6/6/6/6
48	شكل -65- : هيكل - Cycloartanes
50	شكل -66- : تربينات ثلاثية أخرى
50	شكل -67- : هيكل Steroids
52	شكل -69- : هيكل Glycerols
52	شكل -70- : هيكل Phenolics
54	شكل -71- : هيكل Flavonoids
55	شكل -72- : هيكل لمركبات مختلفة
56	شكل -73- صورة فوتوغرافية للنبتة <i>E. clementei</i>
	الجزء 2 : عائلة Apiaceae
57	شكل -1- خارطة انتشار انواع العائلة Apiaceae
58	ش : 2، الصورة الفوتوغرافية لنبات Apiaceae
61	شكل -3- : هيكل Saponine 1
62	شكل -4- : هيكل Saponine 2
63	شكل -5- : هيكل Saponine 3
63	شكل -6- : هيكل lupine
64	شكل -7- : هيكل Triterpenes 1
64	شكل -8- : هيكل Triterpenes 2
65	شكل -9- : مركبات سيسكوتاربيينية
66	شكل -10- : تربينات أحادية غليكوزيدية
67	شكل -11- : مركبات فلافونيدية
68	شكل -12- : هيكل لبعض الكومارينات
69	شكل -13- : مركبات فينولية
70	شكل -14- : مركبات ستيرولية
71	شكل -15- : مركبات أسيتيلية
72	شكل -16- : مركبات أخرى
75	شكل -1- صورة فوتوغرافية للنبتة <i>E. tricuspidatum</i>
	الجزء 3 : عائلة Asteraceae
76	الشكل -1- خارطة انتشار أنواع العائلة Asteraceae
77	الشكل : 2، الصورة الفوتوغرافية لنبات Asteraceae
79	شكل -3- : مركبات سيسكوتاربيينية معزولة من الجنس <i>Cladanthus</i>
79	شكل -4- : مركبات كومارينية معزولة من الجنس <i>Cladanthus</i>
80	شكل -5- : مركبات سيسكوتاربيينية معزولة من الجنس <i>Chamaemelum</i>

فهرس الأشكال

81	شكل 6- : مركبات سيسكوتاربيينية معزولة من الجنس <i>Chamaemelum</i>
82	شكل 7- : مركبات استيرية معزولة من الجنس <i>Chamaemelum</i>
83	الشكل 8- صورة فوتوغرافية للنبته <i>Cladanthus mixtus</i>
	الفصل الثاني : الدراسة النباتية و الكيميائية
	الجزء 1 : الدراسة الكيميائية لـ <i>Euphorbia clementei</i>
101	شكل 2- الكسور المحصل عليها من مستخلص Latex
103	شكل 3- الكسور المحصل عليها بعد الجمع من مستخلص $CHCl_3$
	الجزء الثاني : الدراسة الكيميائية لـ <i>Eryngium tricuspidatum</i>
106	شكل 2- : كروماتوغرام الـ HPLC التحليلية للكسر (50% MeOH)
	الجزء 3 : الدراسة الكيميائية لـ <i>Cladanthus mixtus</i>
116	شكل 1- : كروماتوغرام الـ HPLC التحليلية لمستخلص الأسيئات
116	شكل 2- : كروماتوغرام الـ HPLC التحليلية لمستخلص البوتانول النظامي
117	شكل 3- : كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (CCM) على السيليكاجال للكسور المتحصل عليها
	الفصل الثالث : التعيين البنوي للمركبات المفصولة
	الجزء 1 : المركبات المفصولة من النبتة <i>E. clementei</i>
128	شكل رقم 1- : طيف الـ ^{13}C - 1H RMN بتقنية J_{Mod} للمركب P1 في الـ $CDCl_3$
128	شكل رقم 2- : طيف الـ 1H -RMN للمركب P1 في الـ $CDCl_3$
129	شكل رقم 3- : طيف الـ HSQC مع التمديدات اللازمة للمركب P1 في الـ $CDCl_3$
130	شكل رقم 4- : طيف الـ COSY للمركب P1 في الـ $CDCl_3$
130	شكل رقم 5- : طيف الـ HMBC للمركب P1 في الـ $CDCl_3$
124	شكل 7 مختلف تعالقات HMBC و COSY للحلقة A لهيكل المركب P1
124	شكل 8 مختلف تعالقات HMBC للحلقة B لهيكل المركب P1
125	شكل 9 مختلف تعالقات HMBC و COSY للحلقة A و B لهيكل المركب P1
125	شكل 10 مختلف تعالقات HMBC للحلقة B لهيكل المركب P1
135	شكل رقم 11- : طيف الـ 1H -RMN للمركب P2 في الـ $CDCl_3$
135	شكل رقم 12- : طيف الـ ^{13}C - 1H RMN بتقنية J_{Mod} للمركب P2 في الـ $CDCl_3$
136	شكل رقم 13- : طيف الـ HSQC مع التكبيرات اللازمة للمركب P2 في الـ $CDCl_3$
138	شكل رقم 14- : طيف الـ HMBC مع التكبيرات اللازمة للمركب P2 في الـ
132	شكل 15- بعض تعالقات HMBC لهيكل المركب P2
139	شكل رقم 16- : طيف الـ COSY للمركب P2 في الـ $CDCl_3$
141	شكل رقم 17- : طيف الـ 1H -RMN للمركب P3 في الـ $CDCl_3$
142	شكل رقم 18- : طيف الـ ^{13}C - 1H RMN بتقنية J_{Mod} للمركب P3 في الـ $CDCl_3$
143	شكل رقم 19- : طيف الـ HSQC للمركب P3 في الـ $CDCl_3$
143	شكل رقم 20- : طيف الـ HMBC للمركب P3 في الـ $CDCl_3$
139	شكل 21 بعض تعالقات HMBC لهيكل المركب P3

فهرس الأشكال

146	شكل رقم-22 :- طيف الـ ^{13}C RMN- ^1H بتقنية J_{Mod} للمركب P4 في الـ CD_3OD
146	شكل رقم-23 :- طيف الـ RMN- ^1H للمركب P4 في الـ CDCl_3
147	شكل رقم -24:- طيف الـ HSQC للمركب P4 في الـ CDCl_3
144	شكل -27- مختلف تعالقات HMBC لهيكل المركب P4
144	شكل 28 مختلف تعالقات HMBC لهيكل المركب P4
145	شكل -29- مختلف تعالقات HMBC لهيكل المركب P4
151	شكل رقم -30:- طيف الـ ^{13}C RMN- بتقنية J_{Mod} للمركب P5 في الـ CDCl_3
151	شكل رقم -31:- طيف الـ RMN- ^1H للمركب P5 في الـ CDCl_3
152	شكل رقم -32:- طيف الـ HSQC للمركب P5 في الـ CDCl_3
152	شكل رقم -33:- طيف الـ HMBC للمركب P5 في الـ CDCl_3
153	شكل رقم -34:- طيف الـ COSY للمركب P5 في الـ CDCl_3
148	شكل 35 مختلف تعالقات HMBC و COSY للحلقة A و B لهيكل المركب P5
149	شكل رقم -36رقم: مختلف تعالقات HMBC و COSY لهيكل المركب P5
139	شكل رقم-38 :- طيف الـ ^{13}C RMN- ^1H بتقنية J_{Mod} للمركب P6 في الـ CDCl_3
157	شكل رقم -39:- طيف الـ RMN- ^1H للمركب P5 في الـ CDCl_3
157	شكل رقم-40 :- طيف الـ HSQC مع التكبيرات اللازمة للمركب P7 في الـ CDCl_3
158	شكل رقم -41:- طيف الـ HMBC للمركب P7 في الـ CDCl_3
154	شكل 42 مختلف تعالقات HMBC لهيكل المركب P6
155	شكل 44 مختلف تعالقات HMBC لهيكل المركب P6
155	شكل 44 مختلف تعالقات HMBC لهيكل المركب P6
160	شكل -45- طيف الكتلة عالية الدقة للمركب P7
168	شكل رقم-46 :- طيف الـ ^{13}C RMN- ^1H بتقنية J_{Mod} للمركب P7 في الـ CDCl_3
168	شكل رقم -47:- طيف الـ RMN- ^1H للمركب P7 في الـ CDCl_3
169	شكل رقم-48 :- طيف الـ COSY للمركب P7 في الـ CDCl_3
170	شكل رقم -49:- طيف الـ HSQC التمديدات اللازمة للمركب P7 في الـ CDCl_3
161	شكل 50 بعض تعالقات COSY لهيكل المركب P7
171	شكل رقم-51 :- طيف الـ HMBC مع التمديدات اللازمة للمركب P7 في الـ CDCl_3
161	شكل 52 بعض تعالقات HMBC لهيكل المركب P7
162	شكل 53 بعض تعالقات HMBC للحلقة A لهيكل المركب P7

فهرس الأشكال

162	شكل 54 بعض تعالقات HMBC للحلقة B لهيكل المركب P7
163	شكل 55 بعض تعالقات COSY لهيكل المركب P7
163	شكل 56 بعض تعالقات HMBC لهيكل المركب P7
164	شكل 57 مختلف تعالقات HMBC و COSY للحلقة D لهيكل المركب P7
165	شكل 58 مختلف تعالقات HMBC و COSY للحلقتين C و D لهيكل المركب P7
171	شكل رقم -59- : طيف الـ ROESY للمركب P7 في الـ CDCl ₃
166	شكل رقم -60- : مختلف تعالقات ROESY للحلقة C و D لهيكل المركب P7
	الجزء 2 : المركبات المفصولة من النبتة <i>E. tricuspidatum</i>
175	شكل رقم -1- : طيف الـ RMN- ¹ H للمركب P1 في الـ CD ₃ OD
175	شكل رقم -2- : طيف الـ RMN- ¹ H ¹³ C بتقنية <i>J_{Mod}</i> للمركب P1 في الـ CD ₃ OD
176	شكل رقم -3- : طيف الـ COSY للمركب P1 في الـ CD ₃ OD
176	شكل رقم -4- : طيف الـ HSQC للمركب P1 في الـ CD ₃ OD
177	شكل رقم -5- : طيف الـ HMBC للمركب P1 في الـ CD ₃ OD
180	شكل رقم -7- : طيف الـ RMN- ¹ H للمركب P2 في الـ CD ₃ OD
180	شكل رقم -8- : طيف الـ RMN- ¹³ C بتقنية <i>J_{Mod}</i> للمركب P2 في الـ CD ₃ OD
181	شكل رقم -9- : طيف الـ HSQC للمركب P2 في الـ CD ₃ OD
181	شكل رقم -10- : طيف الـ HMBC للمركب P2 في الـ CD ₃ OD
179	شكل -11- البنية الأولية للمركب P2
185	شكل رقم -12- : طيف الـ RMN- ¹ H للمركب P3 في الـ CD ₃ OD
185	شكل رقم -13- : طيف الـ RMN- ¹ H ¹³ C بتقنية <i>J_{Mod}</i> للمركب P3 في الـ CD ₃ OD
186	شكل رقم -14- : طيف الـ COSY للمركب P3 في الـ CD ₃ OD
186	شكل رقم -15- : طيف الـ HSQC للمركب P3 في الـ CD ₃ OD
186	شكل رقم -16- : طيف الـ HMBC للمركب P3 في الـ CD ₃ OD
186	شكل رقم -17- : طيف الـ HMBC مع التكبيرات اللازمة للمركب P3 في الـ CD ₃ OD
183	شكل رقم -18- : مختلف تعالقات HMBC لهيكل المركب P3
187	شكل رقم -19- : طيف الكتلة عالية الدقة HR-ESI-MS للمركب P4
190	شكل رقم -20- : طيف الـ RMN- ¹ H للمركب P4 في الـ CD ₃ OD
190	شكل رقم -21- : طيف الـ RMN- ¹ H ¹³ C بتقنية <i>J_{Mod}</i> للمركب P4 في الـ CD ₃ OD
191	شكل رقم -22- : طيف الـ HSQC للمركب P4 في الـ CD ₃ OD

فهرس الأشكال

191	شكل رقم -23-: طيف الـ COSY للمركب P13 في الـ CD ₃ OD
192	شكل رقم -24-: طيف الـ HMBC للمركب P4 في الـ CD ₃ OD
193	شكل رقم -25-: طيف الـ ROESY للمركب P4 في الـ CD ₃ OD
188	شكل رقم -26-: بعض تعالقات HMBC لهيكل المركب P4
189	شكل رقم -27-: مختلف تعالقات HMBC و COSY لهيكل المركب P4
194	شكل رقم -28-: طيف الـ HR-ESI-MS للمركب P5 في الـ CD ₃ OD
197	شكل رقم -29-: طيف الـ RMN- ¹ H للمركب P5 في الـ CD ₃ OD
197	شكل رقم -30-: طيف الـ RMN- ¹ H ¹³ C بتقنية <i>J</i> _{Mod} للمركب P5 في الـ CD ₃ OD
198	شكل رقم -31-: طيف الـ COSY للمركب P5 في الـ CD ₃ OD
198	شكل رقم -32-: طيف الـ HSQC للمركب P5 في الـ CD ₃ OD
199	شكل رقم -33-: طيف الـ HMBC للمركب P5 في الـ CD ₃ OD
199	شكل رقم -34-: طيف الـ ROESY للمركب P5 في الـ CD ₃ OD
195	شكل 35 مختلف تعالقات HMBC و COSY لهيكل المركب P5
202	شكل رقم -36-: طيف الـ RMN- ¹ H للمركب P6 في الـ CD ₃ OD
202	شكل رقم -37-: طيف الـ RMN- ¹ H ¹³ C بتقنية <i>J</i> _{Mod} للمركب P6 في الـ CD ₃ OD
203	شكل رقم -38-: طيف الـ COSY للمركب P6 في الـ CD ₃ OD
203	شكل رقم -39-: طيف الـ HMBC للمركب P6 في الـ CD ₃ OD
206	شكل رقم -41-: طيف الـ RMN- ¹ H بتقنية <i>J</i> _{Mod} للمركب P8 في الـ CD ₃ OD
206	شكل رقم -41-: طيف الـ RMN- ¹³ C بتقنية <i>J</i> _{Mod} للمركب P8 في الـ CD ₃ OD
207	شكل رقم -42-: طيف الـ COSY للمركب P7 في الـ CD ₃ OD
207	شكل رقم -43-: طيف الـ HSQC للمركب P7 في الـ CD ₃ OD
208	شكل رقم -44-: طيف الـ HMBC للمركب P7 في الـ CD ₃ OD
204	شكل رقم -45-: البنية الأولية للمركب P7 في الـ CD ₃ OD
212	شكل رقم -46-: طيف الـ RMN- ¹ H للمركب P8 في الـ CD ₃ OD
212	شكل رقم -47-: طيف الـ RMN- ¹³ C بتقنية <i>J</i> _{Mod} للمركب P8 في الـ CD ₃ OD
213	شكل رقم -48-: طيف الـ HSQC للمركب P8 في الـ CD ₃ OD
213	شكل رقم -49-: طيف الـ HMBC للمركب P8 في الـ CD ₃ OD
	الجزء 3 : المركبات المفصولة من النبتة <i>C. mixtus</i>
217	شكل رقم -1-: طيف الـ RMN- ¹ H للمركب P1 في الـ CD ₃ OD

فهرس الأشكال

218	شكل رقم 2-: طيف الـ $^{13}\text{C } J_{Mod}$ للمركب P1 في الـ CD_3OD
218	شكل رقم 3-: تمديد لطيف الـ COSY للمركب P1 في الـ CD_3OD
219	شكل رقم 4-: طيف الـ HSQC للمركب P1 في الـ CD_3OD
220	شكل رقم 5-: طيف الـ HMBC للمركب P1 في الـ CD_3OD
220	شكل رقم 6-: طيف الـ ROESY للمركب P1 في الـ CD_3OD
216	شكل-7-: مختلف تعالقات HMBC لهيكل المركب P1
224	شكل رقم 8-: طيف الـ $\text{RMN-}^1\text{H}$ للمركب P2 في الـ CD_3OD
224	شكل رقم 9-: طيف الـ $^{13}\text{C } J_{Mod}$ للمركب P2 في الـ CD_3OD
225	شكل رقم 10-: طيف الـ HSQC للمركب P2 في الـ CD_3OD
226	شكل رقم 11-: طيف الـ HMBC للمركب P2 في الـ CD_3OD
222	شكل-12-: مختلف تعالقات HMBC لهيكل المركب P2
228	شكل رقم 13-: طيف الـ $\text{RMN-}^1\text{H}$ للمركب P3 في الـ CD_3OD
230	شكل رقم 14-: طيف الـ $\text{RMN-}^1\text{H}$ للمركب P4 في الـ CD_3OD
231	شكل رقم 15-: طيف الـ $^{13}\text{C } J_{Mod}$ للمركب P4 في الـ CD_3OD
231	شكل رقم 16-: طيف الـ HMBC للمركب P4 في الـ CD_3OD
233	شكل رقم 17-: طيف الكتلة -MS ES للمركب P4 في الـ CD_3OD
233	شكل رقم 18-: طيف الـ $\text{RMN-}^1\text{H}$ للمركب P4 في الـ CD_3OD المركب P6
232	شكل رقم-19-: البنية الأولية للمركب P5
235	شكل رقم 20-: طيف الـ $\text{RMN-}^1\text{H}$ للمركب P4 في الـ CD_3OD
234	شكل رقم-21-: البنية الأولية للمركب P5
236	شكل رقم 22-: طيف مطيافية الكتلة للمركب P6 في الـ CD_3OD
239	شكل رقم-23-: شكل رقم 2-: طيف الـ ^{13}C - RMN بتقنية J_{Mod} للمركب P7
239	شكل رقم-24-: طيف الـ $\text{RMN-}^1\text{H}$ للمركب P7 في الـ CD_3OD
240	شكل رقم 25-: تمديد لطيف الـ COSY للمركب P7 في الـ CD_3OD
240	شكل رقم 26-: طيف الـ HSQC للمركب P7 في الـ CD_3OD
241	شكل رقم 27-: تمديد لطيف الـ HMBC للمركب P7 في الـ CD_3OD
238	شكل 28- مختلف تعالقات HMBC و COSY لهيكل المركب P8
244	شكل رقم 29-: طيف الـ $\text{RMN-}^1\text{H}$ للمركب P8 في الـ CD_3OD
247	شكل-30- طيف الـ $\text{RMN-}^1\text{H}$ للمركب للمركب P9

فهرس الأشكال

250	شكل رقم -31- طيف الـ ^1H -RMN للمركب P10 في الـ CD_3OD
248	شكل-32- البنية الأولية للمركب P10 في الـ CD_3OD
250	شكل رقم -33- طيف الـ ^{13}C - ^1H RMN بتقنية J_{Mod} للمركب P10 في الـ CD_3O
252	شكل رقم -34- طيف الـ ^1H -RMN للمركب P11 في الـ CD_3OD
255	شكل رقم -35- طيف الـ ^1H -RMN للمركب P12 في الـ CD_3OD
255	شكل رقم -36- طيف الـ ^{13}C - ^1H RMN بتقنية J_{Mod} للمركب P12 في الـ CD_3OD
261	شكل رقم -37- طيف الـ ^1H -RMN للمركب P13 في الـ CD_3OD
261	شكل رقم -38- طيف الـ ^1H -RMN للمركب P14 في الـ CD_3OD
262	شكل رقم -39- طيف الـ ^{13}C -RMN بتقنية J_{Mod} للمركب P14 في الـ CD_3OD
262	شكل رقم -40- طيف الـ COSY للمركب P1 في الـ CD_3OD
263	شكل رقم -41- طيف الـ HSQC للمركب P1 في الـ CD_3OD
262	شكل رقم -42- طيف الـ HMBC للمركب P1 في الـ CD_3OD
266	شكل رقم -43- طيف الـ ^1H -RMN للمركب P15 في الـ CD_3OD
266	شكل رقم -44- طيف الـ ^{13}C - ^1H RMN بتقنية J_{Mod} للمركب P15 في الـ CD_3OD
268	شكل رقم -45- طيف الـ ^1H -RMN للمركب P16 في الـ CD_3OD
268	شكل رقم -46- طيف الـ ^{13}C - ^1H RMN بتقنية J_{Mod} للمركب P16
269	شكل رقم -47- طيف الـ HSQC للمركب P16 في الـ CD_3OD
272	شكل رقم -48- طيف الـ ^1H -RMN بتقنية J_{Mod} للمركب P17 في الـ CD_3OD
273	شكل رقم -49- طيف الـ COSY للمركب P17 في الـ CD_3OD
273	شكل رقم -50- طيف الـ HSQC للمركب P1 في الـ CD_3OD
274	شكل رقم -51- طيف الـ HMBC للمركب P17 في الـ CD_3OD
274	شكل رقم -52- طيف الـ ^{13}C -RMN بتقنية J_{Mod} للمركب P17 في الـ CD_3OD
271	شكل-53- : البنية الاولية للمركب P17
277	شكل رقم-54- : طيف الـ ^{13}C - ^1H RMN بتقنية J_{Mod} للمركب P18 في الـ CD_3OD
277	شكل رقم-55- : طيف الـ ^{13}C -RMN بتقنية J_{Mod} للمركب P18 في الـ CD_3OD
278	شكل رقم-56- : تمديد لطيف الـ COSY للمركب P18 في الـ CD_3OD
278	شكل رقم -57- طيف الـ HSQC للمركب P18 في الـ CD_3OD
279	شكل رقم -58- طيف الـ HMBC للمركب P18 في الـ CD_3OD
275	شكل-59- البنية الأولية للمركب P18

فهرس الأشكال

283	شكل رقم -60- طيف الـ ^1H -RMN بتقنية J_{Mod} للمركب P19 في الـ CD_3OD
283	شكل رقم -61- طيف الـ ^{13}C J_{Mod} للمركب P19 في الـ CD_3OD
284	شكل رقم -62- تمديد لطيف الـ COSY للمركب P19 في الـ CD_3OD
284	شكل رقم -63- طيف الـ HSQC للمركب P19 في الـ CD_3OD
285	شكل رقم -64- طيف الـ HMBC للمركب P19 في الـ CD_3OD
281	شكل-65- بعض تعالقات HMBC للمركب P18
288	شكل رقم -66- طيف الـ ^1H -RMN للمركب P20 في الـ CD_3OD
288	شكل رقم -67- طيف الـ ^{13}C بتقنية J_{Mod} للمركب P20 في الـ CD_3OD
289	شكل رقم -68- تمديد لطيف الـ COSY للمركب P20 في الـ CD_3OD
289	شكل رقم -69- تمديد لطيف الـ HSQC للمركب P20 في الـ CD_3OD
290	شكل رقم -70- تمديد لطيف الـ HMBC للمركب P20 في الـ CD_3OD
293	شكل رقم -71- طيف الـ ^{13}C -RMN بتقنية J_{Mod} للمركب P21 في الـ CD_3OD
293	شكل رقم -72- طيف الـ ^1H -RMN بتقنية J_{Mod} للمركب P21 في الـ CD_3OD
294	شكل رقم -73- تمديد لطيف الـ COSY للمركب P21 في الـ CD_3OD
295	شكل رقم -74- طيف الـ HSQC للمركب P21 في الـ CD_3OD
295	شكل رقم -75- طيف الـ HMBC للمركب P21 في الـ CD_3OD
298	شكل رقم -76- طيف الـ ^1H -RMN للمركب P22 في الـ CD_3OD
298	شكل رقم -77- طيف الـ ^{13}C -RMN بتقنية J_{Mod} للمركب P22 في الـ CD_3OD
299	شكل رقم -78- شكل رقم -78- طيف الـ COSY للمركب P22 في الـ CD_3OD
304	شكل رقم -79- طيف الـ ^{13}C -RMN بتقنية J_{Mod} للمركب P23 في الـ CD_3OD
304	شكل رقم -80- طيف الـ ^1H -RMN للمركب P23 في الـ CD_3OD
305	شكل رقم -81- طيف الـ HSQC للمركب P23 في الـ CD_3OD
305	شكل رقم -82- طيف الـ HMBC للمركب P23 في الـ CD_3OD
301	شكل رقم -83- مختلف تعالقات HMBC للمركب P23
306	شكل رقم -84- طيف الـ COSY للمركب P23 في الـ CD_3OD
302	شكل رقم -85- مختلف تعالقات HMBC و COSY للمركب P23
302	شكل رقم -86- مختلف تعالقات HMBC للمركب P23
308	شكل رقم -87- طيف الـ ^1H -RMN للمركب P23 في الـ CD_3OD
311	شكل رقم -88- طيف الـ ^1H -RMN للمركب P25 في الـ CD_3OD

فهرس الأشكال

311	شكل رقم -89:- طيف الـ ^{13}C -RMN بتقنية J_{Mod} للمركب P25 في الـ CD_3OD
312	شكل رقم -90:- طيف الـ HSQC للمركب P25 في الـ CD_3OD
312	شكل رقم -91:- طيف الـ HMBC للمركب P25 في الـ CD_3OD
313	شكل رقم -92:- طيف الـ HMBC مع التمديدات اللازمة للمركب P25 في الـ CD_3OD
313	شكل رقم -93:- طيف الـ COSY للمركب P25 في الـ CD_3OD
316	شكل رقم -94:- طيف الـ ^1H -RMN للمركب P26 في الـ CD_3OD
318	شكل رقم -94:- طيف الـ ^1H -RMN للمركب P27 في الـ CD_3OD
	الخاتمة

فهرس الجداول

الصفحة	العنوان
01	المقدمة
03	الفصل الأول
	الجزء 1 : عائلة Euphorbiaceae
05	جدول -1- التصنيف العالمي لعائلة Euphorbiaceae
07	جدول -2- الفعالية البيولوجية لبعض أنواع الجنس <i>Euphorbia</i>
08	جدول -3- تصنيف التربينات على حسب عدد اليزوبرين
09	جدول رقم-4- : السيسكوتربينات المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i>
10	جدول -5- التربينات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل 1 <i>ent-Abietanes</i>
10	جدول -6- التربينات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل 2 <i>ent-Abietanes</i>
11	جدول -7- التربينات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل 3 <i>ent-Abietanes</i>
11	الجدول -8- التربينات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل 4 <i>ent-Abietanes</i>
12	الجدول -9- التربينات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل <i>ent-Atisanes</i>
12	الجدول -10- التربينات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل <i>ent-kauranes</i>
13	جدول رقم -11- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل <i>ent-Kaurane</i>
13	شكل- 12 - : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل <i>ent-Isopimaranes</i> و <i>ent-Pimaranes</i>
14	جدول رقم -13- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل 1 <i>Casbanes</i>
14	جدول رقم -14- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل 2 <i>Casbanes</i>
15	جدول رقم -15- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل 1 <i>Jatrophanes</i>
16	جدول رقم -16- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل 2 <i>Jatrophane</i>
17	جدول رقم -17- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل 3 <i>Jatrophane</i>
17	جدول رقم -18- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل 4 <i>Jatrophanes</i>
19	جدول رقم -19- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل 5 <i>Jatrophanes</i>
20	جدول رقم -20- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل 6 <i>Jatrophanes</i>
20	جدول رقم -21- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل 7 <i>Jatrophanes</i>
21	جدول رقم -22- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل 8 <i>Jatrophanes</i>
22	جدول رقم -23- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل 9 <i>Jatrophanes</i>
22	جدول رقم -24- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل 10 <i>Jatrophanes</i>
23	جدول رقم -25- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل 11 <i>Jatrophanes</i>
23	جدول رقم -26- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل 12 <i>Jatrophanes</i>
24	جدول رقم -27- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل 13 <i>Jatrophanes</i>
24	جدول رقم -28- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذو هيكل 14 <i>Jatrophanes</i>
25	جدول رقم -29- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل 15 <i>Jatrophanes</i>
25	جدول رقم -30- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل 16 <i>Jatrophane</i>

فهرس الجداول

26	جدول رقم -31- : التربيئات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل 1 Lathyranes
27	جدول رقم -32- : التربيئات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل 2 Lathyranes
27	جدول رقم -33- : التربيئات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل 3 Lathyranes
28	جدول رقم -34- : التربيئات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل 4 Lathyranes
29	جدول رقم -35- : التربيئات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل 5 Lathyranes
30	جدول رقم -36- : التربيئات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل 1 Myrsinanes
30	جدول رقم -37- : التربيئات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل 2 Myrsinanes
31	جدول رقم -38- : التربيئات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل Myrsinanes
31	جدول رقم -39- : التربيئات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل 4 Myrsinanes
32	جدول رقم -40- : التربيئات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل 5 Myrsinanes
32	جدول رقم -41- : التربيئات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل 6 Myrsinanes
33	جدول رقم -42- : التربيئات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل 1 Cyclomyrsinanes
34	جدول رقم -43- : التربيئات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل 2 Cyclomyrsinanes
34	جدول رقم -44- : التربيئات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل 1 Premyrsinanes
35	جدول رقم -45- : التربيئات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل 2 Premyrsinanes
35	جدول رقم -46- : التربيئات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل 3 Premyrsinanes
36	جدول رقم -47- : التربيئات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل Dephnanes
36	جدول رقم -48- : التربيئات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل 1 Tiglianes
37	جدول رقم -49- : التربيئات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل 2 Tiglianes
38	جدول رقم -50- : التربيئات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل 3 Tiglianes
39	جدول رقم -51- : التربيئات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل 1 Ingenanes
40	جدول رقم -53- : التربيئات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل 2 Ingenanes
40	جدول رقم -54- : التربيئات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل 3 Ingenanes
41	جدول رقم -55- : التربيئات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل 4 Ingenanes
42	جدول رقم -55- : التربيئات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل 1 Segentane
42	جدول رقم -56- : التربيئات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل Presegetane و Segetanes-2
43	جدول رقم -57- : التربيئات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل 1 Paralianses
44	جدول رقم -59- : التربيئات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل 1 Euphoractine
44	جدول رقم -60- : التربيئات الثنائية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل 2 Euphoractine
45	جدول رقم -61- : التربيئات الثلاثية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل و هيكل حلقي 6/6/6/5-

فهرس الجداول

46	جدول رقم -62- : التربينات الثلاثية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل حلقي -6/6/6/5
46	جدول رقم -63- : التربينات الثلاثية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل حلقي -6/6/6/5
47	جدول رقم -64- : التربينات الثلاثية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل حلقي -6/6/6/6
48	جدول رقم -65- : التربينات الثلاثية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل Cycloartanes
50	جدول رقم -66- : تربينات ثلاثية اخرى معزولة من الجنس <i>Euphorbia</i>
51	جدول رقم -67- : التربينات الثلاثية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل Steroids
52	جدول رقم -68- : الجليسيرولات المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i>
52	جدول رقم -69- : الفينولات المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i>
53	جدول رقم -70- : التربينات الثلاثية المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i> ذي هيكل Phenolics
54	جدول رقم -71- : الفلافونيدات المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i>
56	جدول رقم -72- : الميسيرينات المعزولة من الجنس <i>Euphorbia</i>
	الجزء 2 : عائلة Apiaceae
59	جدول-1-التصنيف العلمي للعائلة Apiaceae
61	الجدول -2- الفعاليات البيولوجية لبعض أنواع جنس <i>Eryngium</i>
62	جدول رقم -3- : السابونينات المعزولة من الجنس <i>Eryngium</i> ذي هيكل 1 Saponine
63	جدول رقم -4- : السابونينات المعزولة من الجنس <i>Eryngium</i> ذي هيكل 2 Saponine
64	جدول رقم -5- : السابونينات المعزولة من الجنس <i>Eryngium</i> Saponine 3
65	جدول رقم -6- : التربينات الثلاثية المعزولة من الجنس <i>Eryngium</i> ذي هيكل lupine
65	جدول رقم -7- : السابونينات المعزولة من الجنس <i>Eryngium</i> ذي هيكل 1 Triterpenes
66	جدول رقم -8- : التربينات الثلاثية المعزولة من الجنس <i>Eryngium</i> ذي هيكل 2 Triterpenes
66	جدول رقم -9- : السيسكوتربينات المعزولة من الجنس <i>Eryngium</i>
67	جدول رقم -10- : التربينات الأحادية المعزولة من الجنس <i>Eryngium</i>
68	جدول رقم -11- : الفلافونيدات المعزولة من الجنس <i>Eryngium</i>
69	جدول رقم -12- : الكومارينات المعزولة من الجنس <i>Eryngium</i>
70	جدول رقم -13- : الفينولات المعزولة من الجنس <i>Eryngium</i>
71	جدول رقم -14- : الستيرولات المعزولة من الجنس <i>Eryngium</i>
72	جدول رقم -15- : الاسيتيلات المعزولة من الجنس <i>Eryngium</i>
74	جدول رقم -16- : مركبات أخرى متفرقة معزولة من الجنس <i>Eryngium</i>
	الجزء 3 : عائلة Asteraceae
77	جدول-1- التصنيف العلمي للعائلة Asteraceae
78	الجدول -2- الفعاليات البيولوجية لبعض أنواع لاجناس <i>Cladanthus</i> ، <i>Anthemis</i> و <i>Ormenis</i> ، <i>Chamaemelum</i>
79	جدول رقم-3- : السيسكوتاربينات المعزولة من الجنس <i>Cladanthus</i>
79	جدول -4- : مركبات كومارينية معزولة من الجنس <i>Cladanthus</i>
81	جدول رقم -5- : السيسكوتاربينات المعزولة من الجنس <i>Chamaemelum</i>
81	جدول رقم -6- : السيسكوتاربينات المعزولة من الجنس <i>Chamaemelum</i> ذو هيكل bisabolene

فهرس الجداول

82	جدول رقم-7 - : الاسبتييلات المعزولة من الجنس <i>Chamaemelum</i>
	الفصل الثاني : الدراسة النباتية و الكيميائية
	الجزء 1 : الدراسة النباتية و الكيميائية لـ <i>Euphorbia clementei</i>
97	الجدول -1- الكسور المحصل عليها بعد الاستخلاص
102	الجدول -2- النتائج المحصل عليها بعد الجمع من فصل مستخلص $CHCl_3$
	الجزء 2 : الدراسة النباتية و الكيميائية لـ <i>Eryngium tricuspidatum</i>
105	الجدول -1- الكسور المحصل عليها بعد الاستخلاص
107	الجدول -2- تحت الكسور المحصل عليها من كروماتوغرافيا VLC
108	الجدول -3- النتائج المحصل عليها بعد عملية فصل تحت الكسر F_1
110	الجدول -4- النتائج المحصل عليها بعد الجمع
	الجزء 3 : الدراسة النباتية و الكيميائية لـ <i>Cladanthus mixtus</i>
117	الجدول -1- الكسور المحصل عليها من العمود الكروماتوغرافي
118	الجدول -2- النتائج المحصل عليها بعد الجمع
120	جدول -3- المركبات المعزولة من الكسر F_{18}
	الفصل الثالث : التعيين البنوي للمركبات المفصولة
	الجزء 1 : المركبات المفصولة من النبتة <i>E. clementei</i>
127	جدول رقم -1- : المعطيات الطيفية 1H -RMN و ^{13}C (125 MHz, Hz, J ; ppm, δ ; 500 MHz) للمركب P1 في $CDCl_3$
134	جدول رقم -2- : المعطيات الطيفية 1H -RMN و ^{13}C (125 MHz, Hz, J ; ppm, δ ; 500 MHz) للمركب P2 في $CDCl_3$
140	جدول رقم -3- : المعطيات الطيفية 1H -RMN و ^{13}C (125 MHz, Hz, J ; ppm, δ ; 500 MHz) للمركب P3 في $CDCl_3$
145	جدول رقم -4- : المعطيات الطيفية 1H -RMN و ^{13}C (125 MHz, Hz, J ; ppm, δ ; 500 MHz) للمركب P4 في $CDCl_3$
150	جدول رقم -5- : المعطيات الطيفية 1H -RMN و ^{13}C (125 MHz, Hz, J ; ppm, δ ; 500 MHz) للمركب P5 في $CDCl_3$
156	جدول رقم -6- : المعطيات الطيفية 1H -RMN و ^{13}C (125 MHz, Hz, J ; ppm, δ ; 500 MHz) للمركب P6 في $CDCl_3$
167	جدول رقم -7- : المعطيات الطيفية 1H -RMN و ^{13}C (125 MHz, Hz, J ; ppm, δ ; 500 MHz) للمركب P7 في $CDCl_3$
	الجزء 2 : المركبات المفصولة من النبتة <i>E. tricuspidatum</i>
173	جدول رقم -1- : المعطيات الطيفية 1H -RMN و ^{13}C (125 MHz, Hz, J ; ppm, δ ; 500 MHz) للمركب P1 في CD_3OD
179	جدول رقم -2- : المعطيات الطيفية 1H -RMN و ^{13}C (125 MHz, Hz, J ; ppm, δ ; 500 MHz) للمركب P2 في CD_3OD
184	جدول رقم-3 - : المعطيات الطيفية 1H -RMN و ^{13}C (125 MHz, Hz, J en Hz ; ppm, δ ; 500 MHz)

فهرس الجداول

	للمركب P3 في الـ CD ₃ OD
189	جدول رقم -4 : المعطيات الطيفية RMN- ¹ H و ¹³ C (500 MHz, δ, J en Hz ; 125 MHz, δ), للمركب P4 في الـ CD ₃ OD
196	جدول رقم -5 : المعطيات الطيفية RMN- ¹ H و ¹³ C (500 MHz, δ, J en Hz ; 125 MHz, δ), للمركب P5 في الـ CD ₃ OD
201	جدول رقم -6 : المعطيات الطيفية RMN- ¹ H و ¹³ C (500 MHz, δ, J en Hz ; 125 MHz, δ), للمركب P6 في الـ CD ₃ OD
205	جدول رقم -7 : المعطيات الطيفية RMN- ¹ H و ¹³ C (500 MHz, δ;ppm, J; Hz, 125 MHz, δ), للمركب P7 في الـ CD ₃ OD
211	جدول رقم -8 : المعطيات الطيفية RMN- ¹ H و ¹³ C (500 MHz, δ;ppm, J; Hz, 125 MHz, δ), للمركب P8 في الـ CD ₃ OD,
	الجزء 3 : المركبات المفصولة من النبتة <i>C. mixtus</i>
217	جدول رقم -1 : المعطيات الطيفية RMN- ¹ H و ¹³ C (500 MHz, δ;ppm, J; Hz, 125 MHz, δ), للمركب P1 في الـ CD ₃ OD
223	جدول رقم -2 : المعطيات الطيفية RMN- ¹ H و ¹³ C (500 MHz, δ;ppm, J; Hz, 125 MHz, δ), للمركب P2 في الـ CD ₃ OD
227	جدول رقم -3 : المعطيات الطيفية RMN- ¹ H و ¹³ C (500 MHz, δ, J en Hz ; 125 MHz, δ), للمركب P3 في الـ CD ₃ OD
230	جدول رقم -4 : المعطيات الطيفية RMN- ¹ H و ¹³ C (500 MHz, δ;ppm, J; Hz, 125 MHz, δ), للمركب P4 في الـ CD ₃ OD
233	جدول رقم -5 : المعطيات الطيفية RMN- ¹ H (500 MHz, δ;ppm, J; Hz), للمركب P5 في الـ CD ₃ OD
235	جدول رقم -6 : المعطيات الطيفية RMN- ¹ H و ¹³ C (500 MHz, δ;ppm, J; Hz, 125 MHz, δ), للمركب P6 في الـ CD ₃ OD
237	جدول رقم -7 : المعطيات الطيفية RMN- ¹ H و ¹³ C (500 MHz, δ;ppm, J; Hz, 125 MHz, δ), للمركب P7 في الـ CD ₃ OD
242	جدول -8- نتائج مطيافية الأشعة فوق البنفسجية المرئية لمركب P8
242	جدول رقم -9 : المعطيات الطيفية RMN- ¹ H (500 MHz, δ;ppm, J; Hz), للمركب P8 في الـ CD ₃ OD
245	جدول -10- نتائج مطيافية الأشعة فوق البنفسجية المرئية لمركب P9
245	جدول رقم -11 : المعطيات الطيفية RMN- ¹ H (500 MHz, δ, J en Hz), للمركب P9 في الـ CD ₃ OD
248	جدول رقم -12 : المعطيات الطيفية RMN- ¹ H (500 MHz, δ;ppm, J; Hz), للمركب P10 في الـ CD ₃ OD
250	جدول -13- نتائج مطيافية الأشعة فوق البنفسجية المرئية لمركب P11
251	: المعطيات الطيفية RMN- ¹ H (500 MHz, δ, J en Hz), للمركب P11 في الـ CD ₃ OD
253	جدول رقم -15 : المعطيات الطيفية RMN- ¹ H (500 MHz, δ;ppm, J; Hz), للمركب P12 في الـ CD ₃ OD

فهرس الجداول

	الـCD ₃ OD
256	جدول 16- نتائج مطيافية الأشعة فوق البنفسجية المرئية لمركب P13
256	جدول رقم-17 - : المعطيات الطيفية ¹ H-RMN (500 MHz, δ;ppm, J; Hz), للمركب P13 في الـCD ₃ OD
259	جدول رقم-18 - : المعطيات الطيفية ¹ H-RMN و ¹³ C (500 MHz, δ;ppm, J; Hz, 125 MHz, δ) للمركب P14 في الـCD ₃ OD,
264	جدول رقم-19 - : المعطيات الطيفية ¹ H-RMN و ¹³ C (500 MHz, δ;ppm, J; Hz, 125 MHz, δ) للمركب P15 في الـCD ₃ OD,
266	جدول رقم-20 - : المعطيات الطيفية ¹ H-RMN و ¹³ C (500 MHz, δ;ppm, J; Hz, 125 MHz, δ) للمركب P16 في الـCD ₃ OD,
270	جدول رقم-21 - : المعطيات الطيفية ¹ H-RMN و ¹³ C (500 MHz, δ;ppm, J; Hz, 125 MHz, δ) للمركب P17 في الـCD ₃ OD في الـCD ₃ OD,
276	جدول رقم-22 - : المعطيات الطيفية ¹ H-RMN و ¹³ C (500 MHz, δ;ppm, J; Hz, 125 MHz, δ) للمركب P18 في الـCD ₃ OD,
281	جدول رقم-23: المعطيات الطيفية ¹ H-RMN و ¹³ C (500 MHz, δ;ppm, J; Hz, 125 MHz, δ) للمركب P19 في الـCD ₃ OD
286	جدول رقم -23- : المعطيات الطيفية ¹ H-RMN و ¹³ C (500 MHz, δ;ppm, J; Hz, 125 MHz, δ) للمركب P20 في الـCD ₃ OD,
292	جدول رقم -24- : المعطيات الطيفية ¹ H-RMN و ¹³ C (500 MHz, δ;ppm, J; Hz, 125 MHz, δ) للمركب P21 في الـCD ₃ OD,
297	جدول رقم -25- : المعطيات الطيفية ¹ H-RMN و ¹³ C (500 MHz, δ;ppm, J; Hz, 125 MHz, δ) للمركب P22 في الـCD ₃ OD
303	جدول رقم -26- : المعطيات الطيفية ¹ H-RMN و ¹³ C (500 MHz, δ;ppm, J; Hz, 125 MHz, δ) للمركب P23 في الـCD ₃ OD,
308	جدول رقم -27- : المعطيات الطيفية ¹ H-RMN (500 MHz, δ;ppm, J; Hz), للمركب P24 في الـCD ₃ OD
310	جدول رقم -28- : المعطيات الطيفية ¹ H-RMN (500 MHz, δ;ppm, J; Hz, 125 MHz, δ) للمركب P25 في الـCD ₃ OD
314	جدول رقم -29- : المعطيات الطيفية ¹ H-RMN و ¹³ C (500 MHz, δ;ppm, J; Hz) للمركب P26 في الـCD ₃ OD
317	جدول رقم -30- : المعطيات الطيفية ¹ H-RMN (500 MHz, δ;ppm, J; Hz), للمركب P27 في الـCD ₃ OD
	الخاتمة

المقدمة

تمتد العلاقة بين الإنسان والكائنات الحية الأخرى إلى بداية ظهور الجنس البشري، وإن كانت احتياجات الإنسان البدائي لا تتعدى الغذاء والملبس وضرورات قليلة أخرى. فالحشد الهائل من النباتات المحيطة به والتباين الكبير بينه وبين الحاجة إليها ولد لديه القدرة على تمييز تلك الصالحة للأكل أو تلك التي يستعملها كوقود، و النباتات الطبية من السامة. حيث تشير كل من الحضارات المختلفة كالحضارة الصينية و الهندية و حضارة شمال إفريقيا أن الإنسان استعمل النباتات و الأعشاب في علاج بعض الأمراض التي كانت تصيبه، أو تصيب حيواناته الأليفة، و استخدمها إما في صورتها الطبيعية، أو مستخلصة كالزيوت الأساسية (زيوت عطرية) و هذا لفترة زمنية تقارب الـ 6000 سنة^[1].

يعد طب الأعشاب فرع من فروع الطب المكمل أو البديل، وذلك لأن النباتات تؤدي دوراً مهماً في حماية صحة الإنسان وتحسين مسار حياته، وما زالت العديد من الثقافات التقليدية تثمن عالياً قيمة الوصفات الطبية النباتية وأهميتها الوقائية والعلاجية ومنافعها الأخرى، وهذا راجع لكلفتها المنخفضة، وسهولة الحصول عليها والعلاقة التراثية بها، والاعتقاد الشعبي السائد بأن الأدوية النباتية أكثر أماناً و نجاعة من العقاقير المصنعة^[1].

و في الواقع يلاحظ ازدياد فائق في استعمال الطب التقليدي في العديد من الدول التي يتوافر فيها الطب الحديث للسكان. وتختلف ممارسات الطب التقليدي بصورة كبيرة بحسب البلد والمنطقة، حيث إنها تتأثر بعوامل عديدة، من بينها الثقافة والتاريخ والتوجهات والفلسفة.

يتقدم علم التداوي بالأعشاب بمفهومه الحديث تقدماً كبيراً في مختلف أرجاء العالم، ويزداد الاهتمام بدراسة النباتات الطبية والانتفاع بها في معالجة الأمراض المختلفة، إذ تحتوي النباتات على عدد كبير جداً من المكونات الفعالة طبيياً التي تعكس الإمكانيات العلاجية الكبيرة لهذه النباتات، فمن المعلوم أن لبعض العقاقير النباتية قدرة علاجية أكبر من تلك التي تملكها الأدوية المصنعة في معالجة بعض الأمراض، وأن العقاقير النباتية تحتوي على مواد غذائية وفيتامينات فضلاً عن المكونات الفعالة^[1].

لهذا الغرض ظهر ميدان الإثنوفارماكولوجيا Ethnopharmacologie^[3] ^[2] وهو ميدان يهتم بتقييم النباتات الطبية المستعملة في الطب الشعبي^[3-4]، ودراستها بالوسائل المتطورة للصناعة الصيدلانية أخذاً في الاعتبار جميع المعطيات العلمية، منها: البيولوجية، الكيميائية، الاجتماعية والاقتصادية، حتى يمكن الاستفادة منها في الميدان الطبي بطريقة أنجع وأكثر فائدة، لهذا يمكننا اعتبار النباتات من أهم المصادر الإستراتيجية لصناعة الأدوية هذا بالإضافة إلى استعمالها في ميدان التغذية كالتوابل والزيوت الغذائية أو الزيوت الأساسية المستخدمة في صناعة العطور والمواد التجميلية.

نظراً لتعدد مناخاتها وتمتلك، الجزائر ثروة هائلة من الأعشاب الطبية والعطرية، تنتشر في مساحات شاسعة ومتفرقة، وفي بيئات مناخية مختلفة في السواحل والوديان والهضاب والمرتفعات الجبلية

والصحاري وفي الحقول الزراعية وغيرها، منها ما هي موسمية تظهر بعد هطول الأمطار وتختفي عند الجفاف ومنها المعمرة والشجيرات، و لتقييم هذه الثروة النباتية اعتمد اختيارنا أساسا على ثلاثة على ثلاثة أنواع نباتية تنتمي إلى ثلاثة عائلات مختلفة، Asteraceae, Apiaceae Euphorbiaceae التي تعتبر من أرقى العائلات النباتية المتواجدة في الجزائر بهدف دراسة نواتج الأيض الثانوي لهذه الأنواع.

قسمنا هذه الرسالة إلى مقدمة و و ثلاثة فصول، أدرجنا في الفصل الأول مدخل عام قدمنا فيه دراسة نباتية و كيميائية شاملة عن الاجناس *Euphorbia* ، *Eryngium* ، *Cladanthus* من حيث استخداماتها في الطب التقليدي الأهمية البيولوجية و بنية مركباتها المعزولة، أما الفصل الثاني فقد خصصناه للطريقة العملية المتبعة خلال هذا البحث من استخلاص و فصل و تنقية بنى المركبات المتحصل عليها، و أخيرا قمنا باستعراض كيفية التعرف و تحديد البنى الكيميائية المركبات المتحصل عليها.

المراجع

- 1 Al Olama, A. A., Kote-Jarai, Z., Giles, G. G., Guy, M., Morrison, J., Severi, G., Leongamornlert, D. A., Tymrakiewicz, M., Jhavar, S., and Saunders, E. (2009) Multiple loci on 8q24 associated with prostate cancer susceptibility, *Nature genetics* 41, 105.1060-8
- 2 . Jain, S. K. (1996) *Ethnobiology in human welfare (proceedings of IV International Congress of Ethnobiology held at Lucknow, India, during 17-21 November 1994)*, New_Delhi: DEEP Publications xv.
- .3 Hoefler, C., Fleurentin, J., Mortier, F., Pelt ,J., and Guillemain, J. (1987) Comparative choleric and hepatoprotective properties of young sprouts and total plant extracts of *Rosmarinus officinalis* in rats, *Journal of Ethnopharmacology* 19, 133-143.
- 4 . Lexa, A., Fleurentin, J., Lehr, P. R., Mortier ,F., Pruvost, M., and Pelt, J. M. (1989) Choleric and hepatoprotective properties of *Eupatorium cannabinum* in the rat, *Planta medica* 55, 127-132.

الفصل الأول

الدراسة البيئية الجغرافية

الجزء 1 : عائلة
Euphorbiaceae

مدخل

العائلة Euphorbiaceae من النباتات ثنائيات الفلقة من أكبر العائلات في المملكة النباتية تضم حوالي 300 جنس و 7500 نوع، أكثر من نصف هذه الأنواع تتوزع على ثلاثة أجناس 2000 نوع منها ينتمي إلى الجنس *Euphorbia* و 700 نوع إلى الجنس *Phyllanthus*، و 1500 إلى الجنس *Croton*، معظم هذه الأنواع عبارة عن نباتات عشبية أو شجرية، اكتسبت العائلة اسمها من وجود عصارية بيضاء (Latex) يشبه الحليب في أنسجة كثير من الأنواع التي تنتمي إليها والتي غالباً ما تكون سامة [1-3]

1- التوزيع الجغرافي [3]

تتواجد أنواع العائلة Euphorbiaceae في مختلف أنحاء العالم خاصة المناطق الاستوائية [شكل-1-1]، إلا أنها نادرة الوجود في القطب الجنوبي و المناطق الجبلية

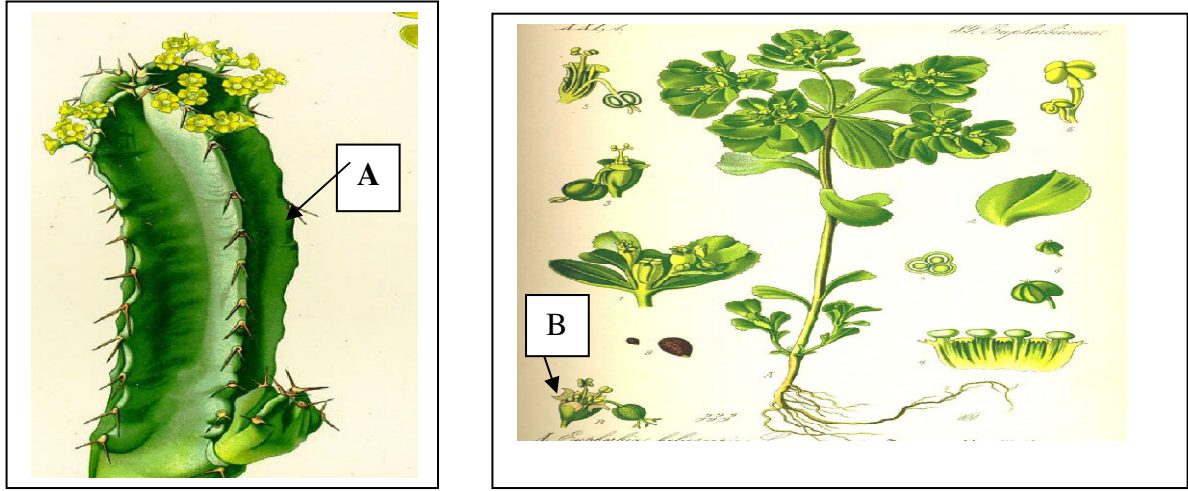


الشكل 1-1- خارطة انتشار انواع العائلة Euphorbiaceae [4]

2- الخصائص المرفولوجية [4, 5]

العائلة Euphorbiaceae عبارة عن نباتات عشبية، شجيرات أو أشجار خشبية، أغلب أنواعها تحتوي على مادة عصارية سامة، الجذع الرئيسي [شكل-2-A-] في الغالب يحتوي على أشواك جانبية، ويصل طوله في معظم الأنواع حوالي 15-91 سم، وأوراقه بسيطة صغيرة وقصيرة، متقابلة أو متبادلة أو في هيئة دوامات، وكل أنواعه تقريباً لها زهور أحادية الجنس [شكل-2-B-]، تخفض كثيراً وتجمع في الأزهار المعقدة، كما تحتوي بعض الأنواع على أزهار ثنائية الجنس (تحتوي على عضوي التذكير والتأنيث معاً في نفس النبات)، له ثلاث ثمار و نادراً ما يكون ثمرتين فقط، وهي كبسولات مقصورة، وسمينة أحياناً، لكن تنضج بشكل دائم تقريباً في حاوية خشبية، ومن ثم تنشق مفتوحة بشكل انفجاري، وبذور الفربيون

ذات أربع زوايا بيضوية أو دائرية، وفي بعض الأنواع يكون لها نتوء حول البذرة وجذوره رفيعة أو سميكة وسمينة وذات درنات جذرية



شكل : 2. الصورة الفوتوغرافية لنبات *Euphorbia* [5]

3- التصنيف العلمي [5]

تصنف العائلة Euphorbiaceae حسب النظام التالي [جدول-1-]

جدول-1 التصنيف العلمي للعائلة Euphorbiaceae

Plantae :	المملكة
Spermaphytes	الفرع
Angiospermes	تحت الفرع
Dicotylédones	الصف
Dialypétales	تحت الصف
Thalamiflores	الفئة
Méristémones	الفئة الفرعية
Tricoques :	الرتبة
Euphorbiaceae :	العائلة
Euphorbioideae	عائلة ثانوية

4- الجنس *Euphorbia*

يشتق الاسم النباتي *Euphorbia* من اسم الدواء *Euphorbus*، الذي وصفه طبيب يوناني لملك نوميديا Juba الثاني عام (52-50 قبل الميلاد)، وذكر بأنه استعمله كنبات مُحدد، و يحتمل ان يكون النبتة *E. resinifera*، استعملت كعلاج عشبي عندما عانى الملك من انتفاخ البطن، وبعدها خصص العالم كارولوس Carolus Linnaeus الاسم *Euphorbia* إلى كامل الجنس

وقد سُمِّيَ النبتة *Euphorbia regisjubae* لتُشريف مساهمات الملك Juba الثاني في التأريخ الطبيعي ودوره في جَلْب و استعمال الجنس *Euphorbia* لعامة الناس.[7]

يحتوي الجنس *Euphorbia* على أكثر من 2000 نوع ما يجعله واحداً من أكبر الأجناس عدداً و تنوعاً في المملكة النباتية على الإطلاق، تتواجد في الصين، مناطق الهيمالايا متوسط، البحر الأبيض المتوسط، جنوب إفريقيا، من أكثر البلدان انتشاراً نجدها في الصين بـ 80 نوع [8] و في الجزائر بـ 25 نوعاً [9]

5- استعمالات نباتات الجنس *Euphorbia* في الطب التقليدي

استخدمت نباتات الجنس *Euphorbia* على نطاق واسع وعالمياً في مجال الطب البديل لعلاج الكثير من الأمراض نذكر منها الأنواع التالية

- *Euphorbia fusiformis* استخدمت في علاج بعض الأمراض مثل الروماتيزم، والإسهال، الشلل والتهاب المفاصل و الكبد [10]. كما استخدمت جذور هذه النبتة من قبل الأطباء القبائل (Bhagats) لعلاج مختلف الاضطرابات في البطن، وخاصة أورام البطن، والحصى البولية [14]
- *Euphorbia supina* استعملت هذه النبتة في كوريا كونها فعالة في علاج التهاب الشعب الهوائية، واليرقان، وإيقاف النزيف [12]

- *Euphorbia maculata* استعملت في أمريكا الجنوبية و اليابان في علاج بعض الأمراض المعدية و المعوية كالإسهال [13]

- *Euphorbia ebracteolata* استعملت في الصين في معالجة أمراض القصبات الهوائية و بعض الأورام، كما استعملت كدواء ضد السل [14]

- *Euphorbia guyoniana* استعملت في صحراء تونس لعلاج اللدغات السامة و كمضاد و مسكن للسعال [15]

استعملت جذور هذه النبتة في المغرب كخليط مع القمح الصلب و القمح اللين و *Euphorbia resinifera* بياض البيض لعلاج بعض الأمراض كالروماتيزم و الشلل، كما استعملت لعلاج اللدغات السامة و آلام الأسنان و استخدمها النساء أيضاً في عمليات الإجهاض رغم خطورتها [16]

- *Euphorbia obtusifolia* استعملت عصارية هذه النبتة (Latex) في منطقة الصحراء الغربية لعلاج لدغات العقارب السامة و في علاج داء الجرب [16]

- *Euphorbia antiquorum* استعملها سكان الهند و سريلانكا في علاج بعض الالتهابات الجلدية كما استعملت عصارته ضد بعض أنواع الإنفلونزا و كذلك في علاج مشاكل في الجهاز التنفسي [17]
- *Euphorbia kansui* استعمل الصينيون الجذور المجففة لهذه النبتة كعلاج ضد السرطان [18]

6- الفعالية البيولوجية للجنس *Euphorbia*

اثبتت دراسات بيولوجية أجريت على عدة أنواع تنتمي إلى الجنس *Euphorbia* امتلاكها لعدة فعاليات بيولوجية ملخصة في الجدول -2-

الجدول -2- الفعاليات البيولوجية لبعض أنواع لجنس *Euphorbia*

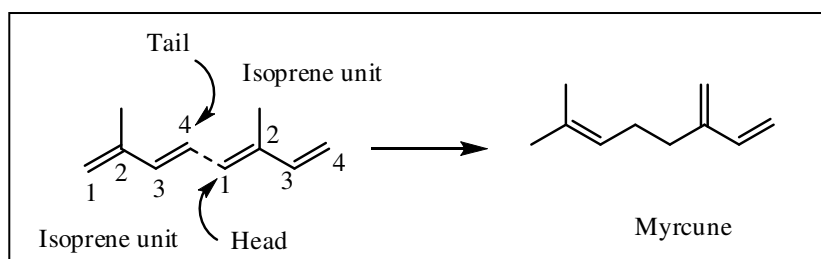
الفعالية	النوع	المرجع
Cytotoxique (against HRT-18)	<i>E. umbellata</i>	[19]
	<i>E. antiquorum</i>	[20]
	<i>E. antiquorum</i>	[21]
Antinflammatoire	<i>E. nicaeensis</i>	[22]
	<i>E. heyneana</i>	[23]
	<i>E. hirta</i>	[24]
	<i>E. hirta</i>	[25]
	<i>E. thymifolia</i>	[26]
	<i>E. aegyptiaca</i>	[27]
	<i>E. nerifolia</i>	[28]
Antioxydant (DCFH-DA) (DPPH)	<i>E. supina</i>	[29] [30]
	<i>E. trigona</i>	[31]
	<i>E. hirta</i>	[32]
	<i>E. thymifolia</i>	[25]
	<i>E. heyneana</i>	[33]
	<i>E. granulate</i>	[34]
	<i>E. guyoniana</i>	[25]
	<i>E. thymifolia</i>	[35]
Antibactérienne	<i>E. thymifolia</i>	[36]
	<i>E. hirta</i>	[36]
	<i>E. granulata</i>	[33]
	<i>E. caracasana</i>	[37]
	<i>E. cotinifolia</i>	[37]
	<i>E. balsamifera</i>	[38]
	<i>E. caducifolia</i>	[39]
	<i>E. resinifera</i>	[35, 39]
	<i>E. serrata</i>	[40]
Antistress	<i>E. thymifolia</i>	[41]
Anthelminthique	<i>E. thymifolia</i>	[42]
Antidiurétique	<i>E. fusiformis</i>	[43]
Antileishmanial	<i>E. Helioscopia</i>	[44]
Antihistaminique	<i>E. hirta</i>	[45]
Analgesique	<i>E. nerifolia</i>	[27]
Antihepatotoxique	<i>E. hirta</i>	[46]
Antifongique	<i>E. antiquorum</i>	[47]
Antivirale	<i>E. thymifolia</i>	[48]
	<i>E. jolkini</i>	[49]
	<i>E. segetalis</i>	[50]

7- نواتج الايض الثانوي للجنس *Euphorbia*

بين المسح البيبليوغرافي الكيميائي لنبات الجنس *Euphorbia* غناه بالمركبات الطبيعية حيث إن معظم المركبات المعزولة هي من التربينات الثنائية، تم تليها بنسبة أقل التربينية الثلاثية، و بعض السيسكوتربينات، كما بين المسح المكتبي كذلك وجود مركبات فلافونيدية، إضافة إلى بعض مركبات أخرى كالكومارينات.

1-7 التربينات [51]

تمثل التربينات المجموعة العظمى من منتجات المملكة النباتية. فهي عبارة عن مركبات مشتقة من مزيج من اثنين أو أكثر من وحدات الأيزوبرين، الذي يتكون من خمسة ذرات كربون، يعرف كيميائيا باسم (2-methylbuta-1,3-diene تتكون التربينات باتحاد رأس مع الذيل كما هو موضح [شكل-3-])



شكل-3- تشكيل التربينات

توجد التربينات في معظم النباتات و في بعض الطحالب والفطريات ، كما تم العثور على بعض التربينات في الحشرات و الجراثيم
تصنف التربينات على حسب عدد وحدات الأيزوبرين الداخلة في تشكيل المركب كما هو موضح في الجدول 3

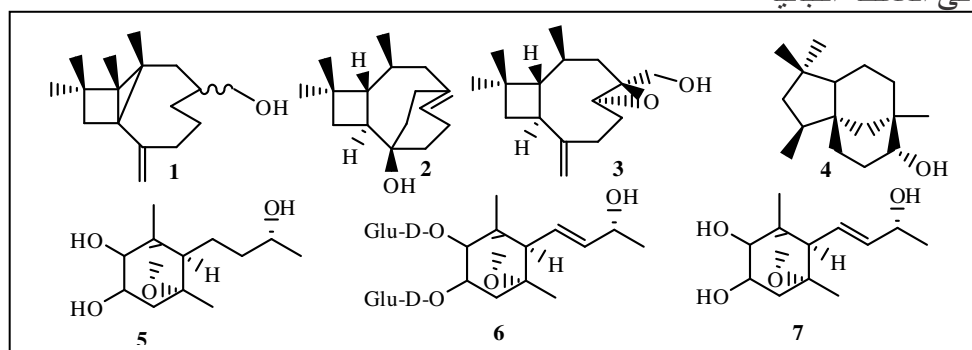
جدول-3- تصنف التربينات على حسب عدد وحدات الأيزوبرين

عدد وحدات الأيزوبرين	مثال	عدد ذرات الكربون	التربين نوع
2	Limonene	10	Monoterpene
3	Artemisinin	15	Sesquiterpene
4	Phorbol	20	Diterpene
6	Cycloartane	30	Triterpene
8	β -carotene	40	Tetraterpene
Several N >8	Rubber	Several N >40	Polymeric terpenoid

تحتل التربينات قسما بالغا من المركبات المعزولة من الجنس *Euphorbia* حيث جاءت كما يلي

7-1- السيسكوتربينات Sesquiterpenoids

7 مركبات سيسكوترابينية تم عزلها من الجنس *Euphorbia* ، ثلاثة مركبات منها (1-5-6) عزلت لأول مرة في المملكة النباتية



شكل 4- هياكل السيسكوتربينات المعزولة من الجنس *Euphorbia*

جدول رقم-4 - : السيسكوتربينات المعزولة من الجنس *Euphorbia*

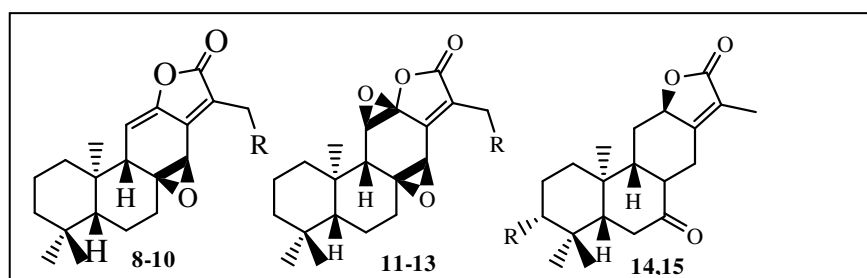
N°	اسم المركب	النوع	réf
1	euphanginol	<i>E. wangii</i>	[52]
2	cyclocaryophylla-4-en-8-ol	<i>E. wangii</i>	[52]
3	4,5R-epoxy-4,5-dihydrocaryophyllen-14-ol	<i>E. wangii</i>	[52]
4	clovandiol	<i>E. wangii</i>	[52]
5	euphorbioside A	<i>E. resinifera</i>	[53]
6	euphorbioside B	<i>E. resinifera</i>	[53]
7	deglucosyl euphorbioside A	<i>E. resinifera</i>	[53]

7-2- التربينات الثنائية

معظم المركبات المعزولة من الجنس *Euphorbia* هي من التربينات الثنائية ذات هيكل حلقي 6/6/6 نذكر منها *ent-isopimaranes*, *ent-pimaranes*, *ent-abietanes*, *ent-atisanes*, *ent-kauranes*

1-2-1 هيكل *ent-Abietanes*

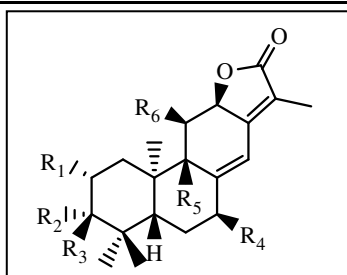
تظهر مركباته في الجنس *Euphorbia* بتشكيل 6/6/6 حلقي من نوع α,β -unsaturated γ -lactone



شكل 5- : هياكل 1 *ent-Abietanes*

جدول رقم -5- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل 1 *ent*-Abietanes

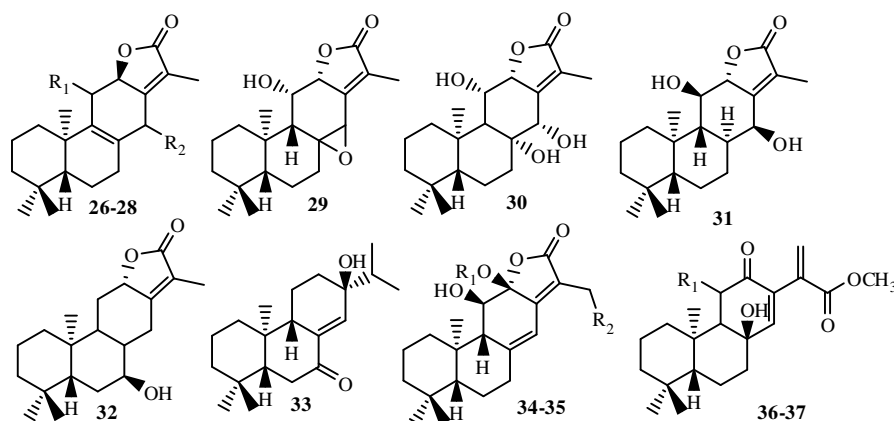
N°	اسم المركب	R	النوع	réf
8	17-acetoxyjolkinolide A	OAc	<i>E. fischeriana</i>	[54]
9	jolkinolide A	H	<i>E. fischeriana</i> <i>E. sessiliflora</i> <i>E. portulacoides</i>	[54] [55] [56]
10	17-hydroxyjolkinolide A	OH	<i>E. fischeriana</i> <i>E. acaulis</i> <i>E. caudicifolia</i> <i>E. portulacoides</i> <i>E. sessiliflora</i>	[54] [57] [58] [59] [56]
11	jolkinolide B	H	<i>E. fischeriana</i> <i>E. sessiliflora</i> <i>E. seguieriana</i> <i>E. ebracteolata</i> <i>E. portulacoides</i>	[55] [56] [60] [61] [59]
12	17-hydroxyjolkinolide B	OH	<i>E. fischeriana</i>	[55]
13	17-acetoxyjolkinolide B	OAc	<i>E. fischeriana</i>	[55]
14	8 α ,14-dihydro-7- oxojolkinolide E	H	<i>E. semiperfoliata</i>	[62]
15	8 α ,14-dihydro-7- oxohelioscopinolide A	OH	<i>E. semiperfoliata</i>	[63]



شكل -6- : هيكل 2 *ent*-Abietanes

جدول رقم -6- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل 2 *ent*-Abietanes

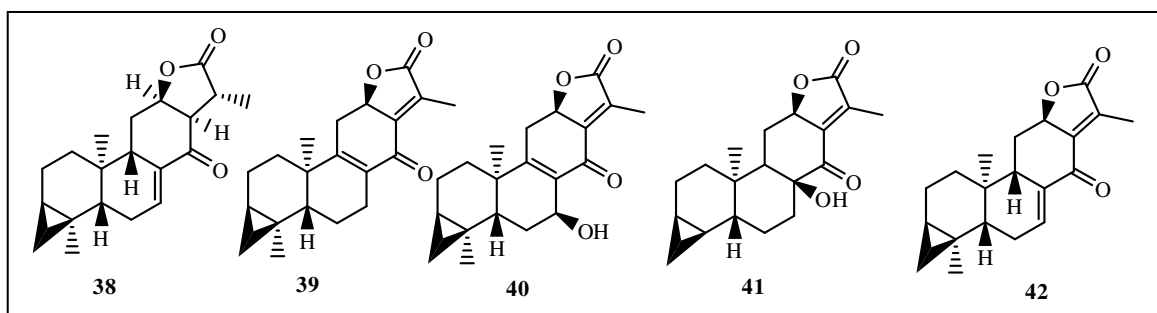
N°	اسم المركب	R1	R2	R3	R4	R5	R6	النوع	réf
16	7 β -hydroxy- <i>ent</i> -abieta-8(14),13(15)-dien-12 α ,16-olide	H	H	H	OH	H	H	<i>E. seguieriana</i>	[60]
17	7 β ,9 β -dihydroxy- <i>ent</i> -abieta-8(14),13(15)-dien-12 α ,16-olide	H	H	H	OH	OH	H	<i>E. seguieriana</i>	[60]
18	- <i>ent</i> -11 β -hydroxyabieta-8(14),13(15)-dien-12 ,16-olide	H	H	H	H	H	OH	<i>E. fischeriana</i> <i>E. fidjiana</i>	[54] [64]
19	jolkinolide E	H	H	H	H	H	H	<i>E. helioscopia</i> <i>E. characias</i>	[65] [63]
20	helioscopinolide A	H	OH	H	H	H	H	<i>E. characias</i> <i>E. helioscopia</i> <i>E. pubescens</i> <i>E. semiperfoliata</i>	[63] [65] [66] [62]
21	helioscopinolide B	H	H	OH	H	H	H	<i>E. characias</i> <i>E. helioscopia</i> <i>E. pubescens</i> <i>E. semiperfoliata</i>	[63] [65] [66] [62]
22	2R-hydroxyhelioscopinolide B	OH	OH	H	H	H	H	<i>E. helioscopia</i>	[67]
23	helioscopinolide C	=O	OH	H	H	H	H	<i>E. helioscopia</i>	[65]
24	helioscopinolide D	H	=O	=O	H	OH	H	<i>E. calyptrate</i>	[68]
25	helioscopinolide E	H	=O	=O	H	H	H	<i>E. calyptrate</i>	[68]



شكل 7- : هيكل 3 ent-Abietanes

جدول رقم 7- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل 3 ent-Abietanes

N°	اسم المركب	R1	R2	النوع	Ref
26	7-oxo-ent-abieta-8,13(15)-dien-12R,16-olide	H	OH	<i>E. seguieriana</i>	[60]
27	ebractenoid K	H	OH	<i>E.ebracteolata</i>	[69]
28	ebractenoid L	H	-	<i>E.ebracteolata</i>	[69]
29	ebracteolatanolide A	-	-	<i>E.ebracteolata</i>	[54]
30	ebracteolatanolide B	-	-	<i>E.ebracteolata</i>	[61]
31	ebractenoid M	-	-	-	-
32	8 α ,14-dihydro-7 β -hydroxyjolkinolide E	-	-	<i>E. terracina</i>	[70]
33	13 β -hydroxy-ent-abiet-8(14)-en-7-one	-	-	<i>E.fischeriana</i>	[55]
34	languin B	OH	OH	<i>E. fischeriana</i>	[54]
35	ebractenoid N.	CH3	H	<i>E. ebrcteolata</i>	[69]
36	methyl 8 β -hydroxy-12-oxo-ent-abieta-13,15(17) dien-16-oate	H	-	<i>E. portulacoides</i>	[59]
37	methyl 8 β , 11 β -dihydroxy-12-oxo-ent-abieta-13,15(17)-dien-16-oate	OH	-	<i>E. portulacoides</i>	[59]



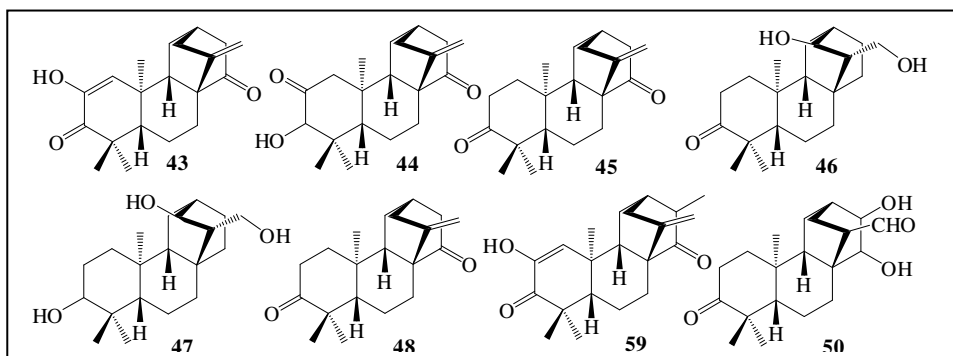
شكل 8- : هيكل 4 ent-Abietanes

جدول رقم 8- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل 4 ent-Abietanes

N	اسم المركب	النوع	réf
38	3,4,18 β -Cyclopropa-14-oxo-ent-abiet-7-en-16,12-olide	<i>E. retusa</i>	[71]
39	3,4,18 β -Cyclopropa-14-oxo-ent-abieta-8,9,13,15-dien-16,12-olide	<i>E. retusa</i>	[71]
40	3,4,18 β -Cyclopropa-7-hydroxy-14-oxo-ent-abieta-8,9,13,15-dien-16,12-olide	-	-
41	3,4,18 β -Cyclopropa-8 β -hydroxy-14-oxo-ent-abiet-13,15-en-16,12-olide	<i>E. retusa</i>	[71]
42	3,4,18 β -Cyclopropa-14-oxo-ent-abieta-7,13,15-dien-16,12-olide	<i>E. retusa</i>	[71]

2-2-7 هياكل ent-Atisanes

جاءت مركباته المعزولة من الجنس *Euphorbia* بتشكيل 6/6/6 حلقي



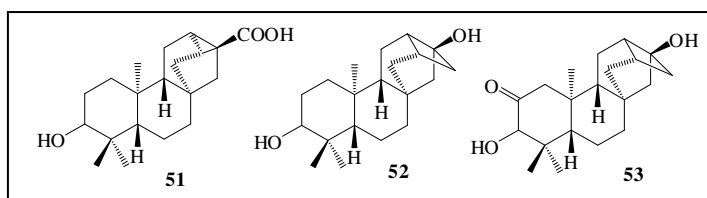
شكل 9- : هياكل ent-Atisanes

جدول رقم 9- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل ent-Atisanes

no.	اسم المركب	النوع
43	<i>ent</i> -2-hydroxyatisa-1,16(17)-diene-3,14-dione	<i>E. characias</i> [63]
44	<i>ent</i> -atis-16(17)-ene-3,14-dione	<i>E. characias</i> [63, <i>E. fidjiana</i> [72]
45	<i>ent</i> -3R-hydroxyatis-16(17)-ene-2,14-dione	<i>E. characias</i> [63]
46	<i>ent</i> -16 α ,17-dihydroxyatisan-3-one	<i>E. quinquecostata</i> [73] <i>E. fidjiana</i>
47	<i>ent</i> -atisane-3 ,16 α ,17-triol	<i>E. quinquecostata</i> [73]
48	<i>ent</i> -(13 <i>R</i>)-hydroxyatis-16(17)- ene-3,4-dione	<i>E. fidjana</i> [74]
49	<i>ent</i> -atis-16(17)-ene-3,4-dione	<i>E. fidjana</i> [75]
50	<i>ent</i> -(13 <i>R</i> ,14 <i>R</i>)-dihydroxyatis-15- ene-15,17-dione	<i>E. fidjana</i> [75]

3-2-7 هياكل ent-Trachylobanes

تظهر مركباته في الجنس *Euphorbia* بتشكيل 6/6/6 حلقي



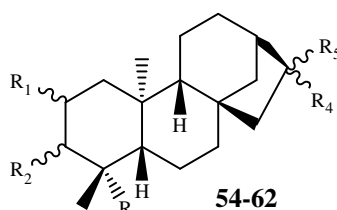
شكل 10- : هياكل ent-Trachylobanes

جدول رقم 10- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل ent-Trachylobanes

n	اسم المركب	النوع	Ref
51	<i>ent</i> -3-oxo-trachyloban-17-oic acid	<i>E. wallichii</i> [76]	
52	wallichanol A	<i>E. wallichii</i> [76]	
53	wallichanol B	<i>E. wallichii</i> [76]	

4-2-7 هيكل *ent-Kauranes*

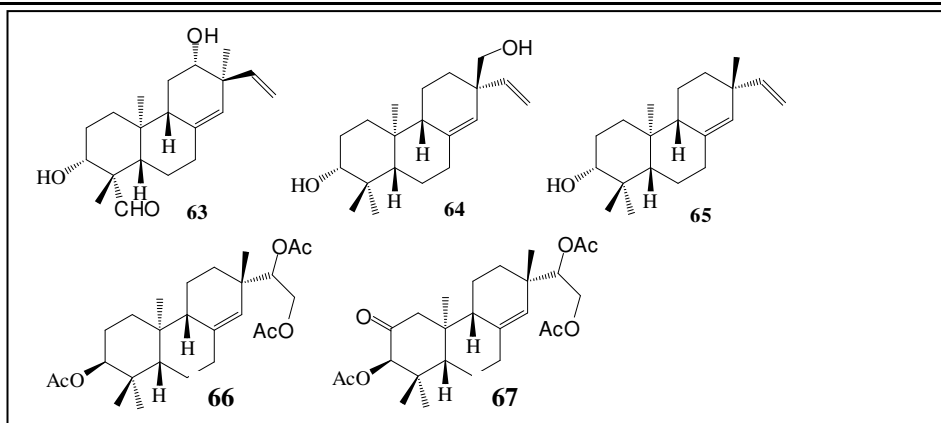
تظهر مركباته المعزولة من الجنس *Euphorbia* بتشكيل 6/6/6 حلقي



شكل -11- : هيكل *ent-Kauranes*

جدول رقم -11- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل *ent-Kauranes*

N°	اسم المركب	R1	R2	R3	R4	R5	النوع	réf
54	16β,17-dihydroxy- <i>ent</i> kauran-3-one	H	H	H	H	H	<i>E. characias</i> <i>E. porula coides</i> <i>E. sieboldiana</i>	[63] [59] [77]
55	17-acetoxy-16β-hydroxy- <i>ent</i> -kauran-3-one	Ac	H	H	H	H	<i>E. portulacoides</i>	[78]
56	Méthyl-8 β-dihydroxy-12-oxo- <i>ent</i> -abiéta-13,15(17)-dièn-16-oate	H	=O	CH ₃	α-CH ₂ OAc	β-OH	<i>E. portulacoides</i>	[79]
57	2β, 16α, 19-trihydroxy- <i>ent</i> -kaurane	β-OH	H	CH ₃	α-OH	CH ₃	<i>E. hirta</i>	[19]
58	16β, 17-dihydroxy- <i>ent</i> -kaurane-3one	H	=O	CH ₃	α-CH ₂ OH	β-OH	<i>E. hirta</i>	[19]
59	16α, 17-dihydroxy- <i>ent</i> -kaurane-3one	H	=O	CH ₃	α-OH	β-OH	<i>E. hirta</i>	[19]
50	3β, 16α, 17-trihydroxy- <i>ent</i> -kaurane	H	β-OH	CH ₃	α-OH	β-OH	<i>E. hirta</i>	[19]
51	16α, 17, 19-trihydroxy- <i>ent</i> -kaurane	H	H	CH ₂ OH	α-OH	β-OH	<i>E. hirta</i>	[80]
52	Ent-kaur-16-ene-3β-ol	H	α-OH	CH ₃	=CH ₂	H	<i>E. hirta</i>	[19]



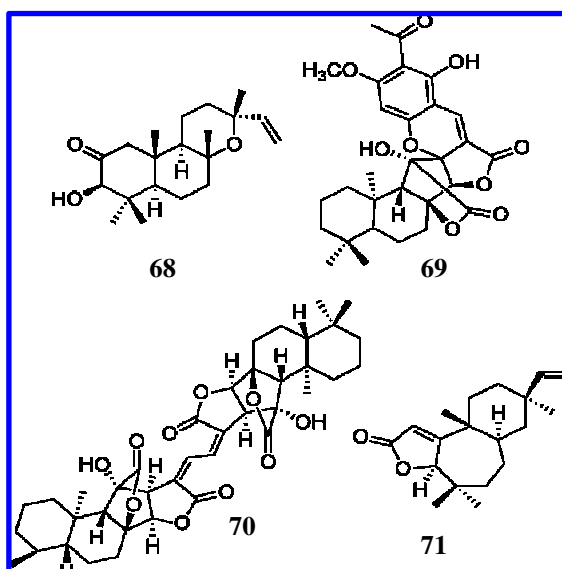
شكل -12- : هيكل *ent-Pimaranes* و *ent-Isopimaranes*

شكل - 12 - : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل *ent-Pimaranes* و *ent-Isopimaranes*

N°	اسم المركب	النوع	réf
63	3 α ,12 α -dihydroxy- <i>ent</i> -8(14),15-isopimaradien-18-al	<i>E. quinquecostata</i>	[81]
64	<i>ent</i> -pimara-8(14),15-diene-3 α , 17-diol	<i>E. quinquecostata</i>	[55]
65	<i>ent</i> -pimara-8(14),15-dien-3 α -ol	<i>E. characias</i>	[63]
66	3β,15,16-triacetoxy- <i>ent</i> -pimar-8(14)-ene	<i>E. characias</i>	[63]
67	3β,15,16-triacetoxy- <i>ent</i> -pimar-8(14)-en-2-one	<i>E. characias</i>	[63]

5-2-7 تربينات أخرى معزولة من الجنس *Euphorbia*

إضافة إلى الهياكل المذكورة سابقاً تم عزل بعض المركبات التربينية المختلفة من الجنس *Euphorbia*



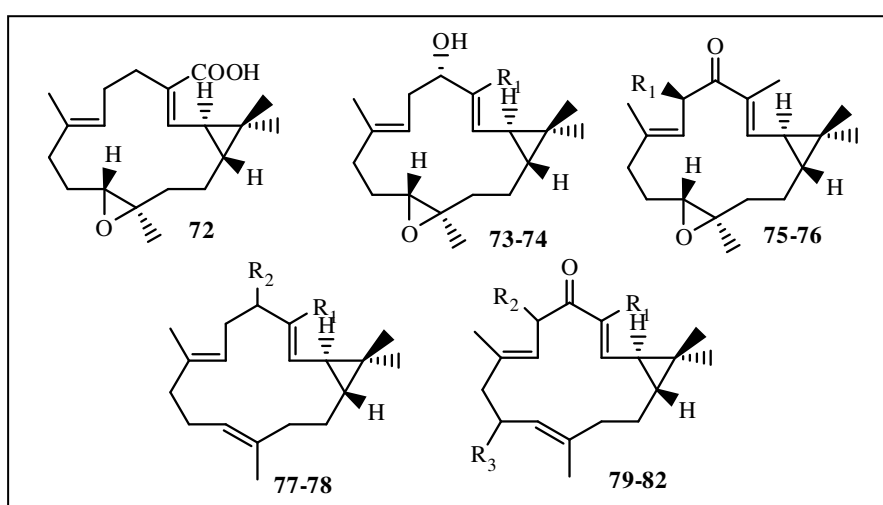
شكل 13- : هياكل لتربينات ثنائية اخرى للجنس *Euphorbia*

جدول رقم 13- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل Casbanes

N°	اسم المركب	النوع	réf
68	3 β -hydroxy-2-oxomanoyloxide	<i>E. segetalis</i>	[87]
69	langduin D	<i>E. quinquecostata</i>	[58]
70	langduin C	<i>E. characias</i>	[66]
71	fischeria A	<i>E. characias</i>	[66]

6-2-7 هياكل Casbanes

جاءت هذه المركبات على شكل مركبات ثنائية وثلاثية الحلقة



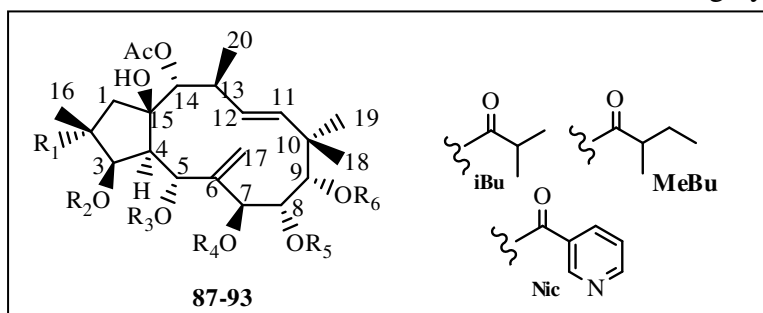
شكل 14- : هياكل Casbanes

جدول رقم 14- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل Casbanes

N°	اسم المركب	النوع	réf
72	yuexiandajisu B	- - -	<i>E.pekinensis</i> [17]
73	Pekinenin D	CHO - -	<i>E.pekinensis</i> [17]
74	Pekinenin E	COOH - -	<i>E.pekinensis</i> [17]
75	Macroricasbalone A	H - -	<i>E.macrorrhiza</i> [83]
76	Macroricasbalone B	OH - -	<i>E.macrorrhiza</i> [83]
77	yuexiandajisu A	OH - -	<i>E. ebracteolata</i> [84]
78	yuexiandajisu B	H - -	<i>E. ebracteolata</i> [84]
79	pekinenin A	H CH ₂ OH H	<i>E.pekinensis</i> [17]
80	macroricasbalone C	OH H OH	<i>E.macrorrhiza</i> [83]
81	pekinenal	OH - -	<i>E.pekinensis</i> [17]
82	Pekinenin F	H - -	<i>E.pekinensis</i> [17]

7-2-7 هيكل Jatrophanes

يعتبر العائلة وبالخصوص الجنس *Euphorbia* مصدر التربينات الثنائية ذوات هيكل Jatrophanes عادة تكون مستبدلة بمختلف مجموعات الأسيل مثل مجموعة acetyl, propanoyl, butanoyl, isobutyryl, benzoyl, tigloyl, nicotinoyl, angeloyl وغيرها

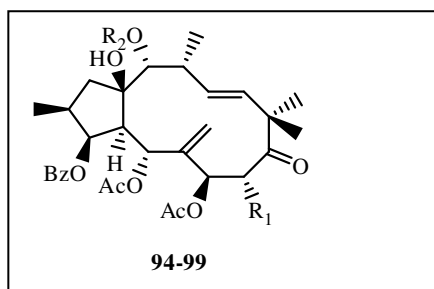


شكل 15- : هيكل 1 Jatrophanes

8 جدول رقم 15- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل 1 Jatrophanes

N°.	اسم المركب	R1	R2	R3	R4	R5	R6	النوع	réf
83	(2 S,3 S,4 S,5 R,7 S,8 R,9 S,13 S,14 S,15 R)-14-acetoxy-7-isobutyryloxy-5,8-bis(2-methylbutanoyloxy)jatropa-6(17),11 E-diene-3,9,15-triol	H	H	H	iBu	MeBu	H	<i>E. terracina</i>	[85]
84	(2 S,3 S,4 S,5 R,7 S,8 S,9 S,13 S,14 R,15 R)-14-acetoxy-5,7-diisobutyryloxy-8-(2-methylbutanoyloxy)jatropa-6(17),11 E-diene-3,9,15-triol	H	H	Me Bu	IBu	MeBu	OH	<i>E. terracina</i>	[85]
85	(2 S,3 S,4 S,5 R,7 S,8 R,9 S,13 S,14 S,15 R)-14-acetoxy-5,7-diisobutyryloxy-8-(2methylbutanoyloxy) jatropa-6(17),11 E-diene-3,9,15-triol	H	H	iBu	IBu	MeBu	OH	<i>E. terracina</i>	[85]
86	2,5,14-triacetoxy-3-benzoyloxy-7-isobutyryloxy-9-nicotinoyloxy-jatropa-6(17),11 E-diene-8,15-diol	OAc	Bz	Ac	iBu	H	Nic	<i>E. peplus</i>	[84]
87	2,5,7,8,9,14-hexaaceoxy-3-benzoyloxyjatropa-6(17),11 E-dien-15-ol	OAc	Bz	Ac	Ac	Ac	Ac	<i>E. peplus</i>	[84]
88	2,5,9,14-tetraaceoxy-3-benzoyloxy-7-6(17),11 E-diene-8,15-diol isobutyryloxyjatropa-	OAc	Bz	Ac	iBu	H	Ac	<i>E. peplus</i>	[84]

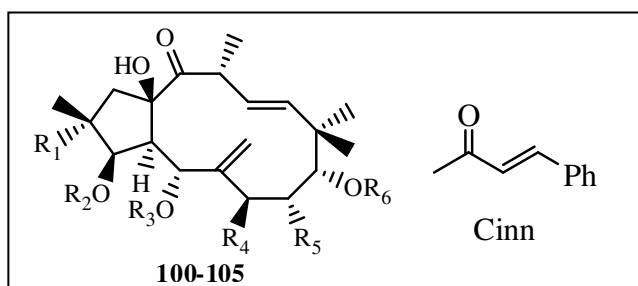
89	2,5,7,14-tetraacetoxy-3-benzoyloxy-9- <i>E</i> -diene-8,15-diol nicotinoyloxyjatropa-	OAc	Bz	Ac	Ac	H	Nic	<i>E. peplus</i>	[84]
90	2,5,7,9,14-pentaacetoxy-3-benzoyloxyjatropa-6(17),11 <i>E</i> -diene-8,15-	OAc	Bz	Ac	Ac	H	Ac	<i>E. peplus</i>	[84]
91	pepluanin A	OAc	Bz	Ac	Ac	Ac	Nic	<i>E. peplus</i>	[86]
92	pepluanin B	OAc	Bz	Ac	MeBu	H	Nic	<i>E. peplus</i>	[86]
93	pepluanin C	OAc	Ac	iBu	Bz	Ac	Ac	<i>E. peplus</i>	[86]



شكل -16- : هيكل 2 Jatrophanes

جدول رقم -16- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل 2 Jatrophane

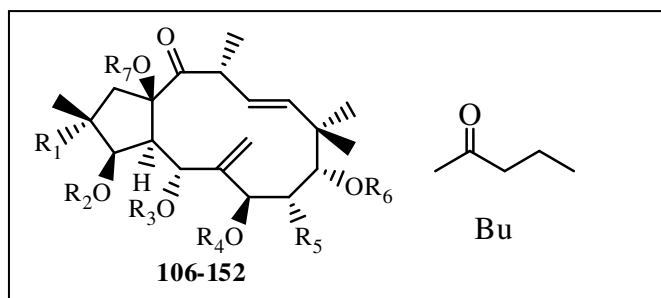
N°	اسم المركب	R1	R2	النوع	réf
94	(2 <i>S</i> ,3 <i>S</i> ,4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> ,7 <i>S</i> ,8 <i>R</i> ,13 <i>R</i> ,14 <i>R</i> ,15 <i>R</i>)-5,7,8,14-tetraacetoxy-3-benzoyloxy-15-hydroxyjatropa-6(17),11 <i>E</i> -dien-9-one	OAc	Ac	<i>E. semiperfoliata</i>	[62]
95	(2 <i>S</i> ,3 <i>S</i> ,4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> ,7 <i>S</i> ,8 <i>R</i> ,13 <i>R</i> ,14 <i>R</i> ,15 <i>R</i>)-5,7,14-triacetoxy-3-benzoyloxy-15-hydroxy-8-isobutyryloxyjatropa-6(17),11 <i>E</i> -dien-9-one	OiBu	Ac	<i>E. semiperfoliata</i>	[62]
96	(2 <i>S</i> ,3 <i>S</i> ,4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> ,7 <i>S</i> ,8 <i>R</i> ,13 <i>R</i> ,14 <i>R</i> ,15 <i>R</i>)-5,7-diacetoxy-3-benzoyloxy-8,14,15-trihydroxyjatropa-6(17),11 <i>E</i> -dien-9-one	OH	H	<i>E. semiperfoliata</i>	[62]
97	(2 <i>S</i> ,3 <i>S</i> ,4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> ,7 <i>S</i> ,8 <i>R</i> ,13 <i>R</i> ,14 <i>R</i> ,15 <i>R</i>)-5,7,8-triacetoxy-3-benzoyloxy-14,15-dihydroxyjatropa-6(17),11 <i>E</i> -dien-9-one	OAc	H	<i>E. semiperfoliata</i>	[62]
98	(2 <i>S</i> ,3 <i>S</i> ,4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> ,7 <i>S</i> ,8 <i>R</i> ,13 <i>R</i> ,14 <i>R</i> ,15 <i>R</i>)-5,7,14-triacetoxy-3-benzoyloxy-8,15-dihydroxyjatropa-6(17),11 <i>E</i> -dien-9-one	OH	Ac	<i>E. semiperfoliata</i>	[62]
99	(2 <i>S</i> ,3 <i>S</i> ,4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> ,7 <i>R</i> ,13 <i>R</i> ,14 <i>R</i> ,15 <i>R</i>)-5,7,14-triacetoxy-3-benzoyloxy-15-hydroxyjatropa-6(17),11 <i>E</i> -dien-9-one	H	Ac	<i>E. semiperfoliata</i> <i>E. hyberna</i> subsp.	[62] [87]



شكل -17- : هيكل 3 Jatrophanes

جدول رقم -17- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل Jatropane 3

N°	اسم المركب	R1	R2	R3	R4	R5	R6	النوع	réf
100	(2 S,3 S,4 R,5 R,7 S,8 S,9 S,13 S,15 R)-3,9,15-trihydroxy-5,7,8-triisobutyryloxyjatropha-6(17),11 E-dien-14-one	H	H	iBu	OiBu	DiBu	H	<i>E. segetalis</i>	[88]
101	(2 S,3 S,4 R,5 R,7 S,8 S,9 S,13 S,15 R)-3,9,15-trihydroxy-7-isobutyryloxy-5,8-bis(2-methylbutanoyloxy)jatropha-6(17),11 E-dien-14-one	H	H	MeBu	OiBu	OMeBu	H	<i>E. segetalis</i>	[88]
102	(2 S,3 S,4 R,5 R,7 S,8 S,9 S,13 S,15 R)-3,9,15-trihydroxy-5,7-diisobutyryloxy-8-(2-methylbutanoyloxy)jatropha-6(17),11 E-dien-14-one	H	H	iBu	OiBu	OMeBu	H	<i>E. segetalis</i>	[88]
103	1,5,8,9-tetraacetoxy-2-benzoyloxyacetoxy-7-isobutyryloxyjatropha-6(17),11E-dien-14-one	OAc	BzOAc	Ac	OiBu	OAc	Ac	<i>E. segetalis</i>	[88]
104	5-acetoxy-3-benzoyloxy-9-cinnamoyloxy-15-hydroxyjatropha-6(17),11E-dien-14-one	H	Bz	Ac	H	H	Cinn	<i>E. segetalis</i>	[88]
105	5-acetoxy-3,9-dicinnamoyloxy-15-hydroxyjatropha-6(17),11E-dien-14-one	H	Cinn	Ac	H	H	Cinn	<i>E. segetalis</i>	[88]



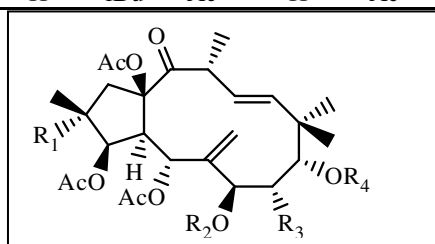
شكل -18- : هيكل Jatrophanes 4

جدول رقم -18- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل Jatrophanes 4

no.	اسم المركب	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	النوع	Ref
106	(2 S,3 S,4 S,5 R,7 S,8 S,9 S,11 E,13 S,15 R)-5,7,8- tris(2-methylbutanoyloxy)-3,9,15-trihydroxyjatropha-6(17),11-dien-14-one	H	H	MeBu	OMe Bu	OMeBu	H	H	<i>E. terracina</i>	[85]
107	(2 S,3 S,4 S,5 R,7 S,8 S,9 S,11 E,13 S,15 R)-3,9,15- trihydroxy-5,7,8-6(17),11-dien-14-one triisobutyryloxyjatropha-	H	H	iBu	OiBu	OiBu	H	H	<i>E. terracina</i>	[85]
108	(2 S,3 S,4 S,5 R,7 S,8 S,9 S,11 E,13 S,15 R)-3,9,15- trihydroxy-7-isobutyryloxy-5,8-bis(2- loxy)jatropha-6(17),11-dien-14-one methylbutanoy-	H	H	MeBu	OiBu	OMeBu	H	H	<i>E. terracina</i>	[85]
109	(2 S,3 S,4 S,5 R,7 S,8 S,9 S,11 E,13 S,15 R)-3,9,15- trihydroxy-5,7-diisobutyryloxy-8-(2- methylbutanoyloxy)jatropha-6(17),11-dien-14-one	H	H	iBu	OiBu	OMeBu	H	H	<i>E. terracina</i>	[85]
110	pepluanin D	H	Ac	Ac	Ac	H	Ac	Ac	<i>E. peplus</i>	[86]
111	pepluanin E	OAc	Bz	Ac	IBu	OH	Nic	H	<i>E. peplus</i>	[86]
112	2R,3 ,5R,8R,9R,15 -hexaacetoxy-7 - benzoyloxyjatro- pha-6(17),11E-dien-14-one	OAc	Ac	Ac	Bz	OAc	Ac	Ac	<i>E.turczaninowii</i>	[86]
113	3 ,5R,8R,9R,15 -pentaacetoxy-7 - benzoyloxyjatropha-6(17),11E-dien-14-	H	Ac	Ac	Bz	OAc	Ac	Ac	<i>E.turczaninowii</i>	[89]

114	one 3 ,5R,7 ,8R,9R,15 -hexaacetoxy-2R- benzoyloxyjatropa-6(17),11E-dien-14- one	OBz	Ac	Ac	OAc	OAc	Ac	Ac	<i>E.turczaninowii</i>	[89]
115	(2 S,3 S,4 S,5 R,7 S,8 S,9 S,13 S,15 R)- 3-acetoxy-5,9,15-trihydroxy-7- isobutyryloxy- methylbutanoy-8-(2- loxy)-jatropa-6(17),11 E-dien-14-one	H	Ac	H	IBu	OMeBu	H	H	<i>E. terracina</i>	[85]
116	(2 S,3 S,4 R,5 R,7 S,8 R,13 S,15 R)- 5,7,8,9,15-pentaacetoxy-3 - benzoyloxyjatropa-6(17),11 E-dien-14- one	H	Bz	Ac	Ac	OAc	Ac	Ac	<i>E. mongolica</i>	[90]
117	(2 R,3 R,4 R,5 R,7 S,8 S,9 S,11 E,13 S,15 R)-7,8,9- triacetoxy-3,15- dihydroxy-2,5-bis(2-methylbutanoy- loxy)jatropa-6(17),11-dien-14-one	OMe Bu	H	MeBu	Ac	OAc	Ac	H	<i>E. obtusifolia</i>	[91]
118	(2 R,3 R,4 R,5 R,7 S,8 S,9 S,11 E,13 S,15 R)-7,8,9- triacetoxy-3,7,8,9,15- pentahydroxy-2- isobutyryloxy-5-(2- methylbutanoyloxy)jatropa-6(17),11- dien-14-one	OiBu	H	MeBu	Ac	OAc	Ac	H	<i>E. obtusifolia</i>	[91]
119	(2 R,3 R,4 R,5 R,7 S,8 S,9 S,11 E,13 S,15 R)-7,8,9- triacetoxy-3,15- dihydroxy-2-nicotinoyloxy-5-(2-meth- ylbutanoyloxy)jatropa-6(17),11-dien- 14-one	ONic	H	MeBu	Ac	OAc	Ac	H	<i>E. obtusifolia</i>	[91]
120	(2 R,3 R,4 R,5 R,7 S,8 S,9 S,11 E,13 S,15 R)-8,9-diac- etoxy-3,15-dihydroxy- 7-isobutyryloxy-2,5-bis(2-meth- ylbutanoyloxy)jatropa-6(17),11-dien- 14-one	OMe Bu	H	MeBu	IBu	OAc	Ac	H	<i>E. obtusifolia</i>	[91]
121	(2 R,3 R,4 R,5 R,7 S,8 S,9 S,11 E,13 S,15 R)-2,8,9- triacetoxy-3,15- dihydroxy-7-isobutyryloxy-5-(2-meth- ylbutanoyloxy)jatropa-6(17),11-dien- 14-one	OAc	H	MeBu	IBu	OAc	Ac	H	<i>E. obtusifolia</i>	[91]
122	(2 R,3 R,4 R,5 R,7 S,8 S,9 S,11 E,13 S,15 R)-7,9-diac- etoxy-8-benzoyloxy- 5,8,15-trihydroxy-2,3-bis(2-meth- ylbutanoyloxy)jatropa-6(17),11-dien- 14-one	OMe Bu	Me Bu	H	Ac	OBz	Ac	H	<i>E. obtusifolia</i>	[91]
123	(2 R,3 R,4 R,5 R,7 S,8 S,9 S,11 E,13 S,15 R)-8,9-diac- etoxy-5,15-dihydroxy- 7-isobutyryloxy-2,3-bis(2-meth- ylbutanoyloxy)jatropa-6(17),11-dien- 14-one	OMe Bu	Me Bu	H	IBu	OAc	Ac	H	<i>E. obtusifolia</i>	[91]
124	(2 R,3 R,4 R,5 R,7 S,8 S,9 S,11 E,13 S,15 R)-2,3,8,9- tetraacetoxy-15- hydroxy-5,7-diisobutyryloxyjatropa- 6(17),11-dien-14-one	OAc	Ac	IBu	iBu	OAc	Ac	H	<i>E. terracina</i>	[85]
125	(2 R,3 R,4 R,5 R,7 S,8 S,9 S,11 E,13 S,15 R)-2,3,8,9- tetraacetoxy-5- benzoyloxy-15-hydroxy-7-isobutyry- loxyjatropa-6(17),11-dien-14-one	OAc	Ac	Bz	iBu	OAc	Ac	H	<i>E. terracina</i>	[85]
126	(2 R,3 R,4 R,5 R,7 S,8 S,9 S,11 E,13 S,15 R-2,5,8,9- tetraacetoxy-3- (benzoyloxyacetoxy)-15-hydroxy-7- isobutyryloxyjatropa-6(17),11-dien-14- one	OAc	BzO Ac	Ac	iBu	OAc	Ac	H	<i>E. terracina</i> <i>E. dendroides</i>	[85] [92]
127	euphodendroidin A	OAc	H	IBu	Bz	OAc	Ac	H	<i>E. dendroides</i>	[92]

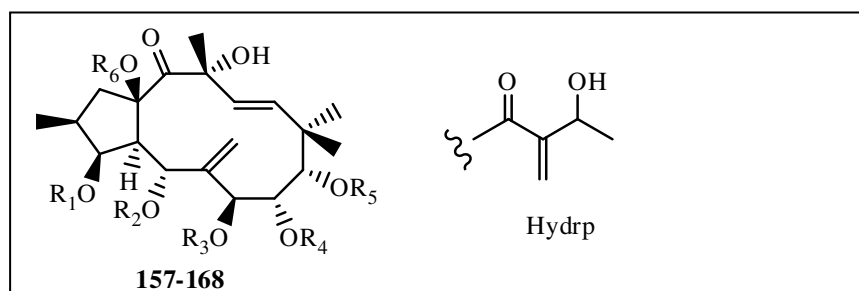
128	euphodendroidin B	OAc	H	MeBu	Bz	OAc	Ac	H	<i>E. dendroides</i>	[92]
129	euphodendroidin C	OAc	H	Nic	Bz	OAc	Ac	H	<i>E. dendroides</i>	[92]
130	euphodendroidin D	H	H	IBu	Bz	OAc	Ac	H	<i>E. dendroides</i>	[92]
131	euphodendroidin E	H	Ac	IBu	Bz	OAc	Ac	H	<i>E. dendroides</i>	[92]
132	euphodendroidin F	OH	Ac	IBu	Bz	OAc	Ac	H	<i>E. dendroides</i>	[92]
133	euphodendroidin G	OAc	Nic	Ac	iBu	OAc	Ac	H	<i>E. dendroides</i>	[92]
134	euphodendroidin H	H	Bz	Ac	iBu	OAc	Ac	H	<i>E. dendroides</i>	[92]
135	euphodendroidin I	ONic	Ac	IBu	Ac	OAc	Nic	Ac	<i>E. dendroides</i>	[92]
136	altotibetin A	H	Ac	Bz	Ac	OAc	Ac	Ac	<i>E. mongolica</i> <i>E. altotibetic</i>	[90] [93]
137	altotibetin B	H	Ac	Bz	Bu	OAc	Ac	Ac	<i>E. altotibetic</i>	[93]
138	altotibetin C	OH	Ac	Bz	Ac	OAc	Ac	Ac	<i>E. altotibetic</i>	[93]
139	altotibetin D	OH	Ac	Bz	Bu	OAc	Ac	Ac	<i>E. altotibetic</i>	[93]
140	Euphodendrophane H	H	Pr	α -OAc	iBu	α -OBz	NiC	CH ₃	<i>E. dendroides</i>	[15]
141	Euphodendrophane I	H	Pr	α -OAc	iBu	α -ONiC	NiC	CH ₃	<i>E. dendroides</i>	[15]
142	Euphodendrophane J	H	Pr	α -OAc	iBu	α -OiBu	NiC	CH ₃	<i>E. dendroides</i>	[15]
143	Euphodendrophane K	H	iBu	α -OAc	iBu	α -OBz	NiC	CH ₃	<i>E. dendroides</i>	[15]
144	Euphodendrophane L	H	iBu	α -OAc	iBu	α -ONiC	NiC	CH ₃	<i>E. dendroides</i>	[15]
145	Euphodendrophane M	H	iBu	α -OAc	Ac	α -ONiC	Ac	CH ₃	<i>E. dendroides</i>	[15]
146	Euphodendrophane N	H	Ac	α -OAc	iBu	α -OAc	NiC	CH ₃	<i>E. dendroides</i>	[15]
147	Euphodendrophane O	OAc	iBu	α -OAc	iBu	α -OAc	NiC	CH ₃	<i>E. dendroides</i>	[15]
148	Euphodendrophane P	OAc	iBu	α -OAc	iBu	α -OAc	NiC	CH ₃	<i>E. dendroides</i>	[15]
149	Euphodendrophane A	H	Pr	α -OAc	iBu	α -OAc	NiC	CH ₃	<i>E. dendroides</i>	[15]
150	Euphodendrophane B	H	iBu	α -OAc	iBu	α -OAc	NiC	CH ₃	<i>E. dendroides</i>	[15]
151	guyonianin G	H	iBu	Ac	H	iBu	Ac	Bz	<i>E.guyoniana</i>	[94]
152	guyonianin H	H	iBu	Ac	H	Ac	Ac	Bz	<i>E.guyoniana</i>	[94]



شكل 19-: هيكل 5 Jatrophanes

جدول رقم 19- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل 5 Jatrophanes

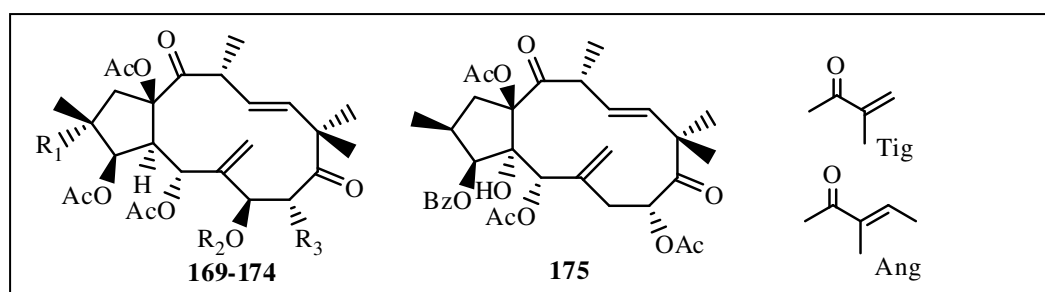
n	اسم المركب	R1	R2	R3	R4	النوع	réf
153	esulatin D	OAc	Ac	H	Ac	<i>E. esula</i>	[95]
154	esulatin F	OAc	iBu	OAc	Ac	<i>E. esula</i>	[96]
155	((2 R,3 R,4 S,5 R,7 S,8 R,13 R,15 R)-2,3,5,7,15-pentaacetoxy-9-nicotinoyloxyjatropha-6(17),11 E-dien-14-one	OAc	Ac	H	Nic	<i>E. peplus</i>	[97]
156	3 ,5R,7 ,15 -tetraacetoxy-9-nicotinoyloxyjatropha-6(17),11E-dien-14-one	H	Ac	H	Nic	<i>E. peplus</i>	[95]



شكل 20-: هيكل 6 Jatrophanes

جدول رقم -20- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل 6 Jatrophanes

no.	اسم المركب	R1	R2	R3	R4	R5	R6	النوع	Ref
157	nygdaloidins A	Ac	Ac	Ang	Ang	Nic	H	<i>E. amygdaloides</i>	[98]
158	nygdaloidins B	Ang	H	Ang	Ac	Nic	H	<i>E. amygdaloides</i>	[98]
159	nygdaloidins C	Hydrp	H	Ang	Ac	Nic	H	<i>E. amygdaloides</i>	[98]
160	nygdaloidins D	Ang	H	Ang	Ac	Ac	H	<i>E. amygdaloides</i>	[98]
161	nygdaloidins E	Ang	H	Hydrp	Ac	Ac	H	<i>E. amygdaloides</i>	[98]
162	nygdaloidins F	Ang	H	Hydrp	Ac	Ac	Ac	<i>E. amygdaloides</i>	[98]
163	nygdaloidins G	Ang	Ac	H	Hydrp	Ac	H	<i>E. amygdaloides</i>	[98]
164	nygdaloidins H	Hydrp	Ac	H	Ang	Ac	H	<i>E. amygdaloides</i>	[98]
165	nygdaloidins I	Ac	Hydrp	H	Ang	Ac	H	<i>E. amygdaloides</i>	[98]
166	nygdaloidins J	Hydrp	Ac	Ang	H	Ac	H	<i>E. amygdaloides</i>	[98]
167	nygdaloidins K	Ac	Hydrp	Ang	H	Ac	H	<i>E. amygdaloides</i>	[98]
168	nygdaloidins L	Ang	Ac	Hydrp	H	Ac	H	<i>E. amygdaloides</i>	[98]

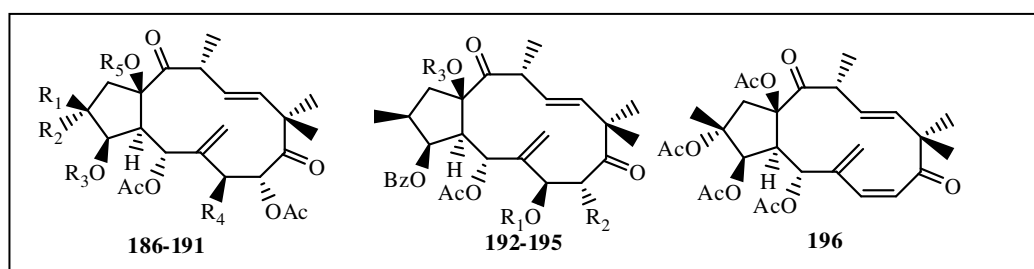


شكل -21- : هيكل 7 Jatrophanes

جدول رقم -21- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل 7 Jatrophanes

No	اسم المركب	R1	R2	R3	النوع	ref
169	(2 R,3 R,4 S,5 R,7 S,8 R,13 R,15 R)-2,3,5,7,15-pentaacetoxy-8-isobutyryloxyjatropa-6(17),11 E-diene-9,14-dione	OAc	Ac	OiBu	<i>E.semiperfoliata</i> <i>E. paralias</i>	[62] [95] [99]
170	(2 R,3 R,4 S,5 R,7 S,8 R,13 R,15 R)-2,3,5,7,15- pentaacetoxy-8-tigloyloxyjatropa-6(17),11 E-diene-9,14- dione	OAc	Ac	OTig	<i>E. semiperfoliata</i>	[62]
171	(2 R,3 R,4 S,5 R,7 S,8 R,13 R,15 R)-2,3,5,7,15- pentaacetoxy-8-benzoyloxyjatropa-6(17),11 E-diene-9,14- dione	OAc	Ac	OBz	<i>E. semiperfoliata</i>	[62]
172	(2 R,3 R,4 S,5 R,7 S,8 R,13 R,15 R)-3,5,7,8,15- pentaacetoxy-2-nicotinoyloxyjatropa-6(17),11 E-diene-9,14-dione	Nic	Ac	OAc	<i>E. semiperfoliata</i>	[62] [95]
173	(2 R,3 R,4 S,5 R,7 S,8 R,13 R,15 R)-2,3,5,8,15- pentaacetoxy-7-benzoyloxyjatropa-6(17),11 E-diene-9,14- dione	OAc	Bz	OAc	<i>E. semiperfoliata</i> <i>E. Turczaninowii</i>	[62] [95]
174	(2 R,3 R,4 S,5 R,7 S,8 R,13 R,15 R)-2,3,5,8,15- pentaacetoxy-7-isobutyryloxyjatropa-6(17),11 E-diene-9,14-dione	OAc	iBu	OAc	<i>E. semiperfoliata</i>	[62]
175	(2 R,3 R,4 S,5 R,7 S,8 R,13 R,15 R)-3,5,7,8,15- pentaacetoxy-2-benzoyloxyjatropa-6(17),11 E-diene-9,14- dione	OBz	Ac	OAc	<i>E. semiperfoliata</i>	[62]
176	(2 R,3 R,4 S,5 R,7 S,8 R,13 R,15 R)-2,3,5,7,15- pentaacetoxy-8-hydroxyjatropa-6(17),11 E-diene-9,14- dione	OAc	Ac	OH	<i>E. semiperfoliata</i>	[62]
177	(2 R,3 R,4 S,5 R,7 S,8 R,13 R,15 R)-2,3,5,15-tetraacetoxy-7-isobutyryloxyjatropa-6(17),11 E-diene-9,14-dione	OAc	iBu	H	<i>E. semiperfoliata</i>	[62]
178	esulatin B	OAc	Ac	H	<i>E. seguieriana</i> <i>E. semiperfoliata</i>	[95] [62]
179	(2 R,3 R,4 S,5 R,7 S,8 R,13 R,15 R)-2,3,5,7,15- pentaacetoxy-8-isobutyryloxyjatropa-6(17),11 E-diene-9,14-dione	OAc	Ac	Bu	<i>E. paralias</i>	[100]

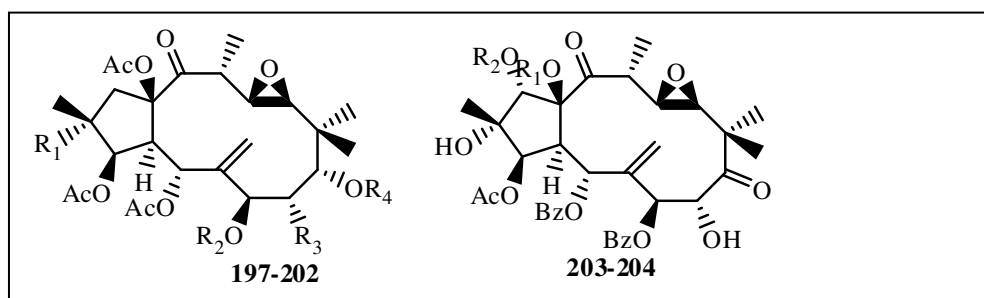
180	(2 R,3 R,4 S,5 R,7 S,8 R,13 R,15 R)-2,3,5,7,15- pentaacetoxy-8-angeloyloxyjatropa-6(17),11 E-diene-9,14-dione	OAc	Ac	Ang	<i>E. paralias</i>	[100]
181	(2 R,3 R,4 S,5 R,7 S,8 R,13 R,15 R)-3,5,7,15- tetraacetoxy-8-isobutyryloxyjatropa-6(17),11 E-diene-9,14-dione	H	Ac	iBu	<i>E. paralias</i>	[100]
182	(2 R,3 R,4 S,5 R,7 S,8 R,13 R,15 R)-2,3,5,7,15- pentaacetoxy-8-(2-methylbutanoyloxy)jatropa-6(17),11 E-diene-9,14-dione	OAc	Ac	MeBu	<i>E. paralias</i>	[100]
183	(2 R,3 R,4 S,5 R,7 S,8 R,13 R,15 R)-2,3,5,7,15- pentaacetoxy-8-benzoyloxyjatropa-6(17),11 E-diene-9,14- dione	OAc	Ac	Bz	<i>E. paralias</i>	[100]
184	(2 R,3 R,4 S,5 R,7 S,8 R,13 R,15 R)-2,3,5,7,8,15- hexaacetoxyjatropa-6(17),11 E-diene-9,14- dione	OAc	Ac	Ac	<i>E. paralias</i> <i>E. semiperfoliata</i>	[100] [62]
185	pubescenol: 5R,8 ,15 -triacetoxy-3 -benzoyloxy-4R- hydroxy- 13 H-jatropa-6(17),11E-diene-9,14-dione	-	-	-	²	[66]



شكل -22- : هيكل 8 Jatrophanes

جدول رقم -22- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل 8 Jatrophanes

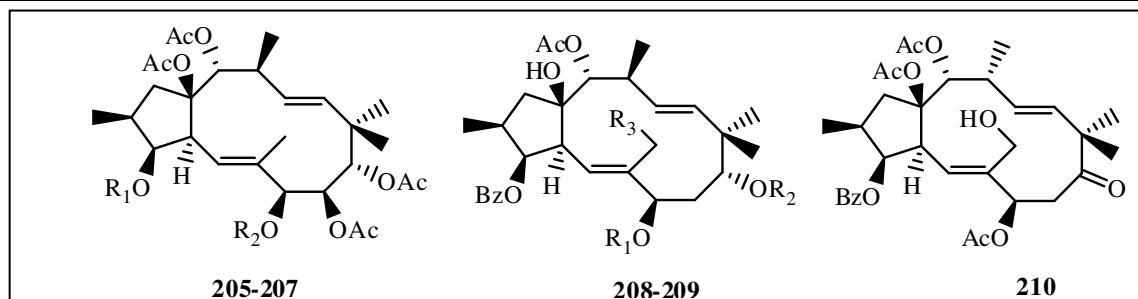
no.	اسم المركب	R1	R2	R3	R4	R5	النوع	ref
186	(2 S,3 S,4 S,5 R,7 S,8 S,9 S,11 E,13 S,15 R)-3,5,8,15-tetraacetoxy-7-isobutyryloxyjatropa-6(17),11-diene-9,14-dione	Me	H	Ac	OiBu	Ac	<i>E. terracina</i>	[85]
187	(2 S,3 S,4 R,5 R,7 S,8 R,13 S,15 R)-5,7,8-triacetoxy-3-benzoyloxy-15-hydroxyjatropa-6(17),11 E-diene-9,14-dione	Me	H	Bz	OAc	H	<i>E.mongolica</i>	[90]
188	(2 S,3 S,4 S,5 R,7 S,8 S,9 S,11 E,13 S,15 R)-5,8,15-triacetoxy-3-benzoyloxyjatropa-6(17),11 E-diene-9,14-dione	H	Me	Bz	H	Ac	<i>E. hyberna</i>	[101]
189	3 ,5 α,8 α,15 -tetraacetoxy-7 -benzoyloxyjatropa-6(17),11E- diene-9,14-dione	Me	H	Ac	OBz	Ac	<i>E. turczaninowii</i>	[90]
190	Euphpubescenol	-	-	-	-	-	<i>E.pubescens</i>	[101]
191	Euphodendrophane G	ONic	iVal	Ac	H	H	<i>E.dendroides</i>	[15]
192	3β-Benzoyloxy-5 α,7β-diacetoxy-15β-hydroxyjatropa-6(17),11E-diene-9,14-dione	H	Bz	Ac	OAc	H	<i>E.mongolica</i>	[102]
193	3β-Benzoyloxy-5 α,8 α -diacetoxy-15β-hydroxy-7β-propanoyloxyjatropa-6(17),11E-diene-9,14-dione	H	Bz	Ac	OProp	OAc	<i>E.mongolica</i>	[102]
194	3β-Benzoyloxy-7β-n-butanoyloxy-5α,8α-diacetoxy-15β-hydroxyjatropa-6(17),11E-diene-9,14-dione	H	Bz	Ac	OBu	OAc	<i>E.mongolica</i>	[97]
195	3β-Benzoyloxy-5 α,8 α -diacetoxy-15β-hydroxy-7β-isobutanoyloxyjatropa-6(17),11E-diene-9,14-dione	H	Bz	OAc	O iBu	OAc	<i>E.mongolica</i>	[97]
196	esulatin E	-	-	-	-	-	<i>E. esula</i>	[95]



شكل -23- : هيكل 9 Jatrophanes

جدول رقم -23- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل 9 Jatrophanes

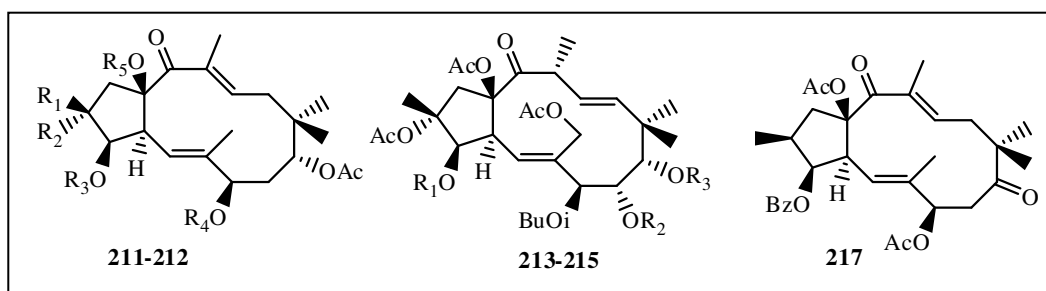
n	اسم المركب	R1	R2	R3	R4	النوع	réf
197	kansuinin E	H	Ac	OBz	Nic	<i>E. kansui</i>	[103]
198	esulatin A	OAc	iBu	OAc	Ac	<i>E. esula</i>	58
199	2 α ,3,5 α ,9-tetraacetoxy-11,12-epoxy-	OAc	iBu	OiBu	Ac	<i>E. salicifolia</i>	[104]
200	7,8 α -diisobutyryloxyjatroph-6(17)-en-14one 2 α ,3,5 α ,6,9 α -pentaacetoxy11,12- epoxy-8 α -isobutyryloxyjatroph-6(17)-en-14-one	OAc	Ac	OiBu	Ac	<i>E. salicifolia</i>	[104]
201	kansuinin F	H	Ac	OBz	Bz	<i>E. kansui</i>	[105]
202	kansuinin G	H	Ac	H	Nic	<i>E. kansui</i>	[100]
203	kansuinin C	Ac	H	-	-	<i>E. kansui</i>	[103]
204	kansuinin B	H	Ac	-	-	<i>E. kansui</i>	[103]



شكل -24- : هيكل 10 Jatrophanes

جدول رقم -24- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل 10 Jatrophanes

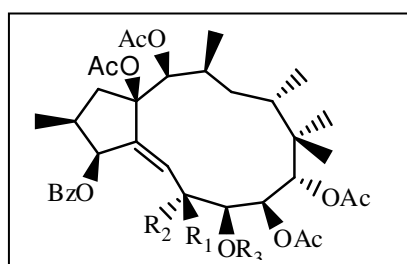
N°	اسم المركب	النوع	réf
205	(2 R,3 S,4 S,7 S,8 S,9 S,13 S,14 S,15 R)-8,9,14,15-tetraacetoxy-3-benzoyloxyjatropha-5 E,11 E-dien-7-ol	OBz H	<i>E. serrulata</i> [106]
206	(2 R,3 S,4 S,7 S,8 S,9 S,13 S,14 S,15 R)-7,8,9,14,15-pentaacetoxy-3-benzoyloxyjatropha-5 E,11 E-diene	OBz OAc	<i>E. platyhyllus</i> [107]
207	euphobuscene	OAc OAc	<i>E. pubescens</i> [61]
208	14 β -acetoxy-3 β -benzoyloxyjatropha-5E,11 E-diene-7,9 α ,15-triol	OH OAc H	<i>E. helioscopia</i> [108]
209	7,9 α ,14-triacetoxy-3-benzoyloxyjatropha-5 E,11 E-diene-15,17-diol	OAc OH OH	<i>E. helioscopia</i> [108]
210	14 α ,15-diacetoxy-3,7-dibenzoyloxy-17-hydroxy-(2 H,13 H) jatropha-5 E,11 E-dien-9-one		<i>E. helioscopia</i> [108]



شكل -25: هيكل 11 Jatrophanes

جدول رقم -25: التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل 11 Jatrophanes

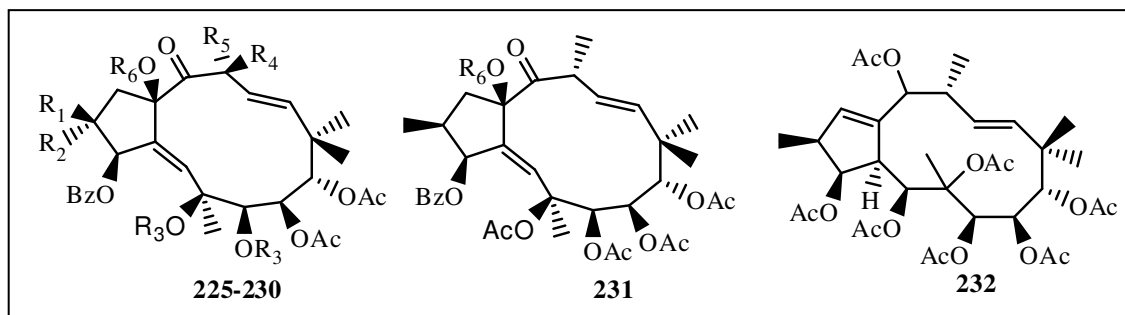
N°	اسم المركب	R1	R2	R3	R4	R5	plant	réf
211	pubescens D	H	Me	Ac	Bz	H	<i>E. pubescens</i>	[109]
212	3,9 α ,15-triacetoxy-7-butanoyloxyjatropha-5E,11 E-dien-14-one	Me	H	Ac	Bu	Ac	<i>E. pubescens</i>	[110]
213	euphodendrophanes Q	Pr	OAc	Nic			<i>E.dendroides</i>	[15]
214	euphodendrophanes P	OAc	Nic	Nic			<i>E.dendroides</i>	[15]
215	euphodendrophanes R	OAc	OAc	Bz			<i>E.dendroides</i>	[15]
216	euphodendrophanes S	OAc	OAc	Nic			<i>E.dendroides</i>	[15]
217	euphoheliosnoid D	-	-	-	-	-	<i>E. helioscopia</i>	[67]



شكل -26: هيكل 12 Jatrophanes

جدول رقم -26: التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل 12 Jatrophanes

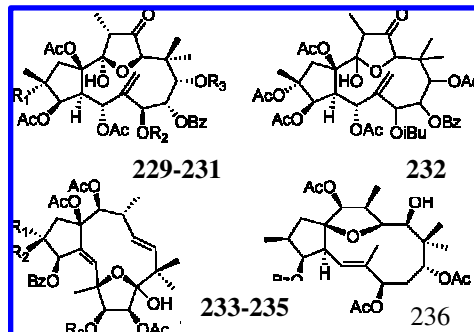
N°	اسم المركب	R1	R2	R3	النوع	réf
218	(2 S,3 S,6 S,7 R,8 R,9 S,13 S,14 S,15 R)-7,8,9,14,15-pentaacetoxy-3-benzoyloxyjatropha-4 E,11 E-dien-6-ol	OH	Me	Ac	<i>E. serrulata</i>	[106]
219	(2 S,3 S,6 S,7 R,8 R,9 S,13 S,14 S,15 R)-8,9,14,15-tetraacetoxy-3,7-dibenzoyloxyjatropha-4 E,11 E-dien-6-ol	OH	Me	Bz	<i>E. serrulata</i>	[106]
220	(2 S,3 S,6 S,7 R,8 R,9 S,13 S,14 S,15 R)-7,8,9,14,15-pentaacetoxy-3-benzoyloxyjatropha-4 E,11 E-dien-6-ol	Me	OH	Ac	<i>E.platyphyllos</i>	[107]



شكل -27: هيكل 13 Jatrophanes

جدول رقم-27 - : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل 13 Jatrophanes

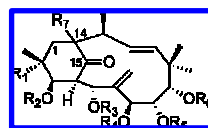
N°	اسم المركب	R1	R2	R3	R4	R5	R6	النوع	réf
221	(2 R,3 R,6 S,7 R,8 R,9 S,13 S,15 R)-6,7,8,9,15-pentaacetoxo-3-benzoyloxy-2-hydroxyjatropa-4 E,11 E-dien-14-one	Me	OH	Ac	Me	H	Ac	<i>E. serrulata</i>	[106]
222	(2 R,3 R,6 S,7 R,8 R,9 S,13 S,15 R)-7,8,9,15-tetraacetoxo-3-benzoyloxy-6-hydroxyjatropa-4 E,11 E-dien-14-one	H	Me	H	Me	H	Ac	<i>E. platyphyllos</i>	[107]
223	(2 R,3 R,6 S,7 R,8 R,9 S,13 S,15 R)-6,7,8,9,15-pentaacetoxo-3-benzoyloxyjatropa-4 E,11 E-dien-14-one	H	Me	Ac	Me	H	Ac	<i>E. serrulata</i>	[106]
224	(2 R,3 R,6 R,7 R,8 R,9 S,13 S,15 R)-2,7,8,9-tetraacetoxo-3-benzoyloxy-6,15-dihydroxyjatropa-4 E,11 E-dien-14-one	Me	OAc	H	Me	H	H	<i>E. serrulata</i>	[111]
225	(2 R,3 R,6 S,7 R,8 R,9 S,13 S,15 R)-2,6,7,8,9,15-hexaacetoxo-3-benzoyloxyjatropa-4 E,11 E-dien-14-one	Me	OAc	Ac	Me	H	Ac	<i>E. serrulata</i>	[111]
226	serrulatin B	Me	H	Ac	H	Me	Ac	<i>E. serrulata</i>	
227	(2 R,3 S,6 S,7 R,8 R,9 S,13 R,15 R)-6,7,8,9,15-pentaacetoxo-3-benzoyloxyjatropa-4 Z,11 E-dien-14-one	-	-	-	-	-	-	<i>E. serrulata</i>	[112]
228	(2 R,3 S,6 S,7 R,8 R,9 S,13 R,15 R)-6,7,8,9,14-pentaacetoxo-3-benzoyloxyjatropa-1(15),4 Z,11 E-triene	-	-	-	-	-	-	<i>E. serrulata</i>	[112]



شكل -28- : هيكل 15 Jatrophanes

جدول رقم-28 - : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل 15 Jatrophanes

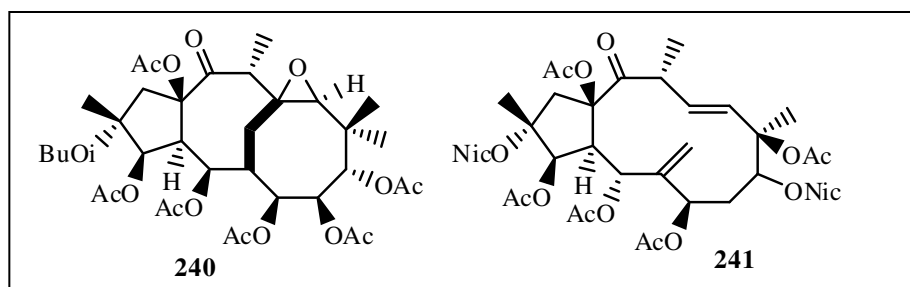
N°	اسم المركب	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	réf
229	(2 S,3 S,4 R,5 R,7 S,8 S,9 S,11 E,13 S,14 S)-3,5,7,8,9,14-hexahydroxy-7-isobutyryloxy-5,8-bis(2-methylbutanoyloxy)-1(15)-abeojatropa-6(17),11-dien-15-one	H	H	MeBu	iBu	MeBu	H	B-OH	<i>E terracina.</i> [85]
230	abeodendroidin F	OH	Ac	iBu	Bz	Ac	Ac	B-OH	<i>E dendroides</i> [113]
231	epi-abeodendroidin F	OH	Ac	iBu	Bz	Ac	Ac	B-OH	<i>E dendroides</i> [113]



شكل -29- : هيكل 14 Jatrophanes

جدول رقم -29- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل 14 Jatrophanes

N°	اسم المركب	R1	R2	R3	النوع	réf
232	kansuinin A	H	Ac	Ac	<i>E. kansui</i>	[108]
233	kansuinin H	OH	Ac	Ac	<i>E. kansui</i>	[105]
234	kansuinin D	H	Ac	Nic	<i>E. kansui</i>	[105]
235	esulatin C	-	-	-	<i>E. esula</i>	[108]
236	serrulatin A: (2 S,3 S,6 R,7 S,8 S,9 S,13 R,14 S,15 S)-8,14,15-triacetoxy-3-benzoyloxy-6,9-epoxy-7-tigloyloxyja- tropha-4 Z,11 E-dien-9-ol	H	Me	Tig	<i>E. serrulata</i>	[108]
237	(2 R,3 S,6 R,7 S,8 S,9 S,13 R,14 S,15 S)-8,14,15-triacetoxy-3-benzoyloxy-6,9-epoxy-7-tigloyloxyjatropha-4 E,11 E-dien-9-ol	Me	H	Tig	<i>E. serrulata</i>	[108]
238	(2 R,3 S,6 S,7 R,8 S,9 R,13 R,14 S,15 R)-8,14,15-triacetoxy-3,7-dibenzoyloxy-6,9-epoxyjatropha-4 E,11 E-dien-9-ol	Me	H	Bz	<i>E. platyhyllus</i>	[108]
239	7β ,9α,14β -triacetoxy-3β-benzoyloxy-12 ,15 -epoxyjatropha-5E-en-11 β-ol	-	-	-	<i>E. helioscopia</i>	[108]



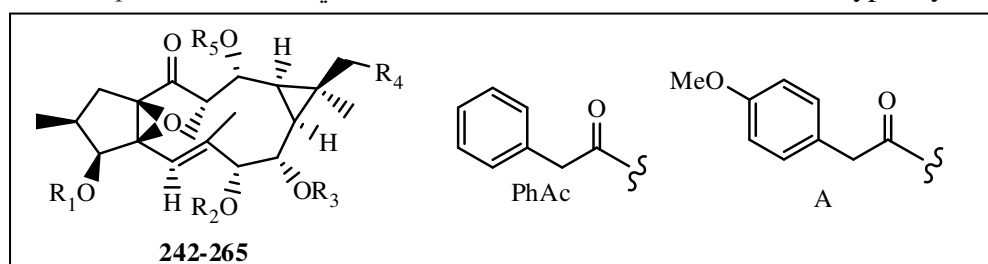
شكل -30- : هيكل 16 Jatrophanes

جدول رقم -30- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل 16 Jatrophanes

N°	اسم المركب	النوع	réf
240	salicifoline	<i>E. salicifolia</i>	[114]
241	euphosalicin	<i>E. salicifolia</i>	63

8-2-7 هيكل Lathyranes

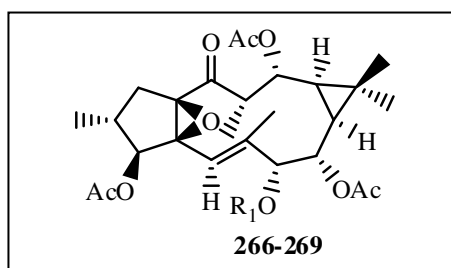
هو هيكل من نوع 3/11/5 حلقي غالبا ما يكون يستبدل بمجموعات methoxy, Phenylacetyl، methoxyphenylacetyl تعتبر من المركبات الأكثر شيوعا في الجنس *Euphorbia*



شكل -31- : هيكل 1 Lathyranes

جدول رقم 31- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذات هيكل 1 Lathyranes

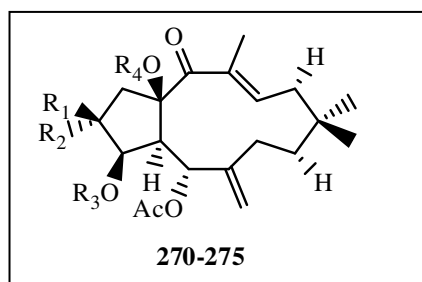
N°	اسم المركب	R1	R2	R3	R4	R5	r	réf
242	3 β , 12 α -diacetoxy-19-hydroxy-7 α , 8 α -ditigloyloxyngol	Ac	Tigl	Tigl	OH	Ac	<i>E. acruensis</i>	[115]
243	3 β , 12 α , 19-triacetoxy-7 α -hydroxy-8 α -ditigloyloxyngol	Ac	H	Tigl	OAc	Ac	<i>E. acruensis</i>	[115]
244	12 α , 19-diacetoxy-3 ,7 α -hydroxy-8 α -ditigloyloxyngol	H	H	Tigl	OAc	Ac	<i>E. acruensis</i>	[115]
245	3 β , 8 α , 12 α -triacetoxy-7 α -isovaleryloxyngol	Ac	iVal	Ac	H	Ac	<i>E. acruensis</i>	[115]
246	3 β , 8 α , 12 α -triacetoxy-7 α -angeloxyngol	Ac	Ang	Ac	H	Ac	<i>E. acruensis</i>	[115]
247	3 β , 12 α -diacetoxy-7 α , 8 α -ditigloyloxyngol	Ac	Tigl	Tigl	H	Ac	<i>E. acruensis</i>	[115]
248	3 β , 8 α , 12 α -triacetoxy-7 α -tigloyloxyngol	Ac	Tigl	Ac	H	Ac	<i>E. acruensis</i>	[115]
249	3 β , 12 α -diacetoxy-8 α -methoxy-7 α -tigloyloxyngol	Ac	Tigl	Me	H	Ac	<i>E. acruensis</i>	[115]
250	3 β , 12R-triacetoxy-7 α -hydroxy-8 α -tigloyloxyngol	Ac	H	Tigl	H	Ac	<i>E. acruensis</i>	[115]
							<i>E. lactea</i>	[116]
251	3 β , 7 α , 12 α -triacetoxy-8 α -isovaleryloxyngol	Ac	Ac	iVal	H	Ac	<i>E. tirucalli</i>	[117]
252	3 β , 7 α , 12 α -triacetoxy-8 α -benzoyloxyngol	Ac	Ac	Bz	H	Ac	<i>E. niVulia</i>	[118]
							<i>E. kamerunica</i>	[119]
							<i>E. hermentiana</i>	[120]
253	3 β , 12 α -diacetoxy-7 α -angeloyloxy-8 α -methoxyngol	Ac	Ang	Me	H	Ac	<i>E. niVulia</i>	[118]
							<i>E. hermentiana</i>	[119]
254	12 α -acetoxy-7 α -angeloyloxy-3 β -hydroxy-8 α -methoxyngol	H	Ang	Me	H	Ac	<i>E. niVulia</i>	[118]
							<i>E. ingens</i>	[121]
255	3 β , 12 α -diacetoxy-8 α -benzoyloxy-7 α -hydroxyngol	Ac	H	Bz	H	Ac	<i>E. niVulia</i>	[118]
256	3 β , 12 α -diacetoxy-7 α -benzoyloxy-8 α -nicotinoyloxyngol	Ac	Bz	Nic	H	Ac	<i>E. niVulia</i>	[118]
257	3 β -acetoxy-7 α -angeloyloxy-12 α -hydroxy-8 α -methoxyngol	Ac	Ang	Me	H	H	<i>E. niVulia</i>	[122]
258	3 β , 12 α -diacetoxy-8 α -methoxy-7 α -hydroxyngol	Ac	H	Me	H	Ac	<i>E. niVulia</i>	[122]
259	3 β , 12R-diacetoxy-7 α -angeloyloxy-8 α -hydroxyngol	Ac	Ang	H	H	Ac	<i>E. niVulia</i>	[122]
260	3 β , 12 α , 19-triacetoxy-8 α -nicotinoyloxy-7 α -phenylacetoxyngol	Ac	PhAc	Nic	OAc	Ac	<i>E. poisonii</i>	[123]
261	3 β , 12R, 19-triacetoxy-8 α -hydroxy-7 α -phenylacetoxyngol	Ac	PhAc	H	OAc	Ac	<i>E. poisonii</i>	[123]
262	3 β , 19-diacetoxy-8 α , 12 α -dihydroxy-7 α -phenylacetoxyngol	Ac	PhAc	H	OAc	H	<i>E. poisonii</i>	[123]
263	7 α , 8 α , 12 α -triacetoxy-3 -phenylacetoxyngol	PhAc	Ac	Ac	H	Ac	<i>E. officinarum</i>	[124]
264	7 α , 8 α , 12 α -triacetoxy-3 -(p-methoxyphenyl)acetoxyngol	A	Ac	Ac	H	Ac	<i>E. officinarum</i>	[124]
265	7 α , 12 α -diacetoxy-8 α -methoxy-3 -phenylacetoxyngol	PhAc	Ac	Me	H	Ac	<i>E. officinarum</i>	[124]



شكل -32- : هيكل 2 Lathyranes

جدول رقم -32- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل 2 Lathyranes

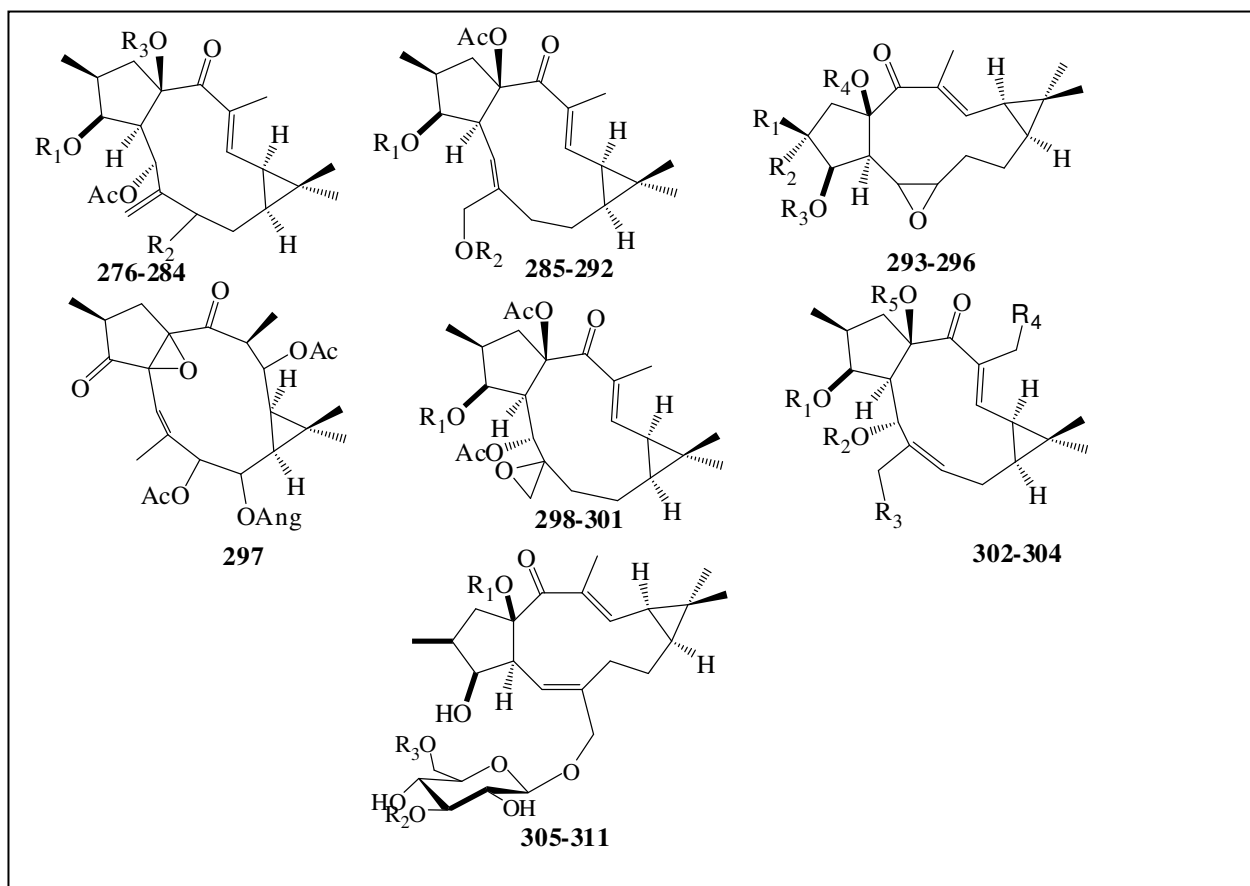
N°	اسم المركب	R	النوع	réf
266	3β,7 α ,8 α ,12 α -tetraacetoxy-2- <i>epi</i> -ingol	Ac	<i>E. portulacoides</i>	[59]
267	3β,8 α ,12 α -triacetoxy-7 α -isobutanoyloxy-2- <i>epi</i> -ingol	iBu	<i>E. portulacoides</i>	[59]
268	3β,8 α ,12 α -triacetoxy-7 α -methylbutanoyloxy-2- <i>epi</i> -ingol	MeBu	<i>E. portulacoides</i>	[59]
269	3β ,8 α ,12 α -triacetoxy-7 α -benzoyloxy-2- <i>epi</i> -ingol	Bz	<i>E. portulacoides</i>	[59]



شكل -33- : هيكل 3 Lathyranes

جدول رقم -33- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل 3 Lathyranes

N°	اسم المركب	R1	R2	R3	R4	النوع	réf
270	(2 <i>R</i> ,3 <i>S</i> ,4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> ,9 <i>S</i> ,11 <i>S</i> ,15 <i>R</i>)-5 α,15 -diacetoxy-3 - benzoyloxy-lathyra-6(17),12 <i>E</i> -dien-14-one	Me	H	Bz	Ac	<i>E. hyberna</i>	[101]
271	(2 <i>R</i> ,3 <i>S</i> ,4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> ,9 <i>S</i> ,11 <i>S</i> ,15 <i>R</i>)-5R,15 -3,5,15-triacetoxy- lathyra-6(17),12 <i>E</i> -dien-14-one	Me	H	Ac	Ac	<i>E. hyberna</i> <i>E. villosa</i>	[101] [125]
272	Euphorbia factor L3	H	Me	Bz	Ac	<i>E. lathyris</i>	[126]
273	Euphorbia factor L8	H	Me	Nic	Ac	<i>E. lathyris</i>	[126]
274	(2 <i>R</i> ,3 <i>S</i> ,4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> ,9 <i>S</i> ,11 <i>S</i> ,15 <i>R</i>)-5-acetoxy-3-benzoyloxy-15-hydroxylathyra-6(17),12 <i>E</i> -dien-14-one	H	Me	Bz	H	<i>E. lathyris</i>	[127]
275	(2 <i>R</i> ,3 <i>S</i> ,4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> ,9 <i>S</i> ,11 <i>S</i> ,15 <i>R</i>)-5,15-diacetoxy-3-phenylacetoxy-lathyra-6(17),12 <i>E</i> -dien-14-one	H	Me	PhAc	Ac	<i>E. pithyusa</i> subsp. <i>Cupanii</i>	[128]

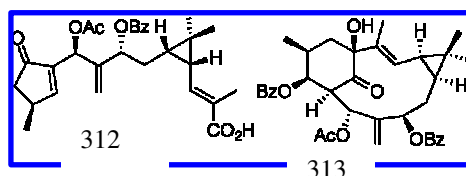


شكل -34- : هيكل 4 Lathyranes

جدول رق -34- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل 4 Lathyranes

N°	اسم المركب	R1	R2	R3	R4	R5	النوع	réf
276	Euphorbia factor L 2	Bz	OBz	Ac			<i>E. lathyris</i>	[126]
277	Euphorbia Factor L3	Bz	H	Ac	-		<i>E. lathyris</i>	[128]
278	Euphorbia Factor L8	Nic	H	Ac			<i>E. lathyris</i>	[129]
279	Euphorbia factor L11		-	H	-		<i>E. lathyris</i>	[130]
280	5,15-di-O-acetyl-3-O-benzoyl-7-O-salicyllathyro	Bz	OSal	Ac	-		<i>E. lathyris</i>	[128]
281	Euphorbia Factor L2	Bz	OBz	Ac	-		<i>E. lathyris</i>	[128]
282	3,5,15-tri-O-acetylathyrol	Ac	H	Ac	-		<i>E. lathyris</i>	[129]
283	5,15-di-O-acetyl-3-O-salicyllathyrol, respectively	Sal	H	Ac	-		<i>E. lathyris</i>	[129]
284	Deoxy Euphorbia Factor L1	PhAc	H	Ac	-		<i>E. lathyris</i> <i>E. pithyusa</i>	[129] [128]
285	Euphorbia factor L10	C ₅ H ₁₁ CO	H	-	-		<i>E. lathyris</i>	[131]
286	15β ,17-diacetoxy-3 -benzoyloxyisolathyrol	Bz	Ac	-	-		<i>E. lathyris</i>	[132]
287	Euphorbia Factor L17	Bz	Ac	-	-		<i>E. lathyris</i>	[129]
288	Euphorbia Factor L18	PhAc	Ac	-	-		<i>E. lathyris</i>	[129]
289	Euphorbia Factor L19	PhAc	H	-	-		<i>E. lathyris</i>	[129]
290	Euphorbia Factor L22	Ni	H	-	-		<i>E. lathyris</i>	[129]

291	Euphorbia Factor L23	Hex	Ac	-	-	-	<i>E. lathyris</i>	[129]
292	Euphorbia Factor L7a	Nic	Ac	-	-	-	<i>E. lathyris</i>	[129]
293	(2 <i>R</i> ,3 <i>S</i> ,4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> ,6 <i>R</i> ,11 <i>S</i> ,15 <i>R</i>)-3-acetoxy-15-benzoyloxy-5,6-epoxylathyr-12 <i>E</i> -en-14-one	CH ₃	H	Ac	Bz	-	<i>E. villosa</i>	[132]
294	Macrorilathyrone B	H	CH ₃	H	Bz	-	<i>E. macrorrhiza</i>	[83]
295	latilagascentes F	CH ₃	H	H	Bz	-	<i>E. macrorrhiza</i>	[83]
296	jolkinol B	CH ₃	H	H	Cin	-	<i>E. macrorrhiza</i> <i>E. lathyris</i>	[83] [133]
297	(2 <i>R</i> ,4 <i>R</i> ,7 <i>R</i> ,8 <i>S</i> ,9 <i>S</i> ,11 <i>R</i> ,12 <i>S</i> ,13 <i>S</i> ,15 <i>R</i>)-7,12-diacetoxy-8-angeloyloxy-4,15-epoxylathyr-5 <i>E</i> -ene-3,14-dione	-	-	-	-	-	<i>E. segetalis</i>	[132]
298	Euphorbia factors L1	-	-	-	-	-	<i>E. lathyris</i> <i>E. pithyusa</i>	90 [126]
299	Euphorbia Factor L ₂₅	-	-	-	-	-	<i>E. lathyris</i>	[129]
300	15β-cinnamoyloxy-3β,5R-dihydroxylathyr-6Z,12 <i>E</i> -dien-14-one	Cinn	H	-	-	-	<i>E. kansuensis</i>	[134]
301	15β-cinnamoyloxy-3β,5α,20-trihydroxylathyr-6Z,12 <i>E</i> -dien-14-one	Cinn	OH	-	-	-	<i>E. kansuensis</i>	[134]
302	Euphorbia Factor L20	Bz	H	H	H	Ac	<i>E. lathyris</i>	[129]
303	Euphorbia Factor L24	Bz	Ac	H	H	H	<i>E. lathyris</i>	[129]
304	Euphorbia Factor L7b	Bz	Ac	H	H	Ac	<i>E. lathyris</i>	[129]
305	3β,15β-dihydroxy-14-oxolathyr-5 <i>E</i> ,12 <i>E</i> -dienyl-17- <i>O</i> -β-D-glucopyranoside	H	H	H	-	-	<i>E. dracunculoides</i>	[135]
306	Euphordraculoin A	Ac	H	H	-	-	<i>E. dracunculoides</i>	[135]
307	Euphordraculoin B	H	Ac	Ac	-	-	<i>E. dracunculoides</i>	[135]
308	Euphordraculoin C	H	Gal	H	-	-	<i>E. dracunculoides</i>	[135]
309	Euphordraculoin D	Ac	Gal	H	-	-	<i>E. dracunculoides</i>	[135]
310	Euphordraculoin E	H	H	Rha	-	-	<i>E. dracunculoides</i>	[135]
311	Euphordraculoin F	Ac	H	Rha	-	-	<i>E. dracunculoides</i>	[135]



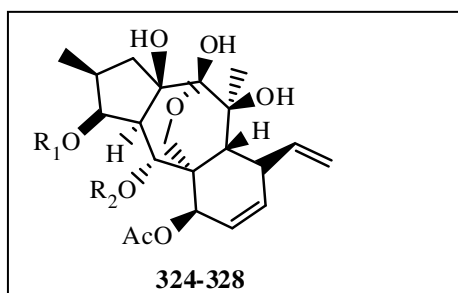
شكل -35- : هيكل 5 Lathyranes

جدول رقم -35- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذات هيكل 5 Lathyranes

no	اسم المركب	النوع	Ref
312	lathyranoic acid A	<i>E. lathyris</i>	[130]
313	lathyrane A	<i>E. lathyris</i>	[136]

9-2-7- هيكل Myrsinanes

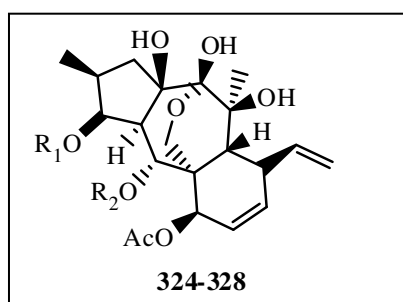
عبارة عن هيكل 5/7/6 حلقي و هو احد مشتقات هيكل lathyranes يمكن أن يشكل حلقة أخرى من نوع epoxy-10,13 او epoxy-13,17



شكل -36- : هيكل 1 Myrsinanes

جدول رقم 36- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذات هيكل 1 Myrsinanes

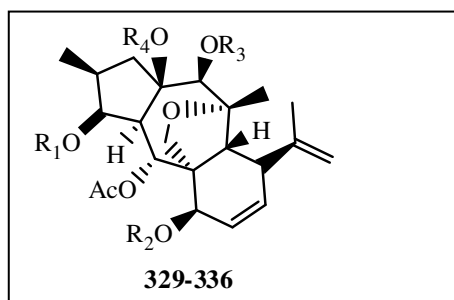
N°	اسم المركب	R1	R2	R3	R4	R5	النوع	réf
314	13-deacetylisodeciphidone	Bu	H	Ac	H	Ac	<i>E. decipiens</i>	[137]
315	13-deacetylisodeciphidone	Bz	H	Ac	H	Ac	<i>E. decipiens</i>	[137]
316	Isodeciphidone	Bu	H	Ac	Ac	Ac	<i>E. decipiens</i>	[137]
317	17-acetoxy-13-deacetyldeciphidone	Bz	Ac	Ac	H	Ac	<i>E. decipiens</i>	[138]
318	13-deacetyldeciphidone	Bz	Ac	Ac	H	H	<i>E. decipiens</i>	[138]
319	13-deacetyldeciphidone	Bu	Ac	Ac	H	H	<i>E. decipiens</i>	[138]
320	Deciphidone	Bz	Ac	Ac	Ac	H	<i>E. decipiens</i>	[139]
321	Deciphidone	Bu	Ac	Ac	Ac	H	<i>E. decipiens</i>	[140]
322	Isodeciphidone	Bz	H	Ac	Ac	Ac	<i>E. decipiens</i>	[140]
323	17-acetoxy-13-deacetylisodeciphidone	Bu	Ac	Ac	H	Ac	<i>E. decipiens</i>	[141]



شكل 37- : هيكل 2 Myrsinanes

جدول رقم 37- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذات هيكل 2 Myrsinanes

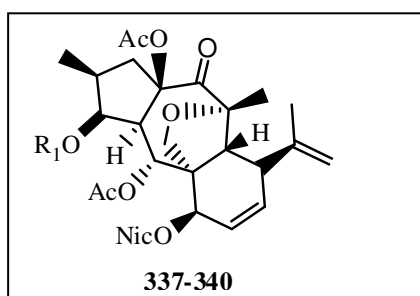
N°	اسم المركب	R1	R2	النوع	réf
324	3 β , 7 β , 15 -tri- <i>O</i> -acetyl-5 α - <i>O</i> -nicotinoyl-13 β , 14 β -dihydroxy-14-desoxo-14 α , 6 α -epoxymethanomyrusinol	Ac	Ni	<i>E. decipiens</i>	[141]
325	deciphidone ester A	Bu	Ni	<i>E. decipiens</i>	[137]
326	deciphidone B	Ac	Bz	<i>E. decipiens</i>	[141]
327	deciphidone C	Ac	Bu	<i>E. decipiens</i>	[141]
328	3 β , 7 β , 15 β -tri- <i>O</i> -acetyl-5 α - <i>O</i> -benzoyl-13 β , 14 β -dihydroxy-14-desoxo-14 α , 6 α -epoxymethanomyrusinol	Bu	Bz	<i>E. decipiens</i>	[141]



شكل 38- : هيكل 3 Myrsinanes

جدول رقم -38- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل 3 Myrsinanes

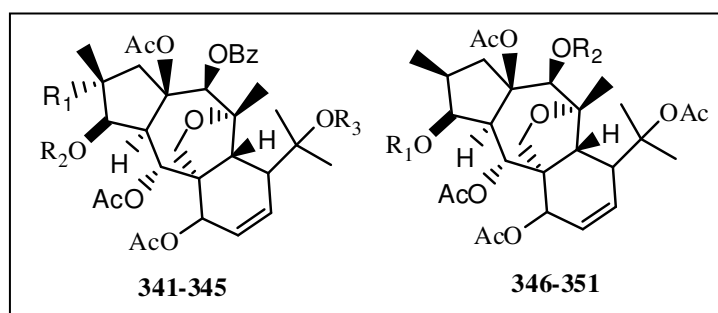
N°	اسم المركب	R1	R2	R3	R4	النوع	réf
329	euphorprolitherin C: 5R,15 -di-O-acetyl-7 ,14 -di-O-benzoyl-14-des-oxo-3 β-O-propanoylmyrsinol	Pr	Bz	Bz	Ac	<i>E. prolifera</i>	[60]
330	5 α,15β-di-O-acetyl-7 ,14β-di-O-nicotinoyl-14-desoxo-3 -O-pro-panoylmyrsinol	Pr	Nic	Nic	Ac	<i>E. seguieriana</i>	[60]
331	3 β,5 α,15β-tri-O-acetyl-7β,14β-di-O-nicotinoyl-14-desoxomyrsinol	Ac	Nic	Nic	Ac	<i>E. seguieriana</i>	[60]
332	3β,5 α,15β-tri-O-acetyl-7β-O-benzoyl-14 β-O-nicotinoyl-14-desoxomyrsinol	Ac	Bz	Nic	Ac	<i>E. seguieriana</i>	[60]
333	5 α,15 di-O-acetyl-7 β -O-benzoyl-14 β-O-nicotinoyl-14-desoxo-3 β-O- propanoylmyrsinol	Pr	Bz	Nic	Ac	<i>E. seguieriana</i>	[60]
334	5 α,14β,15β -tri-O-acetyl-7β-O-benzoyl-14-desoxo-3β-O-pro-panoylmyrsino L	Pr	Bz	Ac	Ac	<i>E. seguieriana</i>	[60]
335	5 α,14β,15β-tri-O-acetyl-7 β-O-nicotinoyl-14-desoxo-3 β-O-pro-panoylmyrsinol	Pr	Nic	Ac	Ac	<i>E. seguieriana</i>	[60]
336	5R14 -di-O-acetyl-15β -hydroxy-7β -O-nicotinoyl-14-desoxo-3β -O-pro-panoylmyrsinol	Pr	Nic	Ac	H	<i>E. seguieriana</i>	[60]



شكل -39- : هيكل 4 Myrsinanes

جدول رقم -39- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل 4 Myrsinanes

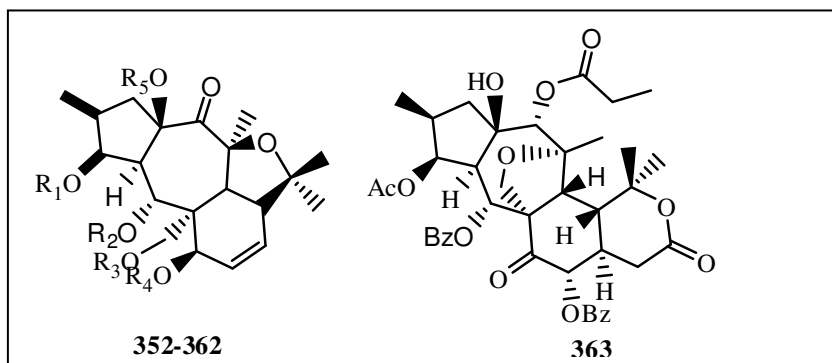
N°	اسم المركب	R1	R2	النوع	réf
337	15β-O-acetyl-3β -O-butanoyl-7β-O-nicotinoyl-5 α -O-propanoylmyrsinol	Bu	Pr	<i>E. myrsinites</i>	[143]
338	15β -O-acetyl-3β ,5 β -di-O-butanoyl-7β -O-nicotinoylmyrsinol	Pr	Pr	<i>E. myrsinites</i>	[143]
339	15 β -O-acetyl-7 β -O-nicotinoyl-3 β ,5 α -di-O-propanoylmyrsinol	Bu	Bu	<i>E. myrsinites</i>	[143]
340	15 β -O-acetyl-5 α -O-butanoyl-7 β -O-nicotinoyl-3 -O-propanoylmyrsinol	Pr	Bu	<i>E. myrsinites</i>	[143]



شكل -40- : هيكل 5 Myrsinanes

جدول رقم -40- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل 5 Myrsinanes

N°	اسم المركب	R1	R2	R3	النوع	réf
341	Euphordraculoïn M	OiBu	Pr	H	<i>E.dracunculoides</i>	[135]
342	Proliferin C	H	Pr	Ac	<i>E.dracunculoides</i>	[135] [9]
343	14-desoxo-3 β ,5 α ,7 β ,10,15 β -O-pentaacetyl-14 α -O-benzoyl-10,18-dihydromyrsinol	H	Ac	Ac	<i>E.dracunculoides</i> <i>E. sogdiana</i>	[135] [144]
344	euphorbialoid I	ONic	Pr	Ac	<i>E. amygdaloides</i> <i>E. prolifera</i>	[88] [145]
345	euphorbialoid J	OiBu	Nic	Ac	<i>E. amygdaloides</i> <i>E. prolifera</i>	[38] [145]
346	euphorprolitherin A	OAc	Bz		<i>E. prolifera</i>	[145]
347	euphorprolitherin B	OAc	MeBu		<i>E. prolifera</i>	[145]
348	5 α ,10,14 β ,15 β -O-tetraacetyl-3 β -O-benzoyl-10,18-dihydromyrsinol	Bz	Ac	Bz	<i>E. falcata</i>	[8]
349	5 α ,10,14 β ,15 β -O-tetraacetyl-3 β -O-propanoyl-10,18-dihydromyrsinol.	Pr	Ac	-	<i>E. falcata</i>	[8]
350	5 α ,10,14 β ,15 β -O-tetraacetyl-3 β -O-isobutyryl-10,18-dihydromyrsinol.	iBu	Ac	-	<i>E. falcata</i>	[8]
351	Euphorbialoid E	Nic	Ac	-	<i>E. prolifera</i>	[145]

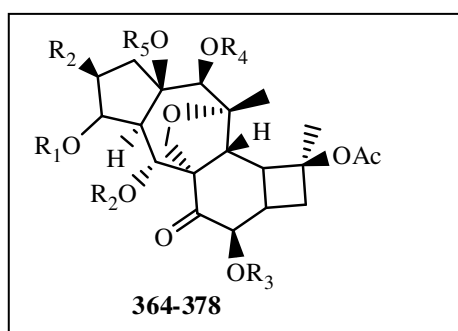


شكل -41- : هيكل 6 Myrsinanes

جدول رقم -41- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل 6 Myrsinanes

No	اسم المركب	R1	R2	R3	R4	النوع	réf	
352	Falcatin D	CH ₃	Bz	iBu	Ac	Ac	<i>E. falcata</i>	[88]
353	Falcatin E	iBu	Bz	Ac	Ac	Ac	<i>E. falcata</i>	[88]
354	Falcatin F	iBu	Bz	iBu	Ac	H	<i>E. falcata</i>	[88]
355	3 β -O-benzoyl-5 α ,7 β ,17-tri-O-acetyl-15-hydroxycheiradone	Bz	Ac	Ac	Ac	H	<i>E. decipiens</i>	[46]
356	3 β ,5R,17-tri-O-acetyl-7 β -O-benzoyl-15-hydroxycheiradone	Ac	Ac	Ac	Bz	H	<i>E. decipiens</i>	[147]
357	3 β ,5 α ,15 β ,17-tetra-O-acetyl-7 β -O-benzoylcheiradone	Ac	Ac	Ac	Bz	Ac	<i>E. decipiens</i>	[147]
358	3 β ,5 α ,15 β ,17-tetra-O-acetyl-7 β -O-nicotinoylcheiradone	Ac	Ac	Ac	Nic	Ac	<i>E. decipiens</i>	[147]
359	15 β -O-acetylcheiradone	Ac	Bz	Ac	Ac	Ac	<i>E. decipiens</i>	[137]
360	Cheiradone	Ac	Bz	Ac	Ac	H	<i>E. cheiradenia</i>	[148]
361	cheiradone A	Ac	Bz	Ac	H	H	<i>E. cheiradenia</i>	[148]
362	cheiradone B	H	Bz	Ac	Ac	H	<i>E. cheiradenia</i>	[148]
363	myrsinol analog with C9–C10 lactone ring	-	-	-	-	-	<i>E. prolifera</i>	[149]

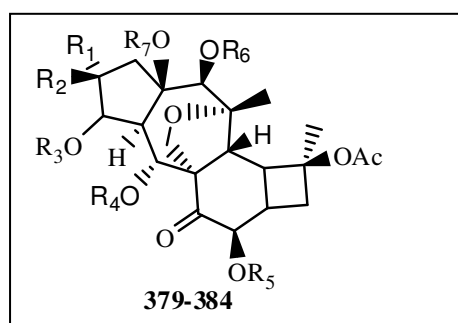
Cyclomyrsinanes 1 هيكل 10-2-7



شكل 42- : هيكل 1 Cyclomyrsinanes

جدول رقم 42- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل 1 Cyclomyrsinanes

N°	اسم المركب	R1	R2	R3	R4	R5	النوع	réf
364	3β,5α,10β,14β,15β -penta-O-acetyl-8-O-(2-methylbutanoyl)cyclomyrsinol	Ac	Ac	MeBu	Ac	Ac	<i>E. teheranica</i>	[150]
365	5α,10β,14β,15β -tetra-O-acetyl-8β-O-(2-methylbutanoyl)-3-O-nicotinoylcyclomyrsinol	Nic	Ac	MeBu	Ac	Ac	<i>E. teheranica</i>	[150]
366	3β,10β,15β -tri-O-acetyl-8-O-isobutyryl-5R,14-O-dinicotinoylcyclomyrsinol	Ac	Nic	iBu	Nic	Ac	<i>E. seguieriana</i>	[151]
367	5α,10β,15β -tri-O-acetyl-8,14-O-dinicotinoyl-3-O-propanoylcyclomyrsinol	Pr	Ac	Nic	Nic	Ac	<i>E. seguieriana</i>	[60]
368	euphorprolitherin D: 5α,10α,14β-tri-O-acetyl-8β-O-benzoyl-3-O-propanoylcyclomyrsinol	Pr	Ac	Bz	Ac	H	<i>E. prolifera</i>	[150]
369	sPr5	Pr	Bz	Ac		Ac	<i>E. prolifera</i>	[145]
370	Euphordraculoin G	Ac	Ac	Bz	Ac	H	<i>E. dracunculoides</i>	[135]
371	euphordraculoin H	Ac	Ac	Bz	Ac	Ac	<i>E. dracunculoides</i>	[135]
372	euphordraculoin I	Bu	Ac	Bz	Ac	Ac	<i>E. dracunculoides</i>	[135]
373	euphorprolitherin D	Pr	Ac	Bz	Ac	H	<i>E. dracunculoides</i> <i>Euphorbia</i> <i>E. falcata</i>	[10] [88]
374	euphorbialoid G	Pr	Ac	Nic	Ac	H	<i>E. prolifera</i>	[145]
375	Falcatin G	Ac	Bz	Bz	Ac	Ac	<i>E. falcata</i>	[86]
376	Falcatin H	iBu	Ac	Ac	Ac	Ac	<i>E. falcata</i>	[88]
377	Falcatin I	Nic	Ac	MeBu	Ac	Ac	<i>E. falcata</i>	[88]
378	euphorbialoid H	Pr	Ac	Bz	Nic	Ac	<i>E. prolifera</i>	[145]

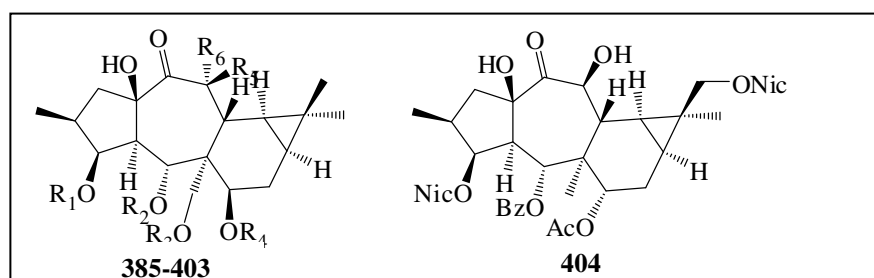


شكل 43- : هيكل 2 Cyclomyrsinanes

جدول رقم 43- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل 2 Cyclomyrsinanes

n	اسم المركب	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R	<i>E. prolifera</i>	[145]
379	Falcatin J	OH	CH ₃	Pr	Ac	MeBu	Ac	Ac	<i>E. prolifera</i>	[145]
380	Falcatin K	OH	CH ₃	iBu	Ac	MeBu	Ac	Ac	<i>E. prolifera</i>	[145]
381	Falcatin L	ONic	CH ₃	iBu	Ac	MeBu	Ac	Ac	<i>E. prolifera</i>	[145]
382	Falcatin M	ONic	CH ₃	iBu	Ac	iBu	Ac	Ac	<i>E. prolifera</i>	[145]
383	Falcatin N	ONic	CH ₃	Pr	Ac	iBu	Ac	Ac	<i>E. prolifera</i>	[145]
384	Falcatin O	OBz	CH₃	Pr	Ac	MeB	Ac	Ac	<i>E. prolifera</i>	[145]

هيكل 11-2-7 Premyrsinanes

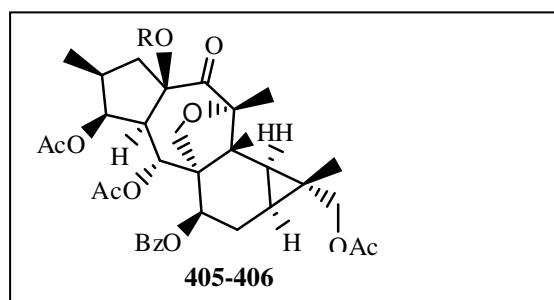


شكل 44- : هيكل 1 Premyrsinanes

جدول رقم 44- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل 1 Premyrsinanes

N°	اسم المركب	R1	R2	R3	R4	R5	R6	النوع	réf
385	Euphordraculoins J	Pr	Bz	Bz	Ac	H	OH	<i>E. dracunculoides</i>	[135]
386	Euphordraculoins K	Pr	Bz	Ac	Ac	H	OH	<i>E. dracunculoides</i>	[135]
387	Euphordraculoins L	Bu	Bz	Ac	Ac	H	OH	<i>E. dracunculoides</i>	[135]
388	premyrsinol-3- propanoate-5-benzoate-7,13,17-triacetate	Pr	Bz	Ac	Ac	Ac	OH	<i>E. dracunculoides</i>	[135]
389	Euphorbialoid A	Pr	Bz	Nic	Ac	H	OH	<i>E. prolifera</i>	[145]
	Euphorbialoid B	Ac	Bz	Nic	Ac	H	OH	<i>E. prolifera</i>	[145]
390									
391	Euphorbialoid C	Pr	Bz	Nic	Ac	Ac	OH	<i>E. prolifera</i>	[145]
392	Euphorbialoid D	Ac	Bz	Nic	Ac	Ac	OH	<i>E. prolifera</i>	[145]
393	Falcatin S	iBu	Bz	Nic	Ac	Ac	OH	<i>E. falcata</i>	[8]
394	Eufoboetol	H	H	H	H	OH	Me	<i>E. boetica</i>	[53]
395	kandovanol ester A	Ac	Bz	Ac	Ac	Me	OH	<i>E. decipiens</i>	[145]
396	kandovanol ester B	Ac	Bu	Ac	Ac	Me	OH	<i>E. decipiens</i>	[145]
397	3 β,7 β ,13β ,17-tetraacetoxy-5 α -isobutyryloxypremyrsinol	Ac	iBu	Ac	Ac	Me	OAc	<i>E. pithyusa</i>	[128]
398	7 β ,13β ,17-triacetoxy-5R-isobutyryloxy-3 -propanoyloxypremyrsinol	Pr	iBu	Ac	Ac	Me	OAc	<i>E. pithyusa</i>	[128]
399	7 β ,13β -diacetoxy-15R-isobutyryloxy-17-nicotinoyloxy-3 -propanoyloxypremyrsinol	Pr	iBu	Nic	Ac	Me	OAc	<i>E. pithyusa</i> subsp. <i>cupanii</i>	[128]
400	7 β ,13β -diacetoxy-17-isobutyryloxy-5-(2-methylbutanoyloxy)-3 -propanoyloxypremyrsinol	Pr	MeBu	iBu	Ac	Me	OAc	<i>E. pithyusa</i> subsp. <i>cupanii</i>	[128]
401	7 β ,13β -diacetoxy-5 α ,17-diisobutyryloxy-3 -propanoyloxypremyrsinol	Pr	iBu	iBu	Ac	Me	OAc	<i>E. pithyusa</i> subsp. <i>cupanii</i>	[128]
402	7 β ,13β -diacetoxy-5 α -isobutyryloxy-3 ,17-dipropanoyloxypremyrsinol	Pr	iBu	Pr	Ac	Me	OAc	<i>E. pithyusa</i> subsp. <i>cupanii</i>	[128]

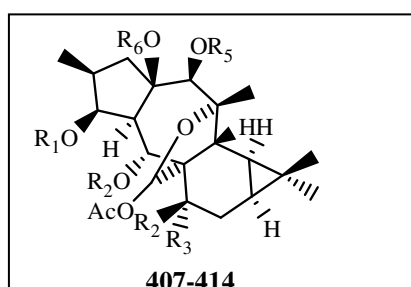
403	7,13,17-triacetoxy-5 α -benzoyloxy-3-propanoyloxy-premyrsinol	Pr	Bz	Ac	Ac	Me	OAc	<i>E. pithyusa</i> subsp. <i>cupanii</i>	[128]
404	7 α -O-acetyl-5-O-benzoyl-13-hydroxy-3,18-dinicotinoyloxy-premyrsinol	-	-	-	-	-	-	<i>E. seguieriana</i>	[151]



شكل -45- : هيكل 2 Premyrsinanes

جدول رقم -45- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل 2 Premyrsinanes

no.	nam	R	plant	ref
405	karainone A	Ac	<i>E. decipiens</i>	112
406	karainone B	H	<i>E. decipiens</i>	[1]11

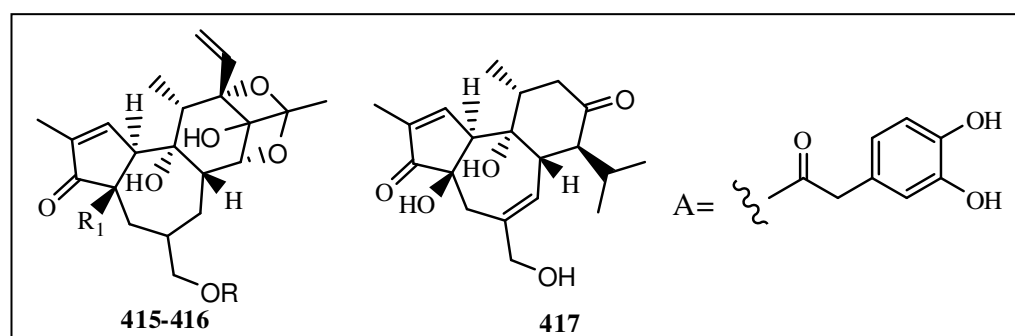


شكل -46- : هيكل 3 Premyrsinanes

جدول رقم -46- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل 3 Premyrsinanes

N°	اسم المركب	R1	R2	R3	R4	R4	R5	النوع	réf
407	aleppicatin A	Ac	Tigl	H	OAc	Ac	Ac	<i>E. aleppica</i>	[54, 154]
408	aleppicatin B	Ac	Tigl	H	OAc	Ac	Tigl	<i>E. aleppica</i>	[54, 154]
409	euphoreppine A	Ac	Ac	OTigl	H	Ac	Ac	<i>E. aleppica</i>	[155]
410	euphoreppine B	Ac	Ac	OTigl	H	Ac	Tigl	<i>E. aleppica</i>	[155]
411	3 β ,5 α ,14,15 β ,17-penta-O-acetyl-7-O-nicotinoyl euphoppin	-	-	-	-	-	-	<i>E. decipiens</i>	[137]
412	Falcatin P	<i>i</i> Bu	Ac	H	Bz	Ac	Ac	<i>E. falcata</i>	[8]
413	Falcatin Q	<i>i</i> Bu	Ac	H	Nic	Bz	Ac	<i>E. falcata</i>	[8]
414	Falcatin N	Pr	Ac	H	Nic	Bz	Ac	<i>E. falcata</i>	[8]

Dephnanes 12-2-7-هيكل



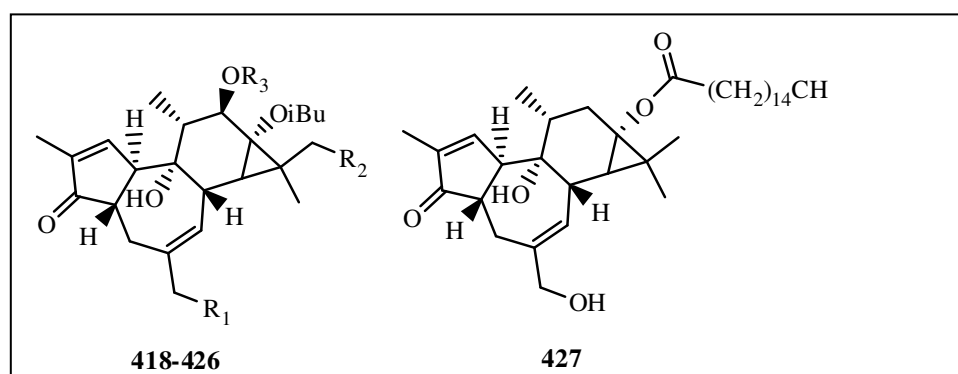
شكل -47- : هيكل Dephnanes

جدول رقم -47- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل Dephnanes

N°	اسم المركب	النوع	réf
415	20-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl-acetoxy)-9,13,14-(orthophenyl-acetoxy)resiniferol (resiniferatoxin)	A	<i>E. resinifera</i> [156]
			<i>E. poisonii</i> [157]
416	20-hydroxy-9,13,14-(orthophenyl-acetoxy)resiniferol	H	<i>E. poisonii</i> [156]
417	langduin A	-	<i>E. fischeriana</i> [156]

Tiglianes 13-2-7 هيكل

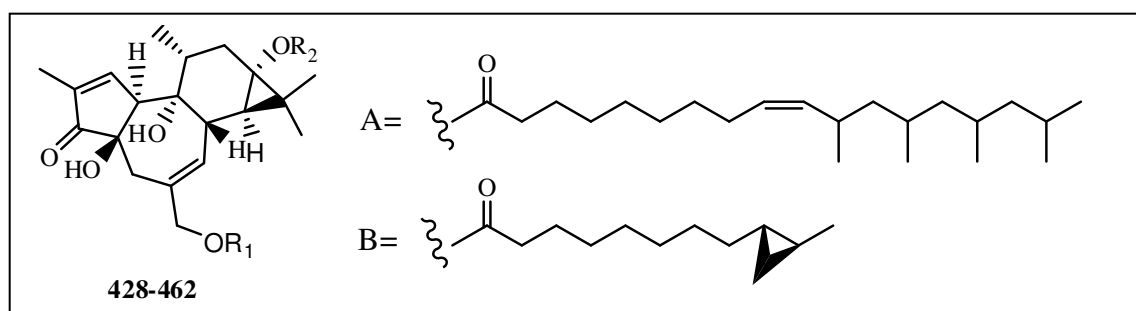
يشترك من مركب phorbol يملك عدة مستبدلات منها مجموعة benzoyl



شكل -48- : هيكل 1 Tiglianes

جدول رقم -48- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل 1 Tiglianes

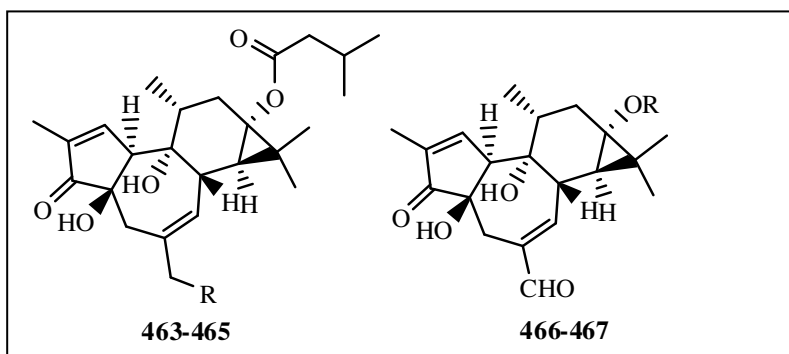
N°	اسم المركب	R1	R2	R3	النوع	réf
418	13 α -isobutyryloxy-4-deoxy-12-tigloyloxyphorbol	OH	H	Tigl	<i>E. semiperfoliata</i>	[62]
419	12 β , 13 α -diisobutyryloxy-4,20-dideoxyphorbol	H	H	iBu	<i>E. obtusifolia</i>	[91]
420	12 β , 13 α -diisobutyryloxy-4-deoxyphorbol	OH	H	iBu	<i>E. obtusifolia</i>	[91]
421	17-acetoxy-12,13 α -diisobutyryloxy-4-deoxyphorbol	OH	OAc	iBu	<i>E. obtusifolia</i>	[91]
422	17-acetoxy-12, 13 α -diisobutyryloxy-4,20-dideoxyphorbol	H	OAc	iBu	<i>E. obtusifolia</i>	[91]
223	20-acetoxy-12, 13 α -diisobutyryloxy-4-deoxyphorbol	OAc	H	iBu	<i>E. obtusifolia</i>	[91]
424	12 β -benzoyloxy-13 α -isobutyryloxy-4-deoxyphorbol	OH	H	Bz	<i>E. semiperfoliata</i>	[62]
425	12 β , 13 α -diisobutyryloxy-4-deoxy-4- <i>epi</i> -phorbol	H	H	Bz	<i>E. semiperfoliata</i>	[62]
426	12 β , 13 α -diisobutyryloxy-4-deoxy-4- <i>epi</i> -phorbol	OH	H	iBu	<i>E. obtusifolia</i>	[91]
427	13R α -hexadecanoyl-4,12-dideoxy-4- <i>epi</i> -phorbol	-	-	-	<i>E. guyoniana</i>	[10]



شكل -49- : هيكل 2 Tiglianes

جدول رقم -49- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل 2 Tiglianes

N°	اسم المركب	R1	R2	النوع	réf
428	20-acetoxy-13-isobutyryloxy-12-deoxyphorbol	Ac	iBu	<i>E. resinifera</i>	[53]
429	13-hexadecanoyloxy-12-deoxyphorbol	H	CO(CH ₂) ₁₄ CH ₃	<i>E. fischeriana</i>	[158]
430	prostratin: 13-acetoxy-12-deoxyphorbol	H	Ac	<i>E. fischeriana</i>	[158]
				<i>E. cornigera</i>	[159]
431	20-acetoxy-13-(9Z-octadecanoyloxy)-12-deoxyphorbol	Ac	A	<i>E. fischeriana</i>	[158]
432	20-acetoxy-13-angeloyloxy-12-deoxyphorbol	Ac	Ang	<i>E. poisonii</i>	[160]
				<i>E. resinifera</i>	[53]
433	20-acetoxy-12-deoxy-13-phenylacetoxyphorbol	Ac	PhAc	<i>E. poisonii</i>	[156]
434	20-hydroxy-13-(E-9,10-methanoundecanoyloxy)-12-deoxyphorbol	H	B	<i>E. poisonii</i>	[161]
435	13-angeloyloxy-20-hydroxy-12-deoxyphorbol	H	Ang	<i>E. poisonii</i>	[160]
436	13-acetoxy-20-benzoyloxy-12-deoxyphorbol	Ac	Bz	<i>E. cornigera</i>	[13]
437	13-acetoxy-20-p-methoxybenzoyloxy-12-deoxyphorbol	Ac	p-MeOC ₆ H ₄ CO	<i>E. cornigera</i>	[13]
438	20-angeloyloxy-13-decanoyloxy-12-deoxyphorbol	CO(CH ₂) ₈ C H ₃	Ang	<i>E. cornigera</i>	[13]
439	13-decanoyloxy-20-tigloyloxy-12-deoxyphorbol	CO(CH ₂) ₈ C H ₃	Tigl	<i>E. cornigera</i>	[13]
440	13-acetoxy-20-decanoyloxy-12-deoxyphorbol	Ac	CO(CH ₂) ₈ CH ₃	<i>E. cornigera</i>	[13]
441	13-butanoyloxy-20-decanoyloxy-12-deoxyphorbol	Bu	CO(CH ₂) ₈ CH ₃	<i>E. cornigera</i>	[13]
442	20-decanoyloxy-13-hexanoyloxy-12-deoxyphorbol	CO(CH ₂) ₄ C H ₃	CO(CH ₂) ₈ CH ₃	<i>E. cornigera</i>	[13]
443	20-decanoyloxy-13-octanoyloxy-12-deoxyphorbol	CO(CH ₂) ₆ C H ₃	CO(CH ₂) ₈ CH ₃	<i>E. cornigera</i>	[13]
444	20-decanoyloxy-13-dodecanoyloxy-12-deoxyphorbol	CO(CH ₂) ₁₀ CH ₃	CO(CH ₂) ₈ CH ₃	<i>E. cornigera</i>	[13]
445	13-O-acétyl-20-O-benzoyl-12-deoxyphorbol (1),	Ac	Bz	<i>E. cornigera</i>	[13]
446	13-O-acétyl-20-O-benzoyl-p-méthoxybenzoyl-12-deoxyphorbol	Ac	p- BzOCH ₃	<i>E. cornigera</i>	[13]
447	13-O-decanoyl-20-O-angelyl-12-deoxy-phorbol	Dec	Dec	<i>E. cornigera</i>	[13]
448	13-O-decanoyl-20-O-tiglyl-12-deoxyphorbol (4),	Dec	Tig	<i>E. cornigera</i>	[13]
449	13-O-acétyl-20-O-decanoyl-12-deoxyphorbol (5),	Ac	Dec	<i>E. cornigera</i>	[13]
450	13-O-butanoyl-20-O-decanoyl-12-deoxyphorbol	Bu	Dec	<i>E. cornigera</i>	[13]
451	13-O-hexanoyl-20-O-décanoyl-12-deoxyphorbol	Hex	Dec	<i>E. cornigera</i>	[13]
452	13-O-octanoyl-20-O-decanoyl-12-deoxyphorbol	Oct	Dec	<i>E. cornigera</i>	[13]
453	13-O-dodécanoyl-20-O-decanoyl-12-deoxyphorbol	Dodec	Dec	<i>E. cornigera</i>	[13]
454	13-O-acétyl-12-deoxyphorbol	Ac	H	<i>E. cornigera</i>	[13]
455	12-deoxyphorbaldehyde-13-hexadecanoate	OH	Hexadec		
456	12-deoxyphorbaldehyde-13 acetate	OH	OAc		
457	guyonianin G	OAc	OBu	<i>E. guyoniana</i>	[94]
448	guyonianin H	OAc	Ph OAc	<i>E. guyoniana</i>	[94]
449	Prostratine	CH ₂ OH	H	<i>E. stracheyi</i>	[137]
460	Fischeroside A	CH ₂ OH	OAc	<i>E. stracheyi</i>	[137]
461	13-O-tétradécanoyl-20-O-acétyl-12 Deoxyphorbol	CH ₂ OH	O-CO-C ₁₃ H ₂₇	<i>E. stracheyi</i>	[137]
462	12-O-tétradécanoylphorbol	CH ₂ OAc	O-CO-C ₁₃ H ₂₇	<i>E. stracheyi</i>	[137]

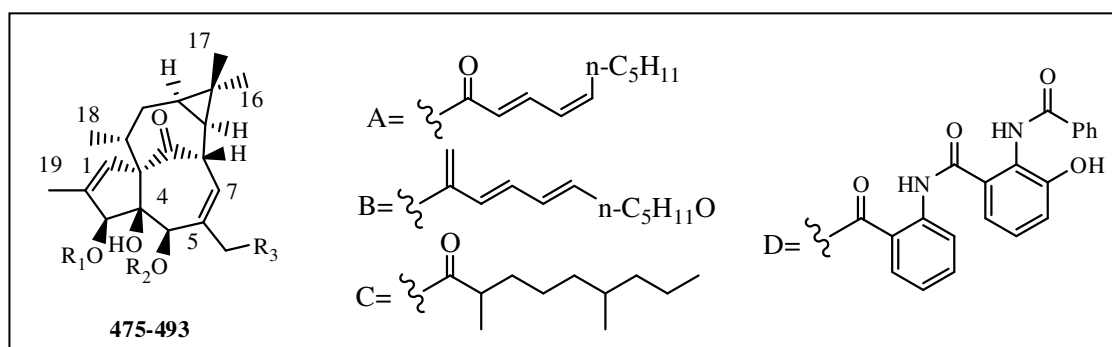


شكل -50- : هيكل 3 Tiglianes

جدول رقم -50- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل 3 Tigliane

N°	اسم المركب	R	النوع	réf
463	13-(2,3-dimethylbutanoyloxy)-4,12,20-trideoxyphorbol	H	<i>E. pithyusa</i> subsp. <i>cupanii</i>	[13]
464	13-(2,3-dimethylbutanoyloxy)-4,12-dideoxyphorbol	OH	<i>E. pithyusa</i> subsp. <i>cupanii</i>	[13]
465	20-acetoxy-13-(2,3-dimethylbutanoyloxy)-4,12-dideoxyphorbol	OAc	<i>E. pithyusa</i> subsp. <i>cupanii</i>	[13]
466	13-acetoxy-12-deoxyphorbolaldehyde	Ac	<i>E. fischeriana</i>	[55]
467	13-hexadecacetoxy-12-deoxyphorbolaldehyde	CO(CH ₂) ₁₄ CH ₃	<i>E. fischeriana</i>	[55]

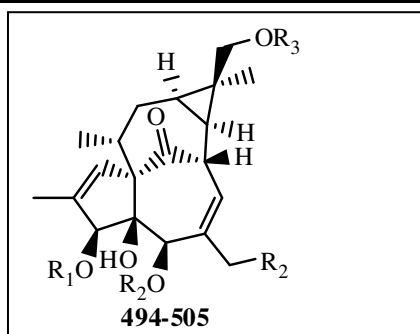
هيكل 14-2-7 Ingenanes



شكل -51- : هيكل 1 Ingenanes

جدول رقم -51- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل 1 Ingenanes

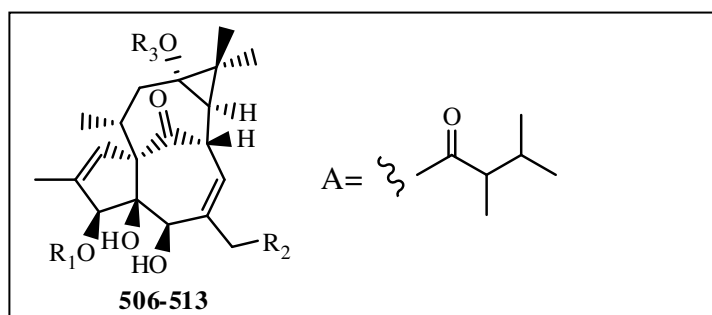
N°	اسم المركب	R1	R2	R3	النوع	réf
468	20-O-(2 E,4 E-decadienoyl)ingenol	H	H	OB	<i>E. kansui</i>	[103]
469	20-O-(2 E,4 Z-decadienoyl)ingenol	H	H	OA	<i>E. kansui</i>	[103]
470	3 -O-(2 E,4 Z-decadienoyl)ingenol	A	H	OH	<i>E. kansui</i>	[103]
471	3 -O-(2 E,4 E-decadienoyl)ingenol	B	H	OH	<i>E. kansui</i>	[103]
472	5 -O-acetyl-3 -O-(2 E,4 Z-decadienoyl)ingenol	A	Ac	OH	<i>E. kansui</i>	[103]
473	20-O-acetyl-3 -O-(2 E,4 Z-decadienoyl)ingenol	A	H	OAc	<i>E. kansui</i>	[103]
474	20-O-acetyl-3 -O-(2 E,4 E-decadienoyl)ingenol	B	H	OAc	<i>E. kansui</i>	[103]
475	20-O-decanoylengenol	H	H	OCO(CH ₂) ₈ CH ₃	<i>E. kansui</i>	[103]
476	5 -O-(2 E,4 E-decadienoyl)ingenol	H	B	OH	<i>E. kansui</i>	[103]
477	20-O-myristoylengenol	H	H	OCO(CH ₂) ₁₂ CH ₃	<i>E. wallichii</i>	[162]
478	3 -O-myristoylengenol	CO(CH ₂) ₁₂ CH ₃	H	OH	<i>E. wallichii</i>	[162]
479	3 -O-angeloylengenol	Ang	H	OH	<i>E. peplus</i>	[97]
480	20-O-acetyl-3 -O-angeloylengenol	Ang	H	OAc	<i>E. peplus</i>	[97]
481	5 ,20-di-O-acetyl-3 -O-angeloylengenol	Ang	Ac	OAc	<i>E. acurensis</i> <i>E. canariensis</i>	[115] [163]
482	3 -O-angeloyl-20-deoxyingenol	Ang	H	H	<i>E. paralias</i>	[100]
483	kansuiphorin C	Ac	Bz	H	<i>E. kansui</i>	[164]
484	Euphorbia factor L5: 20-O-hexadecanoylengenol	H	H	OCOC ₁₅ H ₃₁	<i>E. quinquecostata</i>	[157]
485	ingenol	H	H	OH	<i>E. lathyris</i>	[165] [126]
486	Euphorbia factor L4	COC ₁₅ H ₃₁	H	OH	<i>E. lathyris</i>	[126]
487	Euphorbia factor L6	COC ₁₄ H ₁₇	H	OH	<i>E. lathyris</i>	[126]
488	ingenol 3 -(2,6-dimethylnonanoate)	C	H	OH	<i>E. resinifera</i>	[53]
489	milliamine F isomer	D	H	OPr	<i>E. leuconeura</i>	[166]
490	3 -O-(2 E,4 Z-decadienoyl)-20-deoxyingenol	A	H	H	<i>E. kansui</i>	[103]
491	3 -O-(2 E,4 E-decadienoyl)-20-deoxyingenol	B	H	H	<i>E. kansui</i>	[103]
492	20-O-acetylengenol	H	H	OAc	<i>E. segetalis</i> <i>E. kansui</i>	[88] [167]
493	20-deoxyingenol	H	H	H	<i>E. segetalis</i> <i>E. kansui</i>	[122] [167]



شكل -52- : هيكل 2 Ingenanes

جدول رقم -52- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل 2 *Ingenanes*

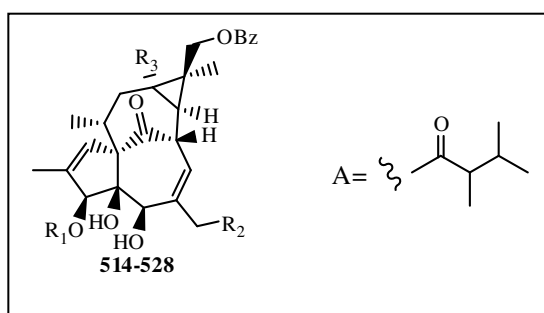
N°	اسم المركب	R1	R2	R3	النوع	réf
	20-acetoxy-3 - <i>O</i> -angeloyl-17-angeloyloxyingenol	Ang	OAc	Ang	<i>E. segetalis</i>	[122]
495	17-acetoxy-3 - <i>O</i> -angeloyl-20-deoxyingenol	Ang	H	Ac	<i>E. acururensis</i>	[115]
496	3 β - <i>O</i> -angeloyl-17-angeloyloxy-20-deoxyingenol	Ang	H	Ang	<i>E. paralias</i> <i>E. segetalis</i>	[100] [88]
497	3 β - <i>O</i> -benzoyl-17-benzoyloxy-20-deoxyingenol	Bz	H	Bz	<i>E. portulacoides</i>	[59]
	20- <i>O</i> -hexadecanoyl-17-hydroxyingenol	H	OCO(CH ₂) ₁₄ CH ₃	H	<i>E. quinquecostata</i>	[73]
498	17-(2 <i>Z</i> ,4 <i>E</i> ,6 <i>Z</i> -2,4,6-tridecanoyloxy)ingenol	H	OH	2,4,6-decatrienoyl	<i>E. cauducifolia</i>	[168]
499	3 β - <i>O</i> -angeloyl-17-(2 <i>Z</i> ,4 <i>E</i> ,6 <i>Z</i> -tridecanoyloxy)ingenol	Ang	OH	2,4,6-decatrienoyl	<i>E. cauducifolia</i>	[168]
500	3 β - <i>O</i> -acetyl-20- <i>O</i> -angeloyl-17-hydroxyingenol	Ac	OAng	H	<i>E. cauducifolia</i>	[168]
501	17-acetoxy-3 - <i>O</i> -angeloylingenol	Ang	OH	Ac	<i>E. cauducifolia</i>	[168]
502	20-acetoxy-3 - <i>O</i> -angeloyl-17-hydroxyingenol	Ang	OAc	H	<i>E. cauducifolia</i>	[168]
					<i>E. hermetiana</i>	[169]
503	3 β - <i>O</i> -angeloyl-17-benzoyloxyingenol	Ang	OH	Bz	<i>E. cauducifolia</i> <i>E. canariensis</i>	[168] 132
504	20-acetoxy-3 - <i>O</i> -angeloyl-17-benzoyloxyingenol	Ang	OAc	Bz	<i>E. cauducifolia</i>	[168]
					<i>E. canariensis</i>	[170]
505	3 β - <i>O</i> -angeloyl-17-benzoyloxy-20-deoxyingenol	Ang	H	Bz	<i>E. esula</i>	[171]



شكل -53- : هيكل 3 *Ingenanes*

جدول رقم -53- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل 3 *Ingenanes*

N°	اسم المركب	R1	R2	R3	النوع	réf
506	20- <i>O</i> -acetyl-13 - <i>O</i> -(2,3-dimethylbutanoyl)-13 α - <i>O</i> -dodecanoylingenol	A	CO(CH ₂) ₁₀ CH ₃	OAc	<i>E. kansui</i>	[103]
507	3 - <i>O</i> -(2,3-dimethylbutanoyl)-13 α - <i>O</i> -dodecanoyl-20-deoxyingenol	A	CO(CH ₂) ₁₀ CH ₃	H	<i>E. kansui</i>	[103]
508	20- <i>O</i> -(2,3-dimethylbutanoyl)-13 α - <i>O</i> -dodecanoylingenol	H	CO(CH ₂) ₁₀ CH ₃	OA	<i>E. kansui</i>	[103]
					<i>E. cyparissias</i>	[172]
509	3 β - <i>O</i> -(2,3-dimethylbutanoyl)-13 α - <i>O</i> -dodecanoylingenol	A	CO(CH ₂) ₁₀ CH ₃	OH	<i>E. kansui</i> <i>E. cyparissias</i>	[103] [90]
510	3 β - <i>O</i> -benzoyl-13 α - <i>O</i> -dodecanoylingenol	Bz	CO(CH ₂) ₁₀ CH ₃	OH	<i>E. kansui</i>	[122]
511	20- <i>O</i> -benzoyl-13 α - <i>O</i> -dodecanoylingenol	H	CO(CH ₂) ₁₀ CH ₃	OBz	<i>E. kansui</i>	[118]
512	3 - <i>O</i> -(2,3-dimethylbutanoyl)-13 α - <i>O</i> -octanoylingenol	A	CO(CH ₂) ₆ CH ₃	OH	<i>E. esula</i>	[171]
513	3 - <i>O</i> -benzoyl-13 α - <i>O</i> -octanoylingenol	Bz	CO(CH ₂) ₆ CH ₃	OH	<i>E. esula</i>	[171]



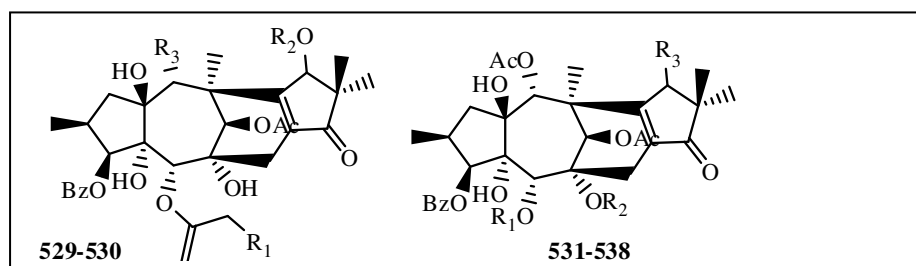
شكل 54- : هيكل 4 Ingenanes

جدول رقم 54- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل 4 Ingenanes

N°	اسم المركب	R1	R2	R3	النوع	réf
514	13 α -acetoxo-3 -O-benzoyl-17-benzoyloxyingenol	Bz	Ac	H	<i>E. segetalis</i>	[122]
515	13 α -acetoxo-3 -O-angeloyl-17-benzoyloxyingenol	Ang	Ac	H	<i>E. segetalis</i>	[122]
516	17-benzoyloxy-3 ,13 α -bis-O-(2,3-dimethylbutanoyloxy)ingenol	A	A	H	<i>E. esula</i>	[171]
517	17-benzoyloxy-3 ,13 α -bis-O-(2,3-dimethylbutanoyloxy)-20-hydroxyingenol	A	A	OH	<i>E. esula</i>	[171]
518	17-benzoyloxy-13 α ,20-bis-O-(2,3-dimethylbutanoyloxy)-3 -hydroxyingenol	H	A	OA	<i>E. esula</i>	[171]
519	17-benzoyloxy-17,20-dihydroxy-13 α -octanoyloxyingenol	H	CO(CH ₂) ₆ C H ₃	OH	<i>E. esula</i>	[171]
520	3 β ,17-dibenzoyloxy-20-hydroxy-13 α -octanoyloxyingenol	Bz	CO(CH ₂) ₆ C H ₃	OH	<i>E. esula</i>	[171]
521	17,20-dibenzoyloxy-3 -hydroxy-13 α -octanoyloxyingenol	H	CO(CH ₂) ₆ C H ₃	OB z	<i>E. esula</i>	[171]
522	3 β -O-benzoyl-17-benzoyloxy-13 α -octanoyloxyingenol	Bz	CO(CH ₂) ₆ C H ₃	H	<i>E. esula</i>	[171]
523	17-benzoyloxy-3 -O-(2,3-dimethylbutanoyloxy)-13 α -octanoyloxy-20-hydroxyingenol	A	CO(CH ₂) ₆ C H ₃	OH	<i>E. esula</i>	[171]
524	17-benzoyloxy-20-(2,3-dimethylbutanoyloxy)-13 α -octanoyloxy-3 -hydroxyin- Genol	H	CO(CH ₂) ₆ C H ₃	OA	<i>E. esula</i>	[171]
525	3 β ,13 α ,17-tri-O-benzoyloxy-20-hydroxyingenol	Bz	Bz	OH	<i>E. esula</i>	[171]
526	13 α ,17-dibenzoyloxy-3 β -O-(2,3-dimethylbutanoyloxy)-20-hydroxyingenol	A	Bz	OH	<i>E. esula</i>	[171]
527	3 ,17-dibenzoyloxy-3 α -O-(2,3-dimethylbutanoyloxy)-20-hydroxyingenol	Bz	A	OH	<i>E. esula</i>	[171]
528	13 α -acetoxo-17-benzoyloxy-3 β -O-(2,3-dimethylbutanoyloxy)ingenol	A	Bz	H	<i>E. esula</i>	[171]

Presegetanes و Segetanes-15-2-7 هيكل

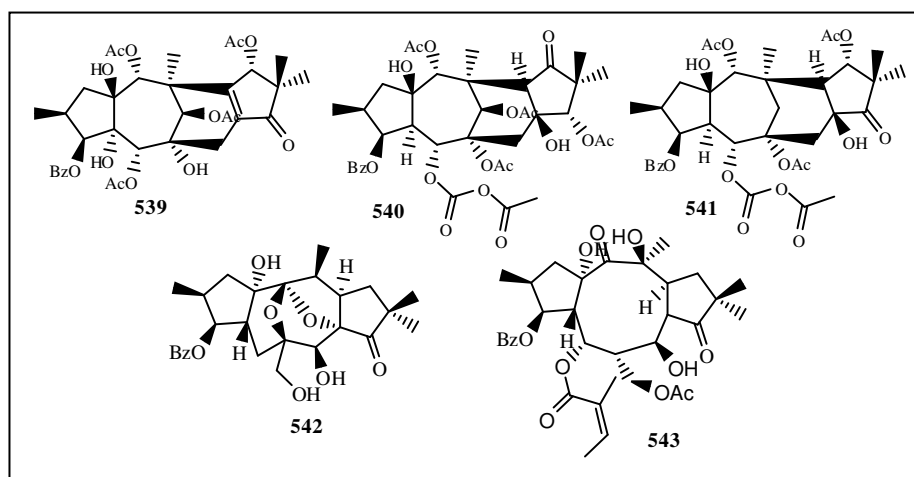
من بين المركبات النادرة الوجود *Euphorbia* تشكل هيكل من نوع 5/6/7/5 حلقي وقد تشكل حلقة وذلك بالربط بين الكربونين 8,12 او 13,17



شكل 55- : هيكل 1 Segetanes

جدول رقم -55- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذات هيكل 1 Segetanes

N°	اسم المركب	R1	R2	R3	النوع	réf
529	segetene B	OAc	H	OAc	<i>E. paralias</i>	[99]
530	segetene A	H	OAc	OAc	<i>E. paralias</i>	[99]
531	(2 S,3 S,4 R,5 R,6 R,8 R,12 S,13 R,14 R,15 R)-6,14,17-triacetoxy-5-(2-acetoxyacetoxy)-3-benzoyloxy-15-hydroxysegetan-9-one	COCH ₂ OAc	Ac	H	<i>E. segetalis</i> <i>E. paralias</i>	[100]
532	(2 S,3 S,4 R,5 R,6 R,8 R,12 S,13 R,14 R,15 R)-6,11,14,17-tetraacetoxy-5-(2-acetoxyacetoxy)-3-benzoyloxy-15-hydroxysegetan-9-one	COCH ₂ OAc	Ac	OAc	<i>E. segetalis</i> <i>E. paralias</i>	[100]
533	(2 S,3 S,4 R,5 R,6 R,8 R,12 S,13 R,14 R,15 R)-6,14,17-triacetoxy-3-benzoyloxy-15-hydroxy-5-(2-hydroxyacetoxy)segetan-9-one	COCH ₂ OH	Ac	H	<i>E. paralias</i>	[100]
534	euphoportlandol B: 5R,11R,14R,17-tetraacetoxy-3-benzoyloxy-6,15-dihydroxysegetan-9-one	Ac	H	OAc	<i>E. portlandica</i>	[124]
535	(2 S,3 S,4 R,5 R,6 R,8 R,12 S,13 R,14 R,15 R)-5,6,11,14,17-pentaacetoxy-3-benzoyloxy-15-hydroxysegetan-9-one	Ac	Ac	OAc	<i>E. paralias</i>	[100]
536	paralinone B	COCH ₂ OAc	Ac	OAc	<i>E. paralias</i>	[37][24]
537	paralinone A	COCH ₂ OAc	Ac	H	<i>E. paralias</i>	[24]
538	segetanin A	Ac	Ac	OH	<i>E. paralias</i>	[38][24]

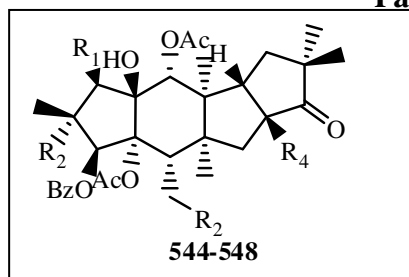


شكل -56- : هيكل 2- Segetanes و Presegetanes

جدول رقم -56- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذات هيكل 2- Segetanes و Presegetanes

N	اسم المركب	النوع	ref
539	euphoportlandol A: 5 α ,11 α ,14 α ,17-tetraacetoxy-3 β -benzoyloxy-6 β ,15-dihydroxy-seget-8(12)-en-9-one	<i>E. portlandica</i>	[124]
540	segetanin B	<i>E. paralias</i>	[24]
541	(2 S,3 S,4 R,5 R,6 S,8 R,11 S,12 S,13 R,14 R,15 R)-6,11,14-triacetoxy-3-benzoyloxy-15-hydroxy-5-(3-oxobutanoyl)-9-segetanone	<i>E. paralias</i>	[100]
542	(2 S,3 S,4 R,5 R,6 S,8 R,11 S,12 S,13 R,14 R,15 R)-5-angeloyloxy-3-benzoyloxy-6,14:8,14-diepoxo-7,13,15,17-tetrahydroxy-15-epi-presegetan-9-one	<i>E. segetalis</i>	[88]
543	presegetanin	<i>E. paralias</i>	[24]

Paralianses 16-2-7 - هيكل

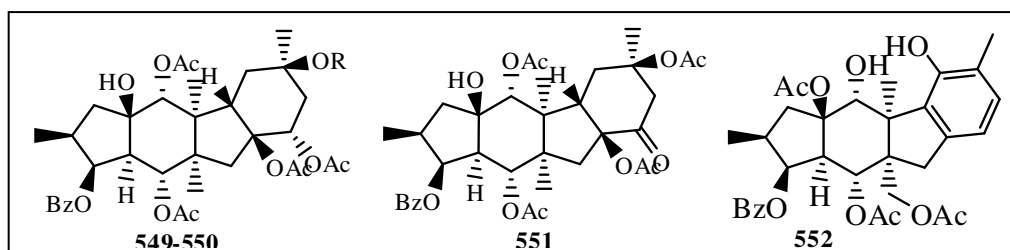


شكل 57- : هيكل 1 Paralianses

جدول رقم 57- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذو هيكل 1 Paralianses

no.	اسم المركب	R1	R2	R3	R4	النوع	ref
544	(1 R,2 R,3 S,4 R,5 R,6 R,8 S,12 S,13 S,14 R,15 R)-1,5,8,14-tetraacetoxy-3-benzyloxy-15-hydroxyparalian-9-one	OAc	H	H	OAc	<i>E. segetalis</i> <i>E. paralias</i>	[88, 99]
545	(1 R,2 R,3 S,4 R,5 R,6 R,8 S,12 S,13 S,14 R,15 R)-1,5,14-triacetoxy-3- benzoyloxy-15- hydroxyparalian-9-one	OAc	H	H	H	<i>E. segetalis</i>	[88]
546	(1 R,2 R,3 S,4 R,5 R,6 R,8 S,12 S,13 S,14 R,15 R)-2,5,14-triacetoxy-3-benzoyloxy-15- hydroxyparalian-9-one	H	OAc	H	H	<i>E. segetalis</i>	[88]
547	(1 R,2 R,3 S,4 R,5 R,6 R,8 S,12 S,13 S,14 R,15 R)-1,5,14,17-tetraacetoxy-3-benzoyloxy-15- hydroxyparalian-9-one	OAc	H	OAc	H	<i>E. segetalis</i>	[88]
548	(1 R,2 R,3 S,4 R,5 R,6 R,8 S,12 S,13 S,14 R,15 R)-5,8,14-triacetoxy-3-benzoyloxy-15-hydroxyparalian-9-one	H	H	H	OAc	<i>E. paralias</i>	[100]

Pepluanes 17-2-7 - هيكل

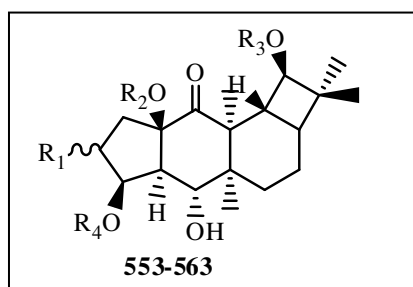


شكل 58- : هيكل Pepluanes

جدول رقم 58- : التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل Pepluanes

n	اسم المركب	R	النوع	réf
549	(2 S,3 S,4 R,5 R,6 R,8 R,9 R,10 R,12 S,13 S,14 R,15 R)-5,8,9,11,14-pentaacetoxy-3-benzoyloxy-pepluan-15-ol	Ac	<i>E. peplus</i>	[97]
550	(2 S,3 S,4 R,5 R,6 R,8 R,9 R,10 R,12 S,13 S,14 R,15 R)-5,8,9,11,14-tetraacetoxy-3-benzoyloxy-pepluane-11,15 -diol	H	<i>E. peplus</i>	[98]
551	pepluanone	-	<i>E. peplus</i>	[97]
552	(1 S,2 R,3 S,4 R,5 R,6 R,13 S,14 R,15 R)-1,5,14,17-tetraacetoxy-3-benzoyloxy-8,10,(18)11-hexadecahydropepluane-11,15-diol	-	<i>E. segetalis</i>	[88]

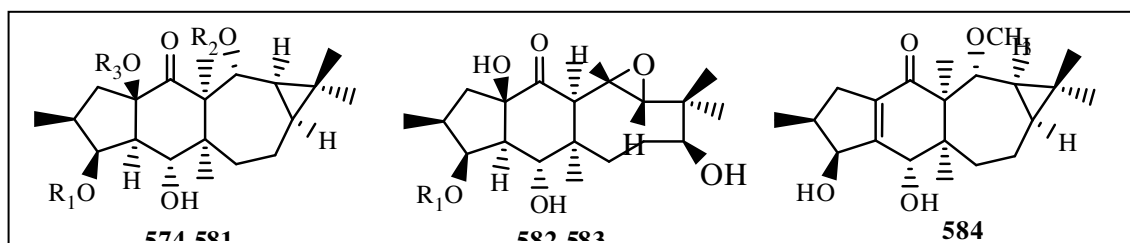
Euphoractines 18-2-7



شكل 59- : هيكل 1 Euphoractines

جدول رقم-59: التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل 1 Euphoractine

N°	Name	R1	R2	R3	R4	plant	réf
553	3 β -acetoxy-11-methoxyeuphoractine D	α -Me	Bz	CH ₃	Ac	<i>E. Villosa</i>	[125]
554	3 -acetoxy euphoractine D	α -Me	Bz	H	Ac	<i>E. Villosa</i>	[125]
555	euphoractine A	-Me	Cinn	H	H	<i>E. micractina</i>	[178]
556	euphoractine C	β -Me	Bz	H	H	<i>E. micractina</i>	[179]
557	euphoractine D	α -Me	Bz	H	H	<i>E. micractina</i>	[179]
558	Euphoractin N	β -Me	Bz	H	H	<i>E. micractina</i>	[180]
568	Euphoractin O	β -Me	Cin	H	H	<i>E. micractina</i>	[180]
559	Euphoractin A	β -Me	H	Me	Cin	<i>E. micractina</i>	[180]
560	Euphoractin B	β -Me	H	H	Cin	<i>E. micractina</i>	[180]
561	Euphoractin C	β -Me	H	H	Bz	<i>E. micractina</i>	[180]
562	Euphactin E	Bz				<i>E. micractina</i>	[180]
563	Euphactin F	Cinn				<i>E. micractina</i>	[180]



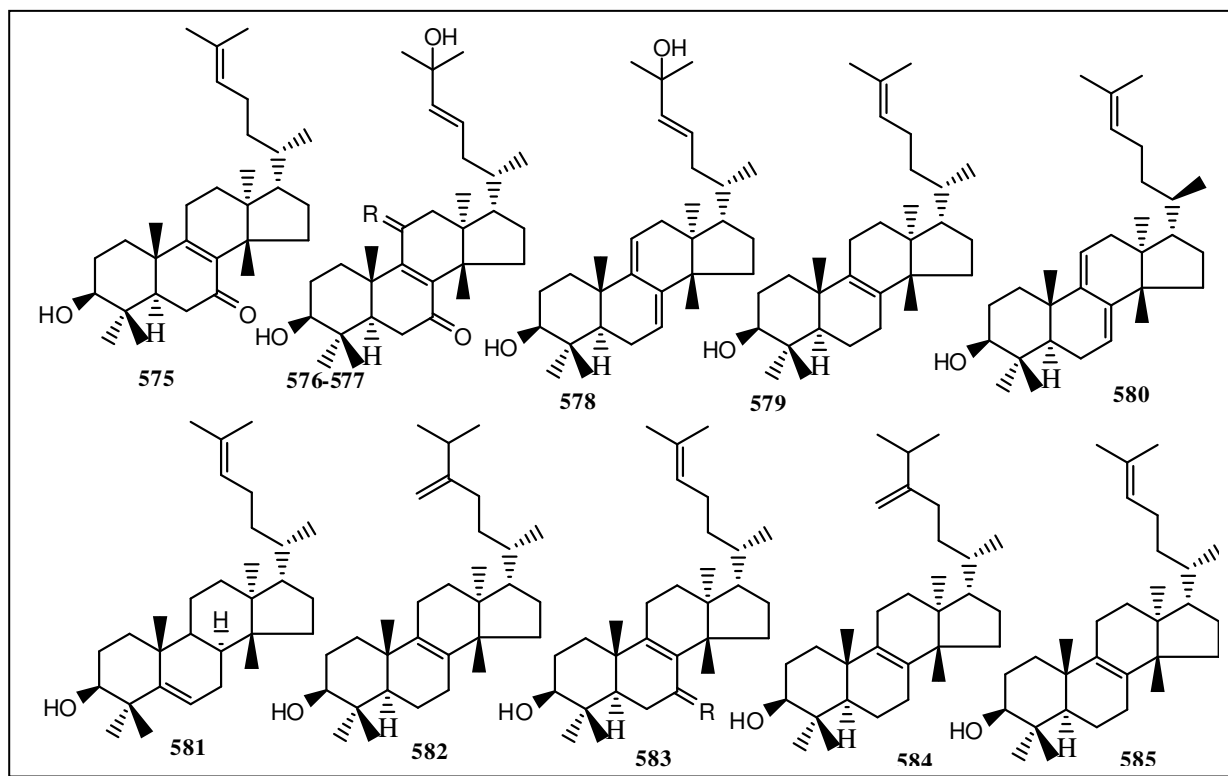
شكل 60- : هيكل 2 Euphoractines

جدول رقم-60: التربينات الثنائية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل 2 Euphoractine

N°	اسم المركب	النوع	réf
564	Cin	Bz H H	<i>E. micractina</i> [180]
565	Euphoractin H	Cin H H	<i>E. micractina</i> [180]
566	Euphoractin I	H Me Cin	<i>E. micractina</i> [180]
567	Euphoractin J	Bz Et H	<i>E. micractina</i> [180]
568	Euphoractin K	Cin Me H	<i>E. micractina</i> [180]
569	Euphoractin L	Cin Et H	<i>E. micractina</i> [180]
570	Euphoractin M	Cin Isopro Isopro	<i>E. micractina</i> [180]
571	euphoractin B	H H Cin	<i>E. micractina</i> [180]
572	Macrorieuphorone B	H H	<i>E. macrorrhiza</i> [88]
573	Macroricasbalone A	H H	<i>E. macrorrhiza</i> [88]
574	euphoractine E		<i>E. micractina</i> [178]

3-7- التربينات الثلاثية

1-3-7- هيكل حلقى 6/6/6/5

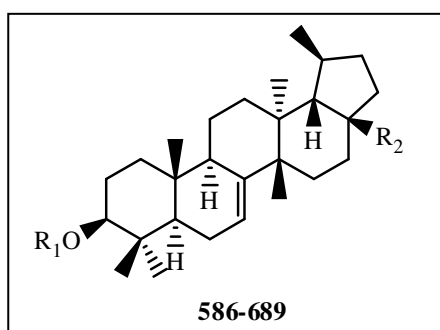


شكل 61- : هيكل حلقى 6/6/6/5

جدول رقم 61- : التربينات الثلاثية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل حلقى 6/6/6/5

N°	اسم المركب	R	النوع	réf
575	kansenone	—	<i>E. kansui</i>	[2]
576	kansenonol	H2	<i>E. kansui</i>	[2]
577	11-oxo-kansenonol	O	<i>E. kansui</i>	[2]
578	kansenol		<i>E. kansui</i>	[2]
579	euphol		<i>E. antiquorum</i> <i>E. aleppica</i> <i>E. kansui</i>	[6] 114 [2]
580	antiquol C: eupa-7,9(11),24-trien-3 -ol		<i>E. antiquorum</i>	[6]
581	antiquol B: 19(10H),9(11H),10R(H)-eupa-5,24-dien-3 -ol		<i>E. antiquorum</i>	[6]
582	euphorbol: 24-methylenetirucall-8-en-3 -ol		<i>E. antiquorum</i>	[6]
583	<i>epi</i> -kansenone	O	<i>E. kansui</i>	[2]
584	lanosterol	H2	<i>E. pepus</i>	[11]
585	24-methylenelanosterol		<i>E. pepus</i>	[11]

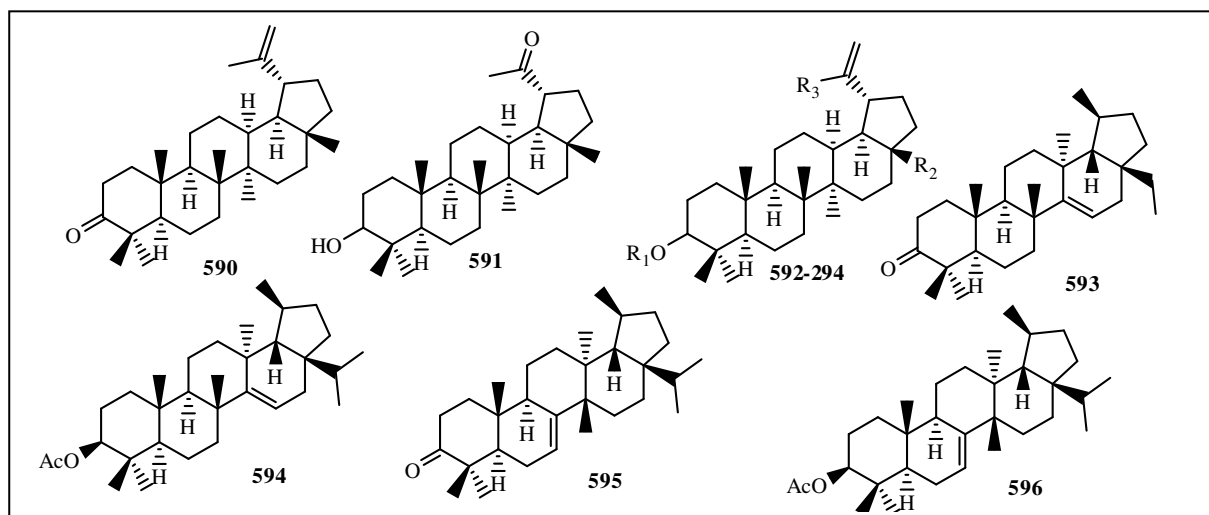
6/6/6/5-2-3-7 هيكل حلقى



شكل -62- : هيكل حلقى-6/6/6/5
جدول رقم -62- : التربينات الثلاثية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل حلقى-6/6/6/5

n	اسم المركب	R1	R2	النوع	ref
586	lupeol acetate	Ac	Me	<i>E. altotibetic</i> <i>E. quinquecostata</i> <i>E. stygiana</i>	[93] [73] [181]
587	betulin	H	CH ₂ OH	<i>E. latifolia</i>	[182]
588	betulinic	H	COOH	<i>E. latifolia</i>	[182]
589	lupeol	H	Me	<i>E. humifusa</i>	[183]

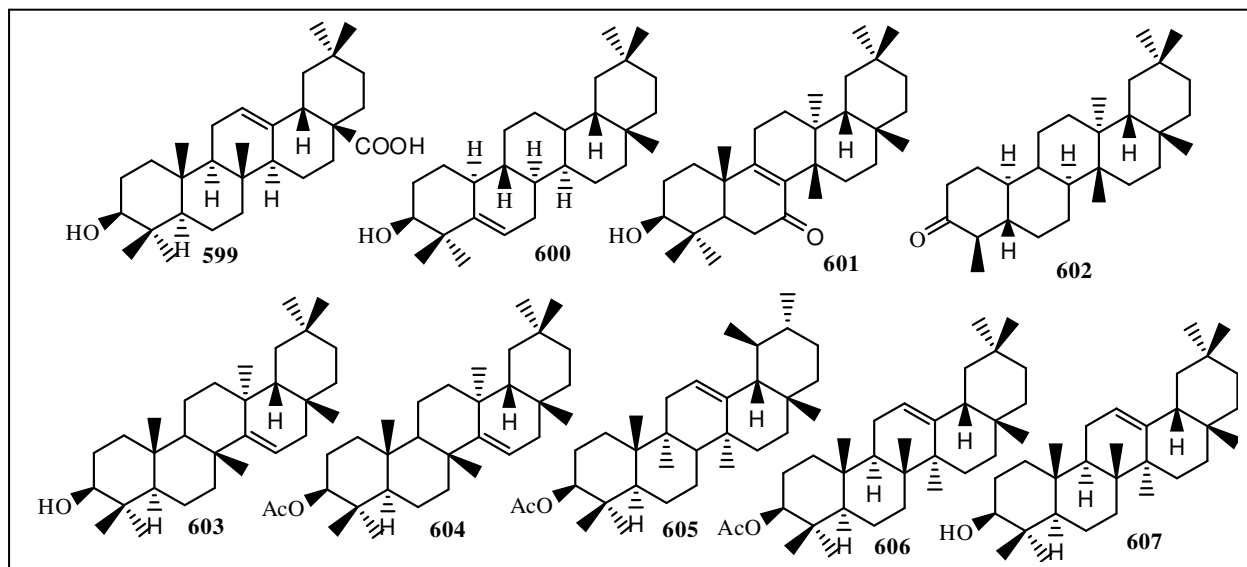
6/6/6/5-3-3-7 هيكل حلقى



شكل -63- : هيكل حلقى-6/6/6/6
جدول رقم -63- : التربينات الثلاثية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل حلقى-6/6/6/5

N°	اسم المركب	R1	R2	R3	النوع	réf
590	lupenone	-	-	-	<i>E. segetalis</i> <i>E. stygiana</i>	[184] [181]
591	3 β -hydroxy-30-nor-lupan-20-one	-	-	-	<i>E. chamaesyce</i>	[185]
592	lup-20(30)-ene-3, 29-diol	H	H	OH	<i>E. chamaesyce</i>	[186]
593	betulin	H	CH ₃	H	<i>E. rigida</i>	[187]
594	cycloart-23Z-ene-3, 25-diol	Ac	CH ₃	H	<i>E. rigida</i>	
595	D-friedomadeir-14-en-3-one	-	-	-	<i>E. mellifera</i>	[181]
596	D-friedomadeir-14-en-3 β -yl acetate	-	-	-	<i>E. stygiana</i>	[181]
597	D:C-friedomadeir-7-en-3-one	-	-	-	<i>E. mellifera</i> <i>E. stygiana</i>	[181] [181]
598	D:C-friedomadeir-7-en-3 β -yl acetate	-	-	-	<i>E. stygiana</i>	[181]

4-3-7- هيكل حلقى-6/6/6/6

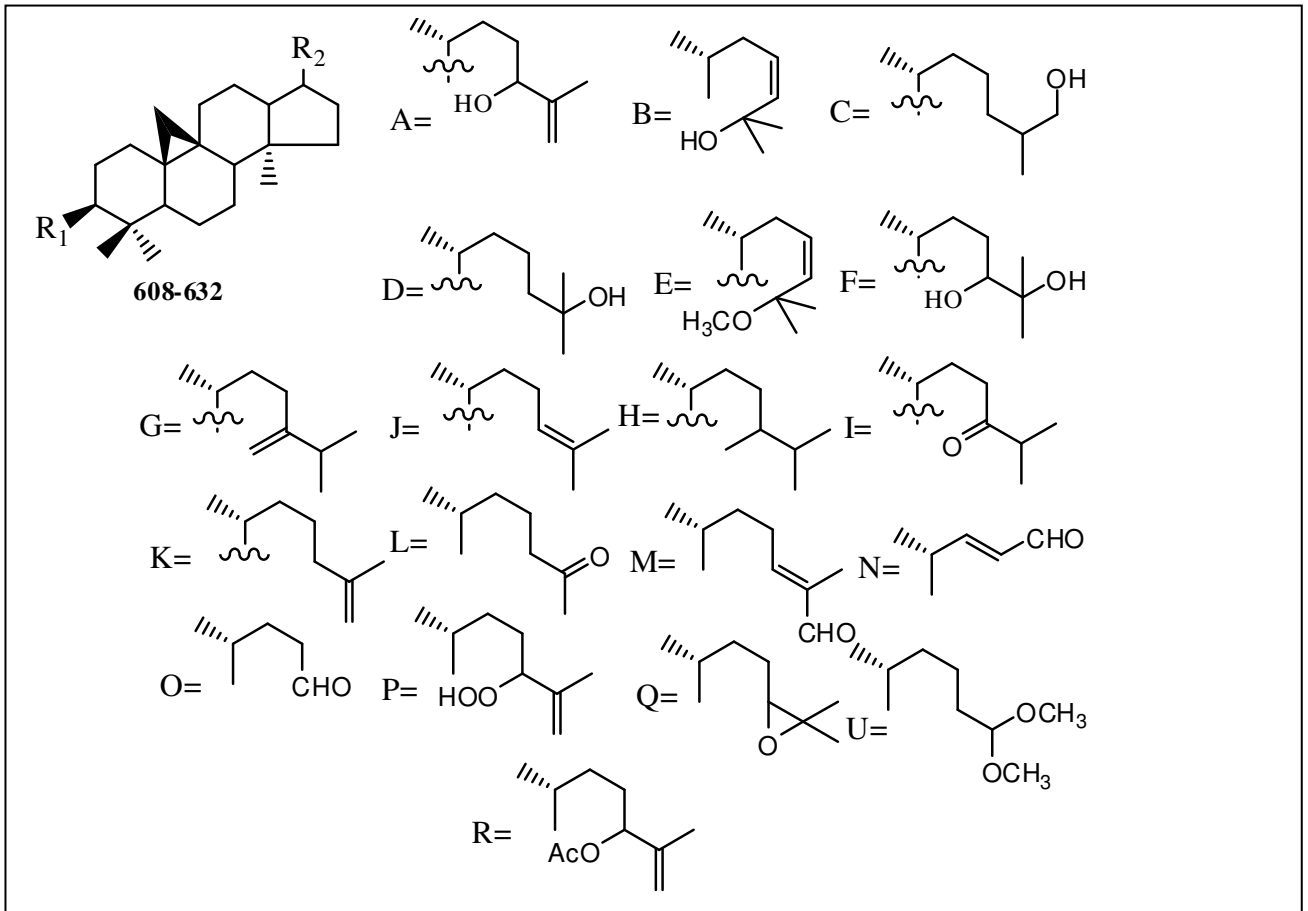


شكل 64- : هيكل حلقى-6/6/6/6

جدول رقم 64- : التربينات الثلاثية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل حلقى-6/6/6/6

N°	اسم المركب	النوع	réf
599	oleanolic acid	<i>E. latifolia</i>	[182]
600	glutinol	<i>E. chamaesyce</i>	[188]
601	3 -hydroxymultiflor-8-en-7-one	<i>E. segetalis</i>	[186]
602	Friedeline	<i>E. chamaesyce</i>	[188]
603	taraxerone	<i>E. segetalis</i>	[III]
604	taraxeryl acetate	<i>E. pubescens</i>	[66]
605	α -amyrin acetate	<i>E. stygiana</i>	[181]
606	β -amyrin	<i>E. stygiana</i>	[181]
607	β -amyrin acetate	<i>E. ebracteolata</i>	[189]

Cycloartanes - هيكل - 5-3-1



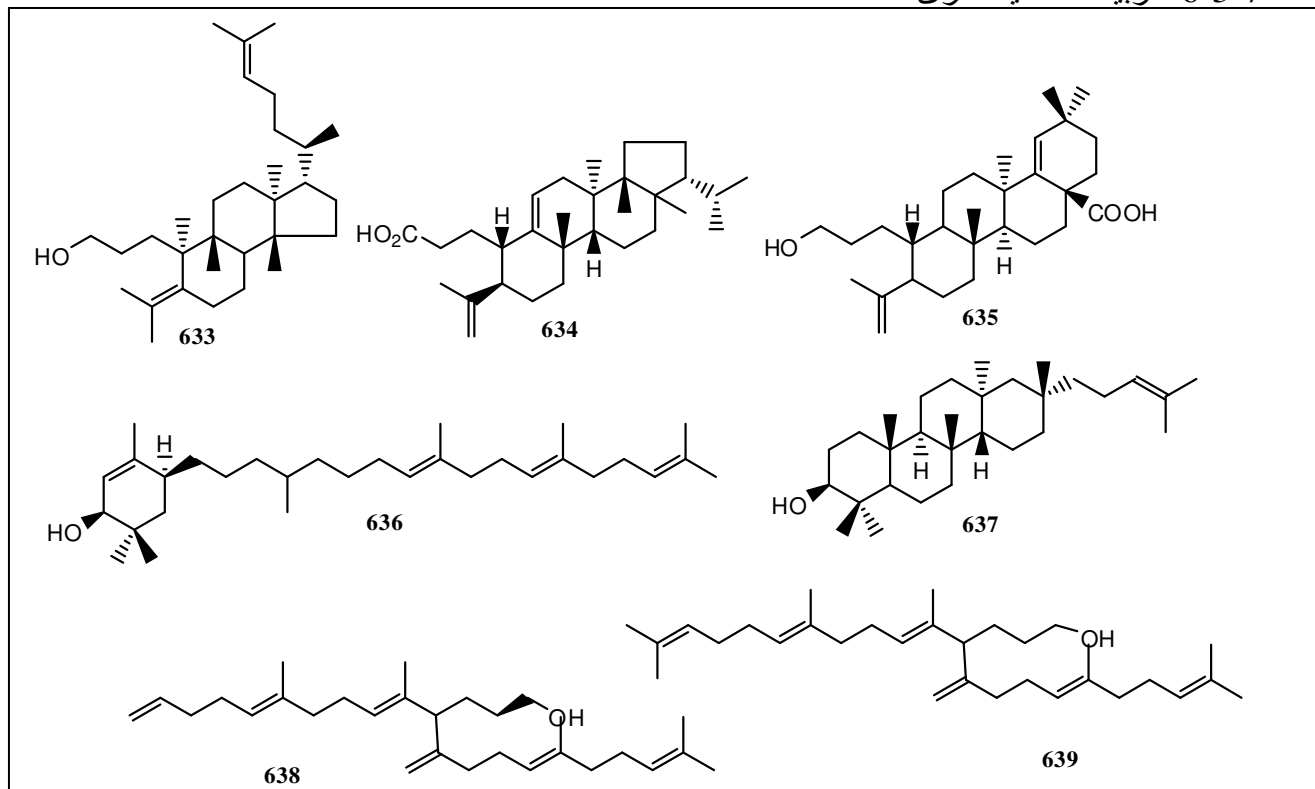
شكل -65- : Cycloartanes - هيكل

جدول رقم -65- : التربينات الثلاثية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل Cycloartanes.

N°	اسم المركب	R1	R2	النوع	réf
608	cycloart-25-ene-3 β ,24-diol	OH	A	<i>E. sessiliflora</i> <i>E. myrsinites</i> <i>E. portlandica</i> <i>E. aleppica</i> <i>E. altotibetic</i> <i>E. humifusa</i>	[56] [143] [4] [143] [93] [183]
609	cycloart-23Z-ene-3 β ,25-diol	OH	B	<i>E. sessiliflora</i> <i>E. portlandica</i> <i>E. humifusa</i> <i>E. chamaesyce</i>	[190] [4] [183] [190]
610	cycloart-23ene-3 β ,25diol monoacetate	OAc	B	291	291
611	cycloartane-3 β ,26-dio	OH	C	<i>E. portlandica</i>	[4]
612	cycloart-23E-ene-3 β ,25-diol	OH	D	<i>E. humifusa</i> <i>E. myrsinites</i> <i>E. altotibetic</i>	[183] [143] [93]
613	25-methoxycycloart-23E-en-3 β -ol	OH	E	<i>E. sessiliflora</i>	[56]
614	cycloartane-3,24,25-triol	OH	F	<i>E. sessiliflora</i> <i>E. portlandica</i>	[56] [4]

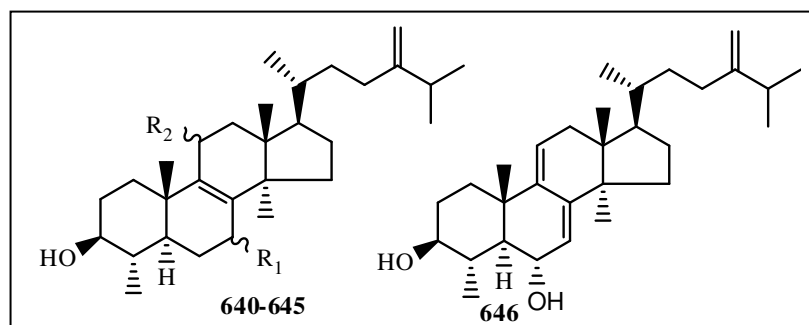
615	cycloartane-3 β ,24,25-triol	OAc	F	<i>E. broteri</i>	[189]
616	24-methylenecycloartan-3 β -ol	OH	G	<i>E. myrsinites</i>	[143]
				<i>E. aleppica</i>	[143]
				<i>E. portlandica</i>	[143]
				<i>E. segetalis</i>	[183]
				<i>E. peplus</i>	[183]
				<i>E. pubescens</i>	[66]
				<i>E. ebracteolata</i>	[191]
617	24-metbylenecycloartanylacetate	Ac		<i>E. broteri</i>	[189]
				<i>E. lunulata</i>	[192]
618	Cyclolaudanol		H	<i>E. myrsinites</i>	[143]
				<i>E. aleppica</i>	[143]
619	3 -hydroxy-cycloart-25-en-24-one		I	<i>E. myrsinites</i>	[143]
				<i>E. portlandica</i>	[143]
				<i>E. aleppica</i>	[143]
620	3 β -acetoxycycloart-25-en-24one		I	<i>E. broteri</i>	[189]
621	cycloartenol		J	<i>E. peplus</i>	[189]
				<i>E. neriifolia</i>	[190]
				<i>E. segetalis</i>	[189]
622	cycloart-25-en-3 -ol		K	<i>E. niVulia</i>	80
623	27-nor-3 -hydroxycycloartan-25-one		L	<i>E. portlandica</i>	[143]
624	(24E)-3 -hydroxycycloart-24-en-26-al		M	<i>E. portlandica</i>	[143]
625	(22E)-25,26,27-trinor-3 -hydroxycycloart-22-en-24-al		N	<i>E. portlandica</i>	[143]
626	25,26,27-trinor-3 -hydroxycycloartan-24-al		O	<i>E. portlandica</i>	[143]
627	3 α -acetoxycycloart-23-aldehyde	OAc	O	<i>E. portlandica</i>	[143]
628	24-hydroperoxycycloart-25-en-3 -ol		P	<i>E. portlandica</i>	[143]
629	3 β acetoxo-24,25epoxycycloartane	OH	Q	<i>E. broteri</i>	[189]
630	24,25-epoxycycloartane	OAc	Q	<i>E. broteri</i>	[189]
631	25,26,27-trisnor-3 β acetoxo-24dimetboxycycloartane	OAc	U	<i>E. broteri</i>	[189]
632	neriifolione	OAc	R	<i>E. neriifolia</i>	[190]

6-3-7- تربينات ثلاثية أخرى



شكل 66- : تربينات ثلاثية أخرى 1
جدول رقم 66- : تربينات ثلاثية أخرى معزولة من الجنس *Euphorbia*

N°	اسم المركب	النوع	réf
633	isohelianol	<i>E. antiquorum</i>	[]
634	3,4-seco-8 (H)-ferna-4(23),9(11)-dien-3-oic acid	<i>E. chamaesyce</i>	[188]
635	3,4-seco-oleana-4(23),18-dien-3-oic acid	<i>E. chamaesyce</i>	[193]
636	camelliol C	<i>E. antiquorum</i>	[]
637	lemmaphylla-7,21-dien-3 -ol	<i>E. antiquorum</i>	[]
638	peplusol	<i>E. peplus</i>	145
639	anhydrobisfarnesol	<i>E. lateriflora</i>	[194]

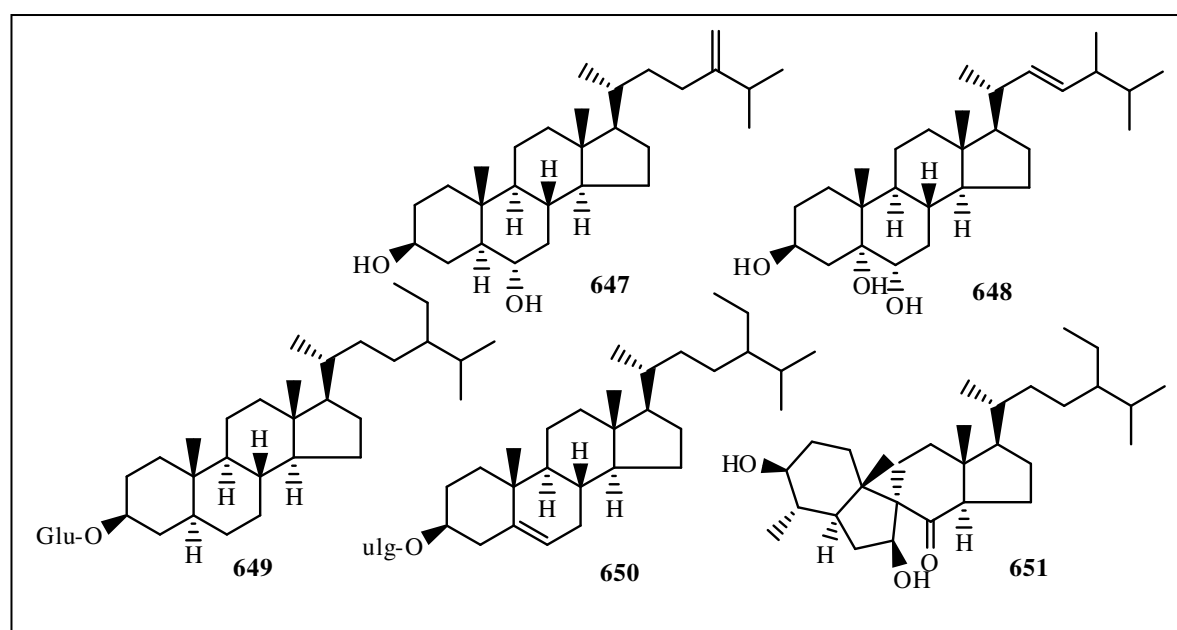


شكل 67- : هيكل تربينات ثلاثية أخرى 2

جدول رقم-67:- التربينات الثلاثية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل تربينات ثلاثية أخرى 2

no.	اسم المركب	R1	R2	النوع	Ref
640	3 β -hydroxy-4 α ,14 α -dimethyl-5 α -ergosta-8,24(28)-dien-11-one	H2	=O	<i>E. chamaesyce</i>	[73]
641	3 β ,11 α -dihydroxy-4 α ,14 α -dimethyl-5R-ergosta-8,24(28)-dien-7-one	=O	R-OH	<i>E. chamaesyce</i>	[73]
642	3 β ,7 α -dihydroxy-4 α ,14 α -dimethyl-5 α -ergosta-8,24(28)-dien-11-one	α -OH	=O	<i>E. chamaesyce</i>	[73]
643	3 β -hydroxy-4 α ,14 α -dimethyl-5R-ergosta-8,24(28)-dien-7-one	=O	H2	<i>E. chamaesyce</i>	[185]
644	3 β -hydroxy-4 α ,14 α -dimethyl-5R-ergosta-8,24(28)-dien-7,11-one	=O	=O	<i>E. chamaesyce</i>	[185]
645	Obtusifoliol	H2	H2	<i>E. chamaesyce</i>	[185]
646	4 β ,14 α -dimethyl-5 α -ergosta-7,9(11),24(28)-trien-3 -ol	-	-	<i>E. chamaesyce</i>	[185]

7-3- الستيرويدات Steroids

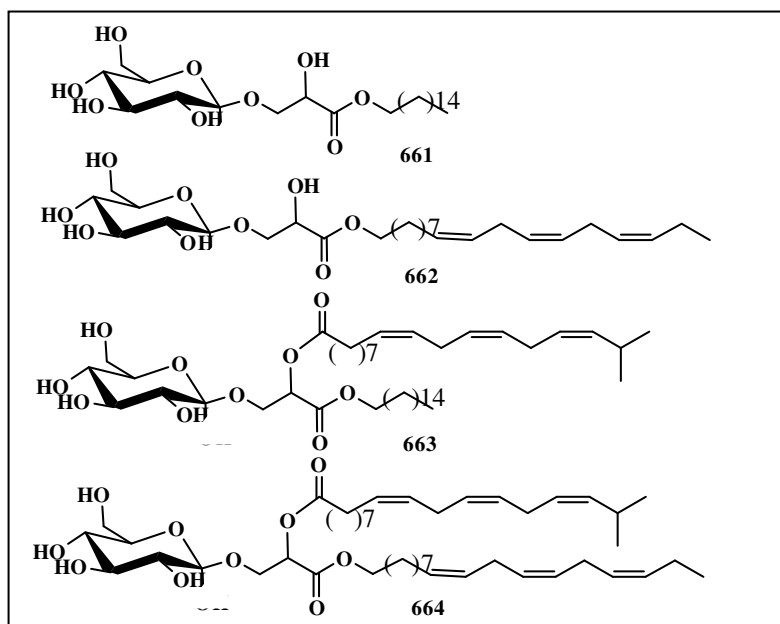


شكل -68- : هيكل Steroids

جدول رقم -68- : التربينات الثلاثية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل Steroids

N°	اسم المركب	النوع	réf
647	5 α -stigmastane-3 ,6 α -diol	<i>E. boetica</i>	[153]
648	5 α -stigmastane-3 ,5,6 -triol	<i>E. boetica</i>	[153]
649	geniculatoside F	<i>E. geniculata</i>	[194]
650	3-(β -D-glucopyranosyloxy)stigmast-5-ene	<i>E. peplis</i>	[195]
651	(3 S,4 S,5 R,7 S,9 R,14 R)-3,7-dihydroxy-4,14-dimethyl-7(8→9) abeocholestan-8-one	<i>E. officinarum</i>	86

4-7 الجليسيرولات Glycerols

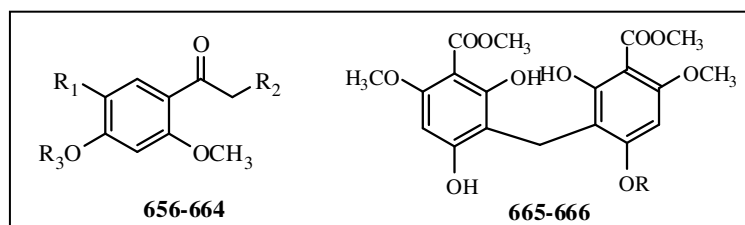


شكل -69- : هيكل Glycerols

جدول رقم -69- : التربينات الثلاثية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل Steroids

N°	اسم المركب	النوع	réf
652	1-O-(β -D-glucopyranosyl)-3-hexa- decanoylglycerol	<i>E. cyparis sias</i>	[22]
653	1-O-(β -D-glucopyranosyl)-3-(octa- deca-9 Z,12 Z,15 Z-trienoyl)g-lycerol	<i>E. peplis</i>	[196]
654	1-O-(β -D-glucopyranosyl)-3-hexa- decanoyl-2- (octadeca-9 Z,12Z,15 Z-trienoyl)glycerol	<i>E. cyparis sias</i>	[22]
655	1-O-(β -D-glucopyranosyl)-2,3- di(octadeca-9 Z,12 Z,15 Z-trienoyl)glycerol	<i>E. cyparis sias</i>	[22]

5-7 الفينولات Phenolics



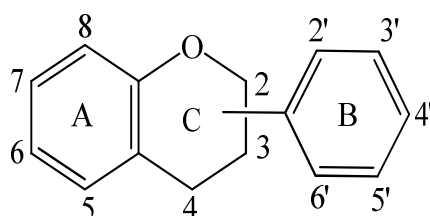
شكل -70- : هيكل Phenolics

جدول رقم -70- : التربينات الثلاثية المعزولة من الجنس *Euphorbia* ذوات هيكل Phenolics

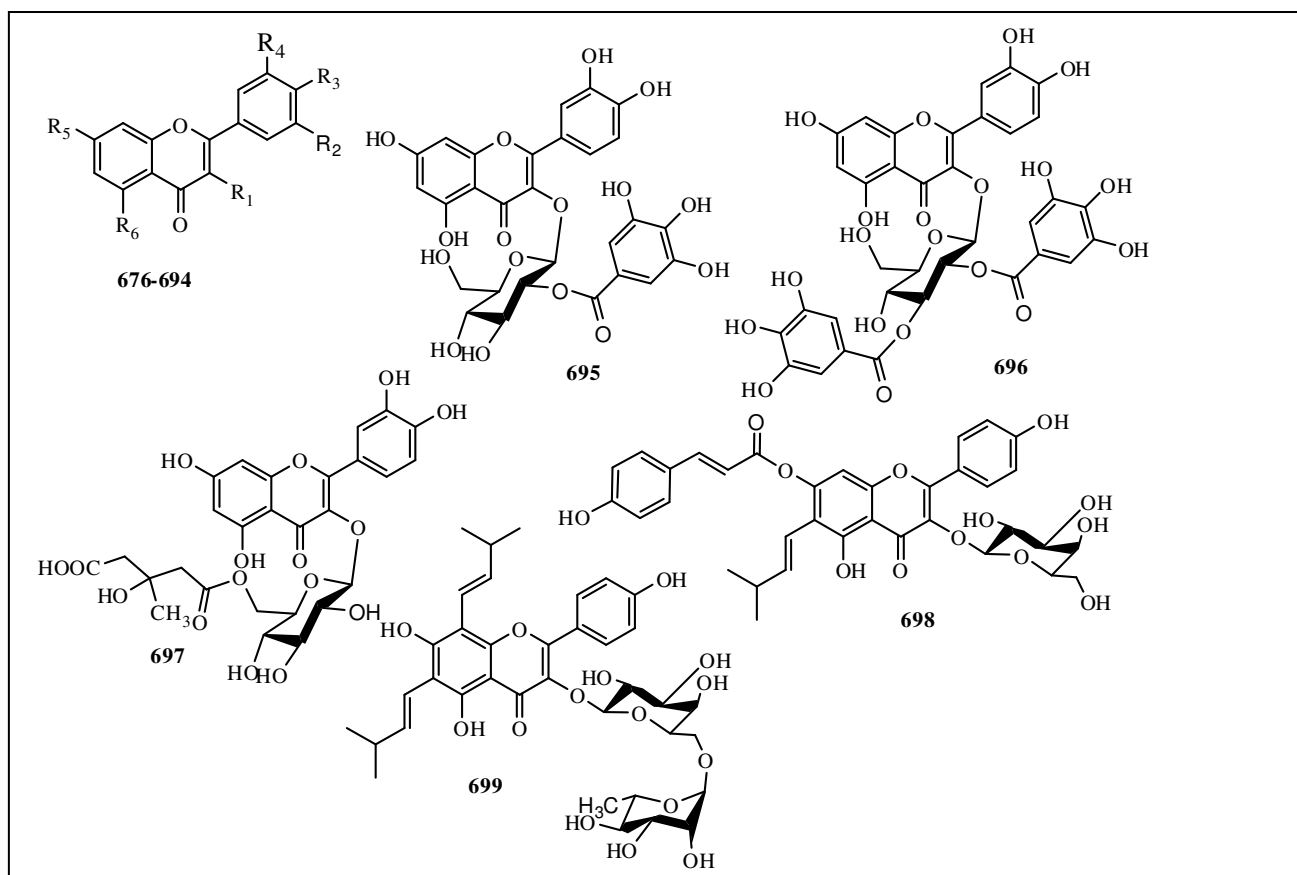
N°	اسم المركب	R1	R2	R3	R4	النوع	réf
656	2-hydroxy-4,6-dimethoxyacetophe	H	H	H	Me	<i>E. portulacoides</i> <i>E. quinquecostata</i>	[59]
657	2,4,6-trimethoxyacetophenone	H	Me	H	Me	<i>E. portulacoides</i>	30
658	2-hydroxy-4,6-dimethoxy-3-methylacetophenone	Me	H	H	Me	<i>E. portulacoides</i>	[59]
659	2,4,6-trimethoxy-3-methylacetophenone	Me	Me	H	Me	<i>E. portulacoides</i>	[59]
660	2,2-dihydroxy-4,6-dimethoxy-3-methylacetophenone	Me	H	OH	Me	<i>E. quinquecostata</i>	[59]
661	2,4-dihydroxy-6-methoxyacetophenone	H	H	H	H	<i>E. fischeriana</i>	30
662	2,4-dihydroxy-6-methoxy-3-methylacetophenone	Me	H	H	H	<i>E. ebracteolata</i>	13
663	2-hydroxy-6-methoxy-3-methylacetophenone 4- -D-glucopyranoside	Me	H	glc	H	<i>E. ebracteolata</i>	[196]
664	ebractelatinoside C	Me	H	H			[196]
665	1,1-bis(2,6-dihydroxy-3-acetyl-4-methoxyphenyl)methane	H				<i>E. ebracteolata</i>	[196]
666	ebractelatinoside B	glc				<i>E. ebracteolata</i>	[196]

7-7 - الفلافونيدات Flavonoids

تظهر الفلافونيدات في النباتات بيني كيميائية مختلفة، إذ تم التعرف على أكثر من 9000 فلافونيد [4]، جميعها تشترك في الهيكل القاعدي الذي يتكون من 15 ذرة كربون، تتوزع على حلقتين عطريتين A و B ترتبطان بسلسلة تحتوي ثلاث ذرات كربون، وفي غالب الأحيان الجسر الرابط بين الحلقتين A و B يتعلق ليكون الحلقة البيرانية C [1]. (شكل -1)، و نجد عددا قليلا منها في الجنس *Euphorbia*



الوحدة الأساسية للفلافونيدات



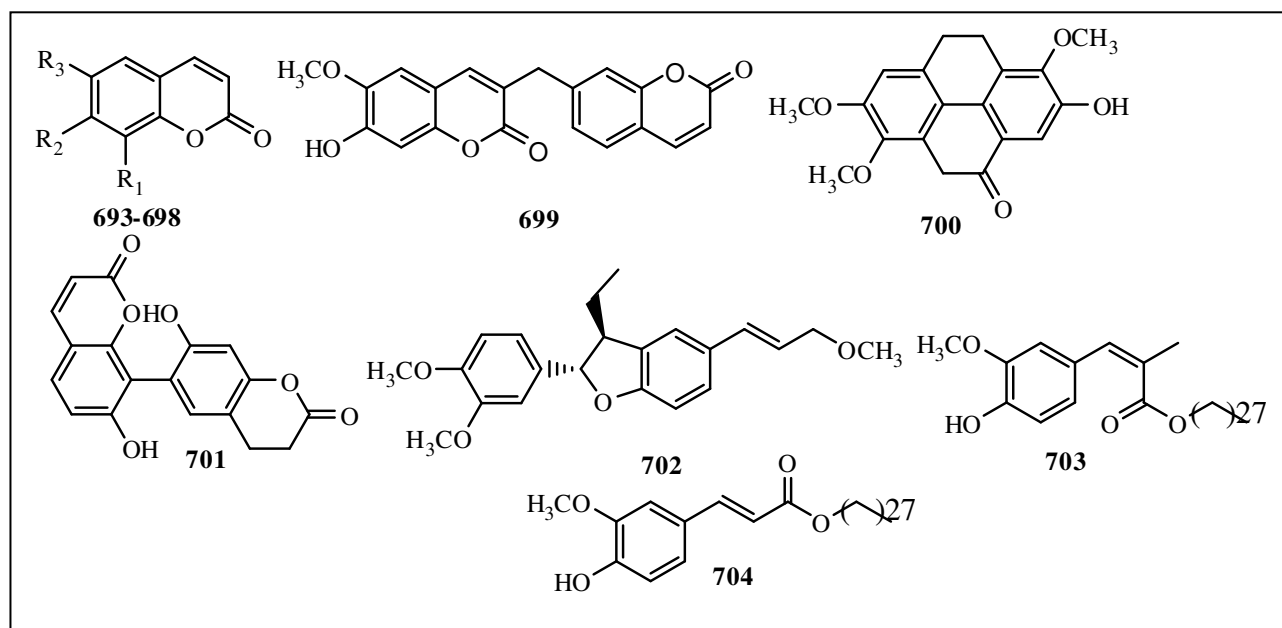
شكل -71- : هيكل Flavonoids

جدول رقم -71- : الفلافونيدات المعزولة من الجنس *Euphorbia*

N°	اسم المركب	R1	R2	R3	R4	R5	R6	النوع	réf
667	Kaempférol	OH	H	OH	H	OH	OH	<i>E. lunulata</i> <i>E. guyoniana</i>	[197] [198]
668	Kaempférol-3-glucoside	3-O-glu	H	OH	H	OH	OH	<i>E. retusa</i> <i>E. guyoniana</i> <i>E. supine</i>	[199] [198] [200]
669	Quercétine-3-glucoside	3-O-glu	OH	OH	H	OH	OH	<i>E. retusa</i> <i>E. guyoniana</i> <i>E. supine</i>	[198, 199] [200]
670	Myricétine	OH	OH	OH	OH	OH	OH	<i>E. retusa</i>	[198]
671	Apigénine	H	H	OH	H	OH	OH	<i>E. retusa</i>	[198]
672	Quercétine	OH	OH	OH	H	OH	OH	<i>E. guyoniana</i> <i>E. lunulata</i>	[198] [197]
673	Astragaline	3-O-gal	H	OH	H	OH	OH	<i>E. lunulata</i>	[197]
674	Hyperine	3-O-gal	OH	OH	H	OH	OH	<i>E. lunulata</i>	[197]
675	Kaempférol-3-O-rutinoside	3-O-ruti	H	OH	H	OH	OH	<i>E. guyoniana</i>	[197]
676	Rutine	3-O-ruti	OH	OH	H	OH	OH	<i>E. guyoniana</i>	[197]
677	Kaempférol 3-O-β-D-glucopyranosyl (1→4)-α-L-rhamnopyranosyl-(1→6)-β-D-galactopyranoside	3-O-glu (1→4)- rha- (1→6)-gal	H	OH	H	OH	OH	<i>E. ebracteolata</i>	[201]
678	Genesteine							<i>E. retusa</i>	[199]
679	Quercétine 3-O-(2'',3''-digalloyl)-β-D-galactopyranoside	3-O-rha	OH	OH	H	OH	OH	<i>E. retusa</i>	[199]
680	Quercétine 3-O-(2''-galloyl)-β-D-galactopyranoside	3-O-rha	OH	OH	H	OCH ₃	OCH ₃	<i>E. retusa</i>	[199]

681	Quercétine 3-O-6''-(3-hydroxyl-3-méthylglutaryl)- β -D-glucopyranoside	3-O-rha-(1 OH OH H OH OH \rightarrow 6)-glu-O-pentoside	[200]	<i>E. supine</i>
682	Genesteine	3-O-rha-(1 OH OH H OH OH (1 \rightarrow 6)-gal	[200]	<i>E. supine</i>
683	Quercitrin	3-O-arab OH OH H OH OH	[200]	<i>E. supine</i>
684	Dimethoxyquercitrin	3-O-arab H OH H OH OH	[200]	<i>E. supine</i>
685	Hirtacoumaroflavonoside	3-O-gal H OH H OH OH	[200]	<i>E. supine</i>
686	Hirtaflavonoside B	3-O-xyl H OH H OH OH	[200]	<i>E. supine</i>
687	Tricine	- - - - -	[197]	<i>E. tibetica</i>
688	Quercétine 3-O-(2'',3''-digalloyl)- β -D-galactopyranoside	- - - - -	[197]	<i>E. lunulata</i>
689	Quercétine 3-O-(2''-galloyl)- β -D-galactopyranoside	- - - - -	[197]	<i>E. lunulata</i>
690	Quercétine 3-O-6''-(3-hydroxyl-3-méthylglutaryl)- β -D-glucopyranoside	- - - - -	[201]	<i>E. ebracteolata</i>
691	Hirtacoumaroflavonoside	- - - - -	[202]	<i>euphorbia hirta</i>
692	Hirtaflavonoside B	- - - - -	[202]	<i>euphorbia hirta</i>

8-7-مركبات أخرى



شكل -72- : هياكل لمركبات مختلفة

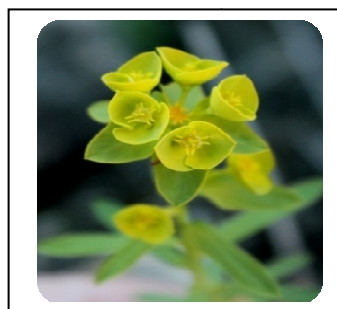
جدول رقم -72- : عدة مركبات معزولة من الجنس *Euphorbia*

N°	اسم المركب	R1	R2	R3	النوع	réf
693	umbelliferone	H	OH	H	<i>E. hirta</i>	[19]
694	6,7,8-trimethoxyl-coumarin	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	<i>E. hirta</i>	[19]
695	scoparone	H	OCH ₃	OCH ₃	<i>E. hirta</i>	[19]
696	scopoletin	H	OCH ₃	OH	<i>E. hirta</i> <i>E. heteradena</i> <i>E. altotibetic</i>	[19] [203] [93]
697	Isoscopoletin	H	OH	OCH ₃	<i>E. hirta</i> <i>E. quinquecostat</i>	[91] [19]
698	Esculetin	H	OH	OH	<i>E. hirta</i>	[19]
699	Daphnoretin	-	-	-	<i>E. hirta</i>	[19]
700	Acide 3,4,3'-triméthoxy-ellagique	-	-	-	<i>E. heteradena</i>	[93]
701	7,7'-dihydroxy-6,8'-bicoumarine	-	-	-	<i>E. quinquecostata</i>	[19]
702	6-hydroxy-7-methoxycoumarin	-	-	-	<i>E. quinquecos-</i>	[82]
703	(isoscopoletin)	-	-	-	<i>E. hylonoma</i>	[142]
704	octacosyl <i>trans</i> -ferulate	-	-	-	<i>E. hylonoma</i>	[142]

8- الدراسة النباتية للنبتة *Euphorbia clementei*

1-8- وصف النبتة: *Euphorbia clementei*^[3]

هي نبات عشبي معمر أو سنوي تنمو في المناطق الجافة، الحدائق و الجبال، تحتوي على مادة عصارية (latex)، كما تمتلك ساقا منتصبا، وأوراقا بسيطة، صغيرة و قصيرة ببيضاوية أو مسننة الشكل، غير مشعرة، والأوراق ببيضاوية أو مسننة الشكل، متقابلة أو متبادلة فيما بينها، لها زهور أحادية الجنس، و كبسولات (3-5 ملم)



شكل - 73 - صورة فوتوغرافية للنبتة *E clementei* [3]

2-8- التصنيف النظامي للنباتة [3]

Plantae :	المملكة
Spermaphytes	الفرع
Angiospermes	تحت الفرع
Dicotylédones	الصنف
Dialypétales	تحت الصنف
Thalamiflores	الفئة
Méristémones	الفئة الفرعية
Tricoques :	الرتبة
Euphorbiaceae :	العائلة
Euphorbioideae	عائلة ثانوية
<i>Euphorbia</i>	الجنس
<i>Euphorbia clementei</i> Boiss.	النوع

الجزء 2 : عائلة
Apiaceae

مدخل

تعتبر العائلة Apiaceae من أهم العائلات النباتية تضم حوالي 300 جنس و 3000 نوع، موزعة على معظم أنحاء العالم، خاصة في المناطق المعتدلة في نصف الكرة الشمالي. هي عائلة متجانسة نسبياً، تنتمي إلى صنف ثنائية الفلقة، أنواعها عبارة عن نباتات عشبية أو شجيرات، دائمة أو سنوية تظهر مرة كل سنتين، تستعمل كنباتات طبية و منها ما يستعمل كغذاء أو كتوابل، Apiaceae من أهم العائلات النباتية في الجزائر ممثلة بـ أكثر من 55 جنس، أشهرها الجنس *Eryngium* [207]

1- التوزيع الجغرافي للعائلة Apiaceae

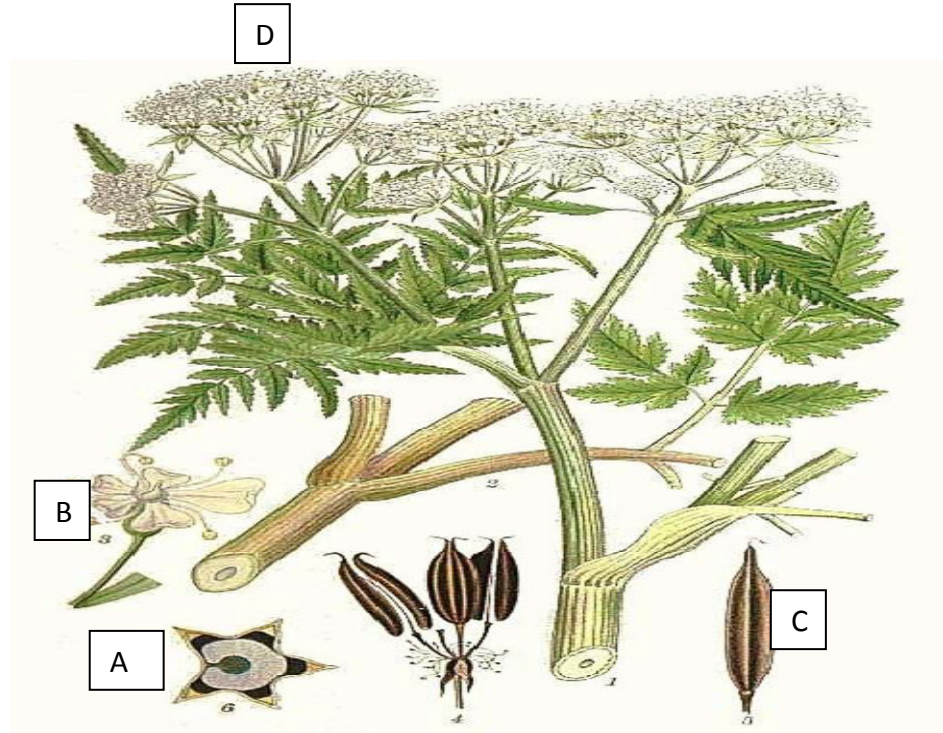
توزيع العائلة Apiaceae في معظم أنحاء العالم، أكثر شيوعاً في المناطق المعتدلة الجبلية و نادرة نسبياً في المناطق المدارية



الشكل 1- خارطة انتشار انواع العائلة Apiaceae [208]

2- الخصائص المرفولوجية:

تحتوي نباتات العائلة Apiaceae على سيقان مجوفة من الداخل A تلتف بها سويقات صغيرة C، أوراقها عموماً تكون مقسمة، متبادلة و قد تكون متقابلة، معقدة نادراً ما تكون بسيطة B، التعرق ريشي الشكل و قد يكون متوازيًا، زهورها صغيرة و مرتبة و مجمعة في نورات، بيضاء و أحياناً تكون صفراء اللون D، و تحتوي على 5 بتلات، كما تحتوي على عدد قليل من الكويسات و في بعض الأحيان لا توجد [3, 8]



شكل : 2. الصورة الفوتوغرافية لنبات [8] Apiaceae

3- التصنيف العلمي للعائلة Apiaceae

تصنف العائلة Apiaceae حسب الجدول-1-

جدول-1-التصنيف العلمي للعائلة Apiaceae

Magnoliophyta (Angiospermes)	المملكة:
Campanulidées ou Euastéridées	القسم:
Apiace	الصنف:
Magnoliophyta (Angiospermes)	الرتبة
Apiace	العائلة

4- الجنس *Eryngium*

يعتبر جنس *Eryngium* من أهم و أكثر الأجناس شيوعا في العائلة النباتية Apiaceae، ثلاثة أرباع أنواعه ينتمي إلى فصيلة من Saniculoideae إذ يحتوي على أكثر من 250 نوعا يتوزع في آسيا، و شمال أفريقيا و شمال و جنوب أمريكا، وأستراليا، و نجد حوالي 60 نوع منها في غرب أوروبا و آسيا و شمال أفريقيا، تنمو في المناطق المعتدلة من كل قارة، نباتاته عشبية معمرة و منها ما هي سنوية، يصل طولها الى ثلاثة أمتار، تتميز بعضها برائحة كريهة مثل، *E. foetidum* L., *E. maritimum* L., *E. campestre* L. إلا أن

أنواع كثيرة منها ما أستخدم كدواء في جميع أنحاء العالم وكغذاء مثل ثمار النبتة *E. foetidum* في نيجيريا. كما استعملت للزينة في الحدائق المنزلية و البساتين *E. dichotomum* [209]

5- الاستخدامات الطبية للجنس *Eryngium*

استخدمت نباتات الجنس *Eryngium* بأنواعها المختلفة في الطب الشعبي عبر العصور و في عدة مناطق من العالم من أكثر أنواعها استخداما:

- *E. campestre* استخدم الأتراك جذور هذه النبتة كمضاد للسعال، فاتح الشهية و كمنبه [210]
- *E. creticum* استخدمت هذه النبتة في المناطق الريفية للأردن كعلاج للسعات العقارب [211]
- *E. foetidum* استخدمت لعلاج العديد من الاضطرابات المضادة للالتهابات في الصين [212].
- *E. aquaticum* تستخدم جذورها في علاج اضطرابات الجهاز الهضمي، وترياق السموم، الدودة الشريطية والديدان الدبوسية والأمراض التناسلية. [213]
- *E. yuccifolium* استخدمت جذورها لعلاج لدغات الأفاعي و كمسكنة لوجع الأسنان فضلا عن الألم العصبي والمثانة و متاعب الكلى [213]
- *E. yuccifolium* جذور هذه النبتة لعلاج بعض الأمراض كعلاج المشاكل في الجهاز الهضمي، الإسهال والصداع ووجع الجسم، ولدغ الثعابين
- *Eryngium tricuspidatum* استخدمت في علاج بعض الأمراض الداخلية كالإمساك و التسمم الغذائي [213]
- *Eryngium foetidum* استخدمت في الهند، و الفيتنام و أستراليا لعلاج حروق الجلد، كمسكن لألام الأذن، و الحمى وارتفاع ضغط الدم، كما استخدمت أيضا في علاج الإمساك، ونوبات الربو، و آلام المعدة، ومضاعفات العقم، ولدغ الثعابين، والإسهال والملاري [214]

6- الفعالية البيولوجية للجنس *Eryngium*

إن تعدد استخدام نباتات الجنس *Eryngium* في الطب الشعبي و تنوع مركباته يعكس وجود عدة فعاليات بيولوجية و المدونة في الجدول -2-

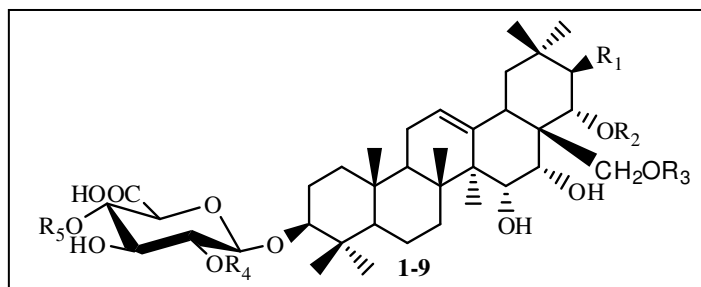
الجدول -2- الفعاليات البيولوجية لبعض أنواع جنس *Eryngium*

الفعالية البيولوجية	النوع	المرجع
Cytotoxicities	<i>E. creticum</i>	[215]
	<i>E. kotschy</i>	[210]
	<i>E. maritimum</i>	[210]
Anti-mutagenic	<i>E. creticum</i>	[215]
Anti-inflammatory	<i>E. campestre</i>	[216]
	<i>E. planum</i>	[213]
	<i>E. maritimum</i>	[212]
	<i>E. foetidum</i>	[213]
	<i>E. marztzmum</i>	[213]
Antibacterial	<i>E. creticum</i>	[213]
	<i>E. palmatum</i>	[10]
	<i>E. triquetrum</i>	[216]
Antifungal	<i>E. creticum</i>	[215]
	<i>E. bourgatii</i>	[211]
Antimalarial	<i>E. thoriolium</i>	[213]
	<i>E. foetidum</i>	[213]
Antioxidant	<i>E. caucasicum</i>	[109]
	<i>E. creticum L.</i>	[220]
	<i>E. campestre</i>	[3]
	<i>E. bourgatii</i>	[211]
	<i>E. palmatum</i>	[210]
	<i>E. triquetrum</i>	[216]
Antidiabetic	<i>E. campestre</i>	[216]

7- نواتج الايض الثانوي للجنس *Eryngium*

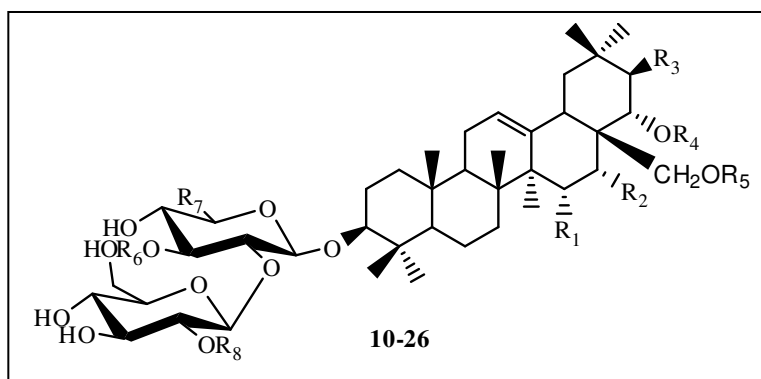
1-7- السابونينات (saponines)

بينت أبحاث أجريت على الجنس *Eryngium* أن معظم مركباته المعزولة كانت تريينات ثلاثية غلوكوزيدية ذوات هيكل polyhydroxylated oleanene، الذي يظهر في عدة مركبات مثل A1- (48-1) ،Erynginol A، ،Cameliagenin A ،Barrigtogenol C ،R1-barrigtogenol ،barrigtogenol إضافة مركب Steganogenin، المسجلة في الجدول 1



شكل 3- : هيكل Saponine 1
جدول رقم 3- : السابونينات المعزولة من الجنس *Eryngium* ذو هيكل Saponine 1

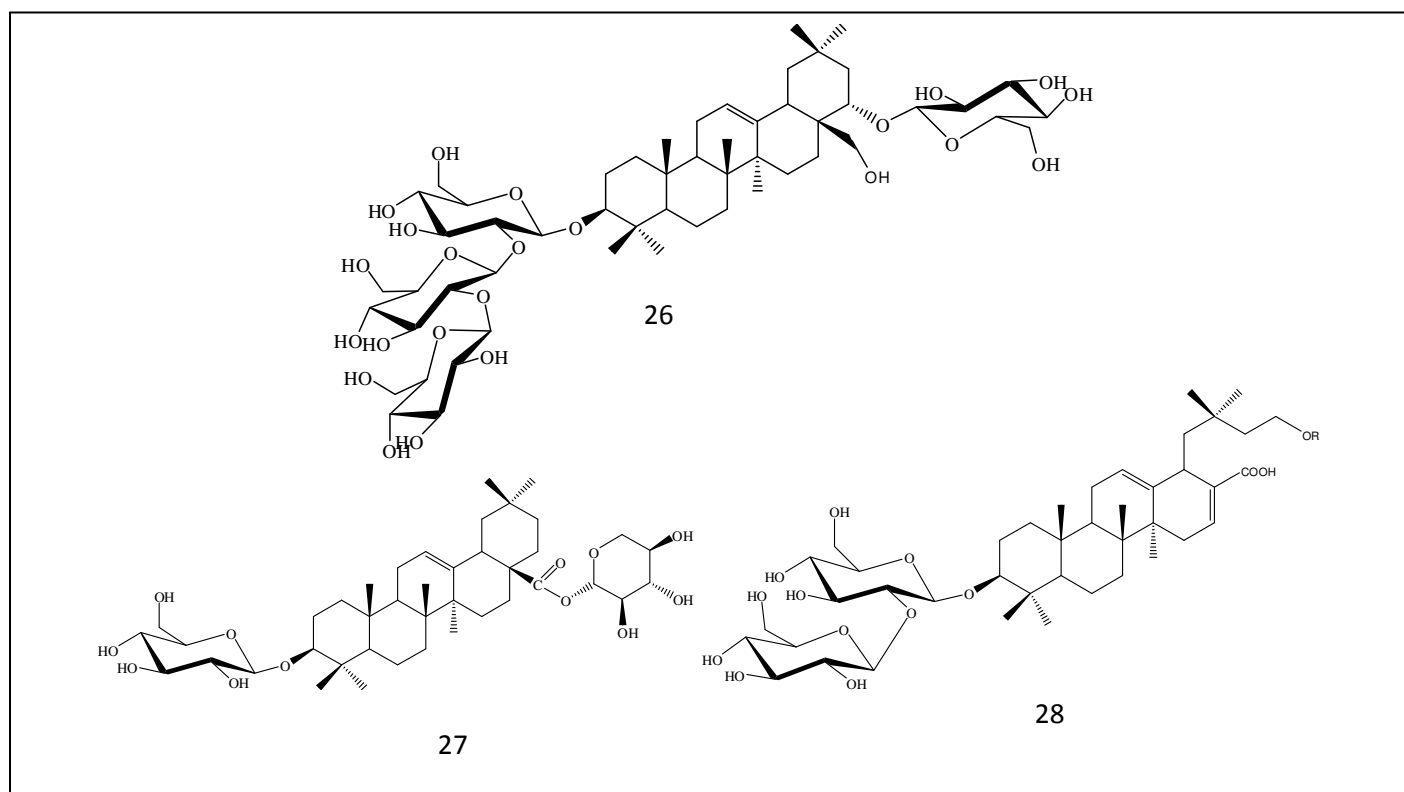
N°	اسم المركب	R1	R2	R3	R4	R5	النوع	réf
1	3-O- α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 2)- β -D-glucuronopyranosyl-22-O- β , β -dimethylacryloyl-A ₁ -barrigenol	H	dMA	H	α -L-rha	H	<i>E. campestre</i>	[111]
2	3-O- α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 2)- β -D-glucuronopyranosyl-22-O-angeloyl-R ₁ -barrigenol	OH	Ang	H	α -L-rha	H	<i>E. campestre</i>	[111]
3	3-O- α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 2)- β -D-glucuronopyranosyl-21-O-acetyl-22-O-angeloyl-R ₁ -barrigenol	OAc	Ang	H	α -L-rha	H	<i>E. campestre</i>	[111]
4	3-O- α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 2)- β -D-glucuronopyranosyl-21-O-acetyl-22-O-, -dimethylacryloyl-R ₁ -barrigenol	OAc	Dma	H	α -L-rha	H	<i>E. campestre</i>	[111]
5	3-O- α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 2)- β -D-glucuronopyranosyl-22-O-angeloyl-28-O-acetyl-R ₁ -barrigenol	OH	Ang	Ac	α -L-rha	H	<i>E. campestre</i>	[111]
6	3-O- β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)-[L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 4)]- β -D-glucuronopyranosyl-22-O-angeloyl-R ₁ -barrigenol	OH	Ang	H	β -D-glu	α -L-rha	<i>E. campestre</i>	[111]
7	3-O- β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)-[α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 4)]- β -D-glucuronopyranosyl-22-O- β , β -dimethylacryloyl-A ₁ -barrigenol	H	dMA	H	β -D-glu	α -L-rha	<i>E. campestre</i>	[111]
8	3-O- β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)- β -D-glucuronopyranosyl-21-O-acetyl-22-O-angeloyl-R ₁ -barrigenol	Ac	Ang	OH	β -D-glu	H	<i>E. planum</i>	[112]
9	3-O- β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)- β -D-glucuronopyranosyl-22-O-angeloyl-A ₁ -barrigenol	H	Ang	OH	β -D-glu	H	<i>E. planum</i>	[112]
1	3-O- β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)- β -D-glucuronopyranosyl-22-O-angeloyl-R ₁ -barrigenol	OH	Ang	OH	β -D-glu	H	<i>E. planum</i>	[112]
8	3-O- α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 4)- β -D-glucuronopyranosyl-22-O- β , β -dimethylacryloyl-A ₁ -barrigenol	H	dMA	H	H	α -L-rha	<i>E. kotschyi</i>	[113]
9	3-O- α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 4)- β -D-glucuronopyranosyl-22-O-angeloyl-A ₁ -barrigenol	H	Ang	H	H	α -L-rha	<i>E. kotschyi</i>	[113]



شكل 4- : هيكل Saponine 2

جدول رقم 4- : السابونينات المعزولة من الجنس *Eryngium* ذوات هيكل Saponine 2

N°	اسم المركب	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	النوع	réf
10	Eryngiosides A	H	OH	H	Glc	H	H	CH ₂ O	Glc	<i>E. yuccifolium</i>	[213]
11	eryngiosides B	H	OH	H	Glc	H	H	CH ₂ O	Gal	<i>E. yuccifolium</i>	[213]
12	eryngiosides C	H	=O	H	Glc	H	H	CH ₂ O	Gal	<i>E. yuccifolium</i>	[213]
13	eryngiosides D	H	OH	H	H	Gl c	H	CH ₂ O	Glc	<i>E. yuccifolium</i>	[216]
14	eryngiosides E	OH	OH	OH	Ang	H	Xly	COOH	H	<i>E. yuccifolium</i>	[216]
15	eryngiosides F	H	OH	OH	Ang	H	Xly	COOH	H	<i>E. yuccifolium</i>	[216]
16	eryngiosides G	OH	OH	O-Ang	H	H	Xly	COOH	H	<i>E. yuccifolium</i>	[216]
17	eryngiosides H	OH	OH	H	Ang	H	Ara	COOH	H	<i>E. yuccifolium</i>	[216]
18	eryngiosides I	OH	OH	H	Ang	H	Xly	COOH	H	<i>E. yuccifolium</i>	[216]
19	eryngiosides J	OH	OH	O-Ang	Ac	H	Ara	COOH	H	<i>E. yuccifolium</i>	[216]
20	eryngiosides K	H	OH	O-Ang	Ac	H	Ara	COOH	H	<i>E. yuccifolium</i>	[216]
21	eryngiosides L	H	OH	O-Ang	Ac	H	Xly	COOH	H	<i>E. yuccifolium</i>	[216]
21	21 β -angeloyloxy-3β -[β -D- glucopyranosyl-(1→2)]-[β - D -xylopyranosyl-1→3]- β - Dglucuronopyranosyloxyolea n-12-ene-15 α, 16 α, 22 α, 28- tetrol	OH	OH	O-Ang	H	H	Ara	COOH	H	<i>E. yuccifolium</i>	[216]
22	Saniculasaponin III	OH	OH	O-Ang	Ac	H	Xly	COOH	H	<i>E.yuccifolium</i>	[216]
23	Eryngioside M	OH	OH	OAc	Ang	H	Xly	COOH	H	<i>E. yuccifolium</i>	[215]
24	Eryngioside N	OH	OH	OH	Ang	H	Ara	COOH	H	<i>E. yuccifolium</i>	[215]
25	3-O- β -D-glucopyranosyl- (1→2)-[β -Dglucopyranosyl- (1→6)]- β -Dglucopyranosyl- 21,22,28-O-triacetyl-(3 β ,21 β ,22a)-olean-12-en-16-on	H	=O	Ac	Ac	Ac	H	O-β glu	H	<i>E. kotschy</i>	



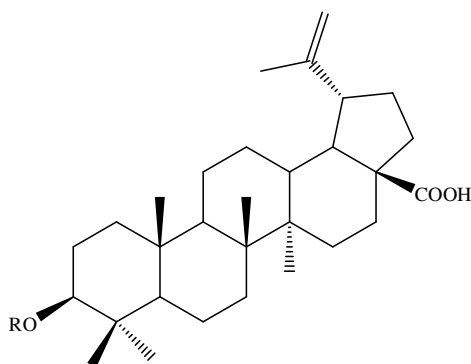
شكل 5- : هياكل 3 Saponine

جدول رقم 5- : السابونينات المعزولة من الجنس *Eryngium* 3 Saponine

N°	اسم المركب	النوع	réf
26	betulinic acid 3-O- β -D-glucopyranoside		[221]
27	3-O- β -D-glucopyranosyl oleanolic acid 28-O- β -D-xylopyranoside	<i>E.bromeliifolium</i>	[222]
28	3-O- β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)-glucopyranosyl-22-O β -D-glucopyranosylsteganogenin.	<i>E. kotschy</i>	[113]

2-7- التربينات الثلاثية

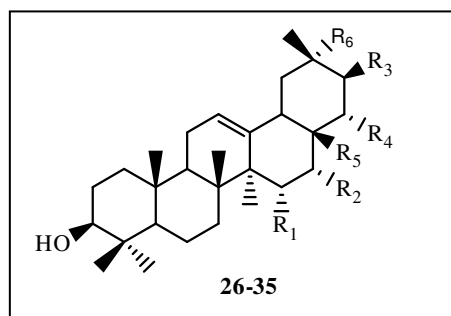
تندرج التربينات الثلاثية لهذا للجنس تحت هيكليين هما lupine (27-30) و هيكل (31-36)olean-12-ene



شكل 6- : هيكل lupine

جدول رقم 6- : التربينات الثلاثية المعزولة من الجنس *Eryngium* ذات هيكل lupine

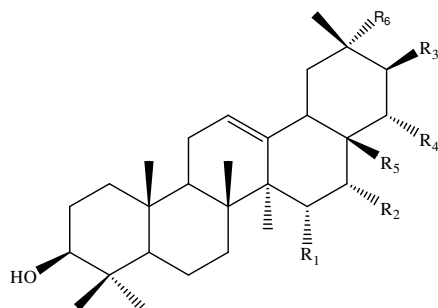
N°	اسم المركب	R	النوع	réf
29	betulinic acid 3-O-β-D-glucopyranoside	β-D-glc	<i>E. bromeliifolium</i>	[223]
30	betulinic acid-3-O-β-D-glucopyranosyl(1→6)-β-D-glucopyranoside	β-D-glc-(1→6)-β-D-glu	<i>E. bromeliifolium</i>	[222]
31	betulinic acid	H	<i>E. bromeliifolium</i>	[222]



شكل 7- : هيكل 1 Triterpenes

جدول رقم 7- : السابونينات المعزولة من الجنس *Eryngium* ذات هيكل 1 Triterpenes

N°	اسم المركب	R1	R2	R3	R4	R5	R6	النوع	réf
32	Giganteumgenin A	H	OH	O-Ang	OAc	CH ₂ OAc	CH ₃	<i>E. giganteum</i>	[223]
33	Giganteumgenin B	H	OH	O-Ang	OAc	CH ₂ OH	CH ₃	<i>E. giganteum</i>	[223]
34	Giganteumgenin C	H	H	H	H	COOH	CH ₃	<i>E. giganteum</i>	[223]
35	Giganteumgenin D	CH ₂ OAc	OH	O-COC ₄ H ₇	OAc	CH ₂ OH	CH ₃	<i>E. giganteum</i>	[223]
36	Giganteumgenin E	H	OH	O-Ang	OH	CH ₂ OH	CH ₃	<i>E. giganteum</i>	[223]
37	Giganteumgenin G	OH	OH	O-Ang	OH	CH ₂ OH	CH ₃	<i>E. giganteum</i>	[223]
38	Giganteumgenin H	OH	OH	OH	O-COC ₄ H ₇	CH ₂ OH	CH ₃	<i>E. giganteum</i>	[223]
39	Giganteumgenin K	OH	OH	OH	O-COC ₄ H ₇	CH ₂ OH	CH ₃	<i>E. giganteum</i>	[223]
40	Giganteumgenin M	H	OH	OH	OH	CH ₂ OH	CH ₃	<i>E. giganteum</i>	[223]
41	Giganteumgenin N	OH	OH	OH	OH	CH ₂ OH	CH ₃	<i>E. giganteum</i>	[223]

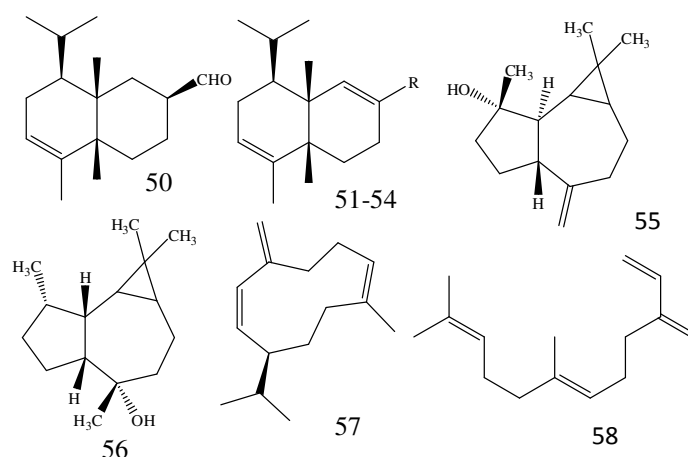


شكل 8- : هيكل 2 Triterpenes

جدول رقم 8- : التربينات الثلاثية المعزولة من الجنس *Eryngium* ذوات هيكل 2 Triterpenes

N°	المركبات	R1	R2	R3	R4	R5	R6	النوع	réf
42	oleanolic acid	H	H	H	H	COOH	CH ₃	<i>E. macrocalyx</i> (<i>E. incognitum</i>)	[224]
43	R ₁ -barringenol	OH	OH	OH	OH	CH ₂ OH	CH ₃	<i>E. maritimum</i> <i>E. planum</i> <i>E. caucasicum</i>	[224]
44	A ₁ -barringenol	OH	OH	H	OH	CH ₂ OH	CH ₃	<i>E. maritimum</i> <i>E. planum</i> <i>E. caucasicum</i>	[224]
45	22-(2-methyl-2-butenoate)-olean-12-ene-3,15,16,22,28-pentol	OH	OH	H	Ang	CH ₂ OH	CH ₃	<i>E. macrocalyx</i>	[224]
46	barringtogenol C	H	OH	OH	OH	CH ₂ OH	CH ₃	<i>E. maritimum</i> <i>E. planum</i>	[224]
47	erynginol A	H	OH	OH	OH	CH ₂ OH	CH ₂ OH	<i>E. maritimum</i> <i>E. planum</i>	[224]
48	22 α -hydroxyerythrodiol	H	H	H	OH	CH ₂ OH	CH ₃	<i>E. macrocalyx</i>	[224]

3-7- السيسكوتاربينات



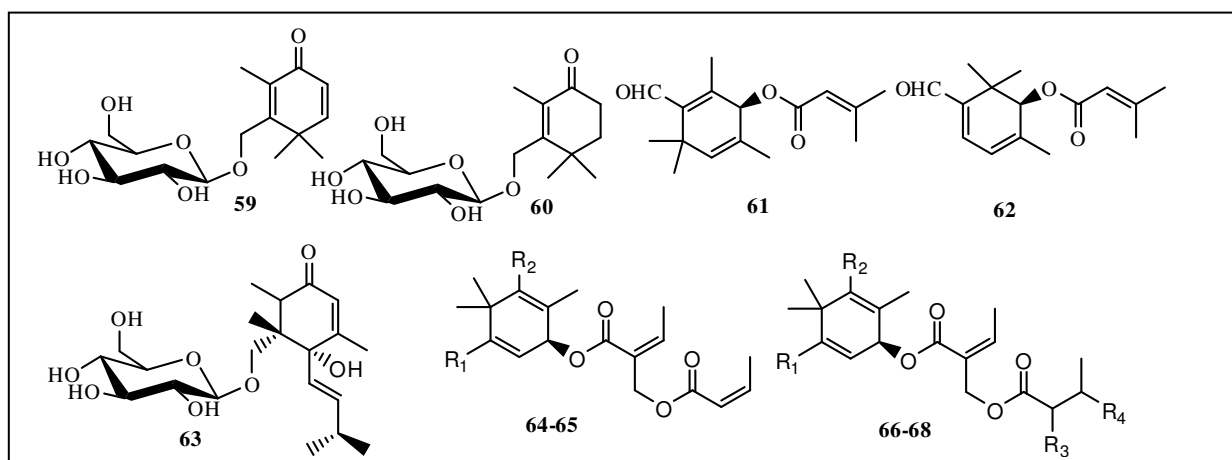
شكل 9- : مركبات سيسكوتربينية

جدول رقم 9- : السيسكوتربينات المعزولة من الجنس *Eryngium*

N°	اسم المركب	R	النوع	réf
50	eryng-9-en-15-al	-	<i>E. creticum</i>	[225]
51	15-hydroxy-muurolene	CH ₂ OH	<i>E. giganteum</i>	[226]
52	15-oxy- α -muurolene	CHO	<i>E. giganteum</i>	[226]
53	15-nor- α -muurolene	H	<i>E. giganteum</i>	[226]
54	15-nor- α -muurolene	-	<i>E. giganteum</i>	[226]
55	(+)-ledol	-	<i>E. giganteum</i>	[226]
56	(+)-spathulenol	-	<i>E. giganteum</i>	[226]
57	germacrene D	-	<i>E. giganteum</i>	[226]
58	trans- β -farnesene	-	<i>E. giganteum</i>	[226]

4-7-التربينات الأحادية

ثلاثة تربينات احادية غلكوزيدية تحت هيكل cyclohexanone (59-61) اضافة الى سبعة مركبات من نوع (62-68) aldehyde-esters



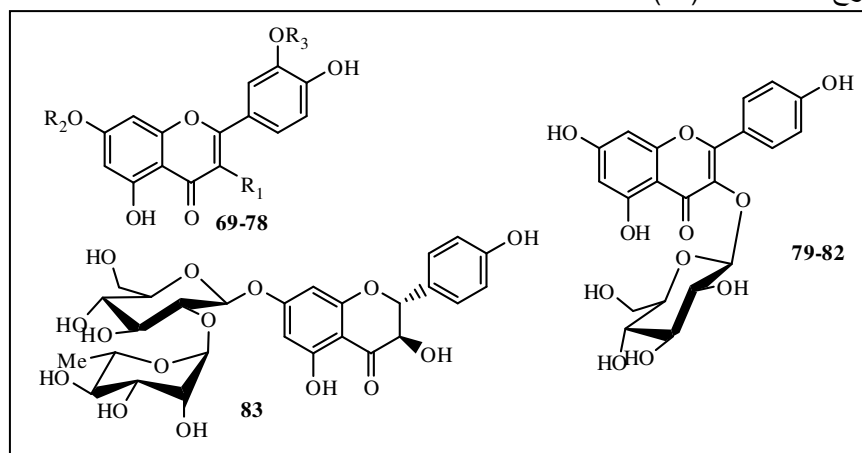
شكل -10- : تربينات أحادية غليكوزيدية

جدول رقم -10- : التربينات الأحادية المعزولة من الجنس *Eryngium*

N°	المركبات	R1	R2	R3	R4	النوع	réf
59	3-(β-D glucopyranosyloxymethyl)-2,4,4-trimethyl-2,5-cyclohexadien-1-one	-	-	-	-	<i>E. campestre</i>	[227]
60	3-(β-D-glucopyranosyloxymethyl)-2,4,4-trimethyl-2-cyclohexen-1-one	-	-	-	-	<i>E. campestre</i>	[227]
61	5-[(β-Dglucopyranosyloxy)methyl]-4-hydroxy-4-[(1E,3S)-3-hydroxy-1-butenyl]-3,5-dimethyl-2-cyclohexen-1-one	-	-	-	-	<i>E. dichotomum</i>	[104]
62	isoferulyl senecioate	-	-	-	-	<i>E. variifolium</i>	[121]
63	(-)-2,4,4-trimethyl-3-formyl-2,5-cyclohexadienyl angelate	-	-	-	-	<i>E. paniculatum</i>	[213]
64	O-[2-angeloyloxymethyl-cis-crotonoyl]-ferulol	CHO	H	-	-	<i>E. bourgatii</i> (<i>E. amethystinum</i>) <i>E. serbicum</i>	[228]
65	O-[2-(2-methyl-butyryloxymethyl)-cis-crotonoyl]-ferulol	H	CHO	-	-	<i>E. bourgatii</i> (<i>E. amethystinum</i>) <i>E. serbicum</i>	[228]
66	O-[2-(2-methyl-butyryloxymethyl)-cis-crotonoyl]-isoferulol	CHO	H	CH ₃	H	<i>E. bourgatii</i> (<i>E. amethystinum</i>) <i>E. serbicum</i>	[228]
67	O-[2-isovaleryloxymethyl)-cis-crotonoyl]-isoferulol	H	CHO	CH ₃	H	<i>E. campestre</i>	[228]
68	3-(β-D-glucopyranosyloxymethyl)-2,4,4-trimethyl-2-cyclohexen-1-one	H	CHO	H	CH ₃	<i>E. bourgatii</i> (<i>E. amethystinum</i>) <i>E. serbicum</i>	[228]

5-7-الفلافونيدات

تم عزل 15 مركبا من الفلافونيدات من هذا الجنس كلها تقريبا من نوع flavonols (69-82)، اضافة الى مركب واحد من نوع flavanone (83)



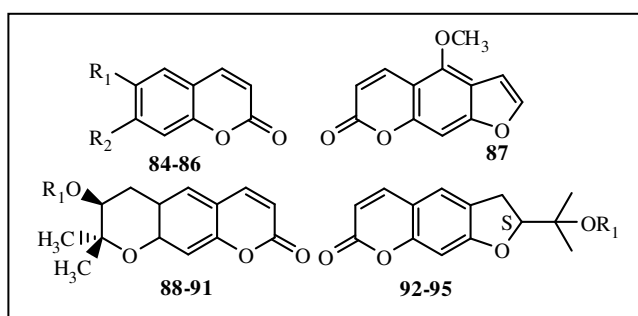
شكل -11- : مركبات فلافونيدية

جدول رقم -11- : الفلافونيدات المعزولة من الجنس *Eryngium*

N°	المركبات	R1	R2	R3	النوع	réf
69	Quercetin	OH	H	OH	<i>E. creticum</i>	[213]
70	Quercitrin	O-rha	H	OH	<i>E. campestre</i>	[229]
71	Isoquercitrin	O-glc	H	OH	<i>E. campestre</i> <i>E. maritimum</i> <i>E. giganteum</i>	[229]
72	Rutin	O-rha(1→6)glc	H	OH	<i>E. campestre</i> <i>E. octophyllum</i>	[229]
73	luteolin 7-O-β-D-glucopyranoside	H	Glc	OH	<i>E. campestre</i>	[229]
74	Astragalin	O-glc	H	H	<i>E. campestre</i> <i>E. maritimum</i>	[229]
75	kaempferol 7-O-α-L-rhamnopyranoside	H	Rha	H	<i>E. campestre</i>	[52]
76	kaempferol 3-β-D-glucopyranosyl-7-O-α-L-rhamnopyranoside	O-glc	Rha	H	<i>E. maritimum</i> <i>E. macrocalyx</i>	[229]
77	kaempferol 3,7-di-O-α-L-rhamnopyranoside	O-rha	Rha	H	<i>E. campestre</i> <i>E. planum</i> <i>E. giganteum</i>	[213]
78	kaempferol-3-O-(6-O-β-D-glucopyranosyl)-β-D-galactopyranoside	O-glc(1→6)gal	H	H	<i>E. planum</i>	[213]
79	kaempferol 3-O-β-D-(2-p-E-hydroxycinnamoyl)-glucopyranoside	p-E-hydroxycinn	H	-		
80	kaempferol 3-O-β-D-(2-p-Z-hydroxycinnamoyl)-glucopyranoside	p-Z-hydroxycinn	H	-	<i>E. campestre</i>	[213]
81	kaempferol-3-O-(2-O-trans-p-methoxycoumaroyl)-6-O-trans-p-coumaroyl)-β-D-glucopyranoside	p-Emethoxycoum	p-E-coum	-	<i>E. campestre</i>	[229]
82	kaempferol-3-O-(2,6-di-O-trans-p-coumaroyl)-β-D-glucopyranoside	p-E-coum,	p-E-coum	-	<i>E. yuccifolium</i>	
83	naringenine 7-O-L-rhamnopyranosyl-(1→2)-O-β-D-glucopyranoside	-	-	-	<i>E. dichotomum</i>	[216]

6-7-الكومارينات

الكومارينات من بين المركبات النادرة التي تم عزلها من هذا الجنس furanocoumarins (84-95)



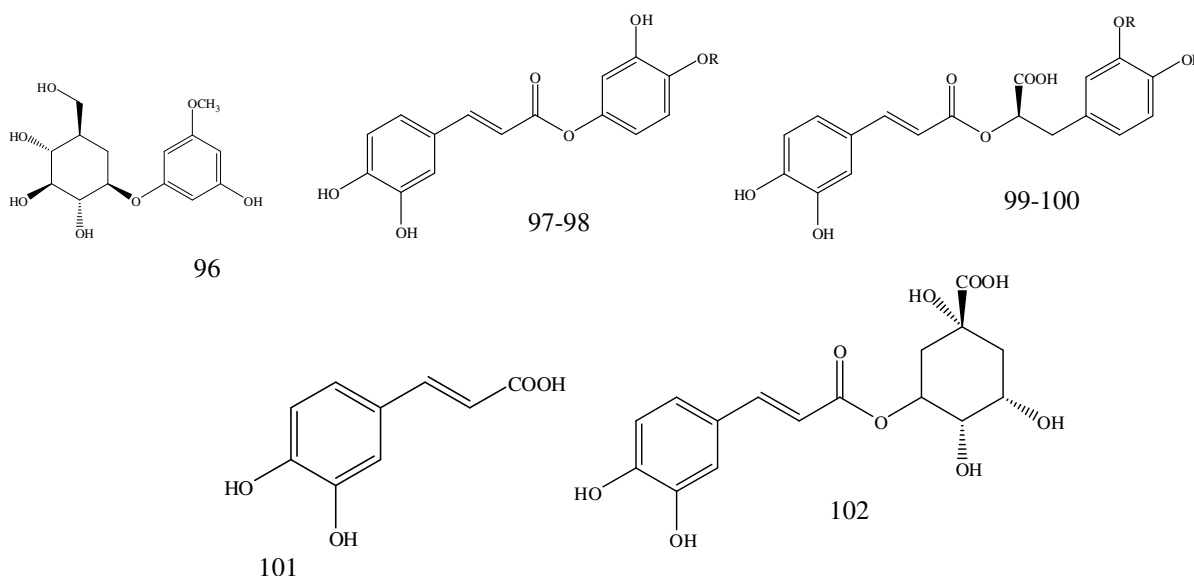
شكل -12- : هياكل لبعض الكومارينات

جدول رقم -12- : الكومارينات المعزولة من الجنس *Eryngium*

N°	المركبات	R1	R2	النوع	réf
84	Umbelliferon	H	OH	<i>E. biebersteinianum</i>	[213]
85	scopoletin	OCH ₃	OH	<i>E. bourgatii</i>	[213]
86	6,7-dimethoxycoumarin	OCH ₃	OCH ₃	<i>E. creticum</i>	[213]
87	bergaptin	-	-	<i>E. biebersteinianum</i>	[213]
88	decursinol	H	-	<i>E. biebersteinianum</i>	[213]
89	prantschimgin		-	<i>E. ilicifolium</i>	[213]
90	Deltoin		-	<i>E. creticum</i>	[213]
91	(+)-marmesin	H	-	<i>E. creticum</i> <i>E. ilicifolium</i>	[213]
92	aegelinol benzoate		-	<i>E. campestre</i>	[229]
93	Agasyllin		-	<i>E. campestre</i>	[229]
94	Grandivittin		-	<i>E. biebersteinianum</i>	[229]
95	Aegelinol	H	-	<i>E. campestre</i>	[229]

7-7-الفينولات

يحتوي الجنس على بعض المركبات الفينولية (96-102)



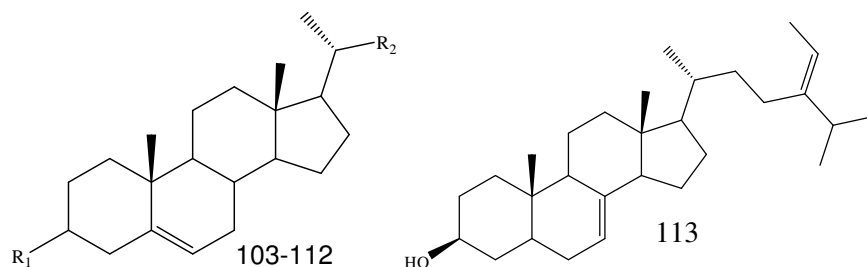
شكل -13- : مركبات فينولية

جدول رقم -13- : الفينولات المعزولة من الجنس *Eryngium*

N°	المركبات	R	النوع	réf
96	1-β-D-Glucopyranosyloxy-3-methoxy-5-hydroxybenzene	-	<i>E. creticum</i>	[213]
97	3,4-dihydroxyphenyl caffeate	H	<i>E. yuccifolium</i>	[216]
98		Glc		
99	(4-β-D-glucopyranosyloxy)-3-hydroxyphenyl caffeate	H	<i>E. yuccifolium</i>	[216]
100	R-(+)-rosmarinic acid	Glc	<i>E. alpinum</i>	[213]
101	R-(+)-3'-O-β-D-glucopyranosyl rosmarinic acid	-	<i>E. alpinum</i> <i>E. bourgatii</i> (<i>E. amethystinum</i>) <i>E. maritimum</i> <i>E. campestre</i>	[213]
102	caffeic acid	-	<i>E. yuccifolium</i>	[216]

8-7-الستيروولات

11 مركبا من نوع ستيروول مختلفة البنية تم عزلها من هذا الجنس (103-113)



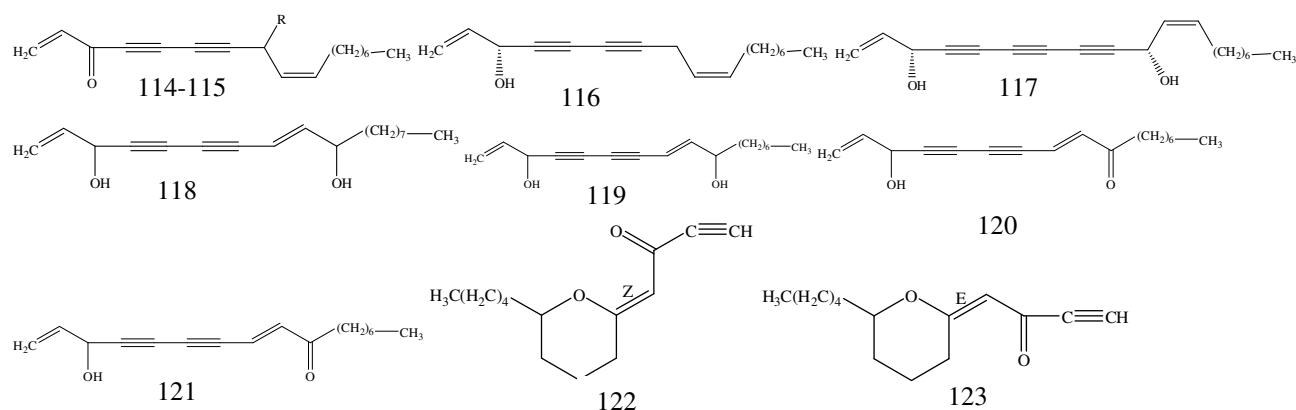
شكل -14- : مركبات ستيروولية

جدول رقم -14- : الستيروولات المعزولة من الجنس *Eryngium*

N°	المركبات	R1	R2	النوع	réf
103	β -sitosterol	β -OH		<i>E. foetidum</i>	[230]
104	β -sitosterol 3-O- β -D-glucopyranoside	β -O-Glc		<i>E. creticum</i>	[213]
105	stigmasterol	β -OH		<i>E. foetidum</i>	[230]
106	stigmasterol 3-O- β -D-glucopyranoside	β -O-Glc		<i>E. dichotomum</i>	[213]
107	campesterol	β -OH		<i>E. foetidum</i>	[230]
108	brassicasterol	β -OH		<i>E. foetidum</i> <i>E. agavifolium</i>	[230]
109	3-cholesterol	α -OH		<i>E. foetidum</i>	[230]
110	(-)-clerosterol	β -OH		<i>E. foetidum</i>	[230]
111	Δ^7 -avenosterol	β -OH		<i>E. foetidum</i>	[230]
112	Δ^7 -avenasterol	β -OH		<i>E. foetidum</i>	[230]
113	$\Delta^{3,24}$ -stigmastadienol	-	-	<i>E. foetidum</i>	[230]

9-7-الاسيتيلات

يحتوي الجنس *Eryngium* على عدة مركبات من نوع متعدد الاسيتيلات (114-123)



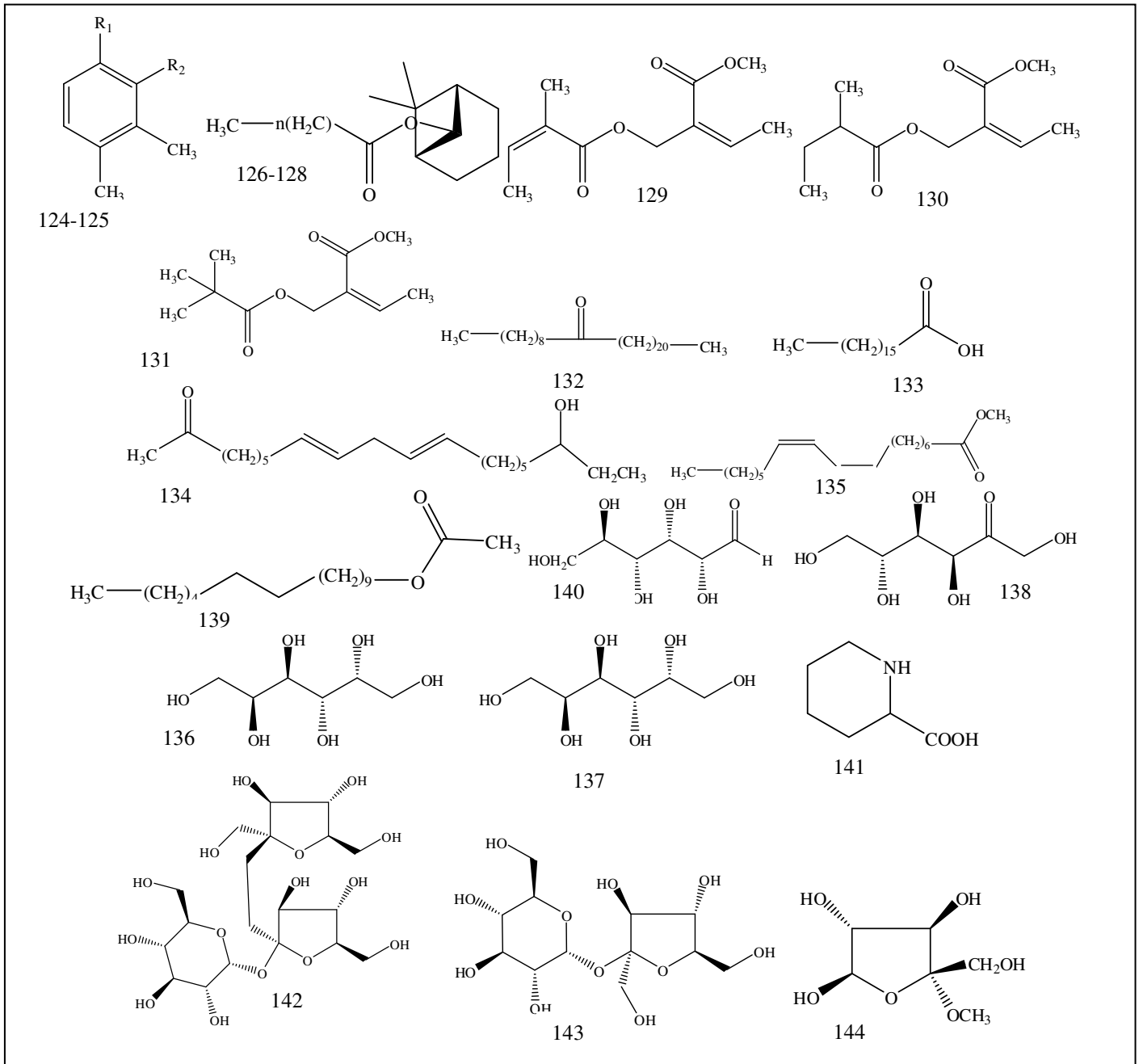
شكل 15- : مركبات اسيتيلية

جدول رقم 15- : الاسيتيلات المعزولة من الجنس *Eryngium*

N°	المركبات	R	النوع	réf
114	Falcarinone	H	<i>E. yuccifolium</i> <i>E. bourgatii</i>	[231]
115	falcarinolone	OH	<i>E. bourgatii</i>	[232]
116	Falcarinol	-	<i>E. yuccifolium</i> <i>E. bourgatii</i>	[231]
117	Yuccifolol	-	<i>E. yuccifolium</i>	[231]
118	1,8-heptadecadiene-4,6-diyne-3,9-diol	-	<i>E. yuccifolium</i>	[231]
119	(8E)-1,8-Heptadecadiene-4,6-diyne-3,10-diol	-	<i>E. agavifolium</i>	[232]
120	(Z)-15-hydroxy-9,16-Heptadecadiene-11,13-diyne-8-one	-	<i>E. agavifolium</i>	[232]
121	(E)-15-hydroxy-9,16-Heptadecadiene-11,13-diyne-8-one	-	<i>E. agavifolium</i>	[232]
122	(Z)-6-pentyl-2-[2-oxobutin-(3)yliden]tetrahydropyran	-	<i>E. bourgatii</i>	[232]
123	(E)-6-pentyl-2-[2-oxobutin-(3)yliden]tetrahydropyran	-	<i>E. bourgatii</i>	[232]

10-7- مركبات أخرى Miscellaneous

اضافة الى المركبات المذكورة سابقا بينت الأبحاث كذلك وجود 18 مركبا موزعة على عدة هياكل من *cis*-crotonic acid methyl ester، (128-126) *cis*-chrysanthenyl esters، (125-124) trimethylbenzaldehydes 10-hentriacontanone، (137-135) chain-aliphatic acids، (133-132) chain-aliphatic ketones، (131-129) (138) زيادة على هذه المركبات نجد أيضا (141) piperidine-2-carboxylic acid و ثلاثة سكريات (142-144)



شكل 16- : مركبات أخرى

جدول رقم 16- : مركبات أخرى متفرقة معزولة من الجنس *Eryngium*

N°	المركبات	R1	R2	R3	النوع	réf
124	2,3,4-trimethylbenzaldehyde	CHO	CH ₃	-	<i>E. varrifolium</i> <i>E. bourgatii</i> (<i>E.amethystinum</i>) <i>E. serbicum</i>	[226] [228]
125	2,3,6-trimethylbenzaldehyde	CH ₃	CHO	-	<i>E. varrifolium</i> <i>E. bourgatii</i> <i>E. serbicum</i>	[123]
126	<i>cis</i> -chrysanthenyl acetate	-	-	0	<i>E. planum</i>	[226]
127	<i>cis</i> -chrysanthenyl hexanoate	-	-	4	<i>E. planum</i>	[233]
128	<i>cis</i> -chrysanthenyl octanoate	-	-	6	<i>E. planum</i>	[233]
129	2-angeloyloxymethyl- <i>cis</i> -crotonic acid methyl ester	-	-	-	<i>E. varrifolium</i> <i>E. bourgatii</i> <i>serbicum</i>	[123]
130	2,3,6-trimethylbenzaldehyde	-	-	-	<i>E. bourgatii</i> <i>serbicum</i>	[123]
131	2-(2-methyl-butiryloxymethyl)- <i>cis</i> -crotonic acid methylester	-	-	-	<i>E. varrifolium</i> <i>E. bourgatii</i> <i>E. serbicum</i>	[123]
132	2-isovaleryloxymethyl- <i>cis</i> -crotonic acid methylester	-	-	-	<i>E. maritimum</i>	[226]
133	10-hentriacontanone	-	-	-	<i>E. creticum</i>	[233]
134	eicosa-8,11-dien-18-ol-2-one	-	-	-	<i>E. agavifolium</i>	[226]
135	hexadecanoic acid	-	-	-	<i>E. agavifolium</i>	[226]
136	(9Z,11Z)-9,11-octadecadienoic acid, methyl ester	-	-	-	<i>E. agavifolium</i>	[226]
137	(7Z)-7-hexadecen-1-ol, 1-acetate	-	-	-	<i>E. planum</i>	[213]
138	1-kestose	-	-	-	<i>E. dichotomum</i>	[234]
139	sucrose	-	-	-	<i>E. dichotomum</i>	[213, 234]
140	2- <i>O</i> -methyl--D-fructofuranose	-	-	-	<i>E. planum</i>	[213]
141	D-glucose	-	-	-	<i>E. dichotomum</i>	[213, 234]
142	D-furanose	-	-	-	<i>E. dichotomum</i> <i>E. creticum</i> <i>E. campestre</i> <i>E. caeruleum</i> <i>E. macrocalyx</i>	[53, 91] [85] [235] [86] [234]
143	D-mannitol	-	-	-	<i>E. varrifolium</i> <i>E. bourgatii</i> <i>E. serbicum</i>	[123]
144	D-galactitol	-	-	-	<i>E. maritimum</i>	[226]

8- الدراسة النباتية لـ *Eryngium tricuspidatum* L.

1-8- وصف النبتة:

E. tricuspidatum نبتة عشبية شوكية، معمرة أو سنوية، تنمو حتى ارتفاع حوالي 1.5m تتطور خلال الفترة ما بين شهر أوت و سبتمبر، تعرف عند عامة الناس بالاسم الشعبي ايشكموغوريكا " *Aïchacoum gorika*" تتوطن في بلاد الشام، المغرب العربي، إسبانيا وصقلية، أوراقها رمادية و بسيطة، تتوضع بشكل متقابل فيما بينها، زهورها عبارة عن أشواك ذات لون أزرق فضي وباللون الأزرق في نهاية الفروع، يحتوي الكاس على خمسة أسنان ورقية الشكل و شوكية، خمسة بتلات صغيرة و متقاربة، الثمار تكون بيضاوية الشكل [3]



شكل - 17 - صورة فوتوغرافية للنبتة *E. tricuspidatum* [3]

2-8- التصنيف النظامي للنبتة [2]:

Magnoliophyta (Angiospermes)	المملكة:
Campanulidées ou Euastéridées	القسم:
Dicotylédones	
Arabiales	الرتبة
Apiace	العائلة
<i>Eryngium</i>	الجنس
<i>Eryngium tricuspidatum</i> L.	النوع

الجزء 3 : عائلة
Asteraceae

1- العائلة Asteraceae

مدخل

تعتبر العائلة (Asteraceae) واحدة من أكبر العائلات النباتية و أوسعها انتشاراً، تنتمي إلى صف ثنائيات الفلقة، و معظم أنواعها عبارة عن نباتات عشبية كما يمكن أن تكون أشجاراً أو شجيرات، تتواجد في كل بقاع العالم و تستوطن في جميع البيئات، حيث تضم حوالي 1620 جنساً وأكثر من 23000 نوع، يعتبر *Senecio* أكثر اجناسها من حيث عدد النباتات إذ يحتوي على 1500 نوع ثم يليه *Vernonia* بـ 1000 نوع و كل من *Cousinia* و *Centaurea* بـ 600 نوع [236]

1- التوزيع الجغرافي للعائلة Asteraceae

تتوزع العائلة (Asteraceae) في جميع أنحاء العالم، كونها متواجدة في كل مكان باستثناء القارة القطبية الجنوبية. و لا شك أنها متعددة وخاصة في المناطق الاستوائية وشبه الاستوائية بما في ذلك أمريكا الوسطى، و شرق البرازيل، و البحر الأبيض المتوسط أفريقيا، و آسيا الوسطى وجنوب غرب الصين (الشكل 1) [236].



الشكل 1- خارطة انتشار أنواع العائلة Asteraceae [236]

2- الخصائص المرفولوجية [237]:

عبارة عن أعشاب، و أزهار منتظمة أو وحيدة التناظر خماسية الأوراق الزهرية إلا المتاع فيتكون من عدد قليل من الكرابل، و أهم ميزة لهذه العائلة هي التحام متوك الأسدية في أنبوبة متكبة. نباتات العائلة Asteraceae تتكون من أوراق متبادلة و قد تكون متقابلة و هي بسيطة عديمة الأذينات، تحتوي على هوامش كلية أو مسننة و قد تتحول إلى أشواك في النباتات الجافة، و التعرق ريشي و قد يكون متوازيًا، غالباً ما تحتوي على قنوات إفرازية.

الازهار مغلقة بعدة قنابات تعرف بالقلافة، و قد يوجد نوعان من الأزهار، أزهار شعاعية خارجية مؤنثة و أزهار قرصية داخلية مذكرة، و تخرج كل زهرة من إبط قنابة شفافة، و قد لا توجد

قنابات في بعض النورات، و في بعض الأنواع تتركب النورة من نوع واحد من الأزهار إما أزهار شعاعية كما يختلف عدد الأزهار في النورة فيصل إلى المئات، و قد توجد زهرة واحدة محاطة بعدة قنابات، و قد يكون الحامل الزهري مسطحا أو محدبا أو مستطيلا أو مقعرا. و تمتاز هذه الفصيلة بتجمع أزهارها في نورات مهمة، حيث تكون ظاهرة مهما صغرت.

:



الشكل : 2. الصورة الفوتوغرافية لنبات Asteraceae [8]

3- التصنيف العلمي للعائلة Asteraceae

تصنف العائلة Asteraceae حسب الجدول -1-

جدول-1- التصنيف العلمي للعائلة Asteraceae

Plantae :	المملكة:
Magnoliophyta	القسم:
Magnoliopsida :	الصف:
Rosidae :	الفئة الفرعية:
Asterales :	الرتبة
Asteraceae	العائلة

4- الجنس *Cladanthus*

ينتمي الجنس *Cladanthus* إلى العائلة *Asteraceae*، يرتبط بثلاثة أجناس *Chamaemelum*، *Anthemis*، *Ormenis*، يعتبر من اصغر الأجناس في المملكة النباتية إذ يحتوي على خمسة أنواع تتوزع في منطقة البحر الأبيض المتوسط وجنوب غرب أوروبا^[238] و على نطاق واسع في الجزائر والمغرب وشمال وشرق جزء من حوض البحر الأبيض المتوسط، و تتواجد أنواعه عادة في الغابات، و الحقول والمراعي الرملية والحجرية والجبال المنخفضة. كما ينمو في التربة الرملية في شمال المغرب على طول ساحل المحيط الأطلسي. و تستخدم أساسا لاستخراج الزيت العطري الذي يتميز برائحة الكافور. يستعمل في مستحضرات التجميل والطب وخاصة في صناعة العطور^[238]

5- استعمالات نباتات الجنس *Cladanthus*، *Anthemis* و *Chamaemelum*، في الطب التقليدي

تستخدم بعض الأنواع من الجنس *Cladanthus* على نطاق واسع في الطب الشعبي و في تحضير بعض الأدوية. كمضاد للسعال، و مضاد للتشنج، خاصة النوع *Cladanthus mixtus* الذي يستعمل في المغرب باعتباره مزيل للقلق وإعادة التوازن للجهاز العصبي المركزي، كما تستعمل في معالجة التهاب القصور الكبدية و التهابات المعدة و القولون^[238]

6- الفعالية البيولوجية للأجناس *Cladanthus*، *Anthemis* و *Chamaemelum*، *Ormenis*

اثبت دراسات بيولوجية على هذا الأجناس وجود بعض الفعاليات بيولوجية الممثلة في الجدول 1-
الجدول 2- الفعاليات البيولوجية لبعض أنواع للأجناس *Cladanthus*، *Anthemis* و

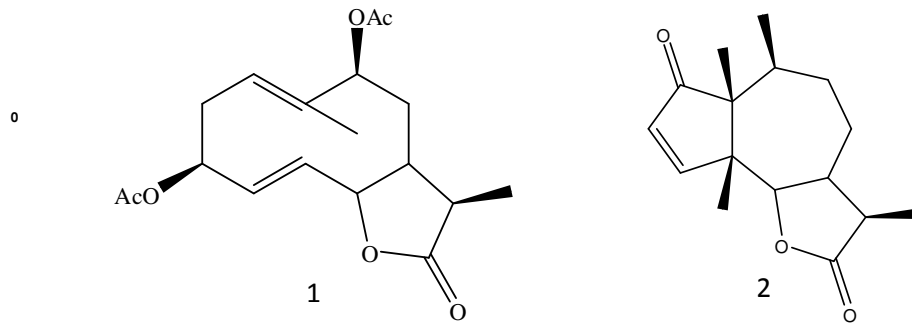
Ormenis، *Chamaemelum*

المرجع	النوع	الفعالية البيولوجية
<i>Cladanthus</i>		
[239]	<i>Cladanthus mixtum</i>	Antioxydant
[239]	<i>Cladanthus mixtum</i>	Antibacterial
<i>Chamaemelum</i>		
[239]	<i>Chamaemelum mixtum</i>	Antifongique
[239]	<i>Chamaemelum mixtu</i>	Antibacterial
[240]	<i>Chamaemelum mixtum</i>	anti corrosive
[241]	<i>Chamaemelum nobile</i>	Fumigant toxicity
<i>Ormenis</i>		
[241]	<i>Ormenis multicaulis</i>	Fumigant toxicity
[239]	<i>Ormenis Africana</i>	Antioxidant

7- نواتج الايض الثانوي للجنس *Cladanthus*

بين المسح البيبلوغرافي لأبحاث أجريت على الجنس *Cladanthus* وجود أربع مركبات جديدة تم عزلها من نوعين من هذا الجنس، مركبين من عائلة السييكوتاريبينات اللاكتونية يندرجان تحت هيكلية *cladantholide* (1) و *elucidated* (2) من النبتة *Cladanthus arabicus* و مركبين من عائلة الكومارينات من النبتة *Chamaemelum mixtum* (3-4)

1- السييكوتاريبينات اللاكتونية

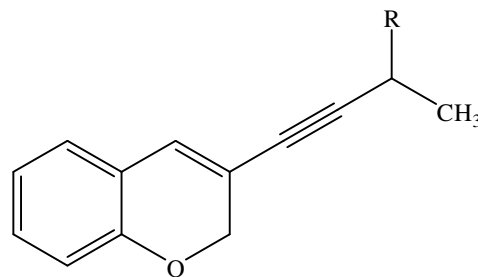


شكل 3- : مركبات سييكوتاريبينية معزولة من الجنس *Cladanthus*

جدول رقم-3 - : السييكوتاريبينات المعزولة من الجنس *Cladanthus*

n	المركبات	النوع	ref
1	2-oxy-1aH,5aH,6aH,7β-H,11α-H-guai-3,4-en-6,12-olide.	<i>C. arabicus</i>	[240]
2	3-β-9-β-diacetoxy-6βH,7αH-germacra-1(10),4(5)-dienen-6-12olide.	<i>C. arabicus</i>	[240]

2- الكومارينات



شكل 4- : مركبات كومارينية معزولة من الجنس *Cladanthus*

جدول رقم-4 - : الكومارينات المعزولة من الجنس *Cladanthus*

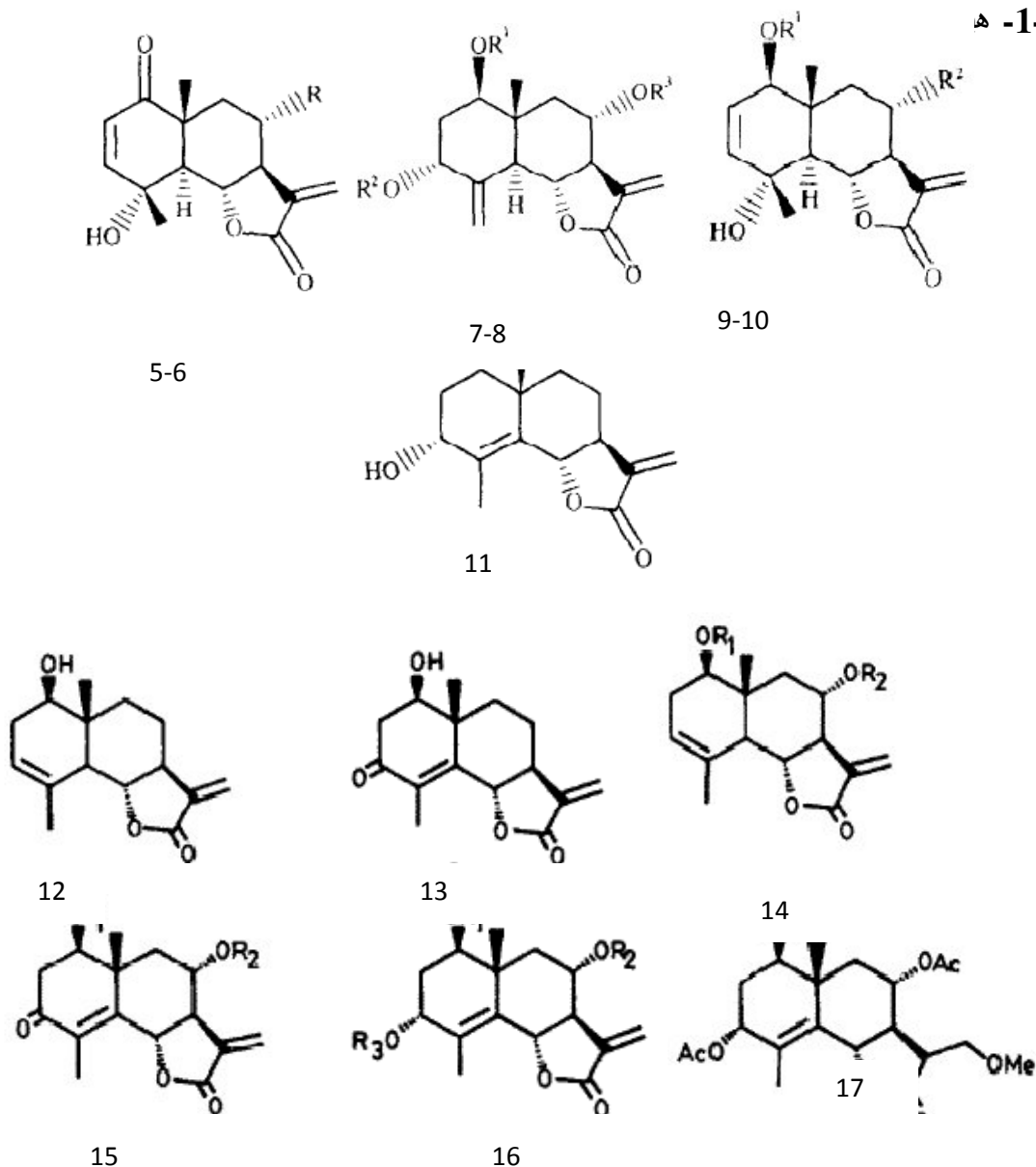
N°	اسم المركب	R	النوع	réf
3	Corfin	H	<i>C. mixtum</i>	239]
4	3'-hydroxycorfin	OH	<i>C. mixtum</i>	239]

8- نواتج الايض الثانوي للجنس *Chamaemelum*

إن كل الأبحاث التي أجريت على الجنس *Chamaemelum* تركزت على النبتة *Chamaemelum fuscatum* حيث بينت أن معظم المركبات المعزولة منها تنتمي إلى عائلة السوسيكوتاربيينات التي تندرج تحت هيكل eudesmanolides، بـ 9 مركبات (5-17) و هيكل bisabolene بـ مركبين (18-19)

8-1- السوسيكوتاربيينات

8-1-1 هـ

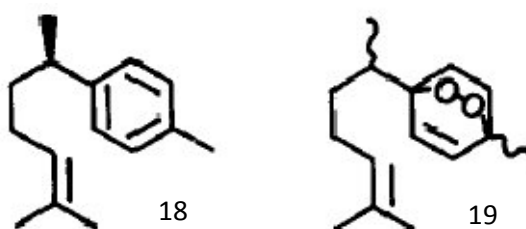


شكل 5- : مركبات سوسيكوتاربيينية معزولة من الجنس *Chamaemelum*

جدول رقم 5- : السيسكوتاربيينات المعزولة من الجنس *Chamaemelum*

N°	المركبات	R1	R 2	R 3	النوع	réf
5	8x-methacryloyloxy	H	-	-	<i>C. fuscatum</i>	[238]
6	8x-methacryloyloxy	H	-	OMca	<i>C. fuscatum</i>	[238]
7	3r-hydroxysamethacryloyloxyreynosin	H	-	OiBu	<i>C. fuscatum</i>	[238]
8	3α-hydroxy-Xrisobutyryloxyreynosin	H	Ac	OMca	<i>C. fuscatum</i>	[238]
9	Sentamarine	-	-	-	<i>C. fuscatum</i>	[238]
10	Armexilofine	-	-	-	<i>C. fuscatum</i>	[239]
11	Armefolin	-	-	-	<i>C. fuscatum</i>	[239]
12	8α-methacryloyloxybalchanin	H	Mca	-	<i>C. fuscatum</i>	[239]
13	8α-isobutyryloxybalchanin	H	iBu	-	<i>C. fuscatum</i>	[239]
14	8α-methacryloyloxy armexilofine	H	OMca	-	<i>C. fuscatum</i>	[239]
15	8α-isobutyryloxyarmexilofine	H	OiBu	-	<i>C. fuscatum</i>	[239]
16	8α-methacryloyloxyarmelofine	H	OMca	-	<i>C. fuscatum</i>	[239]
17	8α-isobutyryloxyarmelofine	H	OiBu	-	<i>C. fuscatum</i>	[239]

2-1-8 هيكل bisabolene



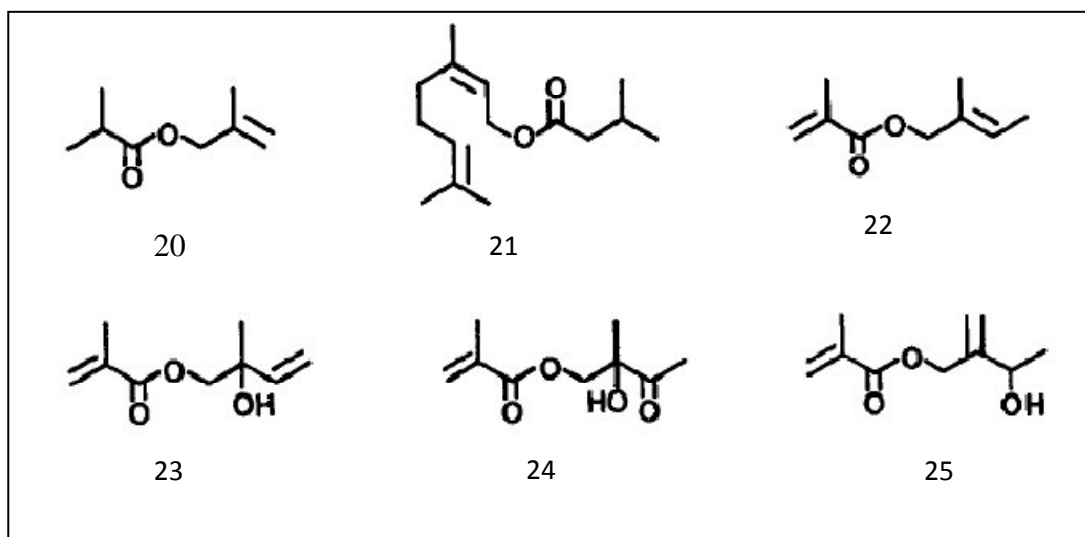
شكل 6- : مركبات سيسكوتاربيينية معزولة من الجنس *Chamaemelum*

جدول رقم 6- : السيسكوتاربيينات المعزولة من الجنس *Chamaemelum* ذو هيكل bisabolene

N°	المركبات	R1	R 2	النوع	réf
18	(-)-ar-curcumene	H	OMca	<i>C. fuscatum</i>	[241]
19	Bisabolen-1,4-endoperoxide	H	OiBu	<i>C. fuscatum</i>	[241]

2-8- المركبات الاستيرية

تم عزل ستة مركبات استيرية من نفس النبتة *Chamaemelum fuscatum* أربع مركبات منها عزلت لأول مرة من المملكة النباتية



شكل 7- : مركبات استيرية معزولة من الجنس *Chamaemelum*

جدول رقم 7- : الاسيتيلات المعزولة من الجنس *Chamaemelum*

N°	المركبات	النوع	réf
20	Neryl isoalerate	<i>C. fuscatum</i>	[239]
21	Nethyl-trans-5-(2-thienyl)pent-4-in-	<i>C. fuscatum</i>	[239]
22	2-methallyl isoalerate	<i>C. fuscatum</i>	[239]
23	2-methyl-2E-butenyl methacrylate	<i>C. fuscatum</i>	[239]
24	2-methyl-2-methyl-3-butenyl methacrylate	<i>C. fuscatum</i>	[239]
25	Oxobutyl methacrylate 2-hydroxy-2-methyl	<i>C. fuscatum</i>	[239]

-9 الدراسة النباتية لـ *Cladanthus mixtus*

-1-9 وصف النبتة:

C. mixtus. تملك عدة أسماء منها (*Chamaemelum mixtum* (L.)، *Ormenis mixta* (L.)، *Anthemis mixta* L. [3]، هي نبتة عطرية سنوية او معمرة، نجدها خاصة في مناطق البحر الابيض المتوسط، تعرف بالاسم الشعبي "الحلالة، Hellâla" [3]، يتراوح طول ساقها ما بين 10 - 40 cm، أوراقها مسننة و سميكة نوعا ما، وعادة ما تنقسم مرة أخرى و نادرا مرتين، حادة في الشكل النهائية، بتلاتها تتواجد بين الزهور، بيضاء اللون و تكون صفراء في القاعدة تتطور ما بين شهر جوان حتى شهر سبتمبر، أزهارها صفراء اللون في المنتصف بيضاوية أو مستطيلة الشكل، حادة و مطوية [3]



الشكل -8- صورة فوتوغرافية للنبتة *Cladanthus mixtus*. [3]

-2-9 التصنيف النظامي للنبتة:

Plantae :	المملكة:
Magnoliophyta	القسم:
Magnoliopsida :	الصنف:
Rosidae :	الفئة الفرعية:
Asterales :	الرتبة
Asteraceae	العائلة
<i>Cladanthus</i>	الجنس
<i>Cladanthus mixtus</i> (L.) Oberpr. & Vogt	النوع

المراجع

1. Ahmad, V. U., and Jassbi, A. R. (1998) Two pentacyclic diterpene esters from *Euphorbia decipiens*, *Phytochemistry* 48, 1217-1220.
2. Wang, L.-Y., Wang, N.-L., Yao, X.-S., Miyata, S., and Kitanaka, S. (2003) Euphane and tirucallane triterpenes from the roots of *Euphorbia kansui* and their in vitro effects on the cell division of *Xenopus*, *Journal of Natural Products* 66, 630-633.
3. Quezel, P., and Santa S. (1963) Nouvelle Flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionales, vol. 2. CNRS, Paris.
4. Urones, J. G., Barcala, P. B., Cuadrado, M. J. S., and Marcos, I. S. (1988) Diterpenes from the latex of *Euphorbia broteri*, *Phytochemistry* 27, 207-212.
5. Hiller, K., Keipert, M., Pfeifer, S., and Kraft, R. (1974) The leaf sapogenin spectrum in *Euphorbia cornigera*. 20. Contribution on the content of several Saniculoideae, *Die Pharmazie* 29, 54-57.
6. Gödecke, T., Kaloga, M., and Kolodziej, H. (2005) A phenol glucoside, uncommon coumarins and flavonoids from *Pelargonium sidoides* DC, *Zeitschrift für Naturforschung B* 60, 677-682.
7. Abdel-Monem, A. R., Abdel-Sattar, E., Harraz, F. M., and Petereit, F. (2012) Chemical investigation of *Euphorbia schimperi* C. Presl, *Records of Natural Products* 2, 39.
8. Struwe, L. (2009) Field identification of the 50 most common plant families in temperate regions.
9. Akihisa, T., Kithsiri Wijeratne, E., Tokuda, H., Enjo, F., Toriumi, M., Kimura, Y., Koike, K., Nikaido, T., Tezuka, Y., and Nishino, H. (2002) Eupha-7, 9 (11), 24-trien-3 β -ol ("Antiquol C") and other triterpenes from *Euphorbia antiquorum* latex and their inhibitory effects on epstein– barr virus activation, *Journal of Natural Products* 65, 158-162.
10. Di Vincenzo, E. (2009) Kitab al-adwiya al-mufrada di Abu Ja'far al-Ghafiqi (XII secolo). Edizione del capitolo'Alif.
11. Vasas, A., Forgo, P., Orvos, P. t., Tálosi, L. s., Csorba, A., Pinke, G., and Hohmann, J. (2016) Myrsinane, premyrsinane, and cyclomyrsinane diterpenes from *euphorbia falcata* as potassium ion channel inhibitors with selective g protein-activated inwardly rectifying ion channel (GIRK) blocking effects, *Journal of Natural Products* 79, 1990-2004.
12. Li, J., Xu, L., and Wang, F. P. (2010) New Cytotoxic Myrsinane-type diterpenes from *Euphorbia prolifera*, *Helvetica Chimica Acta* 93, 746-752.
13. Haba, H., Lavaud, C., Harkat, H., Magid, A. A., Marcourt, L., and Benkhaled, M. (2007) Diterpenoids and triterpenoids from *Euphorbia guyoniana*, *Phytochemistry* 68, 1255-1260.
14. Giner, J.-L., Berkowitz, J. D., and Andersson, T. (2000) Nonpolar Components of the Latex of *Euphorbia p eplus*, *Journal of Natural Products* 63, 267-269.
15. Piao, S., Ito, A., Li, S., Huang, Y., Ciais, P., Wang, X., Peng, S., Nan, H., Zhao, C., and Ahlstrom, A. (2012) Chemical constituents of *Euphorbia tangutica*.
16. Baloch, I. B., Baloch, M. K., and us Saqib, Q. N. (2008) Anti-tumor 12-deoxyphorbol esters from *Euphorbia cornigera*, *European journal of medicinal chemistry* 43, 274-281.
17. Aichour, S., Haba, H., Benkhaled, M., Harakat, D., and Lavaud, C. (2014) Terpenoids and other constituents from *Euphorbia bupleuroides*, *Phytochemistry Letters* 10, 198-203.
18. Jadranin, M., Pešić, M., Aljančić, I. S., Milosavljević, S. M., Todorović, N. M., Podolski-Renić, A., Banković, J., Tanić, N., Marković, I., and Vajs, V. E. (2013) Jatrophane diterpenoids from the latex of *Euphorbia dendroides* and their anti-P-

- glycoprotein activity in human multi-drug resistant cancer cell lines, *Phytochemistry* 86, 208-217.
19. Sawarkar, H., Dhongade, H., Pandey, A., Biswas, D., Kashyap, P. P., and Kaur, C. International Research Journal Of Pharmacy.
 20. Tao, W.-W., Duan, J.-A., Tang, Y.-P., Yang, N.-Y., Li, J.-P., and Qian, Y.-F. (2013) Casbane diterpenoids from the roots of *Euphorbia pekinensis*, *Phytochemistry* 94, 249-253.
 21. Cary, D. C., Fujinaga, K., and Peterlin, B. M. (2016) *Euphorbia Kansui* Reactivates Latent HIV, *PloS one* 11, 168027.
 22. Li, E.-T., Liu, K.-H., Zang, M.-H., Zhang, X.-L., Jiang, H.-Q., Zhou, H.-L., Wang, D.-Y., Liu, J.-G., Hu, Y.-L., and Wu, Y. (2015) Chemical constituents from *Euphorbia hirta*, *Biochemical Systematics and Ecology* 62, 204-207.
 23. Vimal, J. B., and Das, S. S. M. (2015) Toxicity of *Euphorbia antiquorum* latex extract to fresh water fish *Poecilia reticulata*.
 24. Hsieh, W.-T., Lin, H.-Y., Chen, J.-H., Kuo, Y.-H., Fan, M.-J., Wu, R. S.-C., Wu, K.-C., Wood, W. G., and Chung, J.-G. (2011) Latex of *Euphorbia antiquorum* induces apoptosis in human cervical cancer cells via c-jun n-terminal kinase activation and reactive oxygen species production, *Nutrition and cancer* 63, 1339-1347.
 25. Cateni, F., Falsone, G., Zilic, J., Bonivento, P., Zacchigna, M., Žigon, D., Sosa, S., and Altinier, G. (2004) Glyceroglycolipids from *Euphorbia nicaeensis* All. with antiinflammatory activity, *Arkivoc* 2004, 54-65.
 26. Battu, G., Ethadi, S., Veda, P., Swathi, P., Chandrika, K., and Rao, V. (2011), Evaluation of antioxidant and anti-inflammatory activity of *Euphorbia heyneana* Spreng Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine , 191-194.
 27. Chen, J., Er, H. M., Mohamed, S. M., and Chen, Y. S. (2015) In vitro anti-inflammatory activity of fractionated *Euphorbia hirta* aqueous extract on rabbit synovial fibroblasts, *Biomed J* 38, 301-306.
 28. Garipelli, N., Runja, C., Potnuri, N., and Pigili, R. K. (2012) Anti-inflammatory and Anti-oxidant activities of ethanolic extract of *Euphorbia thymifolia* Linn whole plant, *International Journal of Pharmacy & Pharmaceutical Sciences* 4, 516-519.
 29. Abo-dola, M. A., and Lutfi, M. F. (2016) Anti-inflammatory activity of *Euphorbia aegyptiaca* extract in rats, *International journal of health sciences* 10, 69.
 30. Gaur, K., Rana, A., Nema, R., Kori, M., and Sharma, C. (2009) Anti-inflammatory and analgesic activity of hydro-alcoholic leaves extract of *Euphorbia neriifolia* Linn, *Asian journal of pharmaceutical and clinical research* 2, 26-29.
 31. Al-Okbi, S. Y., and El-Sayed, E. M. (2002) Effect of *Ruta graveolens* L. and *Euphorbia peplus* L. anti-inflammatory extracts on nutritional status of rats and the safety of their use.
 32. Choi, H. M., and Lim, S. Y. (2014) Effect of *Euphorbia supina* Extract on Antioxidant Activity. *The Open Nutraceuticals Journal*, 7, 28-32
 33. Salar, R. K., Sharma, P., and Purewal, S. S. (2015) In vitro antioxidant and free radical scavenging activities of stem extract of *Euphorbia trigona* Miller, *Tang Humanitas Medicine* 5, 14.11-14.16.
 34. Basma, A. A., Zakaria, Z., Latha, L. Y., and Sasidharan, S. (2011) Antioxidant activity and phytochemical screening of the methanol extracts of *Euphorbia hirta* L, *Asian Pacific journal of tropical medicine* 4, 386-390.
 35. Gudipudi, S. P., Puranik, D. S., Alla, R., Ajarapu, U., and Kistammagari, T. R. (2015) Role of *Euphorbia thymifolia* L. ethanolic root extract in treating female reproductive dysfunction in rats, *International Journal of Pharmacological Research* 5, 75-79.

36. Lin, C.-C., Cheng, H.-Y., Yang, C.-M., and Lin, T.-C. (2002) Antioxidant and antiviral activities of *Euphorbia thymifolia* L, *Journal of Biomedical science* 9, 656-664.
37. Smara, O., Julia, A., Moral-Salmi, C., Vigor, C., Vercauteren, J., and Legseir, B. (2014) Flavonoids from *Euphorbia guyoniana* Boissier & Reuter, *Journal of Life Sciences* 8.
38. Hanane, F., Abdellah, E.-c., and Abdeslam, L. (2014) In vitro antioxidant and antibacterial activity of the root extract of *Euphorbia resinifera*, *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry* 2.
39. Rajeh, M. A. B., Zuraini, Z., Sasidharan, S., Latha, L. Y., and Amutha, S. (2010) Assessment of *Euphorbia hirta* L. leaf, flower, stem and root extracts for their antibacterial and antifungal activity and brine shrimp lethality, *Molecules* 15, 6008-6018.
40. Rojas, J., Velasco, J., Morales, A., Díaz, T., and Meccia, G. (2008) Evaluation of antibacterial activity on different solvent extracts of *Euphorbia caracasana* Boiss and *Euphorbia cotinifolia* L.(Euphorbiaceae) collected in Venezuela, *Boletín Latinoamericano y del Caribe de Plantas Medicinales y Aromáticas* 7, 198-201.
41. Kamba, A. S., and Hassan, L. G. (2010) Phytochemical screening and antimicrobial activities of *Euphorbia balsamifera* leaves, stems and root against some pathogenic microorganisms, *African Journal of Pharmacy and Pharmacology* 4, 645-652.
42. Goyal, M., Sasmal, D., and Nagori, B. P. (2012) GCMS analysis and antimicrobial action of latex of *Euphorbia caducifolia*, *Journal of Intercultural Ethnopharmacology* 1, 119-123.
43. Mohammadi, S., Asgary, V., Shandiz, S. A. S., Heidari, E., Jozaghkar, H., Cohan, R. A., and Mirzaie, A. (2015) Antimicrobial activity of methanolic root extracts of *Euphorbia condylocarpa* against pathogenic bacteria, *Advanced Studies in Biology* 7, 55-64.
44. Muthumani, D., Hedina, A., Kausar, J., and Anand, V. (2016) Phytopharmacological activities of *Euphorbia thymifolia* Linn, *Systematic Reviews in Pharmacy* 7, 30.
45. Mali, P. Y., and Panchal, S. S. (2013) A review on phyto-pharmacological potentials of *Euphorbia thymifolia* L, *Ancient science of life* 32, 165.
46. Ashok, B., Bhat, S. D., Shukla, V., and Ravishankar, B. (2011) Study on the diuretic activity of *Euphorbia fusiformis* Buch.-Ham. in albino rats, *AYU (An international quarterly journal of research in Ayurveda)* 32, 385.
47. Qureshi, N. A., Rahman, H. U., Ali, A., Naseer Ullah, S. A. A. S., and Khan, I. (2014) *In-vitro* evaluation of the anti-leishmanial activity of *Euphorbia helioscopia* stem extract in comparison with synthetic drug amphotericin B, *Asian Journal of Natural & Applied Sciences Vol* 3, 3.
48. Ogunlesi, M., Okiei, W., Ofor, E., and Osibote, A. E. (2009) Analysis of the essential oil from the dried leaves of *Euphorbia hirta* Linn (Euphorbiaceae), a potential medication for asthma, *African Journal of Biotechnology* 8.
49. Tiwari, P., Kumar, K., Pandey, A. K., Pandey, A., and Sahu, P. (2011) Antihepatotoxic activity of *Euphorbia hirta* and by using the combination of *Euphorbia hirta* and *Boerhaavia diffusa* extracts on some experimental models of liver injury in rats, *Int J Innovative Pharm Res* 2, 126-130.
50. Vimal, J. B., and Das, S. S. M. (2015) Antifungal activity of *Euphorbia antiquorum* L. latex an in vitro study, *IJAR* 1, 25-28.
51. Gyuris, A., Szlavik, L., Minarovits, J., Vasas, A., Molnar, J., and Hohmann, J. (2009) Antiviral activities of extracts of *Euphorbia hirta* L. against HIV-1, HIV-2 and SIVmac251, *in vivo* 23, 429-432.

52. Cheng, H.-Y., Lin, T.-C., Yang, C.-M., Wang, K.-C., Lin, L.-T., and Lin, C.-C. (2004) Putranjivain A from *Euphorbia jolkini* inhibits both virus entry and late stage replication of herpes simplex virus type 2 *in vitro*, *Journal of Antimicrobial Chemotherapy* 53, 577-583.
53. Madureira, A., Ascenso, J., Valdeira, L., Duarte, A., Frade, J., Freitas, G., and Ferreira, M. (2003) Evaluation of the antiviral and antimicrobial activities of triterpenes isolated from *Euphorbia segetalis*, *Natural product research* 17, 375-380.
54. Sarker, S., and Nahar, L. (2007) *Chemistry for pharmacy students: general, organic and natural product chemistry*, John Wiley & Sons.
55. Shi, J.-G., Shi, Y.-P., and Jia, Z.-J. (1997) Sesquiterpenoids from *Euphorbia wangii*, *Phytochemistry* 45, 343-347.
56. Fattorusso, E., Lanzotti, V., Tagliatalata-Scafati, O., Tron, G. C., and Appendino, G. (2002) Bisnorsesquiterpenoids from *Euphorbia resinifera* Berg. and an expeditious procedure to obtain resiniferatoxin from its fresh latex, *European Journal of Organic Chemistry* 2002, 71-78.
57. Che, C.-T., Zhou, T.-X., Ma, Q.-G., Qin, G.-W., Williams, I. D., Wu, H.-M., and Shi, Z.-S. (1999) Diterpenes and aromatic compounds from *Euphorbia fischeriana*, *Phytochemistry* 52, 117-121.
58. Wang, Y.-B., Huang, R., Wang, H.-B., Jin, H.-Z., Lou, L.-G., and Qin, G.-W. (2006) Diterpenoids from the Roots of *Euphorbia fischeriana*, *Journal of Natural Products* 69, 967-970.
59. Sutthivaiyakit, S., Thapsut, M., and Prachayasittikul, V. (2000) Constituents and bioactivity of the tubers of *Euphorbia sessiliflora*, *Phytochemistry* 53, 947-950.
60. Satti, N., Suri, O., Dhar, K., Atal, C., Kawasaki, T., Miyahara, K., and Kawano, S. (1986) High resolution NMR and x-ray crystallography data of caudicifolin from *Euphorbia acaulis*, *Phytochemistry* 25, 1411-1413.
61. Ahmad, S., Seligmann, O., Wagner, H., and Hussain, G. (1977) Caudicifolin, a new diterpene from *Euphorbia caudicifolia*, *Phytochemistry* 16, 1844.
62. Morgenstern, T., Bittner, M., Silva, M., Aqueveque, P., and Jakupovic, J. (1996) Diterpenes and phloracetophenones from *Euphorbia portulacoides*, *Phytochemistry* 41, 1149-1153.
63. Jeske, F., Jakupovic, J., and Berendsohn, W. (1995) Diterpenes from *Euphorbia seguieriana*, *Phytochemistry* 40, 1743-1750.
64. Wang, W., and Ding, X. (1997) Studies on diterpenoids from the roots of *Euphorbia ebracteolata*, *Yao xue xue bao- Acta pharmaceutica Sinica* 33, 128-131.
65. Appendino, G., Jakupovic, S., Tron, G. C., Jakupovic, J., Milon, V., and Ballero, M. (1998) Macrocyclic Diterpenoids from *Euphorbia semiperfoliata*, *Journal of Natural Products* 61, 749-756.
66. Appendino, G., Belloro, E., Tron, G. C., Jakupovic, J., and Ballero, M. (2000) Polycyclic diterpenoids from *Euphorbia characias*, *Fitoterapia* 71, 134-142.
67. Lal, A. R., Cambie, R. C., Rutledge, P. S., and Woodgate, P. D. (1990) Ent-Pimarane and ent-abietane diterpenes from *Euphorbia fidjiana*, *Phytochemistry* 29, 2239-2246.
68. Nardelli, M. (1983) Ring asymmetry parameters from out-of-plane atomic displacements, *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* 39, 1141-1142.
69. Valente, C., Pedro, M., Duarte, A., Nascimento, M. S. J., Abreu, P. M., and Ferreira, M.-J. U. (2004) Bioactive Diterpenoids, a New Jatrophanes and Two ent-Abietanes, and other constituents from *Euphorbia pubescens*, *Journal of Natural Products* 67, 902-904.

70. Zhang, W., and Guo, Y.-W. (2006) Chemical studies on the constituents of the chinese medicinal herb *Euphorbia helioscopia* L, *Chemical and pharmaceutical bulletin* 54, 1037-1039.
71. Borghi, D., Baumer, L., Ballabio, M., Arlandini, E., Perellino, N. C., Minghetti, A., and Vincieri, F. F. (1991) Structure elucidation of helioscopinolides D and E from *Euphorbia calyptata* cell cultures, *Journal of Natural Products* 54, 1503-1508.
72. Liu, Z.-g., Li, Z.-l., Li, D.-h., Li, N., Bai, J., Zhao, F., Meng, D.-l., and Hua, H.-m. (2016) ent-Abietane-type diterpenoids from the roots of *Euphorbia ebracteolata* with their inhibitory activities on LPS-induced NO production in RAW 264.7 macrophages, *Bioorganic & medicinal chemistry letters* 26, 1-5.
73. Marco, J. A., Sanz-Cervera, J. F., Yuste, A., and Jakupovic, J. (1999) Isoterracinolides A and B, novel bishomoditerpene lactones from *Euphorbia terracina*, *Journal of Natural Products* 62, 110-113.
74. Haba, H., Lavaud, C., AbdulMagid, A., and Benkhaled, M. (2009) Diterpenoids and triterpenoids from *Euphorbia retusa*, *Journal of Natural Products* 72, 1258-1264.
75. Lal, A. R., Cambie, R. C., Rutledge, P. S., and Woodgate, P. D. (1990) Ent-atisane diterpenes from *Euphorbia fidjiana*, *Phytochemistry* 29, 1925-1935.
76. Mbwambo, Z. H., Lee, S. K., Mshiu, E. N., Pezzuto, J. M., and Kinghorn, A. D. (1996) Constituents from the stem wood of *Euphorbia quinquecostata* with phorbol dibutyrate receptor-binding inhibitory activity, *Journal of Natural Products* 59, 1051-1055.
77. Satti, N., Suri, O., Thaper, R., and Kachroo, P. (1988) Ent-atisane-3 β , 16 α , 17-triol, a diterpene from *Euphorbia acaulis*, *Phytochemistry* 27, 1530-1531.
78. Lal, A., Cambie, R., Rutledge, P., Woodgate, P., Rickard, C., and Clark, G. (1989) New oxidised ent-atisene diterpenes from *Euphorbia fidjiana*, *Tetrahedron letters* 30, 3205-3208.
79. Pan, L., Zhou, P., Zhang, X., Peng, S., Ding, L., and Qiu, S. X. (2006) Skeleton-rearranged pentacyclic diterpenoids possessing a cyclobutane ring from *Euphorbia wallichii*, *Organic letters* 8, 2775-2778.
80. Pavlovska, T. L., Redkin, R. G., Lipson, V. V., and Atamanuk, D. V. (2016) Molecular diversity of spirooxindoles. Synthesis and biological activity, *Molecular diversity* 20, 299-344.
81. Wang, H., Zhang, X., and Luo, X. (2006) An ent-karuane diterpene from *Euphorbia wallichii*, *Natural Product Research And Development* 18, 53.
82. Wu, Q. C., Tang, Y. P., Ding, A. W., You, F. Q., Zhang, L., and Duan, J.-A. (2009) ¹³C-NMR data of three important diterpenes isolated from *Euphorbia species*, *Molecules* 14, 4454-4475.
83. Le Dang, Q., Choi, Y. H., Choi, G. J., Jang, K. S., Park, M. S., Park, N.-J., Lim, C. H., Kim, H., Ngoc, L. H., and Kim, J.-C. (2010) Pesticidal activity of ingenane diterpenes isolated from *Euphorbia kansui* against *Nilaparvata lugens* and *Tetranychus urticae*, *Journal of Asia-Pacific Entomology* 13, 51-54.
84. Aly, A. H., Edrada-Ebel, R., Indriani, I. D., Wray, V., Müller, W. E., Totzke, F., Zirrgiebel, U., Schächtele, C., Kubbutat, M. H., and Lin, W. (2008) Cytotoxic metabolites from the fungal endophyte *Alternaria* sp. and their subsequent detection in its host plant *Polygonum senegalense*, *Journal of Natural Products* 71, 972-980.
85. Gao, J., Chen, Q.-B., Liu, Y.-Q., Xin, X.-L., Yili, A., and Aisa, H. A. (2016) Diterpenoid constituents of *Euphorbia macrorrhiza*, *Phytochemistry* 122, 246-253.
86. Hohmann, J., Evanics, F., Berta, L., and Bartók, T. (2000) Diterpenoids from *Euphorbia peplus*, *Planta medica* 66, 291-294.

87. Su, B.-N., Park, E. J., Mbwambo, Z. H., Santarsiero, B. D., Mesecar, A. D., Fong, H. H., Pezzuto, J. M., and Kinghorn, A. D. (2002) New Chemical Constituents of *Euphorbia quinquecostata* and absolute configuration Assignment by a Convenient Mosher Ester Procedure Carried Out in NMR Tubes, *Journal of Natural Products* 65, 1278-1282.
88. Marco, J. A., Sanz-Cervera, J. F., Yuste, A., Jakupovic, J., and Jeske, F. (1998) Jatrophone derivatives and a rearranged jatrophone from *Euphorbia terracina*, *Phytochemistry* 47, 1621-1630.
89. Corea, G., Fattorusso, E., Lanzotti, V., Motti, R., Simon, P.-N., Dumontet, C., and Di Pietro, A. (2004) Jatrophone diterpenes as modulators of multidrug resistance. advances of structure activity relationships and discovery of the potent lead pepluanin A, *Journal of medicinal chemistry* 47, 988-992.
90. Appendino, G., Spagliardi, P., Ballero, M., and Seu, G. (2002) Macrocyclic diterpenoids from *Euphorbia hyberna* L. subsp. insularis and their reaction with oxyphilic reagents, *Fitoterapia* 73, 576-582.
91. Jakupovic, J., Jeske, F., Morgenstern, T., Tschritzis, F., Marco, J., and Berendsohn, W. (1998) Diterpenes from *Euphorbia segetalis*, *Phytochemistry* 47, 1583-1600.
92. Liu, L. G., and Tan, R. X. (2001) New Jatrophone Diterpenoid Esters from *Euphorbia turchaninowii*, *Journal of Natural Products* 64, 1064-1068.
93. Hohmann, J., Rédei, D., Forgo, P., Molnár, J., Dombi, G., and Zorig, T. (2003) Jatrophone Diterpenoids from *Euphorbia mongolica* as Modulators of the Multidrug Resistance of L5128 Mouse Lymphoma Cells, *Journal of Natural Products* 66, 976-979.
94. Marco, J. A., Sanz-Cervera, J. F., Checa, J., Palomares, E., and Fraga, B. M. (1999) Jatrophone and tigliane diterpenes from the latex of *Euphorbia obtusifolia*, *Phytochemistry* 52, 479-485.
95. Corea, G., Fattorusso, E., Lanzotti, V., Tagliatalata-Scafati, O., Appendino, G., Ballero, M., Simon, P. N., Dumontet, C., and Di Pietro, A. (2003) Jatrophone diterpenes as P-glycoprotein inhibitors. First insights of structure- activity relationships and discovery of a New, powerful lead, *Journal of medicinal chemistry* 46, 3395-3402.
96. Li, P., Feng, Z. X., Ye, D., Huan, W., Da Gang, W., and Dong, L. X. (2003) Chemical constituents from the whole plant of *Euphorbia altotibetic*, *Helvetica Chimica Acta* 86, 2525-2532.
97. Kúsz, N., Orvos, P., Csorba, A., Tálosi, L., Chaieb, M., Hohmann, J., and Rédei, D. (2016) Jatrophone diterpenes from *Euphorbia guyoniana* are new potent inhibitors of atrial GIRK channels, *Tetrahedron* 72, 5724-5728.
98. Hohmann, J., Vasas, A., Günther, G., Dombi, G., Blazso, G., Falkay, G., Mathe, I., and Jerkovich, G. (1999) Jatrophone diterpenoids from *Euphorbia peplus*, *Phytochemistry* 51, 673-677.
99. Günther, G., Martinek, T., Dombi, G., Hohmann, J., and Vasas, A. (1999) Structural characterisation and dynamic NMR studies of a new peracylated macrocyclic diterpene, *Magnetic resonance in chemistry* 37, 365-370.
100. Jakupovic, J., Morgenstern, T., Bittner, M., and Silva, M. (1998) Diterpenes from *Euphorbia peplus*, *Phytochemistry* 47, 1601-1609.
101. Corea, G., Fattorusso, C., Fattorusso, E., and Lanzotti, V. (2005) Amygdaloidins A-L, twelve new 13 α -OH jatrophone diterpenes from *Euphorbia amygdaloides* L, *Tetrahedron* 61, 4485-4494.

102. Abdelgaleil, S. A., Kassem, S. M., Doe, M., Baba, M., and Nakatani, M. (2001) Diterpenoids from *Euphorbia paralias*, *Phytochemistry* 58, 1135-1139.
103. Jakupovic, J., Morgenstern, T., Marco, J., and Berendsohn, W. (1998) Diterpenes from *Euphorbia paralias*, *Phytochemistry* 47, 1611-1619.
104. Ferreira, A. M. V., Carvalho, L. s. H., Carvalho, M. J. M., Sequeira, M. M., and Silva, A. M. (2002) Jatrophone and lathyrane diterpenoids from *Euphorbia hyberna* L, *Phytochemistry* 61, 373-377.
105. Rédei, D., Forgo, P., Molnár, J., Szabó, P., Zorig, T., and Hohmann, J. (2012) Jatrophone diterpenoids with multidrug resistance-modulating activity from *Euphorbia mongolica* Prokh, *Tetrahedron* 68, 8403-8407.
106. Wang, L.-Y., Wang, N.-L., Yao, X.-S., Miyata, S., and Kitanaka, S. (2002) Diterpenes from the roots of *Euphorbia kansui* and their in vitro effects on the cell division of *Xenopus*, *Journal of Natural Products* 65, 1246-1251.
107. Hohmann, J., Evanics, F., Dombi, G., Molnár, J., and Szabó, P. (2001) Euphosalicin, a new diterpene polyester with multidrug resistance reversing activity from *Euphorbia salicifolia*, *Tetrahedron* 57, 211-215.
108. Pan, Q., Ip, F. C., Ip, N. Y., Zhu, H.-X., and Min, Z.-D. (2004) Activity of macrocyclic jatrophone diterpenes from *Euphorbia kansui* in a TrkA Fibroblast Survival Assay, *Journal of Natural Products* 67, 1548-1551.
109. Hohmann, J., Molnár, J., Rédei, D., Evanics, F., Forgo, P., Kálmán, A., Argay, G., and Szabó, P. (2002) Discovery and biological evaluation of a new family of potent modulators of multidrug resistance: reversal of multidrug resistance of mouse lymphoma cells by new natural jatrophone diterpenoids isolated from *Euphorbia* species, *Journal of medicinal chemistry* 45, 2425-2431.
110. Hohmann, J., Forgo, P., Csupor, D., and Schlosser, G. (2003) Isolation and structure determination of new jatrophone diterpenoids from *Euphorbia platyphyllos* L, *Helvetica Chimica Acta* 86, 3386-3393.
111. Lu, Z.-Q., Guan, S.-H., Li, X.-N., Chen, G.-T., Zhang, J.-Q., Huang, H.-L., Liu, X., and Guo, D.-A. (2008) Cytotoxic diterpenoids from *Euphorbia helioscopia*, *Journal of Natural Products* 71, 873-876.
112. Valente, C., Ferreira, M. J., Abreu, P. M., Gyémánt, N., Ugocsai, K., Hohmann, J., and Molnár, J. (2004) Pubescenes, jatrophone diterpenes, from *Euphorbia pubescens*, with multidrug resistance reversing activity on mouse lymphoma cells, *Planta medica* 70, 81-84.
113. Valente, C., Ferreira, M. J., Abreu, P. M., Pedro, M., Cerqueira, F., and Nascimento, M. S. J. (2003) Three new jatrophone-type diterpenes from *Euphorbia pubescens*, *Planta medica* 69, 361-366.
114. Hohmann, J., Rédei, D., Evanics, F., Kálmán, A., Argay, G., and Bartók, T. (2000) Serrulatin A and B, new diterpene polyesters from *Euphorbia serrulata*, *Tetrahedron* 56, 3619-3623.
115. Marco, J. A., Sanz-Cervera, J. F., Yuste, A., Jakupovic, J., and Lex, J. (1996) Terracinolides A and B, two bishomoditerpene lactones with a novel carbon framework from *Euphorbia terracina*, *Journal of Organic Chemistry* 61, 1707-1709.
116. Corea, G., Fattorusso, E., Lanzotti, V., Tagliatalata-Scafati, O., Appendino, G., Ballero, M., Simon, P.-N., Dumontet, C., and Di Pietro, A. (2003) Modified jatrophone diterpenes as modulators of multidrug resistance from *Euphorbia dendroides* L, *Bioorganic & Medicinal Chemistry* 11, 5221-5227.
117. Hohmann, J., Evanics, F., Dombi, G., and Szabó, P. (2001) Salicifoline and salicinolide, new diterpene polyesters from *Euphorbia salicifolia*, *Tetrahedron letters* 42, 6581-6584.

118. Marco, J. A., Sanz-Cervera, J. F., Roperro, F. J., Checa, J., and Fraga, B. M. (1998) Ingenane and lathyrane diterpenes from the latex of *Euphorbia acruensis*, *Phytochemistry* 49, 1095-1099.
119. Ahmed, A. A., Couladis, M., Mahmoud, A. A., de Adams, A., and Mabry, T. J. (1999) Ingol diterpene ester from the latex of *Euphorbia lactea*, *Fitoterapia* 70, 140-143.
120. Khan, A. Q., and Malik, A. (1990) A new macrocyclic diterpene ester from the latex of *Euphorbia tirucalli*, *Journal of Natural Products* 53, 728-731.
121. Ravikanth, V., Reddy, V. N., Rao, T. P., Diwan, P., Ramakrishna, S., and Venkateswarlu, Y. (2002) Macrocyclic diterpenes from *Euphorbia nivulia*, *Phytochemistry* 59, 331-335.
122. Connolly, J. D., Facunle, C. O., and Rycroft, D. S. (1984) Five ingol esters and a 17-hydroxyingenol ester from the latex of *Euphorbia Kamerunica*. Assignment of esters using ¹³C. NMR methods, *Tetrahedron letters* 25, 3773-3776.
123. Lin, L.-J., and Kinghorn, A. D. (1983) 8-Methoxyingol esters from the latex of *Euphorbia hermentiana*, *Phytochemistry* 22, 2795-2799.
124. Opferkuch, H., and Hecker, E. (1974) New diterpenoid irritants from *Euphorbia ingens*, *Tetrahedron letters* 15, 261-264.
125. Shi, Q. W., Su, X. H., and Kiyota, H. (2008) Chemical and pharmacological research of the plants in genus *Euphorbia*, *Chemical reviews* 108, 4295-4327.
126. Fatope, M. O., Zeng, L., Ohayagha, J. E., and McLaughlin, J. L. (1996) New 19-acetoxyingol diterpenes from the latex of *Euphorbia poisonii* (Euphorbiaceae), *Bioorganic & Medicinal Chemistry* 4, 1679-1683.
127. Daoubi, M., Marquez, N., Mazoir, N., Benharref, A., Hernández-Galán, R., Munoz, E., and Collado, I. G. (2007) Isolation of new phenylacetylatingol derivatives that reactivate HIV-1 latency and a novel spirotriterpenoid from *Euphorbia officinarum* latex, *Bioorganic & Medicinal Chemistry* 15, 4577-4584.
128. Vasas, A., Hohmann, J., Forgo, P., and Szabó, P. (2004) New tri-and tetracyclic diterpenes from *Euphorbia villosa*, *Tetrahedron* 60, 5025-5030.
129. Appendino, G., Tron, G. C., Cravotto, G., Palmisano, G., and Jakupovic, J. (1999) An Expedient Procedure for the Isolation of Ingenol from the Seeds of *Euphorbia lathyris*, *Journal of Natural Products* 62, 76-79.
130. Hohmann, J., Evanics, F., Vasas, A., Dombi, G., Jerkovich, G., and Máthé, I. (1999) A novel lathyrane diterpenoid from the roots of *Euphorbia lathyris*, *Journal of Natural Products* 62, 176-178.
131. Appendino, G., Belloro, E., Tron, G. C., Jakupovic, J., and Ballero, M. (1999) Diterpenoids from *Euphorbia pithyusa* subsp. *cupanii*, *Journal of Natural Products* 62, 1399-1404.
132. Bicchi, C., Appendino, G., Cordero, C., Rubiolo, P., Ortelli, D., and Veuthey, J.-L. (2001) HPLC-UV and HPLC-positive-ESI-MS analysis of the diterpenoid fraction from caper spurge (*Euphorbia lathyris*) seed oil, *Phytochemical Analysis* 12, 255-262.
133. Liao, S.-G., Zhan, Z.-J., Yang, S.-P., and Yue, J.-M. (2005) Lathyranoic acid A: first secolathyrane diterpenoid in nature from *Euphorbia lathyris*, *Organic letters* 7, 1379-1382.
134. Appendino, G., Della Porta, C., Conseil, G., Sterner, O., Mercalli, E., Dumontet, C., and Di Pietro, A. (2003) A New P-Glycoprotein Inhibitor from the caper spurge (*Euphorbia lathyris*), *Journal of Natural Products* 66, 140-142.
135. Adolf, W., Köhler, I., and Hecker, E. (1984) Lathyrane type diterpene esters from *Euphorbia lathyris*, *Phytochemistry* 23, 1461-1463.
136. Shi, J., Jia, Z., and Yang, L. (1994) Lathyrane and ingenane diterpenoids from *Euphorbia micractina*, *Planta medica* 60, 588-589.

137. Valente, C., Pedro, M., Ascenso, J. R., Abreu, P. M., Nascimento, M. S. J., and Ferreira, M.-J. U. (2004) Euphopubescenol and Euphopubescene, two new jatrophane polyesters, and lathyrane-type diterpenes from *Euphorbia pubescens*, *Planta medica* 70, 244-249.
138. Wang, L., Ma, Y.-T., Sun, Q.-Y., Li, X.-N., Yan, Y., Yang, J., Yang, F.-M., Liu, F.-Y., Zang, Z., and Wu, X.-H. (2015) Structurally diversified diterpenoids from *Euphorbia dracunculoides*, *Tetrahedron* 71, 5484-5493.
139. Gao, S., Liu, H.-Y., Wang, Y.-H., He, H.-P., Wang, J.-S., Di, Y.-T., Li, C.-S., Fang, X., and Hao, X.-J. (2007) Lathyrane A: a diterpenoid possessing an unprecedented skeleton from *Euphorbia lathyris*, *Organic letters* 9, 3453-3455.
140. Zahid, M., Husani, S. R., Abbas, M., Pan, Y., Jassbi, A. R., Asim, M., Parvez, M., Voelter, W., and Ahmad, V. U. (2001) Eight new diterpenoids from *Euphorbia decipiens*, *Helvetica Chimica Acta* 84, 1980-1988.
141. Ahmad, V., Hussain, H., Jassbi, A., Zahid, M., Hussain, J., Bukhari, I., Yasin, A., and Choudhary, M. (2002) Three new diterpenoids from *Euphorbia decipiens*, *Polish Journal of Chemistry* 76, 1699-1706.
142. Jassbi, A. R., Fukushi, Y., and Tahara, S. (2002) Determination of absolute configuration of decipinone, a diterpenoid ester with a myrsinane-type carbon skeleton, by NMR spectroscopy, *Helvetica Chimica Acta* 85, 1706-1713.
143. Ahmad, V. U., Jassbi, A. R., and Parvez, M. (1998) Three new diterpene esters from *Euphorbia decipiens*, *Tetrahedron* 54, 1573-1584.
144. Ahmad, V. U., Hussain, H., Hussain, J., Jassbi, A. R., Bukhari, I. A., Yasin, A., Choudhary, M. I., and Dar, A. (2002) New bioactive diterpenoid from *Euphorbia decipiens*, *Zeitschrift für Naturforschung B* 57, 1066-1071.
145. Ahmad, V. U., Hussain, J., Hussain, H., Jassbi, A. R., Ullah, F., Lodhi, M. A., Yasin, A., and Choudhary, M. I. (2003) First natural urease inhibitor from *Euphorbia decipiens*, *Chemical and Pharmaceutical Bulletin* 51, 719-723.
146. Ahmad, V. U., and Jassbi, A. R. (1998) Three tricyclic diterpenoids from *Euphorbia decipiens*, *Planta medica* 64, 732-735.
147. Chen, R., You, C.-X., Wang, Y., Zhang, W.-J., Yang, K., Geng, Z.-F., Liu, Z.-L., Deng, Z.-W., Wang, Y.-Y., and Du, S.-S. (2014) Chemical constituents from the roots of *Euphorbia nematocypha* Hand.-Mazz, *Biochemical Systematics and Ecology* 57, 1-5.
148. Öksüz, S., Gürek, F. h., Gil, R. R., Pengsuparp, T., Pezzuto, J. M., and Cordell, G. A. (1995) Four diterpene esters from *Euphorbia myrsinites*, *Phytochemistry* 38, 1457-1462.
149. Ayatollahi, A. M., Ghanadian, M., Mesaik, M. A., Mohamed Abdella, O., Afsharypuor, S., Kobarfard, F., and Mirza-Taheri, M. (2010) New myrsinane-type diterpenoids from *Euphorbia aellenii* Rech. f. with their immunomodulatory activity, *Journal of Asian natural products research* 12, 1020-1025.
150. Xu, J., Jin, D.-q., Guo, Y., Xie, C., Ma, Y., Yamakuni, T., and Ohizumi, Y. (2012) New myrsinol diterpenes from *Euphorbia prolifera* and their inhibitory activities on LPS-induced NO production, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* 22, 3612-3618.
151. Ahmad, V. U., Hussain, H., Jassbi, A. R., Hussain, J., Bukhari, I. A., Yasin, A., Aziz, N., and Choudhary, M. I. (2003) New Bioactive Diterpene Polyesters from *Euphorbia decipiens*, *Journal of Natural Products* 66, 1221-1224.
152. Abbas, M., Jassbi, A. R., Zahid, M., Ali, Z., Alam, N., Akhtar, F., Choudhary, M. I., and Ahmad, V. U. (2000) Three new diterpenoids from *Euphorbia cheiradenia*, *Helvetica Chimica Acta* 83, 2751-2755.

153. Zhang, J., Yang, C., and Wu, D. (1997) Studies on the diterpenes of xiaolangdu (*Euphorbia prolifera*), *Chinese traditional and herbal drugs* 29, 73-75.
154. Ahmad, V. U., and Jassbi, A. R. (1999) New diterpenoids from *Euphorbia teheranica*, *Journal of Natural Products* 62, 1016-1018.
155. Öksüz, S., Gürek, F., Qiu, S.-X., and Cordell, G. A. (1998) Diterpene polyesters from *Euphorbia seguieriana*, *Journal of Natural Products* 61, 1198-1201.
156. Wu, D., Sorg, B., and Hecker, E. (1995) New myrsinol-related polyfunctional pentacyclic diterpene esters from roots of *Euphorbia prolifera*, *Journal of Natural Products* 58, 408-413.
157. Ferreira, M.-J. U., and Ascenso, J. R. (1999) Steroids and a tetracyclic diterpene from *Euphorbia boetica*, *Phytochemistry* 51, 439-444.
158. Öksüz, S., Gürek, F., Lin, L.-z., Gil, R. R., Pezzuto, J. M., and Cordell, G. A. (1996) Aleppicatines A and B from *Euphorbia aleppica*, *Phytochemistry* 42, 473-478.
159. Shi, Y.-P., Jia, Z.-J., Jamil, L., and Sadiq, S. (1995) Pentacyclic diterpene esters from *Euphorbia aleppica*, *Phytochemistry* 40, 1219-1221.
160. Evans, F. J., and Schmidt, R. J. (1976) Two new toxins from the latex of *Euphorbia poisonii*, *Phytochemistry* 15, 333-335.
161. Hergenbahn, M., Adolf, W., and Hecker, E. (1975) Resiniferatoxin and other esters of novel polyfunctional diterpenes from *Euphorbia resinifera* and *unispina*, *Tetrahedron letters* 16, 1595-1598.
162. Ma, Q. G., Liu, W. Z., Wu, X. Y., Zhou, T.-X., and Qin, G. W. (1997) Diterpenoids from *Euphorbia fischeriana*, *Phytochemistry* 44, 663-666.
163. Miana, G., Bashir, M., and Evans, F. (1985) Isolation of prostratin from *Euphorbia cornigera*, *Planta medica* 51, 353-354.
164. Schmidt, R. J., and Evans, F. (1977) The succulent Euphorbias of Nigeria. II. aliphatic diterpene esters of the latices of *E. poisonii* Pax. and *E. unispina* NE Br, *Lloydia* 40, 225-229.
165. Fatope, M. O., Zeng, L., Ohayaga, J. E., Shi, G., and McLaughlin, J. L. (1996) Selectively cytotoxic diterpenes from *Euphorbia poisonii*, *Journal of Medicinal Chemistry* 39, 1005-1008.
166. Li, Y.-l., and Suo, Y.-r. (2005) Ingenane diterpene ester constituents from Tibetan medicine *Euphorbia wallichii*, *Chinese traditional and herbal drugs* 36, 1763.
167. Marco, J. A., Sanz-Cervera, J. F., and Yuste, A. (1997) Ingenane and lathyrene diterpenes from the latex of *Euphorbia canariensis*, *Phytochemistry* 45, 563-570.
168. Bevan, S., and Szolcsányi, J. (1990) Sensory neuron-specific actions of capsaicin: mechanisms and applications, *Trends in Pharmacological Sciences* 11, 331-333.
169. Itokawa, H., Ichihara, Y., Watanabe, K., and Takeya, K. (1989) An antitumor principle from *Euphorbia lathyris*, *Planta medica* 55, 271-272.
170. Vogg, G., Mattes, E., Rothenburger, J., Hertkorn, N., Achatz, S., and Sandermann, H. (1999) Tumor promoting diterpenes from *Euphorbia leuconeura* L, *Phytochemistry* 51, 289-295.
171. Uemura, D., Ohwaki, H., Hirata, Y., Yuh-Pan, C., and Hong-Yen, H. (1974) Isolation and structures of 20-deoxyingenol new diterpene, derivatives and ingenol derivative obtained from "kansui", *Tetrahedron Letters* 15, 2527-2528.
172. Baloch, I. B., Baloch, M. K., and Najam us Saqib, Q. (2005) Tumor-Promoting Diterpene Esters from Latex of *Euphorbia cauducifolia* L, *Helvetica Chimica Acta* 88, 3145-3150.
173. Lin, L.-J., Marshall, G. T., and Kinghorn, A. D. (1982) The dermatitis-producing constituents of *Euphorbia hermentiana* latex, *Journal of Natural Products* 46, 723-731.

174. Lin, L.-J., and Kinghorn, A. D. (1983) Three new ingenane derivatives from the latex of *Euphorbia canariensis* L, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 31, 396-400.
175. Lu, Z.-Q., Yang, M., Zhang, J.-Q., Chen, G.-T., Huang, H.-L., Guan, S.-H., Ma, C., Liu, X., and Guo, D.-A. (2008) Ingenane diterpenoids from *Euphorbia esula*, *Phytochemistry* 69, 812-819.
176. Ott, H., and Hecker, E. (1981) Highly irritant ingenane type diterpene esters from *Euphorbia cyparissias* L, *Cellular and Molecular Life Sciences* 37, 88-91.
177. Madureira, A. M., Gyémánt, N., Ascenso, J. R., Abreu, P. M., Molnár, J., and Ferreira, M.-J. U. (2006) Euphoportlandols A and B, tetracyclic diterpene polyesters from *Euphorbia portlandica* and their anti-MDR effects in cancer cells, *Journal of Natural Products* 69, 950-953.
178. Öksüz, S., Gürek, F., Yang, S.-W., Lin, L.-Z., Cordell, G. A., Pezzuto, J. M., Wagner, H., and Lotter, H. (1997) Paralinones A and B, novel diterpene esters from *Euphorbia paralias*, *Tetrahedron* 53, 3215-3222.
179. Barile, E., and Lanzotti, V. (2007) Biogenetical related highly oxygenated macrocyclic diterpenes from sea spurge *Euphorbia paralias*, *Organic Letters* 9, 3603-3606.
180. Hohmann, J., Günther, G., Vasas, A., Kálmán, A., and Argay, G. (1999) Isolation and Structure Revision of Pepluane Diterpenoids from *Euphorbia peplus*, *Journal of Natural Products* 62, 107-109.
181. Corea, G., Fattorusso, E., Lanzotti, V., Di Meglio, P., Maffia, P., Grassia, G., Ialenti, A., and Ianaro, A. (2005) Discovery and biological evaluation of the novel naturally occurring diterpene pepluanone as antiinflammatory agent, *Journal of Medicinal Chemistry* 48, 7055-7062.
182. Shi, J. G., Jia, Z. J., and Yang, L. (1992) Diterpenoids from *Euphorbia micractina*, *Phytochemistry* 32, 208-210.
183. Shi, J. G., and Jia, Z. J. (1995) Diterpenoids from *Euphorbia micractina*, *Phytochemistry* 38, 1445-1447.
184. Tian, Y., Xu, W., Zhu, C., Lin, S., Guo, Y., and Shi, J. (2013) Diterpenoids with diverse skeletons from the roots of *Euphorbia micractina*, *Journal of Natural Products* 76, 1039-1046.
185. Lima, E. M., Medeiros, J. M., and Davin, L. B. (2003) Pentacyclic triterpenes from *Euphorbia stygiana*, *Phytochemistry* 63, 421-425.
186. Zhang, L., Zhang, X., and Ye, W. (2006) Chemical constituents from the *Euphorbia latifolia*, *Natural Product Research and Development* 18, 58.
187. Yang, D.-S., Peng, W.-B., Li, Z.-L., Wang, X., Wei, J.-G., Liu, K.-C., Yang, Y.-P., and Li, X.-L. (2013) Chemical constituents from the aerial parts of *Euphorbia sikkimensis* and their bioactivities, *Natural products and bioprospecting* 3, 112-116.
188. Ferreira, M.-J. U., Madureira, A. M., and Ascenso, J. R. (1998) A tetracyclic diterpene and triterpenes from *Euphorbia segetalis*, *Phytochemistry* 49, 179-183.
189. Tanaka, R., Kasubuchi, K., Kita, S., and Matsunaga, S. (1999) Obtusifoliol and related steroids from the whole herb of *Euphorbia chamaesyce*, *Phytochemistry* 51, 457-463.
190. Tanaka, R., Kasubuchi, K., Kita, S., Tokuda, H., Nishino, H., and Matsunaga, S. (2000) Bioactive steroids from the whole herb of *Euphorbia chamaesyce*, *Journal of Natural Products* 63, 99-103.
191. Tanaka, R., Ida, T., Kita, S., Kamisako, W., and Matsunaga, S. (1996) A 3, 4-seco-8 β H-fernadienoic acid and other constituents from *Euphorbia chamaesyce*, *Phytochemistry* 41, 1163-1168.
192. Takahashi, Y., Kumatani, A., Shiku, H., and Matsue, T. (2016) Scanning Probe Microscopy for Nanoscale Electrochemical Imaging, *Analytical Chemistry* 89, 342-357.

193. Ilyas, M., Parveen, M., and Amin, K. M. Y. (1998) Neriifolione, a triterpene from *Euphorbia neriifolia*, *Phytochemistry* 48, 561-563.
194. Vos, T., Barber, R. M., Bell, B., Bertozzi-Villa, A., Biryukov, S., Bolliger, I., Charlson, F., Davis, A., Degenhardt, L., and Dicker, D. (2015) Global, regional, and national incidence, prevalence, and years lived with disability for 301 acute and chronic diseases and injuries in 188 countries, 1990-2013: a systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2013, 386, 743.
195. Liu, C., Liao, Z.-x., Liu, S.-j., Qu, Y.-b., and Wang, H.-s. (2014) Two new diterpene derivatives from *Euphorbia lunulata* Bge and their anti-proliferative activities, *Fitoterapia* 96, 33-38.
196. Tanaka, R., Ida, T., Takaoka, Y., Kita, S., Kamisako, W., and Matsunaga, S. (1994) 3, 4-seco-Oleana-4 (23), 18-dien-3-oic acid and other triterpenes from *Euphorbia chamaesyce*, *Phytochemistry* 36, 129-132.
197. Faure, S., Connolly, J. D., Fakunle, C. O., and Piva, O. (2000) Structure and synthesis of anhydrobisfarnesol from *Euphorbia lateriflora* and asymmetric synthesis of (R)-sesquilandulol, *Tetrahedron* 56, 9647-9653.
198. Cateni, F., Falsone, G., and Zilic, J. (2003) Terpenoids and glycolipids from Euphorbiaceae, *Mini reviews in medicinal chemistry* 3, 425-437.
199. Wang, W., and Ding, X. (1999) Acetophenone derivatives from *Euphorbia ebracteolata* Hayata, *Acta Pharmaceutica Sinica* 34, 514-517.
200. Nishimura, T., Wang, L.-Y., Kusano, K., and Kitanaka, S. (2005) Flavonoids that mimic human ligands from the whole plants of *Euphorbia lunulata*, *Chemical and Pharmaceutical Bulletin* 53, 305-308.
201. Boudiar, T., Hichem, L., Khalfallah, A., Kabouche, A., Kabouche, Z., Brouard, I., Bermejo, J., and Bruneau, C. (2010) A new alkaloid and flavonoids from the aerial parts of *Euphorbia guyoniana*, *Natural Product Communications* 5, 35-37.
202. Harraz, F. M. (2009) Constituents of *Euphorbia retusa*, *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry* 8, 179-183.
203. Ryu, H. W., Song, H.-H., Kim, K. O., Park, Y. J., Kim, D.-Y., Kim, J.-H., and Oh, S.-R. (2016) Secondary metabolite profiling and modulation of antioxidants in wild and cultivated *Euphorbia supina*, *Industrial Crops and Products* 89, 215-224.
204. Liu, X., Ye, W., Yu, B., Zhao, S., Wu, H., and Che, C. (2004) Two new flavonol glycosides from *Gymnema sylvestre* and *Euphorbia ebracteolata*, *Carbohydrate research* 339, 891-895.
205. Sheliya, M. A., Rayhana, B., Ali, A., Pillai, K. K., Aeri, V., Sharma, M., and Mir, S. R. (2015) Inhibition of α -glucosidase by new prenylated flavonoids from *Euphorbia hirta* L. herb, *Journal of ethnopharmacology* 176, 1-8.
206. Öksüz, S., ulubelen, A., barla, A., and Voelter, W. (2002) Terpenoids and aromatic compounds from *Euphorbia heteradena*, *Turkish Journal of Chemistry* 26, 457-464.
207. [207]
208. Heywood, V. H. (1996) *Les plantes à fleurs: 306 familles de la flore mondiale*, Nathan.(Paris)
209. Nacef, S., Ben Jannet, H., Hamza, M., and Mighri, Z. (2008) Contribution to the phytochemical investigation of the plant *Eryngium dichotomum* Desf.(Apiaceae) from Tunisia, *J. de la Societe Chimique de Tunisie* 10, 141-148.
210. Yurdakök, B., and Baydan, E. (2013) Cytotoxic effects of *Eryngium kotschyi* and *Eryngium maritimum* on Hep2, HepG2, Vero and U138 MG cell lines, *Pharmaceutical biology* 51, 1579-1585.
211. Ural, I. O., Kayalar, H., Durmuskahya, C., Cavus, I., and Ozbilgin, A. (2014) In vivo antimalarial activity of methanol and water extracts of *Eryngium thoriifolium* Boiss

- (Apiaceae Family) against *P. berghei* in infected mice, *Tropical Journal of Pharmaceutical Research* 13, 1313-1317.
212. Dawilal, S., Muangnoi, C., Praengamthanachoti, P., and Tuntipopipat, S. (2013) Anti-inflammatory activity of bioaccessible fraction from *Eryngium foetidum* leaves, *BioMed research international* 2013.
 213. Wang, P., Su, Z., Yuan, W., Deng, G., and Li, S. (2012) Phytochemical constituents and pharmacological activities of *Eryngium* L.(Apiaceae). *Pharmaceutical Crops*, 23, 99-120
 214. Paul, J., Seaforth, C., and Tikasingh, T. (2011) *Eryngium foetidum* L.: a review, *Fitoterapia* 82, 302-308.
 215. Nebija, F., Stefkov, G., Karapandzova, M., Stafilov, T., Panovska, T. K., and Kulevanova, S. (2009) Chemical characterization and antioxidant activity of *Eryngium campestre* L., Apiaceae from Kosovo, *Macedonian Pharmacology Bulletin* 55, 22-32.
 216. Zhang, Z., Li, S., Ownby, S., Wang, P., Yuan, W., Zhang, W., and Beasley, R. S. (2008) Phenolic compounds and rare polyhydroxylated triterpenoid saponins from *Eryngium yuccifolium*, *Phytochemistry* 69, 2070-2080.
 217. Marčetić, M. D., Petrović, S. D., Milenković, M. T., and Niketić, M. S. (2014) Composition, antimicrobial and antioxidant activity of the extracts of *Eryngium palmatum* Pančić and Vis.(Apiaceae), *Central European Journal of Biology* 9, 149-155.
 218. Khalfallah, A., Berrehal, D., Kabouche, A., Karioti, A., Bilia, A.-R., and Kabouche, Z. (2014) Flavonoids, antioxidant and antibacterial activities of *Eryngium triquetrum*, *Chemistry of Natural Compounds* 50, 130-132.
 219. Riekandeh, S. M., Mazandarani, M., Ebrahimzadeh, M., and Zargari, M. (2016) Antioxidant activities of *Eryngium caucasicum* inflorescence, *European review for medical and pharmacological sciences* 20, 946-949.
 220. Farhan, H., Malli, F., Rammal, H., Hijazi, A., Bassal, A., Ajouz, N., and Badran, B. (2012) Phytochemical screening and antioxidant activity of Lebanese *Eryngium creticum* L, *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine* 2, S1217-S1220.
 221. Anam, E. M. (2002) A novel triterpenoid saponin from *Eryngium foetidum*., *NISCAIR Online Periodicals Repository*, 41, 1500-1503
 222. Hiller, K., Nguyen, K., and Franke, P. (1978) Isolation of 3-OD-glucopyranosyl oleanolic acid 28-OD-xylo-pyranoside from *Eryngium bromeliifolium* Delar. 29. Constituents of some Saniculoideae, *Die Pharmazie* 33, 78.
 223. Hiller, K., Nguyen, K., Franke, P., and Hintsche, R. (1976) Isolation of betulic acid 3-O-beta-D glucoside, a saponin of *Eryngium bromeliifolium* Delar. 26. The contents of Saniculoidease, *Die Pharmazie* 31, 891.
 224. Hiller, K., Von Mach, B., and Franke, P. (1975) Saponins of *Eryngium maritimum* L. 25. Contents of various Saniculoideae, *Die Pharmazie* 31, 53-53.
 225. Ayoub, N., Kubeczka, K.-H., and Nawwar, M. (2003) An unique n-propyl sesquiterpene from *Eryngium creticum* L.(Apiaceae), *Die Pharmazie-An International Journal of Pharmaceutical Sciences* 58, 674-676.
 226. Muckensturm, B., Boulanger, A., Farahi, M., and Reduron, J. (2010) Secondary metabolites from *Eryngium* species, *Natural Product Research* 24, 391-397.
 227. Erdelmeier, C. A., and Sticher, O. (1986) A cyclohexenone and a cyclohexadienone glycoside from *Eryngium campestre*, *Phytochemistry* 25, 741-743.
 228. Bohlmann, F., and Zdero, C. (1971) Terpene Derivatives From Higher Plants. 11. Prutenin, 4-Angeloyloxypruteninone, And 4-Acetoxypruteninone And 4-

- Acetoxyisopruiteninone-4 New sesquiterpene lactons from *Laserpitium-prutenicum* L, *Chemische Berichte-recueil* 104, 1611-1615.
229. Kartnig, T., and Wolf, J. (1993) Flavonoids from the aboveground parts of *Eryngium campestre*, *Planta medica* 59, 285.
230. Garcia, M., Saenz, M., Gomez, M., and Fernandez, M. (1999) Topical antiinflammatory activity of phytosterols isolated from *Eryngium foetidum* on chronic and acute inflammation models, *Phytotherapy Research* 13, 78-80.
231. Ayoub, N., Al-Azizi, M., König, W., and Kubeczka, K. H. (2006) Essential oils and a novel polyacetylene from *Eryngium yuccifolium* Michaux.(Apiaceae), *Flavour and fragrance journal* 21, 864-868.
232. Lam, J., Christensen, L. P., and Thomasen, T. (1992) Acetylenes from roots of *Eryngium bourgatii*, *Phytochemistry* 31, 2881-2882.
233. Korbel, E., Bighelli, A., Kurowska, A., Kalemba, D., and Casanova, J. (2008) New cis-chrysanthenyl esters from *Eryngium planum* L, *Natural Product Communication*. 3, 113-116.
234. Nacef, S., Ben Jannet, H., Hamza, M., and Mighri, Z. (2008) Contribution to the phytochemical investigation of the plant *Eryngium dichotomum* Desf.(Apiaceae) from Tunisia, *Journal De La Société Chimique De Tunisie* 10, 141-148.
235. Assenov, I., and Gevrenova, R. (1991) D-Mannitol from *Eryngium campestre* L, *Farmatsiia (Sofia)* 4, 26-28.
236. Oberprieler, C. (2002) A phylogenetic analysis of Chamaemelum Mill.(Compositae: Anthemideae) and related genera based upon nrDNA ITS and cpDNA trnL/trnF IGS sequence variation, *Botanical Journal of the Linnean Society* 138, 255-273.
237. Satrani, B., Ghanmi, M., Farah, A., Aafi, A., Fougrach, H., Bourkhiss, B., Bousta, D., and Talbi, M. (2007) Composition chimique et activité antimicrobienne de l'huile essentielle de *Cladanthus mixtus*, *Bull Soc Pharm Bordeaux* 146, 85-96.
238. Harras, N., and Lamarti, A. (2014) In Vitro Germination and Plantlet Establishment of Wild Chamomile of Morocco *Cladanthus mixtus* (L.) Oberpr. and Vogt, *American Journal of Plant Sciences* 2014.
239. Mansour, R. B., Gargouri, B., Bouaziz, M., Elloumi, N., Jilani, I. B., Ghrabi, Z., and Lassoued, S. (2011) Antioxidant activity of ethanolic extract of inflorescence of *Ormenis Africana* in vitro and in cell cultures, *Lipids in health and disease* 10, 78.
240. Abdel-Gaber, A., Abd-El-Nabey, B., Sidahmed, I., El-Zayady, A., and Saadawy, M. (2006) Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media, *Corrosion Science* 48, 2765-2779.
241. Formisano, C., Rigano, D., Senatore, F., Raimondo, F. M., Maggio, A., and Bruno, M. (2012) Essential oil composition and antibacterial activity of *Anthemis mixta* and *A. tomentosa* (Asteraceae), *Natural Product Communications* 7, 1379-1382.
242. Harras, N., and Lamarti, A. (2014) In Vitro Germination and Plantlet Establishment of Wild Chamomile of Morocco *Cladanthus mixtus* (L.) Oberpr. and Vogt, *American Journal of Plant Sciences*.

الفصل الثاني

الدراسة الكيميائية

الجزء 1 :
الدراسة الكيميائية للنبتة
Euphorbia clementei

الدراسة الكيميائية للنبتة *Euphorbia clementei* :**1- المادة النباتية:**

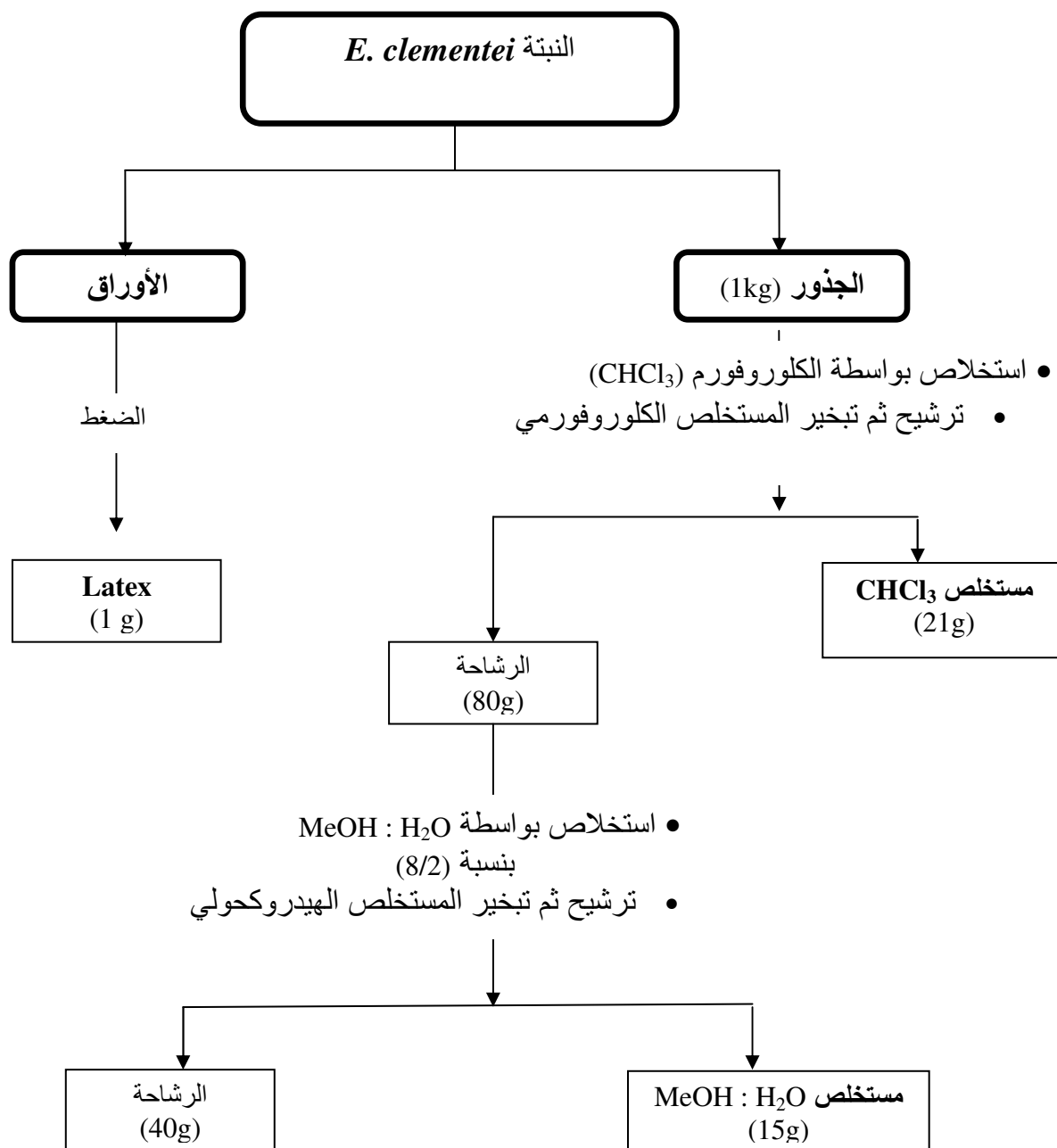
تم جمع النبتة في أواخر شهر مارس من سنة 2013 من ضواحي مدينة خنشلة [1]، حيث تم قطفها وهي نبتة فتية، تم التعرف على هذه النبتة من طرف الأستاذ Gérard de Bélair (كلية العلوم، جامعة باجي مختار، عنابة).

2- طريقة استخلاص النبتة:

بعد قطف النبتة مباشرة تم جمع غرائها (latex) في ارلان بالضغط على الأوراق فتحصلنا على (1 g) من الغراء.

جففت جذور النبتة تحت الظل و بعيدا عن الرطوبة، بعد ذلك طحنت فكانت الكتلة المتحصل عليها (g) 1000). نقتت هذه الكمية في محلول الكلوروفورم $CHCl_3$ ، ثم تركت لمدة 24 ساعة، رشح و ركز المحلول تحت ضغط منخفض، أعيدت هذه العملية 3 مرات متتالية خلال ثلاثة أيام مع تجديد المذيب في كل مرة، إلى أن تحصلنا على المستخلص الكلوروفورمي في حالته الجافة (21g)،

عالجنا الرشاحة بمحلول هيدروكولي ($MeOH : H_2O$) بنسبة (8/2) لمدة 24 ساعة، رشح و ركز هذا المحلول تحت ضغط منخفض، أعيدت هذه العملية 3 مرات متتالية مع تجديد المذيب في كل مرة، إلى أن تحصلنا على المستخلص الهيدروكولي في حالة الجفاف (15g) كما هو موضح في المخطط-1-



مخطط -1- طريقة استخلاص النبتة *E. clementei*

الجدول -1- الكسور المحصل عليها بعد الاستخلاص

المستخلصات المحصل عليها	الوزن (g)
Latex	1
CHCl ₃	21
MeOH : H ₂ O	15

3- طريقة الفصل والتنقية :

وقع اختيارنا على كل من المستخلص الكلوروفورمي (CHCl_3) و مستخلص (latex) نظرا لغيرهما بالمركبات التربينية خلافا للمستخلص (80% MeOH) الذي لم يظهر إلا بعض المركبات و بنسب قليلة و هذا اعتمادا على عدة اختبارات تحليلية قمنا بها على هذه المستخلصات باستعمال كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (CCM) الطور العادي و العكسي في الأنظمة التالية:

• على (CCM) الطور العادي SiO_2 :

$\text{CHCl}_3 : \text{MeOH} : \text{H}_2\text{O}$ 80 : 20 : 0 / 70 : 30 : 2

Hex : AcOEt 80 : 10 / 70 : 30

• على (CCM) الطور العكسي RP-C18 :

MeOH : H_2O 60 / 60 : 40 40

3-1 فصل مستخلص Latex:

أظهرت التحاليل الكروماتوغرافية CCM الطور العادي وجود 5 مركبات رئيسية موزعة بشكل متباعد فيما بينها. لغرض فصل هذه المركبات اخترنا تقنية (EPC) ، قبل الشروع في عمليات الفصل قمنا بإذابة كمية قليلة من هذا المستخلص في عدة أنظمة ثنائية الطبقة

SI ; *n*-hexane : MeOH 50 : 50

SII ; *n*-hexane : AcOEt : MeOH : H_2O 80 : 10 : 80 : 10

SIII ; *n*-hexane AcOEt : MeOH : H_2O 40 : 10 : 40 : 10

أجرينا اختبارات على المركبات المتواجدة في كل طبقة من هذه الأنظمة على الكروماتوغرافية CCM الطور العادي شكل -2- حيث بينت هذه الاختبارات توزيع مركبات هذا المستخلص بشكل جيد على الطبقتين للنظام SI لهذا تم اختيار MeOH كدعامة ثابتة و Hexane كمخلص.

تمت تنقية (500 mg) من هذا المستخلص على كروماتوغرافيا EPC باستعمال MeOH كدعامة ثابتة و Hexane كمخلص نسبة متفاوتة القطبية، بسرعة ثابتة قدرت بـ 1200 nPM بتدفق 20 mL/ min في أنابيب اختبار ذو 10 mL و لمدة 60 دقيقة.

جمعت الكسور المتشابهة شكل-2- نتيجة لاختبارها بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (CCM) على السيليكا جال ذلك بالاستعانة بمصباح الأشعة فوق البنفسجية UV 254,366 nm أو باستظهارها بعد تعرضها للرش بواسطة أحد الكواشف منها كاشف حمض الكبريتيك (H_2SO_4) في عدة أنظمة من بينها :

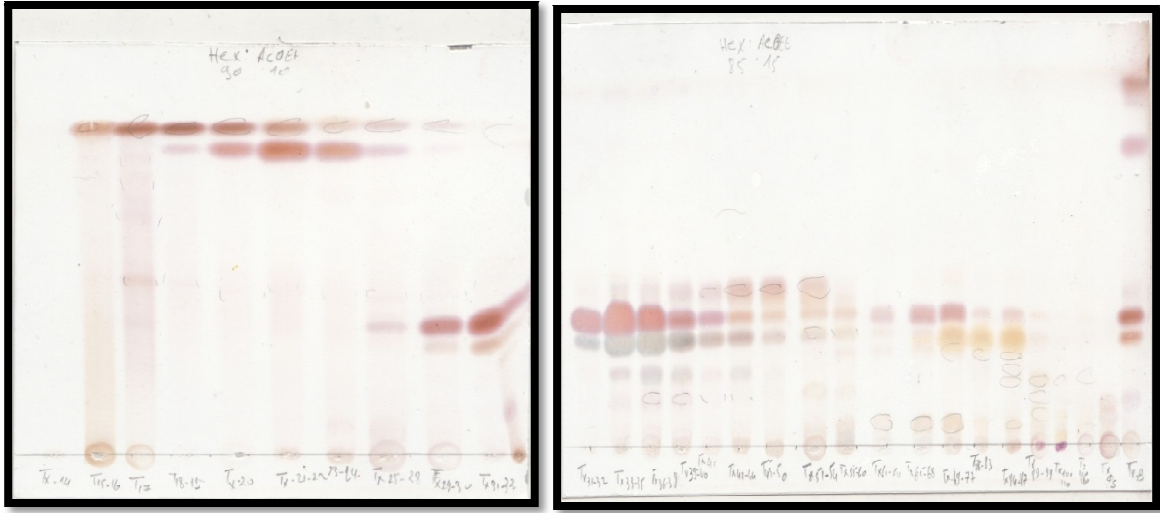
CH₂Cl₂ : MeOH 7 : 3

AcOEt : MeOH : H₂O 10 : 1.0 : 0.5

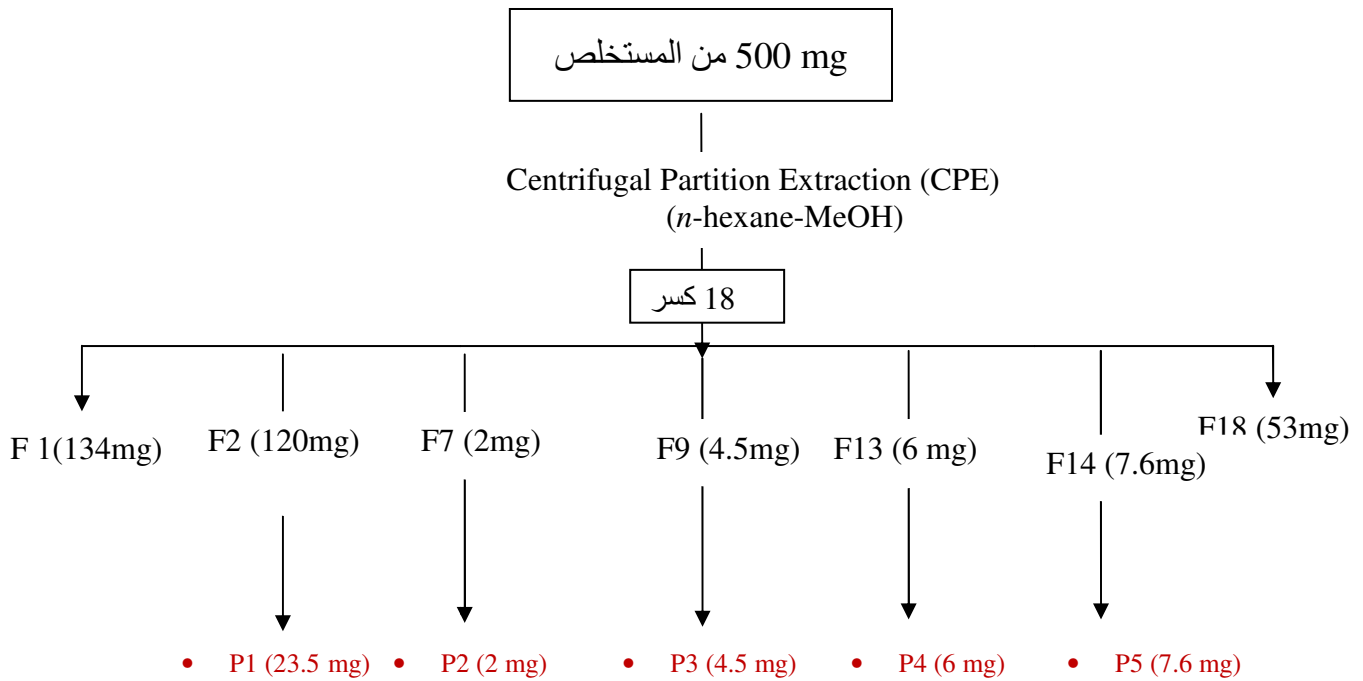
AcOEt : MeOH : H₂O 10 : 1.5 : 1.0

في الأخير تحصلنا على 18 كسرا منها 5 مركبات في الحالة النقية هي المركب P1 (23.5 mg)

, P2 (2 mg), P3 (4.5 mg), P4 (6 mg), P5 (7.6 mg) [شكل-2-مخطط-2]



شكل - 1 - الكسور المحصل عليها من مستخلص Latex



المخطط - 2 - طرق الفصل و التنقية لمركبات للمستخلص Latex

2-3- فصل مستخلص الكلوروفورم $CHCl_3$:

نظرا للفصل الجيد لمركبات المستخلص الكلوروفورمي الذي أظهرته كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (CCM) الطور العادي مقارنة بـ (CCM) الطور العكسي، في عدة أنظمة لذلك تم اختيار طريقة كروماتوغرافيا العمود لغرض فصل 12 g من هذا المستخلص و ذلك باستعمال السليكاكاجال الطور العادي gel de silice كدعامة ثابتة، و المملص n -hexane-AcOEt ثم يليه Ether de pétrole- AcOEt-MeOH ترفع القطبية تدريجيا في كل مرحلة. تستقبل الكسور في أريالان بكميات تقدر بين 200 و 250 ملل، يتم تركيزها تحت الضغط المنخفض حتى الجفاف فتحصلنا على 53 كسرا.

تم جمع الكسور المتشابهة بعد اذابتها في $CHCl_3$ نتيجة لاختبارها بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (CCM) على السليكاكاجال بالاستعانة بمصباح الأشعة فوق البنفسجية UV 254,366 nm أو باستظهارها بعد تعرضها للرش بواسطة إحدى الكواشف منها كاشف حمض الكبريتيك (H_2SO_4) و الأنظمة المستعملة لتحليل الكسور بواسطة (CCM) كانت كالتالي:

CH_2Cl_2 : MeOH 7 : 3

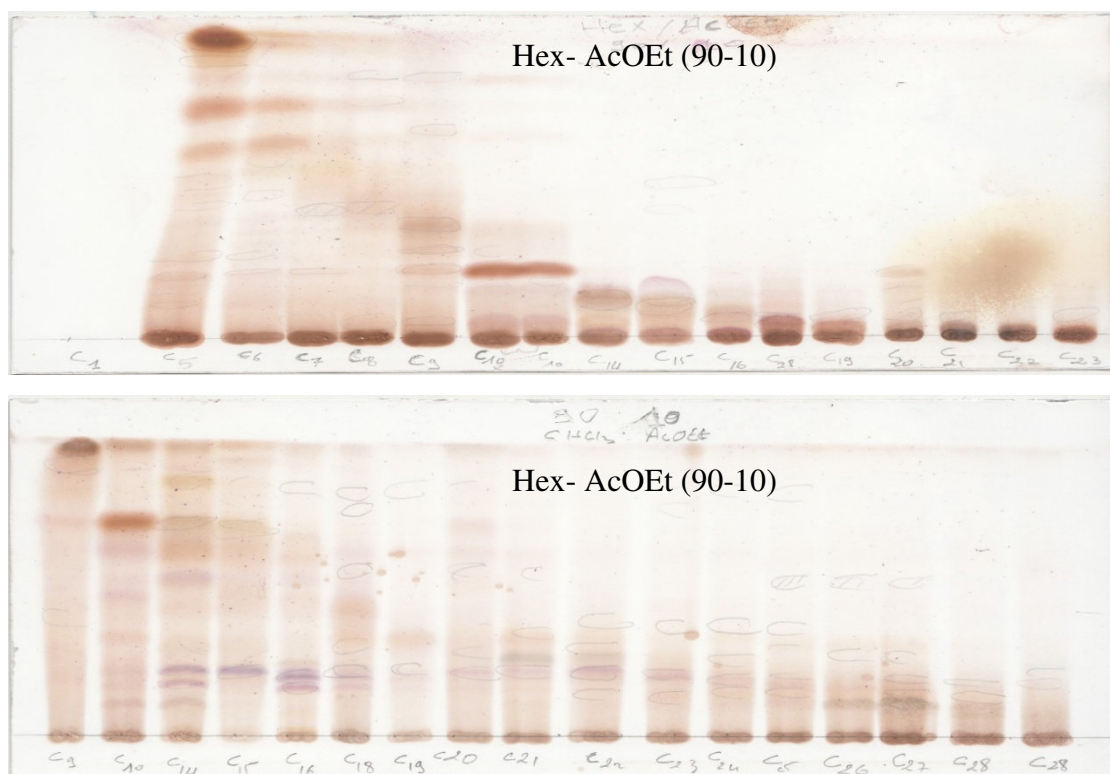
AcOEt : MeOH : H_2O 10 : 1.0 : 0.5

AcOEt : MeOH : H_2O 10 : 1.5 : 1.0

في الأخير تحصلنا على 28 كسرا (شكل -3-) تم تدوينها في الجدول -2-

الجدول -2- النتائج المحصل عليها بعد الجمع من فصل مستخلص $CHCl_3$

الملاحظات	الكسور	الوزن (mg)	الملاحظات	الكسور	الوزن (mg)	
كمية غير كافية	F1	150	خليط معقد	F15	860	
	F2	170,5	مركبات سهلة للفصل	F16	400	
مركبات صعبة الفصل	F3	1140	مركبات لا يمكن فصلها	F17	780	
				F18	320	
مركبات لا يمكن فصلها	F4	350	كسور تم دراستها من قبل	F19	30.7	
	F5	430		F20	180	
	F6	500		F21	250	
	F8	650		F22	380	
كسور تم دراستها من قبل	F9	360	كسور لا يمكن دراستها	F23	420	
	F10	480		F24	650	
	F11	640		F25	320	
	F12	590		مركبات سهلة للفصل	F26	330
	F13	1120			F27	270
	F14	860		كمية غير كافية	F28	80



شكل-2- الكسور المحصل عليها بعد الجمع من مستخلص $CHCl_3$ بواسطة CCM

1-2-3- دراسة الكسر F_{16} :

أجرينا Flash chromatograph على (400 mg) من الكسر F_{16} باستعمال عمود من RP-C18 و النظام H_2O -MeOH (70-100 % MeOH) كملص، بتدفق 20 mL/min في أنابيب اختبار حجمها 20 mL و لمدة 30 دقيقة، تحصلنا على المركبين P9 (0.7mg) و P10 (0.8mg) في الصورة النقية إضافة إلى 5 تحت الكسور حيث تم اختيار تحت الكسور التالية للدراسة:

أ. تحت الكسر f_{16-3} : تمت معالجته بتقنية كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة على السيكاجال في النظام $CHCl_3$ -MeOH بنسبة (9:1)، تحصلنا على المركبين P8 (3.4mg) و P7 (0.9mg) في الصورة النقية.

ب. تحت الكسر f_{16-6} : بنفس الطريقة السابقة باستعمال كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة على السيكاجال في النظام $CHCl_3$ -MeOH بنسبة (9:1)، تحصلنا على المركبين P11 (0.5mg) و P12 (1mg) في الصورة النقية.

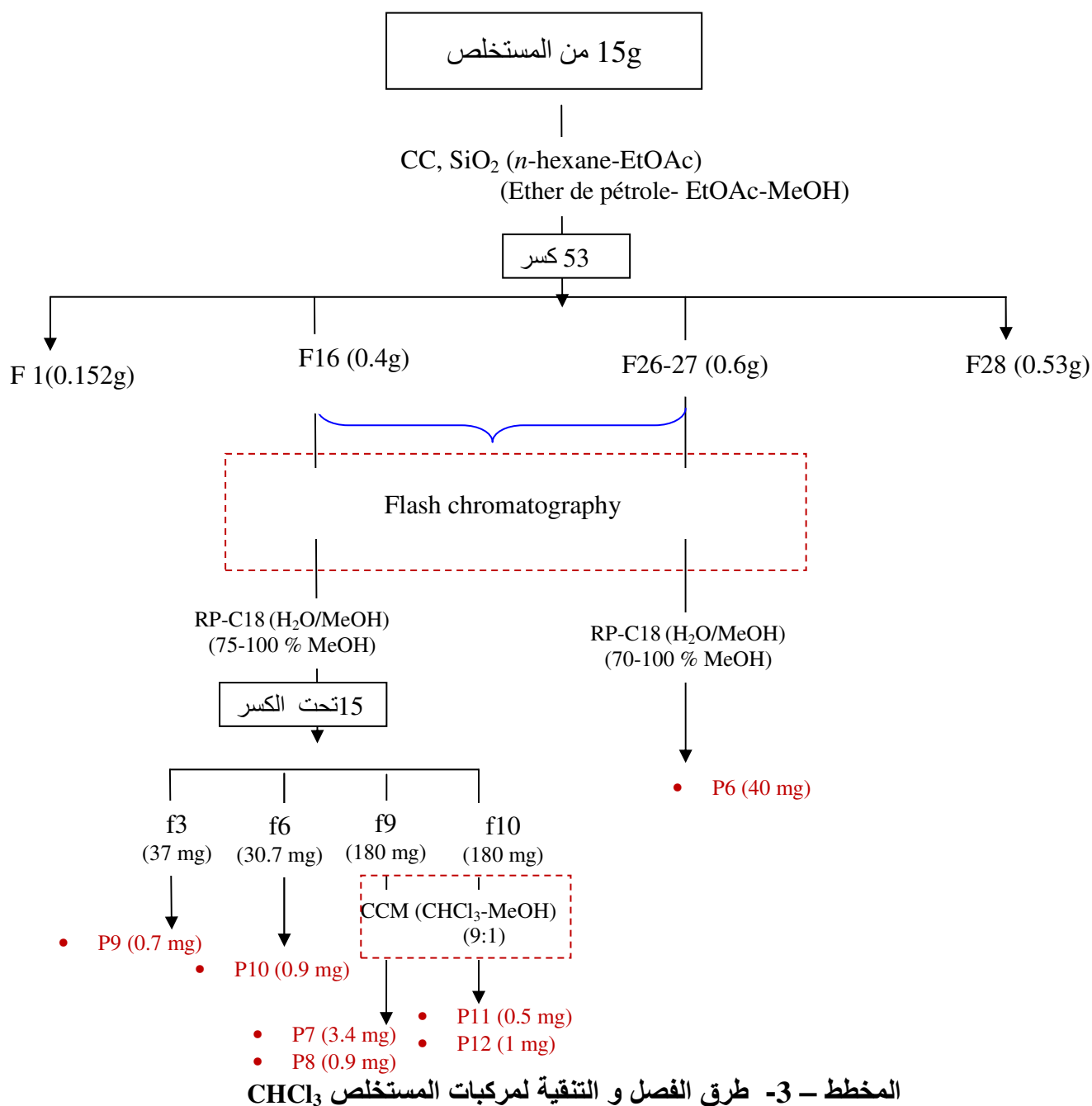
2-2-3- دراسة الكسر F_{26-27} :

قمنا بجمع الكسرين F_{26} و F_{27} تمت تنقية (600 mg) من الحاصل اعتمادا على الـ Flash chromatograph باستعمال عمود من RP-C18 و النظام H_2O -MeOH (70-100 % MeOH)

كاملص، بتدفق 20 mL/min في أنابيب اختبار ذو 20 ml و لمدة 30 دقيقة تحصلنا على المركب (P6)
40 mg في الحالة النقية .

و في الأخير تحصلنا على سبعة مركبات من المستخلص الكلوروفورمي في الصورة النقية تمكنا من
تحديد بنية المركبين P6 و P7 و المركبات الأخرى لم يتم التعرف على بنيتها وهذا لغياب الكمية الكافية
لإجراء التحاليل اللازمة لذلك

أما بقية الكسور فبعضها تمت دراسته من قبل و البعض الأخر استحالته دراسته لعدم توفر الكمية
الكافية أو لوجود مركبات يصعب فصلها



الجزء 2:

الدراسة الكيميائية للنبته

Eryngium tricuspidatum

الدراسة الكيميائية لـ *Eryngium tricuspidatum* L. :**1- المادة النباتية:**

تم جمع النبتة في أواخر شهر مارس من سنة 2013 من ضواحي مدينة قسنطينة [1]، حيث تم قطفها وهي نبتة فتية، جففت النبتة تحت الظل و بعيدا عن الرطوبة، بعد ذلك طحنت فكانت الكتلة المتحصل عليها 1000 g.

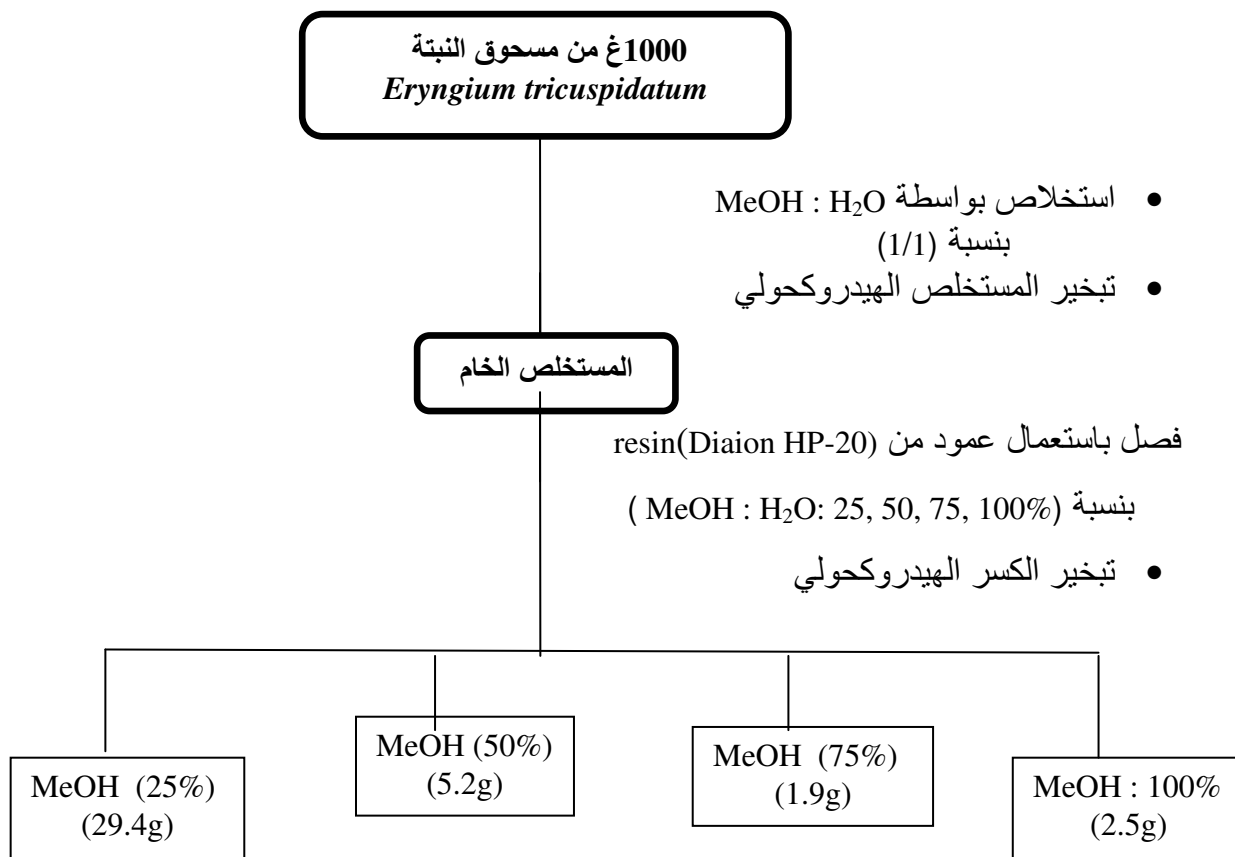
2- طريقة استخلاص النبتة:

بعد طحن الأجزاء الهوائية للنبتة الجافة (1000g)، نقعت في خليط من الميثانول و الماء بنسبة (1/1)، ثم تركت لمدة 24 ساعة، رشح و ركز المحلول الهيدروكولي تحت ضغط منخفض، أعيدت هذه العملية 3 مرات متتالية مع تجديد المذيب في كل مرة، إلى أن تحصلنا على المستخلص الخام في حالة الجفاف (45g)، عاملنا هذا الأخير بعمود من الـ resin (Diaion HP-20) وذلك باستعمال مذيب متفاوت القطبية (MeOH : H₂O)، في النهاية تحصلنا على أربعة كسور مدونة في الجدول-2 و هذا بعد عملية التبخير

الجدول -1- الكسور المحصل عليها بعد الاستخلاص

الوزن (g)	MeOH %	الكسور المحصل عليها
29.4	25	FI
5.2	50	FII
1.88	75	FIII
2.5	100	FIV

يلخص المخطط -1- كل الخطوات السابقة



مخطط -1- طريقة استخلاص *E. tricuspidatum*

3- طريقة الفصل والتنقية :

قبل الشروع في عمليات الفصل قمنا بإجراء اختبارات تحليلية على هذه الكسور الأربعة (I, II ,III, IV, V) باستعمال كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (CCM) في الطور العادي و العكسي و اختبار الـ HPLC التحليلية باستعمال عمود من C18 في الأنظمة التالية:

- على (CCM) الطور العادي SiO₂ :

CHCl₃ : MeOH : H₂O 80 :20 : 2 / 70 :30 :5

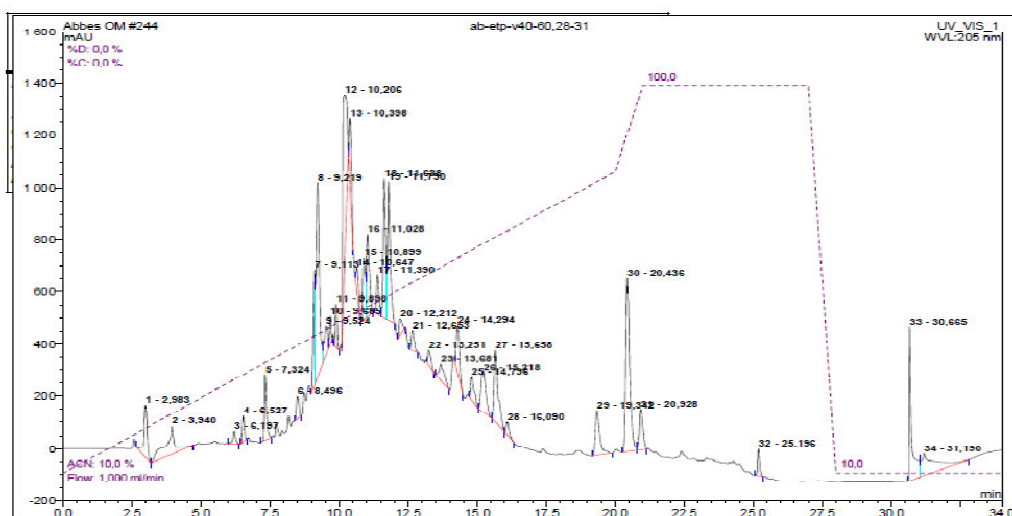
- على (CCM) الطور العكسي RP-C18 :

MeOH : H₂O 40 :60 / 60 :40

- على الـ HPLC التحليلية :

λ = 201, 254, 356 nm و بتدفق 1 ml/min لمدة 30 min H₂O-CH₃CN (10-80 % CH₃CN)

بينت الاختبارات التحليلية أن الكسر (50%) MeOH غني بالمركبات الفينولية [شكل-1-] مقارنة ببقية الكسور لذلك تم اختياره للدراسة وفصل مركباته.



شكل 1-1: كروماتوغرام الـ HPLC التحليلية للكسر (50%) MeOH

بينت كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (CCM) الطور العكسي هجرة مركبات الكسر (50%) MeOH للنبذة *E. tricuspidatum* بوضوح و على شكل حزم متفرقة مقارنة مع (CCM) الطور العادي لنفس الكسر، لذلك تم اختيار طريقة كروماتوغرافيا VLC لغرض فصل (5.2 g) من الكسر (50%) MeOH باستعمال السليكاجال RP-18 (40-63 μ m) كدعامة ثابتة و H_2O كمحلص مع إشباعه MeOH.

نتيجة لهجرة الحزم المفصولة غير قطبية المملص في كل مرة، تستقبل الكسور في أركان بكميات تقدر بـ 1000 ملل، يتم تركيزها تحت الضغط المنخفض حتى الجفاف وإعادة تذيبها في أقل كمية ممكنة من MeOH . يبين الجدول-2- الكسور المتحصل عليها:

الجدول 2- تحت الكسور المحصل عليها من كروماتوغرافيا VLC

تحت الكسور المحصل عليها	MeOH %	الوزن (g)
FI	20	2.2
FII	40	1.30
FIII	50	0.95
FIV	80	0.38
FV	100	0.35

4- دراسة الكسور المحصل عليها :

1-4- دراسة الكسر F_I :

اعتمادا على الـ Flash chromatograph في هذه الدراسة قمنا بإجراء فصل (2 g) من الكسر F_I باستعمال عمود من gel de silice (12 g) الطور العادي كدعامة ثابتة والنظام $CHCl_3$ -MeOH (0-30) (MeOH % كملص، بتدفق 20 mL/ min في أنابيب اختبار ذات سعة 20 mL و لمدة 30 دقيقة. تم جمعت الكسور المتشابهة نتيجة لاختبارها بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (CCM) باستعمال عدة أنظمة من بينها :

$CHCl_3$: MeOH 90 : 10

$CHCl_3$: MeOH : H_2O 80 : 20 : 2 / 70 : 30 : 5

في الأخير تحصلنا على 14 تحت الكسر تم تدوينها في الجدول 2

الجدول 3- النتائج المحصل عليها بعد عملية فصل تحت الكسر F_I

الملاحظات	الكسور	الوزن (g)	الملاحظات	الكسور	الوزن (g)
خليط معقد	f 1	200	مركبات معقدة	f 8	186,6
	f 2	150		f 9	159,4
3 مركبات رئيسية	f 3	50		f 10	78,4
مركبات غير قابلة للفصل	f 4	180	مركبات سهلة للفصل	f 11	32
المركب Et1	f 5	4.4	مركبات لا يمكن فصلها	f 12	220.7
مركبات لا يمكن فصلها	f 6	100	مركبات سهلة للفصل	f 13	150.6
المركب Et2	f 7	16	خليط من السكريات	f 14	250.5

أظهرت التحاليل الكروماتوغرافية CCM و HPLC التحليلية وجود عدة مركبات فينولية موزعة على عدة تحت الكسور تم تنقيها بطرق مختلفة.

تحت الكسر f_3 : اعتمادا على كروماتوغرافيا الـ Semi-prep HPLC و باستعمال عمود من RP-C18 كدعامة ثابتة والنظام H_2O -MeCN (15 % MeCN) كملص ثابت (Isocratic) بتدفق

5mL/min أين حصلنا على 1.0 mg من المركب P9 عند (R_t 7.53 min) 0.9 mg من المركب P10 عند (R_t 10.26 min) و 0.9 mg من المركب P11 عند (R_t 11.56 min)

تحت الكسر f₅: أعطى تحت الكسر f₅ 4.4 mg من المركب P1 في صورته النقية

تحت الكسر f₇: وجود مركب أساسي في تحت الكسر f₇ موافق لـ 16 mg من المركب P2

تحت الكسر f₁₁: قمنا بإجراء هذا الكسر كروماتوغرافيا الـ Semi-prep HPLC، باستعمال عمود من RP-C18 كدعامة ثابتة والنظام (32 % MeCN) H₂O-MeCN كملص ثابت (Isocratic) أين حصلنا على 2.1 mg من المركب P 3 عند (R_t 9.06 min)، و 1.8 mg من المركب P4 عند (R_t 10.06 min)

تحت الكسر f₁₃: لمدة 30 دقيقة قمنا بإجراء على هذا تحت الكسر Flash chromatography باستعمال عمود من RP-C18 و النظام H₂O-MeOH (10-50 % MeOH) كملص، متبوعة بكروماتوغرافيا Semi-prep HPLC باستعمال عمود من RP-C18 كدعامة ثابتة والنظام

H₂O-MeCN (12-25 % MeCN) كملص بتدفق 5 ml/ min أين حصلنا على 1.2 mg من المركب P12 عند (R_t 9.87 min) 0.8 mg من المركب P13 عند (R_t 10.47 min) و 0.5 mg من المركب P14 عند (R_t 14.50 min)

2-4 - دراسة الكسرين FII+FIII:

بينت التحاليل الكروماتوغرافية المختلفة تقارب كبير بين مركبات الكسر FII و مركبات الكسر FIII لذلك تم جمعها لغرض الدراسة.

باستعمال عمود من gel de silice (12 g) الطور العكسي كدعامة ثابتة، قمنا بإجراء Flash chromatography على الكسرين FII+FIII والنظام CHCl₃-MeOH (0-40 % MeOH) كملص بتدفق 20 ml/ min لمدة 30 دقيقة.

تم جمع الكسور المتشابهة نتيجة لاختبارها بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (CCM) على الطور العادي باستعمال عدة أنظمة من بينها :

CHCl₃ : MeOH 80 : 20

CHCl₃ : MeOH : H₂O 80 : 20 : 2 / 70 : 30 : 5

في الأخير حصلنا على 10 تحت الكسر تم تدوينها في الجدول-4-

الجدول -4- النتائج المحصل عليها بعد الجمع لعملية فصل الكسرين FII+FIII

الملاحظات	الوزن (mg)	الكسور	الملاحظات	الوزن (mg)	الكسور
خليط معقد	150	f 1	خليط معقد	86,6	f 11
	170,5	f 2		159,4	f 13
مركبات سهلة للفصل	80,3	f 3	مركبات سهلة للفصل	78,4	f 14
مركبات لا يمكن فصلها	60,8	f 4	مركبات صعبة الفصل	32	f 15
	145,7	f 5		30,7	f 16
	100	f 6		180	f 17
	195,3	f 8	كمية غير كافية	12,5	f 18
كمية غير كافية	12,6	f 9	خليط معقد	280	f 19
	18,9	f 10			
	17,3	f 11			

• تنقية تحت الكسور المحصل عليها الكسرين FII+FIII :

تحت الكسر f₃: باستعمال النظام (32 % MeCN) H₂O-MeCN كملص ثابت (Isocratic) قمنا بإجراء على تحت الكسر f₃ كروماتوغرافيا الـ Semi-prep HPLC، بعمود من RP-C18 كدعامة ثابتة، تحصلنا على 1.1 mg من المركب P15 عند (R_t 8.12 min)، و 0.6 mg من المركب P16 عند (R_t 13.60 min)

تحت الكسر f₁₄: أجرينا على هذا تحت الكسر Flash chromatography لمدة 30 دقيقة باستعمال عمود من RP-C18 و النظام (5-45 % MeOH) H₂O-MeOH كملص، متبوعة بكروماتوغرافيا Semi-prep HPLC باستعمال عمود من RP-C18 كدعامة ثابتة والنظام (25 % MeCN) H₂O-MeCN كملص ثابت (Isocratic) بتدفق 5 mL/min تحصلنا على 2.0 mg من المركب P5 عند (R_t 11.87 min) و 2.1 mg من المركب P6 عند (R_t 15.19 min)

تحت الكسر f₁₆: تمت تنقية تحت الكسر f₁₆ بواسطة كروماتوغرافيا الـ Semi-prep HPLC، باستعمال عمود من RP-C18 كدعامة ثابتة والنظام (25 % MeCN) H₂O-MeCN كملص ثابت (Isocratique) بتدفق 5 mL/min أين تحصلنا على 1.1 mg من المركب P17 عند

(R_t 11.87 min) و 2.1 mg من المركب P18 عند (R_t 15.19 min)

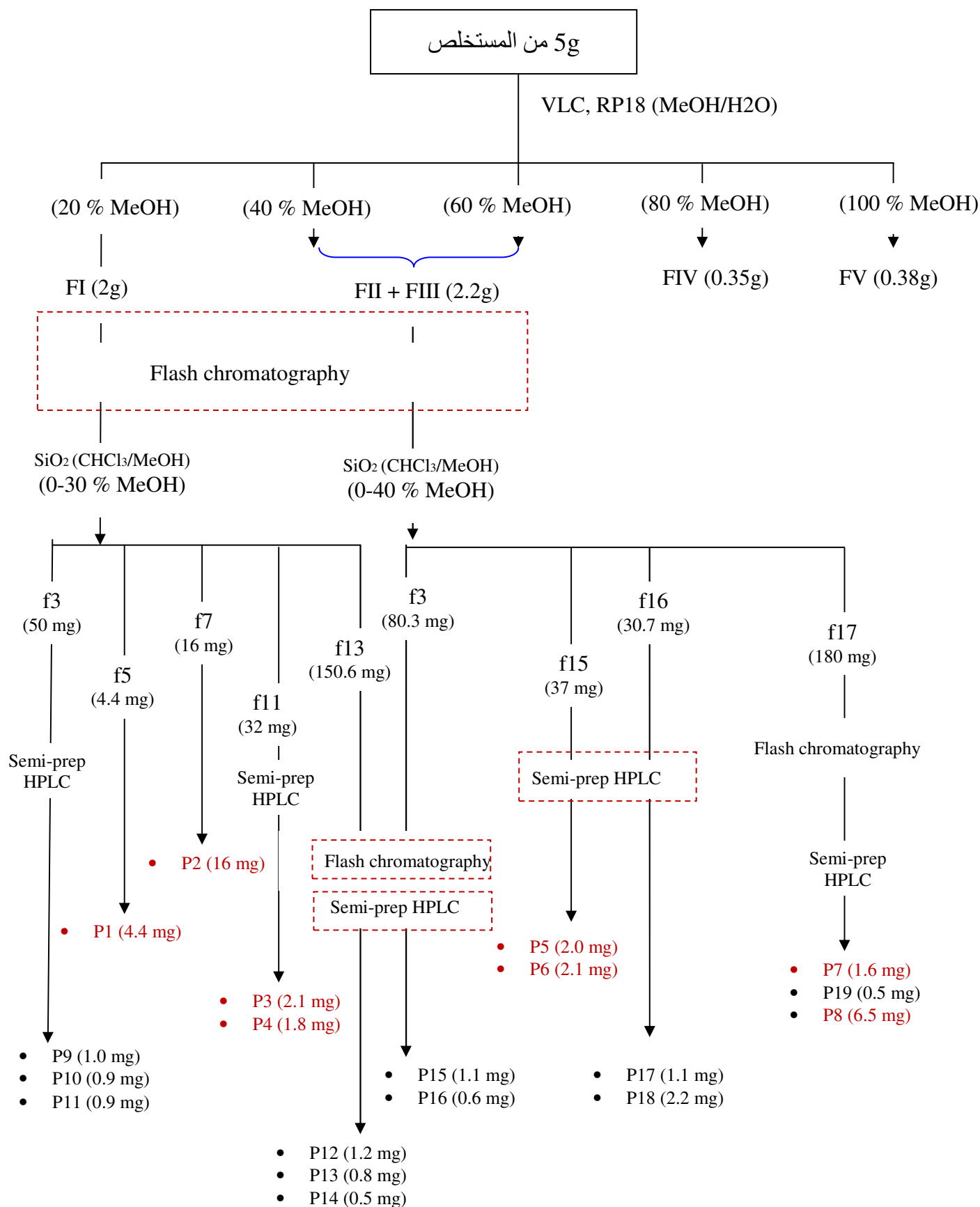
تحت الكسر f₁₇: باستعمال عمود من RP-C18 والنظام (5-45 % MeOH) H₂O-MeOH كملص، أجرينا على هذا تحت الكسر Flash chromatography لمدة 30 دقيقة متبوعة بكروماتوغرافيا Semi-prep HPLC باستعمال عمود من RP-C18 كدعامة ثابتة والنظام H₂O-MeCN (20 % MeCN) كملص ثابت (Isocratique) بتدفق 5 mL / min أين تحصلنا على 1.6 mg من المركب P7 عند (R_t 9.06 min) و 0.5 mg من المركب P19 عند (R_t 10.06 min) و 6.5 mg من المركب P8 عند (R_t 9.74 min)

➤ خلال عمليات الفصل و التنقية السابقة تحصلنا على ثمانية مركبات مختلفة في

في صورتها النقية، وبكميات كافية لتحديد بنياتها الكيميائية و المخطط -1- يلخص كل مراحل الفصل التي قمنا بها.

بقية المركبات المفصولة لم نتمكن من تحديد بنياتها الكيميائية بدقة وهذا إما لوجود كميات قليلة منها منعنا من إجراء اختبارات طيفية أخرى مثل ¹³C، أو لعدم توفر الإمكانيات لإجراء اختبارات طيفية ثنائية البعد تساعدنا على التحديد الدقيق للبنى الكيميائية لهذه المركبات.

اعتمدنا لأجل التعرف على البنى الكيميائية للمركبات الثمانية المفصولة على عدة طرق طيفية منها مطيافية RMN أحادية و ثنائية البعد كذلك مطيافية الكتلة .



المخطط - 2- طرق الفصل و التنقية لمركبات النبتة *E. tricuspidatu*

الجزء 3:

الدراسة الكيميائية للنبتة

Cladanthus mixtus

الدراسة النباتية لـ *Cladanthus mixtus*.1- المادة النباتية:

تم جمع النبتة في أواخر شهر ماي من سنة 2014 من ضواحي مدينة قسنطينة [1]، حيث تم قطعها وهي بعد نبتة فتية، جففت النبتة تحت الظل و بعيدا عن الرطوبة، بعد ذلك طحنت فكانت الكتلة المتحصل عليها 1500 g.

2- طريقة استخلاص النبتة:

بعد طحن الأجزاء النباتية الجافة (1500g)، نعتت في خليط من الميثانول و الماء بنسبة (2/8)، ثم تركت لمدة 24 ساعة، رشح و ركز المحلول الهيدروكولي تحت ضغط منخفض، أعيدت هذه العملية 3 مرات متتالية مع تجديد المذيب في كل مرة، إلى أن تحصلنا على المستخلص الخام في حالة الجفاف (150g)، عاملنا هذا الأخير بـ 800 ملل من الماء المقطر وترك ليلة كاملة للراحة، بعدها رشح لنحصل على الطبقة المائية. أجريت عليها عمليات الاستخلاص من نوع

(سائل- سائل) وذلك باستعمال مذيبات متفاوتة القطبية (المخطط -1-) بداية بثنائي كلور الميثان (3x 300ml) ثم يليها خلات الإيثيل (3x 300ml) و أخيرا البوتانول النظامي (3x 300ml). بعد عملية التبخير تحصلنا على ثلاث مستخلصات على التوالي

- مستخلص CH_2Cl_2 بوزن (4g).
- مستخلص AcOEt بوزن (9g).
- مستخلص البوتانول بوزن (18g).

1500 g من مسحوق النبتة
Cladanthus mixtus

- استخلاص بواسطة (ميثانول- ماء) بنسبة (2/8)
- تبخير المستخلص الهيدروكولي

المستخلص الخام

- معالجته بالماء المقطر
- ترشيحه بعد ليلة كاملة من الراحة

الطبقة المائية

- استخلاص بواسطة ثنائي كلور الميثان

الطبقة المائية

طور ثنائي كلور الميثان

- استخلاص بواسطة الأسيتات

الطبقة المائية

طورا لأسيتات

- استخلاص بواسطة البوتانول

تبخير

الطبقة المائية

طور البوتانول

تبخير

تبخير

مستخلص البوتانول (18g)

مستخلص الأسيتات (9g)

مستخلص CH_2Cl_2 (4g)

مخطط -1- مخطط استخلاص النبتة *Cladanthus mixtus*

3- طريقة الفصل والتنقية :

قبل الشروع في عمليات الفصل قمنا بإجراء فحوصات تحليلية أولية على المستخلصات الثلاث، باستعمال كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (CCM) أحادية البعد على الطور العادي و ثنائية البعد على متعدد الأמיד DC₆، إضافة إلى اختبار الـ HPLC التحليلية (شكل: 1-2) باستعمال عمود من C18 في الأنظمة التالية

- على (CCM) الطور العادي SiO₂ :

(1) AcOEt : MeOH : H ₂ O	10 : 1.0 : 0.5
(2) AcOEt : MeOH : H ₂ O	10 : 1.5 : 1.0
(3) CHCl ₃ : MeOH : H ₂ O	80 : 20 : 2 / 70 : 30 : 5
- على (CCM) متعدد الأמיד DC₆ :

(1) Toluéne : MeOH : MEC	4 : 3 : 3
(2) H ₂ O : MeOH : MEC : Ac Ac	13 : 3 : 3 : 1
- على الـ HPLC التحليلية :

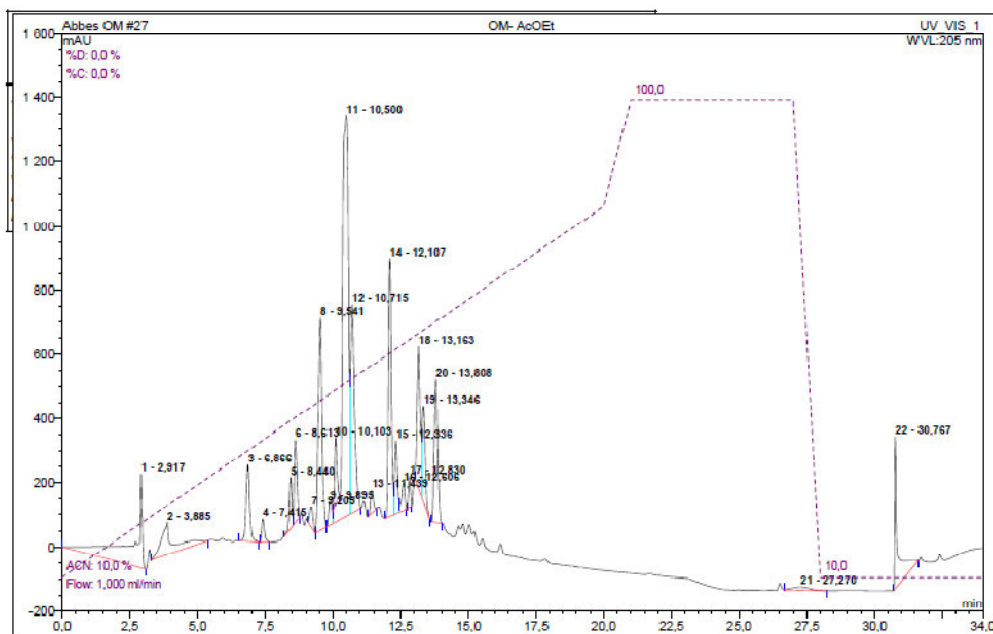
λ = 201, 254, 356 nm و بتدفق 1 ml/min لمدة 30 min H₂O-CH₃CN (10-80 % CH₃CN)

بينت هذه الفحوصات التحليلية أحادية البعد على الطور العادي و ثنائية البعد على متعدد الأמיד DC₆ التشابه الكبير بين مركبات المستخلصان الأسياتي و البوتانولي من حيث ثابت الانحباس R_f، اللون الاستشعاعي على الأشعة فوق البنفسجية، مكننا من مزج هذين المستخلصين، كما أعطت لنا HPLC التحليلية [شكل: 1-2] فكرة عن عدد و نوع هذه المركبات التي كانت معظمها مركبات فينولية تتوزع بشكل متداخل فيما بينها، لذلك تم اختيار تقنية كروماتوغرافيا العمود لغرض فصل 12g من هذا المزيج للنبتة *C. muxtus* و ذلك باستعمال متعدد الأמיד كدعامة ثابتة، التوليين كملص مع إشباعه تدريجيا بالميثانول.

تم تتبع عمليات الفصل باستعمال مصباح الأشعة فوق البنفسجية، و نتيجة لهجرة الحزم المفصولة نغير قطبية المملص في كل مرة، تستقبل الكسور أسفل العمود في أرنان بكميات تقدر بين 100 ml و 150، يتم تركيزها تحت الضغط المنخفض حتى يجف ويعاد تدويرها في أقل كمية ممكنة من الميثانول. والجدول-1- يبين الكسور المتحصل عليها:

Operator:HPLC Timebase:PC-HPLC_1 Sequence:Abbes OM

Page 53-854
22/2/2016 5:09 PM



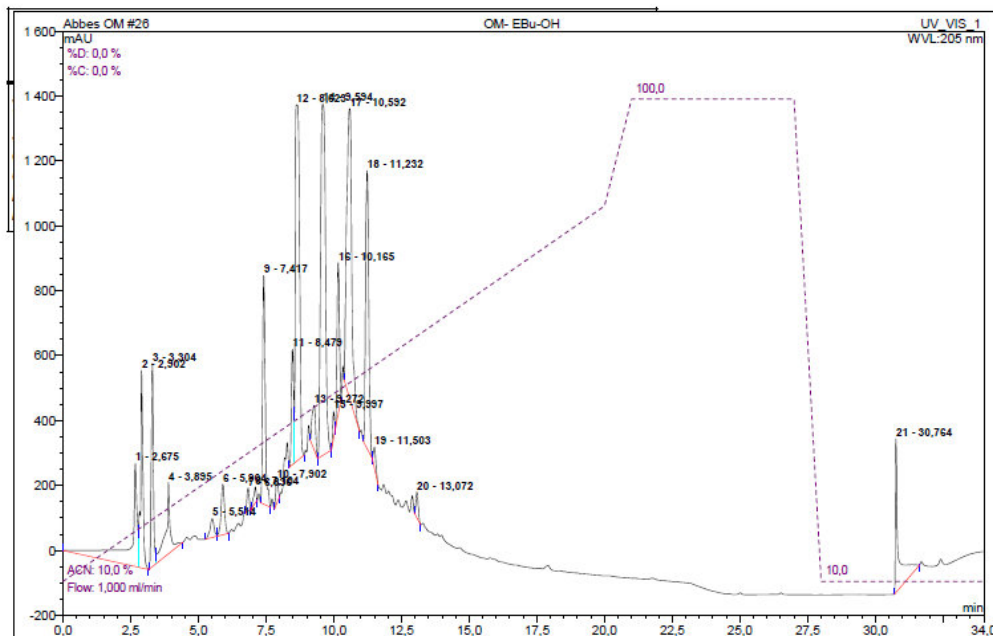
rapport abbes/Integration

Chromeleon (c) Dionex 1996-2006
Version 6.80 SR10 Build 2818 (166959)

شكل 1-:- كروماتوغرام الـ HPLC التحليلية لمستخلص الاسيتات

Operator:HPLC Timebase:PC-HPLC_1 Sequence:Abbes OM

Page 51-854
22/2/2016 5:09 PM



rapport abbes/Integration

Chromeleon (c) Dionex 1996-2006
Version 6.80 SR10 Build 2818 (166959)

شكل 2-:- كروماتوغرام الـ HPLC التحليلية لمستخلص البوتانول النظامي

الجدول -1-الكسور المحصل عليها من العمود الكروماتوغرافي

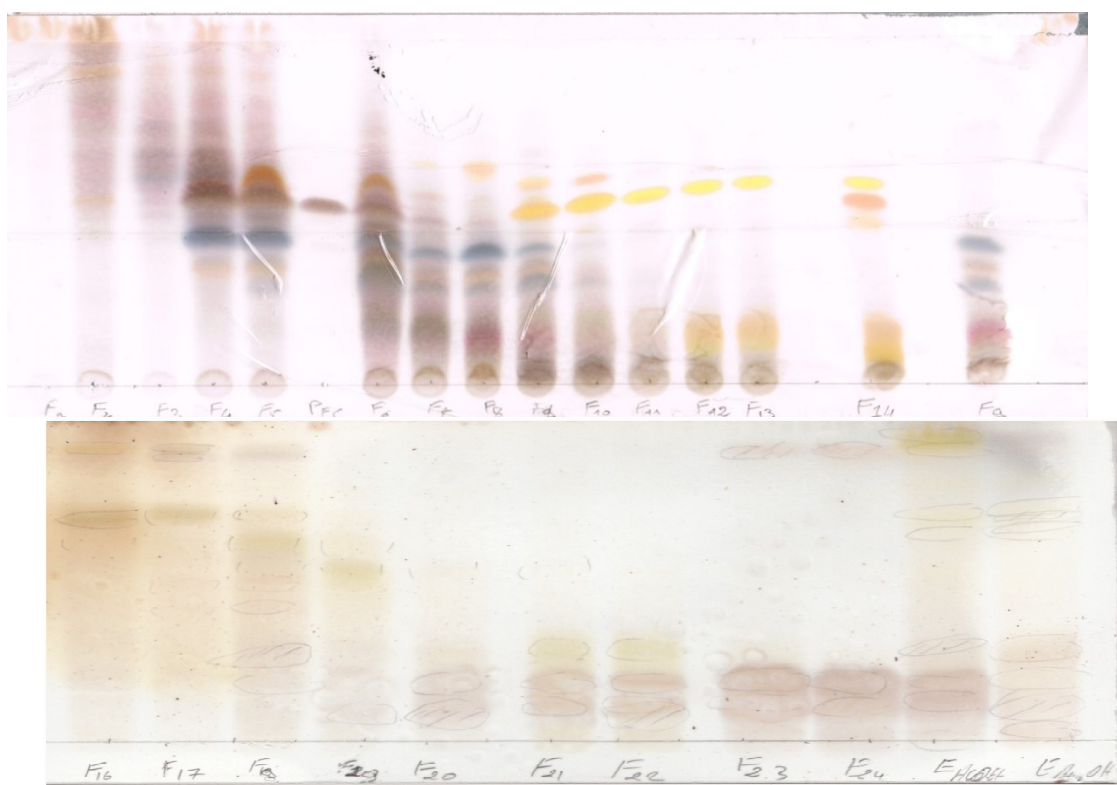
الكسور المحصل عليها	%MeOH	%Toluène
1-5	0	100
6-29	2	98
30-46	4	96
47-68	8	92
69-94	12	88
95-124	15	85
125-147	20	80
148-176	25	75
177-189	30	70
190-212	40	60
213-225	50	50
226-248	70	30
249-263	100	0

تم جمع الكسور المتشابهة نتيجة لاختبارها بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (CCM) على السيليكاجال [شكل:-3] أين تحصلنا على 24 كسرا تم تدوينها في الجدول -2- و هذا باستعمال عدة أنظمة من بينها :

S₁: CH₂Cl₂ : MeOH 7 : 3

S₂: AcOEt : MeOH : H₂O 10 : 1.0 : 0.5

S₁: AcOEt : MeOH : H₂O 10 : 1.5 : 1.0



شكل -3-: كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (CCM) على السيليكاجال للكسور المتحصل عليها

الجدول -2- النتائج المحصل عليها بعد الجمع

الملاحظات	الوزن (g)	الكسور	الملاحظات	الوزن (g)	الكسور	الملاحظات
مركبات مشابهة للمركبات السابقة	0.226	F ₁₄	162-167	0.009	F ₁	1-4
	1.326	F ₁₅	168-176	0.032	F ₂	5-9
	0.320	F ₁₆	177-183	0.086	F ₃	11-19
	0.280	F ₁₇	184-195	0.100	F ₄	20-30
مركبات سهلة للفصل	0.434	F ₁₈	196-210	0.053	F ₅	31-45
مركبات معقدة	0.595	F ₁₉	211-217	0.509	F ₆	46-60
	0.455	F ₂₀	218-225	0.450	F ₇	61-73
مركبات سهلة للفصل	0.568	F ₂₁	226-238	0.692	F ₈	74-85
	0.753	F ₂₂	249-253	0.400	F ₉	86-94
مركبات معقدة	1.932	F ₂₃	254-247	0.612	F ₁₀	95-120
	1.013	F ₂₄	257-263	0.347	F ₁₁	121-145
مركبات معقدة				0.440	F ₁₂	146-155
				0.510	F ₁₃	156-161

4- تنقية تحت الكسور المحصل عليها :

1-4- دراسة الكسر F₅ :

قمنا بتنقية الكسر F₅ (53m g) باستعمال كروماتوغرافيا الـ Semi-prep HPLC و عمود من RP-C18 كدعامة ثابتة والنظام (20-60 % MeCN) H₂O-MeCN كملص بتدفق 5 ml/ min أين تحصلنا على 2.9 mg من المركب P1 عند (R_t 7.53 min)

2-4- دراسة الكسر F₆ :

اعتمادا على الـ Flash chromatograph قمنا بإجراء فصل لـ (1.7 g) من الكسر F₆ باستعمال عمود من gel de silice (12 g) الطور العادي كدعامة ثابتة والنظام (20-80 % MeOH) CHCl₃-MeOH كملص، بتدفق 20 ml/ min في أنابيب اختبار نو 20 ml و لمدة 30 دقيقة. تحصلنا على 10 تحت الكسور مختلفة، اخترنا 2 منها لغرض التنقية اعتمادا على كروماتوغرافيا الـ Semi-prep HPLC و باستعمال عمود من RP-C18 كدعامة ثابتة، H₂O-MeCN كملص في انظمة مختلفة بتدفق 5 ml/ min تحت الكسر f₃ : أعطى هذا الكسر (38m g) في النظام (30 % MeCN) H₂O-MeCN كملص ثابت 1mg من المركب P2 عند (R_t 13.73 min) في صورته النقية

تحت الكسر f₆: أعطى هذا تحت الكسر (150 m g) في النظام H₂O-MeCN (25-35 % MeCN)

4.7mg من المركب P5 عند (R_t 9.28 min) في و 5.2mg من المركب P4 عند (R_t 10.96 min)

صورتها النقية

5- **الكسر F₁₀₋₁₁:** باستعمال عمود من RP-C18 و النظام H₂O-MeOH (10-50 % MeOH)

كاملص قمنا بإجراء على هذا الكسر (1.0 g) Flash chromatography لمدة 30 دقيقة ، أين تحصلنا

على 12 تحت الكسر، متبوعة بـ كروماتوغرافيا Semi-prep HPLC على أربع تحت الكسور باستعمال

عمود من RP-C18 كدعامة ثابتة و H₂O-MeCN كاملص في عدة انظمة و بتدفق 5 ml/ min و

هي :

تحت الكسر f₃: تحصلنا من هذا تحت الكسر (32m g) في النظام H₂O- (40-45 % MeCN)

MeCN كاملص على المركبين P16 (5.1m g) و P9 (3.2m g) عند (R_t 13.84 min) و

(R_t 18.74 min) على التوالي

تحت الكسر f₅: في النظام H₂O- MeCN (20-50 % MeCN) تحصلنا من هذا الكسر (18m g) على

المركب P3 2.1mg عند (R_t 9.20 min)، المركب P8 1.1mg عند (R_t 17.57 min)، المركب P10

1.1mg عند (R_t 18.65 min)

تحت الكسر f₇: تحصلنا من هذا تحت الكسر (35m g) في النظام H₂O-MeCN (40-45 % MeCN)

كاملص على المركبات P6 (1m g) ، P23 (5.1m g) ، P4 (38m g) ، P7 (1.2m g) عند (R_t 13.73

min) و (R_t 13.73 min) و (R_t 13.73 min) على التوالي

3-4- دراسة الكسر F₁₈:

أجرينا على هذا الكسر كروماتوغرافيا الـ Prep HPLC، باستعمال عمود من RP-C18 كدعامة ثابتة

والنظام H₂O-MeCN (15-35 % MeCN) كاملص بتدفق 100 ml/ min في أنابيب اختبار ذو 100

ml و لمدة 06 دقيقة أين تحصلنا على 11 مركبا نفيا كما هو موضح في الجدول 3-

جدول 3- المركبات المعزولة من الكسر F₁₈

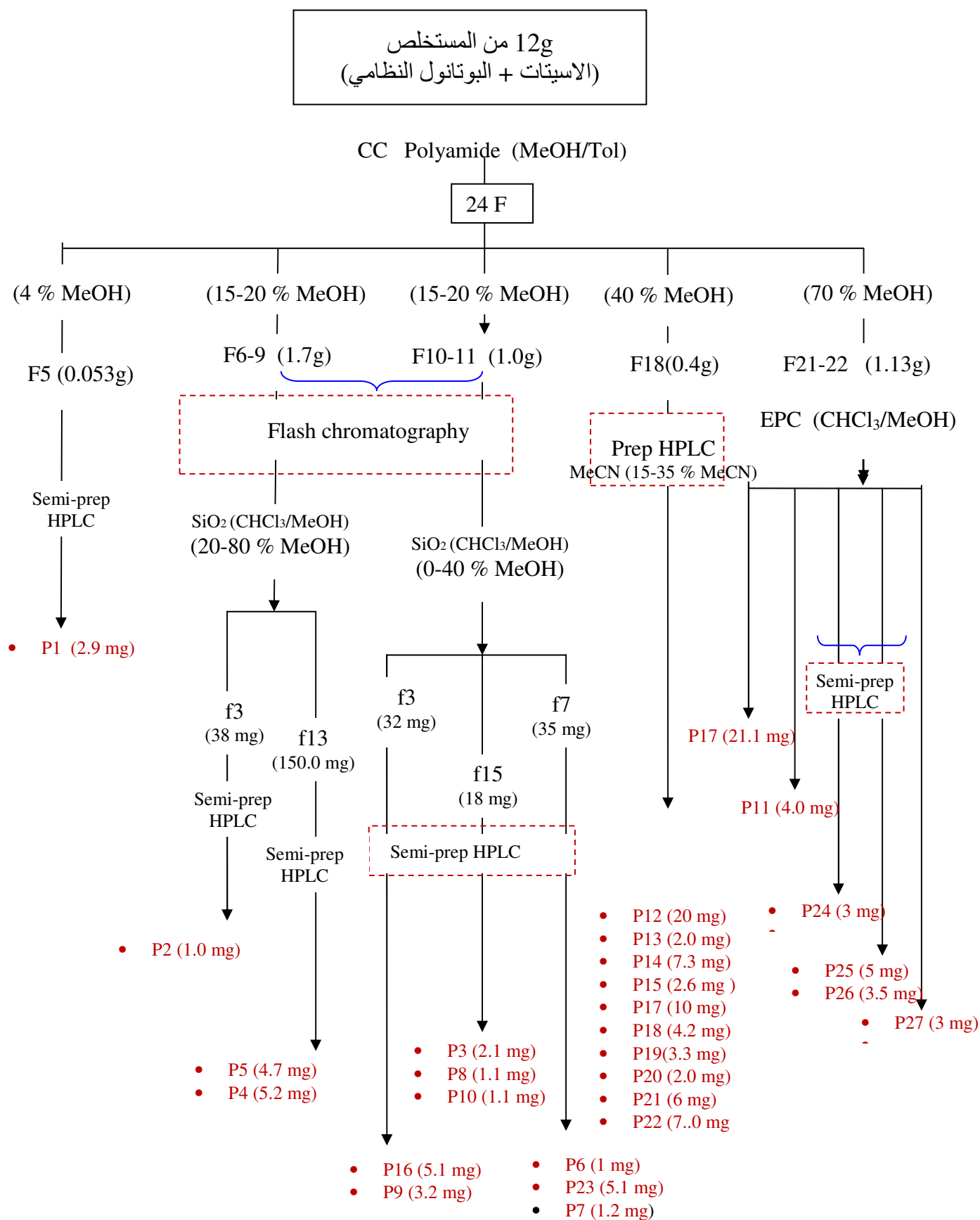
المركبات	الكتلة (mg)
المركب P12	20
المركب P13	2.0
المركب P14	7.3
المركب P15	2.6
المركب P17	10.0
المركب P18	4.2
المركب P19	3.3
المركب P20	2.0
المركب P21	6.0
المركب P22	7.6

4-4 - دراسة الكسر F₂₁₋₂₂:

بهدف تنقية (500 mg) مركبات هاذين الكسرين، اخترنا تقنية (EPC)، باستعمال MeOH كدعامة ثابتة و Hexane كمصلص MeOH : *n*-hexane بنسبة

(80 : 10, MeOH)، بسرعة ثابت قدرت بـ 1200 nPM و بتدفق 20 ml/ min في أنابيب اختبار ذو 20 ml و لمدة 60 دقيقة، تحصلنا على 15 تحت الكسور مركبين منها في الحالة النقية موافقة هما (2.3) P11 (5 mg)، P17 (5 mg)، P27 (3 mg) وباستعمال كروماتوغرافيا الـ Semi-prep HPLC بعمود من RP-C18 كدعامة ثابتة، H₂O-MeCN كمصلص بتدفق 5 ml/ min تمكنا من تنقية تحت الكسرين (30 mg) f6 (25 mg) و f9 (25 mg) فتحصلنا على ثلاثة مركبات (3 mg) P24، (5 mg) P25 و (2.3 mg) P26

➤ خلال عمليات الفصل و التنقية السابقة تحصلنا على 27 مركبا مختلف البنية، في صورتها النقية، وبكميات كافية لتحديد بنياتها الكيميائية و المخطط 2- يلخص كل مراحل الفصل التي قمنا بها.



المخطط - 2 - طرق الفصل و التنقية لمركبات النبتة *C. muxtus*

المراجع

- 1 . Quezel, P., and Santa S. (1963) Nouvelle Flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionales, vol. 2. CNRS, Paris.

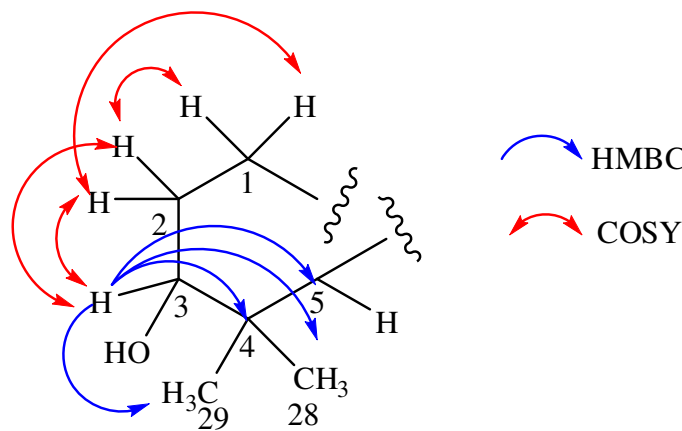
الفصل الثالث

التعريف الشبوي للمركبات المفصولة

الجزء 1 :
المركبات المفصولة من النبتة
Euphorbia clementei

1- التعيين البنوي للمركب P1

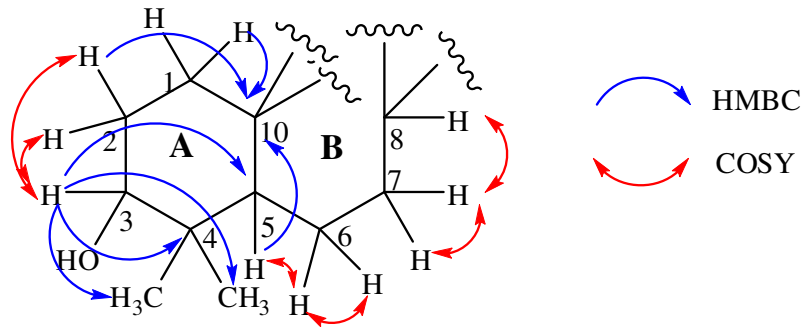
يظهر طيف ^{13}C J_{Mod} للمركب P1 [شكل 1] وجود 30 إشارة ما يدل على احتمال أن بنية هذا المركب هي لهيكل تربين ثلاثي، حيث جاءت إشارات على شكل 7 مجموعات مثيل (CH_3)، 11 مجموعة ميثيلين (CH_2)، 6 مجموعات مثن (CH) واحدة منها بتجهين sp^2 و أخرى حاملة لمجموعة هيدروكسيل (CH-O)، 6 ذرات كربون رباعية من بينها كربون من نوع sp^2 على طيف من $\text{RMN-}^1\text{H}$ [شكل 2] نلاحظ وجود إشارة على شكل ثنائي-ثنائي ($J = 10.6-3.9 \text{ Hz}$) عند $\delta 3.31$ مميزة للبروتون H-3 المحمول على الكربون الذي يظهر على يظهر طيف HSQC [شكل 3] عند $\delta 78.9$ (C-3)، قيمة إزاحته الكيميائية تدل على انه عبارة كربون أكسجيني CH-OH . انطلاقاً من البروتون H-3 و الذي يمكن اتخاذه كمرجع على طيف COSY [شكل 4]، حيث يعطي بقع تزواج بين إشارتين تظهر الأولى على شكل متعدد عند $\delta 1.60$ و الثانية على شكل ثنائي-ثنائي ($J = 17.9-2.5 \text{ Hz}$)، عند $\delta 1.78$ اسندا إلى كل من H-2a، H-2b على الترتيب، على نفس الطيف [شكل 4] مكننا تحديد البروتونين H-2a و H-2b من تحديد إشارتين تظهران على شكل متعدد لكل منهما موافقتين إلى البروتونين $\delta 1.27$ (H-1a) و $\delta 1.58$ (H-1b) [شكل 5]، تم إسناد الإشارتين اللتين تظهران عند $\delta 32.0$ و $\delta 30.4$ أسندا إلى الكربونيين C-1 و C-2 على الترتيب الحاملين هذه البروتونات اعتماداً على طيف HSQC [شكل 3] يعطي البروتون (H-3) على طيف HMBC [شكل 6] بقع تعالق مع كربون رباعي (C) يظهر عند $\delta 40.5$ و كربون ثلاثي (CH) عند $\delta 47.1$ موافقين لكل من C-4 و C-5 على التوالي، زيادة على هذا يعطي نفس البروتون (H-3) بقع تعالق مع مجموعتي مثل تظهران عند $\delta 25.4$ و $\delta 15.3$ موافقتين لكل من C-28 و C-29 على التوالي [شكل 5]



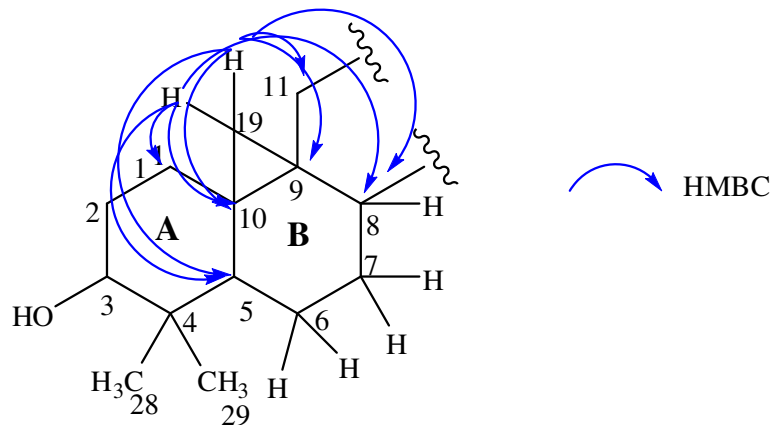
شكل-5- مختلف تعالقات HMBC و COSY للحلقة A لهيكل المركب P1

مكنتنا تقنية HSQC [شكل 3] من تحديد البروتون H-5 المحمول على الكربون C-5 الذي يظهر على شكل متعدد عند (δ_H 1,32)، يعطي هذا البروتون إضافة إلى البروتون H-1a على طيف HMBC [شكل 6] بقع تعالق مع الكربون الرباعي الذي يرن عند δ_C 26.1 موافق للكربون C-10 مكنتنا من غلق الحلقة A [شكل 7]

بالرجوع إلى طيف COSY [شكل 4]، مكنتنا البروتون H-5 من تحديد البروتونين عند (0.80) H-6a، δ_H H-6b (1.62)، مكنتنا هذين الاخيرين من تحديد البروتونين عند (1.09) H-7a، H-7b، التي تظهر على شكل متعدد لكل إشارة، على نفس الطيف تمكنا كذلك من تحديد إشارة على شكل ثنائي-ثنائي بثابتة تزاوج ($J = 12.6-5.1$ Hz) تظهر عند (δ_H 1.53) موافقة إلى البروتون H-8، تظهر كربوناتها على طيف HSQC [شكل 3] عند (δ_C 47.1 (C-5)، δ_C 21.3 (C-6)، δ_C 26.0 (C-7)، δ_C 48.0 (C-8)



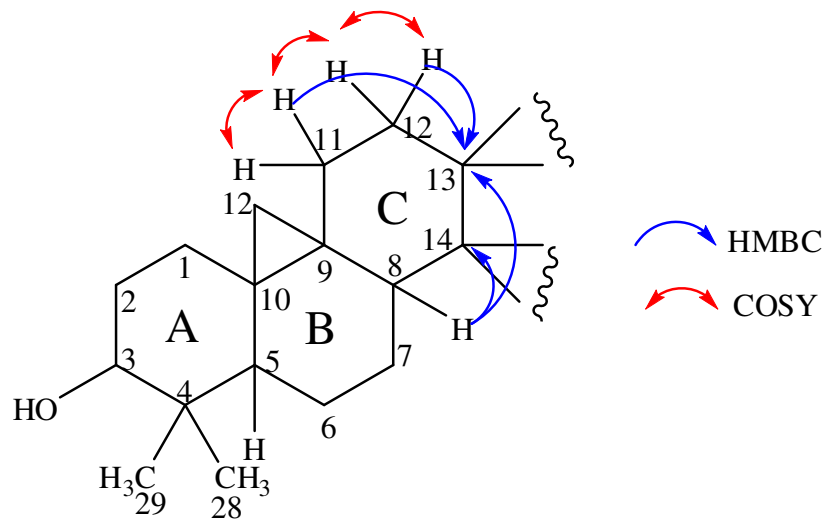
شكل 7 مختلف تعالقات HMBC و COSY للحلقة A و B لهيكل المركب P1 يعطي كل من البروتونين H-19a و H-19b على طيف HMBC [شكل 6] بقع تعالق مع الكربونات السابقة الذكر C-1, C-8, C-7, C-5 فضلا على الكربونين اللذين يظهران عند δ_C 20.0 موافق للكربون C-9 و عند δ_C 26.9 موافق للكربون C-11، مكنتنا من غلق الحلقة B [شكل 8]



شكل 8 مختلف تعالقات HMBC للحلقة B لهيكل المركب P1

مكنتنا تقنية HSQC [شكل 3] من تحديد البروتونين H₂-11 اللذين يظهران على شكل متعدد لكل إشارة عند H-11a (δ_H 1.14)، H-11b (δ_H 2.03) يعطي هذين البروتونين على طيف COSY [شكل 4] بقع تزواج مع إشارة تظهر على شكل متعدد عند (δ_H 1.64) أسندت إلى البروتون H-12

نلاحظ على طيف HMBC [شكل 6] بقع تعالق بين البروتونين H₂-12 و H-8 مع كربونين رباعيين يظهران عند δ_C 45.3 و 48.8 موافقين لكل من C-13 و C-14 على الترتيب، يتأكد هذا من خلال بقع التعالق التي تظهر على نفس الطيف بين كل من H₂-11 و الكربون C-13 مكننا من غلق الحلقة C [شكل 9]



شكل 9- مختلف تعالقات HMBC و COSY للحلقة C لهيكل المركب P1

نلاحظ على طيف HMBC [شكل 6] بقع تعالق من نوع $^3J_{CH}$ بين البروتونين H₂-12 و H-8 مع مجموعتي مثيل تظهران عند δ_C 18.0 و 19.3 موافقتين إلى كل من CH₃-18 و CH₃-30 على التوالي، تظهر بروتوناتهما على طيف HSQC [شكل 3] في شكل إشارة أحادية لكل مجموعة، الأولى عند (δ_H 0.92) (H₃-30) والثانية عند (δ_H 0.99) (H₃-18)، يتأكد موضع هاتين المجموعتين من خلال بقع تعالق على طيف HMBC [شكل 6] حيث يتبين لنا بقع تعالق بين (δ_C 0.99) (H₃-18) و الكربونات C-14, C-13 التي تم تحديدها من قبل، و مع الكربون الذي يظهر عند δ_C 32.9 تم إسناده إلى CH₂-12، زيادة على هذا نلاحظ بقعة تعالق بين هذه المجموعة و الكربون الذي يظهر عند δ_C 52.3 تم إسناده إلى CH₂-17 دائما على نفس الطيف [شكل 6] نلاحظ بقع تعالق بين (δ_C 0.92) (H₃-30) و الكربونات C-14, C-13 و C-

تم تحديد بروتونات كل من CH₂-17 و CH₂-15 على شكل متعدد عند (δ_H 1.32 و H₂-15 و δ_H و H-17 (1.60 و هذا اعتمادا على طيف HSQC [شكل 3] ، من خلال هذين الأخيرين تمكنا باستعمال طيف COSY [شكل 4] من تحديد إشارتين على شكل متعدد موافقتين لمجموعة الميل CH₂-16 تظهران عند H-16b (δ_H 1.92) و H-16a (δ_H 1.30)

كل هذه المعطيات تبين أن المركب P1 ذو هيكل من نوع 9,19-cyclotriterpénoïde بقي لنا معرفة الجزء المتبقي لهذا المركب، حيث لاحظنا على طيف HMBC [شكل 6] وجود سلسلة خطية مرتبطة في الموقع 17 نستدل عليها من خلال بقع تزاوج بين البروتون CH-17 و الكربون التي يظهر عند δ_H 35.9 أسند إلى الكربون C-20 بدوره يعطي هذا الأخير بقعة تزاوج مع كل من مجموعة مثيل تظهر على شكل ثنائي (J = 6.8 Hz) عند δ_H 0.91 موافقة إلى CH₃-21 و مع إشارتين

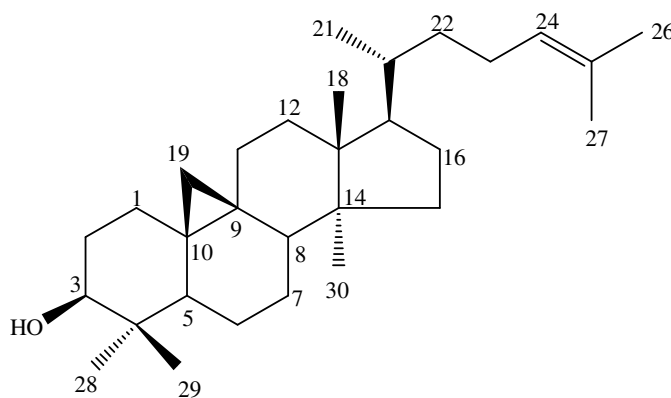
تظهران على شكل متعدد لكل واحدة تم إسنادهما إلى H-22a (δ_H 1.06) و H-22b (δ_H 1.46) من جهة أخرى على طيف COSY [شكل 5] يعطي كل من H-22a و H-22b بقع تزاوج مع إشارتين تظهران على شكل متعدد موافقتين لكل من H₂-23a (δ_H 1.88) و H₂-23b (δ_H 2.05) و مع إشارة على شكل ثلاثي (J = 7.1 Hz) تظهر عند (δ_H 5.13) مميزة لبروتون أوليفي أسندت إلى

H-24

من خلال طيف HSQC [شكل 3] تمكنا من إسناد بروتونات هذه السلسلة الخطية إلى الكربونات الحاملة لها حيث تظهر عند (C-20), 18,2 (C-21), 36,4 (C-22), 24,9 (C-23), 125,3 و δ_C و (C-24).

على طيف HMBC [شكل 6] يعطي البروتون H-24 بقع تعالق مع كل من الكربون (C-25) δ_C 130.9 و مع مجموعتي مثيل تظهران عند (C-26) δ_C 25.7 و (C-27) δ_C 17.6

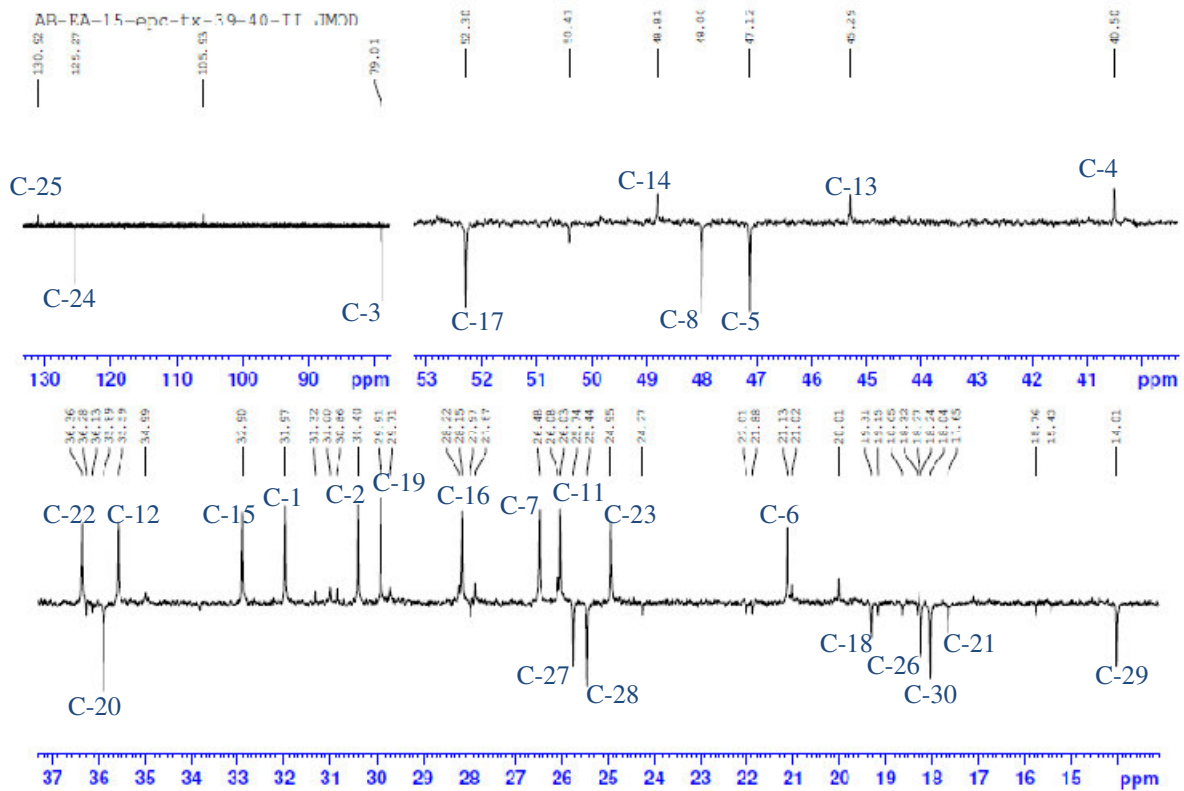
بمقارنة مختلف قيم ثابتة التزاوج للبروتونات و الإزاحات الكيميائية لكربونات المركب P1 مع المركب الذي عزل من قبل [1] تمكنا من تحديد بنيته النهائية



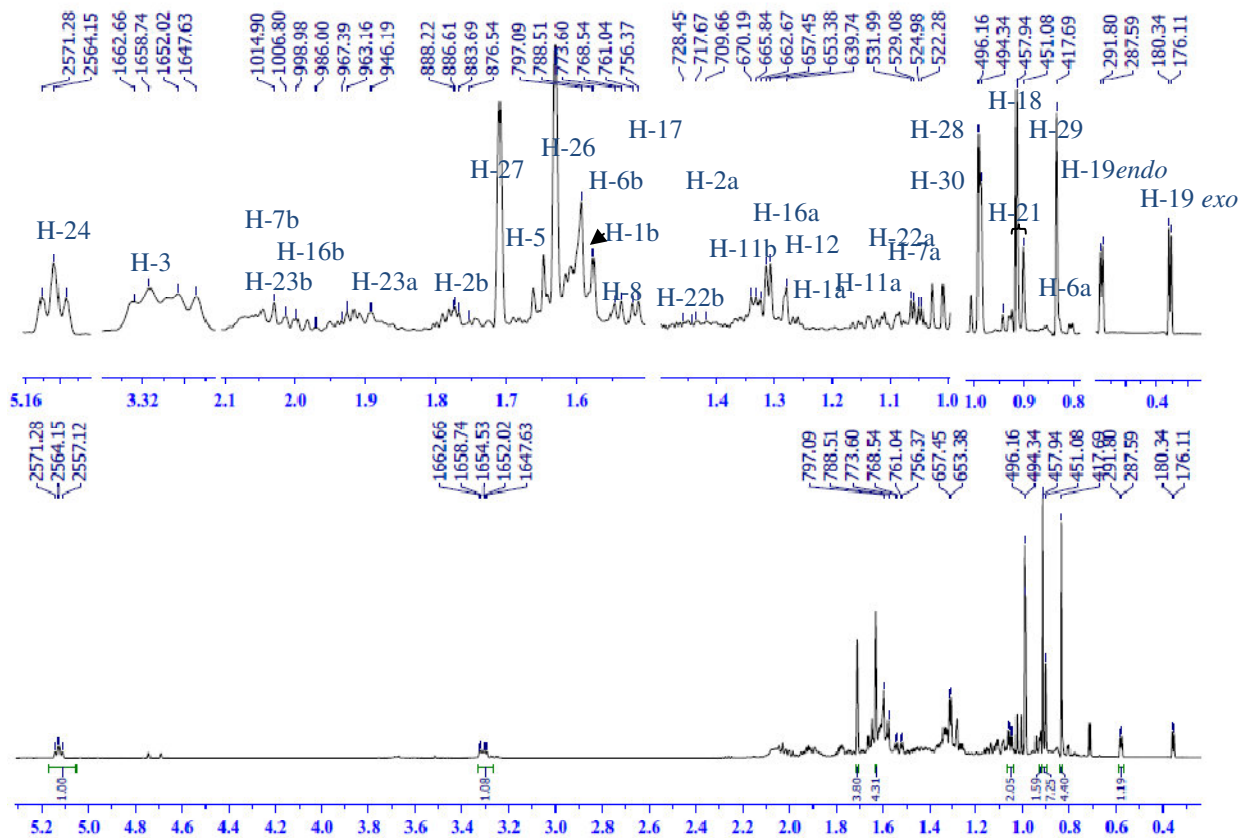
Cycloartenol

جدول رقم -1- : الإزاحات الكيميائية للمركب P1 (500 MHz, δ ; ppm, J ; Hz, 125 MHz, δ), في CDCl_3

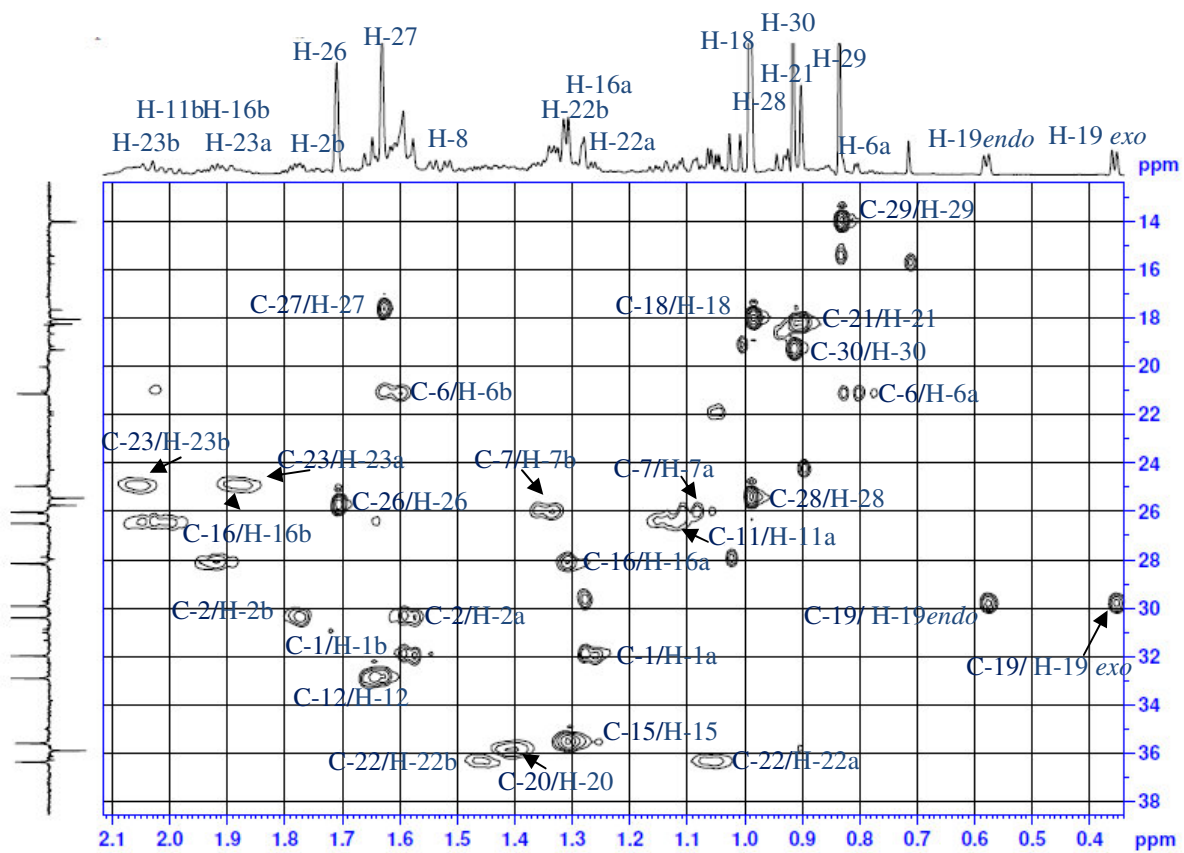
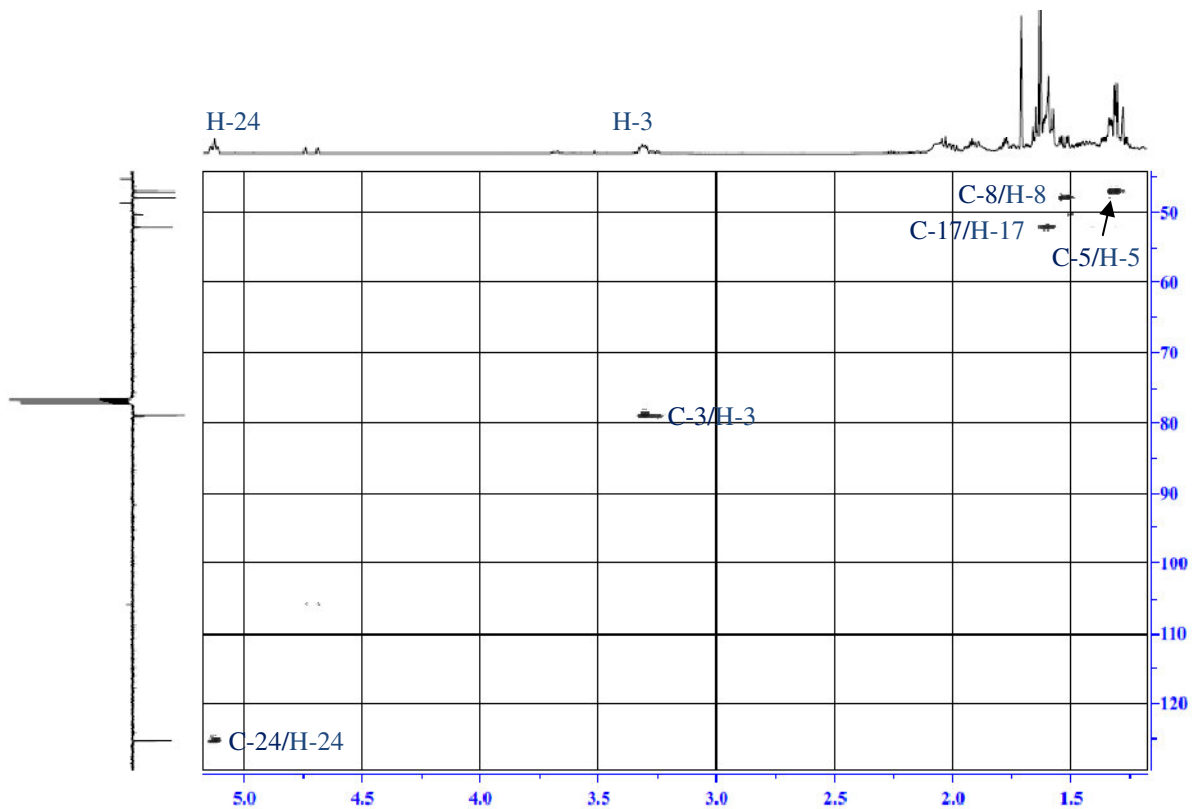
المركب P1					
N°	δ_C ppm	δ_H (m J Hz)	N°	δ_C ppm	δ_H (m J Hz)
1	32.0	1.27 m	18	18.0	0.99 (3H, s)
		1.57 m	19	29.9	0.36 d (4.2) exo
2	30.4	1.60 m			
		1.78 m	20	35.9	1.40 (1H, m)
3	78.9	3.31 (dd 10.6-3.9)	21	18.2	0.91 (d 3H, $d, J = 6.8$)
4	40.5	-	22	36.4	1.06 (1H, m)
		1.32 (1H, m)			1.46 (1H, m)
6	21.3	0.80 (1H, m)	23	24.9	1.88 (1H, m)
		1.62 (1H, m)			2.05 (1H, m)
7	26.0	1.14 (1H, m)	24	125.3	5.13 (t 7.1)
		1.34 (1H, m)	25	130.9	-
8	48.0	1.53 (dd 12.6-5.1)	26	25.7	1.63 (3H, s)
9	20.0	-	27	17.6	1.71 (3H, s)
10	26.1	-	28	25.4	0.99 (3H, s)
11	26.9	1.09 (1H, m)	29	14.0	0.84 (3H, s)
		2.03 (1H, m)	30	19.3	0.92 (3H, s)
12	32.9	1.31 (2H, m)			
13	45.3	-			
14	48.8	-			
15	35.6	1.64 (1H, m)			
16	28.1	1.30 (1H, m)			
		1.92 (1H, m)			
17	52.3	1.60 (1H, m)			



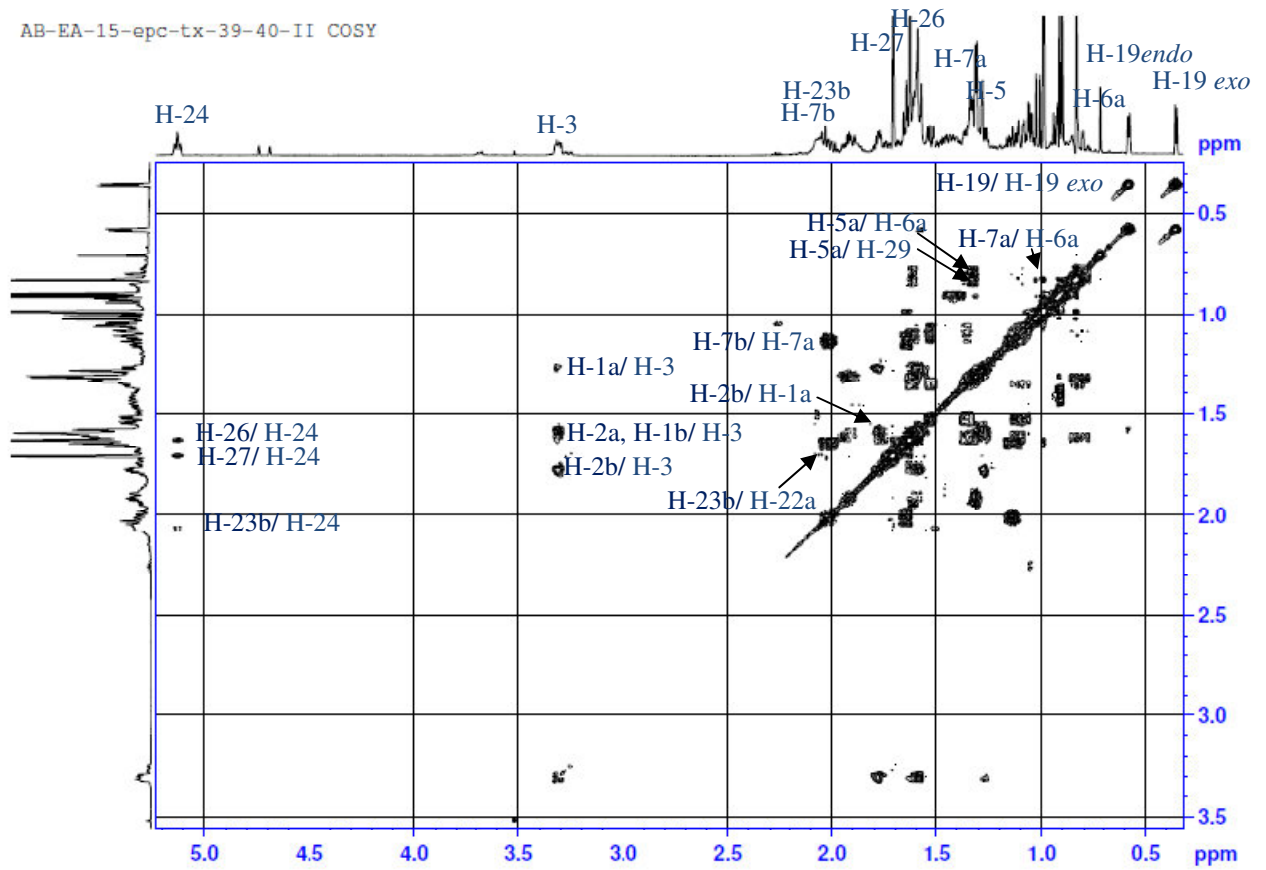
شكل رقم -1- : طيف ال- ^{13}C -RMN بتقنية J_{Mod} للمركب P1 في ال- CDCl_3



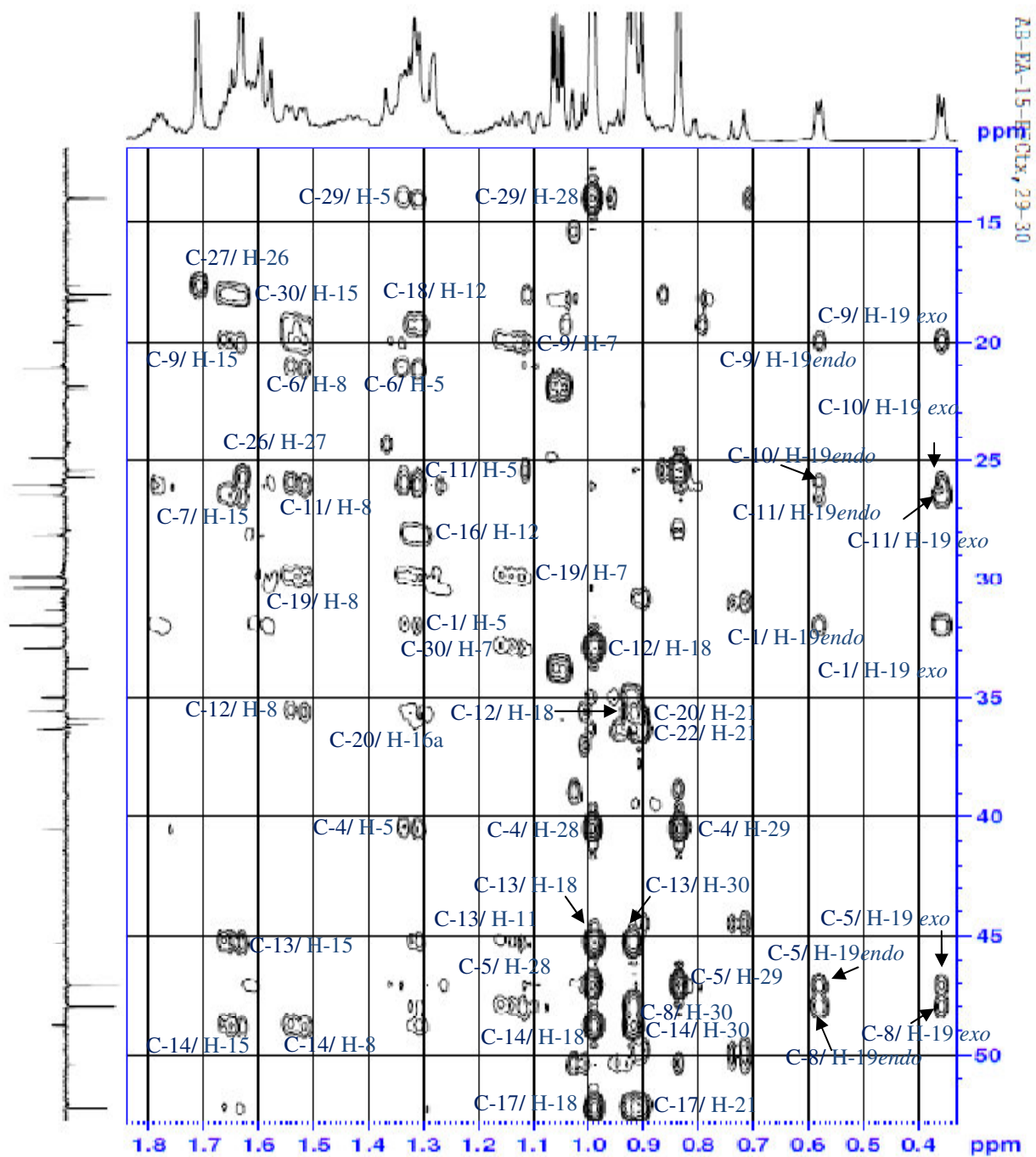
شكل رقم -2- : طيف ال- ^1H -RMN للمركب P1 في ال- CDCl_3



شكل رقم -3- : طيف الـ HSQC مع التمديدات اللازمة للمركب P1 في الـ $CDCl_3$



شكل رقم -4-: طيف الـ COSY للمركب P1 في الـ $CDCl_3$



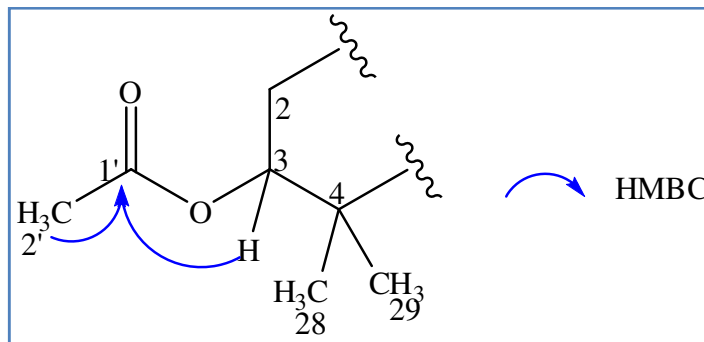
شكل رقم-6 :- طيف الـ HMBC للمركب P1 في الـ $CDCl_3$

2- التعيين البنوي للمركب P2

يظهر طيفا كل من ^{13}C J_{Mod} و $\text{RMN-}^1\text{H}$ للمركب P2 [شكل 11-12] أن إشاراته الطيفية متشابهة مع الإشارات الطيفية للمركب P1 حيث يلاحظ وجود الهيكل Cycloarténol جاءت إشاراته على الشكل التالي

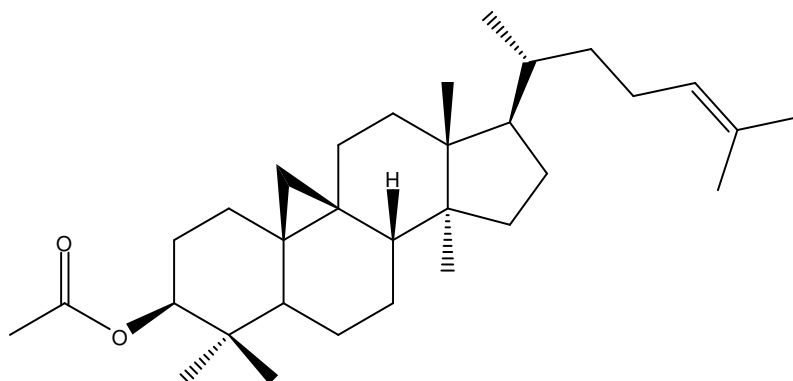
- إشارتان على شكل ثنائي ($J = 4,2 \text{ Hz}$) موافقتين إلى كل من H-19 *exo* ($\delta_{\text{H}} 0.36$) و H-19 *endo* ($\delta_{\text{H}} 0.60$)
- أربع مجموعات مثل على شكل إشارة أحادية لكل مجموعة أسندت إلى كل من H₃-30 ($\delta_{\text{H}} 0.92$) و H₃-18 ($\delta_{\text{H}} 0.98$) ، H₃-29 ($\delta_{\text{H}} 0.91$) ، H₃-28 ($\delta_{\text{H}} 0.87$)
- ثلاث مجموعات مثل خاصة بالسلسلة الخطية جاءت على شكل إشارتين أحاديتين موافقتين لـ H₃-21 ($\delta_{\text{H}} 1.71$) ، H₃-26 ($\delta_{\text{H}} 1.63$) و إشارة على شكل ثنائي ($J = 6.3\text{Hz}$) عند H₃-27 ($\delta_{\text{H}} 0.91$)
- إشارة على شكل ثلاثي ($J = 7.0 \text{ Hz}$) عند ($\delta_{\text{H}} 5.13$) مميزة لبروتون أوليفي H-24
- إشارة على شكل ثنائي-ثنائي ($J = 10.3-4.9 \text{ Hz}$) عند ($\delta_{\text{H}} 4.59$) أسندت إلى البروتون H-3 انزياح الكربون (C-3) إلى مجال الحقل المنخفض عند ($\delta_{\text{C}} 80.7$) ما يؤكد أن المركب P2 مستبدل في الموضع (-CH-OR)₃

مكننا طيف HSQC [شكل 13] من تحديد الكربونات الحاملة للبروتونات السابقة الذكر زيادة على إشارات المركب P1 لاحظنا وجود وظيفة الاستات تظهر على شكل إشارة أحادية لمجموعة مثل عند H₃-2' ($\delta_{\text{H}} 2.08$) و مجموعة كربونيل التي تظهر عند ($\delta_{\text{C}} 171.0$) (C-1') تعطي مجموعة الميثيل H₃-2' على طيف HMBC [شكل 14] بقعة تعالق مع مجموعة الكربونيل (C-1') ، كما يلاحظ على نفس الطيف بقعة تعالق بين H-3 و مجموعة الكربونيل (C-1') ما يؤكد ارتباط مجموعة الاستات في الموقع 3 للمركب P2 [شكل 15]



شكل 15- بعض تعالقات HMBC لهيكل المركب P2

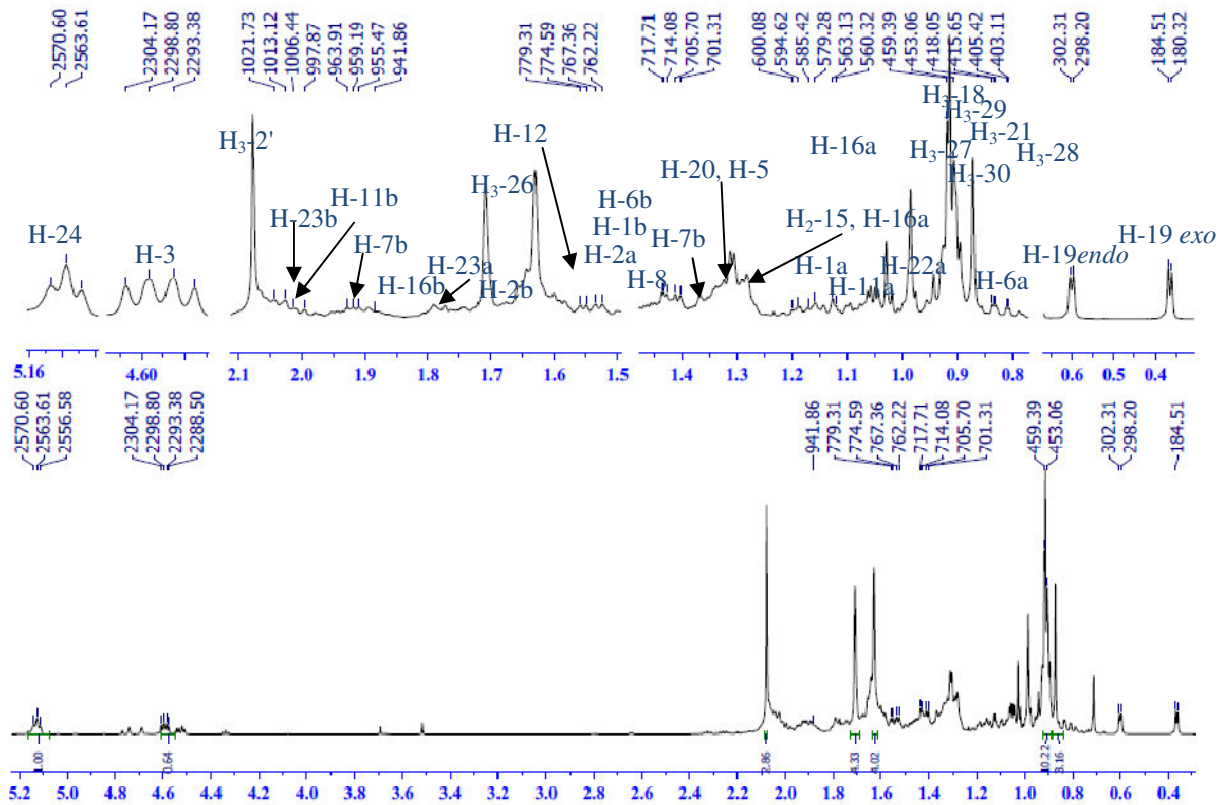
كل هذه المعطيات المدونة في الجدول 2 تقودنا إلى اقتراح البنية النهائية للمركب P2



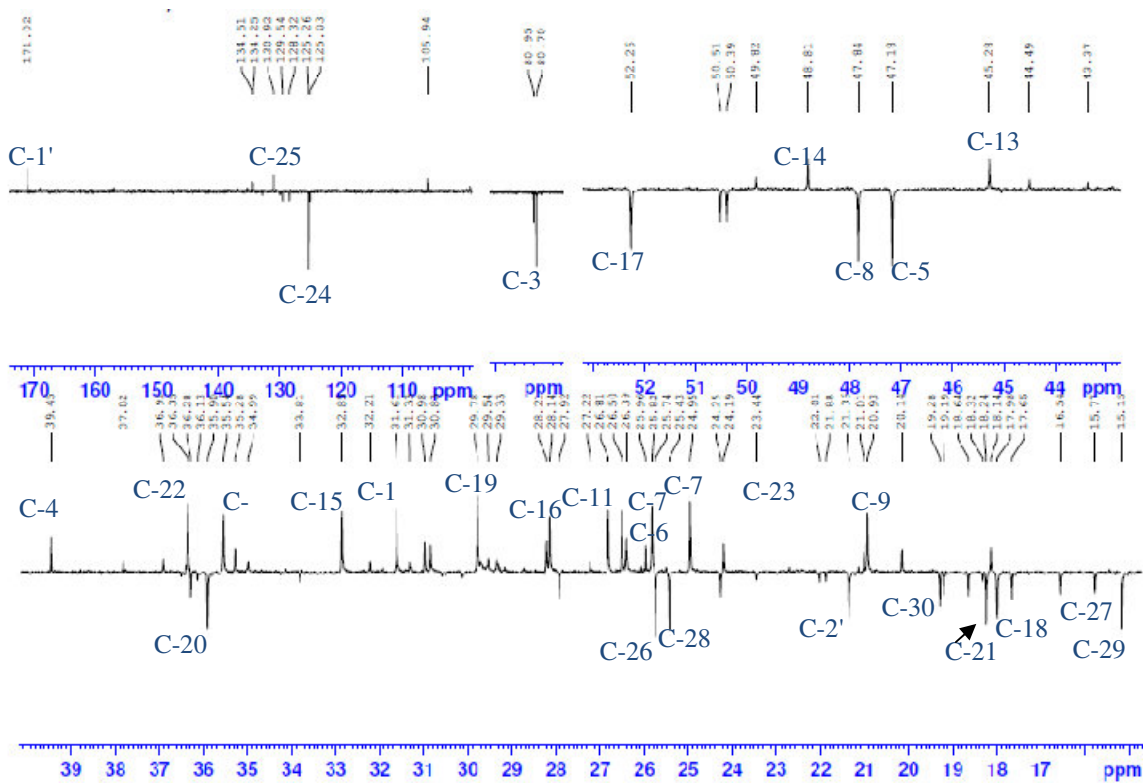
3β-cycloartenyl acetate

جدول رقم -2- : الإزاحات الكيميائية للمركب P2 (500 MHz, δ ; ppm, J ; Hz, 125 MHz, δ), في $CDCl_3$

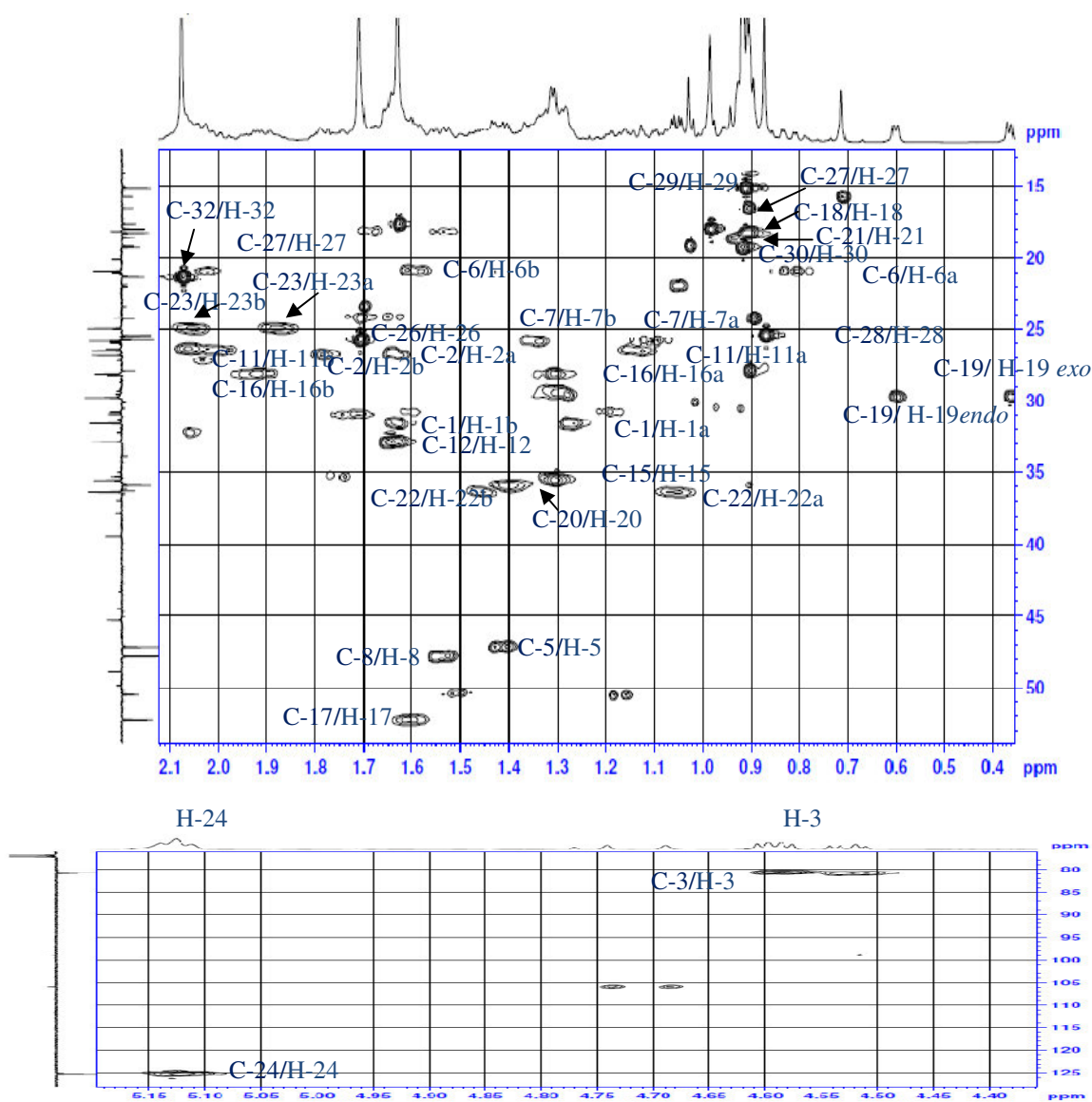
المركب P2					
N°	δ_C ppm	δ_H m (J Hz)	N°	δ_C ppm	δ_H m (J Hz)
1	31.6	1.27 (1H, m)	17	52.3	1.60 (1H, m)
		1.63 (1H, m)	18	18.0	0.98 (3H, s)
2	26.8	1.63 m	19	29.8	0.36 (d 4.2)
		1.78 m	19		0.60 (d 4.2)
3	80.7	4.59 (dd 10.3-4.9)	20	35.9	1.40 (1H, m)
4	39.5	-	21	18.2	0.91 (3H, d, $J = 6.3$)
5	47.2	1.42 (1H, dd, 12.7-3.6)	22	36.3	1.06 (1H, m)
6	21.0	0.82 (1H, m)			
		1.59 (1H, m)	23	24.9	1.87 (1H, m)
7	25.8	1.10 (1H, m)			2.05 (1H, m)
		1.35 (1H, m)	24	125.3	5.13 (1H, t 7.0)
8	47.8	1.54 (dd 12.6-5.1)	25	130.9	-
9	20.0	-	26	25.7	1.71 (3H, s)
10	26.0	-	27	17.6	1.87 (3H, s)
11	26.5	1.13 (1H, m)	28	25.4	0.87 (3H, s)
		2.04 (1H, m)	29	15.1	0.91 (3H, s)
12	32.8	1.64 (2H, m)	30	19.3	0.92 (3H, s)
13	45.3	-	1'	171.0	-
14	48.8	-	2'	21.4	2.08 (3H, s)
15	35.5	1.30 (2H, m)			
16	28.1	1.30 (1H, m)			
		1.92 (1H, m)			



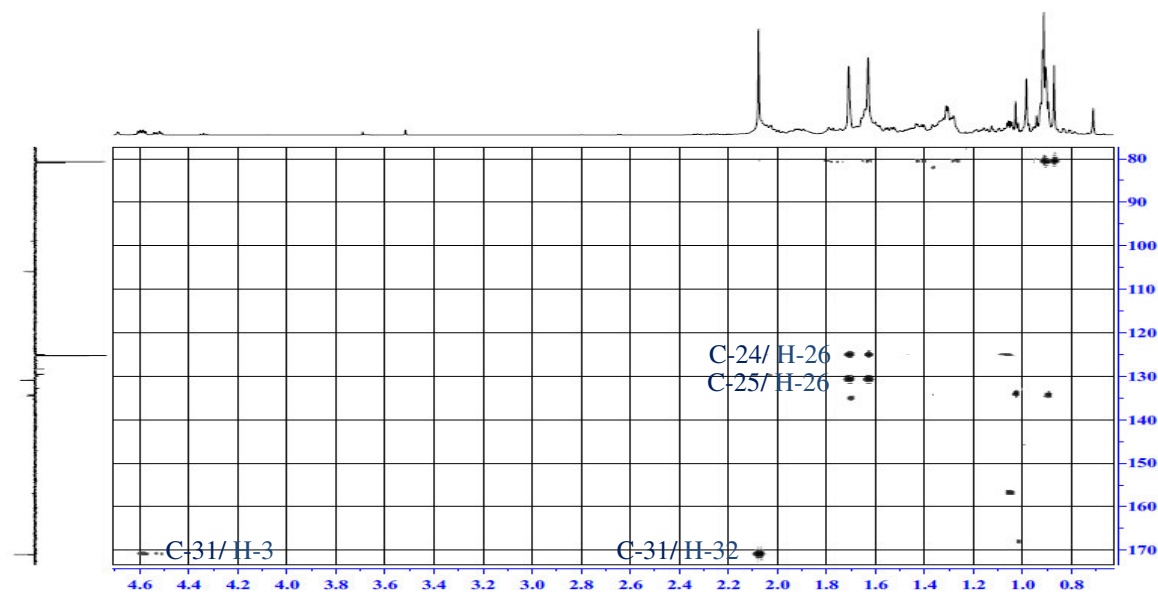
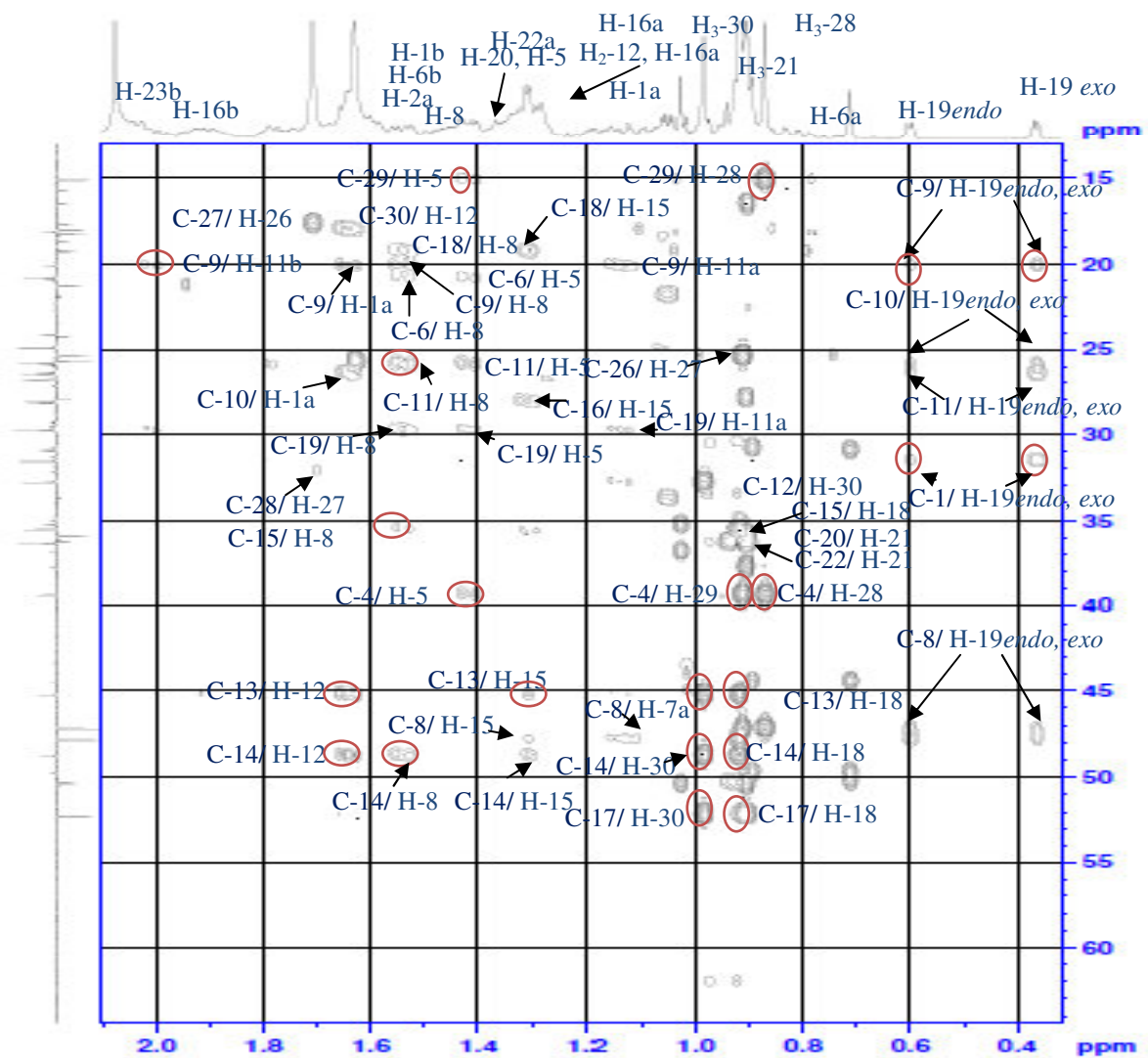
شكل رقم -11-: طيف الـ ^1H -RMN للمركب P2 في الـ CDCl_3

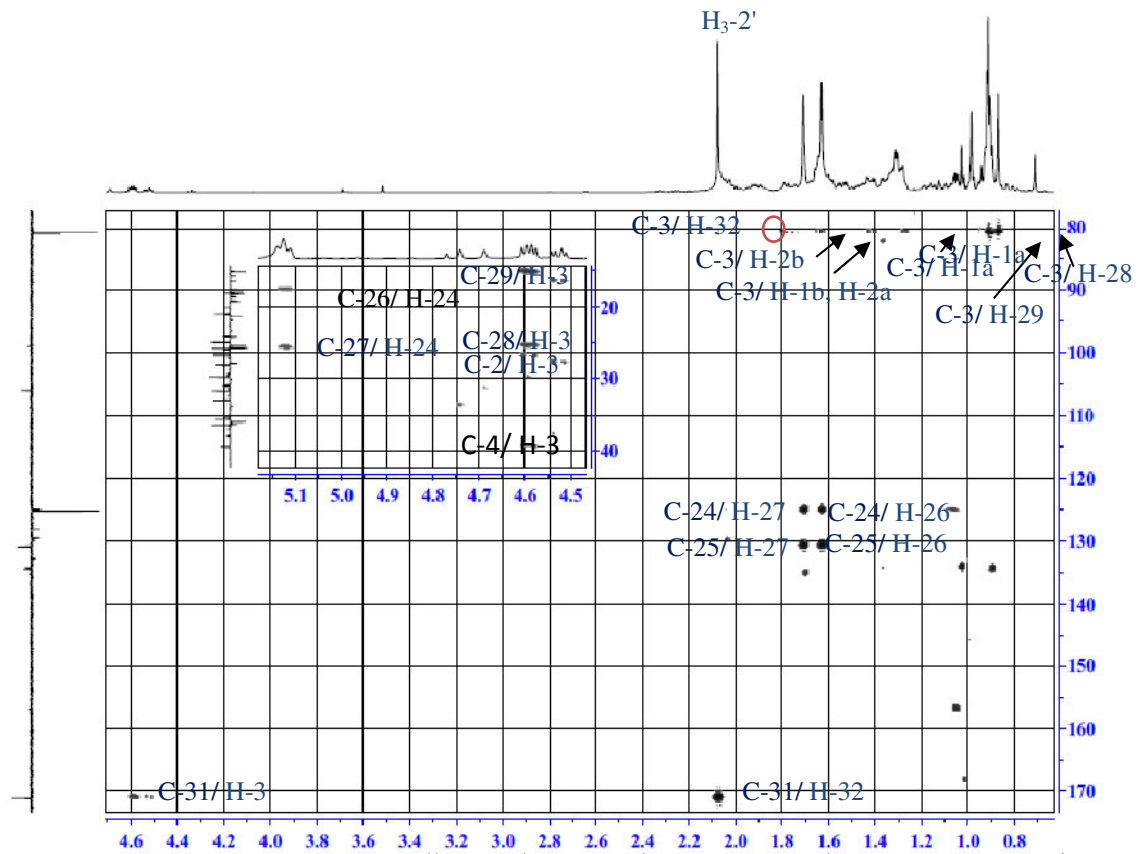


شكل رقم -12-: طيف الـ ^{13}C -RMN بتقنية J_{Mod} للمركب P2 في الـ CDCl_3



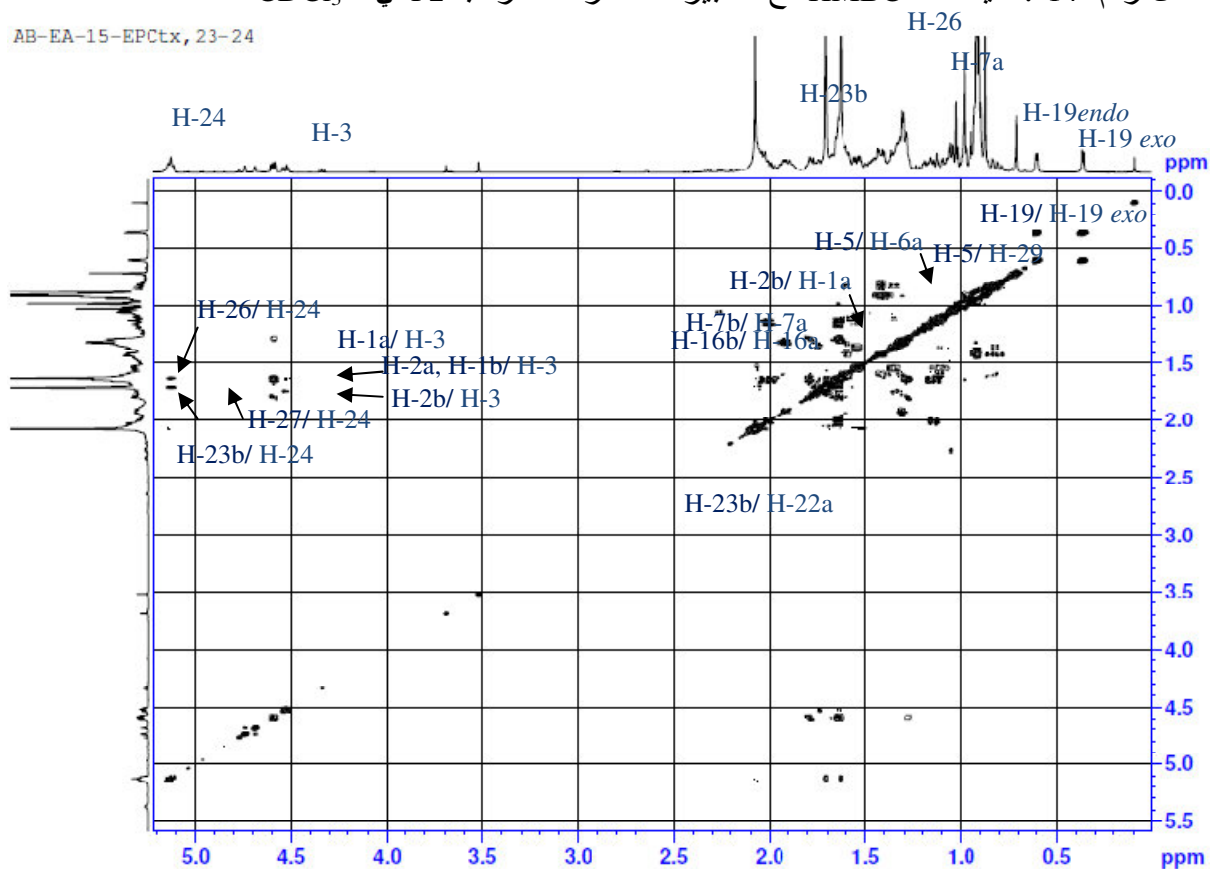
شكل رقم 13-:- طيف الـ HSQC مع التكبيرات اللازمة للمركب P2 في الـ $CDCl_3$





شكل رقم -14-: طيف الـ HMBC مع التكبيرات اللازمة للمركب P2 في الـ $CDCl_3$

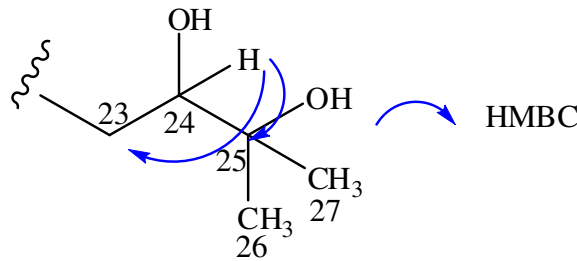
AB-EA-15-EPctx, 23-24



شكل رقم -16-: طيف الـ COSY للمركب P2 في الـ $CDCl_3$

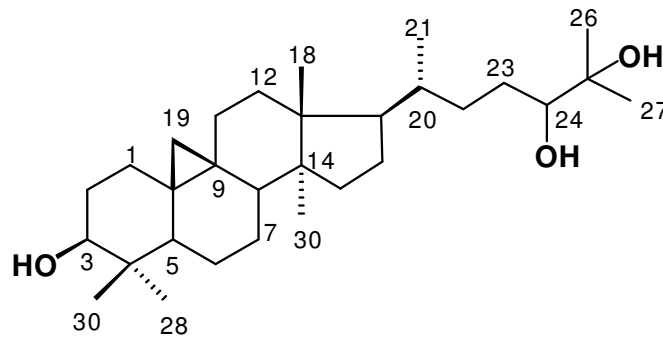
3- التعيين البنوي للمركب P3

- يظهر طيف كل من ^{13}C RMN- J_{Mod} و ^1H للمركب P3 [شكل 17-18] أن الإشارات الطيفية متشابهة مع إشارات الطيفية المركب P1 يلاحظ وجود الهيكل Cycloarténol كما يلي
- إشارة على شكل ثنائي-ثنائي ($J = 10.6-3.9 \text{ Hz}$) عند ($\delta_{\text{H}} 3.31$) أسندت إلى البروتون H-3
- إشارتان على شكل ثنائي ($J = 4,2 \text{ Hz}$) موافقتين إلى كل من H-19 *exo* ($\delta_{\text{H}} 0.33$) و H-19 *endo* ($\delta_{\text{H}} 0.56$)
- أربع مجموعات مثل على شكل إشارة أحادية لكل مجموعة أسندت إلى كل من H₃-30 ($\delta_{\text{H}} 0,90$) و H₃-18 ($\delta_{\text{H}} 0.96$) ، H₃-29 ($\delta_{\text{H}} 0,81$) ، H₃-28 ($\delta_{\text{H}} 0.96$)
- ثلاث مجموعات مثل خاصة بالسلسلة الخطية جاءت على شكل إشارتين أحاديتين موافقتين إلى H₃-26 ($\delta_{\text{H}} 1.16$) ، H₃-27 ($\delta_{\text{H}} 1.21$) و إشارة ثنائية عند H₃-21 ($\delta_{\text{H}} 0.89$) ($J = 6.3\text{Hz}$)
- إشارة على شكل ثلاثي ($J = 7.0 \text{ Hz}$) عند ($\delta_{\text{H}} 3.29$) مميزة لبروتون H-24، انزياحه إلى مجال الحقل المنخفض مقارنة بإشارة المركب P1 يدل على غياب الرابطة المضاعفة أما قيمة الإزاحة الكيميائية للكربون (C-24 ($\delta_{\text{C}} 79.6$) التي تظهر على طيف HSQC [شكل-19] تؤكد على أنه يحمل ذرة أكسجين، زيادة على ذلك نلاحظ على طيف HMBC [شكل-20] بقعة تعالق بين البروتون H-24 و الكربون الذي يظهر عند $\delta_{\text{H}} 73.2$ اسند إلى الكربون C-25 قيمة إزاحته الكيميائية تدل على أنه مربوط بذرة أكسجين [شكل-21]



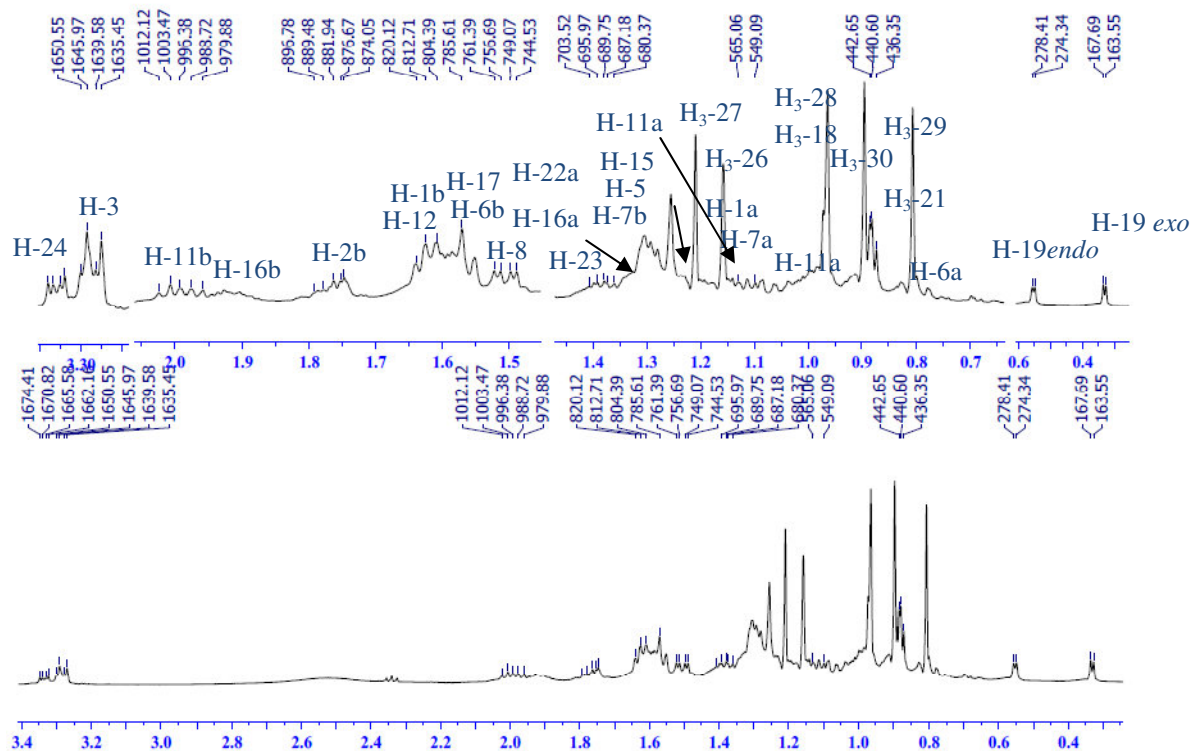
شكل 21 بعض تعالقات HMBC لهيكل المركب P3

البنية النهائية للمركب P3 هي

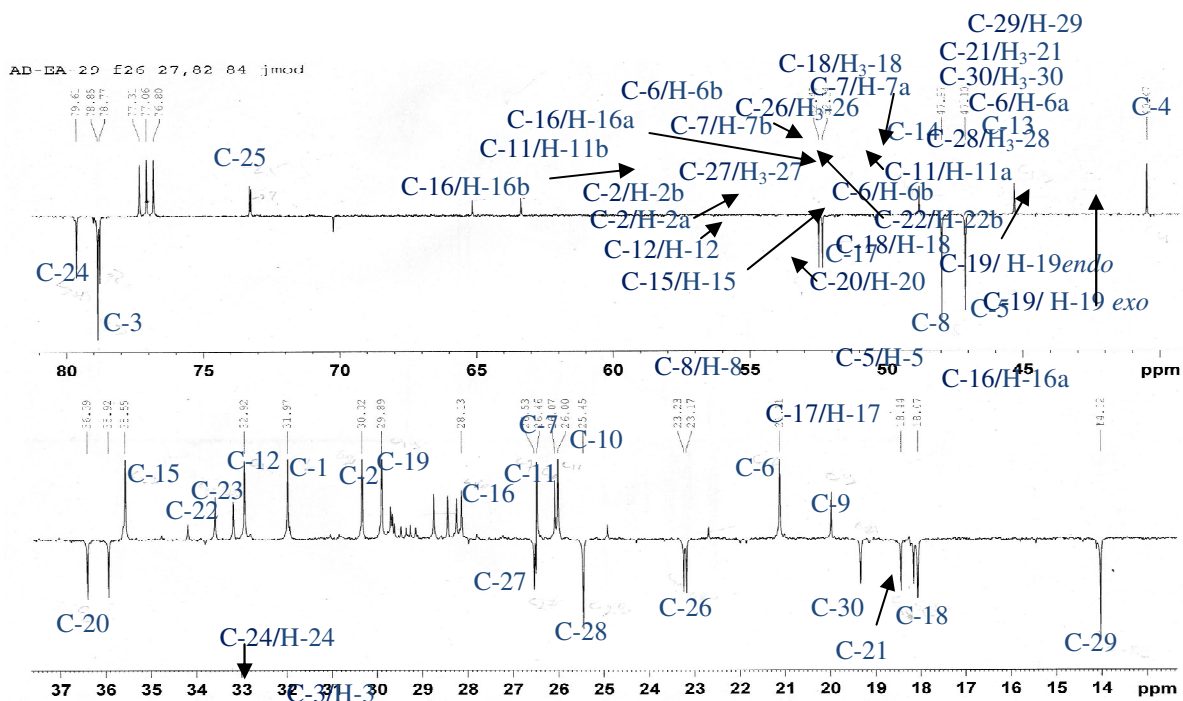
9,19-cyclolanostane-3, 3 β , 24,25-triol

جدول رقم 3- : الإزاحات الكيميائية للمركب P3 (500 MHz, δ ; ppm, J ; Hz; 125 MHz, δ), في $CDCl_3$

المركب P3					
N°	δ_C ppm	δ_H (m J Hz)	N°	δ_C ppm	δ_H (m J Hz)
1	32.0	1.56(1H, m)			
2	30.3	1.56 m	19	29.9	0.33 d (4.2)
		1.77 m			0.56 d (4.2)
3	78.8	3.31 dd (10.6-3.9)	20	35.4	1.38 (1H, m)
4	40.5	-	21	18.4	0.89 d (3H, d, $J = 6.8$)
5	47.1	1.39 (1H, m)	22	33.6	1.36 (1H, m)
6	21.1	0.79 (1H, m)			1.31 (1H, m)
		1.60 (1H, m)	23	33.2	1.39 (1H, m)
7	26.0	1.32 (1H, m)			24
		1.08 (1H, m)	25	73.2	-
8	48.0	1.51 dd (12.6-5.1)	26	23.1	1.16 (3H, s)
9	20.0	-	27	25.7	1.21 (3H, s)
10	26.1	-	28	25.4	0.96 (3H, s)
11	26.5	1.12 (1H, m)	29	14.0	0.81 (3H, s)
		2.0 (1H, m)	30	18.1	0.90 (3H, s)
12	32.9	1.62 (2H, m)			
13	45.3	-			
14	48.8	-			
15	35.9	1.30 (1H, m)			
16	28.1	1.30 (1H, m)			
		1.92 (1H, m)			
17	52.3	1.59 (1H, m)			
18	18.1	0.56 (3H, s)			

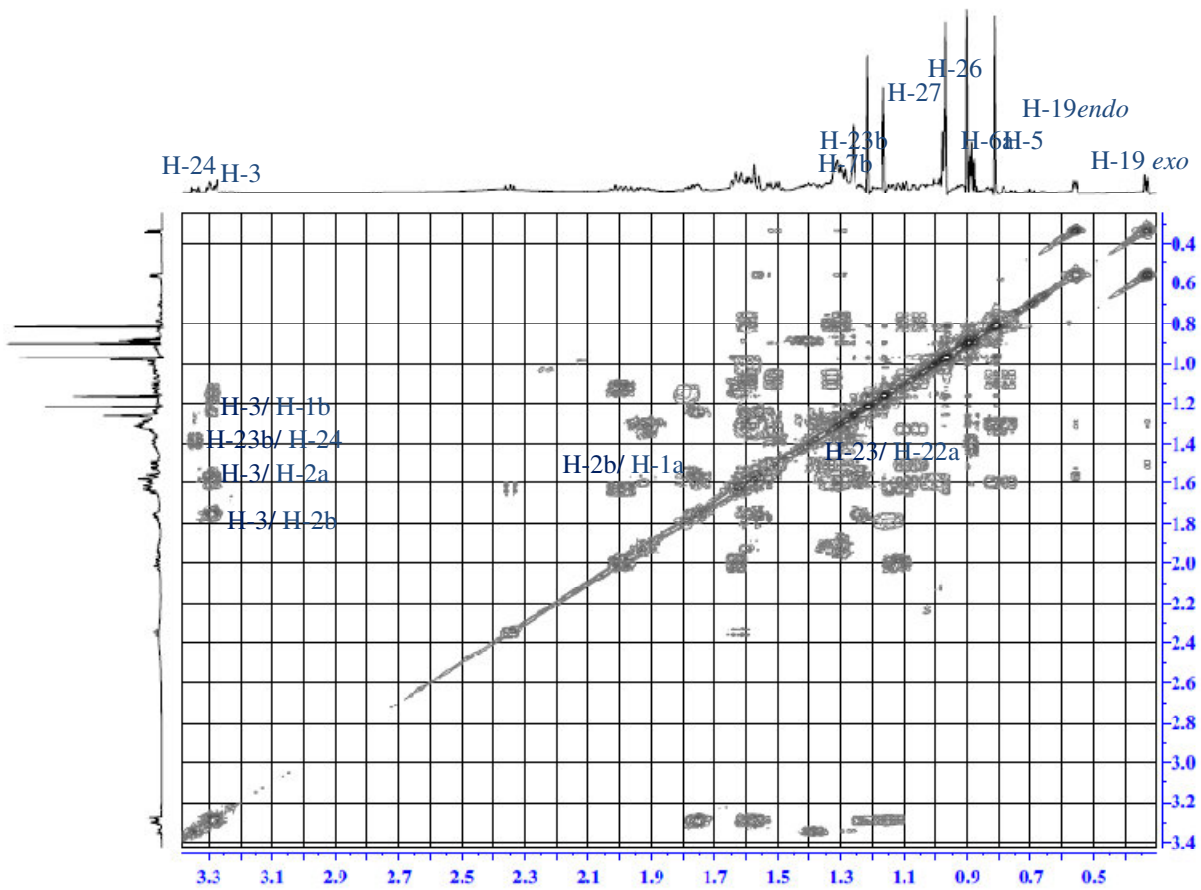


شكل رقم -17-: طيف ال- ^1H RMN للمركب P3 في ال- CDCl_3

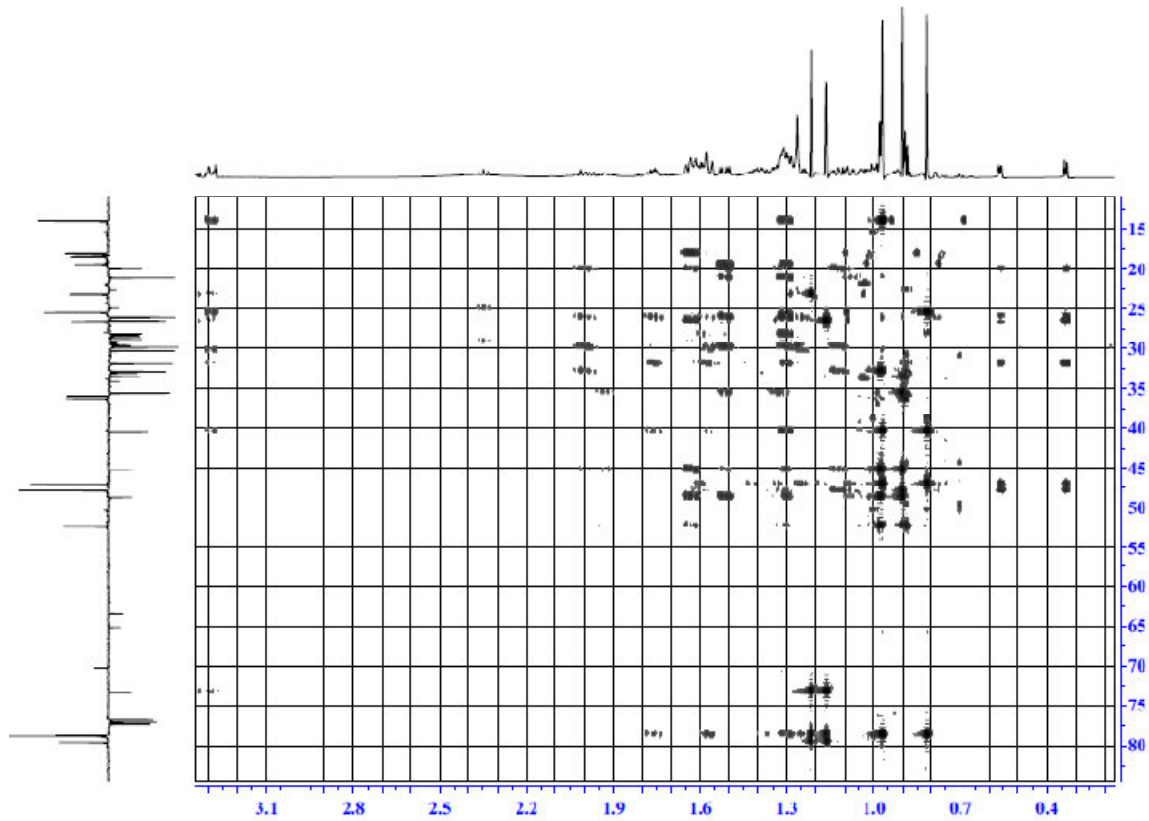


شكل رقم 18-: طيف الـ ^{13}C -RMN بتقنية J_{Mod} للمركب P3 في الـ CDCl_3

شكل رقم 19-: طيف الـ HSQC للمركب P3 في الـ CDCl_3



شكل رقم -22-: طيف الـ HMBC للمركب P3 في الـ $CDCl_3$

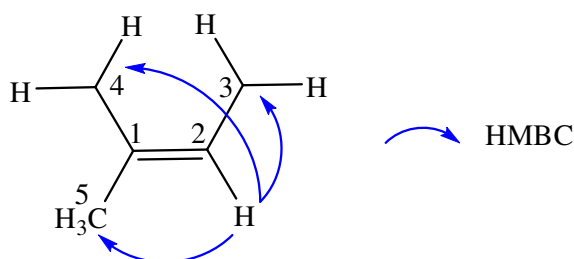


4- التعيين البنوي للمركب P4

يظهر طيف ^{13}C RMN- J_{Mod} للمركب P4 [شكل رقم: 23] وجود خمسة إشارات جاءت على شكل كربون رباعي (C) ذي تهجين sp^2 يرن عند δ_c 135.2، كربون ثلاثي (CH) ذي تهجين sp^2 يظهر عند δ_c 125.0 و كربونين ثنائيين (CH_2) يظهران عند δ_c 32.2 و δ_c 26.4 إضافة إلى مجموعة مثيل (CH_3) ترن عند δ_c 23.4

يظهر طيف ^1H RMN [شكل رقم: 24] للمركب P4 إشارة على شكل ثلاثي بتكامل 1H و بثابتة تزاوج ($J = 6.3 \text{ Hz}$) عند δ_H 5.15 مميز لبروتون رابطة مضاعفة ثلاثية الاستبدال أسندت إلى البروتون H-2

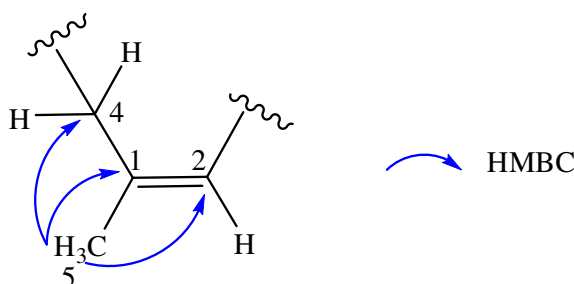
على طيف HMBC [شكل 26] تعطي هذه الإشارة بقع تعالق مع مجموعة (CH_2) التي تظهر عند δ_c 26.4 أسندت للكربون C-3 إضافة إلى بقعتي تعالق من نوع $^3J_{\text{CH}}$ إحداهما مع مجموعة مثيل التي تظهر عند δ_c 26.4 أسندت للكربون (C-5) و الأخرى مع مجموعة (CH_2) التي تظهر عند δ_c 32.2 أسندت إلى الكربون (C-4) [شكل 27]



شكل 27 مختلف تعالقات HMBC لهيكل المركب P4

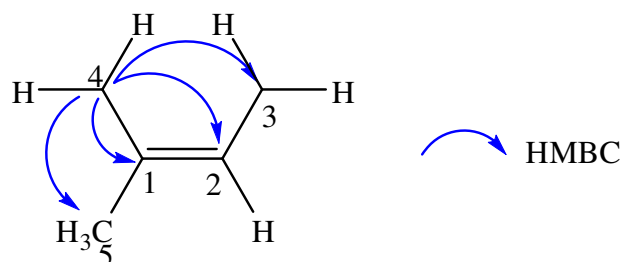
مكننا طيف HSQC [شكل 25] من تحديد بروتونات كل من CH_2 -4 و CH_2 -3 حيث تظهر كل مجموعة على شكل متعدد عند H-4 (δ_H 2.06) و H-3 (δ_H 2.07) إضافة إلى بروتونات مجموعة المثل CH_2 -5 التي تظهر على شكل إشارة أحادية عند δ_H 1.70

تعطي مجموعة المثل CH_2 -5 على طيف HMBC [شكل 26] بقع تعالق مع كربون رباعي خاص بالرابعة المضاعفة الذي يظهر عند δ_c 135.2 أسندت إلى الكربون C-1 و مع كل من الكربونين C-2 و C-4 تؤكد هذه التعالقات الارتباطات التي تم تحديدها من قبل [شكل 28]



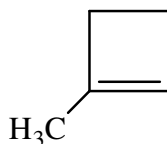
شكل 28 مختلف تعالقات HMBC لهيكل المركب P4

نلاحظ على طيف HMBC [شكل 26] بقع تعالق بين H_2-4 (δ_H 2.06) و الكربونات (C-3) δ_c 26,4،
 δ_c 135.2 (C-1) و δ_c 125.0 (C-2) [شكل 29]



شكل 29 مختلف تعالقات HMBC لهيكل المركب P4

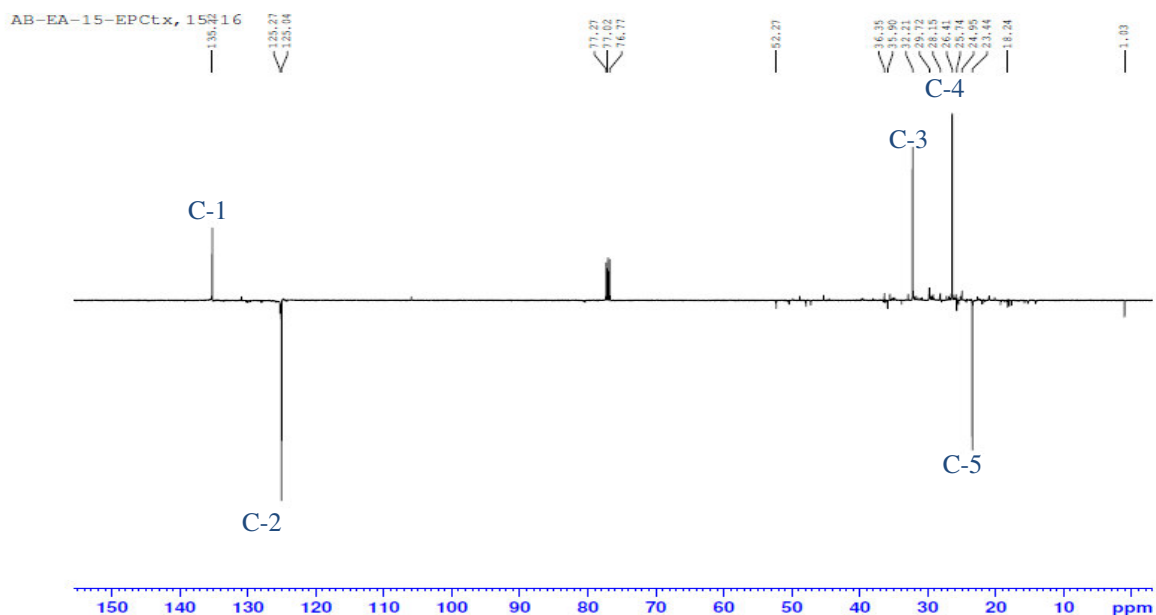
كل هذه المعطيات المدونة في الجدول 4 تقودنا إلى اقتراح البنية النهائية للمركب P4



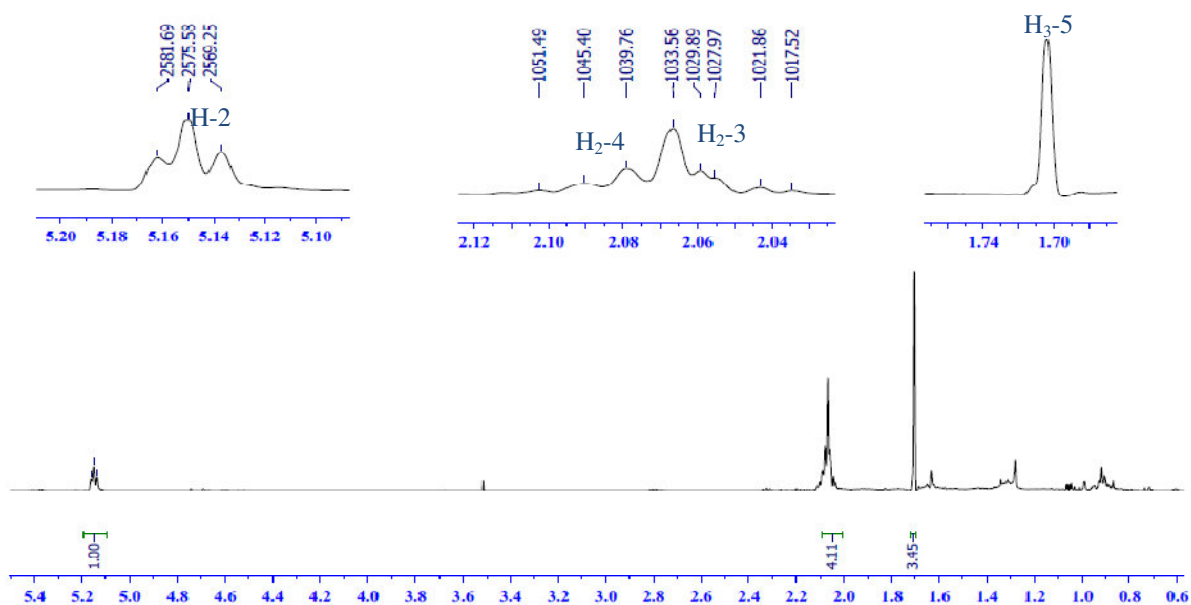
1-methyl-cyclobutene

جدول رقم 4- : الإزاحات الكيميائية للمركب P4 (δ ; ppm, J ; Hz, 125 MHz, δ), في $CDCl_3$

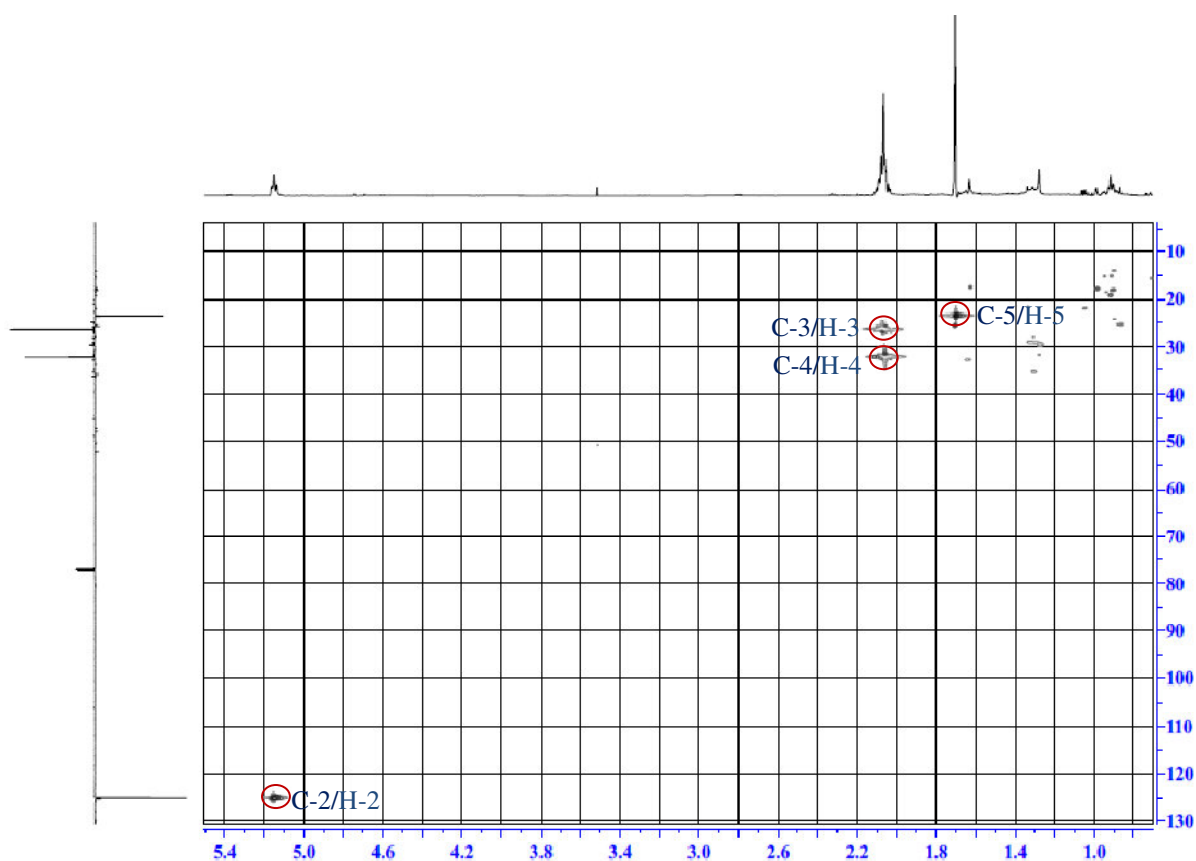
المركب P4		
N°	δ_c	δ_H (m J Hz)
1	135.2	-
2	125.0	5.15 (tr 12.5)
3	26.4	2.06 m
4	32.2	2.07 m
5	23.4	1.70 s



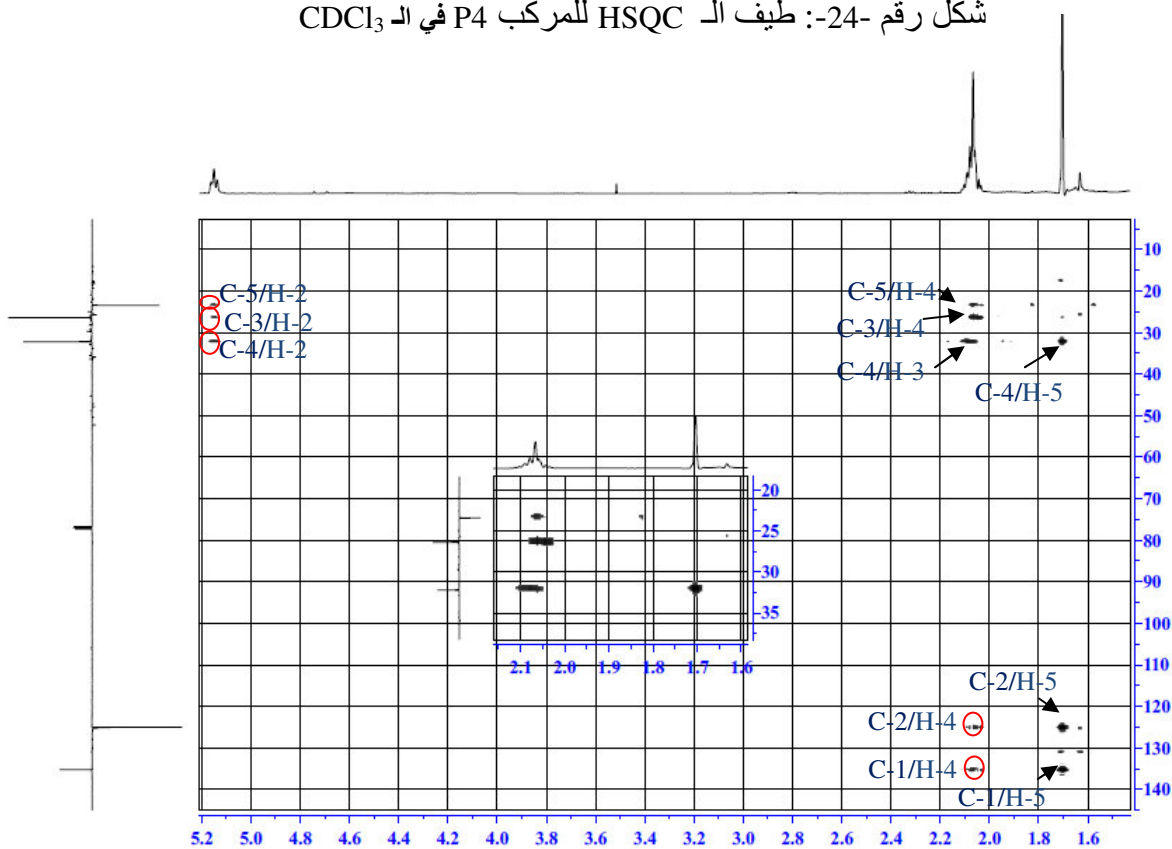
شكل رقم-22 :- طيف الـ ^{13}C -RMN بتقنية J_{Mod} للمركب P4 في الـ CD_3OD



شكل رقم-23 :- طيف الـ ^1H -RMN للمركب P4 في الـ CDCl_3



شكل رقم -24-: طيف الـ HSQC للمركب P4 في الـ $CDCl_3$



شكل رقم -25-: طيف الـ HMBC مع التكبيرات اللازمة للمركب P4 في الـ $CDCl_3$

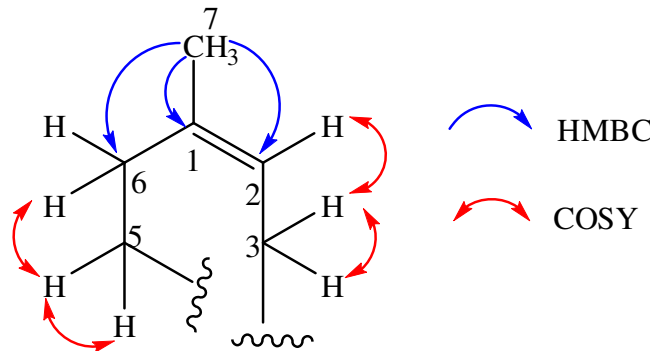
5- التعيين البنوي للمركب P5

يظهر طيف $^{13}\text{C } J_{Mod}$ للمركب P5 [شكل 30] وجود 10 إشارة يقودنا إلى افتراض أن بنية هذا المركب هي لهيكل تربين أحادي من نوع تريينول (terpineol)، جاءت إشارات الطيفية على شكل 3 مجموعات مثيل (CH_3)، 3 مجموعات ميثيلين (CH_2) من ذي تهجين sp^3 ، مجموعتين ميثن (CH) واحدة منها من ذي تهجين sp^2 ، إضافة إلى كربونين رباعيين احدهما ذي تهجين sp^2 و الآخر يحمل ذرة أكسجين

نلاحظ على طيف $\text{RMN-}^1\text{H}$ [شكل 31] للمركب P5 وجود مجموعة مثيل على شكل إشارة أحادية تظهر عند H_3-7 (1.68)، تعطي هذه الإشارة على طيف HMBC [شكل 33] بقع تعالق مع كربون رباعي (C) يظهر عند δ_c 134.0 و كربون ثلاثي (CH) عند δ_c 120.5 موافقين إلى رابطة مضاعفة ثلاثية الاستبدال اسندا إلى C-1 و C-2 على التوالي، زيادة على هذا تعطي هذه الإشارة بقع تعالق مع مجموعة (CH_2) δ_c 31.0 موافق للكربون C-6

من خلال طيف HSQC [شكل 32] نستدل على البروتون H-2 الذي يظهر على شكل ثنائي-ثنائي بثابتة تزاوج قدرت بـ ($J=3.5-1.7$) عند (δ_H 5.41)، و على البروتون (H_2-6) الذي يظهر على شكل متعدد عند (δ_H 2.02)

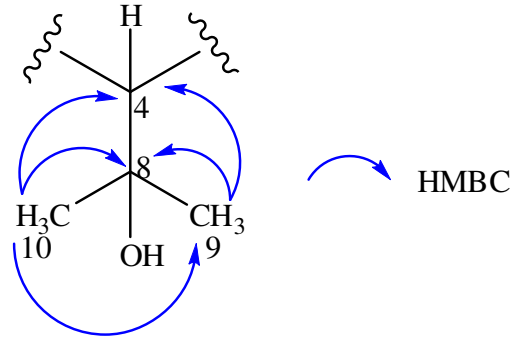
على طيف COSY [شكل 34]مكننا تحديد البروتون H-2 من تحديد كل من البروتونين H-3a و H-3b حيث يظهر كل بروتون على شكل متعدد الاول عند (δ_H 2.10) و الثاني عند (δ_H 1.80)، على نفس الطيف نلاحظ بقع تزاوج بين البروتون (H_2-6) (δ_H 2.02) وبروتونين يظهران على شكل إشارتين على شكل متعدد الأولى عند (δ_H 1.32) أسندت إلى H-5a و الثانية عند (δ_H 1.91) أسندت إلى H-5b [شكل 36]



شكل 34 مختلف تعالقات HMBC و COSY لهيكل المركب P5

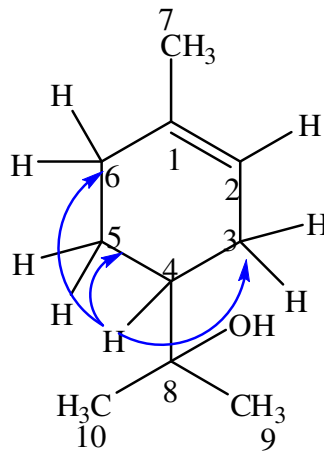
يظهر طيف $\text{RMN-}^1\text{H}$ [شكل 31] كذلك وجود مجموعتي مثيل توأمي (geminé) على شكل إشارتين أحاديتين، تظهر الأولى عند H_3-9 (δ_H 1.20, s) و الثانية (H_3-10) (δ_H 1.22, s) تعطي هاتان

الإشارتان على طيف HMBC [شكل 33] بقع تعالق مع كربون رباعي اكسجيني يظهر عند $\delta_c 72.8$ و كربون (CH) يظهر عند $\delta_c 45.0$ موافقين الى كل من C-4 و C-8 على الترتيب [شكل 36]



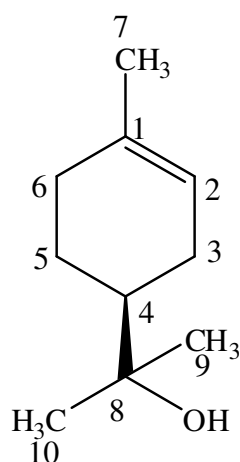
شكل 36 مختلف تعالقات HMBC لهيكل المركب P5

مكننا طيف HSQC [شكل 32] من تحديد البروتون H-4 ($\delta_H 1.53$) حيث يظهر هذا الأخير على طيف HMBC [شكل 34] بقع تعالق مع الكربونات ($\delta_c 26.9$ (C-3) $\delta_c 24.0$ (C-5) و $\delta_c 31.0$ (C-6) مكنانا من غلق الحلقة السداسية [شكل 37] ظهور البروتون على شكل ثلاثي ثنائي ثنائي بثابتة تزاوج قدرت بـ ($J=4,5-11,7$ Hz) تدل على انه في موضع محوري وبالتالي فالهيدروكسيل ايزوبروبيل ($C-(OH)-(CH_3)_2$) في موضع استوائي



شكل 37- مختلف تعالقات HMBC لهيكل المركب P5

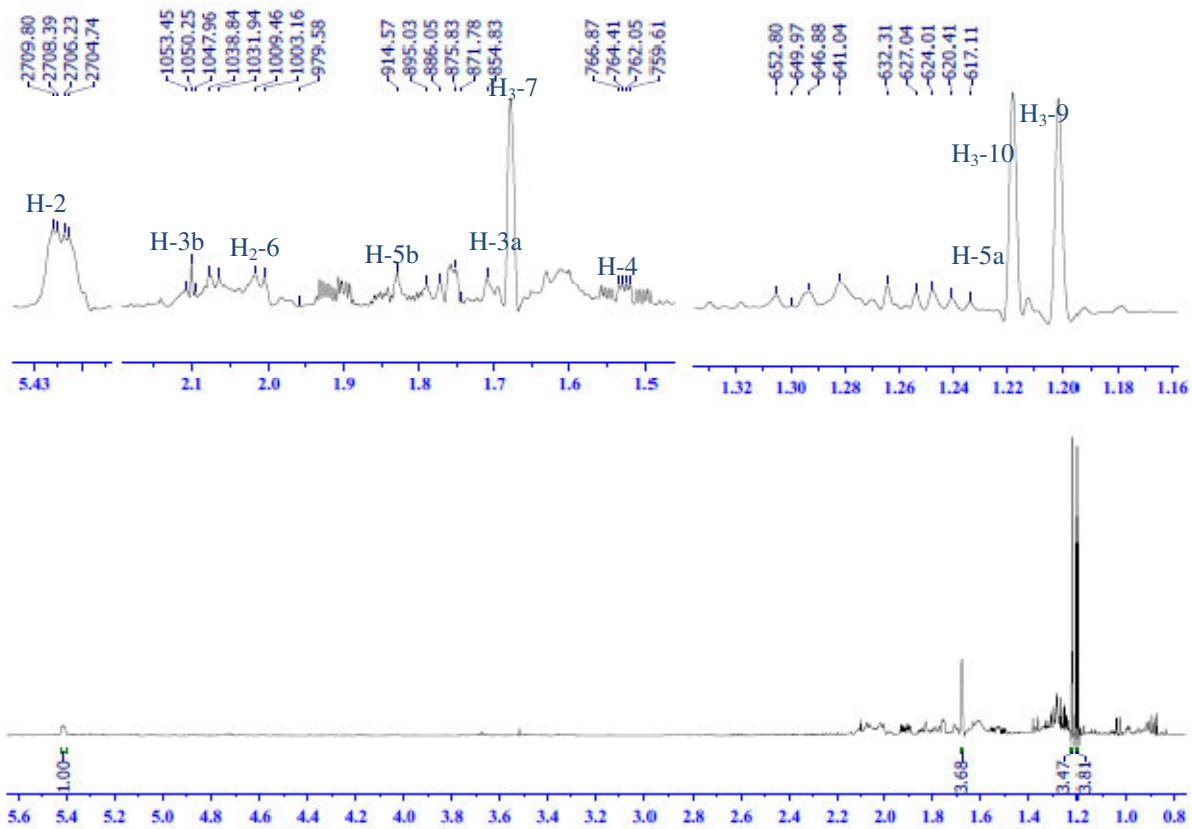
كل المعطيات المدونة في الجدول 5 تقودنا الى اقتراح البنية النهائية للمركب P5 كما يلي



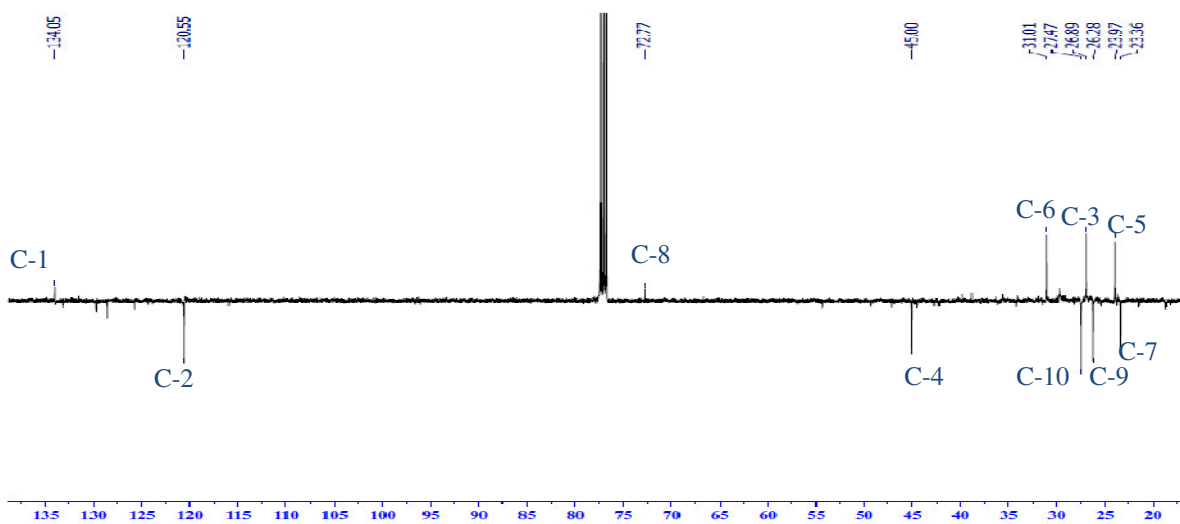
α -Terpineol

جدول رقم 5- : الإزاحات الكيميائية للمركب P5 (500 MHz, δ ; ppm, J ; Hz, 125 MHz, δ) في CDCl_3

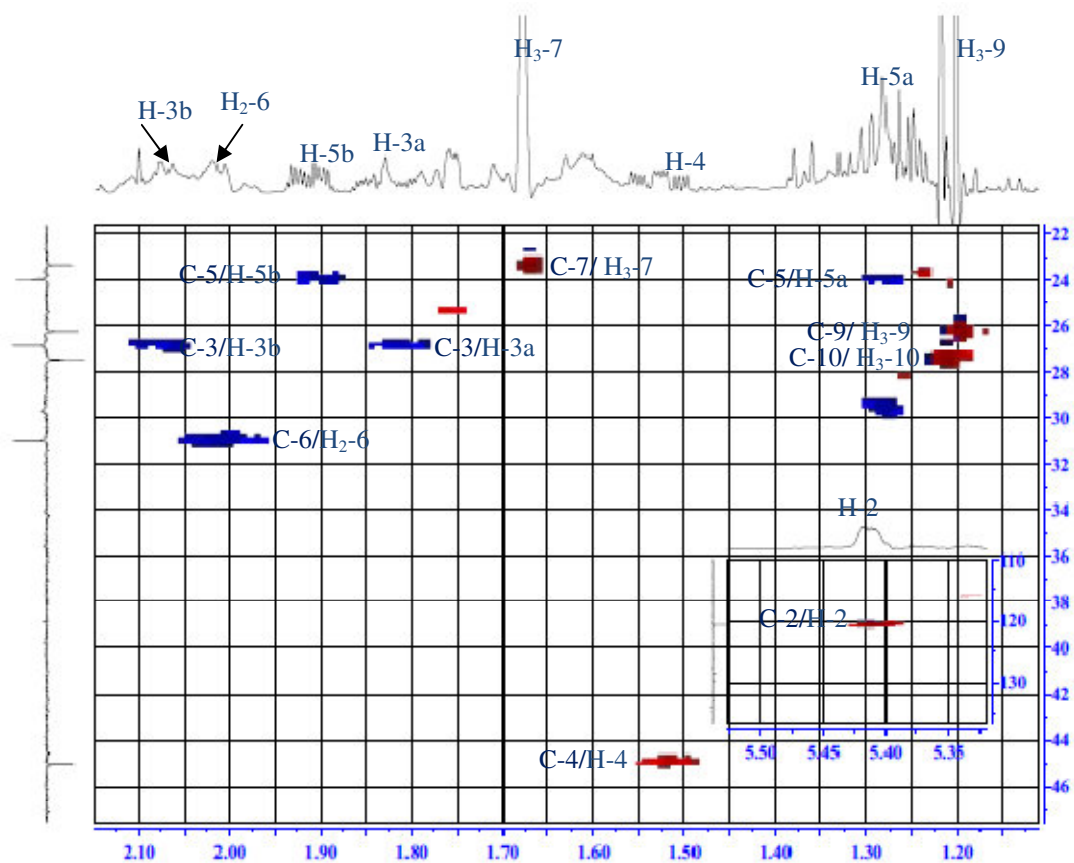
المركب P5		
N°	δ_C	δ_H m (J Hz)
1	134.0	-
2	120.5	5.41, dd (3.5-1.7)
3	26.9	2.09, m
		1.82, m
4	45.0	1.53, tdd, 11.7, 5.0, 2.4)
5	24.0	1.28, m
		1.91, m
6	31.0	1.80, m
		2.02, 2H (m 2.04)
7	23.4	1.68, s
8	72.8	-
9	26.3	1.20, s
10	27.5	1.22, s



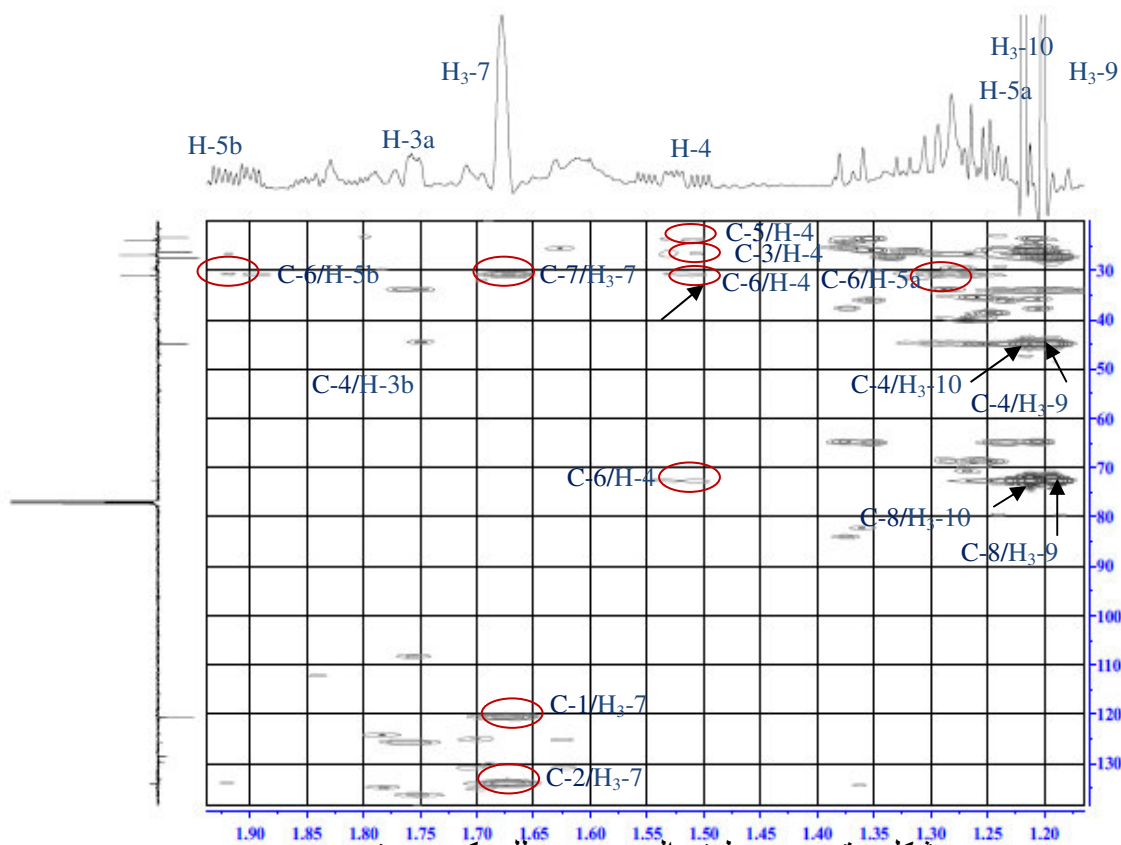
شكل رقم -31-: طيف الـ ^1H -RMN للمركب P5 في الـ CDCl_3



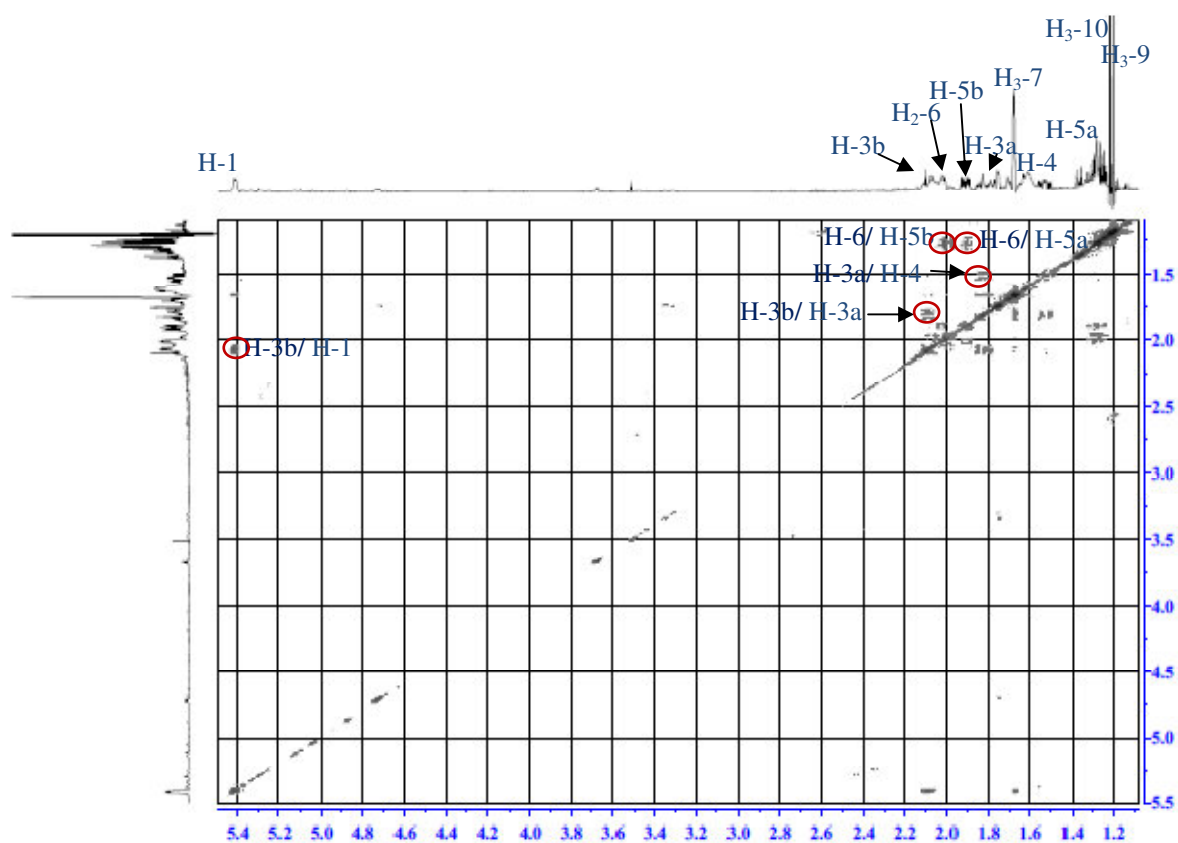
شكل رقم -30-: طيف الـ ^{13}C -RMN بتقنية J_{Mod} للمركب P5 في الـ CDCl_3



شكل رقم -32-: طيف الـ HSQC للمركب P5 في الـ $CDCl_3$



شكل رقم -33-: طيف الـ HMBC للمركب P5 في الـ $CDCl_3$



شكل رقم -34: طيف الـ COSY للمركب P5 في الـ $CDCl_3$

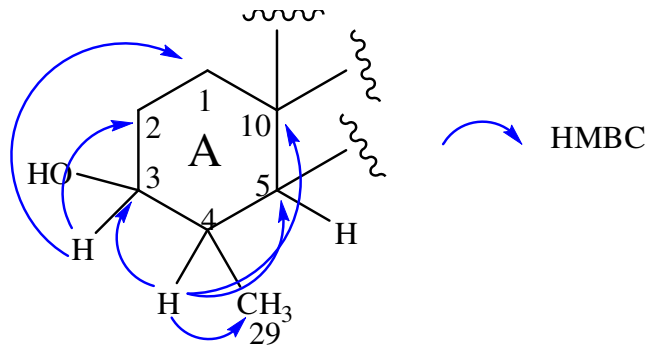
6- التعيين البنوي للمركب P6

يظهر طيف $^{13}\text{C } J_{\text{Mod}}$ للمركب P6 [شكل 38] وجود 30 إشارة ما يدل على أن بنية هذا المركب هي لهيكل تربين ثلاثي.

يظهر طيف $\text{RMN-}^1\text{H}$ للمركب P6 [شكل 39] وجود

➤ 3 مجموعات مثيل، 2 منها تظهر على شكل إشارتين أحاديتين موافقتين لكل من البروتونات H_3-18 ($\delta_{\text{H}} 0.74$)، و H_3-30 ($\delta_{\text{H}} 0.92$) و مجموعة على شكل ثنائي بثابتة تزاوج ($J = 6.4$) (H_3-29 ($\delta_{\text{H}} 1.02$) أسندت إلى

➤ 3 مجموعات مثيل خاصة بسلسلة خطية جاءت على شكل ثلاث إشارات ثنائية بثابتة تزاوج ($J = 6.8\text{Hz}$) لكل واحدة أسندت إلى H_3-21 ($\delta_{\text{H}} 0.95$)، H_3-26 ($\delta_{\text{H}} 1.05$)، H_3-27 ($\delta_{\text{H}} 1.06$) إشارة على شكل ثنائي-ثنائي ($J = 10.6-3.9$ Hz) عند ($\delta_{\text{H}} 3.13$) أسندت إلى البروتون H-3 تعطي هذه الإشارة بقع تعالق على طيف HMBC [شكل 41] مع الكربونات $\delta_{\text{C}} 15.1$ (CH_3)، $\delta_{\text{C}} 31.2$ (CH_2)، أسندت إلى كل من (C-29) و (C-2) إضافة إلى كربون (CH) $\delta_{\text{C}} 39.2$ أسندت إلى الكربون (C-4) يظهر بروتونه على طيف HSQC [شكل 40] على شكل متعدد عند ($\delta_{\text{H}} 1.34$) على طيف HMBC [شكل 41] يعطي البروتون H-4 بقع تعالق مع الكربونات (C-3)، (C-29) و كربون رباعي (C-10) $\delta_{\text{C}} 36.4$ و مع (CH) $\delta_{\text{C}} 46.9$ أسندت إلى (C-5) [شكل 42]



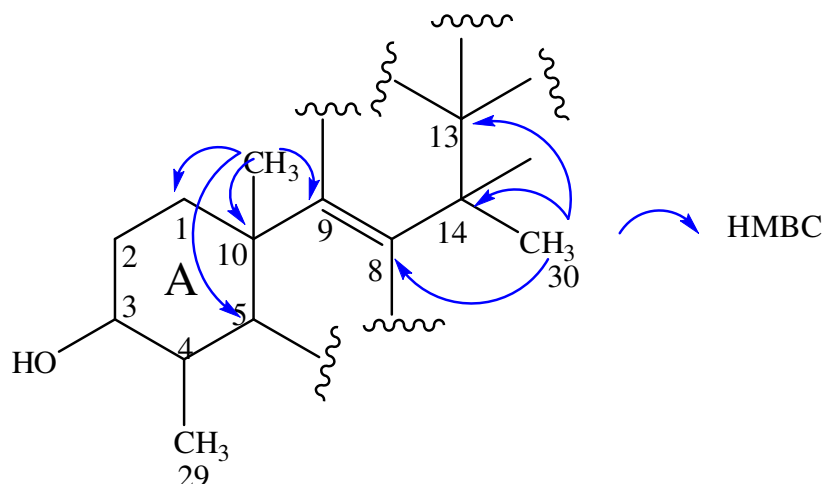
شكل 42 مختلف تعالقات HMBC لهيكل المركب P6

➤ غياب الإشارتين الموافقتين إلى 19-(CH_2) للمركب P1 و ظهور مجموعة مثيل جديدة على شكل أحادية عند H_3-19 ($\delta_{\text{H}} 1.00$) تعطي هذه الإشارة بقع تعالق مع الكربونات (C-1) $\delta_{\text{C}} 35.0$ ، $\delta_{\text{C}} 46.9$ (C-5)، $\delta_{\text{C}} 34.6$ (C-10) التي تعرفنا عليها سابقاً، إضافة إلى كربون رباعي (C) من نوع sp^2 يظهر عند $\delta_{\text{C}} 133.6$ أسندت إلى الكربون C-9

➤ نلاحظ على طيف HMBC [شكل 41] بقعة تعالق بين مجموعة المثيل H_3-30 ($\delta_{\text{H}} 0.92$) والكربونات التي تظهر عند $\delta_{\text{C}} 44.5$ ، $\delta_{\text{C}} 49.9$ ، $\delta_{\text{C}} 30.8$ موافقة إلى الكربونات C-13، C-14، C-15

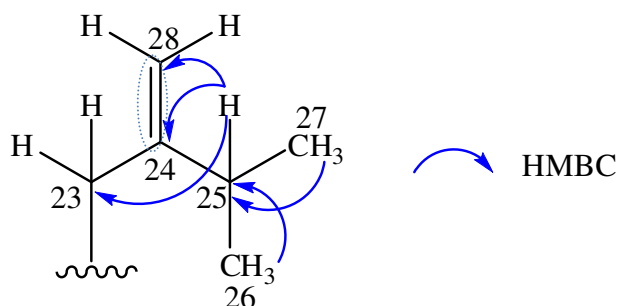
على الترتيب و كربون رباعي من نوع sp^2 يظهر عند δ_c 134.6 (C) اسند إلى الكربون C-8 [شكل

[43



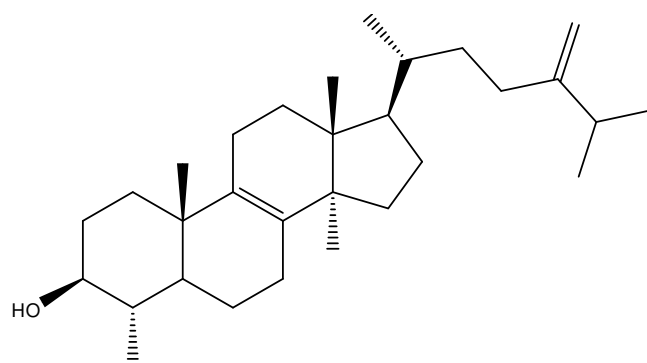
شكل 43 مختلف تعالقات HMBC لهيكل المركب P6

على نفس الطيف نلاحظ بقع تعالق بين كل من بروتونات مجموعتي المثل (H₃-26 (δ_H 1.05) ، H₃-27 (δ_H 1.06) و الكربون الذي يظهر عند δ_c 33.8 اسند إلى C-25 مكننا من تحديد بروتونه على طيف HSQC [شكل 41] على شكل سباعي ($J = 10.6-3.9$ Hz) عند H-25 (δ_H 2.26) ، يعطي هذا الأخير على طيف HMBC [شكل 41] بقع تعالق مع كربونات مميزة لرابطة مضاعفة ثنائية الاستبدال تظهر على شكل كربونين من نوع sp^2 عند δ_c 156.9 (C) و δ_c 105.9 (CH₂) أسندت إلى C-28 و C-24 على التوالي، إضافة إلى الكربون δ_c 31.1 (CH₂) اسند إلى C-23 [شكل 44]



شكل 44 مختلف تعالقات HMBC لهيكل المركب P6

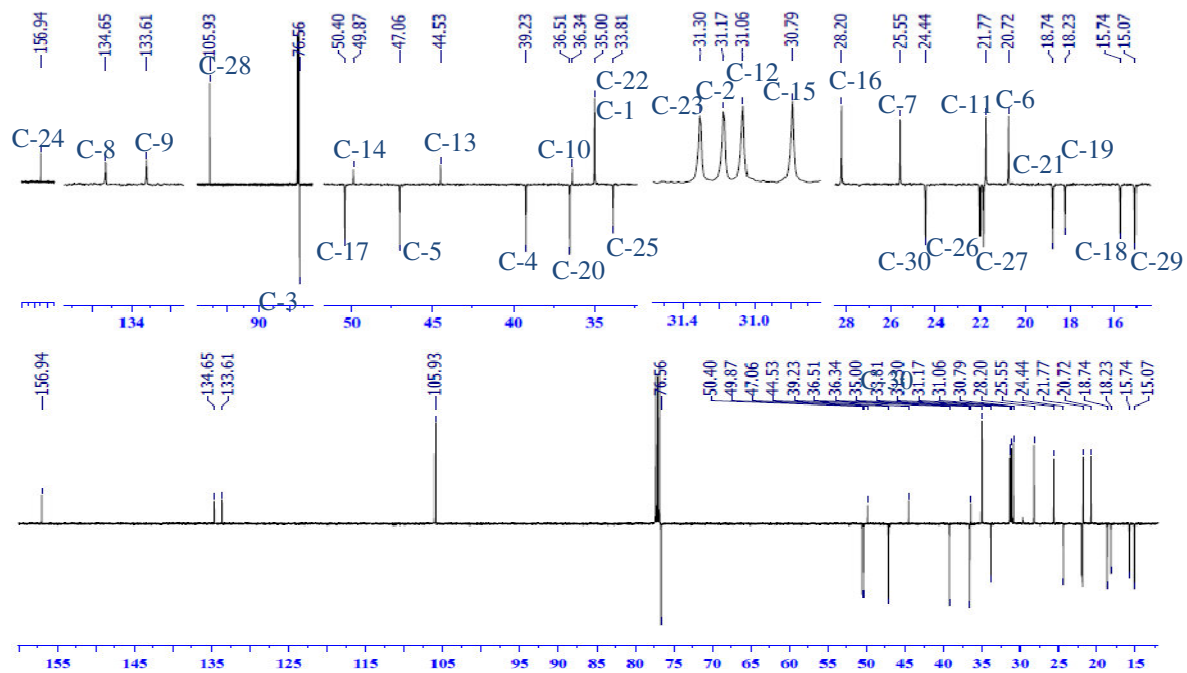
بقية إشارات المركب P6 المدونة في الجدول 6 هي نفسها إشارات المركب P1 وعليه فالبنية النهائية للمركب P6 هي



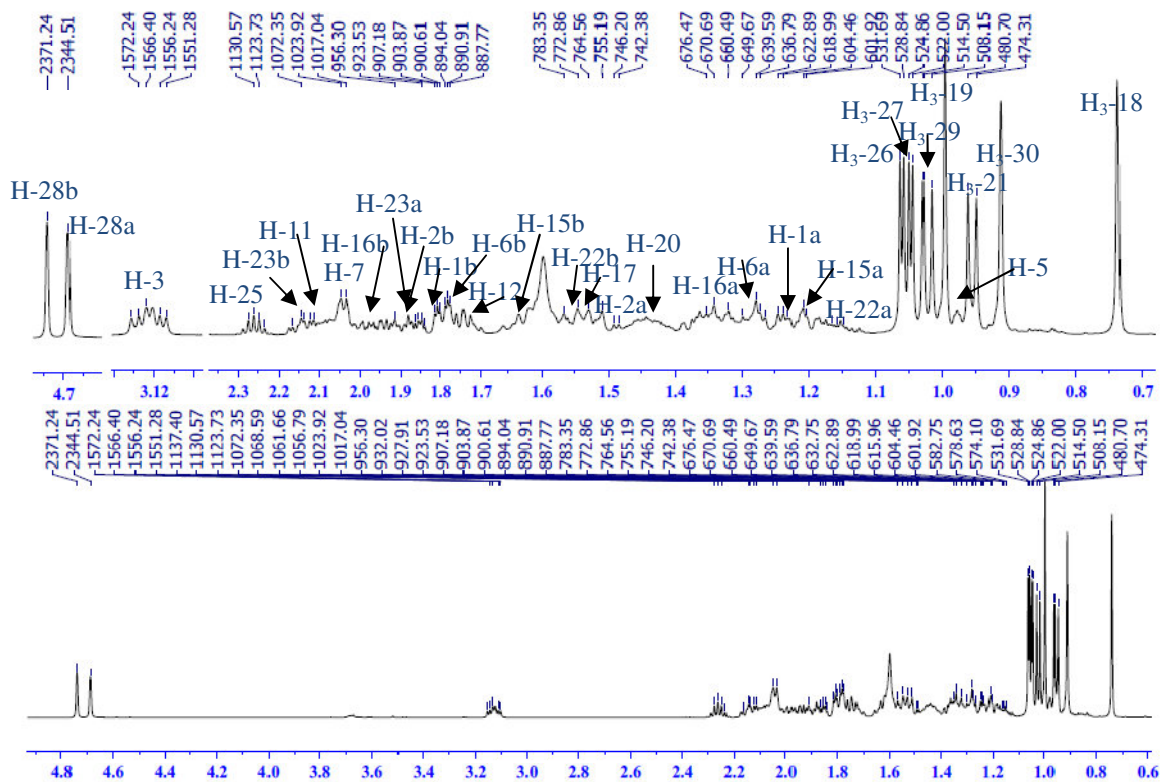
Obtusifoliol

جدول رقم 6- : الإزاحات الكيميائية للمركب P6 (500 MHz, δ ; ppm, J ; Hz, 125 MHz, δ), في $CDCl_3$

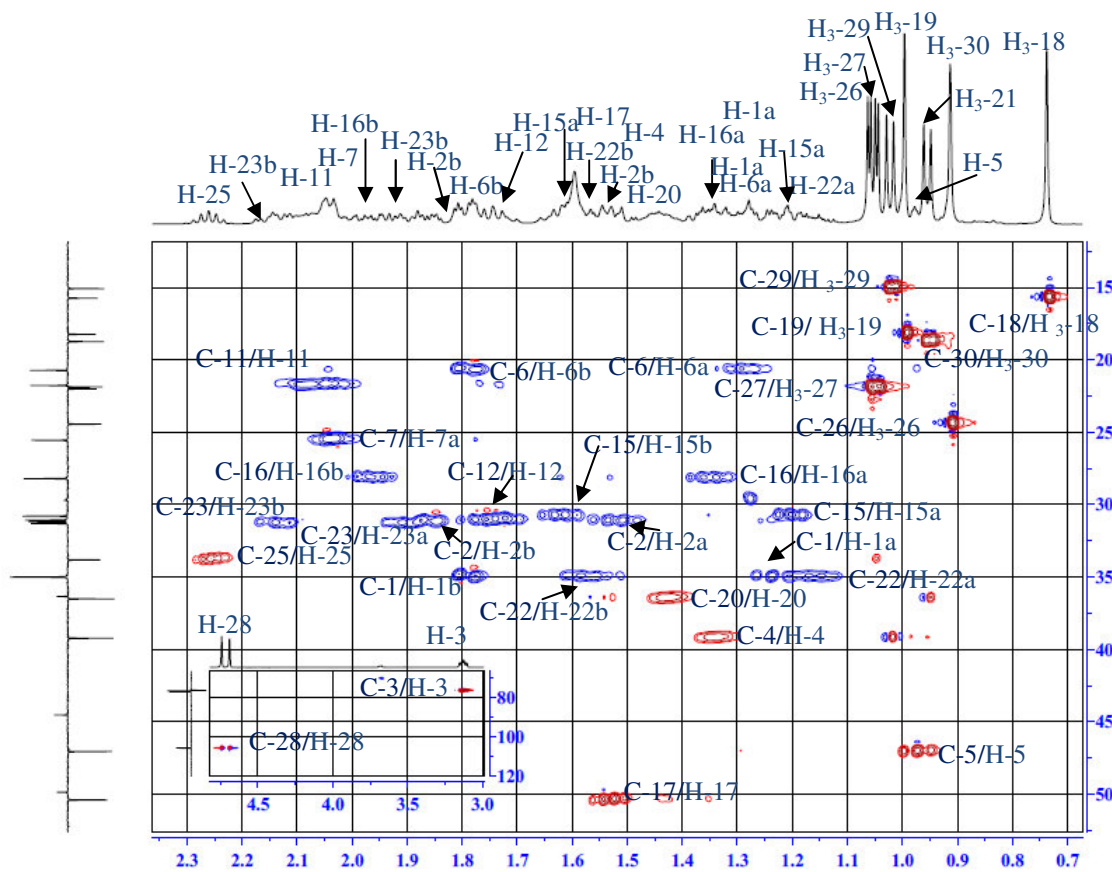
المركب P6					
N ^o	δ_C ppm	δ_H m (J Hz)	N ^o	δ_C ppm	δ_H m (J Hz)
1	35.0	1.24 m	17	50.4	1.53 (1H, m)
		1.80 m	18	15.7	0.74 (3H, s)
2	31.2	1.52 m	19	18.2	1.00 (3H, s)
		1.85 m	20	36.5	1.43 (1H, m)
3	76.6	3.13 td (10.6-4.9)	21	18.7	0.95 d (3H, d, $J = 6.4$)
4	39.2	1.34 (1H, m)	22	35.0	1.18 (1H, m)
5	46.9	0.98 (1H, m)	22		1.56 (1H, m)
6	20.7	1.30 (1H, m)	23	31.1	1.90 (1H, m)
		1.79 (1H, m)	23		2.15 (1H, m)
7	25.5	2.04 (1H, m)	24	156.9	-
8	134.6	-	25	33.8	2.26 (3H, setp, $J = 6.9$)
9	133.6	-	26	21.9	1.05 d (3H, d, $J = 6.9$)
10	36.4	-	27	22.0	1.71 d (3H, d, $J = 6.9$)
11	21.8	2.06 (2H, m)	28	105.9	4.69 sl
12	31.1	1.75 (2H, m)			4.74 sl
13	44.5	-	29	15.1	1.02 d (3H, d, $J = 6.4$)
14	49.9	-	30	24.4	0.92 (3H, s)
15	30.8	1.20 (1H, m)			
		1.62 (1H, m)			
16	28.2	1.36 (1H, m)			
		1.96 (1H, m)			



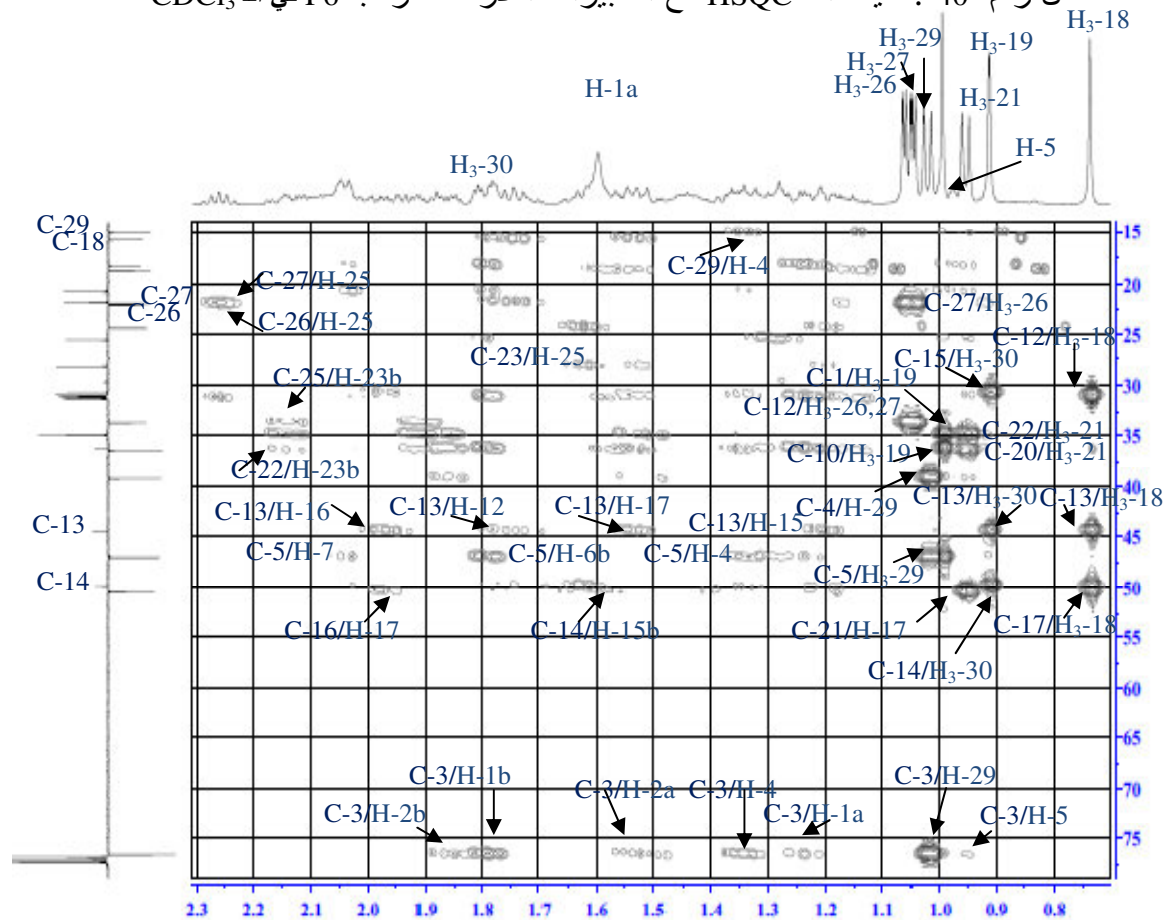
شكل رقم -38-: طيف الـ ^{13}C RMN بتقنية J_{Mod} للمركب P6 في الـ CDCl_3

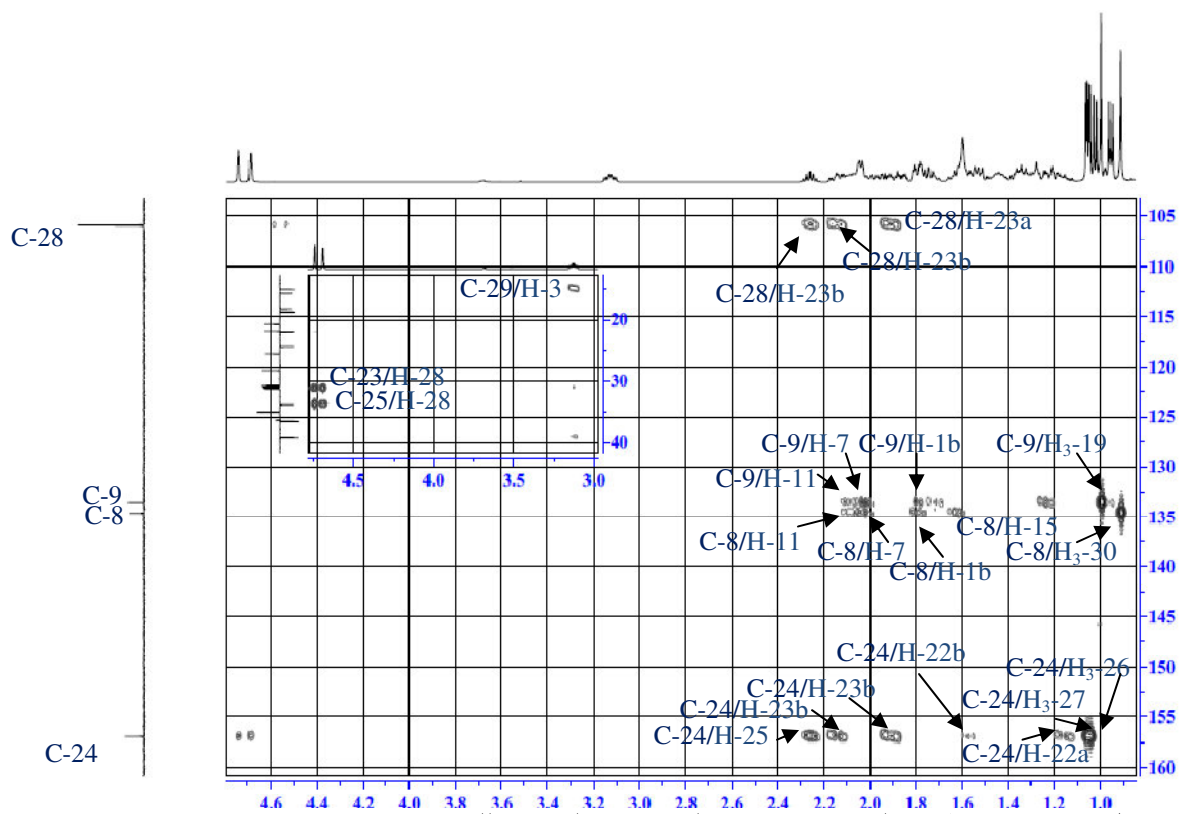


شكل رقم -39-: طيف الـ ^1H RMN للمركب P6 في الـ CDCl_3



شكل رقم 40:- طيف الـ HSQC مع التكبيرات اللازمة للمركب P6 في الـ $CDCl_3$

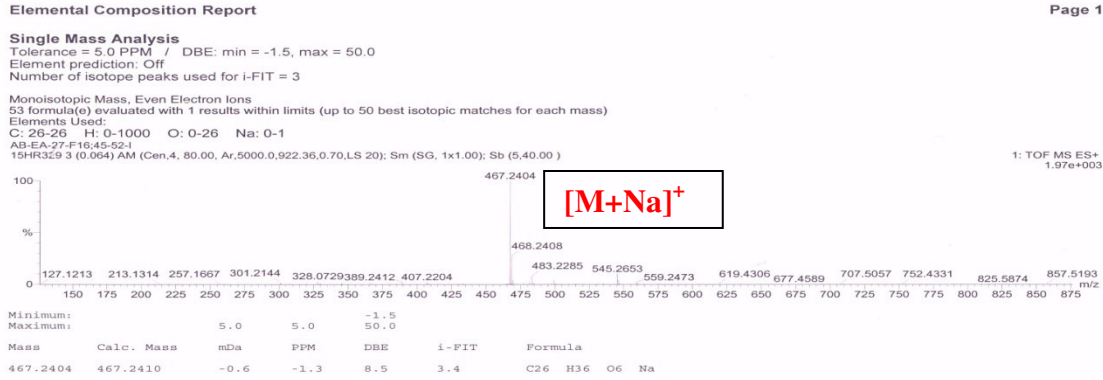




شكل رقم -41-: طيف الـ HMBC مع التكبيرات اللازمة للمركب P6 في الـ $CDCl_3$

7- التعيين البنوي للمركب P7

تحصلنا على المركب P7 على شكل مسحوق ابيض، $[\alpha]_D^{20} -16.78$ (c 0.16) ذي الصيغة المجملة $C_{26}H_{36}O_6$ وهذا اعتمادا على طيف الكتلة عالية الدقة HR-ESI-MS [شكل رقم: 45] حيث تظهر إشارة عند $m/z = 467.2404$ موافقة $[M+Na]^+$ و التي تقودنا إلى الكتلة الجزيئية $M = 444$ و التي توافق الصيغة المجملة للمركب



شكل رقم: 45 طيف الكتلة عالية الدقة HR-ESI-MS للمركب P7

يظهر طيف $RMN-^{13}C J_{Mod}$ [شكل رقم: 46] أن المركب P7 عبارة عن ترين ثنائي من نوع

Phorbol حيث جاءت إشاراته على الشكل التالي

➤ 6 ذرات كربون رباعية منها مجموعة كربونيل $C=O$ مترافقة مع رابطة ثنائية غير مشبعة في

الوضعية α ثلاثية الاستبدال، تظهر إشاراتها على التوالي عند $\delta_c 212.0$ و $\delta_c 143.7$ و

$\delta_c 155.6$ ، رابطة ثنائية أخرى ثلاثية الاستبدال يظهر كربونها الرباعي عند $\delta_c 134.8$ ، كربونان

يحملان ذرتي اكسجين $\delta_c 64.9$ و $\delta_c 78.0$ ، و كربون sp^3 عند $\delta_c 25.4$

8 مجموعات (CH) منها كربونان إيتيلينيان يظهران عند $\delta_c 155.6$ و $\delta_c 134.2$ و كربون

أكسجيني عند $\delta_c 76.1$ إضافة إلى 5 كربونات ذات تهجين sp^3 تظهر عند $\delta_c 37.6$ ، $\delta_c 40.9$ ،

$\delta_c 43.2$ ، $\delta_c 47.1$ ، $\delta_c 49.3$

➤ مجموعة (CH₂) تظهر عند $\delta_c 30.0$

➤ 5 مجموعات مثيل (CH₃) تظهر عند $\delta_c 11.9$ ، $\delta_c 16.4$ ، $\delta_c 10.5$ ، $\delta_c 24.2$ ، $\delta_c 25.4$

يظهر طيف $RMN-^1H$ [شكل رقم: 47] إشارة أحادية عريضة بتكامل 1H عند $\delta_H 7.20$ (H-1) مميزة

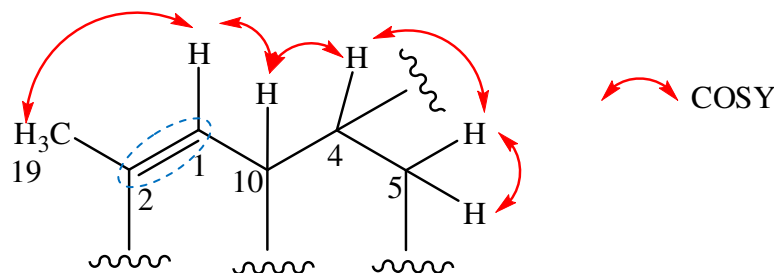
لرابطة مضاعفة ثلاثية الاستبدال، تعطي هذه الإشارة على طيف COSY [شكل 48] بقعة تزاوج عن

بعد مع مجموعة مثيل تظهر على شكل إشارة أحادية عند $\delta_H 1.82$ أسندت إلى (CH₃)-19 و مع

البروتون الذي يظهر على شكل متعدد عند $\delta_H 3.42$ أسند إلى البروتون H-10 بدوره يعطي هذا

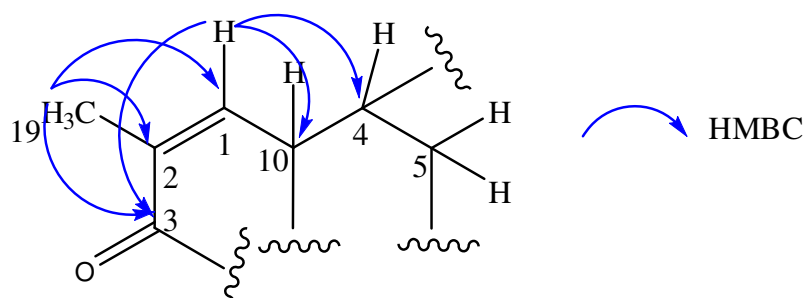
الأخير و على نفس الطيف بقعة تزاوج مع بروتون الذي يظهر على شكل ثنائي- ثلاثي بثابتة

تزاوج ($J = 6.3-4.2\text{Hz}$) عند $\delta_H 2.72$ اسند إلى H-4، بتحديد H-4 تمكنا من تحديد البروتونين H-5 اللذين يظهران على شكل ثنائي-ثنائي بثابتة تزاوج ($J = 15.4-4.7\text{Hz}$) عند $\delta_H 2.38$ (H-5a) و $\delta_H 3.43$ (H-5b) على شكل ثنائي عريض عند $\delta_H 3.43$ (H-5b)، كما مكنا طيف HSQC [شكل رقم: 49] من تحديد كل كربونات البروتونات السابقة التي تظهر عند $\delta_C 155.6$ (C-1)، $\delta_C 47.1$ (C-10)، $\delta_C 30.0$ (C-5)، $\delta_C 10.5$ (C-19)، $\delta_C 49.3$ (C-4) [شكل 50]



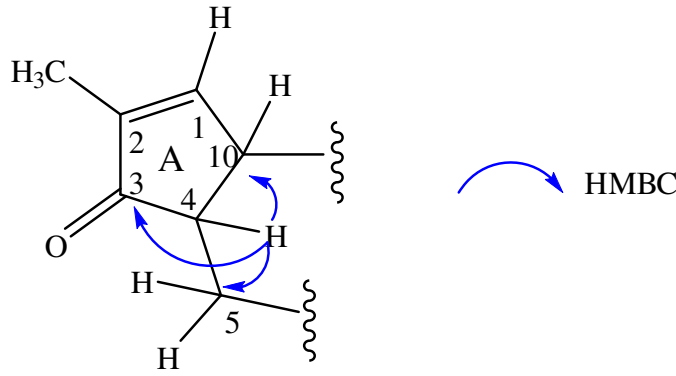
شكل 53 بعض تعالقات COSY لهيكل المركب P7

على طيف HMBC [شكل رقم: 51] نلاحظ بقع تعالق بين البروتون H-1 مع الكربونات (C-10)، (C-4) التي تم تحديدها من قبل و مع مجموعة كربونيل عند $\delta_C 212.0$ موافقة للكربون (C-3)، زيادة على هذا نلاحظ كذلك بقع تعالق بين مجموعة مثيل 19-(CH₃) و الكربونات (C-1)، (C-3)، و كربون إيثيلي يظهر عند $\delta_C 143.7$ ، اسند إلى الكربون (C-2). كما هو موضح في [شكل رقم: 52]



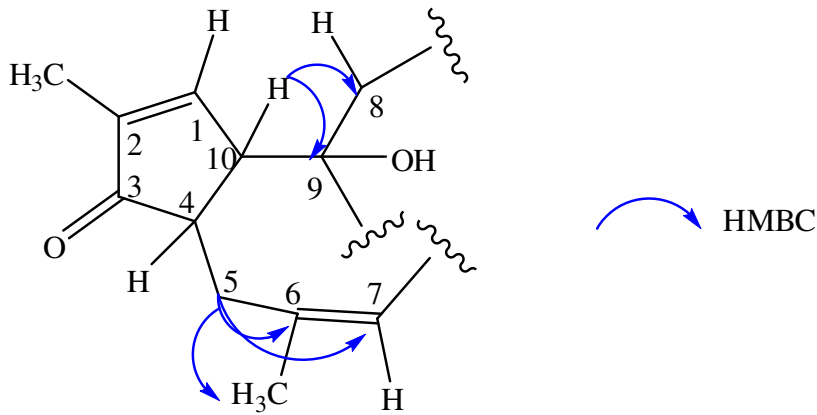
شكل-52- بعض تعالقات HMBC لهيكل المركب P7

على نفس الطيف يعطي البروتون H-4 بقع تعالق مع الكربونين (C-10)، (C-5) يؤكد الارتباطات السابقة على طيف COSY [شكل 48] كما نلاحظ بقعة تعالق مع الكربون (C-3) ما يسمح لنا بتشكيل الحلقة الخماسية A [شكل 52]



شكل 52 بعض تعالقات HMBC لهيكل المركب P7

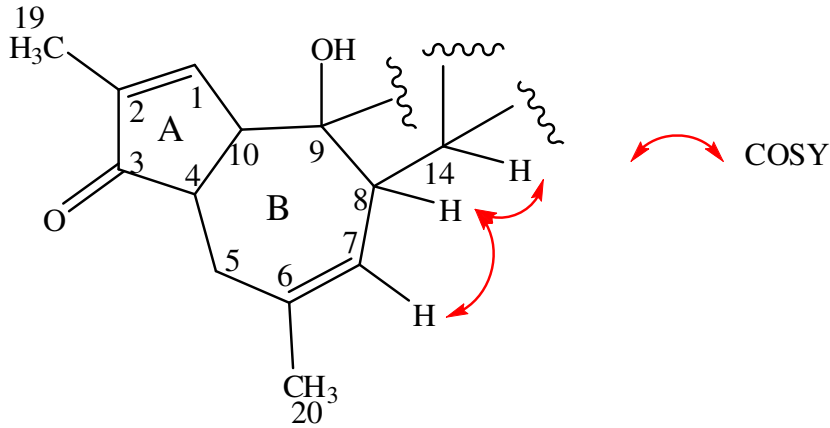
دائماً على طيف HMBC [شكل 51] نلاحظ بقع تعالق بين البروتون H-10 و كربون رباعي أكسجيني يظهر عند δ_c 78 موافقا للكربون (C-9)، كما نلاحظ بقعة تعالق من نوع 3_{JC-H} مع الكربون (CH) يظهر عند δ_c 40.9 موافقا للكربون (C-8) على نفس الطيف [شكل 51] يعطي أحد البروتونيين H₂-5 بقعتي تعالق مع نظام ايثيليني من نوع (C=CH) يظهر عند δ_c 134.2 (C) و δ_c 124.3 (C-H) أسندا إلى الكربونين C-6 و C-7 على التوالي، كما يعطي نفس البروتون بقعة تعالق مع مجموعة مثيل عند δ_c 28.9 موافق للكربون C-20 [شكل 53]



شكل 54 بعض تعالقات HMBC لهيكل المركب P7

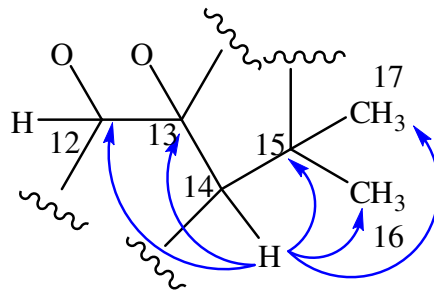
اعتمادا على طيف HSQC [شكل 49] تمكنا من تحديد البروتونين (H-8) δ_H 1.92 و (H-7) δ_H 4.84 كلاهما يظهران بقعة تزاوج مع بعضهما على طيف COSY [شكل 48] و هو ما مكننا من تشكيل الحلقة السباعية B، من جهة أخرى و على نفس الطيف يعطي البروتون H-8 بقع تعالق مع البروتون الذي يظهر على شكل ثنائي بثابتة تزاوج قدرت بـ ($J = 5.1\text{Hz}$) عند δ_H 0.74 اسندا إلى البروتون

H-14 [شكل 54]



شكل 54 بعض تعالقات COSY لهيكل المركب P7

على طيف HMBC [شكل 51] نلاحظ بقعتي تعالق لرابطين من نوع 2_J بين البروتون H-14 و كربونين رباعيين احدهما من نوع sp^3 يظهر عند δ_C 25.4 موافق إلى الكربون (C-15) و الثاني كربون أوكسجني يظهر عند δ_C 64.9 موافقا للكربون (C-13)، كما نلاحظ بقع تعالق من نوع 3_{JCH} بين نفس البروتون و كربون CH أوكسجني عند δ_C 76.1 موافقا للكربون (C-12)، و مع مجموعتي مثل تظهران عند δ_C 16.4 و δ_C 24.2 اسندا إلى كل من (C-17) و (C-16) على الترتيب، تظهر بروتونات هاتين المجموعتين على طيف HSQC [شكل 48] على شكل إشارتين أحاديتين عند δ_H 1.23 (H₃-17) و 1.20 (H₃-16) اللتان تعطيان على طيف HMBC [شكل 51] بقع تعالق مع الكربونات (C-13)، (C-14) و (C-15) التي تم تحديدها من قبل [شكل 55]، التعالقات الملاحظة على طيف HMBC إضافة إلى قيمة الإزاحة الكيميائية الضعيفة للبروتون (H-14) δ_H 0.74 تدل على تشكيل حلقة ثلاثية بين الكربونات (C-13)، (C-14) و (C-15)

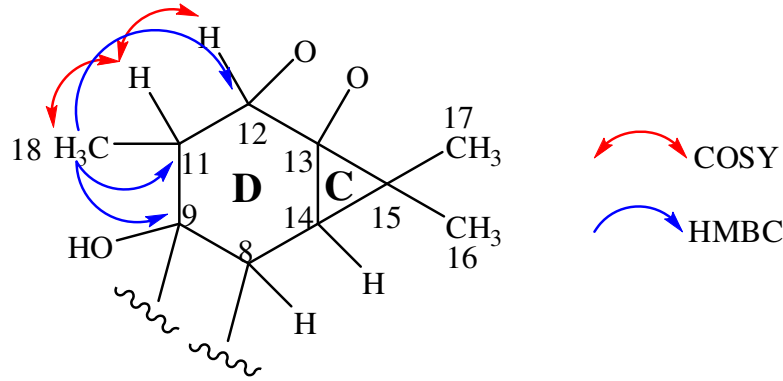


شكل 55 بعض تعالقات HMBC لهيكل المركب P7

يظهر البروتون H-12 حسب طيف HSQC [شكل 49] عند δ_H 5.45 على شكل ثنائي ($J = 10.4\text{Hz}$) و من خلاله تم تحديد البروتون H-11 على طيف COSY [شكل 48] الذي يظهر على شكل ثنائي-رباعي بثابتة تزاوج ($J = 10.4-6.2\text{Hz}$) عند δ_H 1.70، يعطي هذا الأخير على نفس الطيف بقع

تزاوج مع مجموعة مثيل تظهر على شكل ثنائي بثابتة تزاوج ($J = 6.2\text{Hz}$) عند $\delta_H 1.09$ موافقة إلى المثل H_3-18

بالرجوع إلى طيف HMBC [شكل 51] نلاحظ بقعة تعالق بين مجموعة المثل H_3-18 و الكربونات (C-11)، (C-12) و (C-9) مكنتنا من تشكيل الحلقة D [شكل 56]

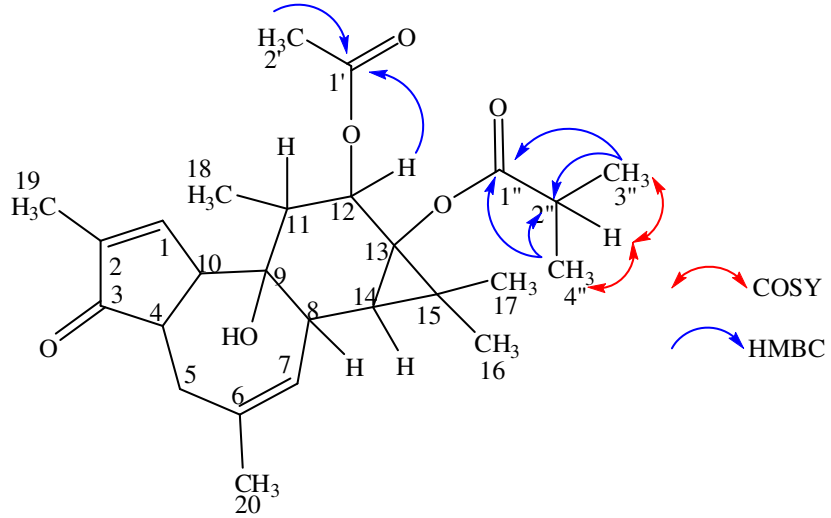


شكل 56 مختلف تعالقات HMBC و COSY للحلقة D لهيكل المركب P7

يظهر طيف $RMN-^1H$ [شكل 47] وجود مجموعة أستيل تظهر على شكل مجموعة مثيل أحادية الإشارة عند $\delta_H 2.14$ تعطي على طيف HMBC [شكل 51] بقعة تعالق مع مجموعة كربونيل التي تظهر عند $\delta_C 170.6$ موافقة للكربون (C-1') من جهة، من جهة أخرى نلاحظ على نفس الطيف بقعة تعالق بين البروتون H-12 و وظيفة الكربونيل (C-1') ما يؤكد أن مجموعة الأستيل محمولة على الكربون C-12

يظهر طيف $RMN-^1H$ [شكل 47] وجود مجموعة ايزوبيتيريل (isobutyryl) تظهر على شكل إشارتين ثنائيتين لمجموعتي مثيل بثابتة تزاوج ($J = 7.0\text{Hz}$) لكل منها، ترنان عند $\delta_H 1.17$ و $\delta_H 1.19$ أسندا إلى كل من H_3-3'' و H_3-4'' على التوالي، تعطيان على طيف COSY بقعة تزاوج مع بروتون يظهر على شكل متعدد بثابتة تزاوج ($J = 7.0\text{Hz}$) عند $\delta_H 2.57$ موافق إلى البروتون H-2'' و كما تعطيان على طيف HMBC [شكل 51] بقع تعالق مع الكربون الموافق إلى (CH-2'') $\delta_C 34.3$ و مع وظيفة كربونيل تظهر عند $\delta_C 181.0$ أسندا إلى الكربون (C-1'')، و ترتبط مجموعة الأيزوبيتيريل بالكربون C-13 نظرا لإزاحته الكيميائية عند $\delta_H 64.9$ التي حددت سابقا و كما تبينه مختلف المراجع لمركبات من نوع phorbol

قيمة الإزاحة الكيميائية للكربون (C-13) δ_c 64.9 تدل على انه مستبدل في الموقع 13 لا يمكن أن يكون إلا بمجموعة ايزوبيتيريل [شكل 57]

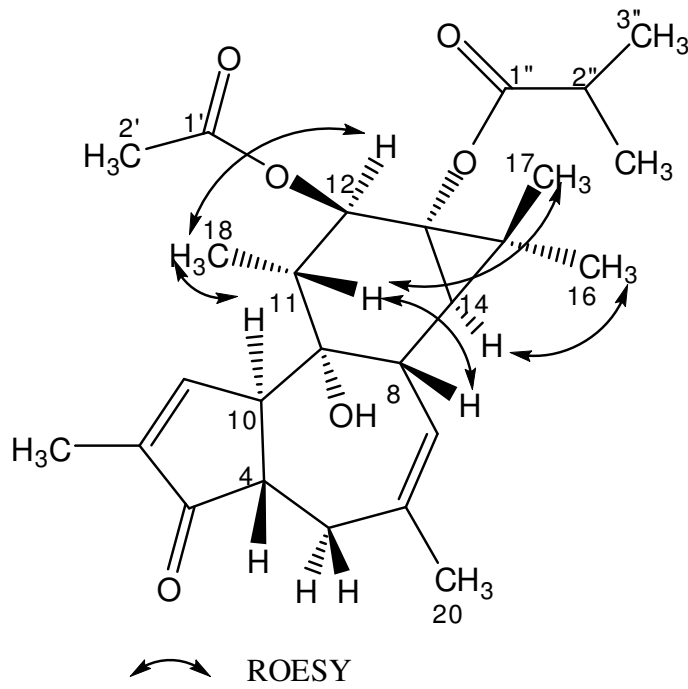


شكل 57 مختلف تعالقات COSY و HMBC للحلقة C و D لهيكل المركب P7

من خلال المسح المكتبي للعائلة Euphorbiaceae تبين أن كل المركبات المعزولة منها ذات هيكل Phorbol تملك بنية فراغية ذات بروتون H-8 ذي توجيهها فراغيا من نوع β و كل من H-10, 9-OH, 13-OR ذو توجيهها فراغيا من نوع α [5-2]

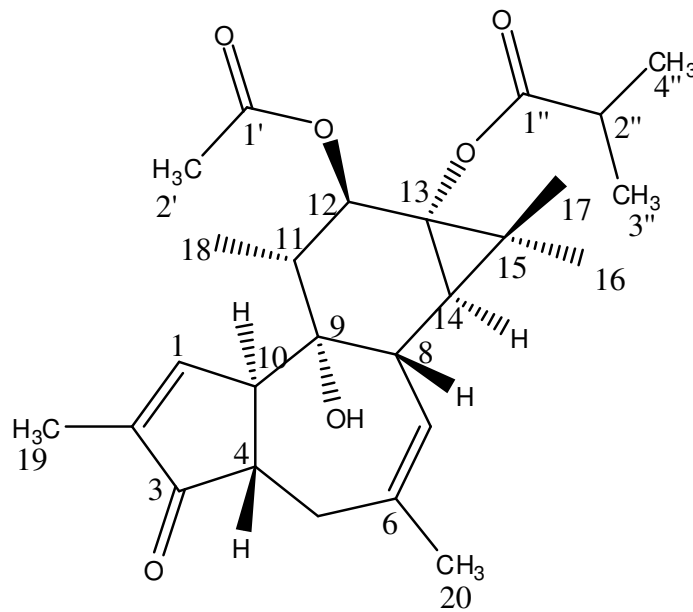
على طيف ROESY للمركب P7 [شكل 58] نلاحظ بضع تزاوج بين البروتونات H-7/H-10, H-10/H-18 التي تملك توجيه فراغي من نوع α و على نفس الطيف نلاحظ بضع تزاوج بين البروتونات H-8/H-11, H-8/H-17 التي تملك توجيهها فراغيا من نوع β [شكل 59]

قيمة ثابتة التزاوج ($J = 10.4\text{Hz}$) بين البروتونين H-11 و H-12 و ($J = 6.3\text{Hz}$) بين البروتونين H-10 و H-4 تؤكد أن مجموعة الأستات المحمولة على الكربون C-12 و البروتون H-4 ذي توجيهها فراغيا من نوع β [6]



شكل 59 مختلف تعالقات ROESY لهيكل المركب P7

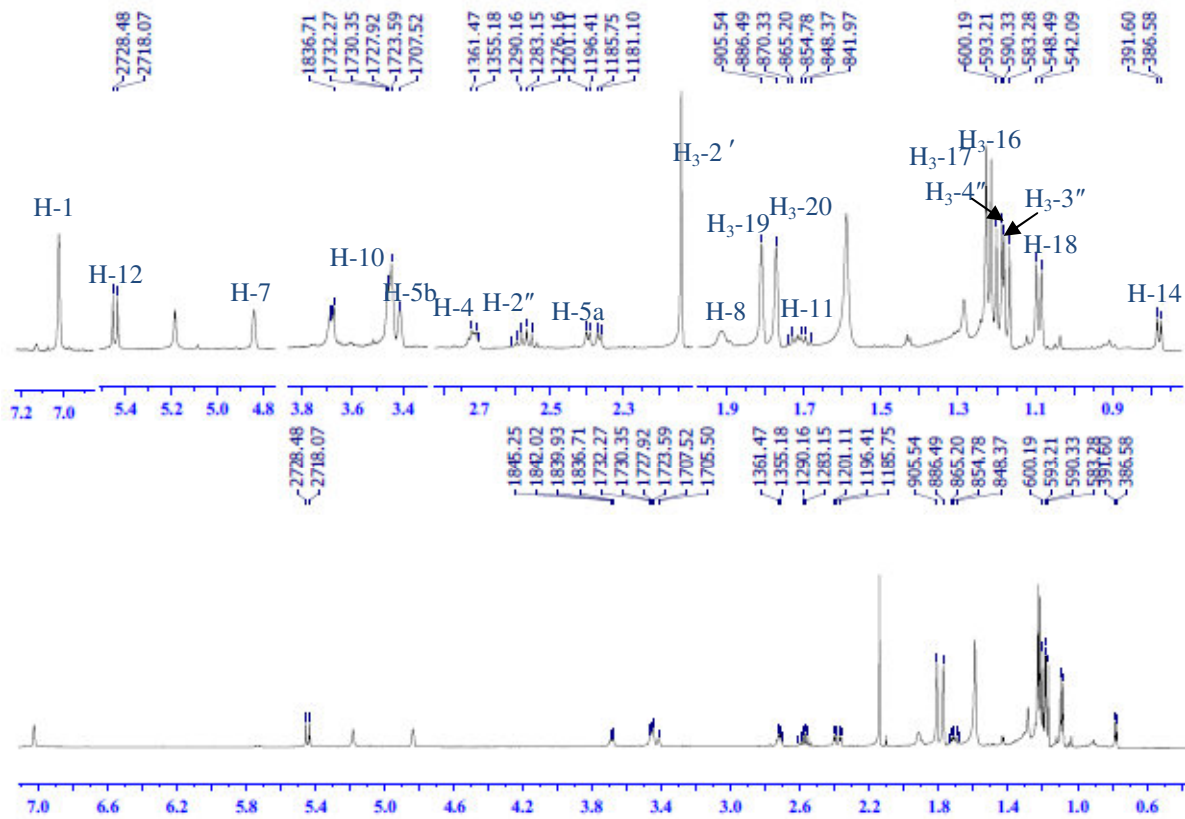
كل هذه المعطيات دونت في الجدول 7 تسمح لنا باقتراح البنية النهائية للمركب P7



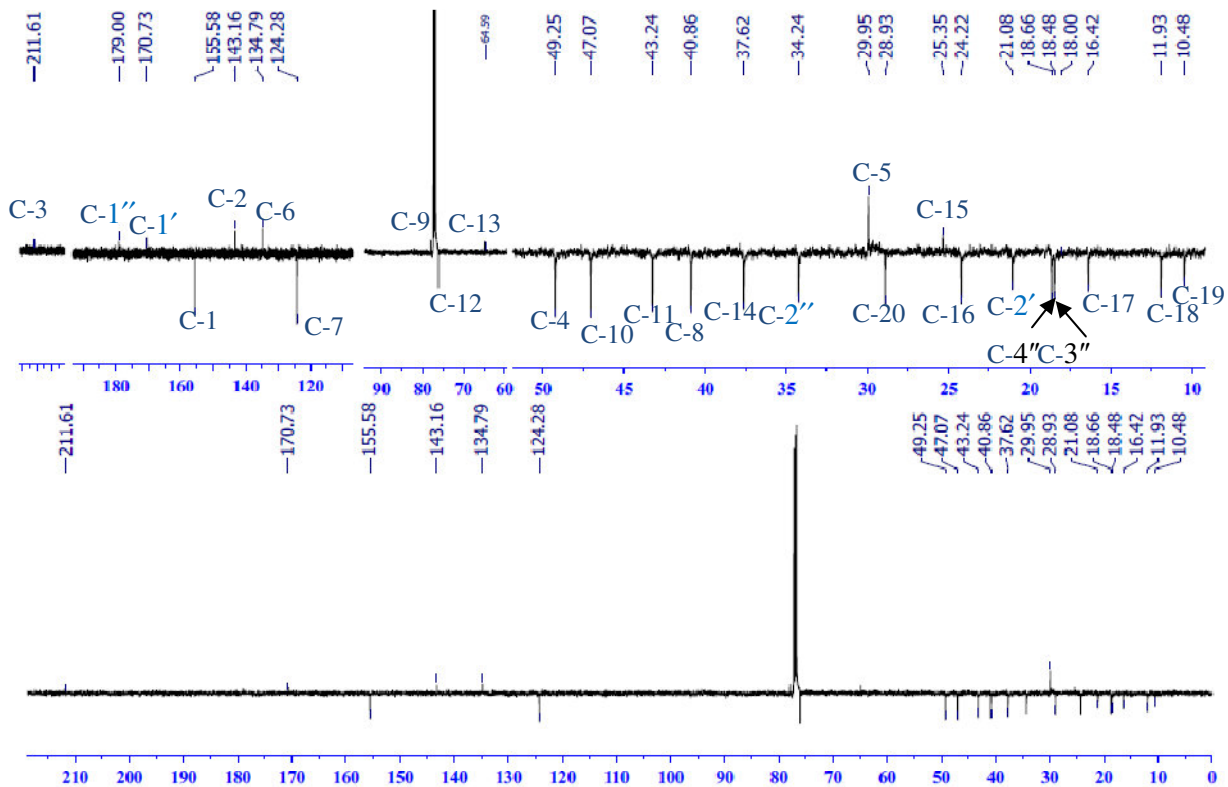
4,20-dideoxy-4β-phorbol-12β-aceto-13α-isobutyrate

جدول رقم 7- : الإزاحات الكيميائية للمركب P7، (500 MHz, δ ; ppm, J ; Hz, 125 MHz, δ), في CDCl_3

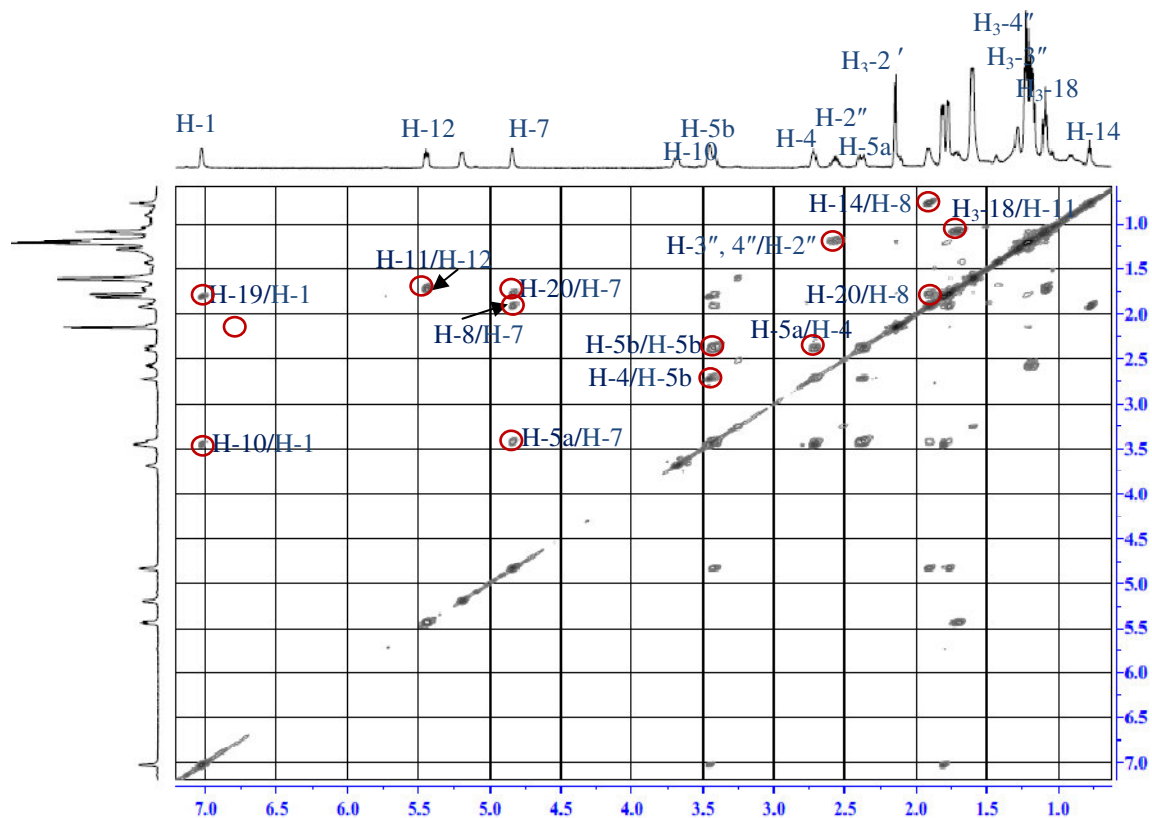
الموضع	δ_{H} m (J Hz)	δ_{C}	الموضع	δ_{H} m (J Hz)	δ_{C}
1	7.02 s	155.6	Acetate		
2	-	143.2	1'	-	170.6
3	-	212.0	2'	2.14 s	21.1
4	2.72 dt (6.3,4.2)	49.3	Isobutyrate		
5	2.38 dd (4.7, 15.4)	30.0	1''	-	179
	3.43 br d (15.4)		2''	2.57 dq (7.0)	34.3
6	-	134.2	3''	1.17 d (7.0)	18.5
7	4.84 l	124.3	4''	1.19 d (7.0)	18.7
8	1.92 m	40.9			
9	5.20 s	78.0			
10	3.45 m	47.1			
11	1.70 dq (10. ,46.2)	43.2			
12	5.45 d (10.4)	76.1			
13	-	64.9			
14	0.74 d (5.1)	37.6			
15	-	25.4			
16	1.21 s	24.2			
17	1.23 s	16.4			
18	1.09 d (6.2)	11.9			
19	1.81 s	10.5			
20	1.77 s	28.9			



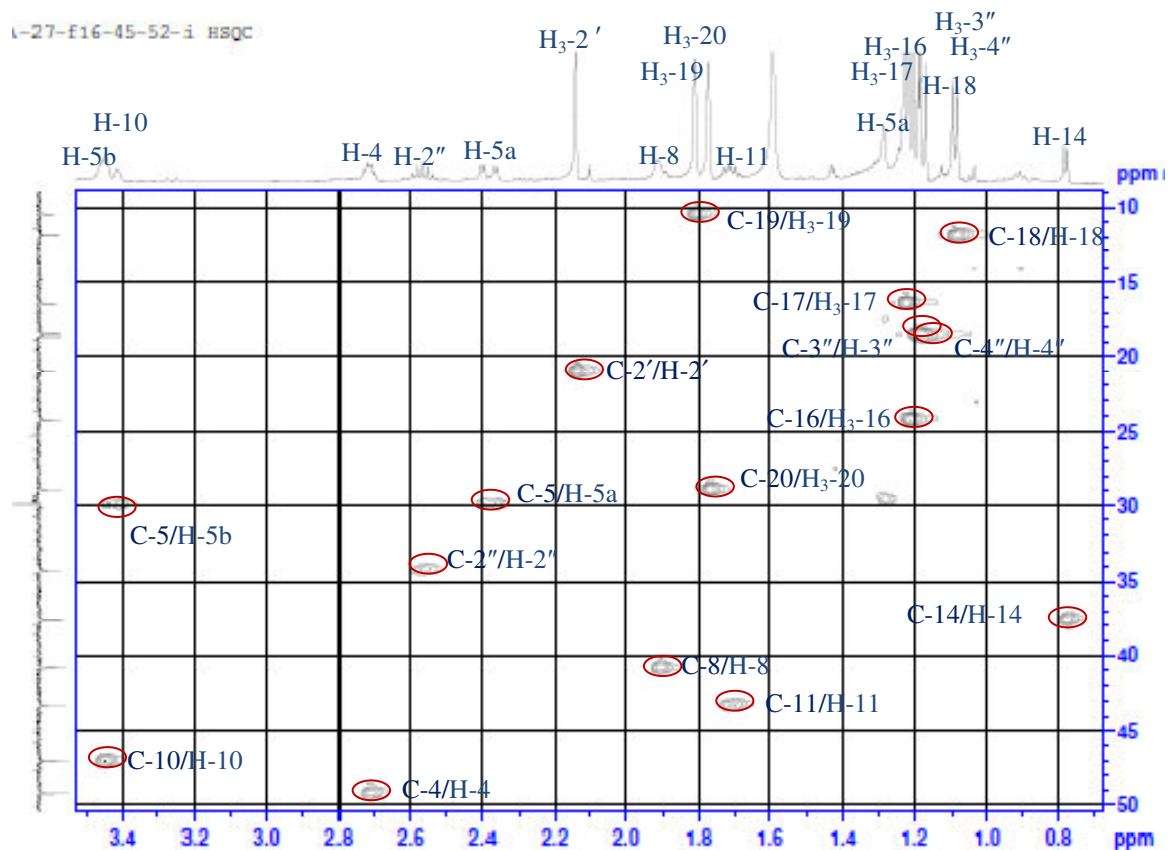
شكل رقم -47-: طيف الـ ${}^1\text{H}$ -RMN للمركب P7 في الـ CDCl_3

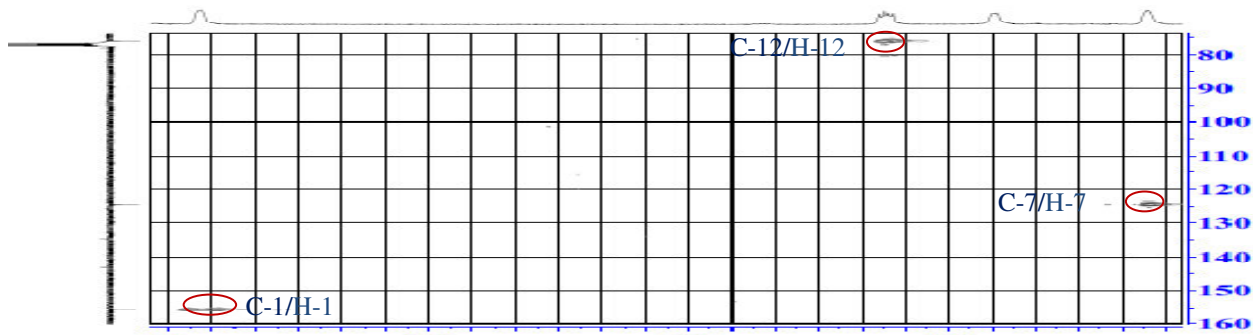


شكل رقم -46-: طيف الـ ${}^{13}\text{C}$ -RMN بتقنية J_{Mod} للمركب P7 في الـ CDCl_3

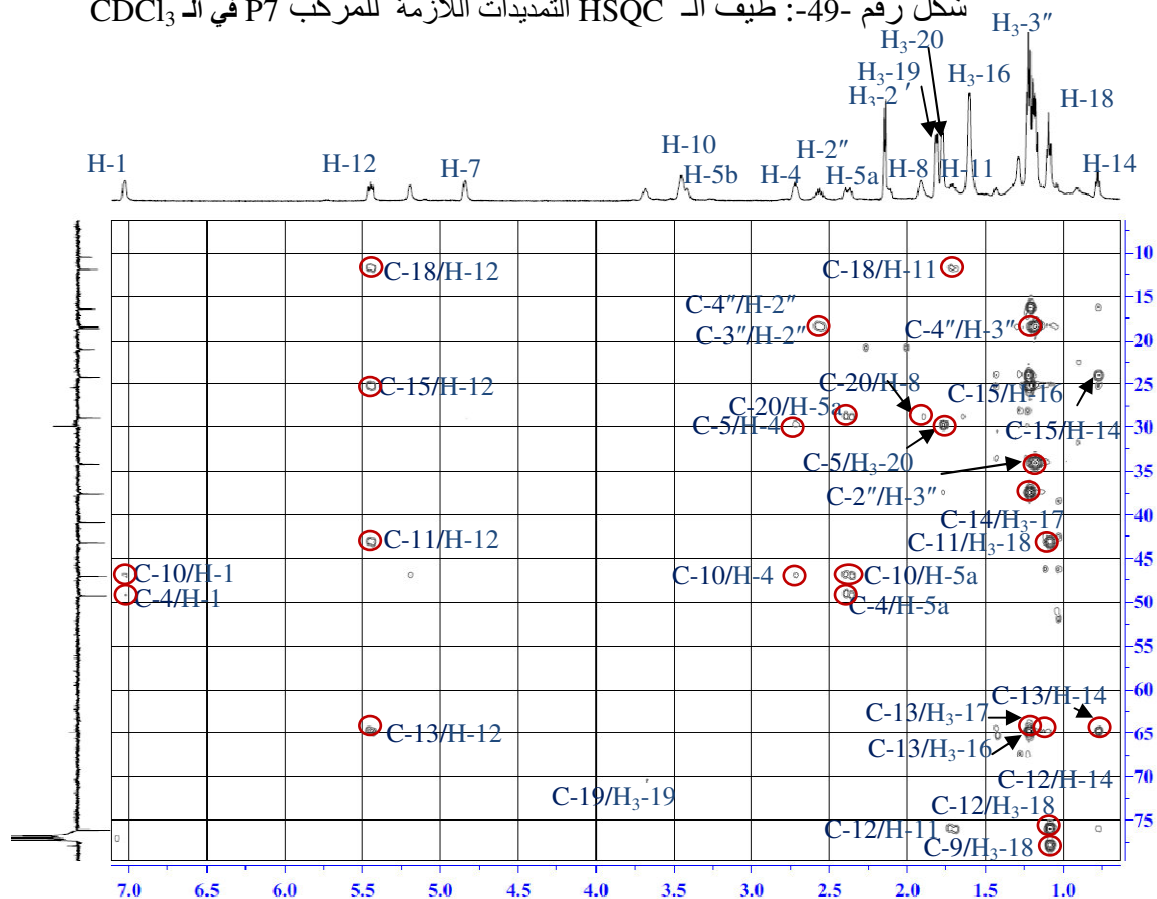


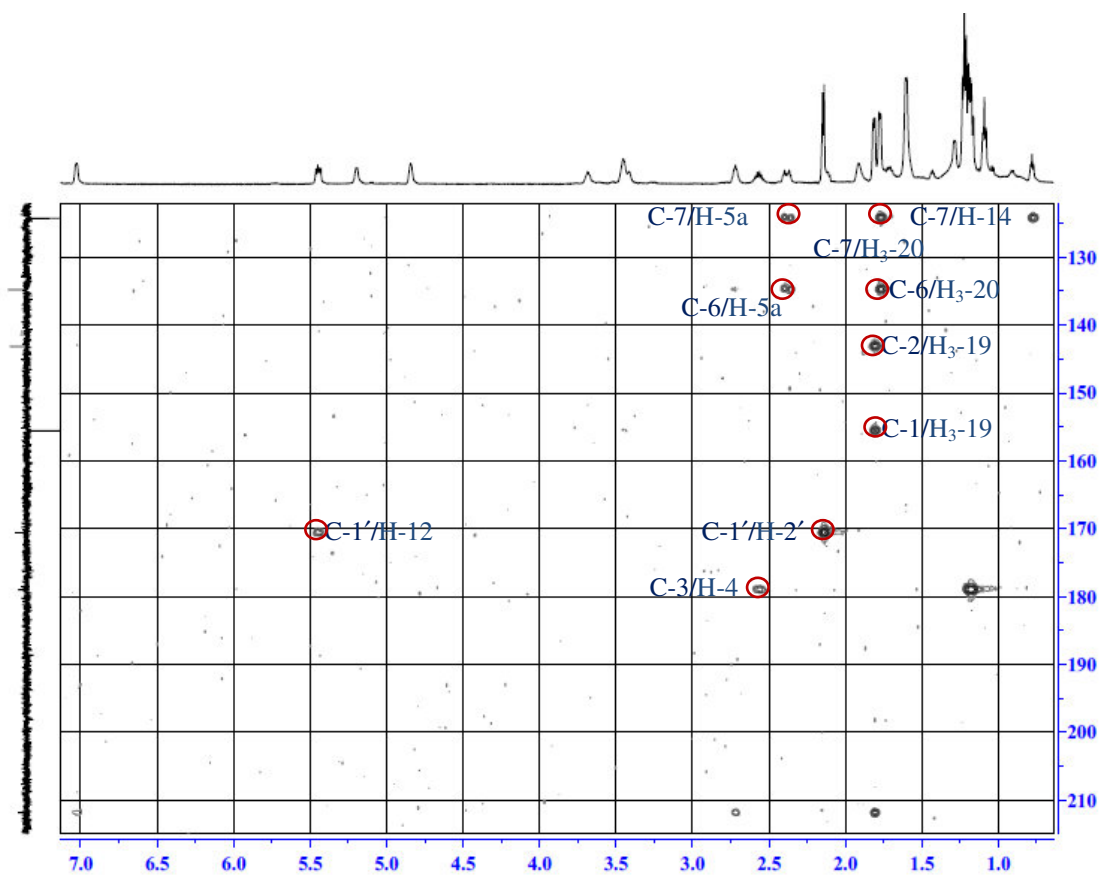
شكل رقم -48-: طيف الـ COSY للمركب P7 في الـ $CDCl_3$



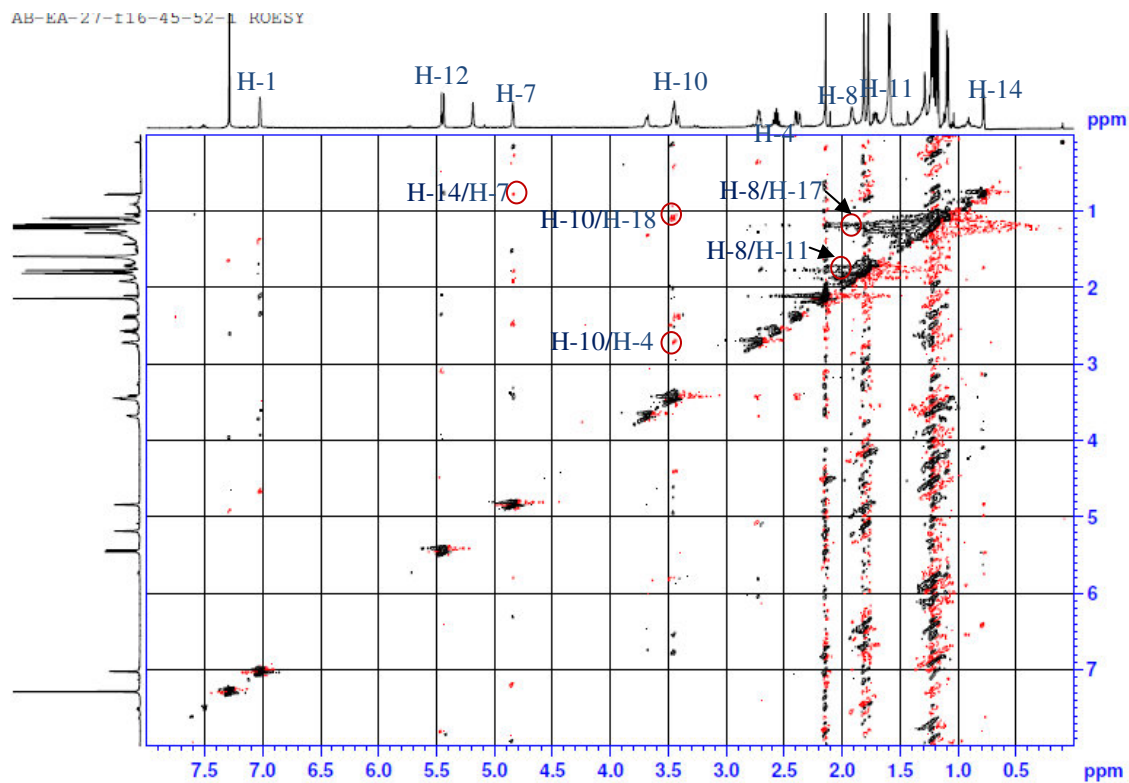


شكل رقم 49-: طيف الـ HSQC التمديدات اللازمة للمركب P7 في الـ CDCl₃





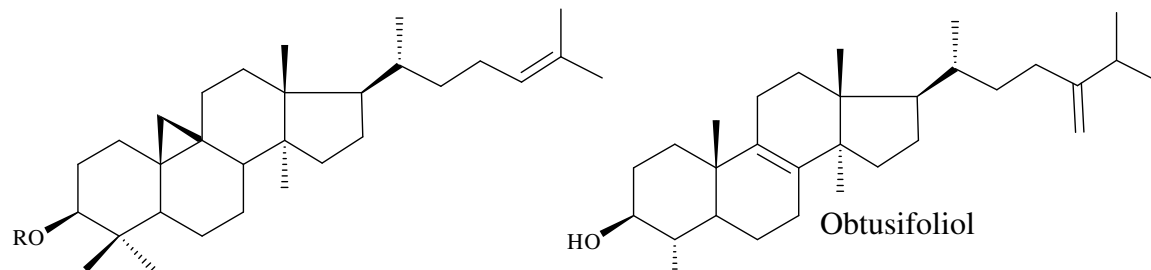
شكل رقم -51-: طيف الـ HMBC مع التمديدات اللازمة للمركب P7 في الـ $CDCl_3$



شكل رقم -58-: طيف الـ ROESY للمركب P7 في الـ $CDCl_3$

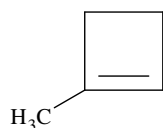
الخلاصة

➤ سمحت لنا الدراسة الفيتوكيميائية للنبتة *E. clementei* إلى عزل 7 مركبات (شكل -59-) ، 5 مركبات منها عزلت من مستخلص العصارة (latex) جاءت على شكل (تربينين أحاديين و 3 تربينات ثلاثية)

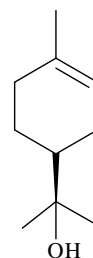


R=H Cycloartenol

R=AcOEt 9,19-Cyclolanost-24-en-3-ol, acetate



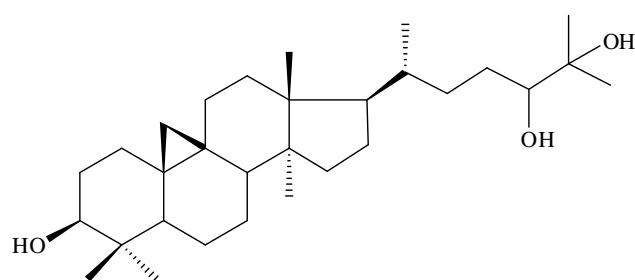
1-methyl-cyclobutene



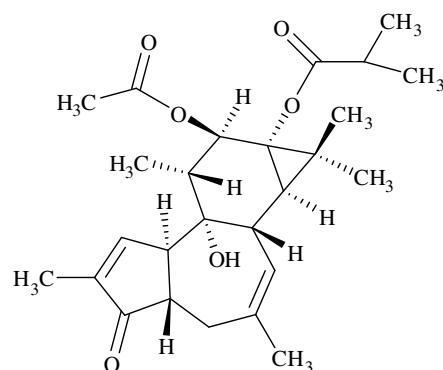
α -Terpineol

شكل -59- : المركبات المعزولة من مستخلص العصارة (latex) للنبتة *E. clementei*

➤ تم عزل مركبين (شكل -60-) من المستخلص الكلوروفورمي لنفس النبات على شكل (تربين ثنائي جديد، إضافة إلى تربين ثلاثي)



9,19-cyclolanostane, 3β , 24,25-triol



4,20-dideoxy-4 β -phorbol-12 β -aceto-13 α -isobutyrate

شكل -60- : المركبين المعزولين من المستخلص الكلوروفورمي للنبتة *E. clementei*

الجزء 2 :

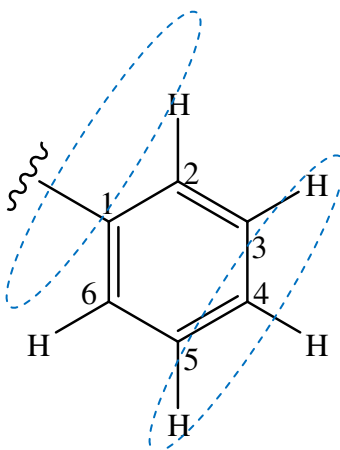
المركبات المفصولة من النبتة

Eryngium tricuspdatum

1- التعيين البنوي للمركب P1:

يظهر طيفا ^1H -RMN [شكل رقم: 1] و ^{13}C J_{Mod} [شكل رقم: 2] إشارات للمركب P1 في مجال الحلقة العطرية تدل على وجود حلقة أحادية الاستبدال، حيث جاءت إشاراتها على طيف ^1H -RMN [شكل رقم: 1] كما يلي:

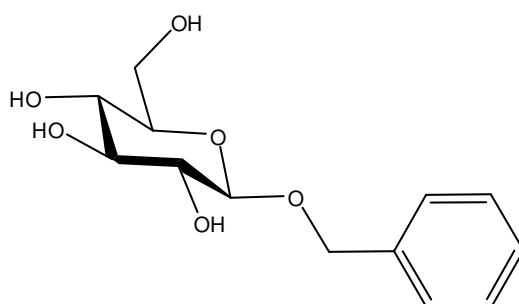
- إشارة على شكل ثنائي ثنائي بتكامل 1H و بثابتي تزاوج ($J = 7.3-1.5$ Hz) عند $\delta = 7.33$ ppm موافقة إلى H-4.
- إشارة على شكل ثلاثي بتكامل 2H و بثابته تزاوج ($J = 7.6$ Hz) عند $\delta = 7.35$ ppm، موافقة إلى البروتونين H-3 و H-5.
- إشارة على شكل ثنائي ثنائي بتكامل 2H و بثابتي تزاوج ($J = 7.1-1.4$ Hz) عند $\delta = 7.45$ ppm، موافقة إلى H-2 و H-6.



يظهر طيف ^1H -RMN كذلك وجود إشارة ثنائية بتكامل 1H عند $\delta = 4.37$ ppm بثابته تزاوج قدرت ب ($J = 7.8$ Hz) و ست إشارات في المجال من $\delta = 3.20$ ppm إلى $\delta = 4.0$ ppm يدل على وجود وحدة هيكسوز الذي عرف بسكر الجلوكوز اعتمادا على ثابتة تزاوج البروتونات الخاصة به .

تميز طيف ^{13}C J_{Mod} بوجود إشارة خاصة بمجموعة مثلين تظهر $\delta = 71.7$ ppm عند قيمة إزاحته الكيميائية تدل على انه كربون هيدروكسيلي، كما مكننا طيف HSQC من تحديد بروتنيها على شكل إشارتين ثنائيتين بتكامل 1H وبثابته تزاوج ($J = 11.8$ Hz) لكل واحدة، الإشارة الأولى عند $\delta = 4.67$ ppm موافقة لـ H-7a و الثانية عند $\delta = 4.93$ ppm موافقة إلى H-7b ، تعطي هاتين الإشارتين على طيف HMBC بقع تعالق مع كل من الكربون C-1 الذي يظهر عند $\delta = 139$ ppm و C-2، C-6 اللذان يظهران عند $\delta = 128.7$ ppm، يؤكد أن مجموعة المثلين مرتبطة مباشرة بالحلقة العطرية في الموقع 1، على نفس

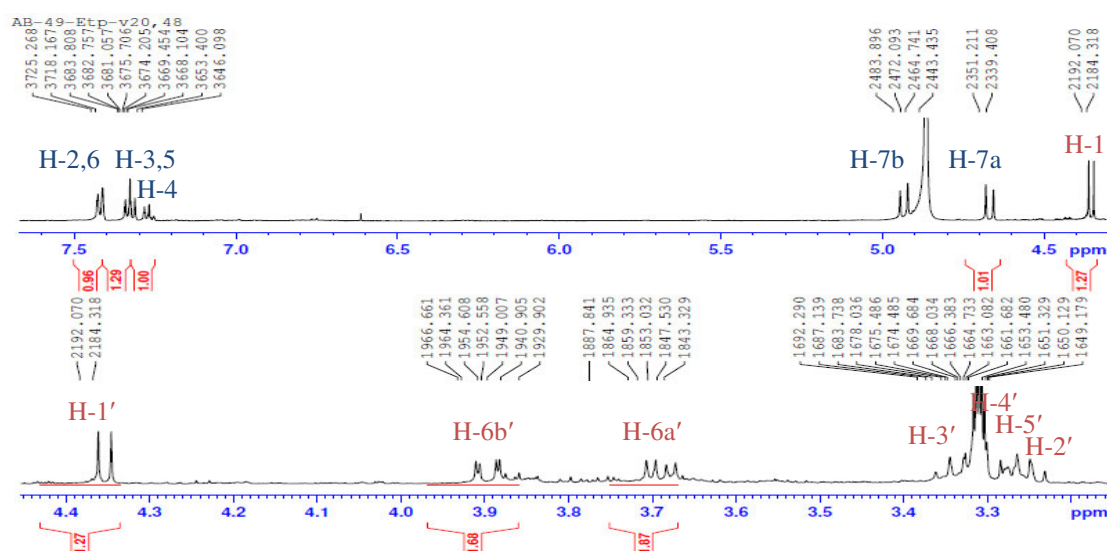
الطيف يلاحظ بقعة تعالق بين البروتون الانوميري لسكر الجلوكوز و الكربون C-7 يؤكد أن الجلوكوز مرتبط في الموقع 7، حيث تسمح هذه النتائج باقتراح البنية الكيميائية التالية



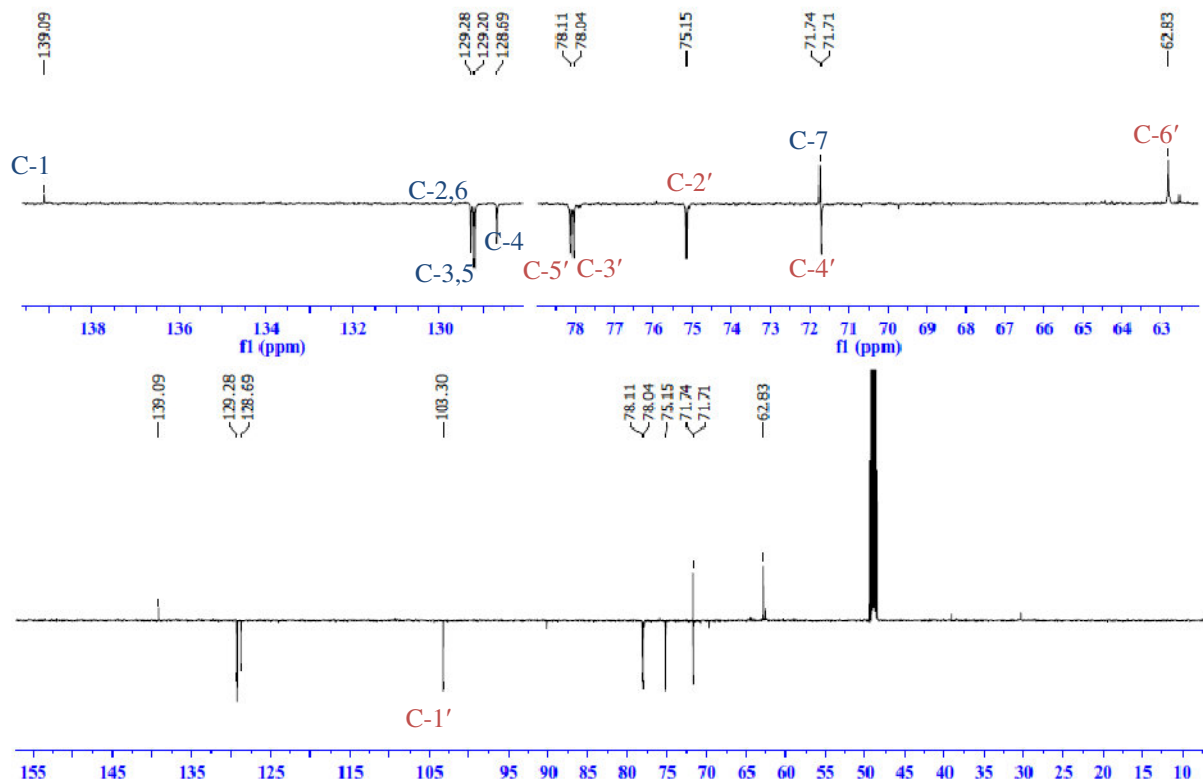
Phenylmethyl-1-O-β-D-glucopyranoside

جدول رقم 1- المعطيات الطيفية ^1H RMN و ^{13}C (500 MHz, δ ; ppm, J ; Hz , 125 MHz, δ), للمركب P1 في الـ CD_3OD

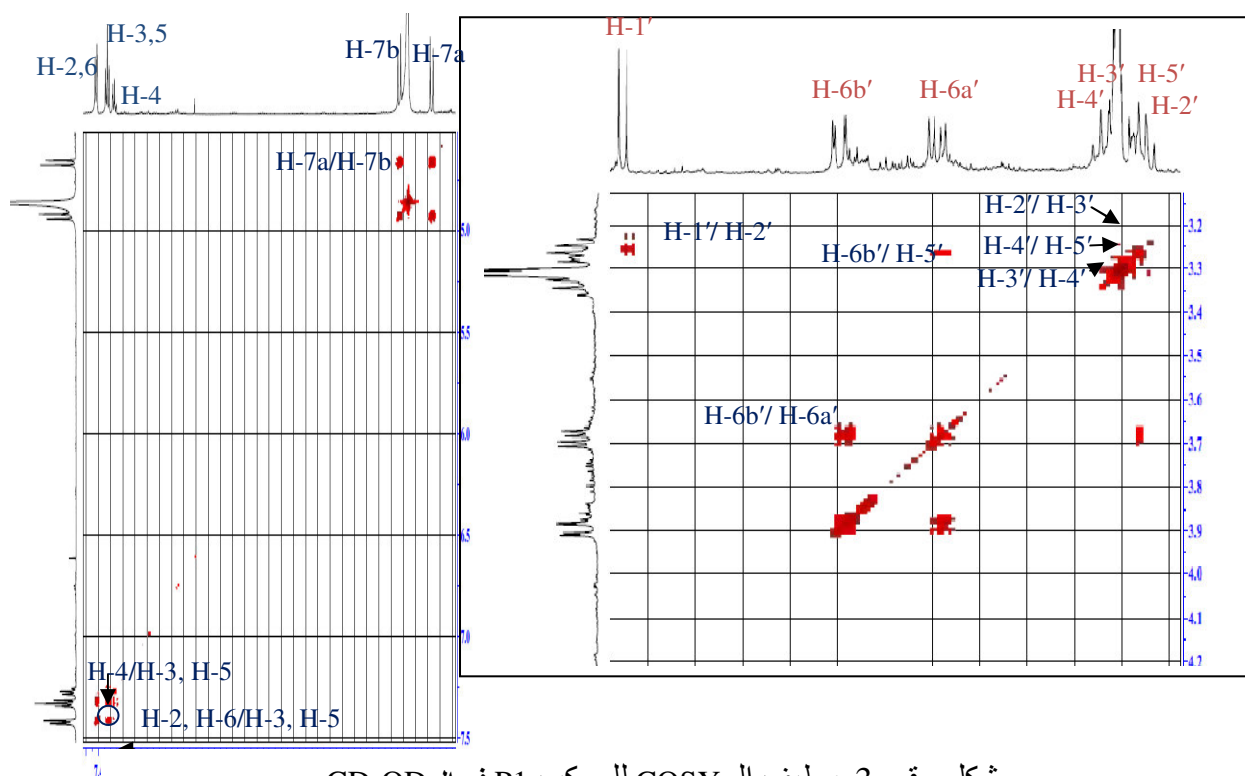
المركب P1 في CD_3OD					
الموضع	δ_{C}	δ_{H} m (J Hz)	الموضع	δ_{C}	δ_{H} m (J Hz)
1	139.0	-	Glucose		
2, 6	129.3	7.45 dd (7.1-1.4)	1'	103.3	4.35 d (7.8)
3, 5	129.2	7.35 t (7.6)	2'	75.1	3.27 t (8.9)
4	128.7	7.30 dd (7.3-1.5)	3'	78.0	3.36 t (8.6)
7a	71.7	4.69 d (11.8)	4'	71.7	3.25 t (8.2)
7b		4.95 d (11.8)	5'	78.1	3.30 m
			6'	62.8	3.71 dd (11.8-5.6)
					3.92 dd (11.8-2.1)



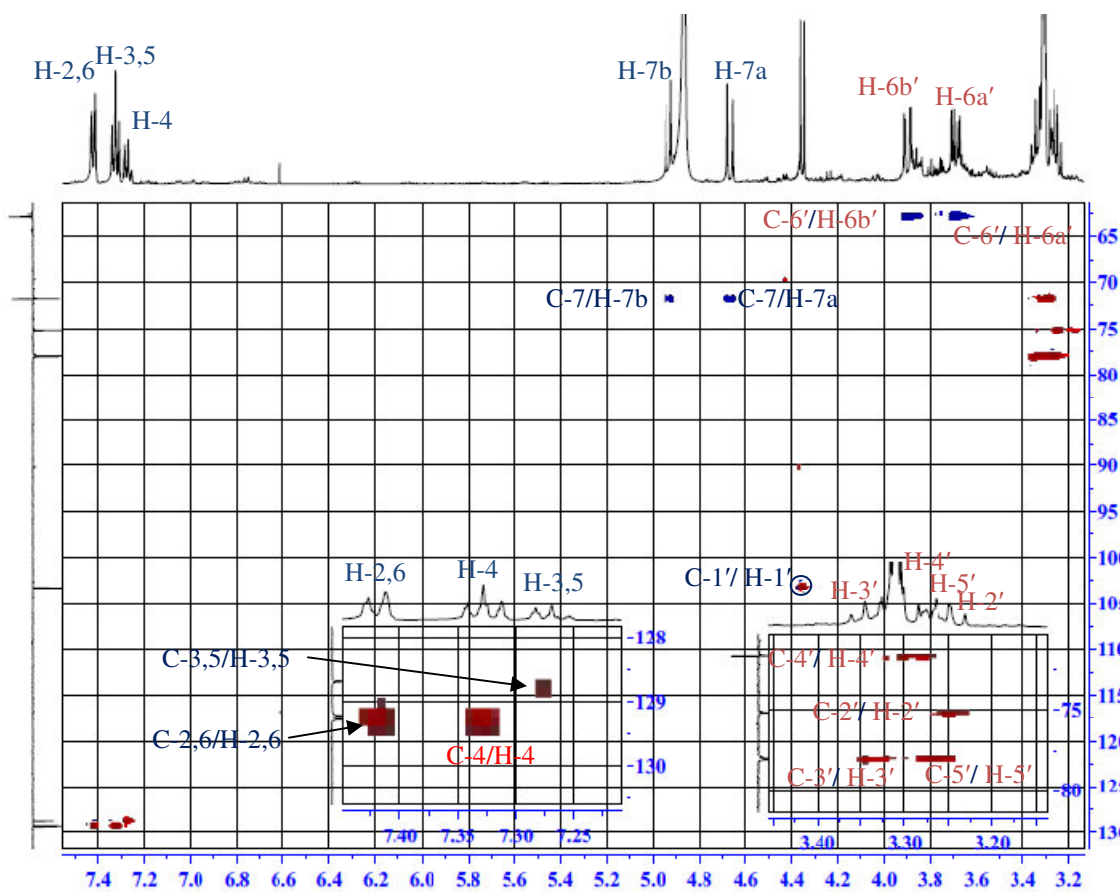
شكل رقم 1-1: طيف الـ ^1H RMN للمركب P1 في الـ CD_3OD



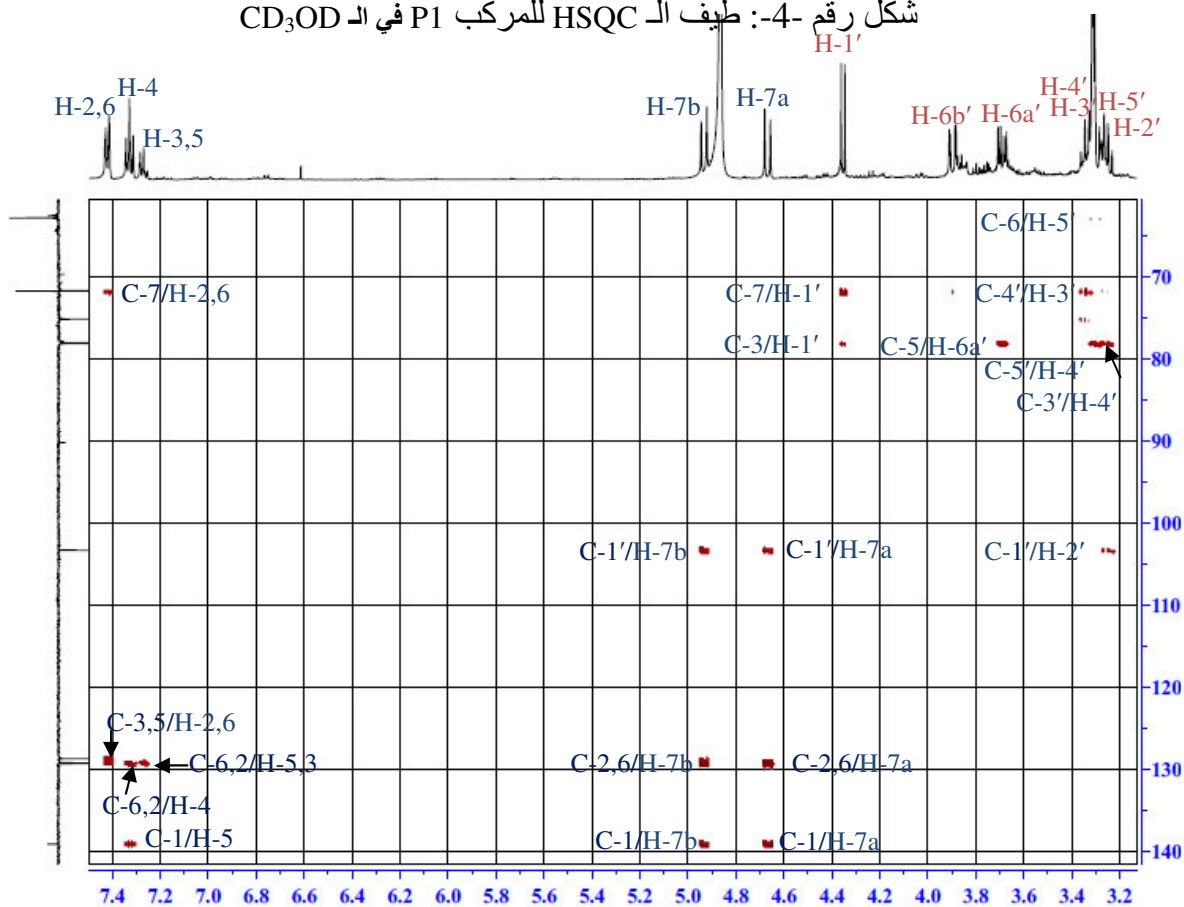
شكل رقم -2-: طيف الـ ^{13}C -RMN بتقنية J_{Mod} للمركب P1 في الـ CD_3OD



شكل رقم -3-: طيف الـ COSY للمركب P1 في الـ CD_3OD



شكل رقم -4:- طيف الـ HSQC للمركب P1 في الـ CD₃OD



شكل رقم -5:- طيف الـ HMBC للمركب P1 في الـ CD₃OD

2- التعيين البنوي للمركب P2:

يظهر طيف ^{13}C RMN- J_{Mod} [شكل رقم: 7] وجود 16 إشارة، 9 إشارات منها مميزة لهيكل كومارين جاءت على شكل

➤ مجموعة كربونيل لاكتونية تظهر عند $\delta = 162.1 \text{ ppm}$

➤ أربع كربونات ثلاثية (CH) نو تهجين sp^2 هي C-3، C-4، C-5، C-8 ترن في مجال كربونات

الحلقة العطرية من $\delta = 103 \text{ ppm}$ إلى $\delta = 145 \text{ ppm}$

أربع كربونات رباعية (C) ثلاثة منها هيدروكسيلية ترن عند $\delta = 146.9 \text{ ppm}$ ، $\delta = 149.3 \text{ ppm}$ و $\delta = 150.3$

ppm أسندت إلى كل من C-7، C-9 و C-6 على التوالي و كربون عند $\delta = 113.2 \text{ Ppm}$ موافق لـ C-10

أما الإشارات المتبقية جاءت على شكل

➤ إشارة لمجموعة ميتوكسي (OCH_3) تظهر عند $\delta = 55.7 \text{ ppm}$

➤ ستة كربونات مميزة لوحدة هكسوز، يستدل عليها من الإزاحة الكيميائية عند $\delta = 100.6 \text{ ppm}$

للكربون الانوميري لهذه الوحدة، بالإضافة إلى خمسة كربونات في المجال $\delta = 61.5 \text{ ppm}$ و

$\delta = 77 \text{ ppm}$

يظهر طيف ^1H RMN- [شكل رقم: 7] وجود

نظام AB يظهر على شكل إشارتين ثنائيتين بثابتة تزاوج ($J = 9.5 \text{ Hz}$) عند $\delta = 6.33 \text{ ppm}$ و $\delta = 7.92 \text{ ppm}$

دلالة وجود نظام اثيليني $\text{CH}=\text{CH}$ بتشكيلة مقرون *Cis* مترافقة مع مجموعة كربونيل أسندت إلى البروتونين H-3 و H-4 على الترتيب.

إشارتان أحاديتان بتكامل 1H لكل واحدة في مجال الحلقة العطرية من نوع *Para* مميزتين لحلقة عطرية

رباعية الاستبدال، الأولى ترن عند $\delta = 7.23 \text{ ppm}$ و الثانية عند $\delta = 7.20 \text{ ppm}$ ، مرافقة إلى البروتونين H-5

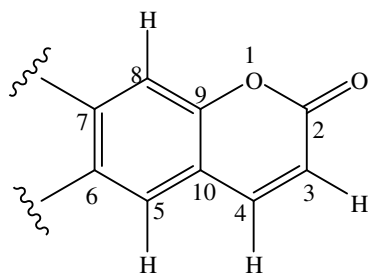
و H-8 على الترتيب [شكل رقم: 11].

إشارة ثنائية بتكامل 1H ترن عند $\delta = 5.09 \text{ ppm}$ ، بثابتة تزاوج قدرت بـ ($J = 7.4 \text{ Hz}$) خاصة بالبروتون

الأنوميري لوحدة الهكسوز، بقية بروتوناته تظهر في المجال من $\delta = 3.0 \text{ ppm}$ إلى $\delta = 4.50 \text{ ppm}$ ، عرف

على انه سكر الجلوكوز اعتمادا على أطياف، HSQC، HMBC [شكل رقم: 9-10].

من خلال هذه المعطيات يتبين لنا أن بنية المركب هي لهيكل كومارين ثنائي الاستبدال.



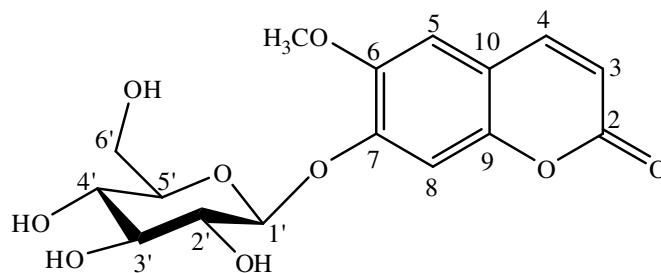
شكل-11 - البنية الأولية للمركب P2

يعطي تقنية HMBC بقع تعالق بين

➤ الميتوكسي الذي يرن عند $\delta = 3.93$ ppm و الكربون C-6 عند $\delta = 146.9$ ppm ما يؤكد ارتباطه في الموقع 6.

➤ البروتون الانوميري لسكر الغلوكوز H-1' عند $\delta = 4.50$ ppm و الكربون C-7 عند $\delta = 150.3$ ppm ما يؤكد ارتباطه في الموقع 7.

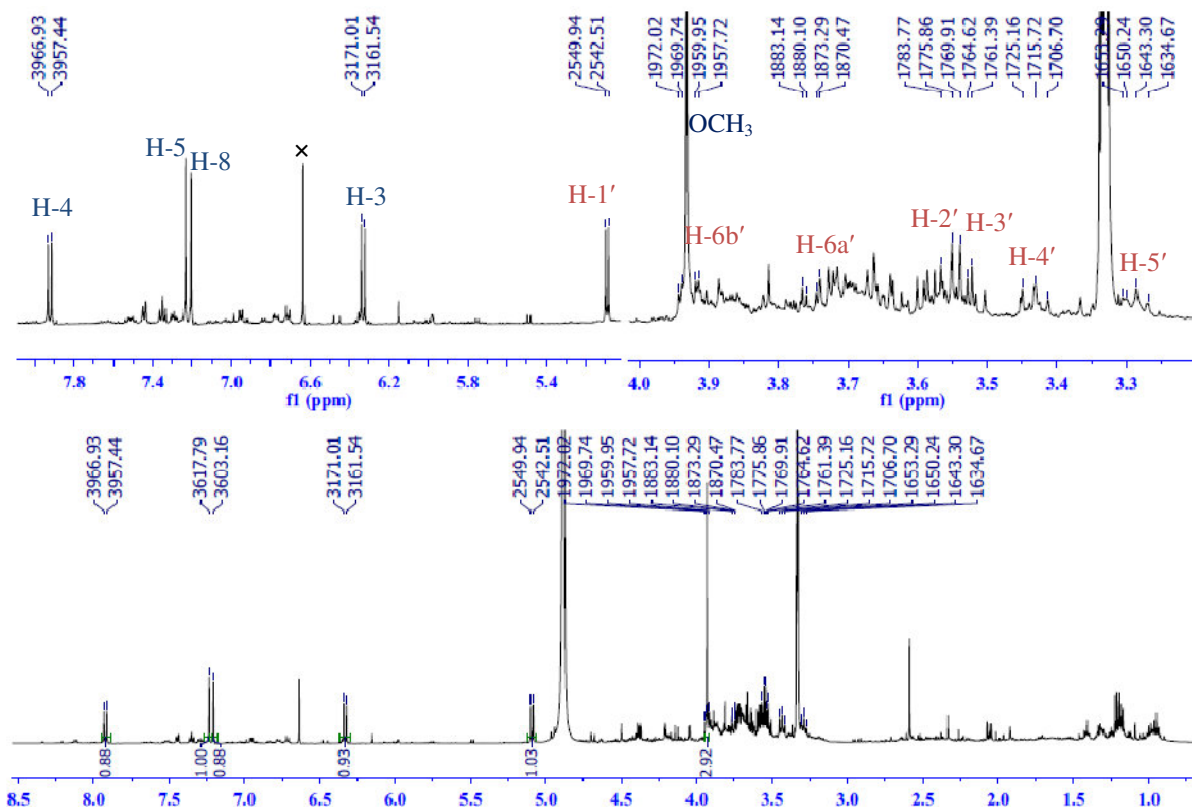
كل هذه المعطيات تقودنا إلى البنية النهائية للمركب P2.



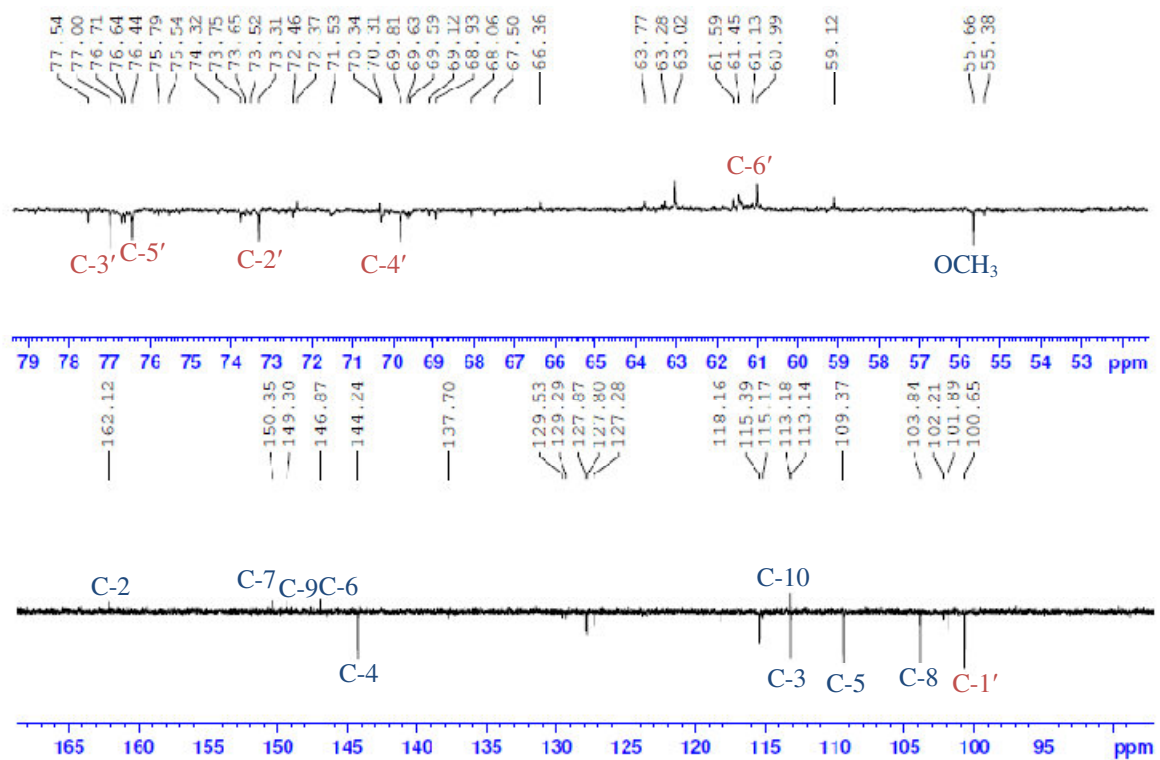
6-Methoxycoumarin-7-O- β -D-glucopyranoside

جدول رقم 2- : المعطيات الطيفية ^1H -RMN و ^{13}C (δ , 125 MHz, J ; Hz, δ ; ppm, 500 MHz) للمركب P2 في CD_3OD

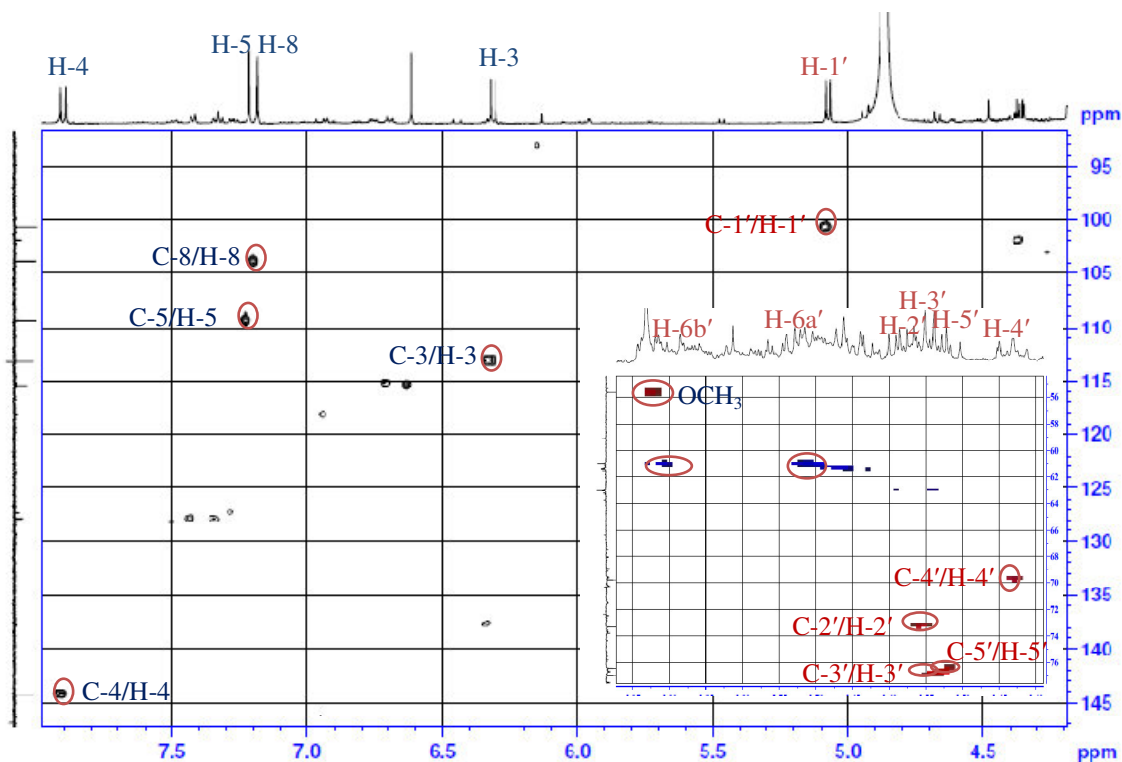
المركب P2 في (CD_3OD)					
الموضع	δ_{C}	δ_{H} m (J Hz)	الموضع	δ_{C}	δ_{H} m (J Hz)
1	-	-	Glucose		
2	162.1	-	1'	100.6	5.09 d (7.4)
3	113.1	6.33 d (9.5)	2'	73.3	3.55 t (8.0)
4	144.2	7.92 d (9.5)	3'	77.0	3.54 t (8.5)
5	109.4	7.23 s	4'	69.8	3.43 t (7.4)
6	146.9	-	5'	76.4	3.53 m
7	150.3	-	6'	70	3.72 dd (12.0-5.9)
8	103.8	7.20 s			3.94 dd (12-2.3)
9	149.3	-			
10	113.2	-			
OCH_3	55.7	3.93 s			



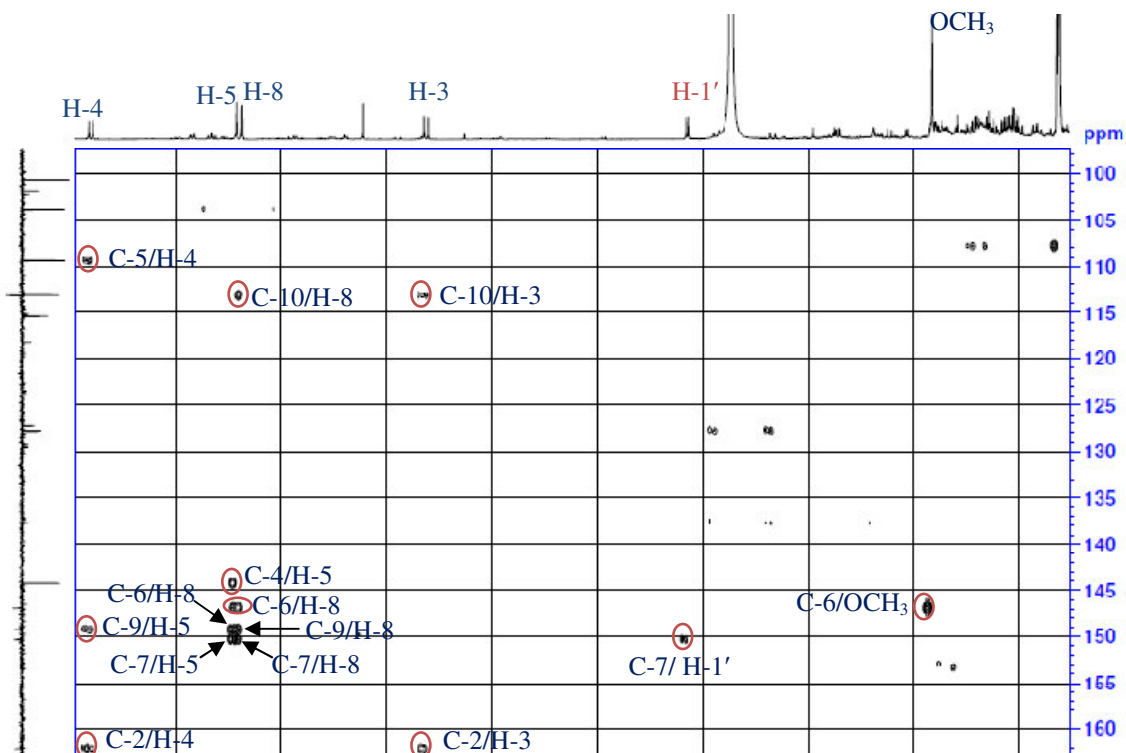
شكل رقم 7-:- طيف الـ ^1H RMN للمركب P2 في الـ CD_3OD



شكل رقم 8:- طيف الـ ^{13}C -RMN بتقنية J_{Mod} للمركب P2 في الـ CD_3OD



شكل رقم 9:- طيف الـ HSQC للمركب P2 في الـ CD_3OD



شكل رقم 10:- طيف الـ HMBC للمركب P2 في الـ CD_3OD

3- التعيين البنوي للمركب P3:

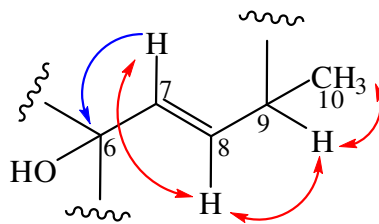
يظهر طيف ^{13}C RMN- J_{Mod} [شكل رقم: 11] وجود 19 إشارة موافقة لـ 19 كربون مقسمة كما يلي، ست إشارات مميزة لوحدة هكسوز، يستدل عليها من الإزاحات الكيميائية عند $\delta_{\text{C}} = 99.9\text{ppm}$ الخاصة بالكربون الأنوميري و أربع إزاحات كيميائية ما بين $\delta_{\text{C}} = 70.3\text{ppm}$ و $\delta_{\text{C}} = 77\text{ppm}$ مرفقة إلى أربعة كربونات (CH) و (CH₂) عند $\delta_{\text{C}} = 61.5\text{ppm}$ ، بالإضافة إلى ثلاث مثيلات (CH₃)، ثلاث مثلين (CH₂)، ثلاث ميثين (CH)، أربعة كربونات رباعية (C).

يظهر طيف ^1H RMN [شكل رقم: 10] وجود إشارتين الأولى على شكل ثنائي عند $\delta = 6.32\text{ppm}$ بثابتة تزاوج ($J = 15.4\text{Hz}$) و الثانية على شكل ثنائي ثنائي عند $\delta = 6.05\text{ppm}$ و بثابتة تزاوج

($J = 15.4-6.6\text{Hz}$) دلالة وجود نظام اثيليني CH=CH بتشكيلة مفروق *Trans* مرفقة إلى البروتونين H-7 و H-8 على الترتيب

تميز طيف COSY [شكل رقم: 12] بوجود تزاوج بين بروتون الرابطة المضاعفة H-8 و البروتون الذي يرن عند $\delta_{\text{H}} = 4.61\text{ppm}$ على شكل متعدد اسند إلى البروتون H-9، هذا الأخير بدوره يعطي تزاوجا على نفس الطيف مع المثل الذي يرن عند $\delta_{\text{H}} = 1.35\text{ppm}$ على شكل ثنائي اسند إلى CH₃-10 [شكل رقم: 12]

أعطت تقنية HMBC [شكل رقم: 14] بقعة تعالق بين بروتون الرابطة المضاعفة H-7 و الكربون الرباعي الذي يرن عند $\delta = 81.2\text{ppm}$ ، قيمة إزاحته الكيميائية تدل على أنه كربون يحمل ذرة أكسجين اسند إلى الكربون C-6



شكل 17 مختلف تعالقات HMBC و COSY لهيكل المركب P3

كما يتجلى أيضا من خلال طيف ^1H RMN وجود مجموعتين من الميثيل على شكل إشارتين أحاديتين، الأولى عند $\delta = 1.17\text{ppm}$ موافقة للمثيل CH₃-12 و الثانية عند $\delta = 1.59\text{ppm}$ موافقة للمثيل

CH₃-13 حيث يعطي المثيل الأول CH₃-12 بتقنية HMBC بقع تعالق مع

- ثلاثة كربونات رباعية الأول يرن عند $\delta = 48$ ppm موافق للكربون C-1 و الثاني و الثالث عند $\delta = 81.2$ ppm و $\delta = 86.1$ ppm يحملان ذرتي أكسجين موافقتين للكربون C-6 و C-5 على التوالي
- مثلينان يرن الأول عند $\delta = 51.9$ ppm موافق للكربون C-2 و المثيلين الثاني هيدروكسيلي عند $\delta = 77.0$ ppm موافق للكربون C-11

على نفس الطيف يعطي المثيل الثاني CH₃-13 بقع تعالق مع كل من الكربونات التالية

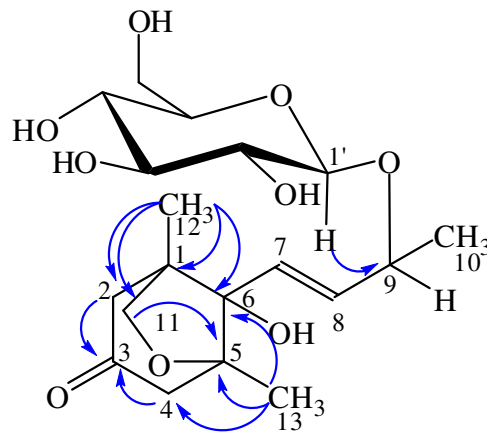
- مثلين يرن عند $\delta = 52.6$ ppm موافق للكربون C-4

مكنتنا تقنية HSQC من ربط كل بروتون بالكربون الحامل له

- يظهر طيف RMN-¹H إشارة ثنائية بثابتة تزاوج قدرت بـ ($J = 7.7\text{Hz}$) عند $\delta_C = 4.32$ ppm مميزة للبروتون الانوميري لوحدة الهكسوز، حيث تؤكد أطيف كل من (HMBC, HSQC, COSY, RMN-¹H) على انه عبارة عن سكر من نوع β -D-Glucopyranose حيث يعطي بروتونه الانوميري على طيف HMBC بقعة تعالق مع الكربون الذي يرن عند $\delta = 73.1$ ppm موافق للكربون C-9 على ان هذا السكر محمول على الكربون C-9.

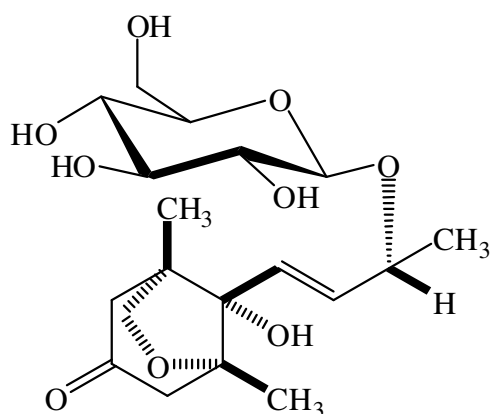
- قيم الإزاحة الكيميائية للبروتونات H-2a، H-2b، H-4a، H-4b التي تظهر عند 2.34، 2.94، 2.75، 2.46 ppm على التوالي، زيادة على ذلك بقع التعالق لهذه البروتونات على طيف HMBC مع الكربون الذي يرن عند $\delta = 209.8$ ppm تؤكد على أنها مرتبطة مباشرة بمجموعة الكربونيل.

على نفس الطيف نلاحظ بقعة تعالق بين البروتونين H-11a، H-11b اللذين يظهران عند 2.31، 2.94 ppm مع الكربون C-5 من ناحية و مع الكربونات C-1، C-2، C-6، C-12 من ناحية أخرى تقودنا إلى وجود حلقتين ذاتا جسر حيث يشكل الكربونين الرباعيين C-1 و C-5 رأسي الجسر.



شكل 18 مختلف تعالقات HMBC لهيكل المركب P3

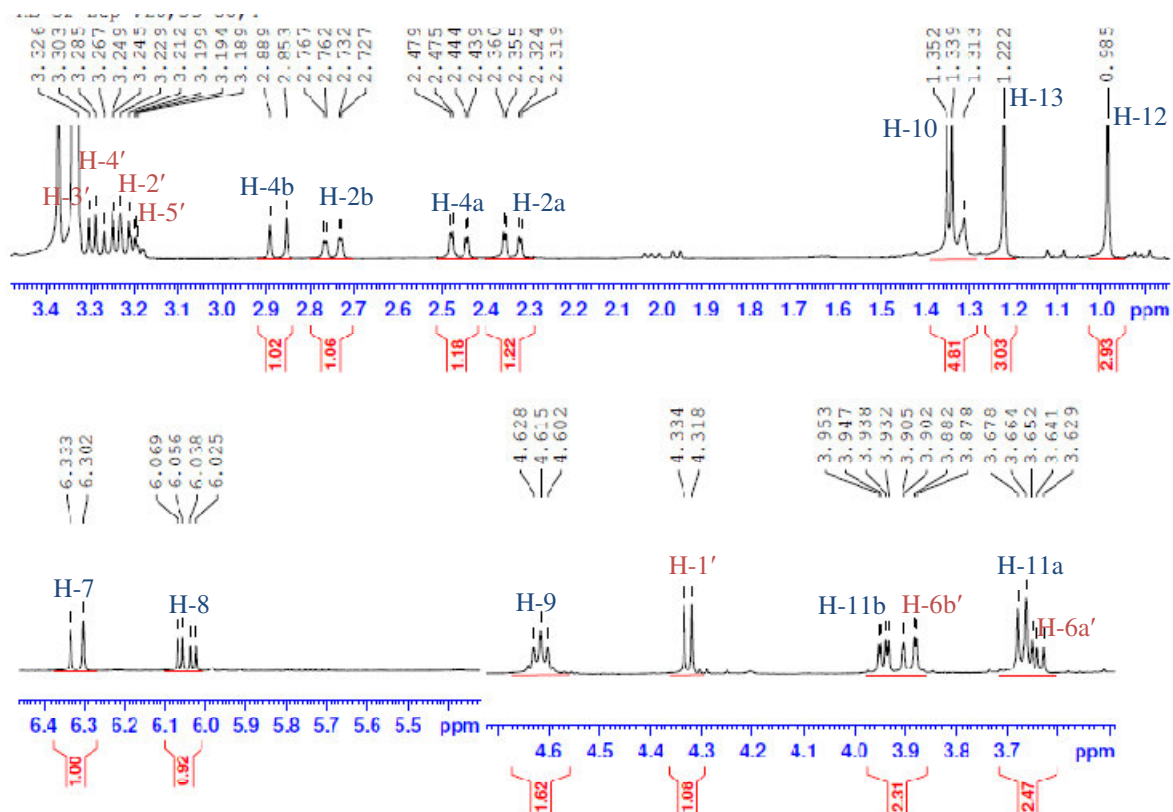
من خلال مقارنة للإزاحات الكيميائية لكل من البروتونات و الكربونات و ثابتة التزاوج لبروتونات المركب P3 بأبحاث بيبلوغرافية معروفة [7] تبين أن البنية النهائية للمركب P3 هي



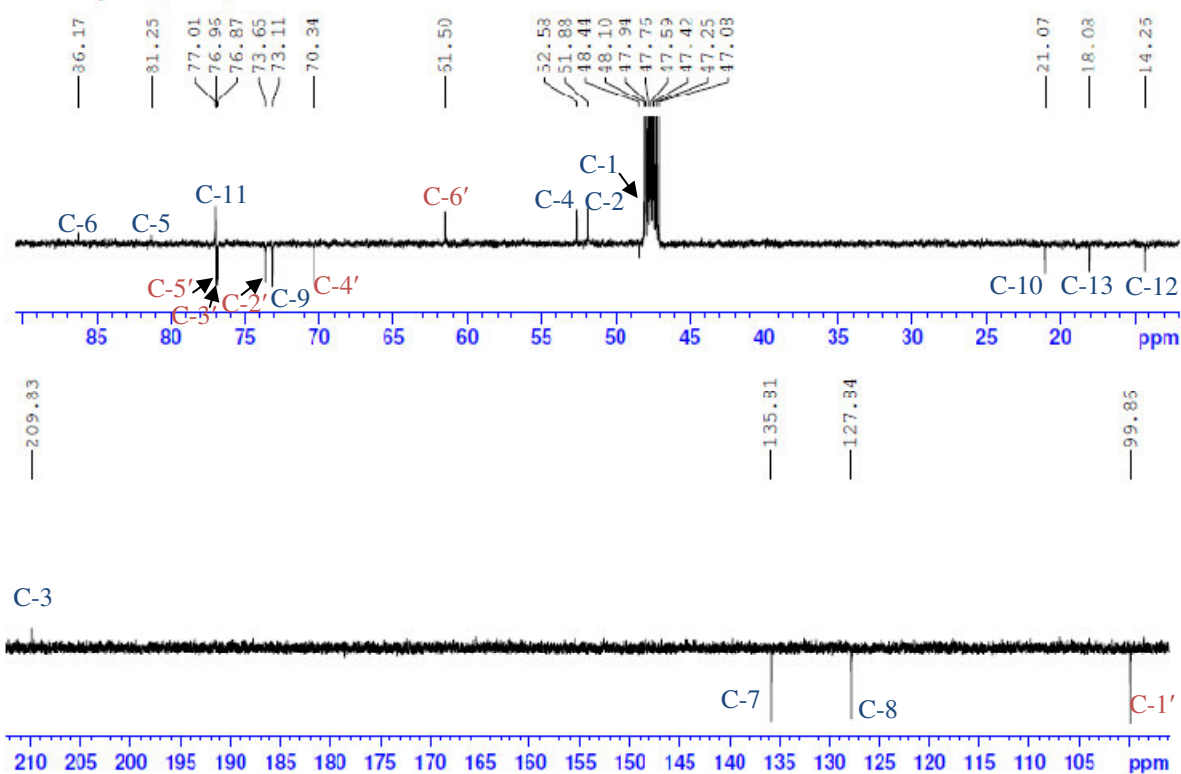
A 5,11-epoxymegastigmane glucopyranoside (asysgangoside)

جدول رقم-3 - : المعطيات الطيفية ^{13}C و $\text{RMN-}^1\text{H}$ (500 MHz, δ , J en Hz ; 125 MHz, δ), للمركب P3 في CD_3OD

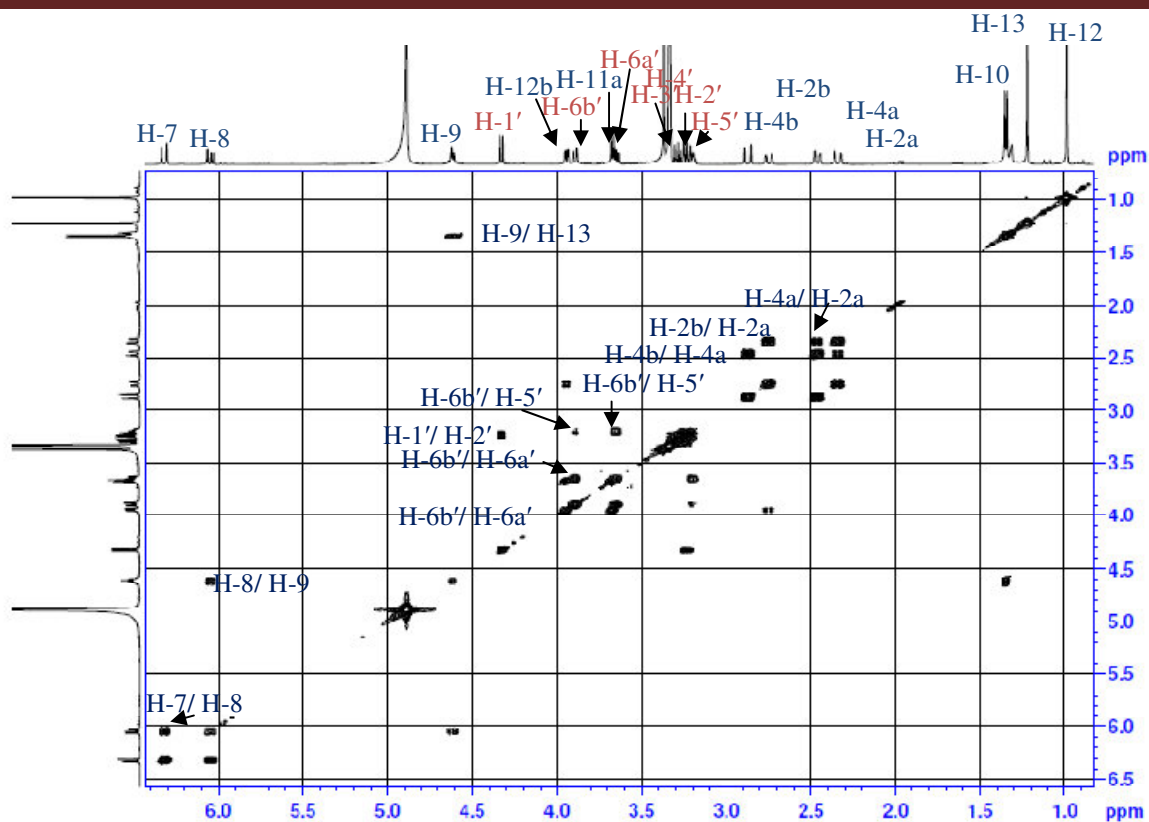
المركب P3 في CD_3OD					
الموضع	δ_{C}	δ_{H} m (J Hz)	Atom	δ_{C}	δ_{H} m (J Hz)
1	48	-	Glucose		
2	51.9	2.34 dd (18.0-2.5)	1'	99.9	4.32 d (7.7)
		2.75 dd (17.9-2.5)	2'	73.7	3.23 t (9.4)
3	209.8	3.35 m	3'	76.9	3.28 t (9.1)
4a	52.6	2.87 d (17.8)	4'	70.3	3.25 t (9.8)
4b		2.46 dd (17.8-2.5)	5'	77.0	3.24 m
5	86.2	-	6'	61.5	3.65 dd (11.8-6.3)
6	81.2	-			3.89 dd (11.8-1.9)
7	127.8	6.32 d (15.4)			
8	135.8	6.05 dd (15.4-6.6)			
9	73.1	4.61 d (6.5)			
10	21.1	1.35 d (6.5)			
11a	77.0	3.66 dd (13.0-7.3)			
11b		3.94 dd (7.6-2.6)			
12	14.3	0.98 s			
13	18.1	1.22 s			



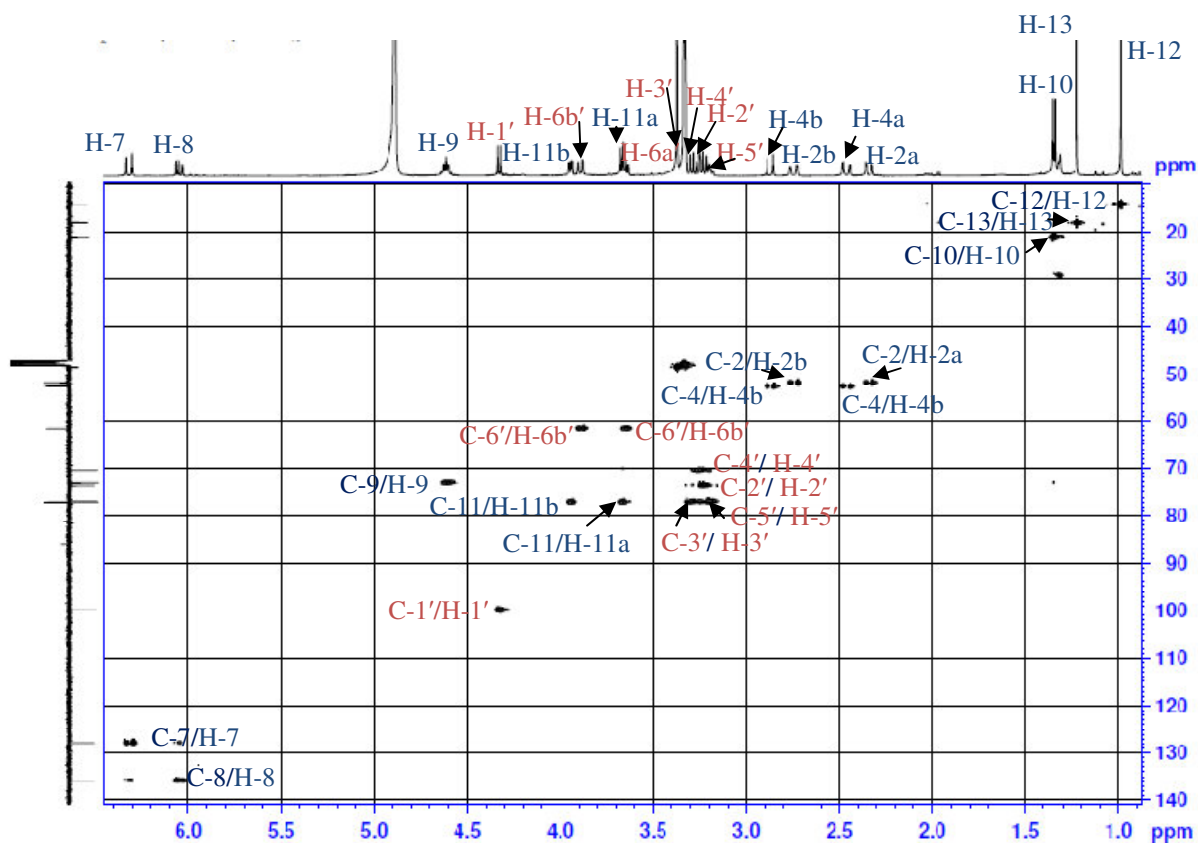
شكل رقم 12-:- طيف الـ ^1H RMN للمركب P3 في الـ CD_3OD



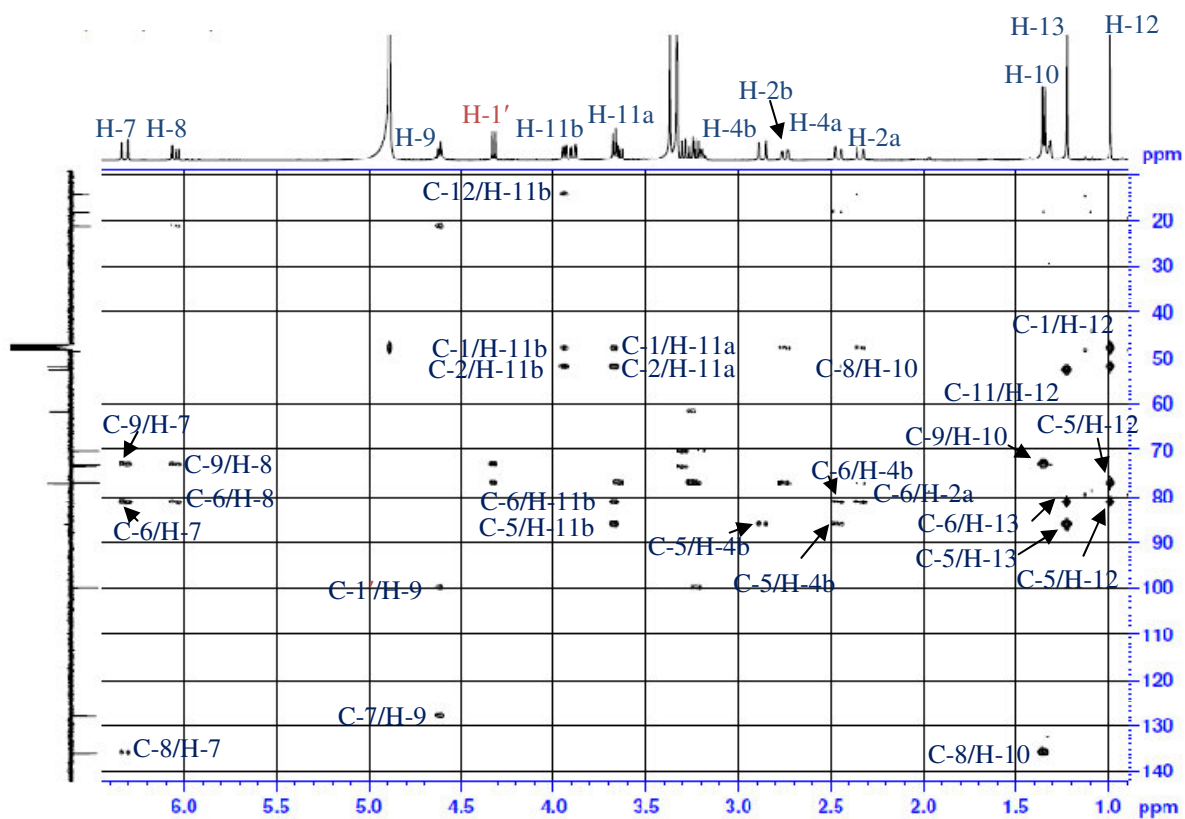
شكل رقم 13-:- طيف الـ ^{13}C RMN بتقنية J_{Mod} للمركب P3 في الـ CD_3OD



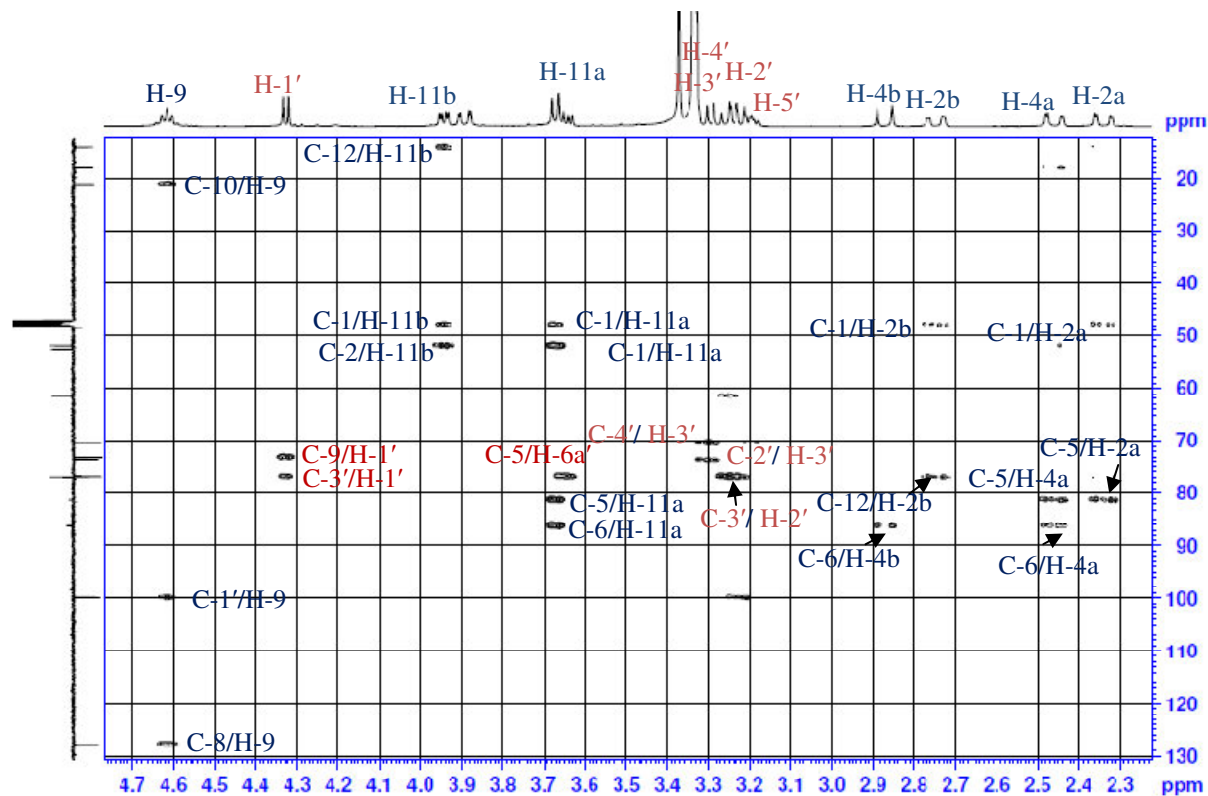
شكل رقم 14:- طيف الـ COSY للمركب P3 في الـ CD₃OD



شكل رقم 15:- طيف الـ HSQC للمركب P3 في الـ CD₃OD



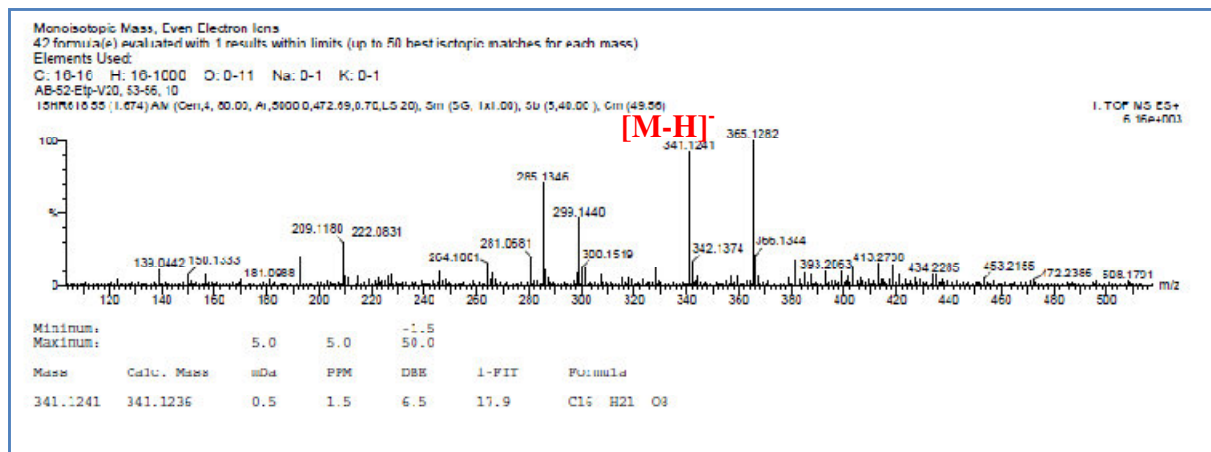
شكل رقم 16:- طيف الـ HMBC للمركب P3 في الـ CD_3OD



شكل رقم 17:- طيف الـ HMBC مع التكبيرات اللازمة للمركب P3 في الـ CD_3O

4- التعيين البنوي للمركب P4:

تستنبط الصيغة المجملة للمركب P4 اعتمادا على طيف الكتلة عالية الدقة HR-ESI-MS [شكل رقم: 19]، حيث تظهر إشارة عند $m/z = 341.1241$ موافقة $[M-H]^-$ و التي تقودنا إلى الكتلة الجزيئية $M = 342$ و التي توافق الصيغة المجملة للمركب P4: $C_{16}H_{22}O_8$

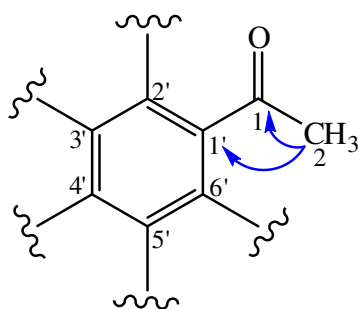


شكل رقم 19-: طيف الكتلة عالية الدقة HR-ESI-MS للمركب P4

يظهر طيف ^{13}C RMN- J_{Mod} [شكل رقم: 21] وجود 16 إشارة موافقة لـ 16 كربون تؤكد الصيغة المجملة للمركب P4 مقسمة كما يلي

ست إشارات مميزة في مجال الحلقة العطرية تظهر من $\delta = 115$ ppm إلى $\delta = 160$ ppm، ست إشارات مميزة لوحدة هكسوز يستدل عليها من الإزاحات الكيميائية عند $\delta = 103.9$ ppm الخاصة بالكربون الأثوميري و أربعة إزاحات كيميائية ما بين $\delta = 70.1$ ppm و $\delta = 76.5$ ppm مرفقة إلى أربعة كربونات (CH) و إشارة (CH₂) عند $\delta = 61.3$ ppm، بالإضافة إلى ثلاث إشارات مثيل (CH₃) و مجموعة كربونيل C=O

يظهر طيف 1H RMN [شكل رقم: 20] مجموعة استيل CH₃-C=O يستدل عليها من الإشارة الأحادية عند $\delta = 2.60$ ppm بتكامل 3H، للميثيل و بقعة تعالق هذا الأخير مع مجموعة كربونيل عند $\delta = 205$ ppm بتقنية HMBC [شكل رقم: 24]، زيادة على هذا تعطي نفس الإشارة بقعة تعالق على نفس الطيف مع الكربون C-1' الذي يظهر عند $\delta = 115$ ppm ما يؤكد ارتباط مجموعة الاستيل مباشرة بالحلقة العطرية في الموقع 1'



شكل رقم -26-: بعض تعالقات HMBC لهيكل المركب P4

يظهر طيف $^1\text{H-NMR}$ [شكل رقم: 20] كذلك وجود

➤ إشارة أحادية عند $\delta = 7.60 \text{ ppm}$ بتكامل 1H لبروتون عطري مرتبط بكاربون يرن $\delta = 129.7 \text{ ppm}$ ، حسب طيف HSQC [شكل رقم: 23]، تعطي هذه الإشارة بقع تعالق مع الكربونات التي تظهر عند $\delta = 15.8 \text{ ppm}$ ، $\delta = 160 \text{ ppm}$ ، $\delta = 205 \text{ ppm}$ مرفقة إلى $\text{C-8}'$ ، C-1 و C-2 على الترتيب أسندت هذه الإشارة إلى $\text{H-6}'$.

➤ إشارتان أحاديتان بتكامل 3H مميزتان لمجموعي مثيل، الأولى عند $\delta = 2.30 \text{ ppm}$ و الثانية عند $\delta = 2.35 \text{ ppm}$ مرفقتين إلى كل من $\text{H}_3\text{-7}'$ و $\text{H}_3\text{-8}'$ ، قيم هاتين الازاحتين تدل على أنهما محمولتان على الحلقة العطرية.

➤ يظهر طيف $^1\text{H-NMR}$ كذلك وجود إشارة ثنائية عند $\delta = 4.75 \text{ ppm}$ بتكامل 1H و بثابتة تزاوج خاصة بالبروتون الأنوميري لوحة الهكسوز $\text{H-1}''$ ($J = 7.7 \text{ Hz}$).

مكنتنا تقنية COSY [شكل رقم: 22] من الاستدلال على نوعية السكر عبارة $\beta\text{-D-glucoside}$ و ذلك انطلاقاً من البروتون الأنوميري، حيث جاءت بقية بروتوناته في المجال من $\delta = 3.17 \text{ ppm}$ إلى $\delta = 3.79 \text{ ppm}$ ، بثابتة تزاوج ($J = 7.5 \text{ Hz}$)، زيادة على ذلك بين لنا طيف الـ ROESY [شكل رقم: 25] إشارات تعالق للبروتون $\text{H-1}''$ مع البروتونات $\text{H-3}''$ ، $\text{H-5}''$ تدل على أنها بروتونات محورية.

مكننا طيف الـ HMBC من تحديد بقية المستبدلات على الحلقة العطرية من خلال

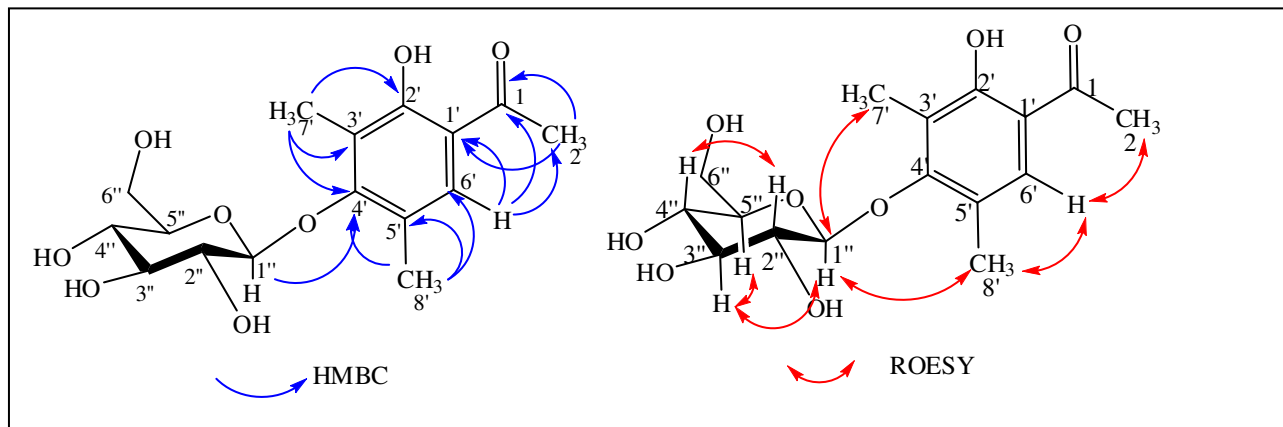
➤ بقعة تعالق بين البروتون الأنوميري $\text{H-1}''$ و الكربون $\text{C-4}'$ $\delta = 159.9 \text{ ppm}$ ، وعليه فان السكر محمول في الموقع $4'$

➤ بقع التعالق بين الإشارة $\text{H}_3\text{-8}'$ و الكربونات التي تظهر عند $\delta = 122 \text{ ppm}$ ، $\delta = 129.7 \text{ ppm}$ ، $\delta = 159.9 \text{ ppm}$ مرفقة إلى $\text{C-5}'$ ، $\text{C-6}'$ ، $\text{C-4}'$ يؤكد الميثل $\text{CH}_3\text{-8}'$ محمول في الموقع $5'$

➤ بقع التعالق بين الإشارة $\text{H}_3\text{-7}'$ و الكربونات التي تظهر عند $\delta = 120 \text{ ppm}$ ، $\delta = 159.9 \text{ ppm}$ ، $\delta = 160 \text{ ppm}$ مرفقة إلى $\text{C-2}'$ ، $\text{C-4}'$ ، $\text{C-3}'$ يؤكد ارتباط الميثل $\text{CH}_3\text{-7}'$ في الموقع $3'$

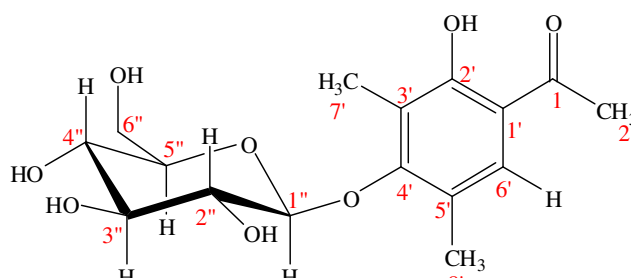
أعطى طيف ROESY بقع تعالق بين البروتون H-6' و مجموعتي المثل H₃-2 و H₃-8' و البروتون H-1'' و مجموعتي المثل H₃-3'، H₃-8' ليؤكد مواقع ارتباط الاستيل و الهيدروكسيل على الحلقة العطرية

أدت المعطيات المستخلصة من مختلف الأطياف و المدونة في الجدول 4- إلى اقتراح البنية الكيميائية التالية



شكل رقم 27- مختلف تعالقات HMBC و COSY لهيكل المركب P4

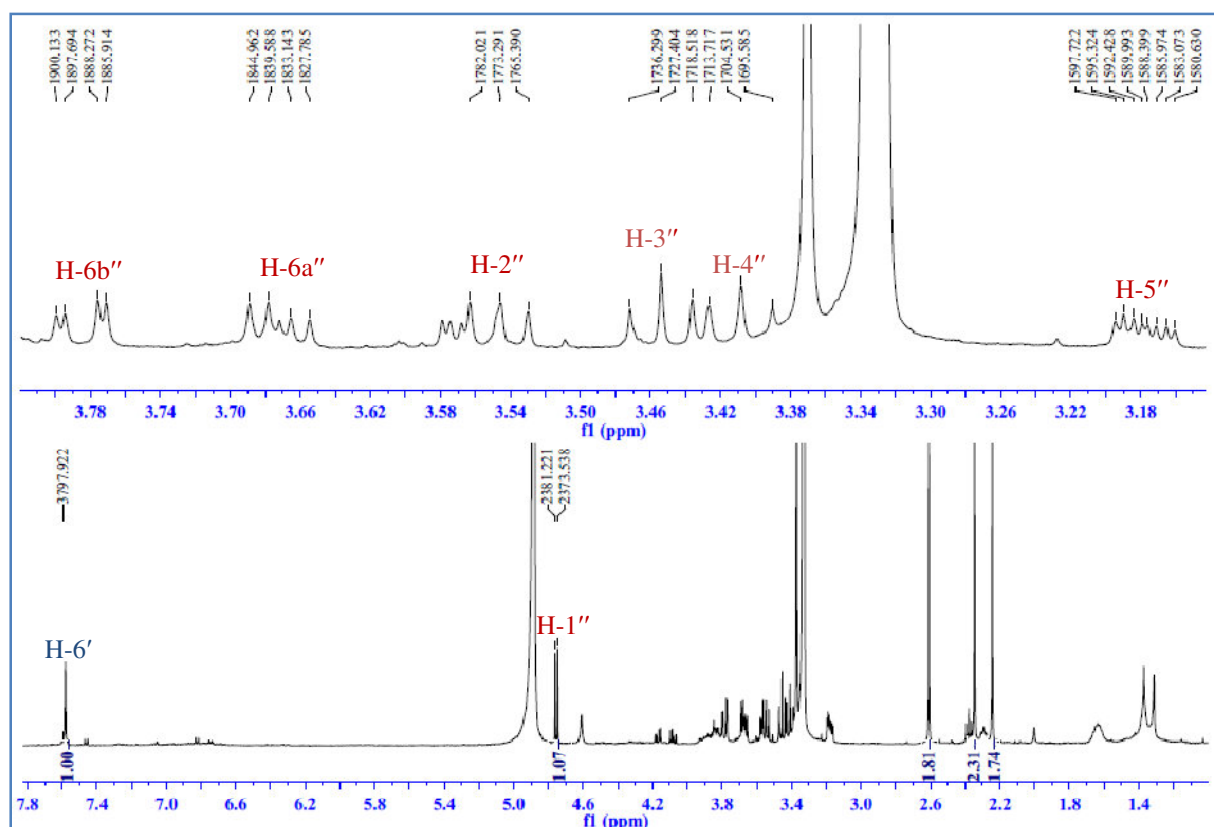
عليه فالبنية النهائية للمركب P4 كالتالي



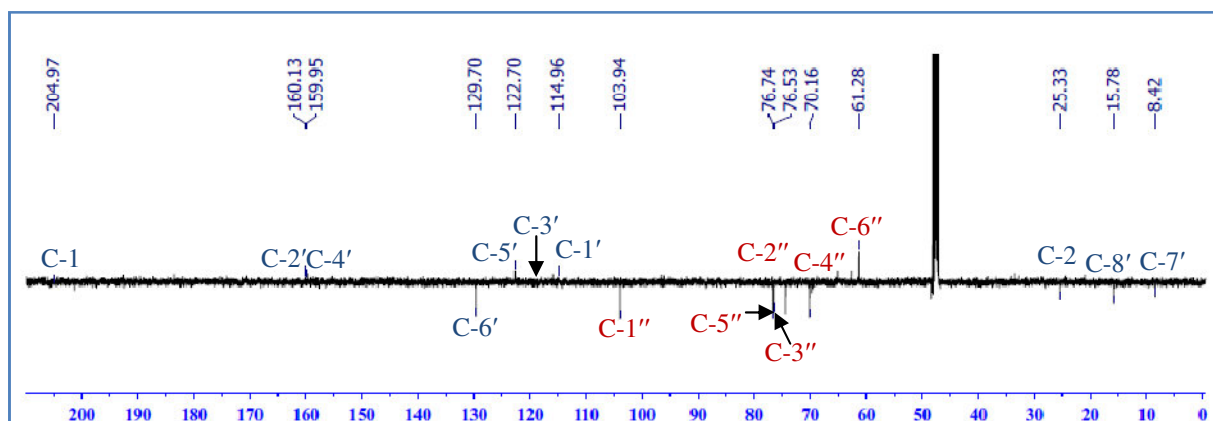
2-hydroxy-3,5-dimethyl-acetophenon-4-O-β-d-glucopyranoside

جدول رقم 4- : المعطيات الطيفية RMN-¹H و ¹³C (500 MHz, δ ; ppm, J ; Hz, 125 MHz, δ), للمركب P4 في ال-CD₃OD

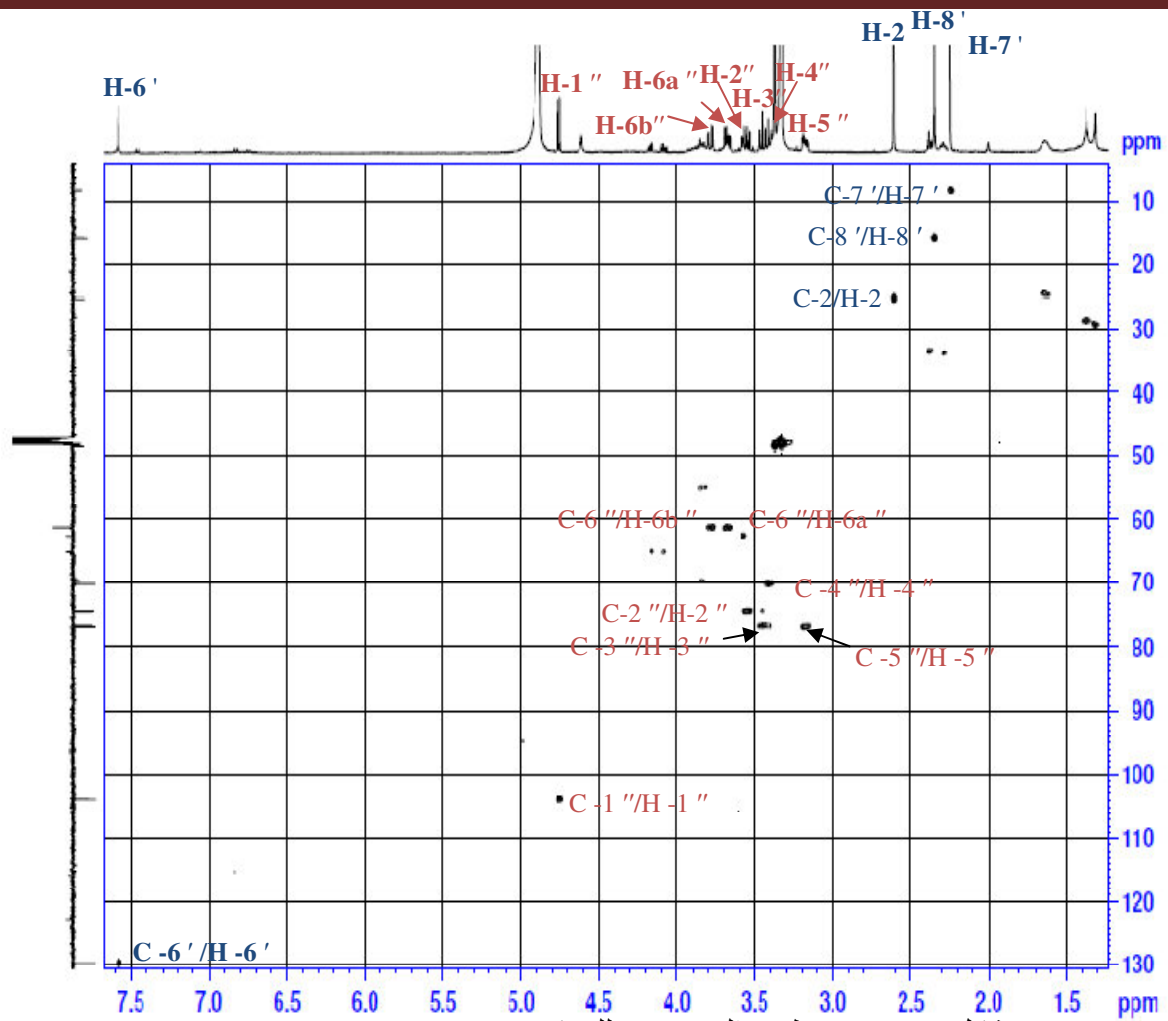
المركب P4 في (CD ₃ OD)					
الموضع	δ _C	δ _H m (J Hz)	الموضع	δ _C	δ _H m (J Hz)
1	205	-	Glucose		
2	25.3	2.60 3H s	1''	103.9	4.75 d (7.7)
1'	115	-	2''	74.3	3.54 t (7.9)
2'	160	-	3''	76.5	3.45 t (7.9)
3'	120	-	4''	70.1	3.40 t (7.9)
4'	159.9	-	5''	76.7	3.17 m
5'	122	-	6'' _a	61.3	3.67 dd (11.8-5.7)
6'	129.7	7.60 s	6'' _b		3.79 dd (11.8-2.1)
7'	8.4	2.30 s			
8'	15.8	2.35 s			



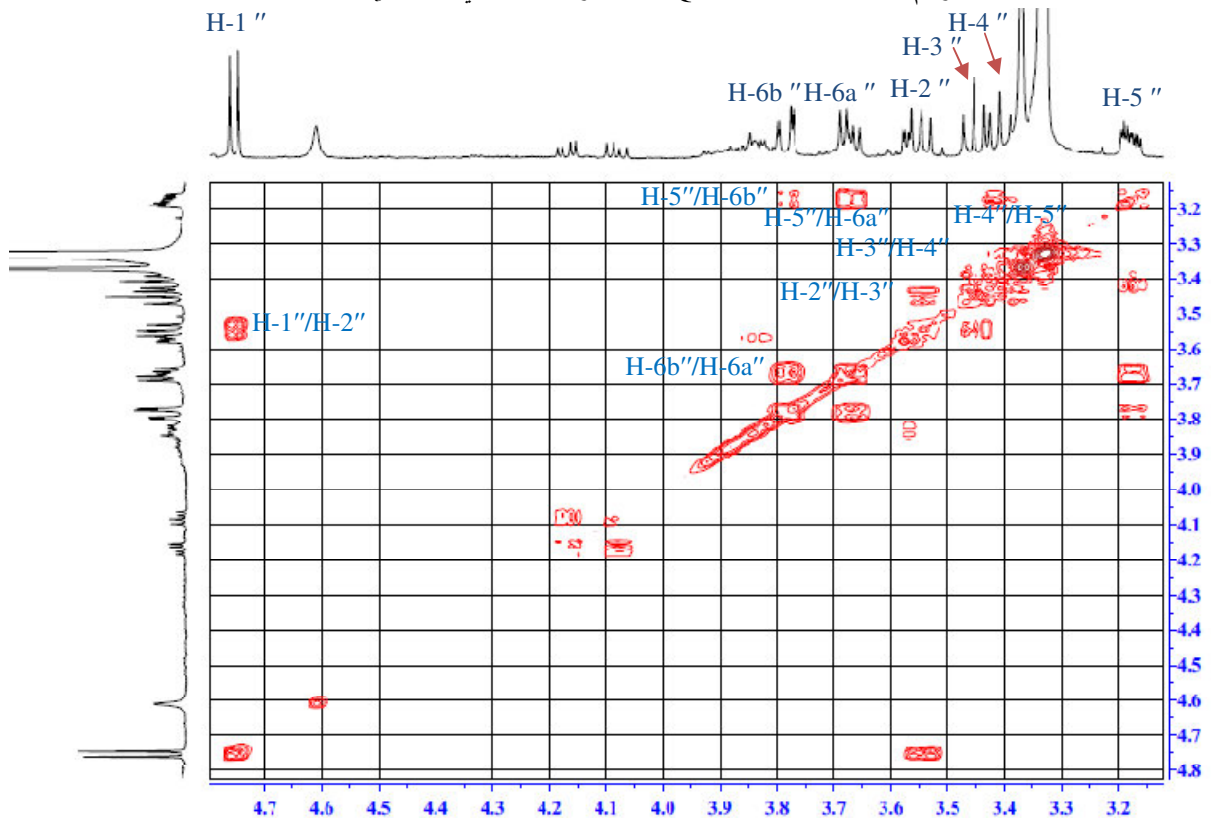
شكل رقم -20-: طيف ال-¹H RMN للمركب P4 في ال-CD₃OD



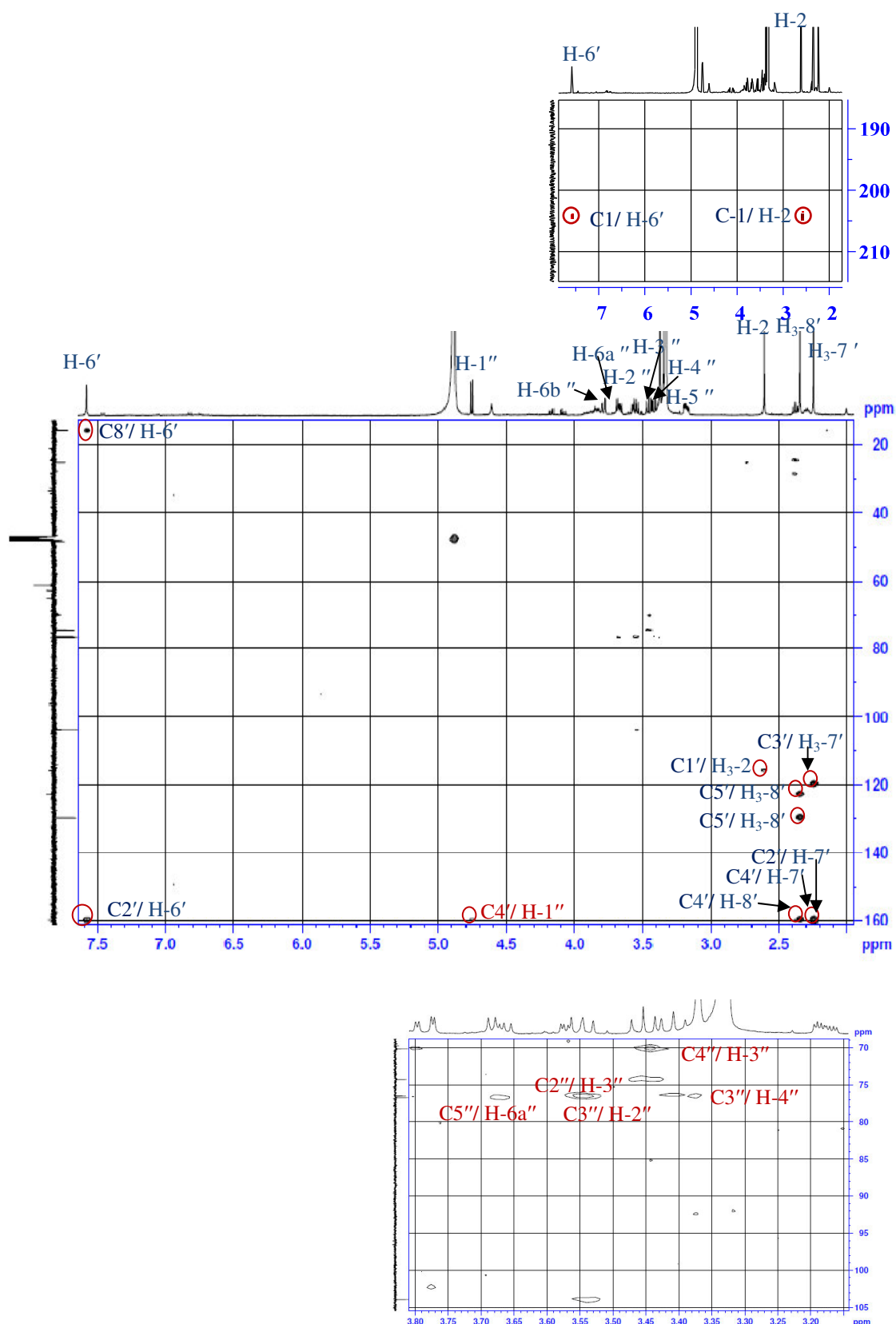
شكل رقم -21-: طيف ال-¹³C RMN بتقنية J_{Mod} للمركب P4 في ال-CD₃OD



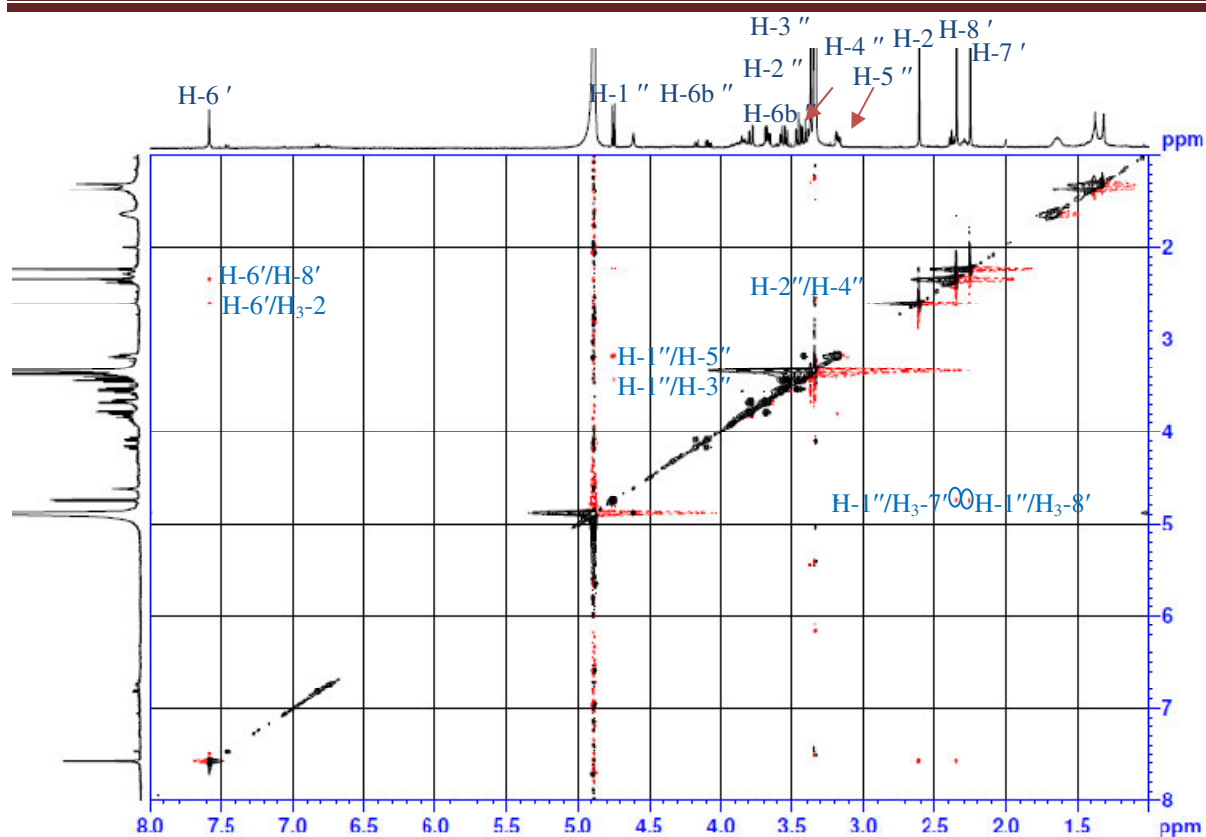
شكل رقم -22-: طيف الـ HSQC للمركب P4 في الـ CD₃OD



شكل رقم -23-: طيف الـ COSY للمركب P4 في الـ CD₃OD



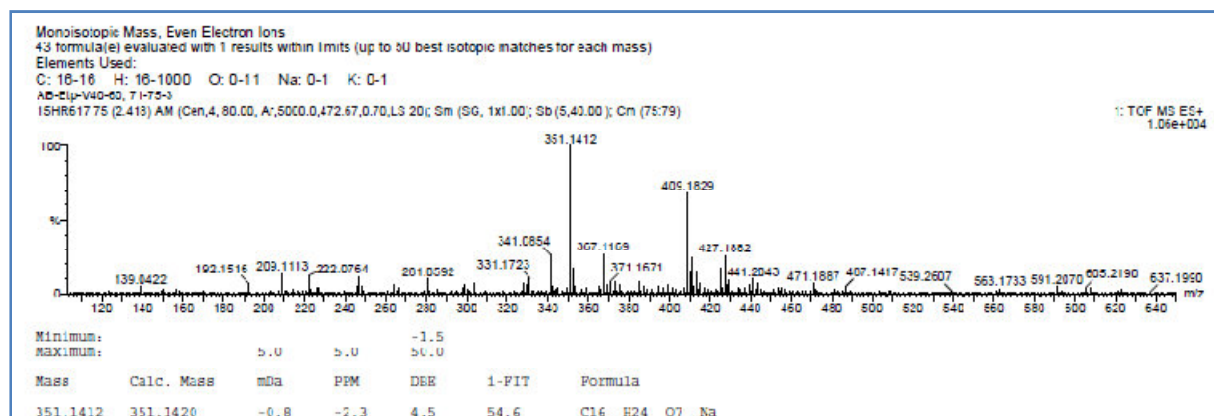
شكل رقم -24-: طيف الـ HMBC للمركب P4 في الـ CD_3OD



شكل رقم -25-: طيف الـ ROESY للمركب P4 في الـ CD₃OD

5- التعين البنوي للمركب P5:

الصيغة المجملة للمركب P5 $C_{16}H_{24}O_7$ اعتمادا على طيف الكتلة عالية الدقة HR-ESI-MS [شكل رقم: 28]، حيث تظهر إشارة عند $m/z = 351.1412$ موافقة $[M + Na]^+$ و التي تقودنا إلى الكتلة الجزيئية $M = 328$ و التي توافق الصيغة المجملة للمركب P5

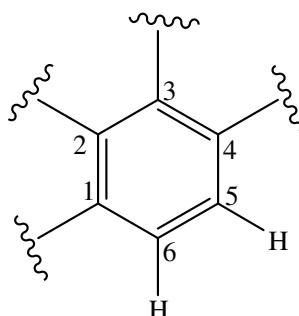


شكل رقم -28-: طيف الـ HR-ESI-MS للمركب P5 في الـ CD_3OD

يظهر طيف ^{13}C RMN- J_{Mod} [شكل رقم: 29] وجود 16 إشارة موافقة لـ 16 كربون مرفقة إلى ست إشارات خاصة بوحدة هكسوز، أربعة لكربونات رباعية (C)، 2 ميثين (CH)، 2 مثلين (CH_2)، بالإضافة إلى 2 مثيل (CH_3)

بينت نتائج طيف 1H RMN- [شكل رقم: 30] وجود:

➤ إشارتين ثنائيتين في مجال البروتونات العطرية بتكامل 1H و بثابتة تزاوج من نوع *Ortho* قدرت بـ (J) = 7.8 Hz لكل منهما، ظهرت الأولى عند $\delta = 7.18$ ppm أسندت إلى H-5، كما ظهرت الثانية عند $\delta = 7.25$ ppm أسندت إلى H-6، نستدل على وجود حلقة عطرية رباعية الاستبدال



حلقة عطرية رباعية الاستبدال للمركب P5 في الـ CD_3OD

➤ إشارتين أحاديتين بتكامل 3H، رنت الأولى عند $\delta = 2.29$ ppm، و الثانية عند $\delta = 2.33$ ppm موافقين إلى ميثيلين محمولين على الحلقة العطرية اسندا إلى كل من H₃-8 و H₃-9 على الترتيب

➤ مجموعتي مثلين تحملان ذرتي أكسجين، الأولى على شكل إشارتين ثنائيتين بتكامل 1H و بثابتة تزاوج ($J = 11.5 \text{ Hz}$) لكل منهما، إحداهما عند $\delta = 4.69 \text{ ppm}$ أسندت إلى H-7a، و الأخرى عند $\delta = 4.99 \text{ ppm}$ أسندت إلى H-7b، أما المجموعة الثانية جاءت على شكل إشارة أحادية بتكامل 2H عند $\delta = 4.65 \text{ ppm}$ موافقة لـ CH₂-10

إشارة ثنائية عند $\delta = 4.32 \text{ ppm}$ بتكامل 1H و بثابتة تزاوج ($J = 7.7 \text{ Hz}$) خاصة بالبروتون الأنوميري لوحدة الهيكسوز، عرف على انه سكر β -D-glucopyranoside اعتمادا على أطيف كل من COSY, HSQC, HMBC [شكل رقم: 31-32-33]

و عليه فالمركب P5 يتربك من حلقة عطرية رباعية الاستبدال و خمسة مستبدلات، لمعرفة موضع هذه المستبدلات، لجانا إلى الطيف HMBC الذي أعطى

بقعة تعالق بين الميثيل CH₃-8 عند $\delta = 2.33 \text{ ppm}$ و الكربونات التي ترن عند δ_C 134.6 (C-1), δ_C 134.7 (C-3) 136.0 (C-2) δ_C تؤكد ارتباطه في الموقع 2

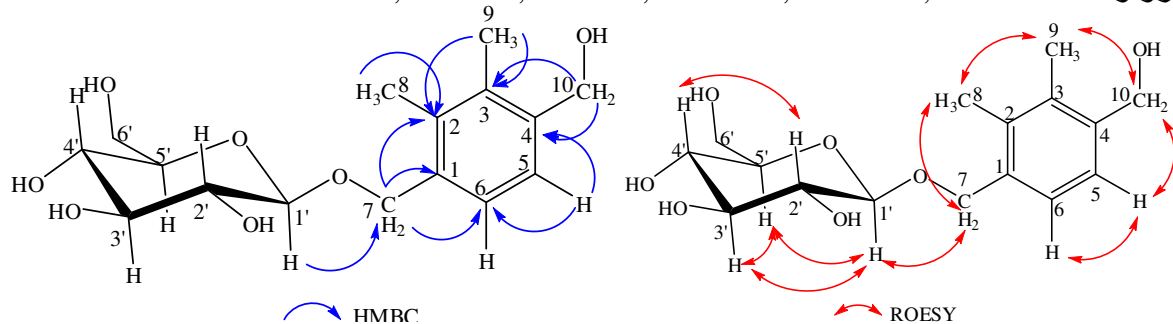
بقعة تعالق بين الميثيل CH₃-9 عند $\delta = 2.29 \text{ ppm}$ و الكربونات التي ترن عند δ_C 134.7 (C-3), δ_C 139.0 (C-4) تؤكد ارتباطه في الموقع 3

بقعة تعالق بين H₂-7a و H₂-7b و الكربونات δ_C 126.7 (C-6), δ_C 136.0 (C-2), δ_C 134.6 (C-1) يؤكد ارتباطه في الموقع 1

بقعة تعالق بين H₂-10 و الكربونات δ_C 124.8 (C-5), δ_C 139.0 (C-4), δ_C 134.7 (C-3) يؤكد ارتباطه في الموقع 4

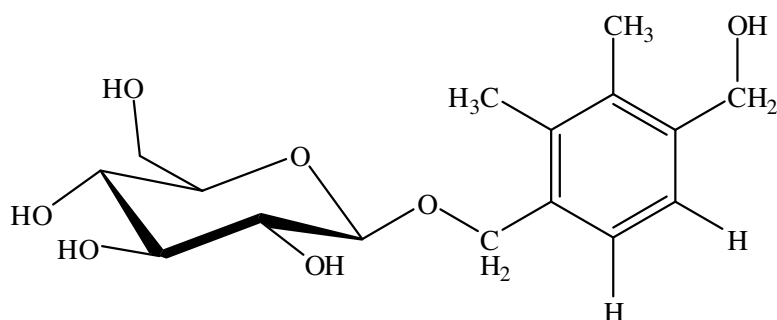
بقعة تعالق بين البروتون الأنوميري للجلكوز H-1' عند $\delta = 4.32 \text{ ppm}$ و الكربون الذي يرن عند δ_C 69.5 (C-7) يدل على تموضع السكر في الموقع 7

أكد طيف ROESY مرة أخرى تموضع المستبدلات على الحلقة العطرية من خلال بقع تعالق بين البروتونات H-6/H-7, H-7/H-8, H-8/H-9, H-9/H-10, H-10/H-5, H-1'/H-7



شكل 35 مختلف تعالقات HMBC و COSY لهيكل المركب P5

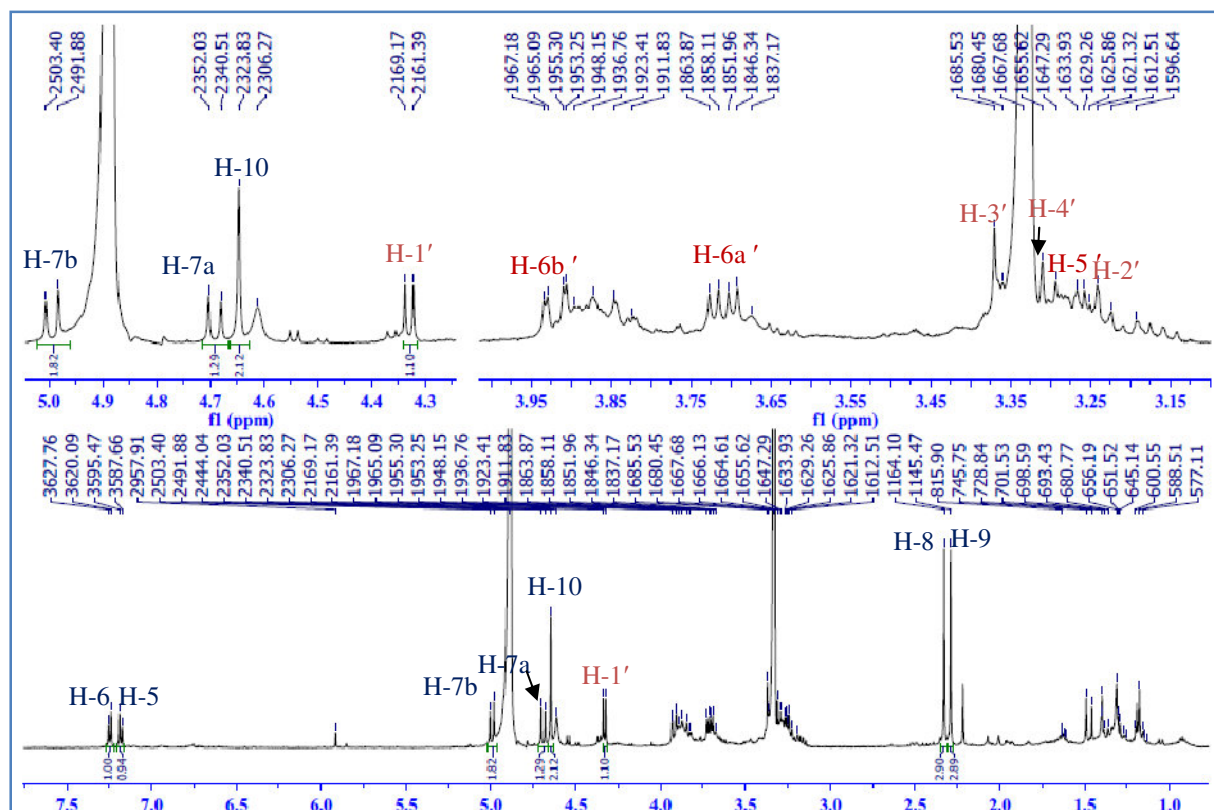
من خلال كل هذه المعطيات الطيفية المدونة في الجدول 5- يمكن اقتراح البنية النهائية للمركب P5 هي



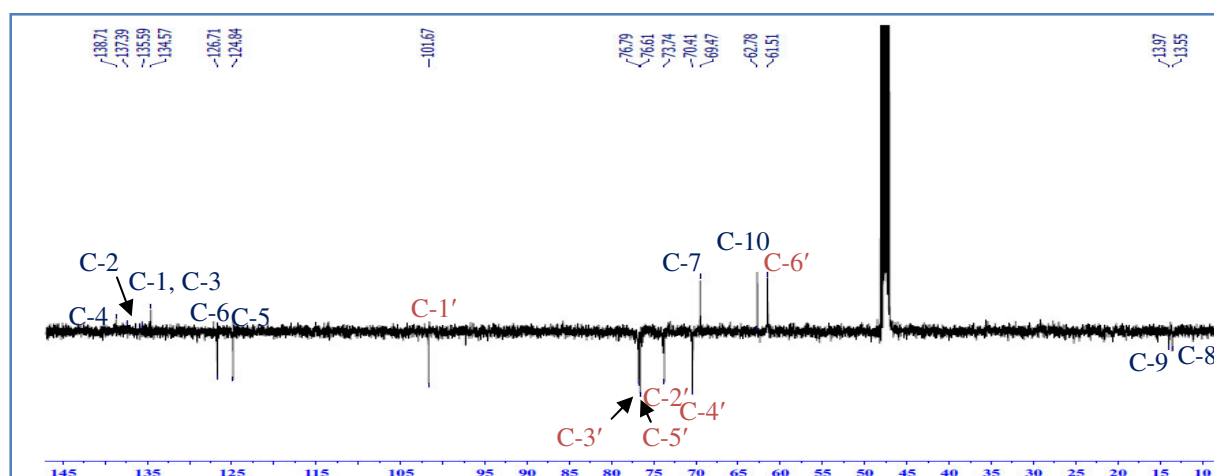
2,3-dimethyl-4-hydroxymethyl-1-hydroxymethylphenyl-*O*- β -D-glucopyranoside.

جدول رقم 5- : المعطيات الطيفية RMN-¹H و ¹³C, (δ , ppm, *J* ; Hz ; 125 MHz, δ), 500 MHz) للمركب P5 في ال-CD₃OD

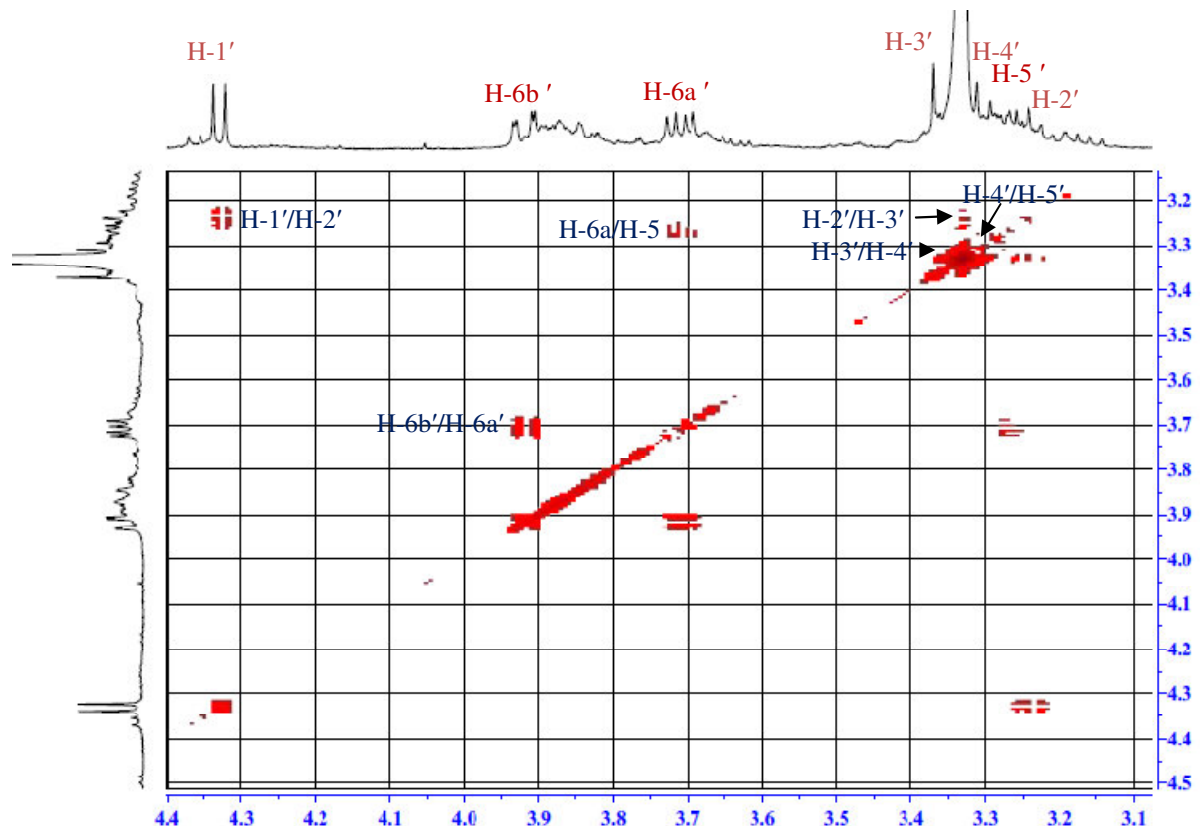
المركب P5 في (CD ₃ OD)					
الموضع	δ_C	δ_H m (J Hz)	الموضع	δ_C	δ_H m (J Hz)
1	134.6	-	Glucose		
2	136.0	-	1'	101.6	4.32 d (7.7)
3	134.7	-	2'	73.7	3.26 tr (7.8)
4	139.0	-	3'	76.8	3.33 tr (7.9)
5	124.8	7.18 d (7.8)	4'	70.4	3.29 tr (7.9)
6	126.7	7.25 d (7.8)	5'	76.6	3.80 m
7	69.5	4.65 (11.5)	6'	61.6	3.71 dd (11.8-5.7)
		5.99 (11.5)			3.85 dd (11.8-2.1)
8	13.9	2.29 s			
9	13.5	2.33 s			
10	62.7	4.69 s			
		4.65 d			



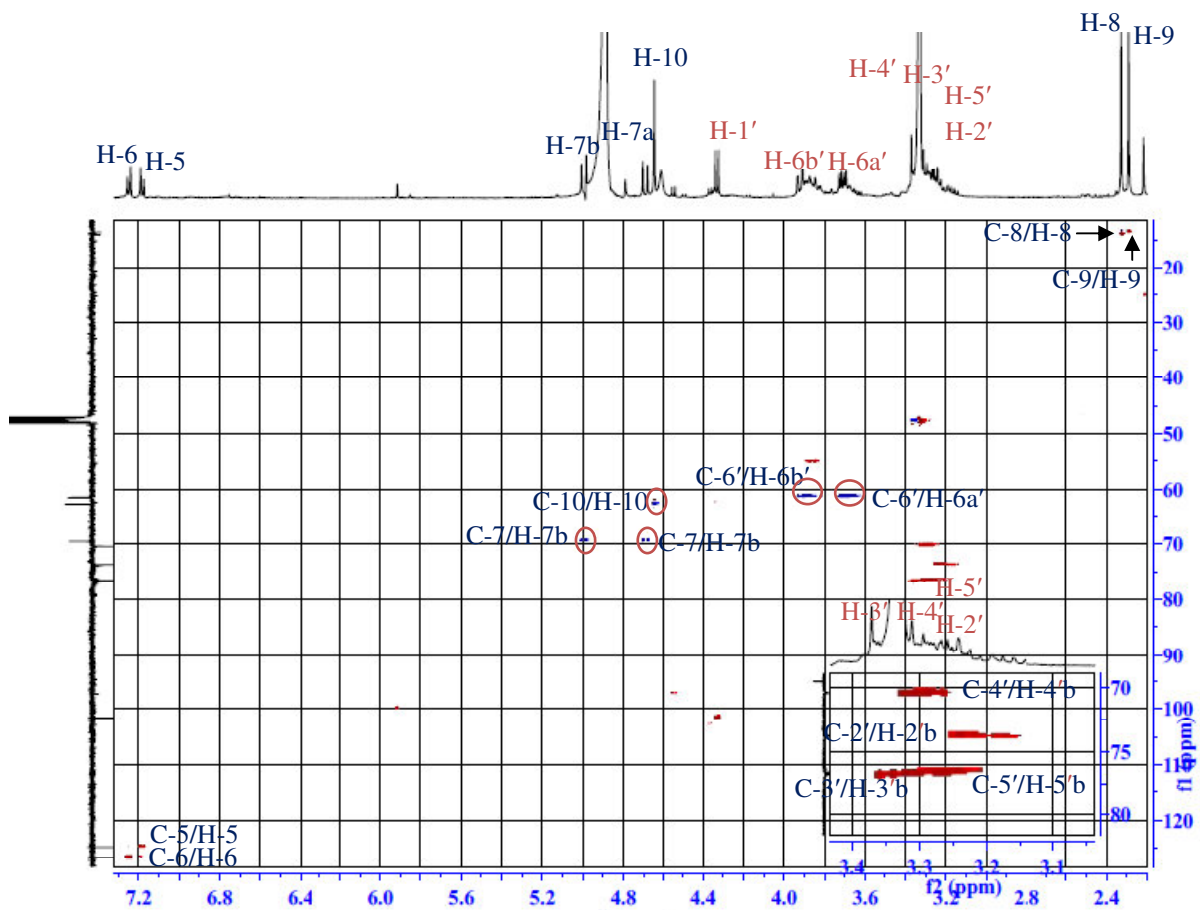
شكل رقم -29-: طيف الـ ^1H RMN للمركب P5 في الـ CD_3OD



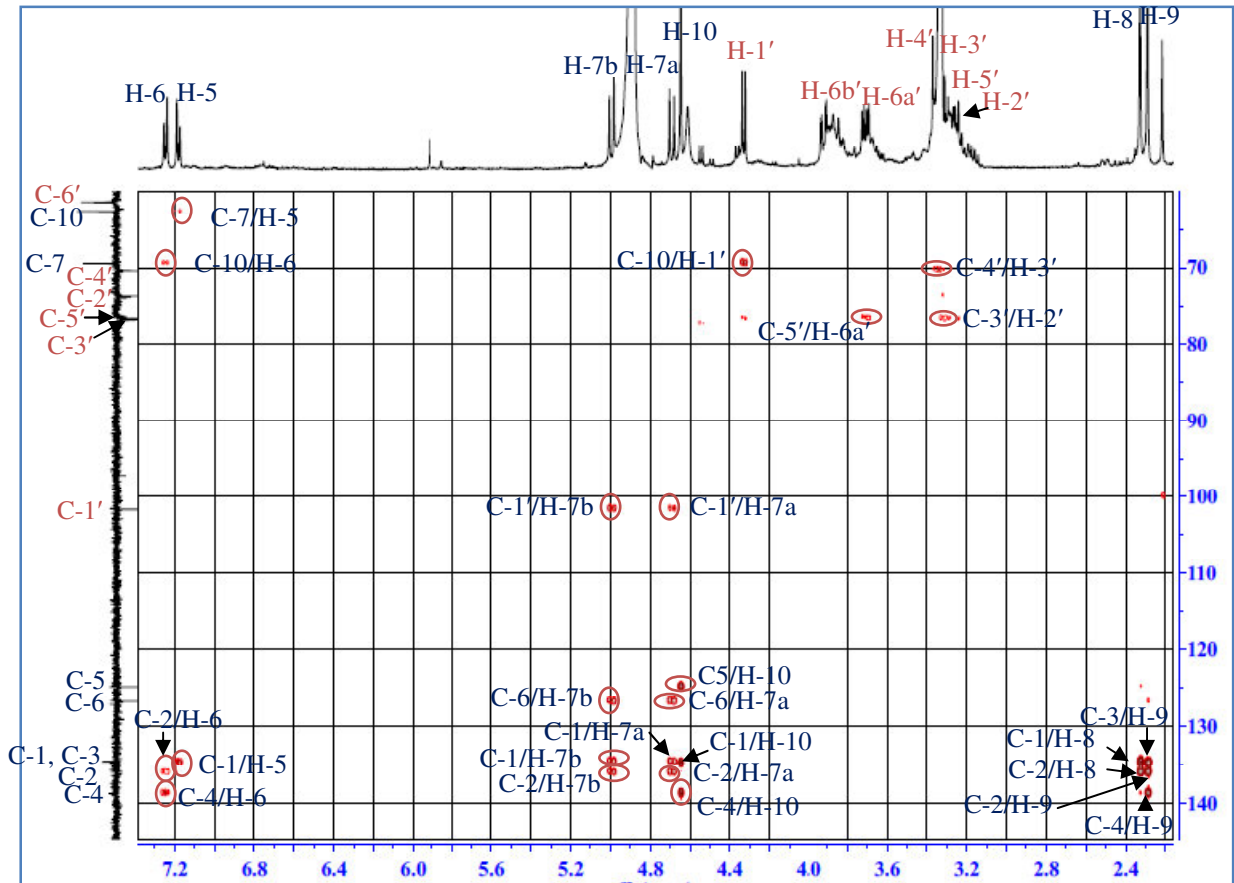
شكل رقم -30-: طيف الـ ^{13}C RMN بتقنية J_{Mod} للمركب P5 في الـ CD_3OD



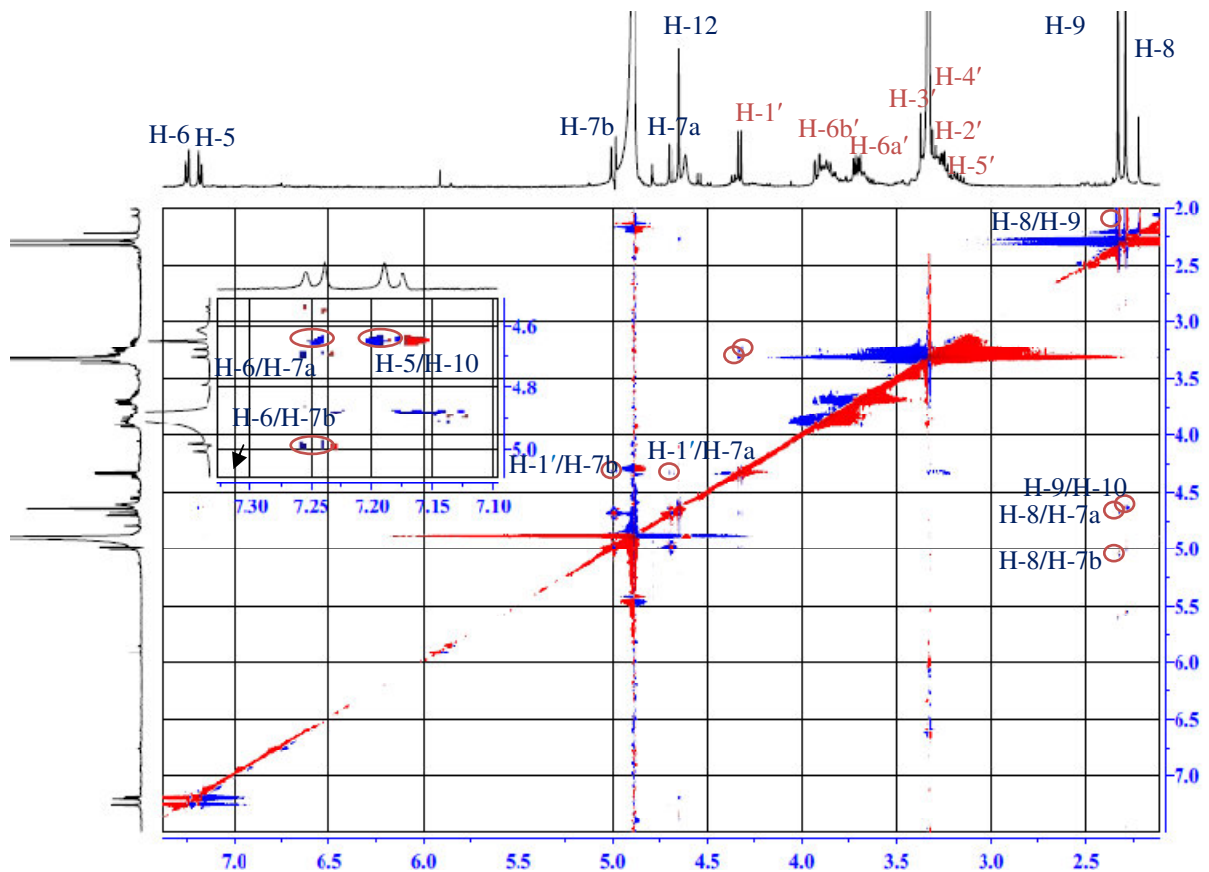
شكل رقم -31:- طيف الـ COSY للمركب P5 في الـ CD_3OD



شكل رقم -32:- طيف الـ HSQC للمركب P5 في الـ CD_3OD



شكل رقم -33-: طيف الـ HMBC للمركب P5 في الـ CD₃OD



شكل رقم -34-: طيف الـ ROESY للمركب P5 في الـ CD₃OD

6- التعيين البنوي للمركب P6:

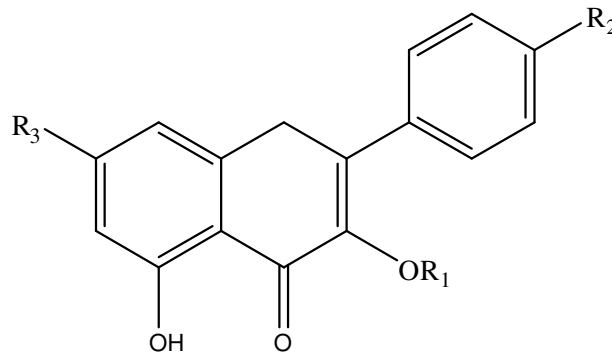
يظهر المركب P6 باللون البنفسجي تحت الأشعة فوق البنفسجية ($\lambda = 365 \text{ nm}$ UV)، يوحي ببنية

فلافونيدية ذات هيكل فلافون أو فلافنول مستبدل في الموقع 3

نتائج طيف RMN الشكل (15) بين :

غياب H-3 الخاصة بالفلافون ما يؤكد أن المركب P6 عبارة عن فلافونول مستبدل في الموضع 3،
يندرج تحت هيكل الـ Kaempférol، وهذا من خلال إشارات الحلقتين A و B حيث تميزت الحلقة
العطرية A بظهور إشارتين ثنائيتين بتكامل 1H و بثابتة تزاوج قدرها ($J = 2.0 \text{ Hz}$) لكل منهما، رنت
الإشارة الأولى عند $\delta = 6.43 \text{ ppm}$ الخاصة بالبروتون H-8 و الثانية عند $\delta = 6.22 \text{ ppm}$ الخاصة
بالبروتون H-6.

أما الحلقة العطرية B فتميزت بظهور إشارتين على شكل ثنائي بتكامل 2H وثابتة تزاوج $J = 8.9 \text{ Hz}$
لكل منهما، الأولى ترن عند $\delta = 8.12 \text{ ppm}$ يمكن إسنادها إلى كل من H-2' و H-6' و الثانية عند $\delta =$
6.75 ppm يمكن إسنادها إلى كل من H-3' و H-5'.



شكل رقم -49-: البنية الأولية للمركب P6 في الـ CD_3OD

بين طيف RMN-1H كذلك وجود سكرين، تميز كل واحد منهما بوجود بروتونه الأنوميري على شكل
إشارة ثنائية بتكامل 1H، الإشارة الأولى عند $\delta = 4.14 \text{ ppm}$ ، و الثانية عند $\delta = 5.12 \text{ ppm}$ ، بثابتة تزاوج
قدرت بـ $J = 7.6 \text{ Hz}$ لكل منهما.

انطلاقاً من البروتون الأنوميري لكل سكر، مكنتنا تقنية COSY من إسناد 14 بروتون مميزة لسكرين من
نوع هكسوز، السكر الأول ذو الإزاحة $\delta = 4.14 \text{ ppm}$ عبارة عن جلوكوز من خلال ثابتة تزاوج
البروتون الأنوميري و البروتونات المجاورة له الأكبر من ($J = 7.5 \text{ Hz}$) أما السكر الثاني فجاء على
شكل جلاكتوز يتأكد هذا من خلال ثابتة تزاوج البروتون الأنوميري الأكبر من 7.5 Hz و البروتون

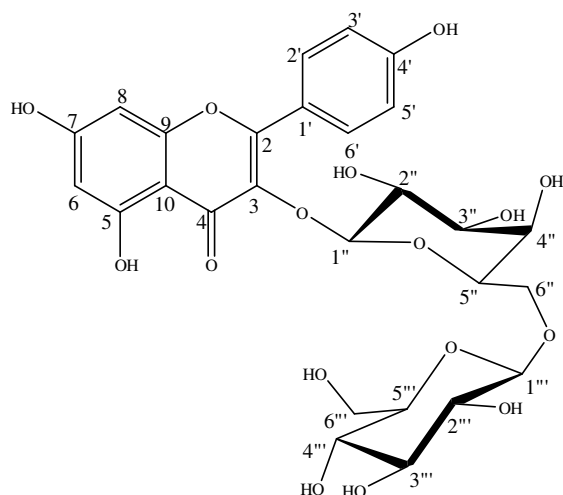
H-4''' على شكل ثنائي عريض بثابتة تزاوج ($J_{\text{H-3,H-4}} = 3.3 \text{ Hz}$).

لمعرفة مكان ارتباط السكرين لجانا إلى طيف HMBC حيث بين:

➤ بقعة تعالق بين H-1" الذي يرن عند $\delta = 5.12$ ppm و الكربون C-3 الذي يرن عند $\delta = 134.4$ ppm يؤكد ارتباط الجلاكتوز مباشرة بالأجليكون في الموضع 3.

➤ بقعة تعالق بين H-1''' الذي يرن عند $\delta = 4.14$ ppm و الكربون C-6" الذي يرن عند $\delta = 67.4$ ppm يبين أن البروتون الأنوميري للجلكوز يرتبط بالكربون C-6" للجلاكتوز

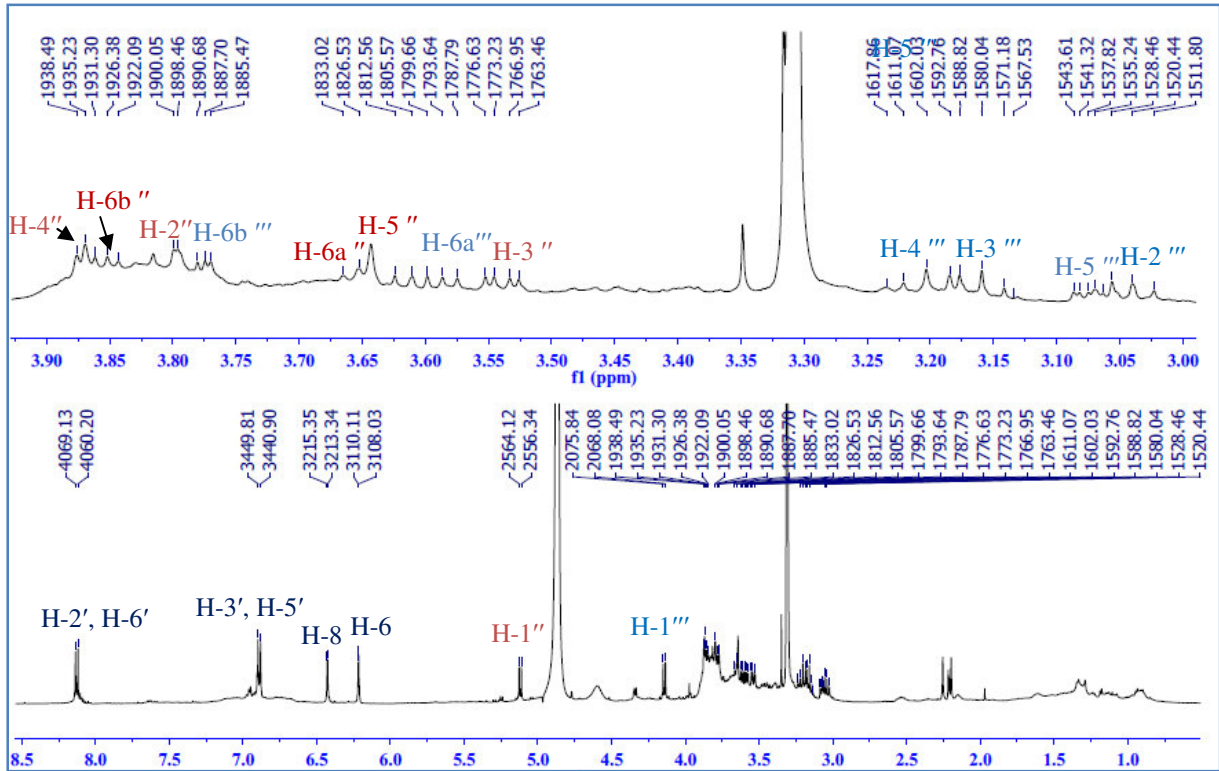
حددت بقية كربونات المركب P6 المسجلة في الجدول-6- استنادا للمراجع المكتبية [8] و التي مكنتنا من اقتراح البنية النهائية التالية



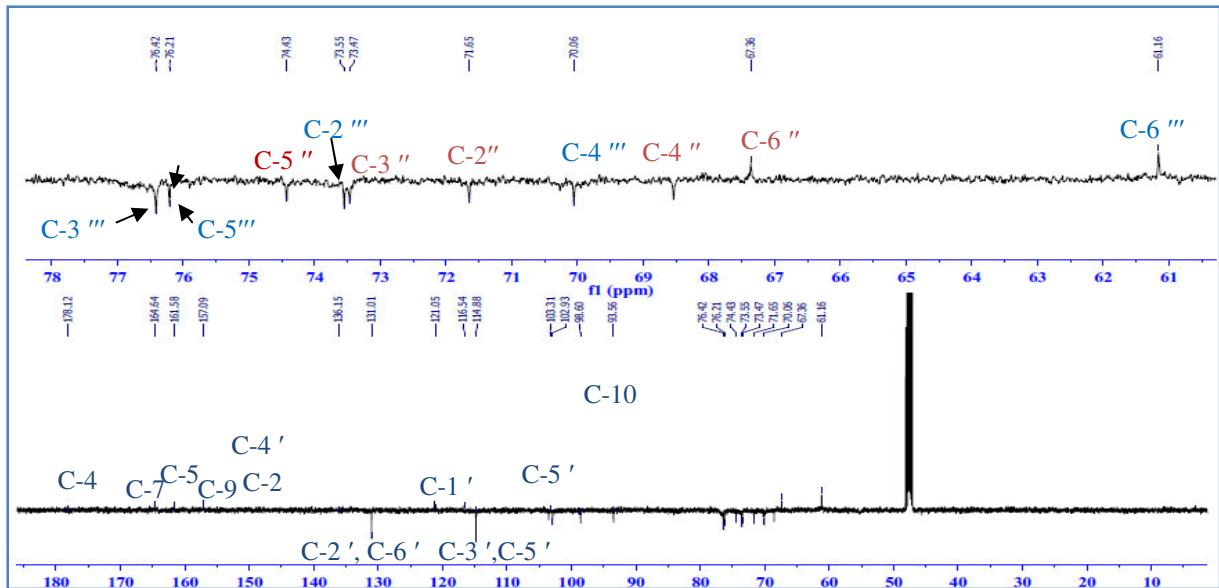
kaempférol 3-O-β-D-glucopyranosyl (1 →6)-O-β-D-galactopyranoside

جدول رقم-6 - : المعطيات الطيفية RMN-¹H و ¹³C (500 MHz, δ ; ppm, J ; Hz , 125 MHz, δ), للمركب P6 في الـCD₃OD

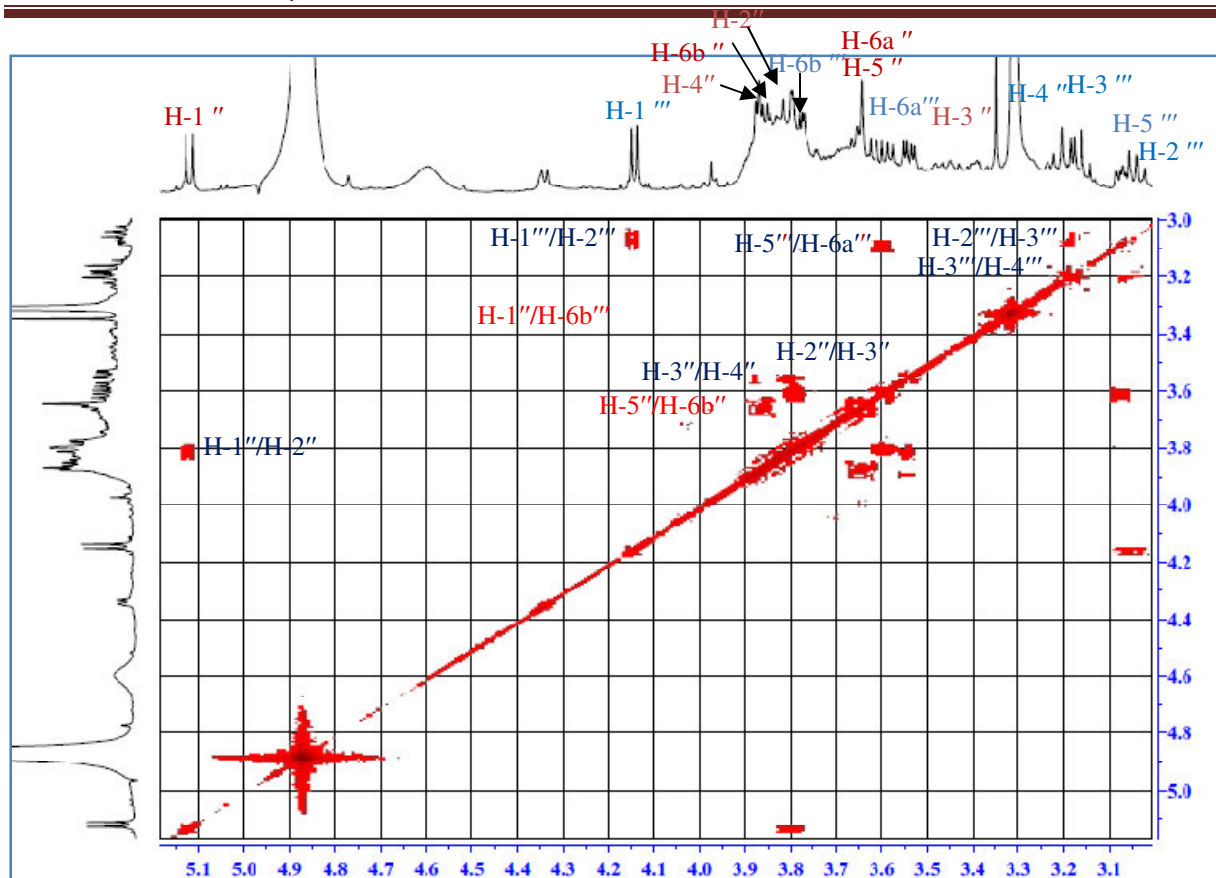
المركب P6 في (CD ₃ OD)					
Atom	δ _C	δ _H m (J Hz)	Atom	δ _C	δ _H m (J Hz)
2	154.9	-	Galactose		
3	134.5	-	1''	104.2	5.14 d (7.8)
4	177.8	-	2''	71.8	3.80 m
5	162.6	-	3''	73.5	3.57 dd (9.5-3.4)
6	93.2	6.21 d (2)	4''	68.7	3.90 m
7	166.7		5''	74.6	3.68 m
8	96.3	6.42 d (2)	6''	67.6	3.69 m
9	157.3	-			3.86 m
10	107.7	-	Glucose		
1'	121.0	-	1'''	102.8	4.15 d (7.8)
2'-6'	131.0	8.12 d (8.9)	2'''	73.5	3.03 t (9.1)
3'-5'	114.9	6.75 d (8.9)	3'''	76.4	3.13 t (9.1)
4'	148.3	-	4'''	70.0	3.20 t (9.5)
			5'''	76.1	3.03 m
			6'''	61.1	3.60 dd (11.9-6.5)
					3.78 dd (11.80-2.3)



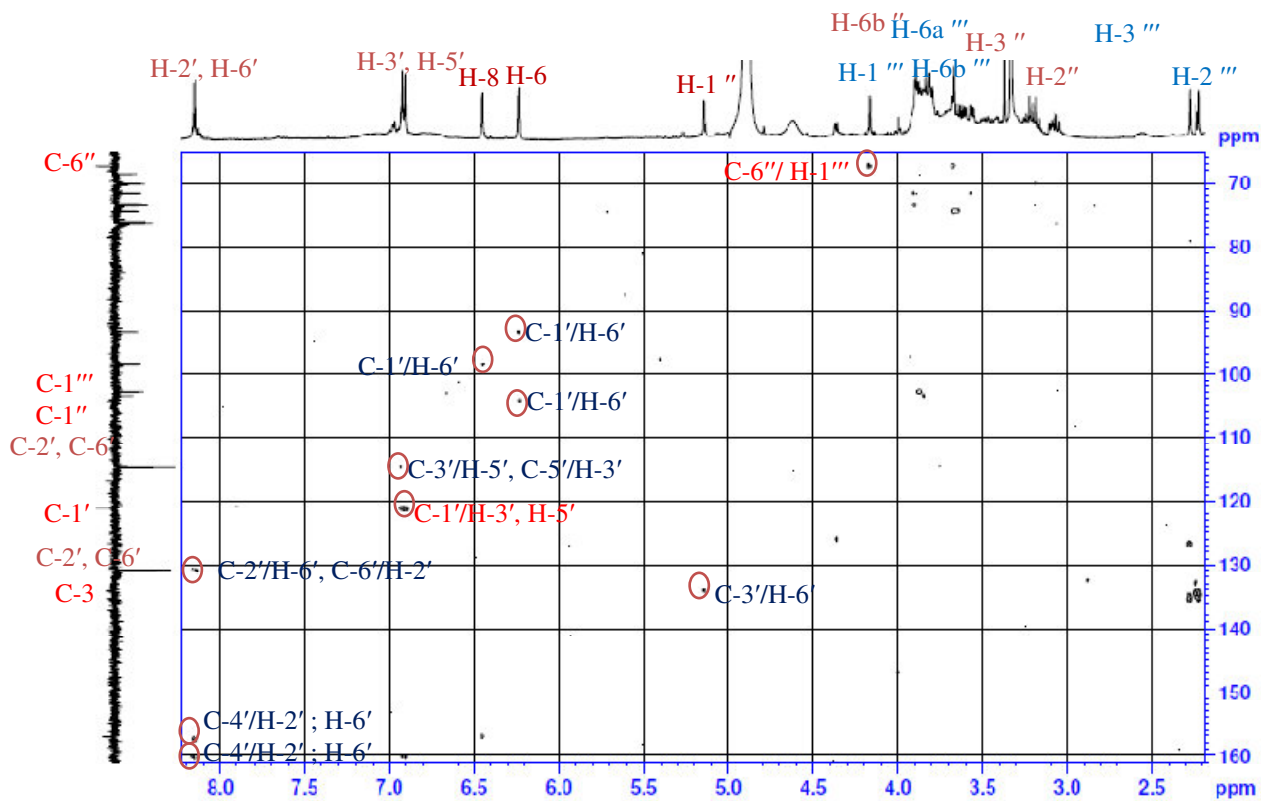
شكل رقم -36-: طيف الـ ^1H RMN للمركب P6 في الـ CD_3OD



شكل رقم -37-: طيف الـ ^{13}C RMN بتقنية J_{Mod} للمركب P6 في الـ CD_3OD



شكل رقم -38-: طيف الـ COSY للمركب P6 في الـ CD₃OD



شكل رقم -39-: طيف الـ HMBC للمركب P6 في الـ CD₃OD

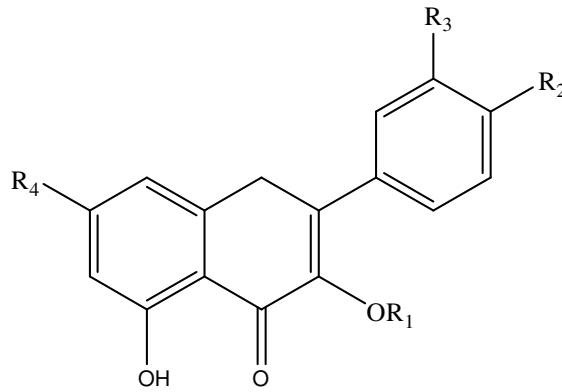
7- التعيين البنوي للمركب P7

➤ اللون البنفسجي تحت الأشعة فوق البنفسجية دليل على أن المركب فلافون أو فلافونول مستبدل في الموضع 3

بينت نتائج طيف $^1\text{H-NMR}$ [شكل رقم:40] وجود:

- إشارتين ثنائيتين للحلقة العطرية A بتكامل 1H و بثابتة تزاوج ($J = 2.0 \text{ Hz}$) لكل منهما عند $\delta = 6.21 \text{ ppm}$ و $\delta = 6.42 \text{ ppm}$ موافقتين لـ H-6 و H-8 على الترتيب.
- ثلاث إشارات خاصة بالحلقة العطرية B بتكامل 1H لكل واحدة، ظهرت الأولى على شكل ثنائي و بثابتة تزاوج من نوع *Ortho* قدرت بـ ($J = 8.5 \text{ Hz}$) عند $\delta = 6.87 \text{ ppm}$ موافقة للبروتون ' H-5، كما ظهرت الثانية على شكل ثنائي ثنائي و بثابتة تزاوج قدرت بـ ($J = 8.5-2.2 \text{ Hz}$) عند $\delta = 7.63 \text{ ppm}$ يمكن إسنادها إلى البروتون ' H-6. و الثالثة على شكل ثنائي و بثابتة تزاوج من نوع *Meta* قدرت بـ ($J = 2.2\text{Hz}$) عند $\delta = 7.92 \text{ ppm}$ موافقة للبروتون ' H-2

من خلال هذه المعطيات يكمن اقتراح البنية الأولية التالية

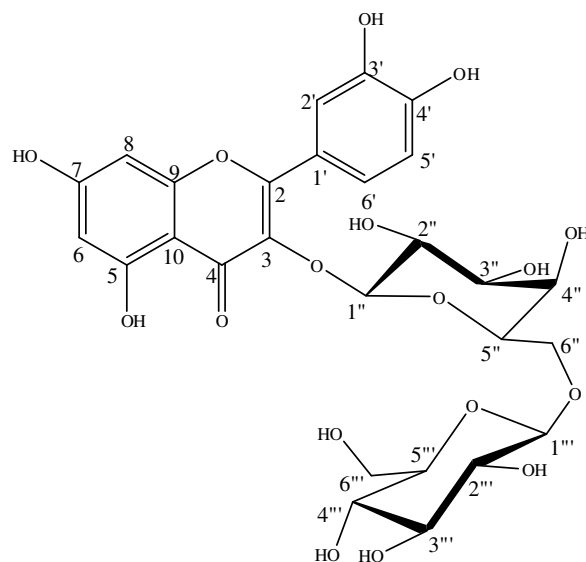


شكل رقم -45:- البنية الأولية للمركب P7 في CD_3OD

- أكدت أطياف كل من ($^1\text{H-NMR}$, COSY, HSQC) أن المركب P7 ثنائي السكر، لوجود إشارتين على شكل ثنائي، إذ جاءت الأولى بثابتة تزاوج قدرت بـ ($J = 7.5\text{Hz}$) و التي ترن عند $\delta = 4.15 \text{ ppm}$ موافقة للبروتون الانوميري لسكر الجلوكوز و الثانية بثابتة تزاوج قدرت بـ ($J = 7.5\text{Hz}$) ترن عند $\delta = 5.20$ موافقة للبروتون الانوميري لسكر الجالاكتوز بقية اشاراتهما سجلت في الجدول-7-
- لأجل تحديد مكان ارتباط سكري الجلوكوز و الكلاكتوز لجأنا إلى طيف HMBC الذي يظهر ما يلي
- بقعة تعالق بين H-1" البروتون الأنوميري للجالاكتوز و الكربون C-3 الذي يرن عند $\delta = 134 \text{ ppm}$ تؤكد ارتباط هذا السكر في الموقع 3 لاجليكون

➤ بقعة تعالق بين H-1''' البروتون الأنوميري للجلوكوز و الكربون " C-6 لسكر الجلاكتوز الذي يرن عند $\delta = 67.25$ ppm و عليه فان الجلوكوز يرتبط بالكربون 6 للجلاكتوز.

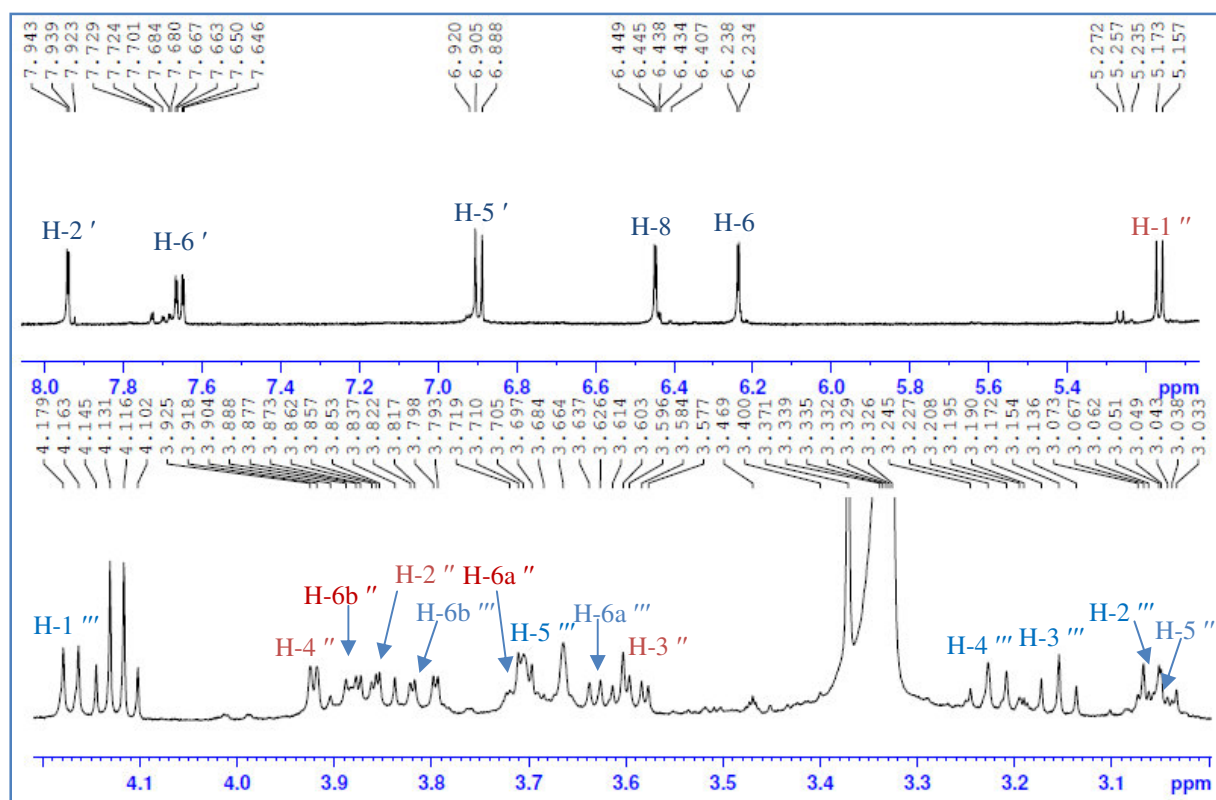
تم إسناد بقية الإشارات المسجلة في الجدول-7- للمركب P7 مقارنة بالمراجع المكتبية [9] التي مكنتنا من اقتراح البنية النهائية التالية.



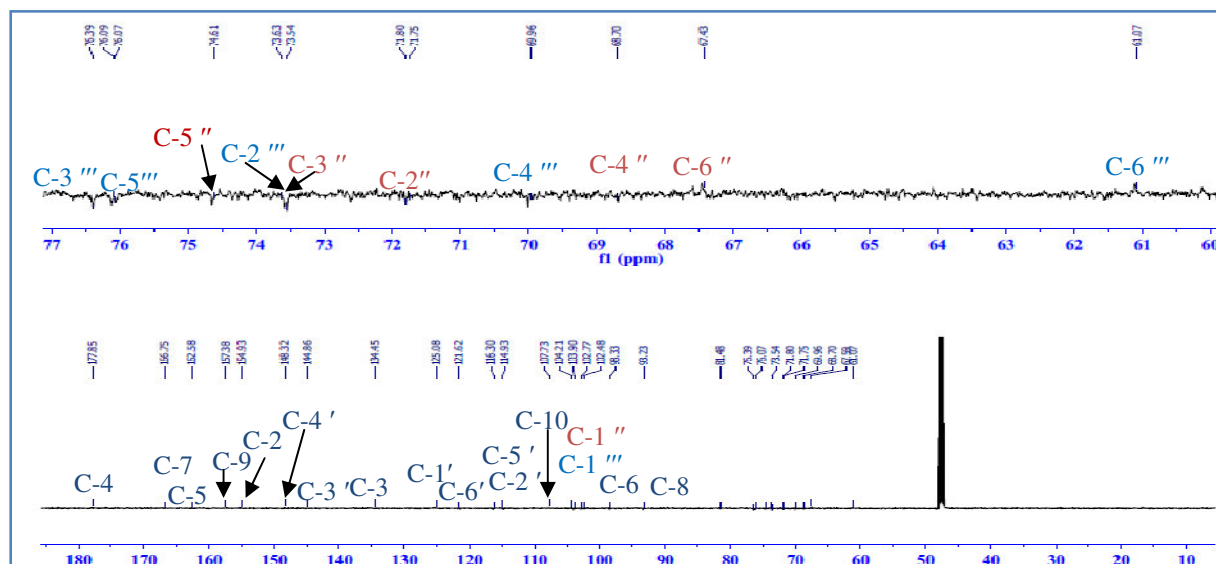
Quercétine 3-O-β-D-glucopyranosyl (1 →6)-O-β-D-galactopyranoside

جدول رقم-7- : المعطيات الطيفية RMN-¹H و ¹³C (500 MHz, δ, J en Hz ; 125 MHz, δ), للمركب P7 في الـ CD₃OD

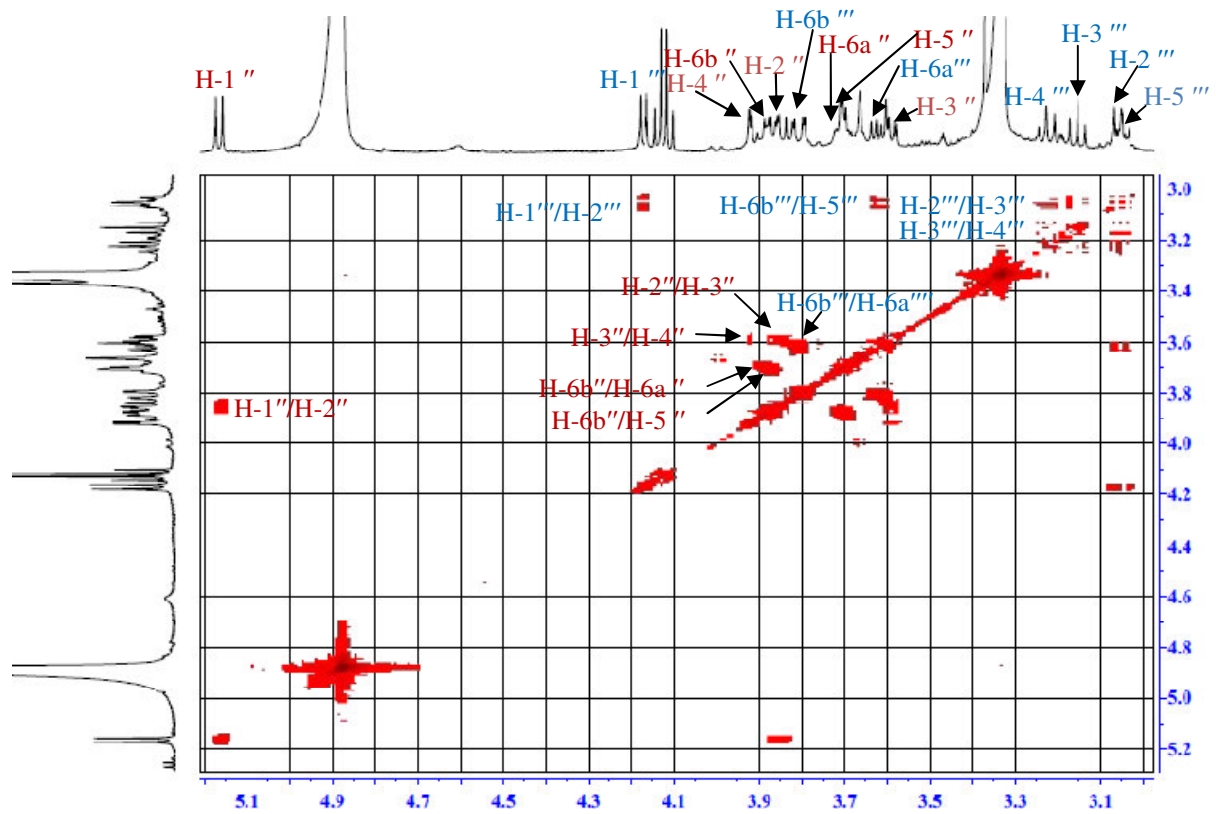
المركب P7 في (CD ₃ OD)					
الموضع	δ _C	δ _H m (J Hz)	الموضع	δ _C	δ _H m (J Hz)
2	154.4	-	Galactose		
3	134.4	-	1''	103.3	5.12 d (7.7)
4	177.1	-	2''	71.6	3.85 t (9.0)
5	161.6	-	3''	73.5	3.60 dd (9.9-3.4)
6	98.6	6.22 d (2.0)	4''	68.6	3.92 d (7.2)
7	168.3	-	5''	74.4	3.71 m
8	93.6	6.43 d (2.0)	6''	67.4	3.64 dd (11.8-6.5)
9	157.0	-			3.86 dd (9.2-4.2)
10	103.3	-	Glucose		
1'	125.0	-	1'''	102.9	4.14 d (7.8)
2'	116.3	7.92 d (2.2)	2'''	73.6	3.04 t (8.6)
3'	144.9	-	3'''	76.4	3.16 t (8.6)
4'	148.3	-	4'''	70.1	3.20 t (9.0)
5'	114.9	6.87 d (8.9)	5'''	76.2	3.03 m
6'	121.6	7.63 dd (8.5-2.2)	6'''	61.2	3.60 dd (11.9-5.9)
					3.78 dd (11.9-2.3)



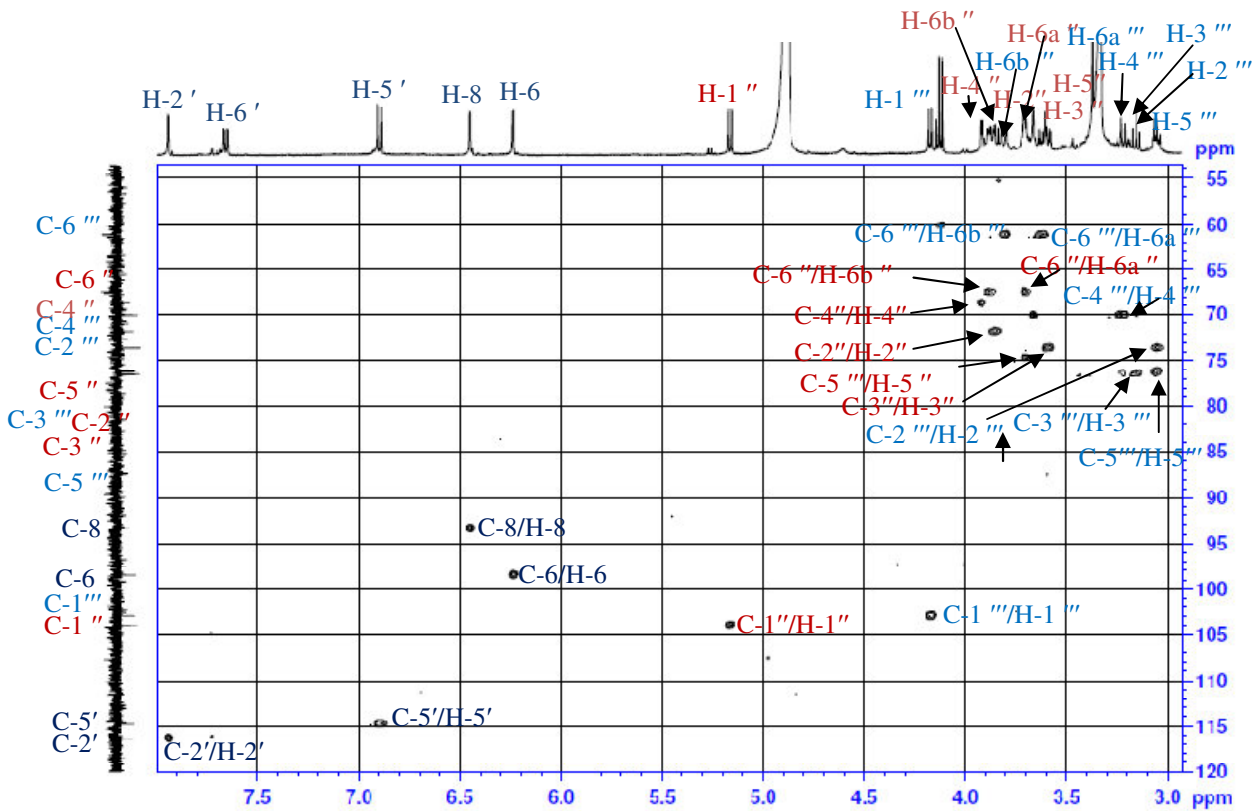
شكل رقم -40-: طيف الـ ^1H RMN للمركب P7 في الـ CD_3OD



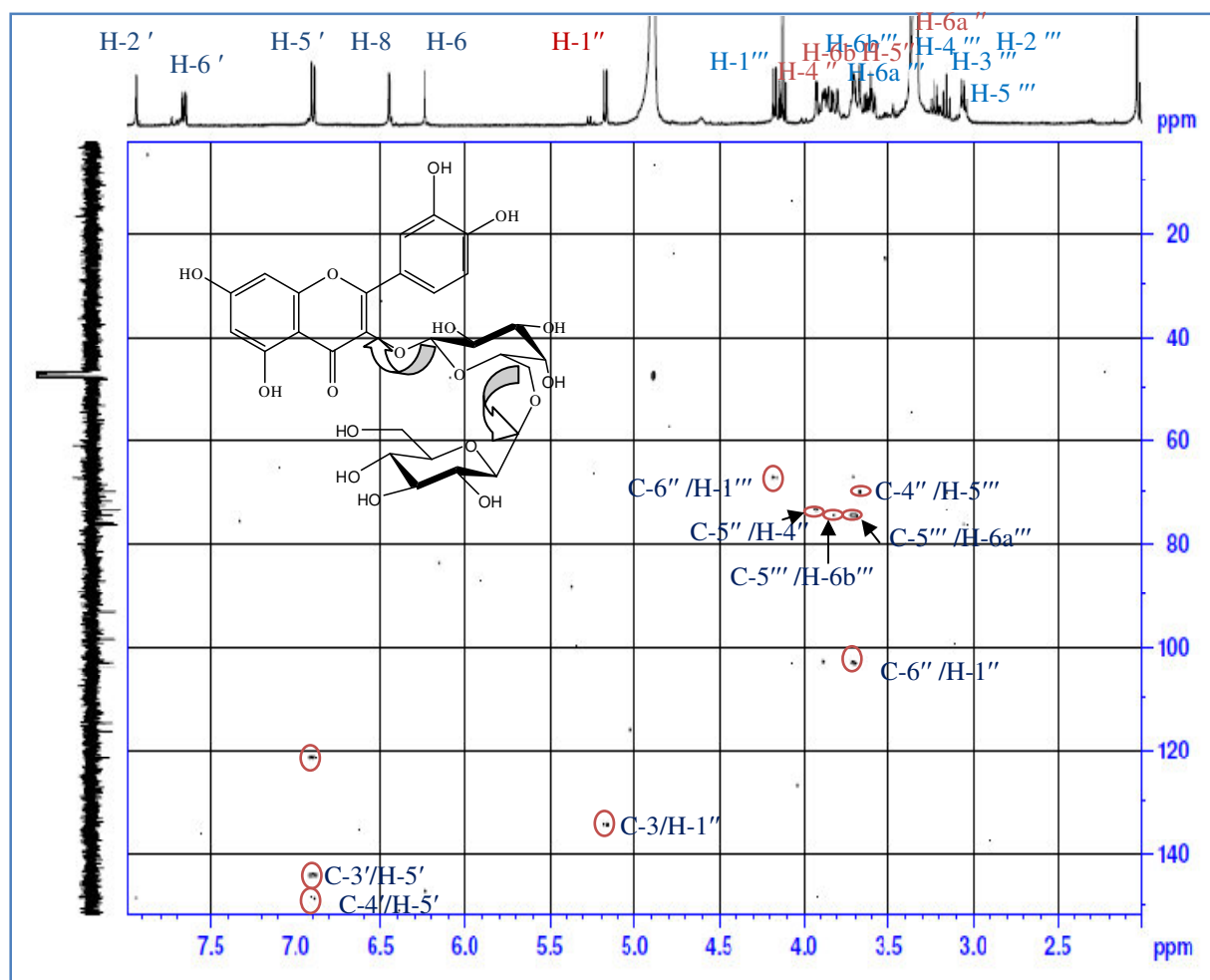
شكل رقم -41-: طيف الـ ^{13}C RMN بتقنية J_{Mod} للمركب P7 في الـ CD_3OD



شكل رقم -42-: طيف الـ COSY للمركب P7 في الـ CD₃OD



شكل رقم -43-: طيف الـ HSQC للمركب P7 في الـ CD₃OD



شكل رقم -44-: طيف الـ HMBC للمركب P7 في الـ CD₃OD

II التعين البنوي للمركب P8

يظهر طيف الـ $RMN-^{13}C J_{Mod}$ [شكل رقم: 46] للمركب P8 وجود 19 كربوناً، 13 كربوناً منها مميزة لهيكل ميغاستسكمان (megastigmane)، جاءت على شكل: أربع مجموعات ميثيل تظهر عند δ ppm 15.6, 22.4, 23.5, 28.1، مجموعتي $-CH_2-$ عند δ ppm 48.5, 46.3، مجموعة $-CH-O$ عند δ ppm 62.4، ثلاثة كربونات لرابطين مضاعفتين و متتاليتين تظهر عند δ ppm 211.0, 117.6, 100.0 إضافة إلى كربونين رباعيين الأول عند δ ppm 35.6 و الثاني أكسجيني عند δ ppm 77.3 و مجموعة كربونيل $C=O$ عند δ ppm 199.3.

يظهر نفس الطيف وجود وحدة هكسوز نستدل عليها من الكربون الانوميري الذي يظهر عند δ ppm 96.9 و أربعة مجموعات $-CH-O$ عند δ ppm 77.2, 76.3, 73.9, 70.3 إضافة إلى مجموعة $-CH_2-O$ عند δ ppm 61.4 عرف على أنه β -D-glucopyranose

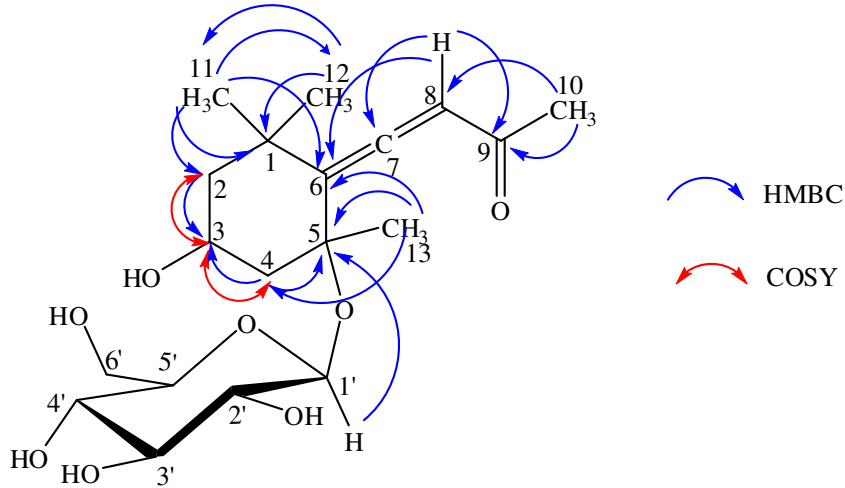
يظهر طيف $RMN-^1H$ للمركب P8 وجود إشارة أحادية في مجال البروتونات الأليفينية، تظهر عند δ ppm 5.91 أسندت إلى البروتون H-8، استناداً لطيف HSQC تمكنا من تحديد الكربون الحامل له C-8 الذي يظهر عند δ ppm 100، يعطي نفس البروتون بقع تعالق على طيف HMBC مع كربونين رباعيين لرابطين مضاعفتين من نوع $2J_{CH}$ مع δ ppm 211.0 (C-7) و الثانية من نوع $3J_{CH}$ (C-6) δ 117.6 من جهة أخرى يعطي البروتون H-8 بقعتي تعالق مع مثيل (C-10) δ 25.3 و كربونيل يظهر عند δ 117.6 (C-9) خاصتين بمجموعة أسيل.

بالرجوع إلى طيف $RMN-^1H$ نلاحظ وجود ثلاث مجموعات مثيل أحادية الإشارة

- الميثيلان اللذان يظهران عند δ ppm 1.17 (CH_3 -11) و δ ppm 1.39 (CH_3 -12) من نوع توأمي يعطيان بقع تعالق مع مجموعة CH_2 تظهر عند δ ppm 48.5 (C-2) و الكربونان الرباعيان (C-1) δ 35.6 و (C-6) δ ppm 117.6
 - يعطي الميثيل الثالث الذي يظهر عند δ ppm 1.59 (CH_3 -13) بقع تعالق مع الكربون δ 46.3 الموافق لـ CH_2 (C-4) و مع كربون رباعي أكسجيني (C-5) δ ppm 77.3 إضافة إلى الكربون (C-6) δ ppm 117.6
- مكننا طيف HSQC من تحديد برتونات المجموعتي CH_2 (C-2) و CH_2 (C-4) تظهر على الشكل التالي δ 1.31 ppm (d, 6.4 Hz, H-2-eq) ، 1.94 (dd, 12.0-5.3 Hz, H-2-ax) و (dd, 11.9-10.8 Hz, H4-eq) و (ddd, 13.4-4.0-1.9 Hz, H-4-ax) δ 2.50 ppm، تعطي هذه البروتونات على طيف الـ COSY بقع تعالق

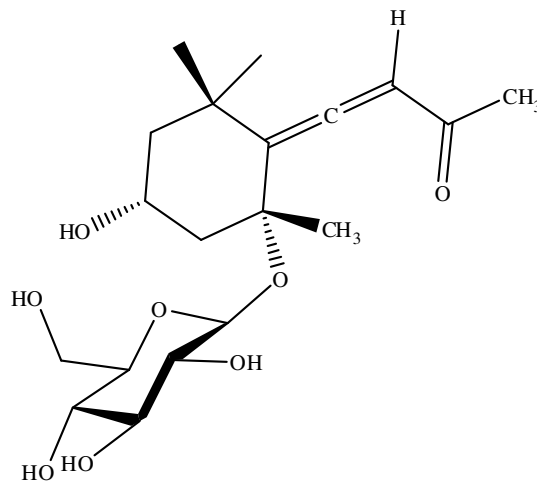
مع بروتون لكاربون اكسجيني على شكل متعدد يظهر عند δ 4.35 اسند إلى البروتون H-3 مكننا من غلق حلقة سداسية

على طيف HMBC بقعة تعالق بين البروتون الانوميري لسكر الجلوكوز (H-1') δ 4.54 ppm و الكربون (C-5) δ 77.3 ppm يؤكد أن السكر محمول على الكربون C-5



يمكن تحديد التوجيه الفراغي لبنية المركب P8 باعتبار البروتون (H-3) δ ppm 4.35 (m) وضع محوري نستدل على هذا من خلال قيمة ثابتة التزاوج $^3J_{H-3-H-4}$ 12.5 Hz مع البروتون (H-4-ax) 1.37 (12.5 Hz) و قيمة ثابتة التزاوج $^3J_{H-3-H-2}$ 12.5 Hz مع البروتون (H-2-ax) 1.31 (12.5 Hz) مقارنة بالمراجع المكتبية [10]

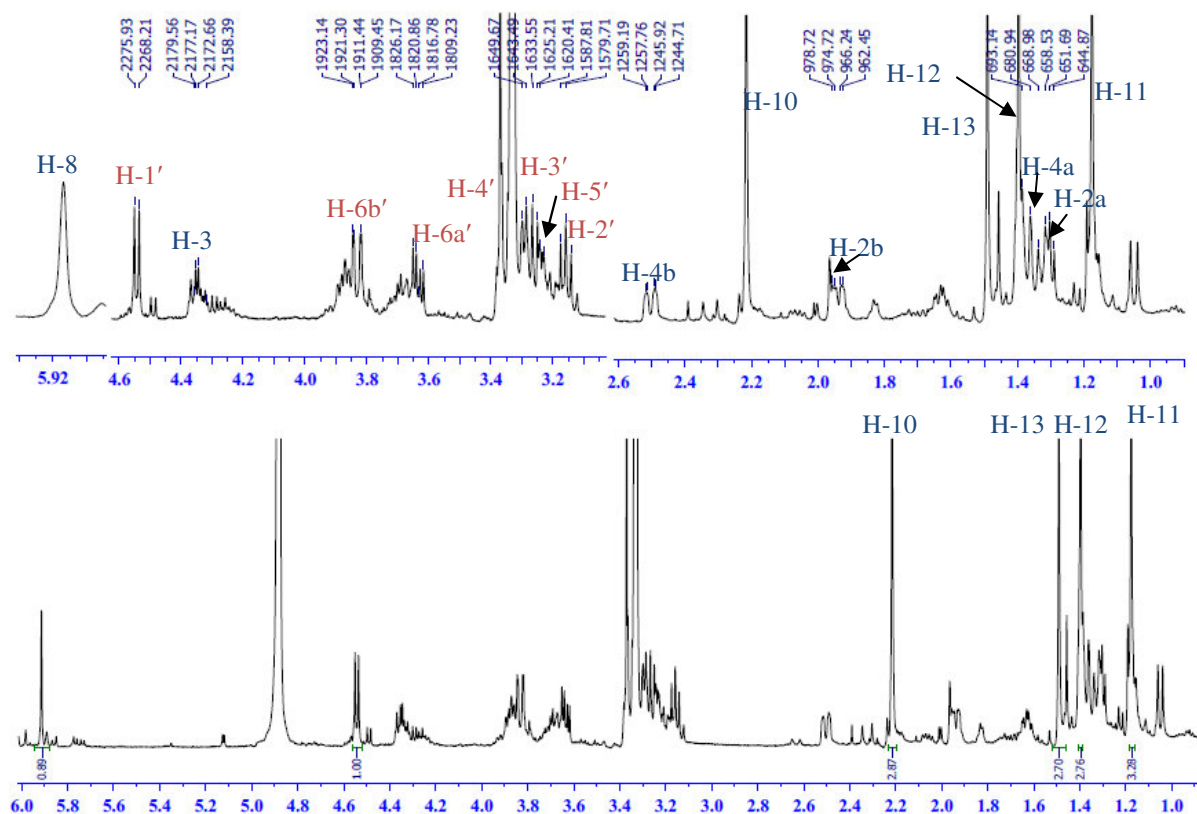
من خلال كل هذه المعطيات يمكن اقتراح البنية الكيميائية النهائية للمركب P8 كما يلي



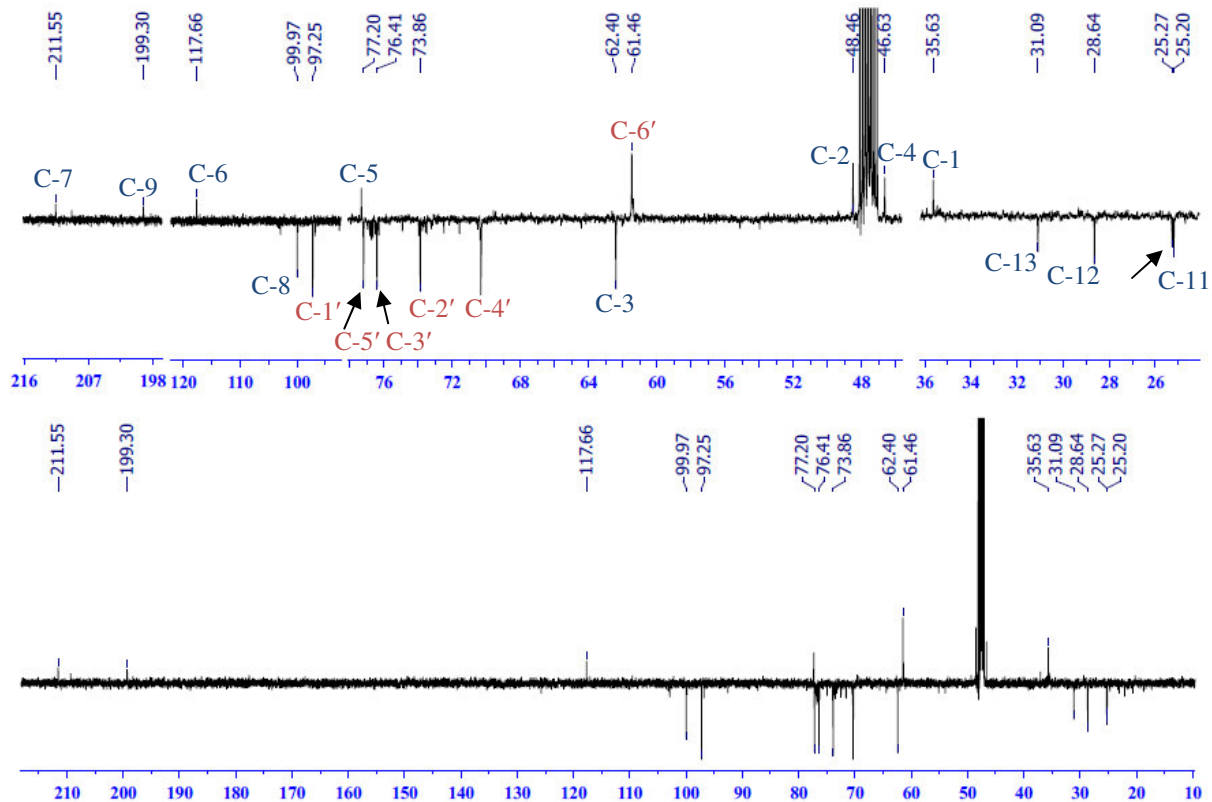
Citroside B

جدول رقم 8- : المعطيات الطيفية RMN-¹H و ¹³C (500 MHz, δ ; ppm, J ; Hz , 125 MHz, δ), للمركب P8 في الـ CD₃OD

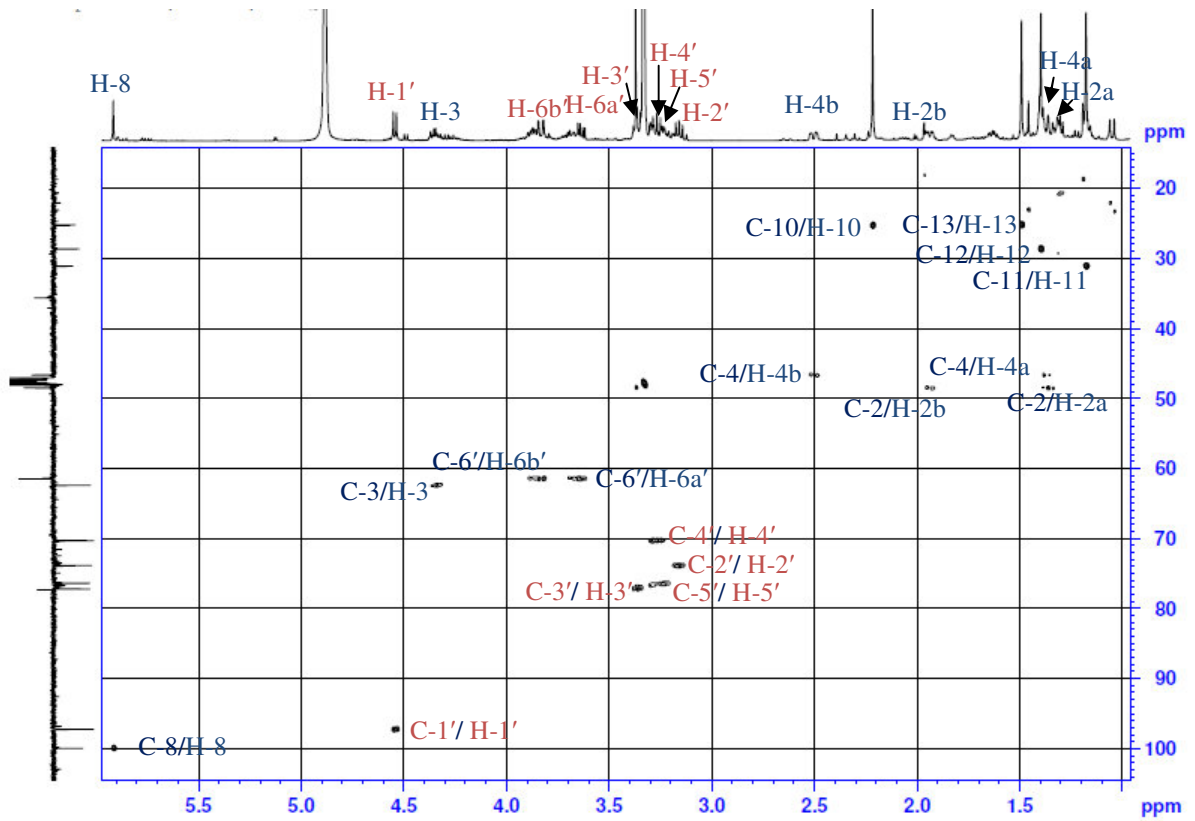
المركب P8(CD ₃ OD)					
الموضع	δ _C	δ _H m (J Hz)	الموضع	δ _C	δ _H m (J Hz)
1	35.6	-	Glucose		
2a	48.5	1.31 t (12.5)	1'	96.9	4.54 d (7.5)
2b		1.94 ddd (12.5-4.0-1.9)	2'	73.9	3.16 t (8.1)
3	62.4	4.35 m	3'	77.2	3.33 t (8.3)
4a	46.3	1.37 dd (11.9-10.8)	4'	70.3	3.29 t (8.3)
4b		2.50 ddd (13.4-4.0-1.9)	5'	76.3	3.24 m
5	77.3	-	6' _a	61.4	3.63 dd (11.6-5.3)
6	117.6	-	6' _b		3.83 dd (11.8-1.8)
7	211.0	-			
8	100.0	5.91 s			
9	199.3	-			
10	25.3	2.21 s			
11	31.1	1.17 s			
12	28.6	1.39 s			
13	25.2	1.59 s			



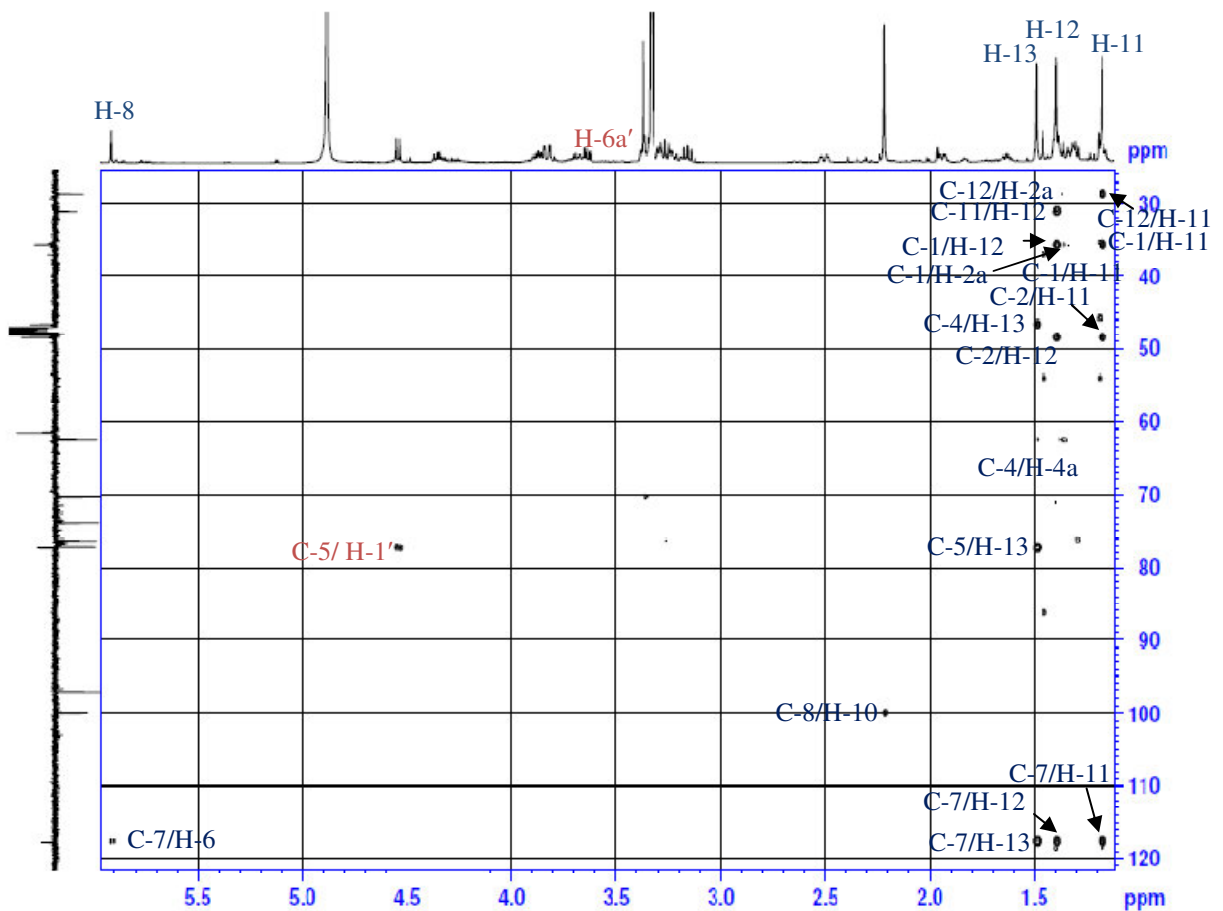
شكل رقم -46-: طيف ^1H -RMN للمركب P8 في الـ CD_3OD



شكل رقم -47-: طيف الـ ^{13}C -RMN بتقنية J_{Mod} للمركب Et19 في الـ CD_3OD



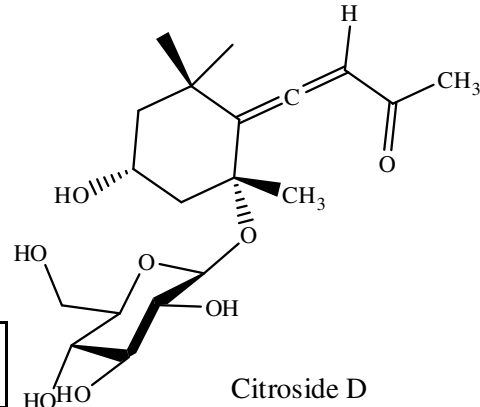
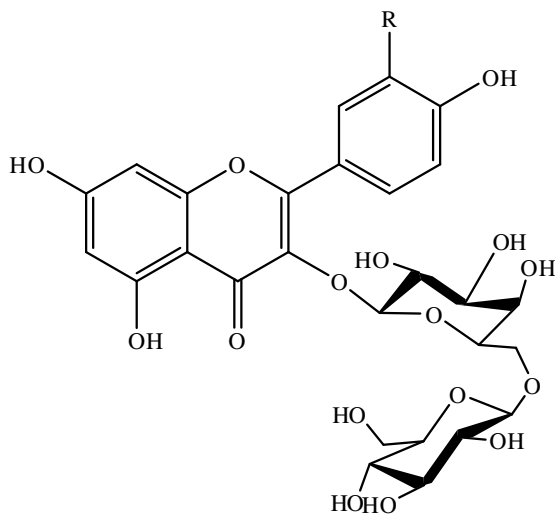
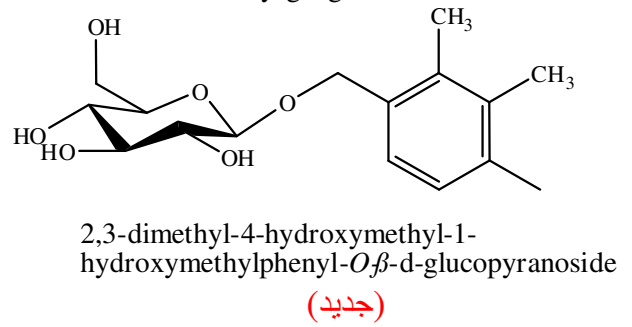
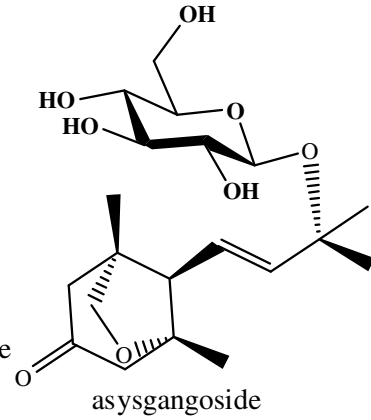
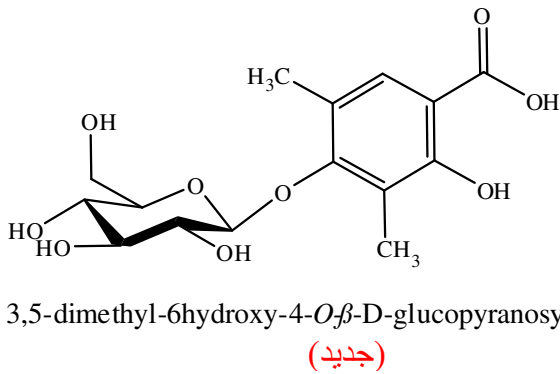
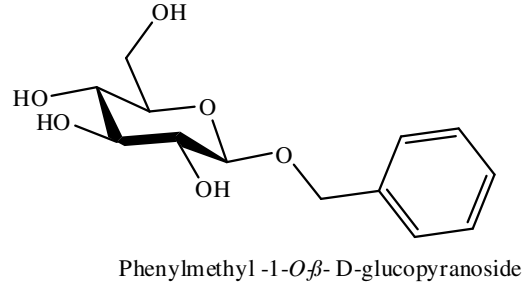
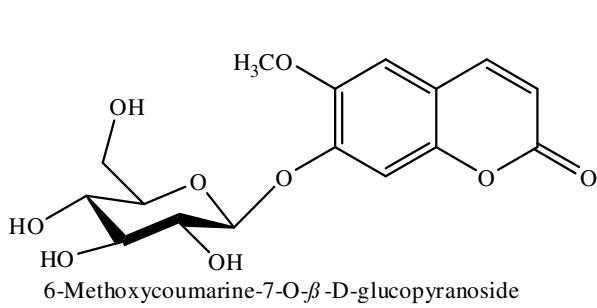
شكل رقم -48-: طيف الـ HSQC للمركب P8 في الـ CD_3OD



شكل رقم -49-: طيف الـ HMBC للمركب P8 في الـ CD_3OD

الخلاصة

مكنتنا دراسة المستخلص الميثانولي (MeOH) للنبتة *E. tricuspidatum* من التحصل على 8 مركبات غليكوزيدية على شكل 3 مركبات فينولية، مركبان منها تم التعرف عليهما لأول مرة في المملكة النباتية، إضافة إلى تربينان أحاديان، كومارين واحد و فلافونويدان.



H	kaempférol 3-O-β-D-glucopyranosyl (1→6)-O-β-D-galactopyranoside
OH	Quercétine 3-O-β-D-glucopyranosyl (1→6)-O-β-D-galactopyranoside

الجزء 3
المركبات المفصولة من النبتة
Cladanthus mixtus

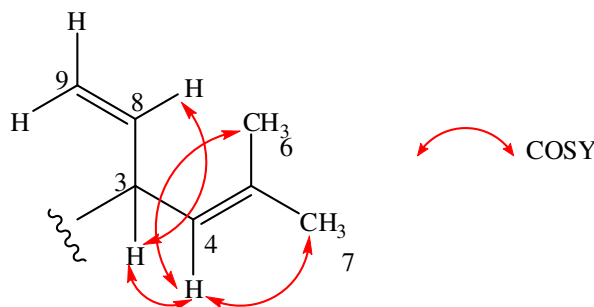
1- ,التعيين البنوي للمركب P1

يظهر طيف $^{13}\text{C } J_{\text{Mod}}$ للمركب P1 [شكل رقم: 1] وجود 16 إشارة لـ 16 ذرة كربون، 10 إشارات منها مميزة لهيكل تربين أحادي، جاءت إشارات على شكل 4 مجموعات مثيل (CH_3)، 4 كربونات ذات تهجين من نوع sp^2 منها مجموعة ميثيلين (CH_2)، مجموعتي مثن (CH) و كربون رباعي (C)، إضافة إلى مجموعة مثن (CH) ذات تهجين من نوع sp^3 و كربون رباعي يحمل ذرة أكسجين (C-O)، أما الستة الإشارات المتبقية فهي مميزة لوحدة هكسوز.

كما يظهر طيف $\text{RMN-}^1\text{H}$ [شكل رقم: 2] وجود أربع بروتونات أوليفية، ثلاثة بروتونات منها تشكل نظام ABX نظراً لتعددية إشاراتها، تشكل هذه البروتونات رابطة مضاعفة أحادية الاستبدال ($\text{CH}=\text{CH}_2$)، تظهر على شكل إشارتين ثنائيتين لمجموعة ميثيلين (CH_2)، الأولى بثابتة تزاوج ($J = 9.1 \text{ Hz}$) عند $\delta = 4.96 \text{ ppm}$ و الثانية بثابتة تزاوج ($J = 17.5 \text{ Hz}$) عند $\delta = 5.0 \text{ ppm}$ أسندنا إلى كل من H-9a و H-9b على الترتيب، و إشارة على شكل ثنائي-ثنائي-ثنائي بثابتة تزاوج ($J = 17.3-10.6-3.9$) عند $\delta = 6.09 \text{ ppm}$ أسندت إلى H-8، أما البروتون الأوليفي الرابع يظهر على شكل إشارة ثنائية بثابتة تزاوج ($J = 8.5 \text{ Hz}$) عند $\delta = 5.27 \text{ ppm}$ مميز لرابطة مضاعفة ثلاثية الاستبدال ($\text{CH}=\text{C}$) اسند إلى H-4.

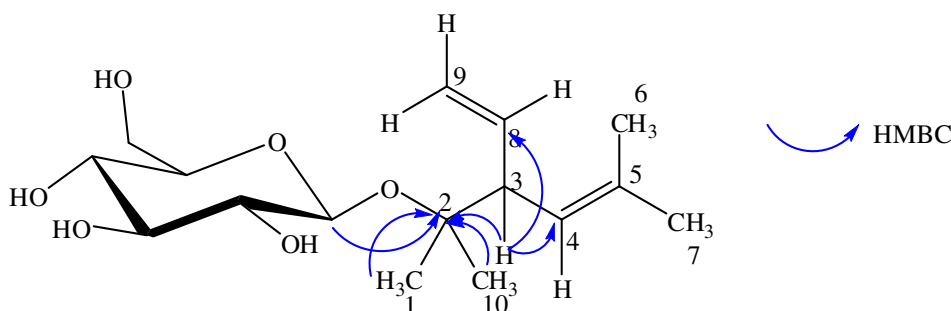
يظهر طيف $\text{RMN-}^1\text{H}$ [شكل رقم: 2] كذلك وجود إشارة ثنائية بتكامل 1H عند $\delta = 4.51 \text{ ppm}$ بثابتة تزاوج قدرت بـ ($J = 7.7 \text{ Hz}$) متبوع بستة إشارات في المجال من $\delta = 3.20 \text{ ppm}$ إلى $\delta = 4.0 \text{ ppm}$ مميزة لوحدة الهيكسوز التي عرفت على أنها سكر الجلوكوز اعتماداً على أطياف COSY، HSQC و HMBC [شكل رقم: 3-4-5].

مكننا طيف HSQC [شكل رقم: 4] من ربط كل البروتونات السابقة بالكربونات الحاملة لها يعطي طيف COSY [شكل رقم: 3] بقع تعالق بين البروتون H-4 و مجموعتي مثيل على شكل إشارتين أحاديتين محمولتين على رابطة مضاعفة عند $\delta = 1.65 \text{ ppm}$ و $\delta = 1.77 \text{ ppm}$ موافقتين لـ CH_3-6 و CH_3-7 على التوالي، و مع البروتون الذي يظهر على شكل ثنائي-ثنائي عند $\delta = 3.14 \text{ ppm}$ موافق للبروتون H-3، يرتبط هذا الأخير مع الرابطة المضاعفة الثانية من خلال بقعة التعالق الملاحظة على نفس الطيف مع البروتون الأوليفي H-8.



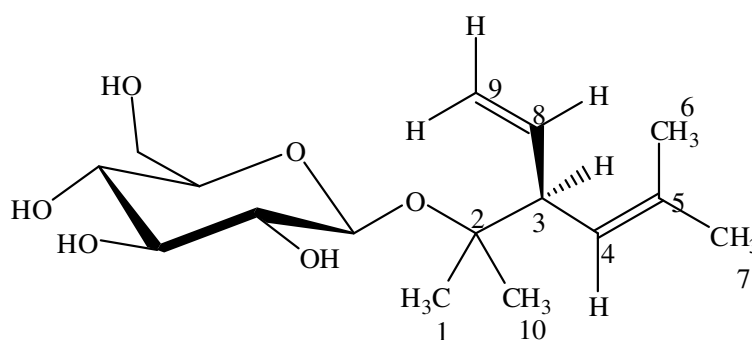
شكل-7a:- مختلف تعالقات COSY لهيكل المركب P1

يعطي البروتون H-3 على طيف HMBC [شكل رقم: 5] بقعة تعالق من نوع $2J_{C-H}$ مع الكربونات C-4 (123.1) و C-8 (138.5) إضافة إلى كربون رباعي اكسجيني يظهر عند $\delta = 79.5$ ppm اسند إلى الكربون C-2 الذي بدوره يعطي بقع تعالق مع مجموعتي مثيل تظهران عند 1.20 ppm و 1.27 ppm أسندتا إلى كل من C-1 و C-10 على الترتيب، ومع البروتون الأنوميري لسكر الجلوكوز H-1' ما يؤكد ارتباط السكر في الموقع 2 للأجليكون [شكل رقم: 7b].



شكل-7b:- مختلف تعالقات HMBC لهيكل المركب P1

لتحديد البنية الفراغية للمركب P1 الذي يحتوي على كربون C-3 الغير متناظر، قمنا بمقارنة قيمة الإزاحات الكيميائية، التعددية و ثابتة التزاوج للبروتونات: H-3، H-4، H-8، المدونة في الجدول-1- التي جاءت مشابهة لنفس المركب المعزول من النبتة *Matricaria chamomilla* L. [11] و الذي يملك كربون C-3 ذو توجيه β ، إضافة إلى بقعة التعالق الملاحظة على طيف ROESY [شكل رقم: 7] بين H-4 و H-3 و غيابها مع H-8 مكنتنا من اقتراح البنية النهائية للمركب P1 كما يلي :

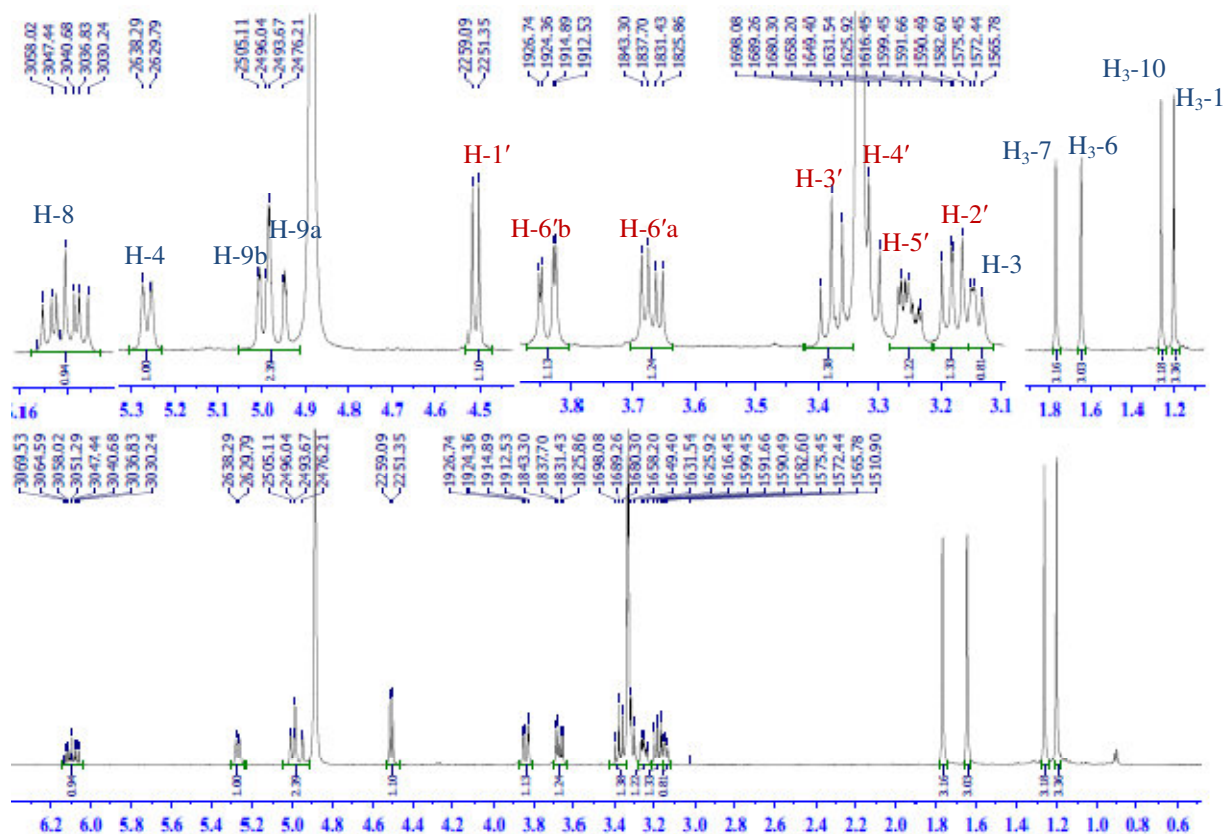


2,5-dimethyl-3-vinyl hex-4-ene-2-O- β -D-glucopyranoside

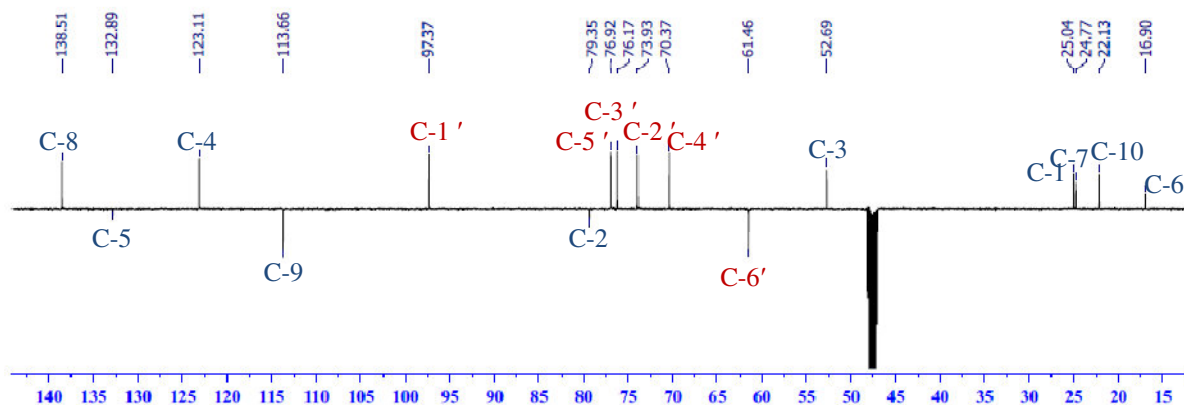
(Chamolol)

جدول رقم -1- : المعطيات الطيفية ^{13}C و $\text{RMN-}^1\text{H}$ (500 MHz, δ ; ppm, J en Hz ; 125 MHz, δ), للمركب P1 في الـ CD_3OD

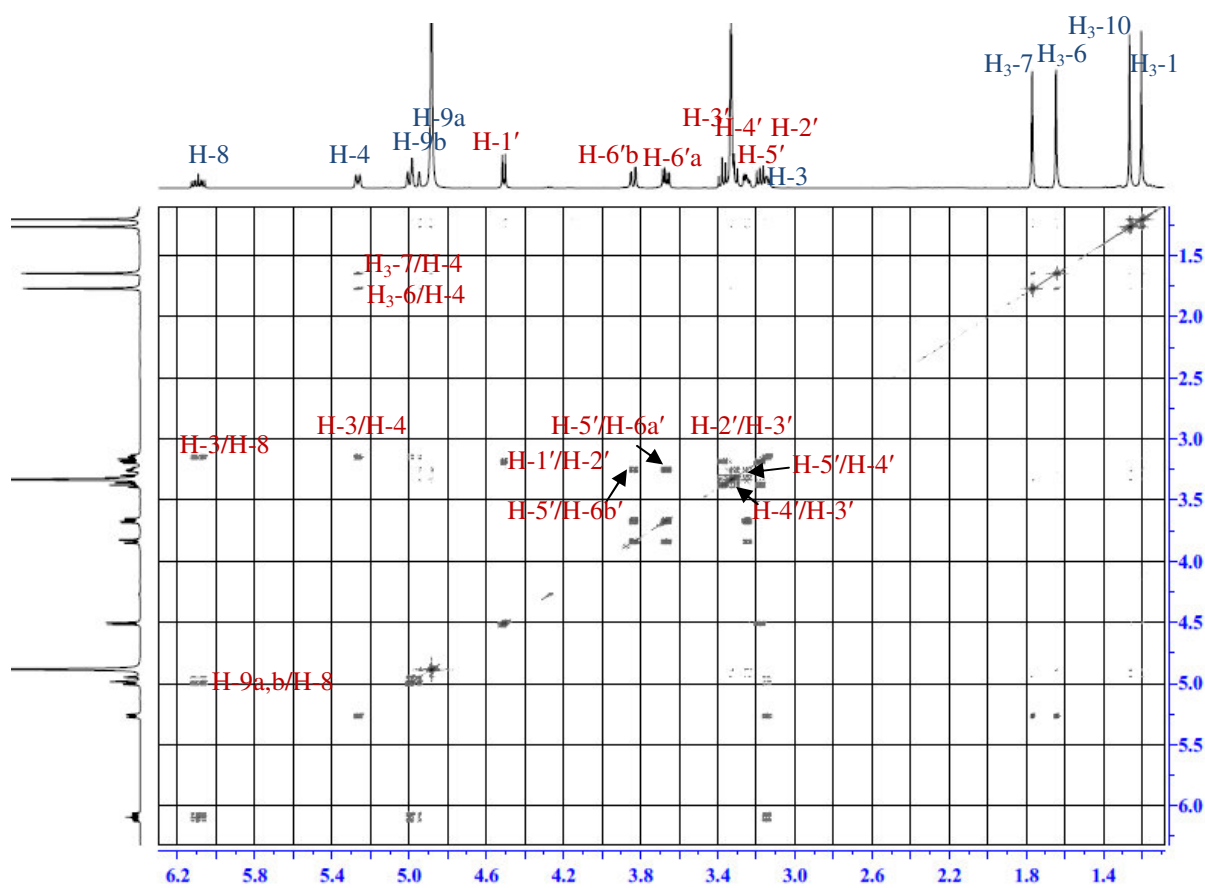
المركب P1 في (CD_3OD)					
الموضع	δ_{C}	δ_{H} m (J Hz)	الموضع	δ_{C}	δ_{H} m (J Hz)
1	25.0	1.27s			Glucose
2	79.5	-	1''	97.4	4.51, d (7.7)
3	52.7	3.14, dd (8.7-3.1)	2''	73.9	3.18, t (7.8)
4	123.1	5.27, d (8.5)	3''	76.9	3.38 t (8.8)
5	132.9	-	4''	70.4	3.32 t (7.2)
6	16.9	1.65, s	5''	76.2	3.26 m
7	24.8	1.77, s	6''	61.5	3.67, dd (11.9-5.6)
8	138.5	6.09 ddd (17.3-10.6-3.9)			3.84, dd (11.8-2.4)
9	113.6	4.96, d (9.1)			
		5.0, d (17.5)			
10	21.1	1.20 s			



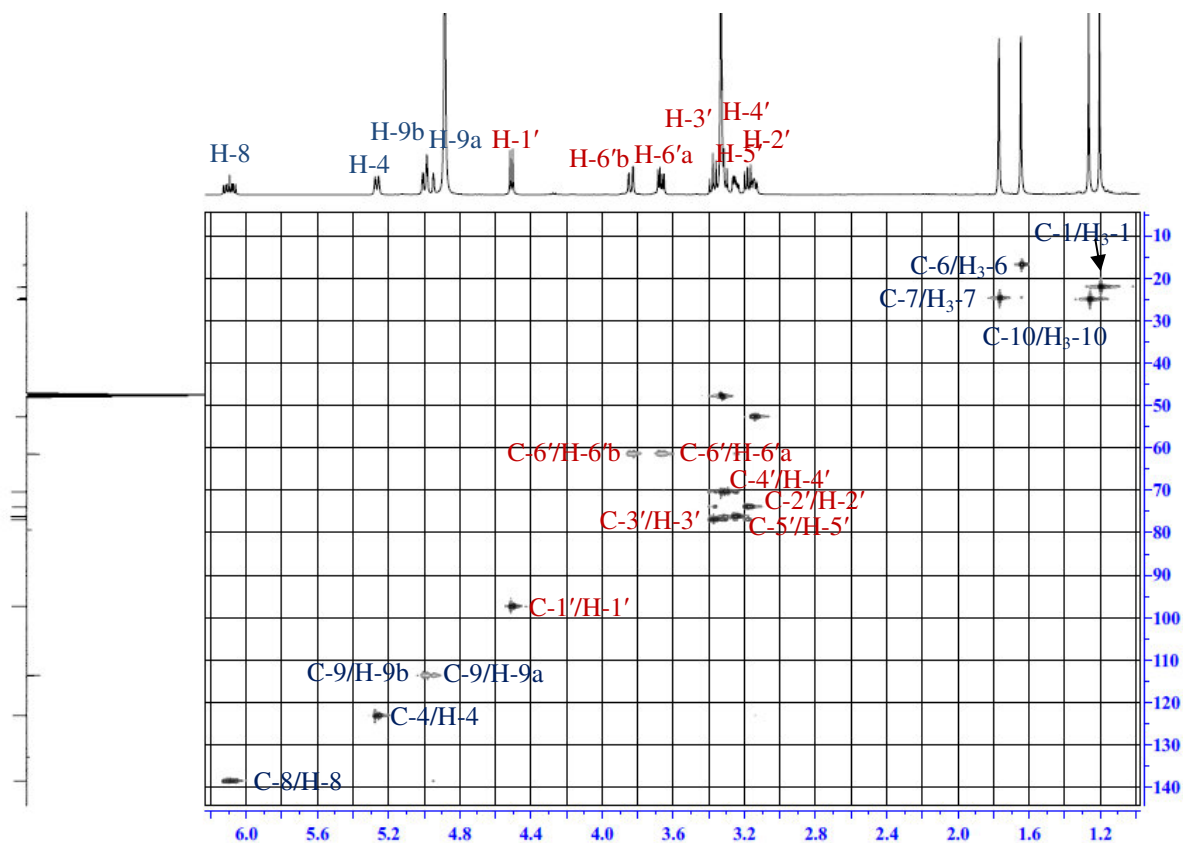
شكل رقم -1- : طيف الـ $\text{RMN-}^1\text{H}$ للمركب P1 في الـ CD_3OD



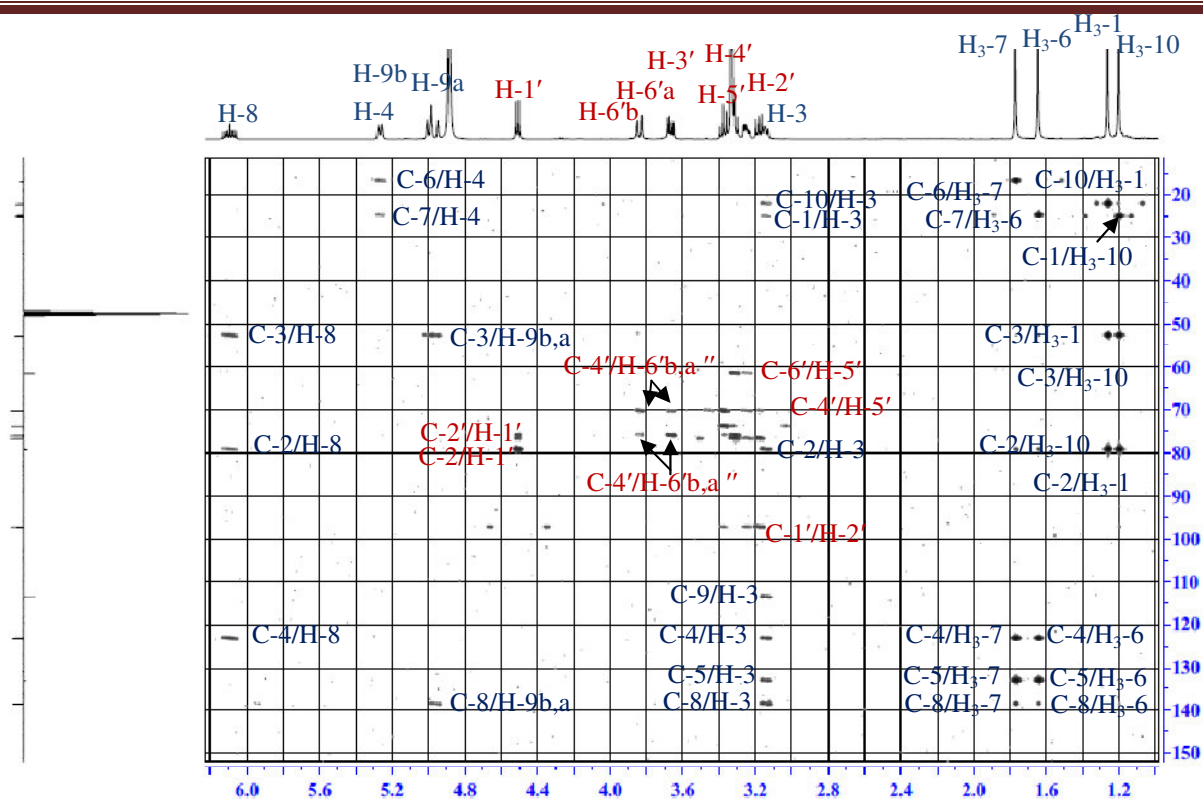
شكل رقم -2-: طيف الـ ^{13}C J_{Mod} للمركب P1 في الـ CD_3OD



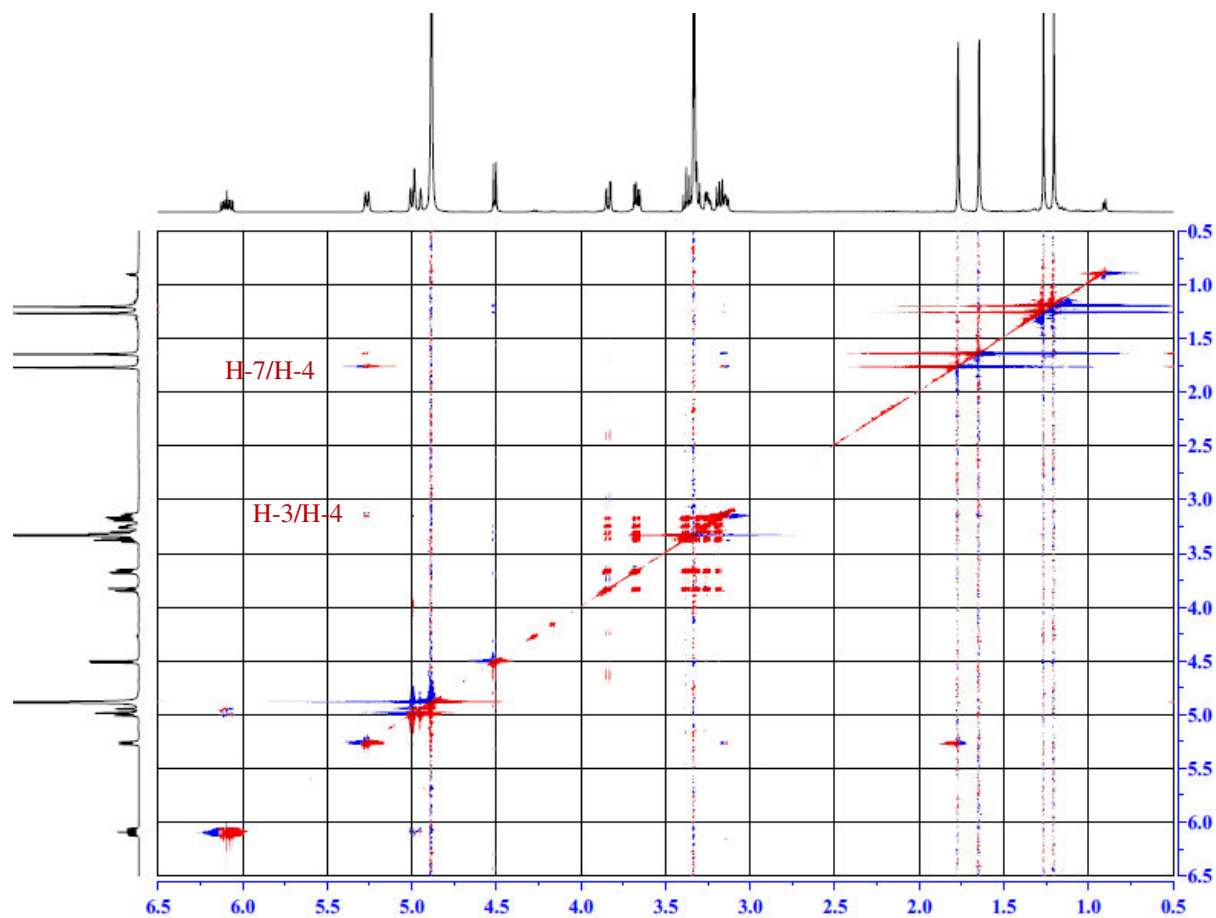
شكل رقم -3-: تمديد لطيف الـ COSY للمركب P1 في الـ CD_3OD



شكل رقم -4- : طيف الـ HSQC للمركب P1 في الـ CD₃OD



شكل رقم -5-: طيف الـ HMBC للمركب P1 في الـ CD₃OD



شكل رقم -6-: طيف الـ ROESY للمركب P1 في الـ CD₃OD

2- التعيين البنوي للمركب P2

يبين طيفا كل من ^{13}C و $\text{RMN-}^1\text{H}$ [شكل رقم: 9-8] للمركب P2 و جود 5 إشارات في مجال الحلقة العطرية، حيث يظهر على طيف $\text{RMN-}^1\text{H}$ [شكل رقم: 8] 5 إشارات في مجال البروتونات العطرية جاءت كما يلي:

نظام AB يتمثل في إشارتين ثنائيتين عند $\delta = 7,62\text{ppm}$ و $\delta = 6,83\text{ ppm}$ بثابتة تزاوج ($J = 15,8\text{ Hz}$) دلالة على وجود رابطة مضاعفة ثنائية الاستبدال $\text{CH} = \text{CH}$ بتشكيلة مفروق (Trans) أسندتا إلى كل من H-7 و H-8 على الترتيب.

نظام ABX جاء على شكل ثلاث إشارات بتكامل 1H لكل واحدة في مجال البروتونات العطرية، الأولى على شكل ثنائي ($J = 1,8\text{ Hz}$) عند $\delta = 7,20\text{ ppm}$ و الثانية على شكل ثنائي - ثنائي ($J = 8,2-1,8\text{ Hz}$) عند $\delta = 7,08\text{ ppm}$ و الثالثة على شكل ثنائي ($J = 8,2\text{ Hz}$) عند $\delta = 6,83\text{ ppm}$ ، نظرا لتعددية هذه الإشارات الثلاثة لا يمكن أن تنسب إلا لحلقة عطرية ثلاثية الاستبدال في المواضع 1، 3 و 4 أسندت هذه البروتونات إلى كل من H-2، H-6 و H-5 على الترتيب.

كما يبين نفس الطيف وجود مجموعة ميتوكسي تظهر على شكل إشارة أحادية بتكامل 3H تظهر عند $\delta = 3,92\text{ ppm}$

بالاعتماد على طيف HSQC [شكل رقم: 10] تمكنا من ربط كل البروتونات السابقة بالكربونات الحاملة لها و التي تظهر عند، (111.7)، C-2، (116.6)، C-5، (124.0)، C-6، (146.8)، C-7، (116.0)، C-8، (56.4) OCH_3

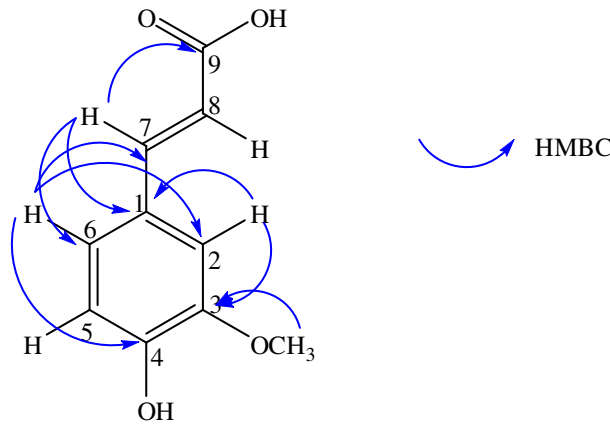
تميز طيف $\text{RMN-}^{13}\text{C}$ [شكل رقم: 10] بوجود إشارة لكربون رباعي تظهر عند $\delta = 168,0\text{ ppm}$ خاص بكربونيل لوظيفة حمضية، إضافة إلى وجود كربون خاص بمجموعة الميتوكسي، كربونان إيثيليان موافقين إلى مجموعة $\text{CH} = \text{CH}$ و 6 ذرات كربون في مجال الحلقة العطرية يؤكد المعطيات المذكورة أعلاه.

إلى هنا نستنتج أن المركب P2 يحتوي على حلقة عطرية ثلاثية الاستبدال و ثلاث مستبدلات (مجموعة $\text{CH} = \text{CH}$ ، مجموعة ميتوكسي و وظيفة حمضية).

لمعرفة تموضع المستبدلات الثلاث فوق الحلقة العطرية بالنسبة لبعضها، لجانا إلى طيف HMBC [شكل رقم: 11] الذي يبين اتصال المجموعة $\text{CH} = \text{CH}$ بمجموعة كربونيل الحمض من جهة و الحلقة العطرية

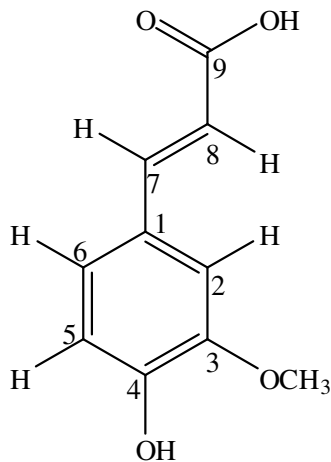
من جهة أخرى، نظرا للتعلق الملحوظ بين البروتون H-7 لهذه المجموعة و كربون الكربونيل، وبقع التعلق بين هذا البروتون و الكربونين C-2، C-6، إضافة إلى الكربون الذي يظهر عند $\delta=127.8$ لا يمكن أن يكون إلا للكربون C-1 للحلقة العطرية.

على نفس الطيف نلاحظ بقع تعلق بين البروتون H-6 و الكربونين C-2، C-7 المدونين في الجدول-2- و الكربون الذي يظهر عند $\delta=150.5$ ppm الموافق للكربون C-4، قيمة إزاحته الكيميائية و غياب أي بقع تعلق مع المستبدلات المذكورة اعلاه تؤكد انه حامل لمجموعة هيدروكسيل، كما نلاحظ بقع تعلق بين البروتون H-2 و الكربونات C-4، C-6، C-7 و الكربون الذي يظهر عند $\delta=149.4$ ppm اسند إلى الكربون C-3، يعطي هذا الأخير بقعة تعلق مع مجموعة الميتوكسي ما يؤكد ارتباطها بالحلقة العطرية في الموقع 3 [شكل رقم: 12].



شكل-12:- مختلف تعلقات HMBC لهيكل المركب P2

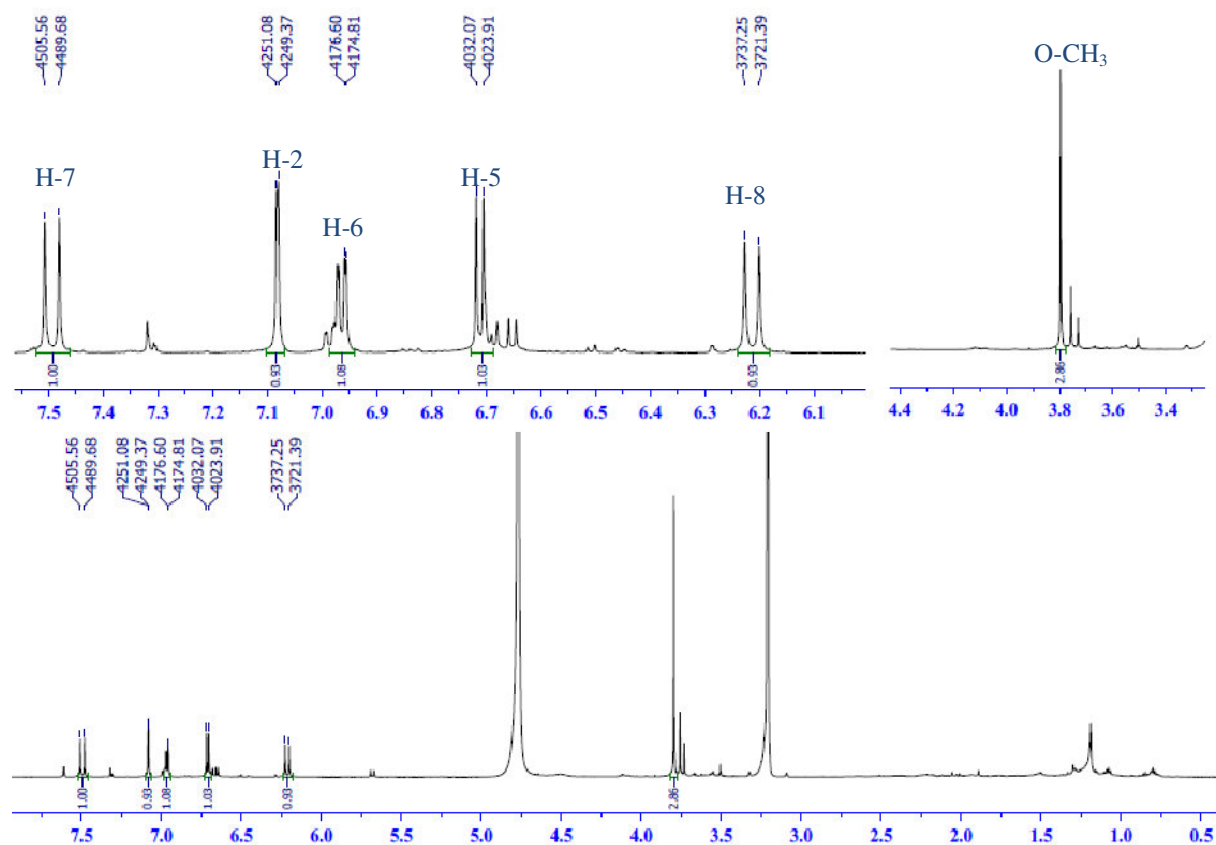
كل هذه المعطيات السابقة المدونة في الجدول-2- تسمح لنا بإعطاء الصيغة النهائية المستوية للمركب P2



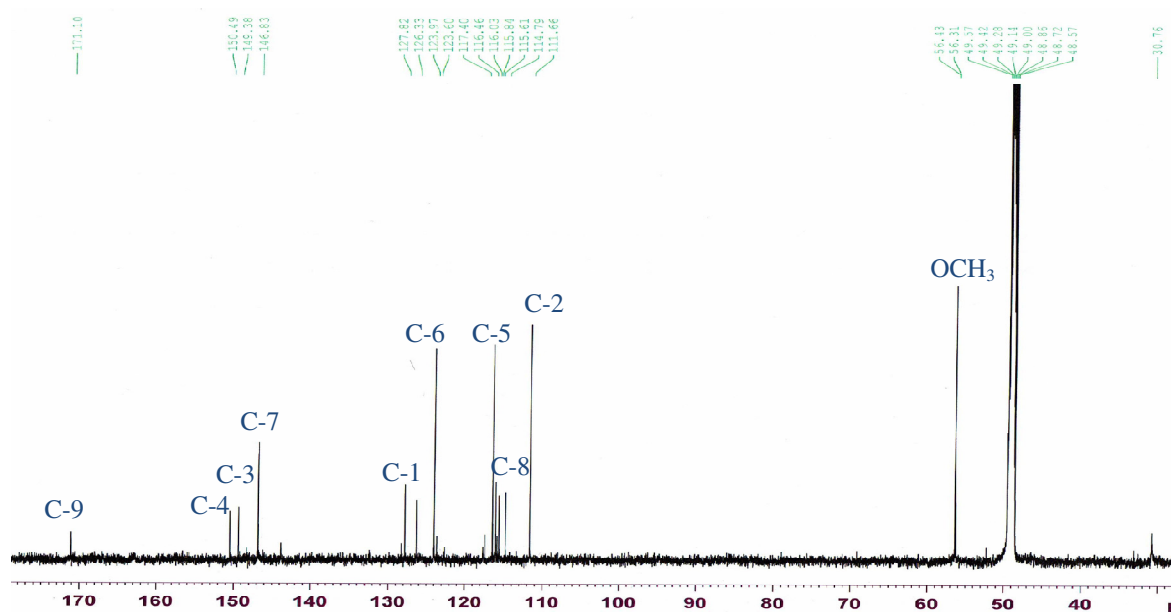
Acide ferulique

جدول رقم-2 - المعطيات الطيفية ^{13}C و $\text{RMN-}^1\text{H}$ (500 MHz, δ ; ppm, J ; Hz , 125 MHz, δ ;), للمركب P2 في CD_3OD

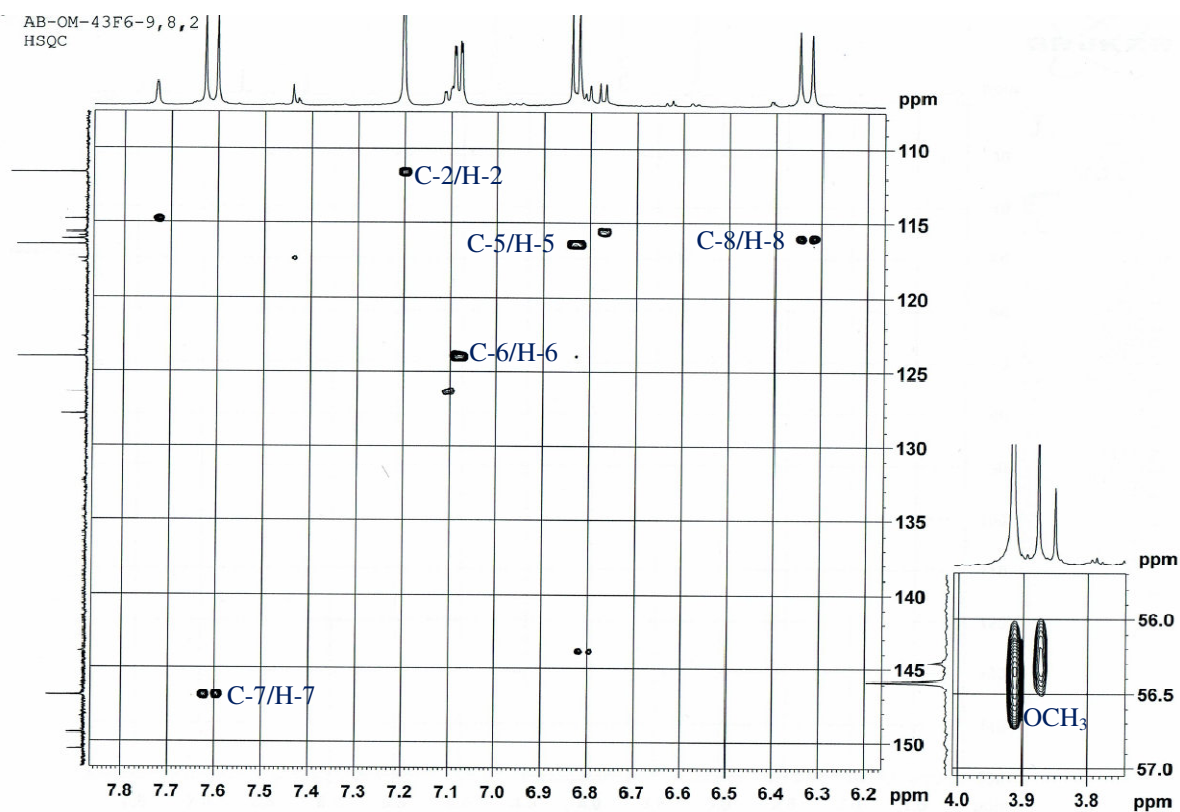
المركب P2 في (CD_3OD)		
الموضع	δ_{C}	δ_{H} , m (J Hz)
1	127.8	-
2	111.7	7.20, d (1.8)
3	149.4	-
4	150.5	-
5	116.6	6.83, d (8.2)
6	124.0	7.08, dd (8.2-1.8)
7	146.8	7.62, d (15.80)
8	116.0	6.63, d (15.80)
9	171.1	-
OCH_3	56.4	3.92, s



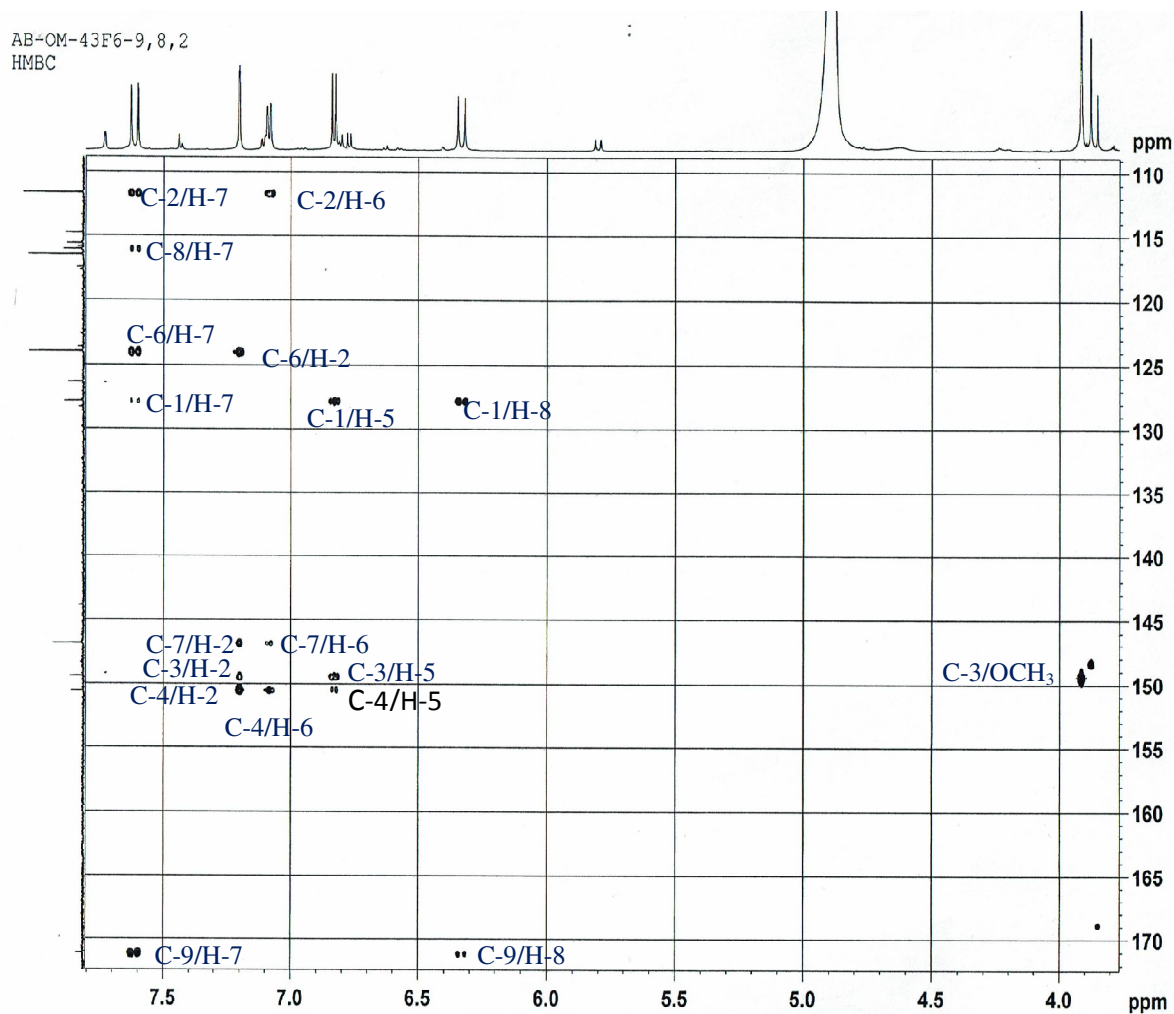
شكل رقم 8-:- طيف الـ ^1H RMN للمركب P2 في الـ CD_3OD



شكل رقم 9-:- طيف الـ ^{13}C J_{Mod} للمركب P2 في الـ CD_3OD



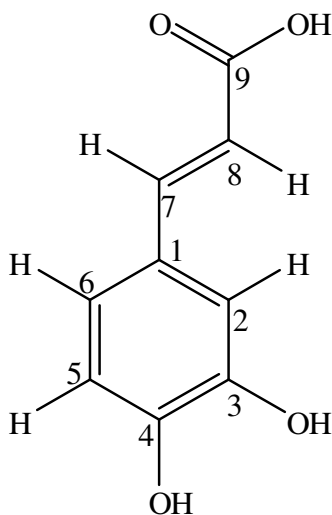
شكل رقم 10-: طيف الـ HSQC للمركب P2 في الـ CD₃OD



شكل رقم 11-: طيف الـ HMBC للمركب P2 في الـ CD₃OD

3- التعين البنوي للمركب P3

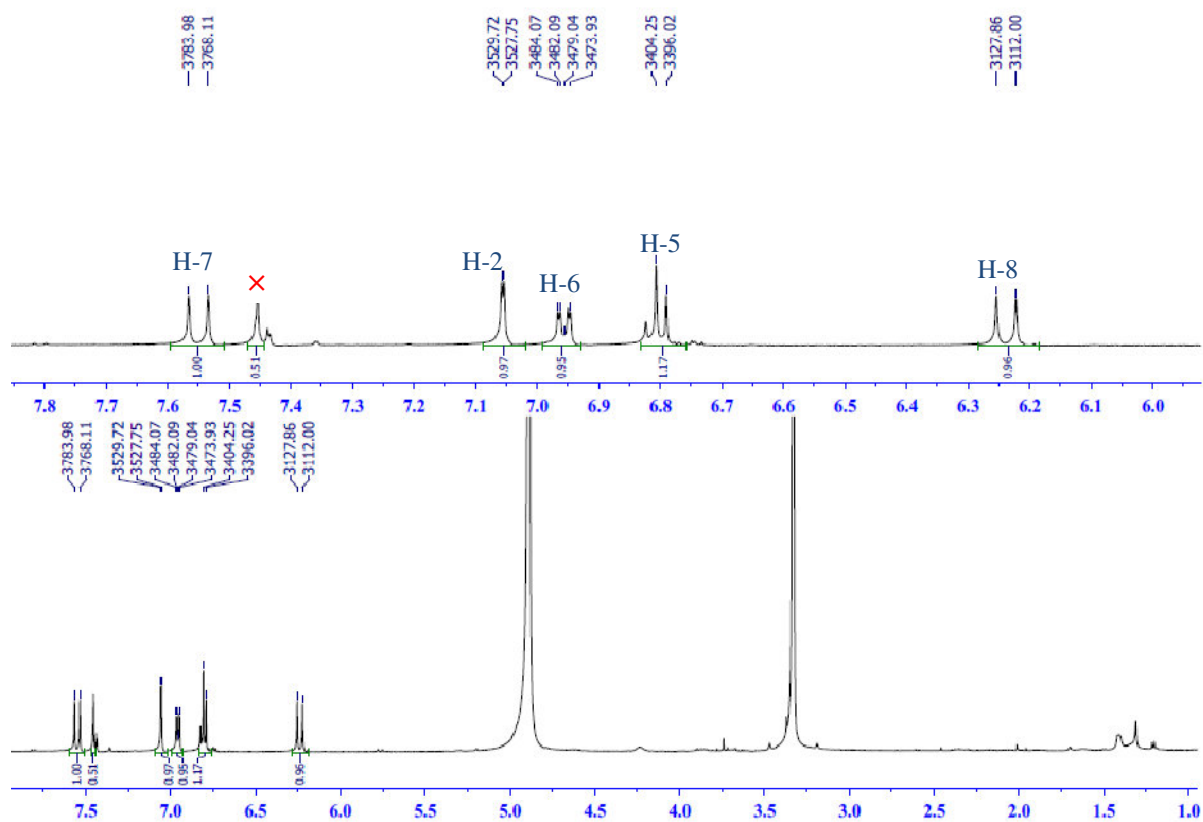
يظهر طيف $^1\text{H-NMR}$ [شكل رقم: 13] للمركب P3 تشابه كلي بين إشاراته الطيفية و إشارات سابقه المركب P2 من حيث قيم الإزاحات الكيميائية، التعددية و ثابتة التزاوج للبروتونات المسجلة في الجدول 3، إلى انه يسجل غياب مجموعة الميتوكسي على طيف المركب P3 و عليه يمكن تحديد الصيغة الكيميائية للمركب P3 كما يلي:



Acide cafeique

جدول رقم 3- : المعطيات الطيفية $^1\text{H-NMR}$, (500 MHz, δ ; ppm, J ; Hz), للمركب P3 في الـ CD_3OD

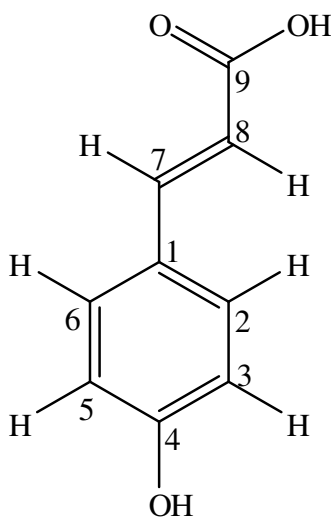
المركب P3 في (CD_3OD)	
الموضع	δ_{H} m (J Hz)
1	-
2	7.05 d (2.0)
3	-
4	-
5	6.80 d (8.2)
6	6.96 dd (8.2-2.0)
7	7.75 d (15.9)
8	6.24 d (15.9)
9	-



شكل رقم 13-: طيف الـ ¹H RMN للمركب P3 في الـ CD₃OD

4- التعيين البنوي للمركب P4

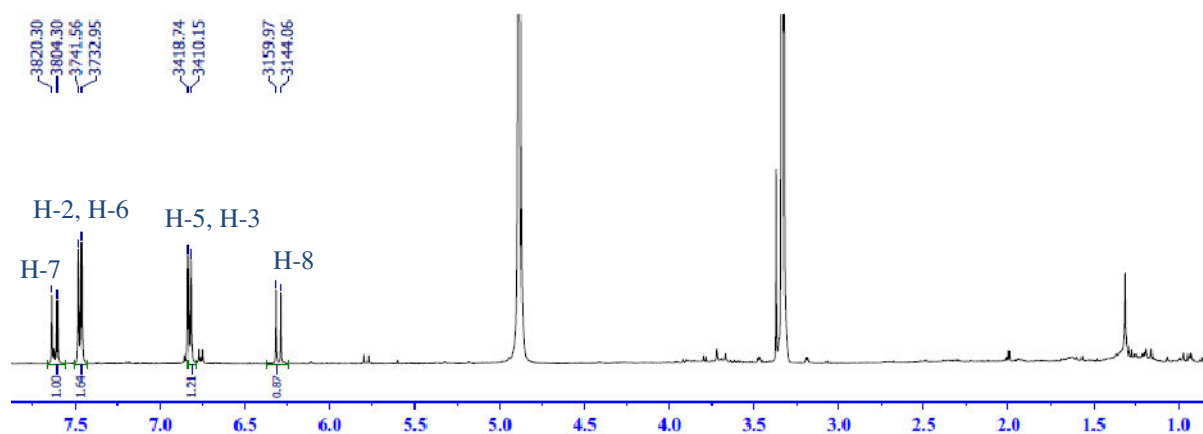
يظهر طيف $^1\text{H-NMR}$ [شكل رقم: 14] للمركب P4 وجود مجموعة Coumaroyl جاءت إشارات على شكل، إشارتين ثنائيتين مميزتين لرابطة مضاعفة ثنائية الاستبدال بتشكيلة مفروق (*Trans*) تظهران عند $\delta = 6.30 \text{ ppm}$ و $\delta = 7.62 \text{ ppm}$ بتكامل 1H و بثابتة تزاوج ($J = 16.0 \text{ Hz}$) لكل واحدة، اسندا إلى كل من H-7 و H-8 على الترتيب، إضافة إلى إشارتين ثنائيتين بتكامل 2H و ثابتة تزاوج ($J = 8.6 \text{ Hz}$) من نوع *Ortho* مميزتان لحلقة عطرية ثنائية الاستبدال في الموقعين 1 و 4، تظهر الأولى عند $\delta = 6.83 \text{ ppm}$ أسندت إلى البروتونين H-3، H-5، و الثانية عند $\delta = 7.47 \text{ ppm}$ أسندت إلى البروتونين H-2، H-6 يؤكد طيف $^{13}\text{C } J_{Mod}$ للمركب P4 [شكل 15] المعلومات السابقة بوجود 7 ذرات كربون، حيث نلاحظ وجود إشارتين مميزتين لرابطة مضاعفة $\text{CH} = \text{CH}$ إضافة إلى 4 إشارات خاصة لحلقة عطرية ثنائية الاستبدال، زيادة على هذا وجود مجموعة كربونيل خاصة بوظيفة حمضية. تمكنا من HSQC [شكل 16] نسب البروتونات للكربونات الحاملة لها . لتحديد موقع المستبدلات على الحلقة العطرية لجانا إلى طيف HMBC [شكل 17] الذي يظهر بقع تعالق بين البروتون H-8 و الوظيفة الحمضية، و بقعة تعالق بين نفس البروتون والكربون الذي يظهر عند $\delta = 125.8 \text{ ppm}$ الموافق للكربون C-1 للحلقة العطرية. قيمة الازاحة الكيميائية للكربون C-4 طيف $^{13}\text{C } J_{Mod}$ مقارنة بالمراجع المكتبية [12] تدل على انه يحمل مجموعة هيدروكسيل ، كل هذه المعطيات تقودنا الى البنية النهائية للمركب P4.



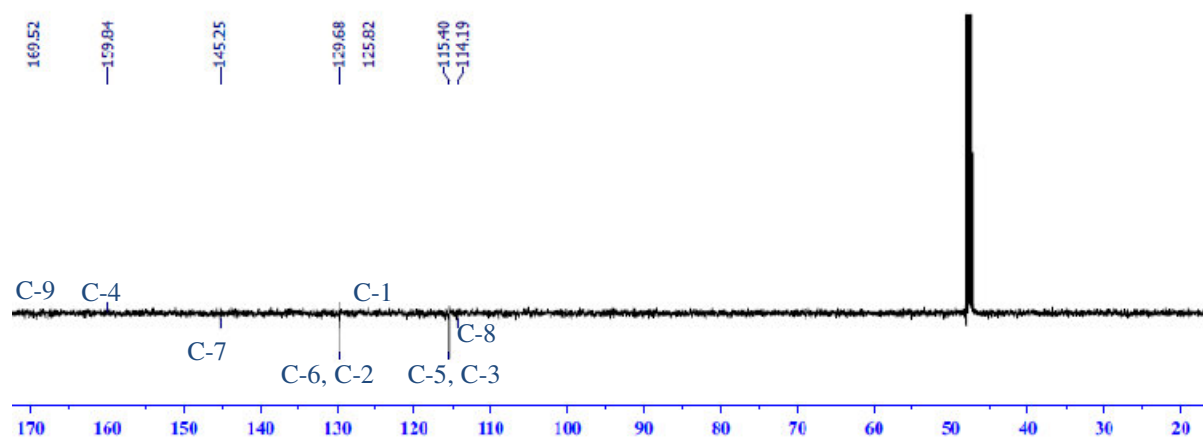
Acide Coumarique

جدول رقم 4- : المعطيات الطيفية ^{13}C و $\text{RMN-}^1\text{H}$ للمركب P4 في CD_3OD (500 MHz , δ ; ppm, J ; Hz , 125 MHz , δ);

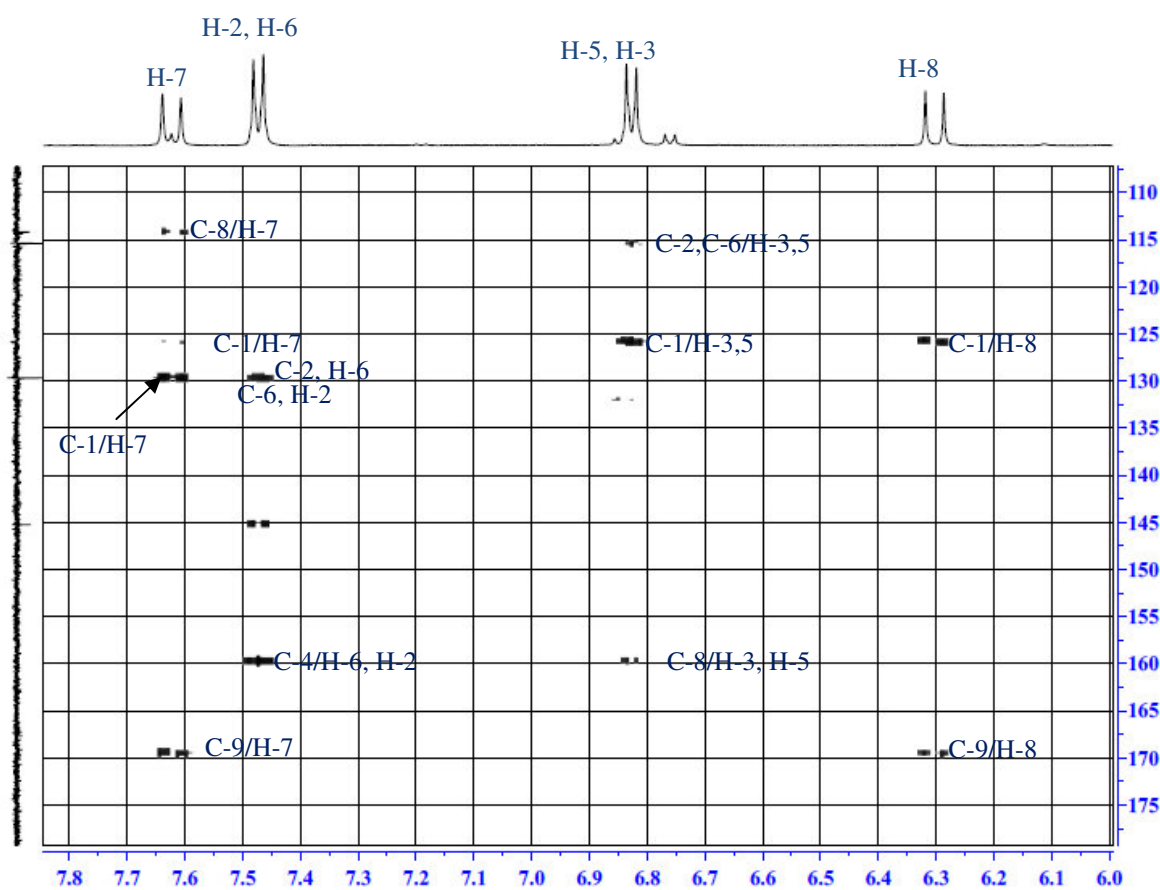
المركب P4 في (CD_3OD)		
الموضع	δ_{C}	δ_{H} m (J Hz)
1	125.8	-
2	129.7	7.47 d (8.6)
3	115.4	6.83 d (8.6)
4	159.8	-
5	115.4	6.83 d (8.6)
6	129.7	7.47 d (8.6)
7	145.5	7.62 d (16.0)
8	114.2	6.60 d (16.0)
9	169.5	-



شكل رقم 14- : طيف الـ $\text{RMN-}^1\text{H}$ للمركب P4 في CD_3OD



شكل رقم 15:- طيف الـ $^{13}\text{C } J_{Mod}$ للمركب P4 في الـ CD_3OD



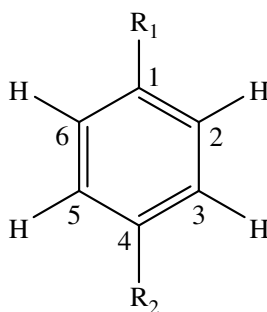
شكل رقم 16:- طيف الـ HMBC للمركب P4 في الـ CD_3OD

5- التعيين البنوي للمركب P5

أعطى طيف الكتلة $MS\ ES^-$ [شكل رقم: 17] للمركب P5 قيمة شبه جزئية عند $m/z = 137$ لـ $[M-H]^-$ موافقة لصيغة مجملة $C_7H_6O_3$ هي نفسها الصيغة المجملة لـ *Acide p-hydroxy-benzoïque*.

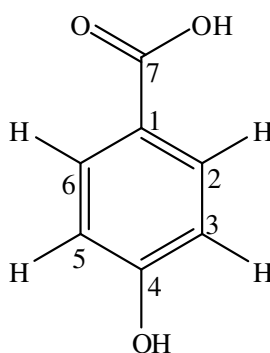
تظهر إشارات المركب P5 على طيف $RMN-^1H$ [شكل رقم: 18] في مجال البروتونات العطرية على شكل إشارتين ثنائيتين بتكامل 2H لكل واحدة، و بثابتة تزاوج ($J = 8.7\ Hz$) دلالة على وجود حلقة عطرية ثنائية الاستبدال من نوع (*para*) [شكل رقم: 15]، تظهر الإشارة الأولى عند $\delta = 6.83\ ppm$ موافقة للبروتونين H-3 و H-5 قيمة ازاحتها الكيميائية توحى إلى وجود مجموعة هيدروكسل مجاورة لهما لا يمكن ان تكون إلا في الموقع 4، و الإشارة الثانية تظهر عند $\delta = 7.79\ ppm$ موافقة للبروتونين H-2

و H-6.



شكل رقم-19-: البنية الأولية للمركب P5

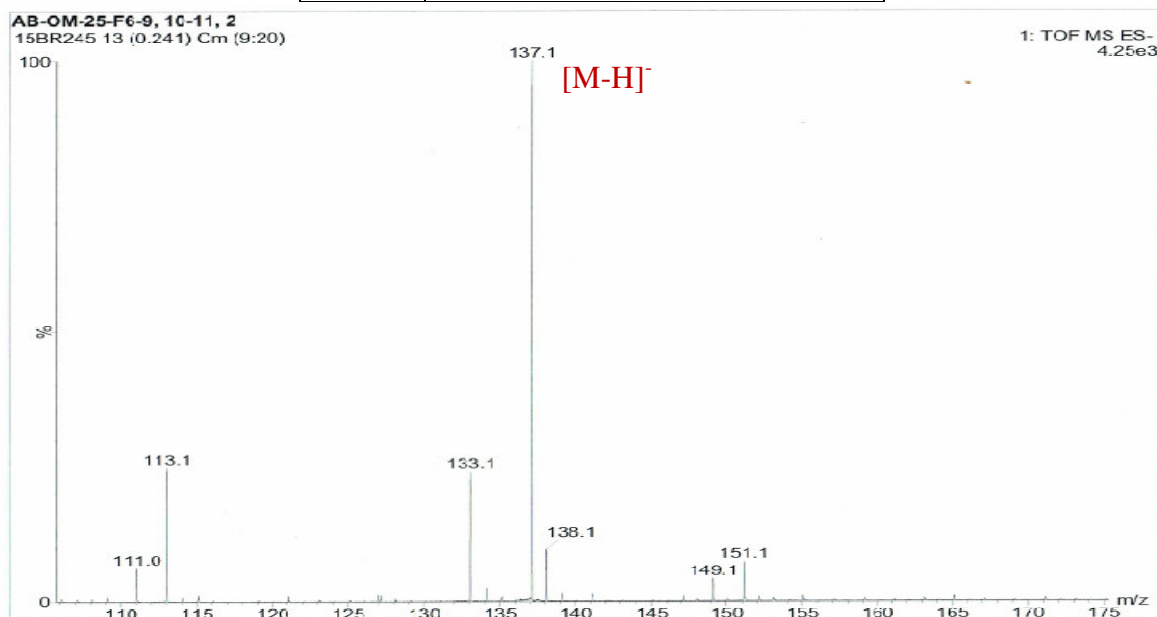
بمطابقة هذه النتائج مع سابقاتها لطيف الكتلة $MS\ ES^-$ التي تفرض وجود وظيفة حمضية في الموقع 1 للحلقة العطرية ، هذا يتماشى مع الصيغة النهائية للمركب P5



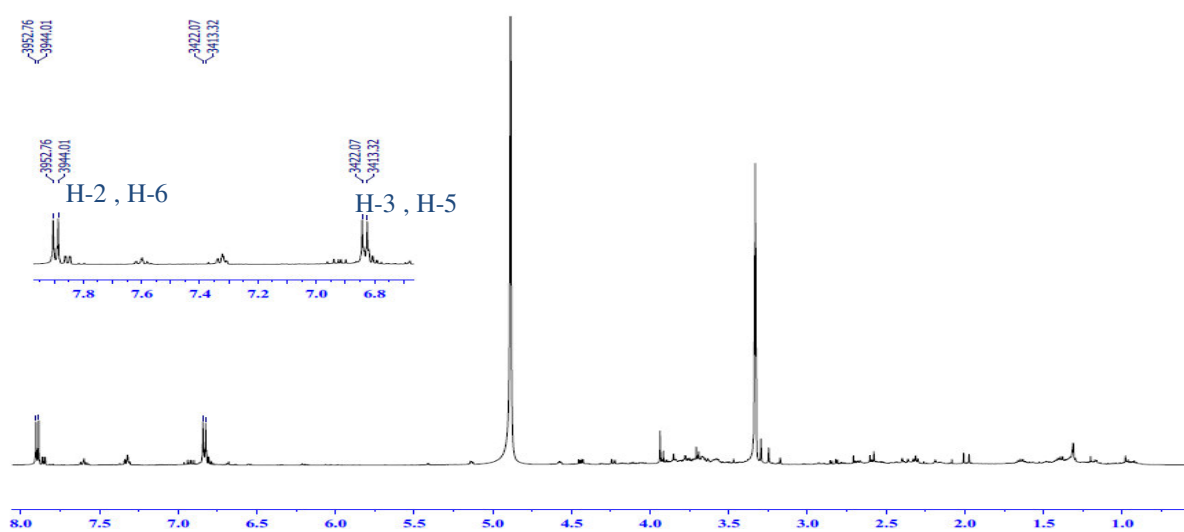
Acide p-hydroxy-benzoïque

جدول رقم 5- : المعطيات الطيفية ^{13}C و $\text{RMN-}^1\text{H}$ (500 MHz, δ ; ppm, J ; Hz , 125 MHz, δ), للمركب P27 في CD_3OD

المركب P5 في (CD_3OD)	
الموضع	δ_{H} m (J Hz)
1	-
2, 6	7.79 d (8.7)
3, 5	6.83 d (8.7)
4	-
7	-



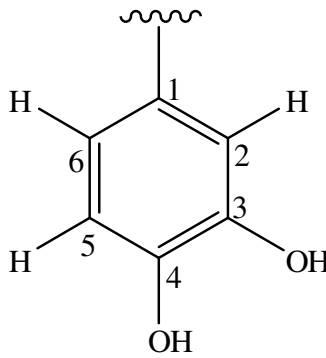
شكل رقم 17- : طيف الكتلة MS ES- للمركب P5 في CD_3OD



شكل رقم 18- : طيف $\text{RMN-}^1\text{H}$ للمركب P5 في CD_3OD

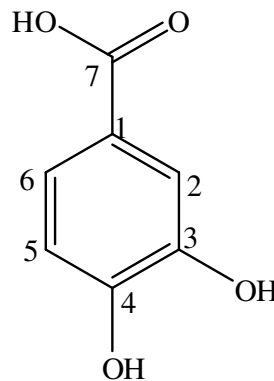
6- التعيين البنوي للمركب P6

يبين طيف $^1\text{H-NMR}$ [شكل رقم: 20] وجود حلقة عطرية ثلاثية الاستبدال تظهر إشارات بتكامل 1H لكل واحدة، الأولى على شكل إشارة عريضة عند $\delta = 7.46 \text{ ppm}$ موافقة للبروتون H-2، تليها إشارة ثنائية عريضة بثابتة تزاوج ($J = 8.0 \text{ Hz}$) تظهر عند $\delta = 7.45 \text{ ppm}$ موافقة للبروتون H-6، وإشارة ثنائية بثابتة تزاوج ($J = 8.0 \text{ Hz}$) موافقة للبروتون H-5 تظهر عند $\delta = 6.82 \text{ ppm}$ [شكل رقم: 15]، بالمقارنة قيم الإزاحات الكيميائية لهذه البروتونات بمراجع مكتبية^[12] توحى لنا وجود نظام أورثو (*ortho*) ثنائي الهيدروكسيل على هذه الحلقة في الموضعين 3 و4.



شكل رقم-21: البنية الأولية للمركب P6

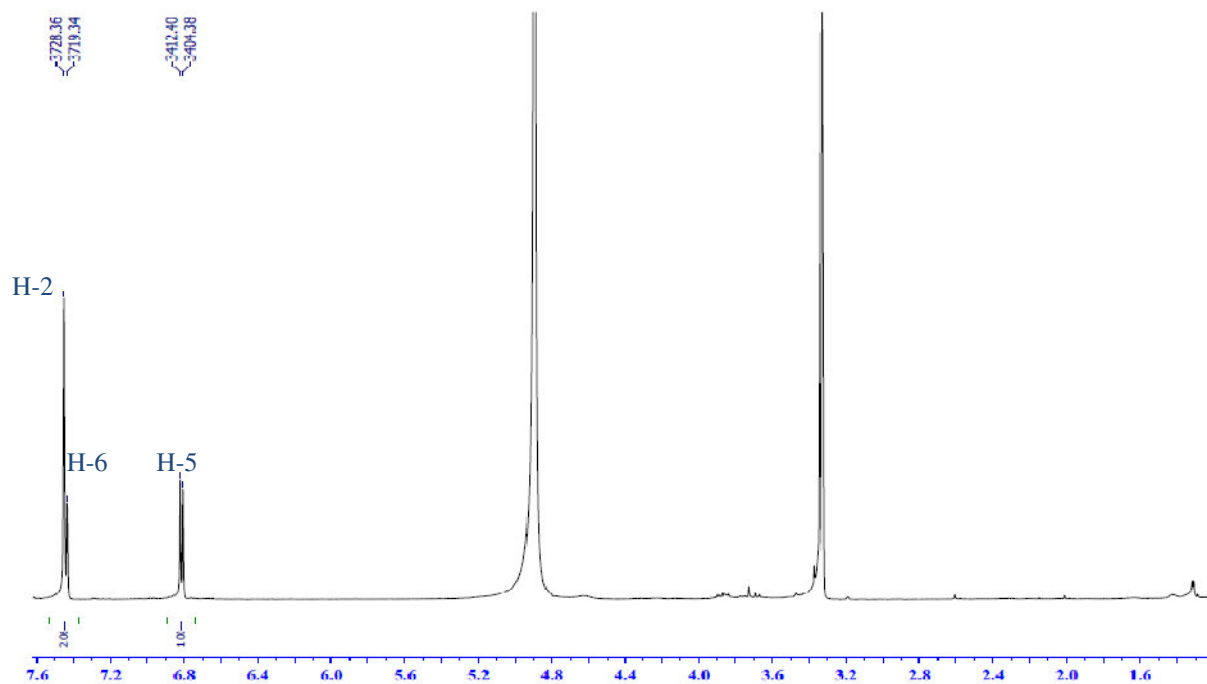
إضافة إلى المعلومات السابقة أعطى طيف الكتلة MS ES^- [شكل رقم: 22] للمركب P5 قيمة شبه جزئية عند $m/z = 153$ $^- [M-H]$ موافقة لصيغة مجملة $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$ هي نفسها الصيغة المجملة لـ Acide protocatechique وهذا يناسب البنية الأولية للمركب P6، وبمطابقة المعطيات الطيفية للـ $^1\text{H-NMR}$ مع معطيات طيف الكتلة MS ES^- التي تفرض علينا وجود وظيفة حمضية في الموقع 1 للحلقة و عليه فان الصيغة النهائية للمركب P6 هي:



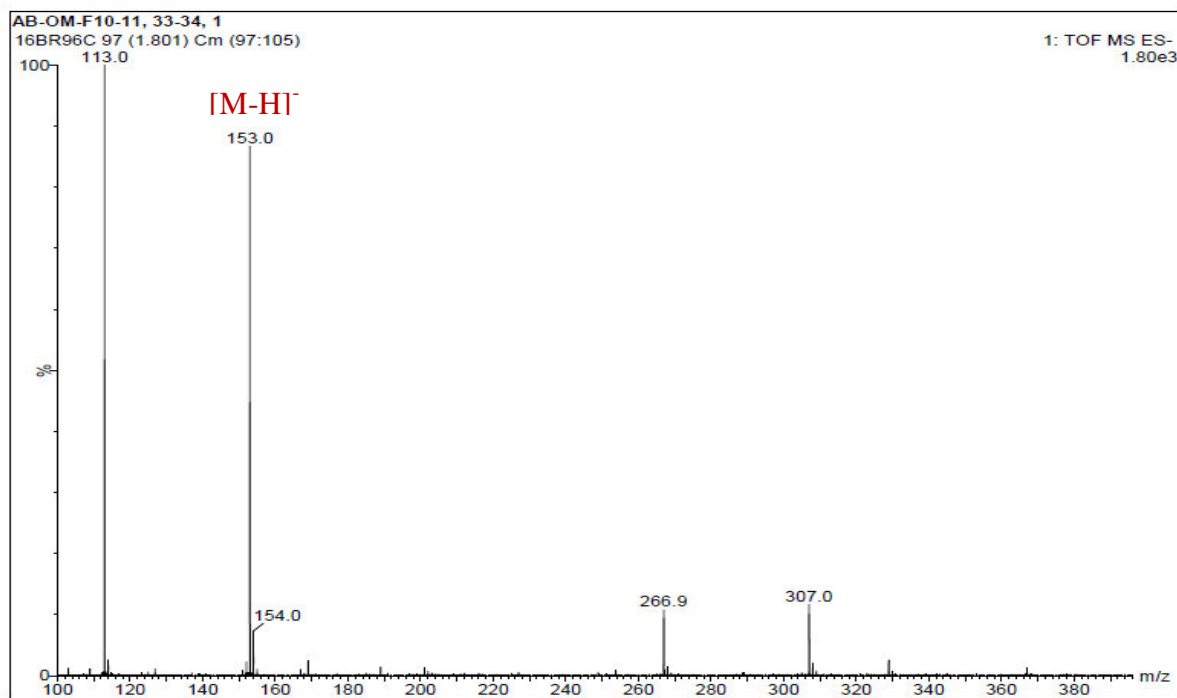
Acide protocatechique

جدول رقم 6- : المعطيات الطيفية ^1H -RMN, (δ ; ppm, J en Hz), للمركب P6 في الـ CD_3OD

المركب P6 في CD_3OD	
الموضع	δ_{H} m (J Hz)
1	-
2	6.82 d (8.0)
3	-
4	-
5	7.45 d (8.0)
6	7.46 s
7	-



شكل رقم 20- : طيف الـ ^1H -RMN للمركب P4 في الـ CD_3OD



شكل رقم -22-: طيف مطيافية الكتلة للمركب P6 في الـ CD₃OD

7- التعيين البنوي للمركب P7

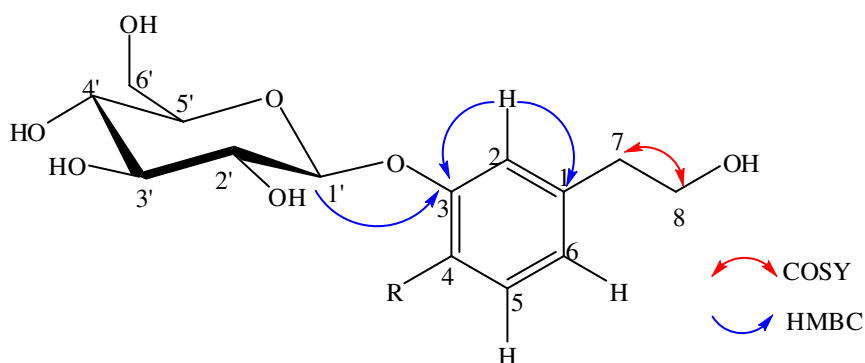
يظهر طيف $^{13}\text{C } J_{Mod}$ للمركب P7 [شكل رقم: 23] وجود 14 إشارة كربون، 6 إشارات منها تظهر في مجال الحلقة العطرية، 6 إشارات مميزة لوحدة هكسوز، إشارتين موافقتين لمجموعتي ميثيلين، أحدهما ذات تهجين من نوع sp^3 (CH_2) واحدة منها تحمل ذرة أكسجين ($\text{CH}_2\text{-O}$) يظهر طيف $\text{RMN-}^1\text{H}$ [شكل رقم: 24] للمركب P7 بروتونات عطرية على شكل نظام ABX تدل على وجود حلقة ثلاثية الاستبدال، حيث جاءت بروتوناتها كما يلي:

- إشارة على شكل ثنائي متكامل 1H و بثابتة تزاوج ($J = 1.4 \text{ Hz}$) عند $\delta = 7.10 \text{ ppm}$ موافقة إلى H-2
- إشارة على شكل ثنائي-ثنائي متكامل 1H و بثابتة تزاوج ($J = 8.1\text{-}1.6 \text{ Hz}$) عند $\delta = 6.81 \text{ ppm}$ ، موافقة إلى البروتون H-6
- إشارة على شكل ثنائي متكامل 1H و بثابتة تزاوج ($J = 8.1 \text{ Hz}$) عند $\delta = 6.79 \text{ ppm}$ ، موافقة للبروتون H-5.

على نفس الطيف نلاحظ وجود إشارة ثنائية تظهر ($J = 7.4 \text{ Hz}$) عند $\delta = 4.77 \text{ ppm}$ موافقة لبروتون أنوميري عرف على انه سكر الجلوكوز اعتمادا على الأطياف (COSY, HSQC, HMBC) [شكل رقم: 25-26-27].

كما يبين طيف COSY [شكل رقم: 25] وجود نظام A_2X_2 على شكل إشارتين ثلاثيتين متكامل 2H، دلالة على أن هذا المركب يحمل مجموعة ايثيل متصلة بذرة أكسجين، نظرا للإزاحة الكيميائية للإشارة الثلاثية الأولى $\text{CH}_2\text{-O}$ التي تظهر عند $\delta = 3.73 \text{ ppm}$ و بثابتة تزاوج ($J = 7.0 \text{ Hz}$) أسندت إلى H₂-8، إما الإشارة الثلاثية الثانية تظهر عند ($J = 5.7 \text{ Hz}$) عند $\delta = 2.75 \text{ ppm}$ موافقة للبروتون H₂-7 متصلة بالحلقة العطرية.

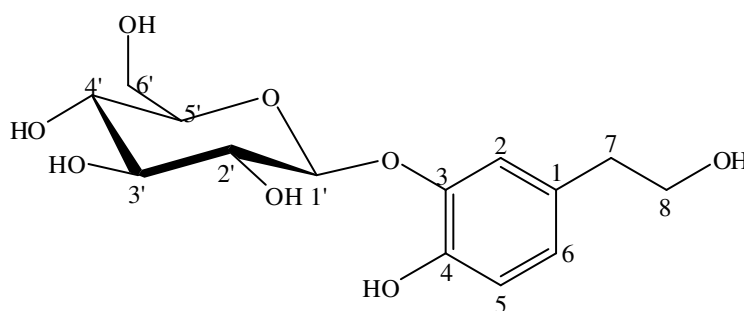
كل هذه المعطيات تعطينا فكرة على أن المركب P7 يحتوي على مستبدلين يرتبطان بحلقة عطرية ثلاثية الاستبدال، لتحديد تموضع هذين المستبدلين لجانا إلى طيف HMBC [شكل رقم: 27] الذي يظهر بقع تعالق بين البروتون H-2 و الكربونين اللذين يظهران عند $\delta = 123.8 \text{ ppm}$ و $\delta = 145.2 \text{ ppm}$ أسندا إلى كل من C-6 و C-3 على الترتيب، على نفس الطيف نلاحظ بقعة تعالق بين الكربون C-1 و البروتون H₂-7 ما يدل على أن مجموعة الايثيل محمولة في الموقع 1 للحلقة، وبقعة تعالق أخرى بين الكربون C-3 و البروتون الأنوميري لسكر الجلوكوز ما يدل على أن هذا الأخير محمول في الموقع 3 للحلقة [شكل رقم: 28].



شكل 28 مختلف تعالقات COSY و HMBC لهيكل المركب P7

اما الإشارة الموافقة للكربون C-4 تظهر على طيف $^{13}\text{C } J_{Mod}$ [شكل رقم: 23] عند $\delta = 157.1 \text{ ppm}$ بمقارنتها بالمراجع تبين أنها حاملة لمجموعة هيدروكسيل.

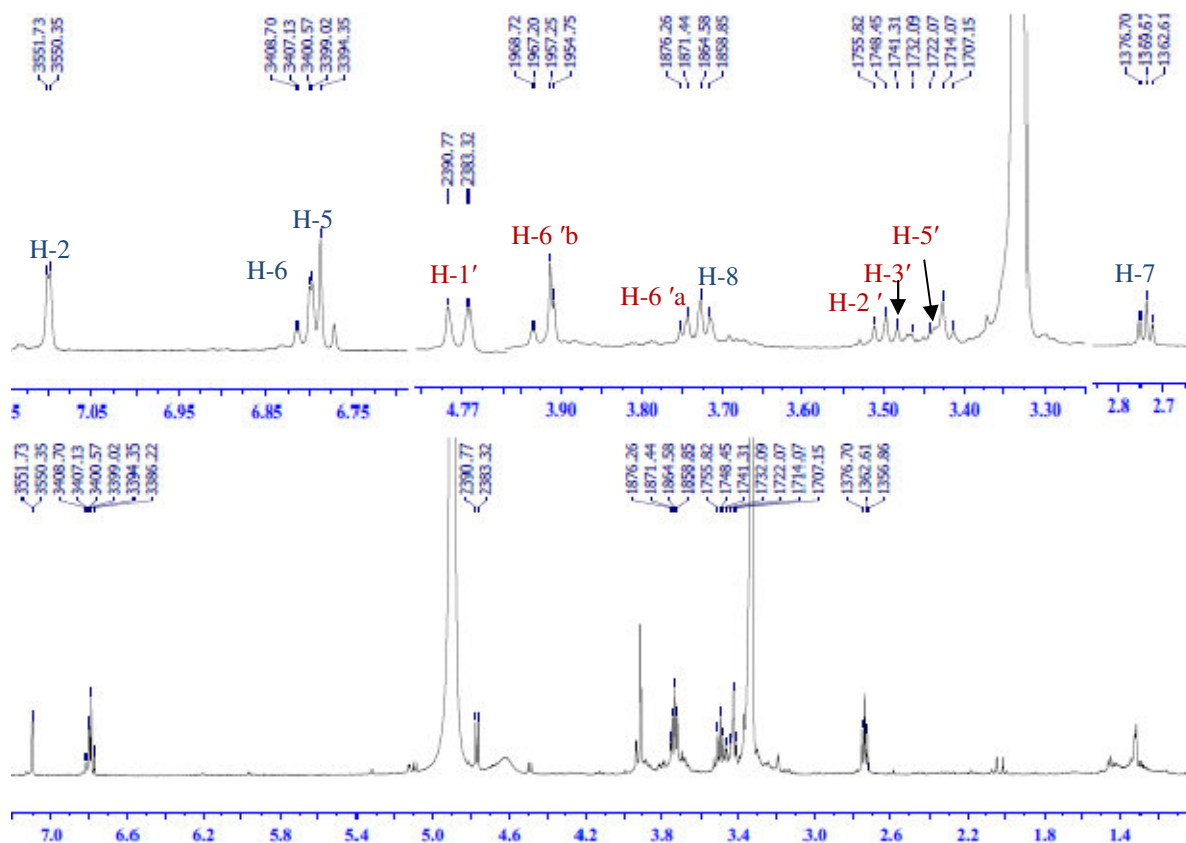
المعطيات المدونة في الجدول -7- تقودنا إلى اقتراح البنية النهائية للمركب P7.



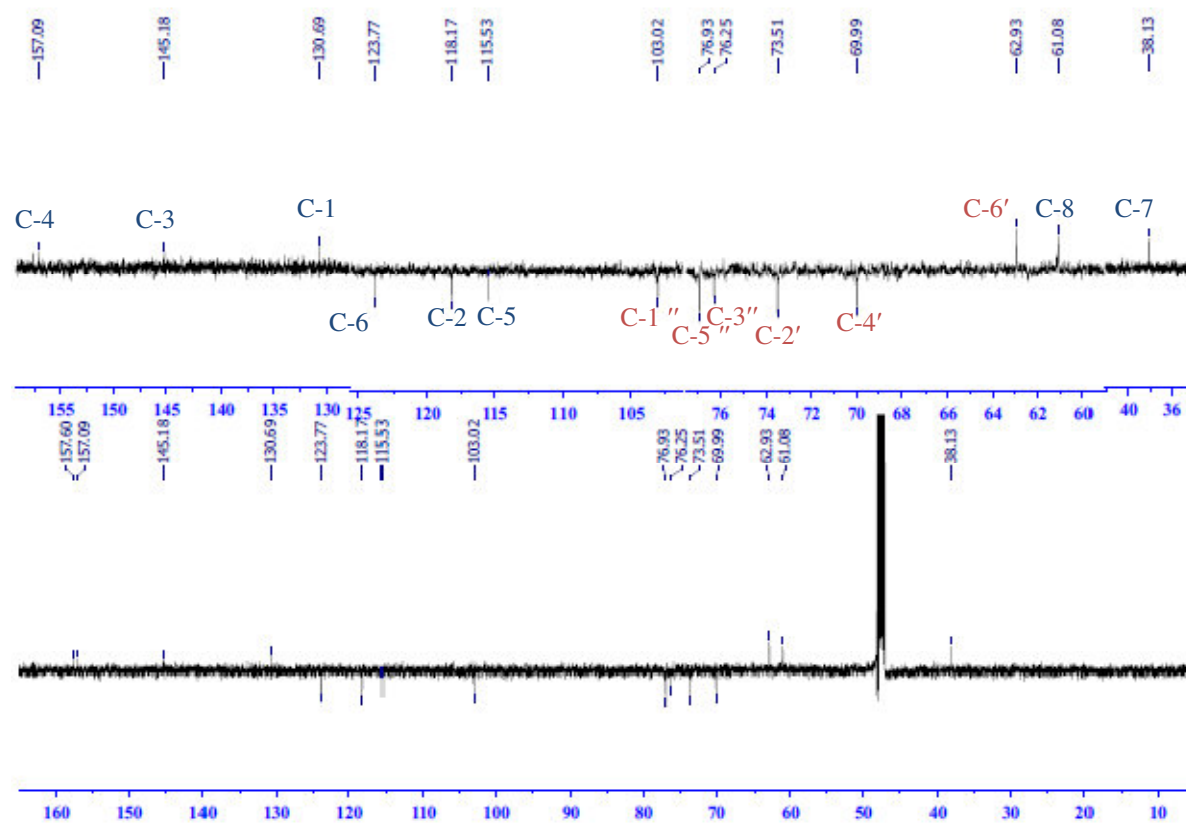
β -D-Glucopyranoside, 2-hydroxy-5-(2-hydroxyethyl) pheny

جدول رقم -7- : المعطيات الطيفية ^1H RMN و ^{13}C (δ , 125 MHz, J en Hz ; δ , 500 MHz) للمركب P7 في CD_3OD

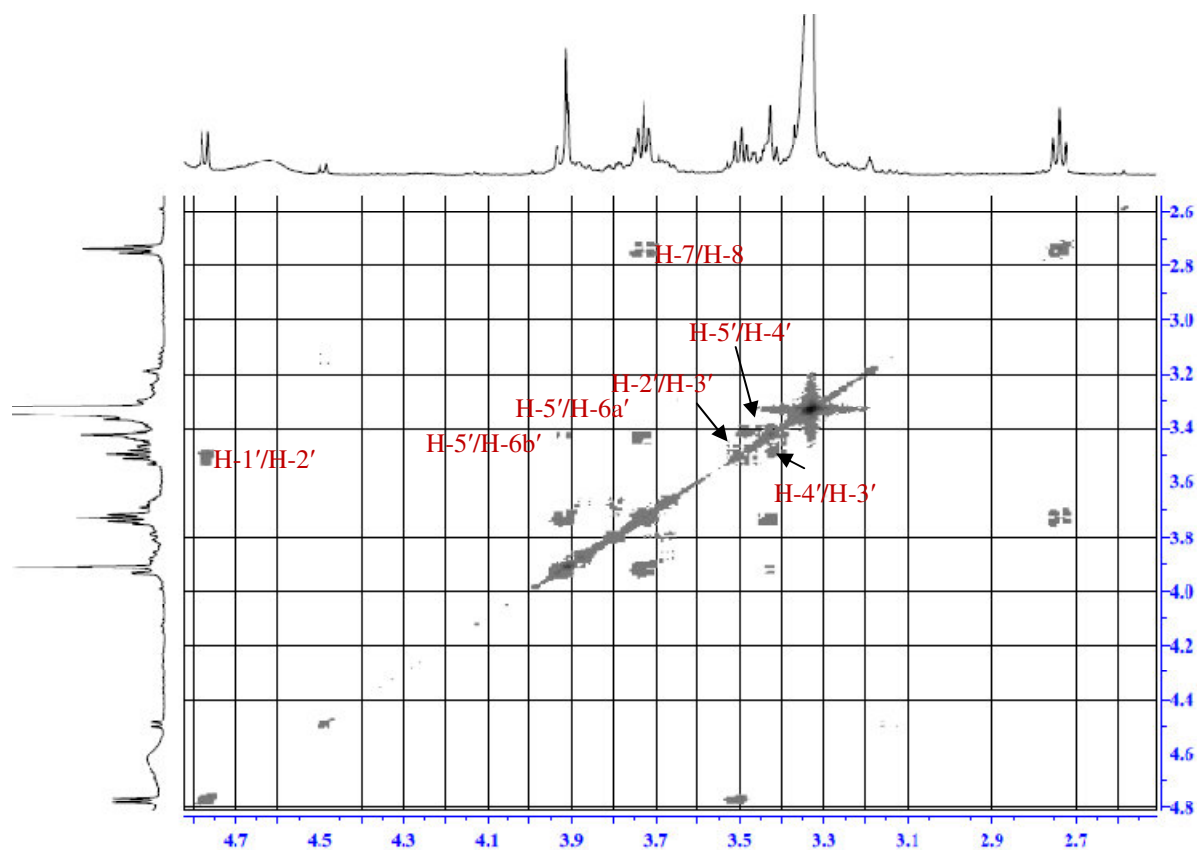
المركب P7 في (CD_3OD)					
الموضع	δ_{C}	δ_{H} m (J Hz)	الموضع	δ_{C}	δ_{H} m (J Hz)
1	130.7	-			Glucose
2	118.2	7.10 d (1.4)	1''	103.2	4.77 d (7.4)
3	145.2	-	2''	73.5	3.50 t (7.4)
4	157.1	-	3''	76.2	3.48 t (9.2)
5	115.3	6.79 d (8.1)	4''	70.4	3.43 t (8.0)
6	123.8	6.81 dd (8.1-1.6)	5''	76.9	3.44 m
7	38.1	2.75 t 2H (7.0)	6''	61.1	3.67 dd (10.7-4.8)
8	62.9	3.73 t 2H (5.7)			3.84 dd (11.5-1.5)



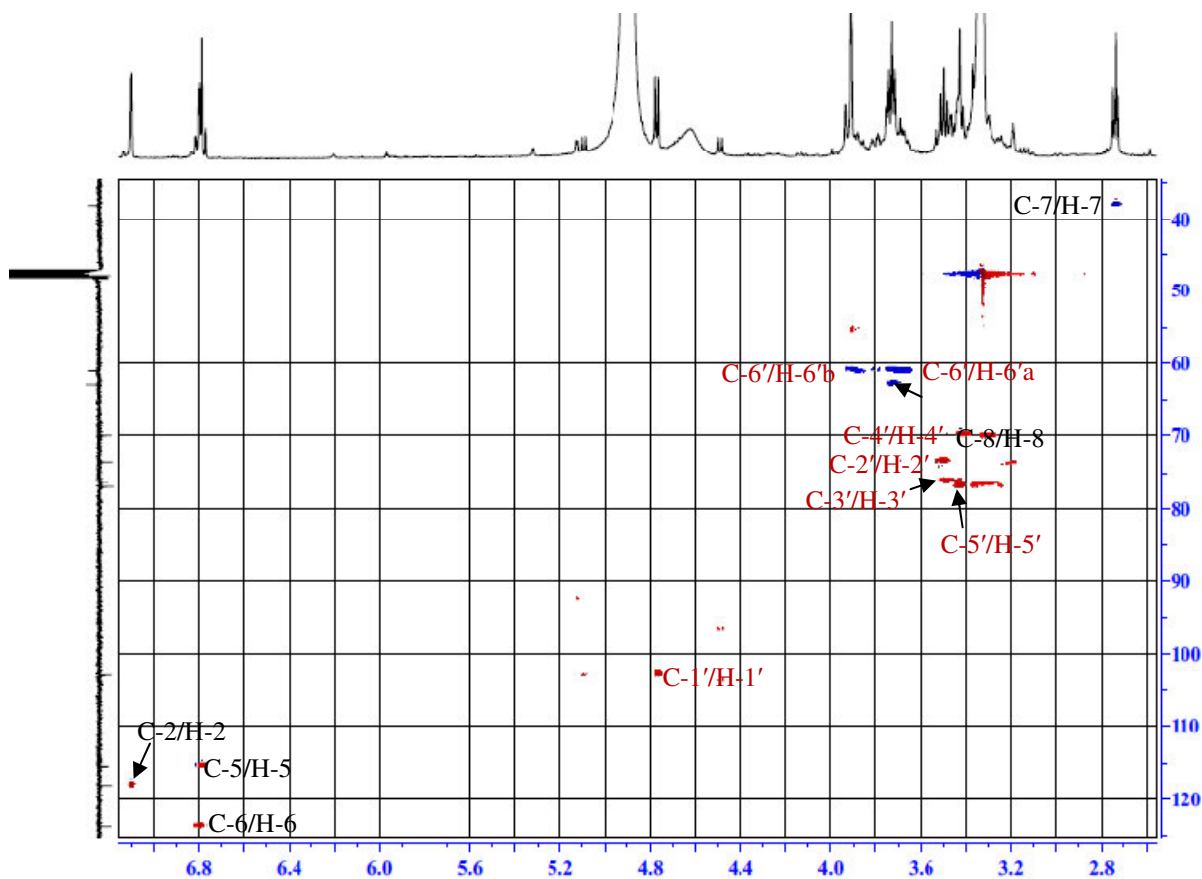
شكل رقم-24 :- طيف الـ ^1H RMN للمركب P7 في الـ CD_3OD



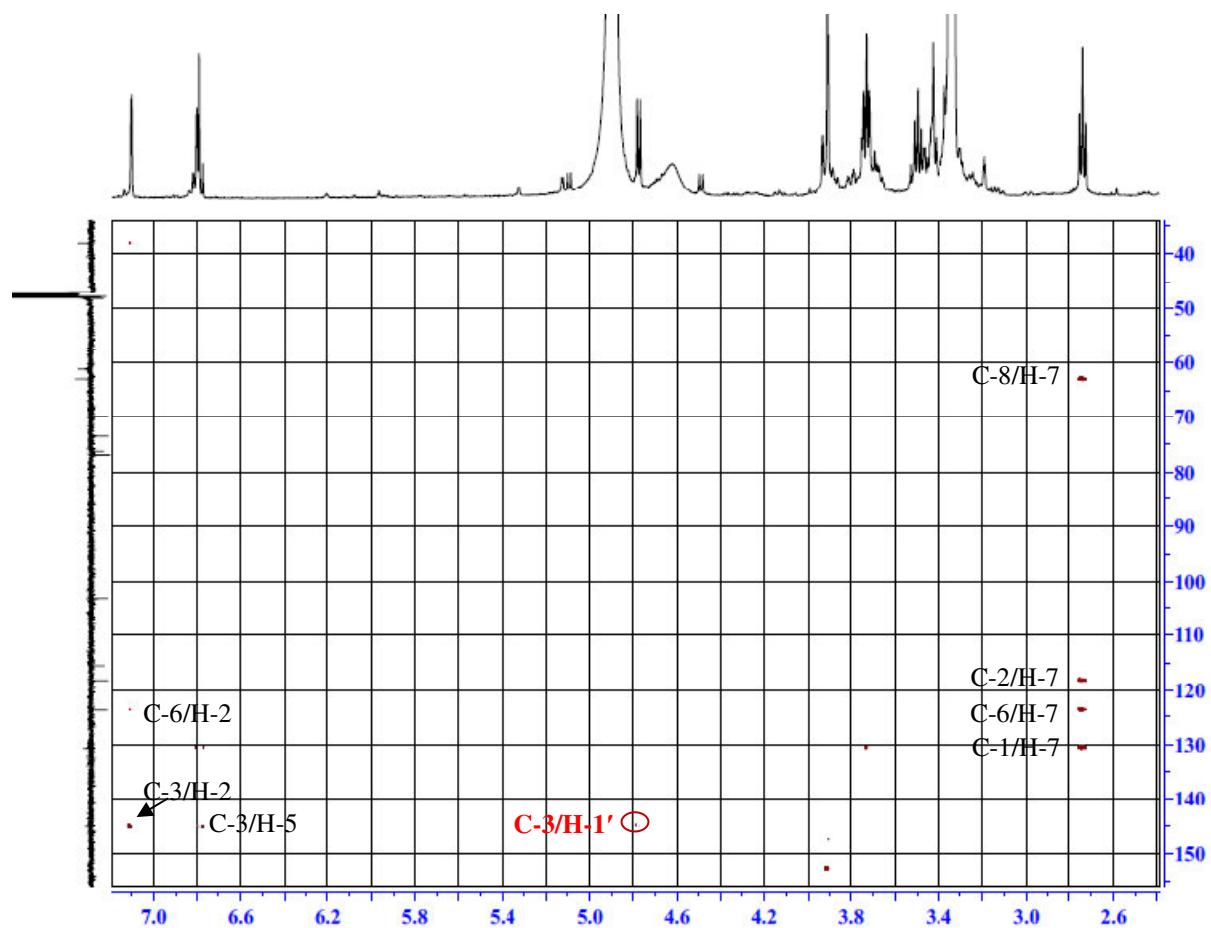
شكل رقم-23 :- طيف الـ ^{13}C RMN بتقنية J_{Mod} للمركب P7



شكل رقم -25:- تمديد لطيف الـ COSY للمركب P7 في الـ CD₃OD



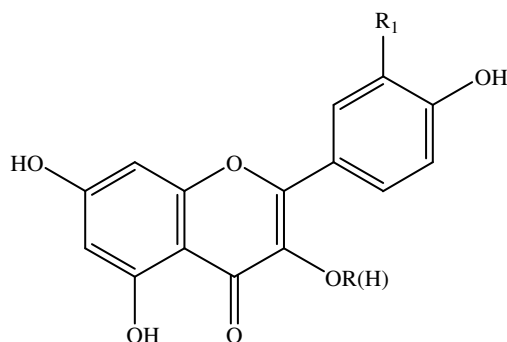
شكل رقم -26:- طيف الـ HSQC للمركب P7 في الـ CD₃OD



شكل رقم -27-: تمديد طيف الـ HMBC للمركب P7 في الـ CD₃OD

8- التعيين البنوي للمركب P8

- اللون البنفسجي تحت الأشعة فوق البنفسجية للمركب P8 الذي يعطي قيمة للعصابة I في الميثانول و المقدرة بـ 350 nm المسجلة في الجدول-8- دليل على أنه فلافون أو فلافونول مستبدل في الموضع 3
- الإزاحة الباثوكرومية عند إضافة NaOH قدرت بـ 50 nm مع زيادة في شدة امتصاصها تدل على وجود 4'-OH.
 - ظهور عصابة جديدة عند 325 nm مع نفس المفاعل دلالة على وجود هيدروكسيل حر في الموضع 7. ويتأكد هذا بالإزاحة الباثوكرومية للعصابة II بمقدار 3 nm عند مقارنة طيف الميثانول بطيف NaOAc.
 - الإزاحة الباثوكرومية المقدرة بـ 48 nm على مستوى العصابة I عند مقارنة طيف الميثانول بطيفي $\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$ تشير إلى وجود 5-OH.
 - غياب الإزاحة الهبسوكرومية على مستوى العصابة I بعد إضافة HCl يدل على عدم وجود نظام أرثو ثنائي هيدروكسيل على مستوى الحلقة B.
- و عليه حسب هذه المعطيات فالبنية الأولية المقترحة للمركب P8 هي فلافون أو فلافونول مستبدل في الموقع 3 مع وجود أو عدم وجود مستبدل في الموقع 3'.

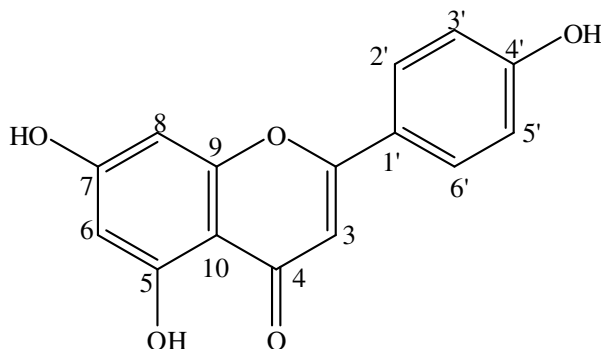


جاءت المعطيات الطيفية مكملة للنتائج السابقة حيث يؤكد طيف كل من RMN^{-1}H [شكل رقم: 29] أن المركب P8 عبارة عن فلافون من خلال الإشارة الأحادية التي تظهر عند $\delta = 6.63$ ppm يمكن إسنادها إلى H-3.

كما يؤكد طيف RMN^{-1}H [شكل رقم: 29] أن الحلقة B أحادية الاستبدال من خلال ظهور بروتوناتها على شكل إشارتين ثنائيتين بثابتة تزاوج قدرت بـ ($J = 8.8$ Hz) و بتكامل 2H لكل واحدة، تظهر الأولى عند

$\delta = 7.88$ ppm يمكن إسنادها إلى كل من H-6', H-2' والإشارة الثانية عند $\delta = 6.97$ ppm يمكن إسنادها إلى كل من H-5', H-3'، أما بروتونات بروتونات الحلقة A جاءت على شكل إشارتين ثنائيتين ($J = 2.0$ Hz) بتكامل 1H إحداهما عند $\delta = 6.48$ ppm يمكن إسنادها إلى البروتون H-8، و الأخرى عند $\delta = 6.23$ ppm يمكن إسنادها إلى البروتون H-6.

كل هذه المعطيات المدونة في الجدولين 8-9 تقودنا إذا إلى اقتراح البنية النهائية للمركب P8



Apigénine

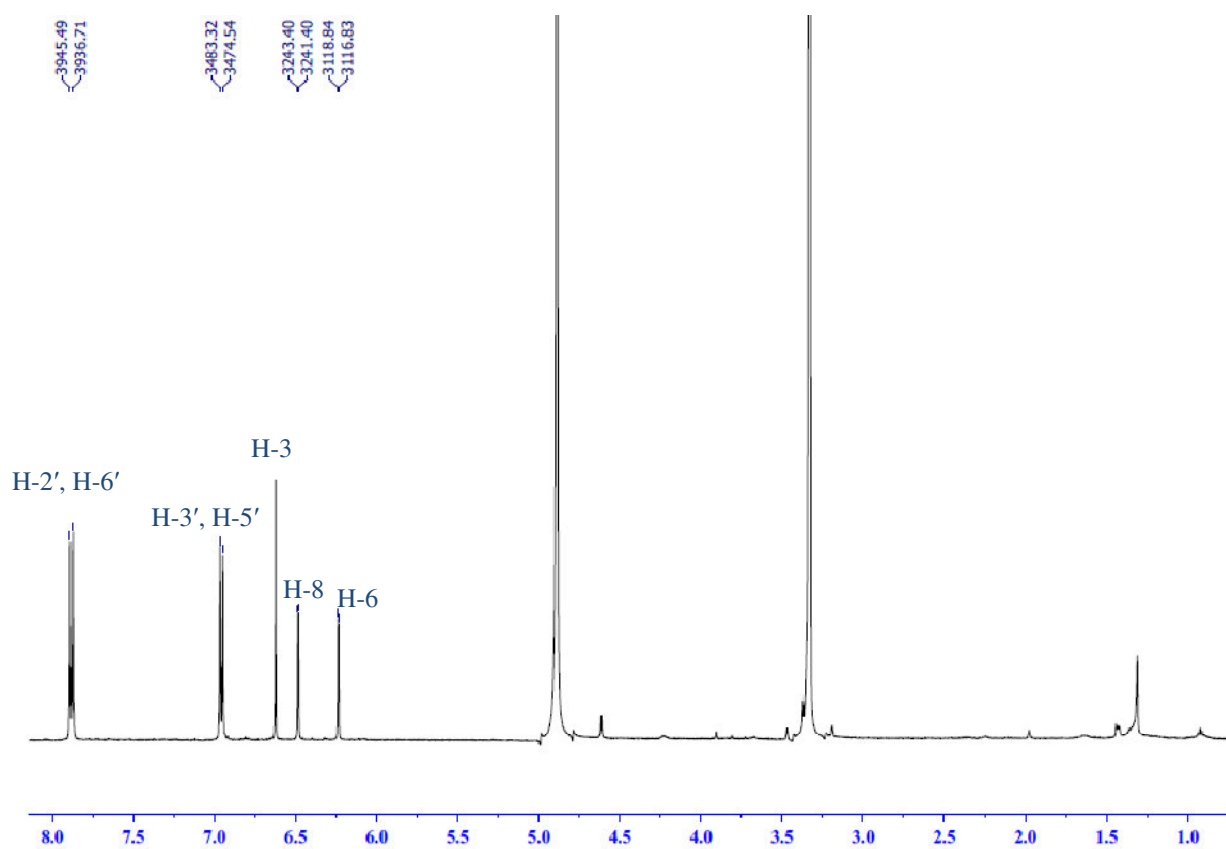
جدول 8- نتائج مطيافية الأشعة فوق البنفسجية المرئية لمركب P8

الكواشف	العصابة I (nm)	عصابات أخرى (nm)	العصابة II (nm)
MeOH	351	-	266
NaOH	400	325	274
AlCl ₃	398	304-350	275
AlCl ₃ +HCl	398	277-341	275
NaOAc	375	-	275
NaOAc+H ₃ BO ₃	357	-	266

في NaOH وبعد خمس دقائق : الطيف مستقر

جدول رقم 9- : المعطيات الطيفية ¹H-RMN, (δ ; ppm, J ; Hz), للمركب P8 في الـ CD₃OD

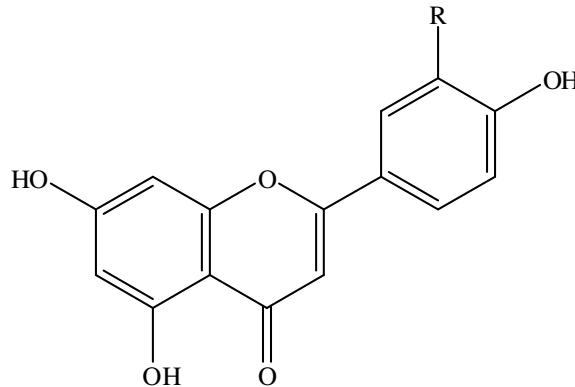
المركب P8 في (CD ₃ OD)			
الموضع	δ_H m (J Hz)	الموضع	δ_H m (J Hz)
2	-	1'	-
3	6.63 s	2'	7.88 d (8.8)
4	-	3'	6.97 d (8.8)
5	-	4'	-
6	6.23 d (2.0)	5'	6.97 d (8.8)
7	-	6'	7.88 d (8.8)
8	6.48 d (2.0)		
9	-		
10	-		



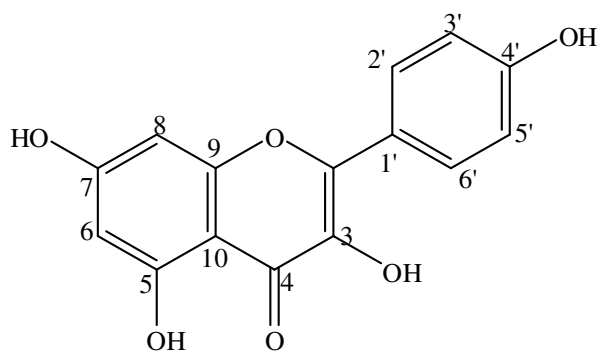
شكل رقم -29-: طيف الـ ^1H -RMN للمركب P4 في الـ CD_3OD

9- التعيين البنوي للمركب P9

- يظهر المركب P9 باللون الأصفر تحت الأشعة فوق البنفسجية الذي يعطي قيمة للعصابة I في الميثانول و المقدرة بـ 365 nm المسجلة في الجدول-9- دليل على وجود فلافونول 3-OH.
- الإزاحة الباثوكرومية المقدرة بـ 51 nm مع زيادة في شدة امتصاصها عند إضافة NaOH إلى MeOH تدل على وجود 4'-OH.
 - الإزاحة الباثوكرومية للعصابة II بمقدار 4 nm عند إضافة NaOAc إلى MeOH تدل على وجود هيدروكسيل حر في الموضع 7.
 - الإزاحة الباثوكرومية المقدرة بـ 55 nm على مستوى العصابة I عند مقارنة طيف الميثانول بطيفي AlCl_3+HCl تشير إلى وجود 5-OH.
 - غياب الإزاحة الهيسوكرومية على مستوى العصابة I عند إضافة $\text{AlCl}_3+\text{MeOH}$ إلى HCl يدل على عدم وجود نظام أرثو ثنائي هيدروكسيل على مستوى الحلقة B.
- و عليه حسب هذه المعطيات الأولية توحى لنا بأننا أمام مركب Kaempférol مع وجود أو عدم وجود مستبدل في الموضع 3'



أكد طيف RMN^1H [شكل رقم: 30] أن المركب P9 عبارة عن Kaempférol من خلال إشاراته الأربع التي تظهر في مجال بروتونات عطرية مميزة للحلقتين A و B ، حيث تظهر على شكل إشارتين ثنائيتين ثنائية ($J=1.7 \text{ Hz}$) بتكامل 1H، الأولى عند $\delta = 6.21 \text{ ppm}$ خاصة بالبروتون H-6 و الثانية عند $\delta = 6.42 \text{ ppm}$ خاصة بالبروتون H-8 و إشارتين ثنائيتين ثنائية ($J=8.8 \text{ Hz}$) بتكامل 2H، الأولى عند $\delta = 6.94 \text{ ppm}$ خاصة بالبروتونين H-3', H-5' و الثانية عند $\delta = 8.13 \text{ ppm}$ خاصة بالبروتونين H-2', H-6' و كل المعطيات مدونة في الجدول-10- يؤكد أن بنية المركب P9 هي :



Kaempférol

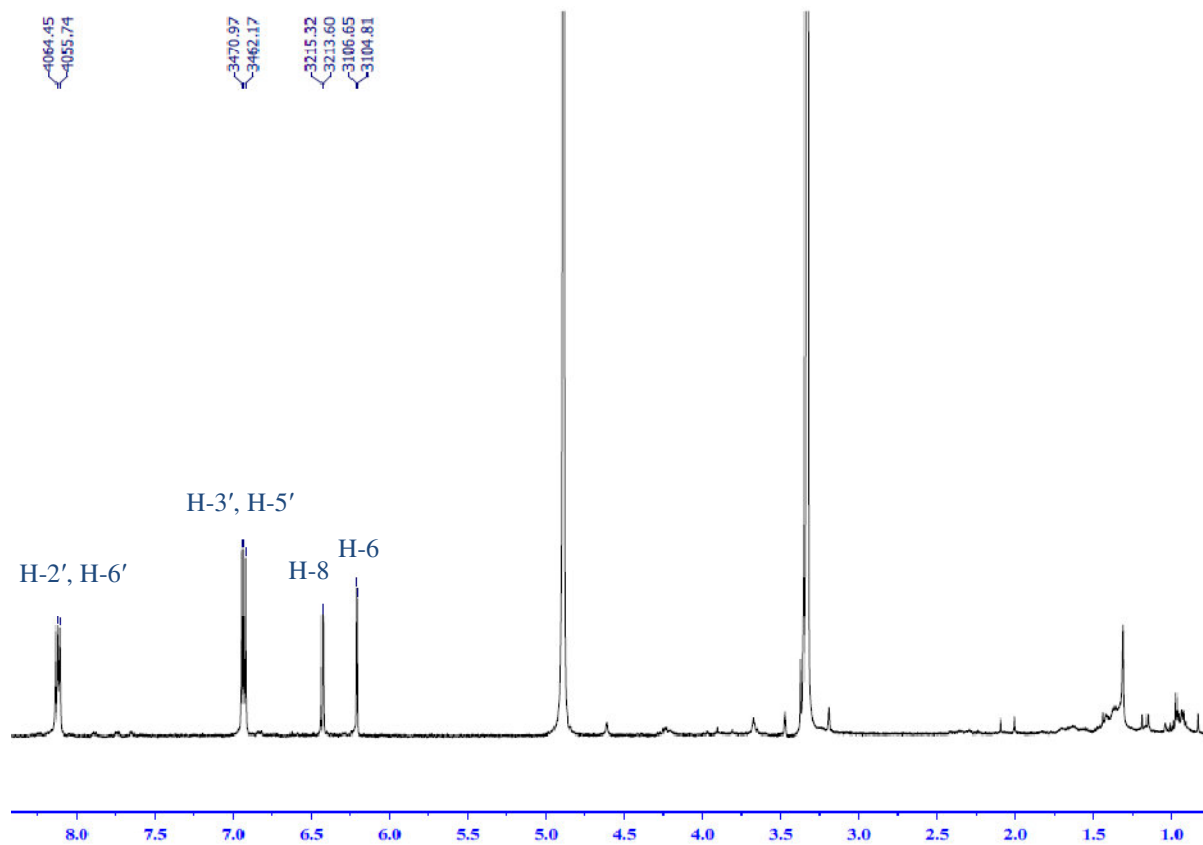
جدول -10- نتائج مطيافية الأشعة فوق البنفسجية المرئية لمركب P9

الكواشف	العصابة I (nm)	عصابات أخرى (nm)	العصابة II (nm)
MeOH	366	-	265
NaOH	417	325	278
AlCl ₃	421	304-350	270
AlCl ₃ +HCl	421	277-341	270
NaOAc	382	-	270
NaOAc+H ₃ BO ₃	366	-	274

في NaOH وبعد خمس دقائق : الطيف مستقر

جدول رقم -11- : المعطيات الطيفية ¹H-RMN (500 MHz, δ ; ppm, J ; Hz) للمركب P9 في الـ CD₃OD

المركب P9 في (CD ₃ OD)			
الموضع	δ _H m (J Hz)	الموضع	δ _H m (J Hz)
2	-	1'	-
3	-	2'	8.13 d (8.8)
4	-	3'	6.93 d (8.8)
5	-	4'	-
6	6.21 d (2.0)	5'	6.97 d (8.8)
7	-	6'	8.13 d (8.8)
8	6.42 d (2.0)		
9	-		
10	-		



شكل رقم -30-: طيف الـ ^1H RMN للمركب P9 في الـ CD_3OD

10- التعيين البنوي للمركب P10

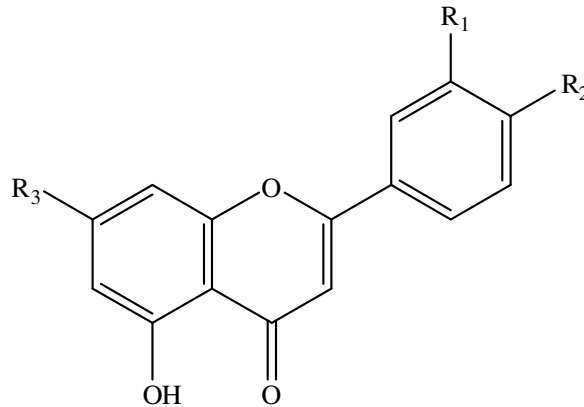
يظهر طيف $^1\text{H-NMR}$ [شكل رقم: 31] للمركب P10 إشارات طيفية لبروتونات عطرية مميزة لهيكل فلافونويدي من نوع فلافون من خلال ظهور إشارة أحادية عند $\delta = 6.55$ ppm موافق للبروتون H-3 أما بقية بروتوناته جاءت على الشكل التالي:

ثلاثة إشارات خاصة بالحلقة B ما يدل على وجود مستبدل في الموقع '3، تظهر الإشارة الأولى على شكل ثنائي (J = 2.2 Hz) بتكامل 1H عند $\delta = 7.42$ ppm يمكن إسنادها إلى H-2' و الإشارة الثانية على ثنائي- ثنائي (J = 8.0-2.2 Hz) بتكامل 2H عند $\delta = 7.41$ ppm يمكن إسنادها إلى H-6' و الإشارة الثالثة على شكل ثنائي (J = 8.0 Hz) بتكامل 2H عند $\delta = 6.92$ ppm يمكن إسنادها إلى كل من H-5'.

أما بروتونات الحلقة A جاءت على شكل إشارتين:

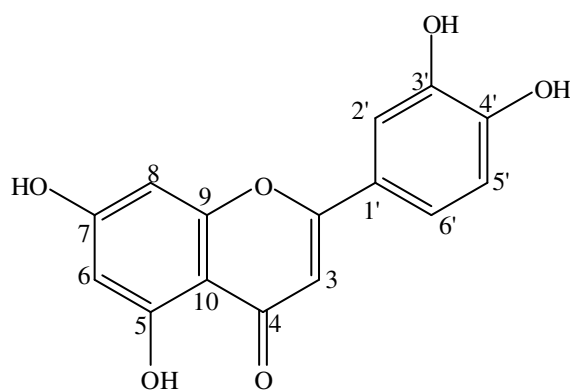
- إشارة ثنائية (J = 2.1 Hz) بتكامل 1H عند $\delta = 6.45$ ppm يمكن إسنادها إلى البروتون H-8.
- إشارة ثنائية (J = 2.1 Hz) بتكامل 1H عند $\delta = 6.21$ ppm يمكن إسنادها إلى البروتون H-6

تقودنا هذه النتائج إلى اقتراح بنية أولية للمركب P10



شكل-32- البنية الأولية للمركب P10

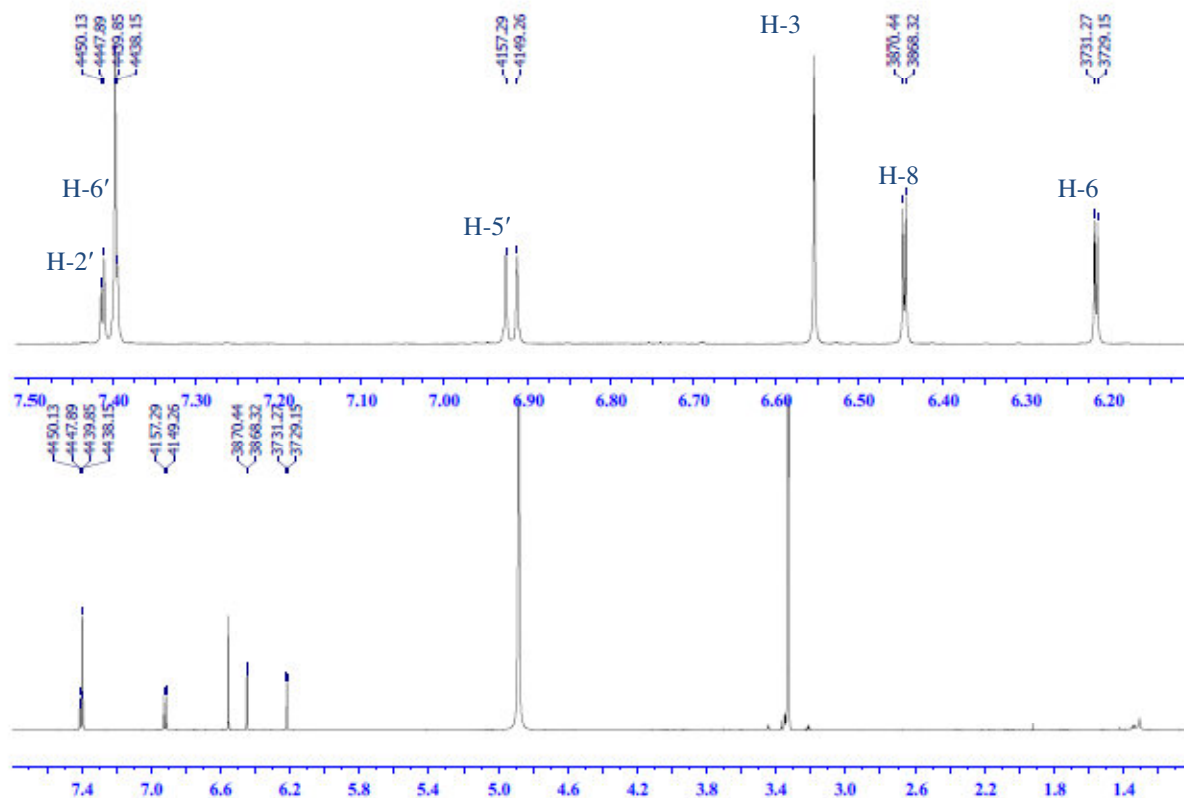
يظهر طيف ^{13}C [شكل رقم: 33] وجود 14 إشارة موافقة لـ 15 ذرة كربون حيث تظهر الإزاحات الكيميائية للكربونات C-4', C-3', C-7 عند $\delta = 149.7$, $\delta = 145.7$, $\delta = 164.9$ ppm على التوالي تؤكد ان هذه الكربونات الثلاث حاملة لثلاث مجموعات هيدروكسي مقارنة مع المراجع فكانت البنية النهائية [13] للمركب P10 كما يلي



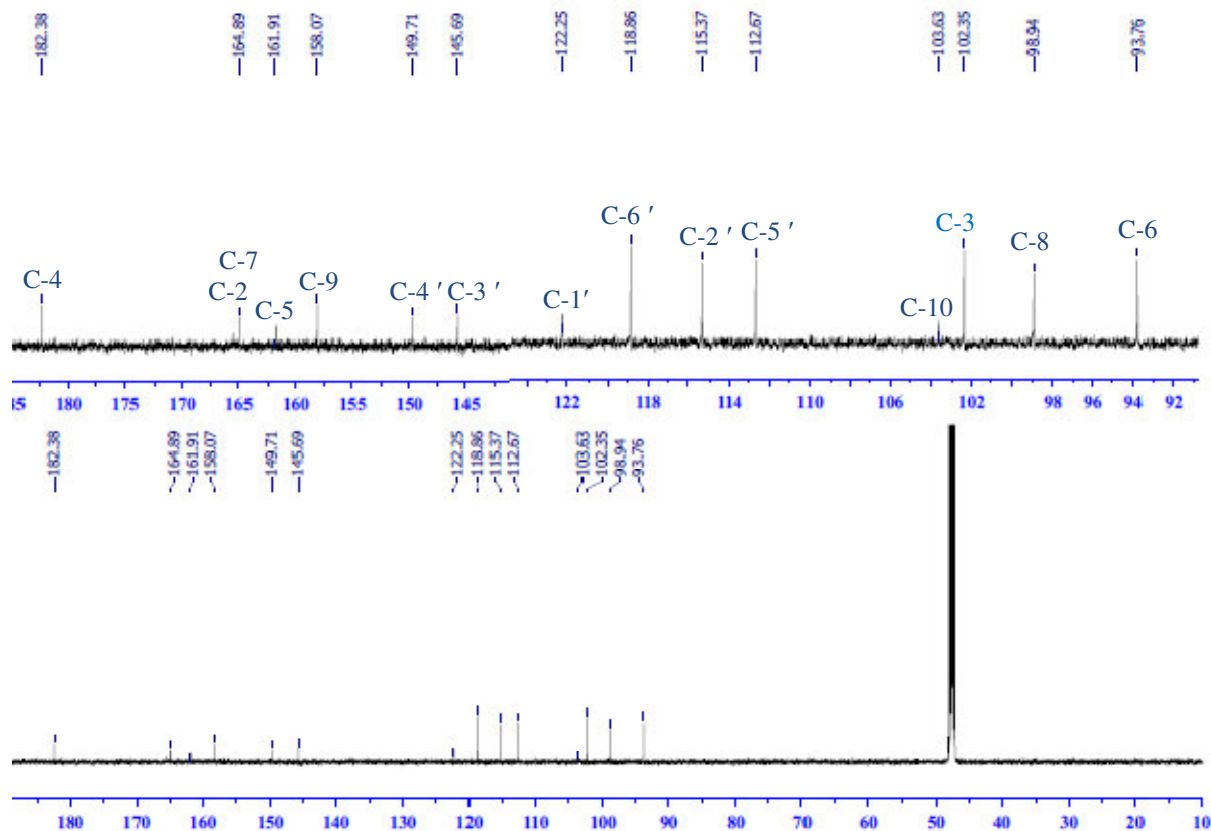
Lutéoline

جدول رقم 12- : المعطيات الطيفية RMN-¹H و ¹³C (500 MHz, δ ;ppm, J ;Hz , 125 MHz, δ), للمركب P10 في CD₃OD

المركب P10 في (CD ₃ OD)					
الموضع	δ _C	δ _H m (J Hz)	الموضع	δ _C	δ _H m (J Hz)
2	164.9	-	1'	122.2	-
3	102.3	6.55 s	2'	115.8	7.42 d (2.2)
4	182.4	-	3'	145.7	-
5	161.9	-	4'	149.7	-
6	93.8	6.21 d (2.1)	5'	112.7	6.92 d (8.0)
7	164.9	-	6'	118.9	7.41 dd (8.0-2.2)
8	98.9	6.45 d (2.1)			
9	158.1	-			
10	103.6	-			



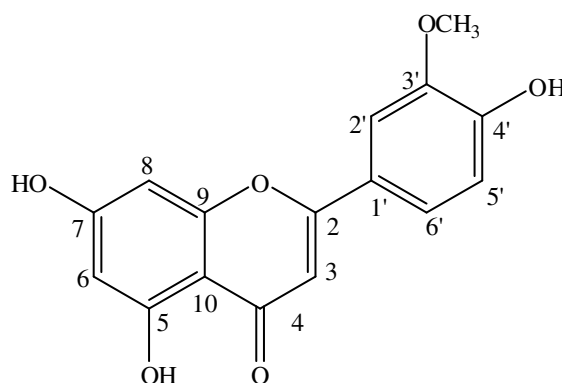
شكل رقم -31-: طيف الـ ^1H RMN للمركب P10 في الـ CD_3OD



شكل رقم -33-: طيف الـ ^{13}C RMN بتقنية J_{Mod} للمركب P10 في الـ CD_3O

11- التعيين البنوي للمركب P 11

تظهر طيف $^1\text{H-NMR}$ [شكل رقم: 34] ان المركب P11 يملك نفس الاجلون للمركب السابق P10 و هو *lutéoline*، زيادة على ذلك يلاحظ على نفس الطيف للمركب P6 ظهور إشارة جديدة مميزة لمجموعة ميتوكسي عند $\delta = 3.71 \text{ ppm}$ المتموضعة في الموقع $3'$ و هذا ما يفسره أطياف الأشعة فوق البنفسجية المسجلة في الجدول-1- حيث يلاحظ إزاحة باثوكرمومية عند إضافة NaOH قدرة بـ 50 nm مع زيادة في شدة إمتصاصها تدل على وجود $4'\text{-OH}$ ، مصحوبة بغياب انزياح هبسوكرومي للعصابة 1 عند مقارنة طيف AlCl_3+HCl بطيف AlCl_3 ، تدل على غياب نظام ثنائي الهيدروكسيل على الحلقة B، كل هذه المعطيات مدونة في الجدولين 8-9- تقودنا إلى البنية النهائية للمركب P11.



Lutéoline 3'-O-methyl ether

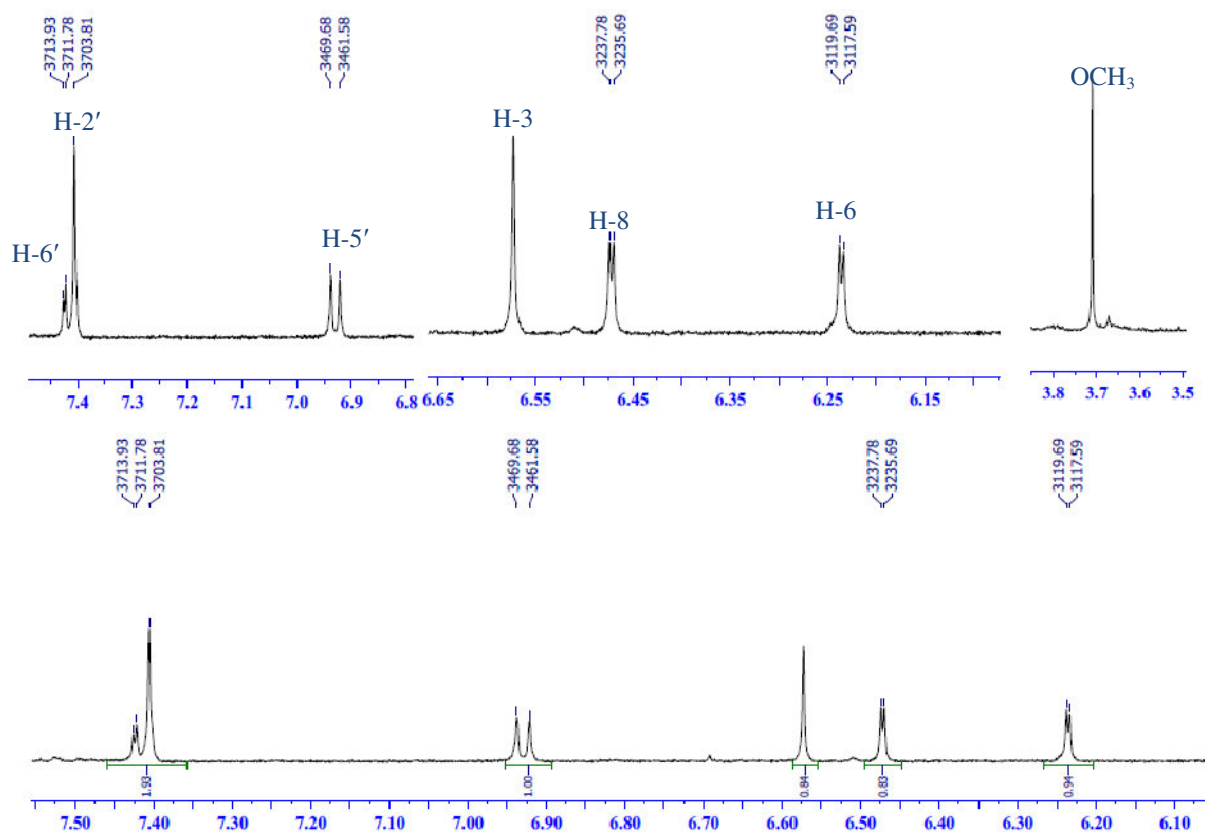
جدول 13- نتائج مطيافية الأشعة فوق البنفسجية المرئية لمركب P11

الكواشف	العصابة I (نم)	عصابات أخرى (نم)	العصابة II (نم)
MeOH	350	-	266
NaOH	400	325	274
AlCl_3	398	304-350	275
AlCl_3+HCl	398	277-341	275
NaOAc	375	-	275
$\text{NaOAc}+\text{H}_3\text{BO}_3$	357	-	266

في NaOH وبعد خمس دقائق : الطيف مستقر

جدول رقم -14- : المعطيات الطيفية ^{13}C و $\text{RMN-}^1\text{H}$ (500 MHz, δ ; ppm, J ; H, 125 MHz, δ), للمركب P11 في CD_3OD

المركب P11 في CD_3OD			
الموضع	δ_{H} m (J Hz)	الموضع	δ_{H} m (J Hz)
2	-	1'	-
3	6.58 s	2'	7.42 d (2.2)
4	-	3'	-
5	-	4'	-
6	6.25 d (2.0)	5'	6.93 d (8.8)
7	-	6'	7.42 dd (8.8-2.2)
8	6.48 d (2.0)	OCH_3	3.71 s
9	-		
10	-		



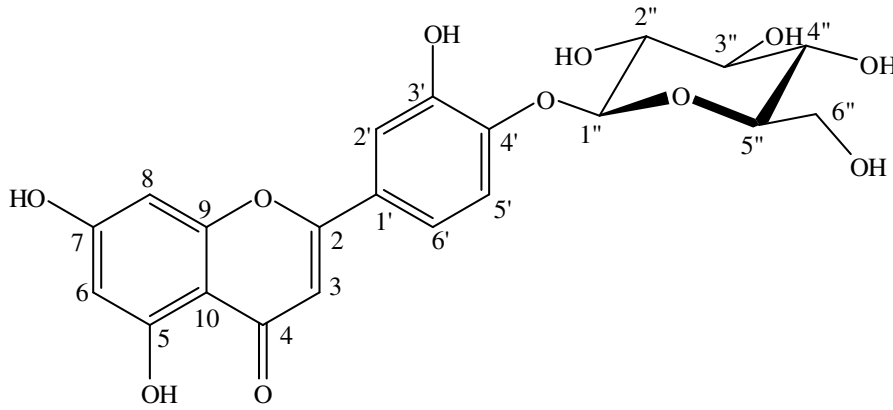
شكل رقم -34- : طيف الـ $\text{RMN-}^1\text{H}$ للمركب P11 في الـ CD_3OD

12- التعيين البنوي للمركب P12

يظهر طيف $^1\text{H-NMR}$ [شكل رقم: 35] أن المركب P12 يملك نفس الأجلكون (lutéoline) للمركب السابق P5 ، زيادة على ذلك يلاحظ على نفس الطيف للمركب P12 ظهور 7 إشارة جديدة مميزة لوحدة هيكلية، يظهر البروتون الانوميري على شكل إشارة ثنائية بثابتة تزاوج ($J = 7.7 \text{ Hz}$) عند $\delta = 4.70$ ppm إضافة الى 6 اشارات أخرى في المجال 4.0- 6.22 ppm جاءت موافقة لبروتونات سكر الجلوكوز.

يؤكد طيف $^{13}\text{C-NMR}$ [شكل رقم: 36] صيغة الجزء الاجليكوني للمركب P12 من خلال قيم إزاحات كربوناته، كما يؤكد أيضا وجود سكر الجلوكوز من خلال 6 إشارات مميزة له، نلاحظ في قيم هذا الطيف انزياح إشارة C-4' إلى المجال المرتفع $\delta = 148.6 \text{ ppm}$ ما يؤكد ارتباط سكر الجلوكوز في الموقع 4' للاجليكون.

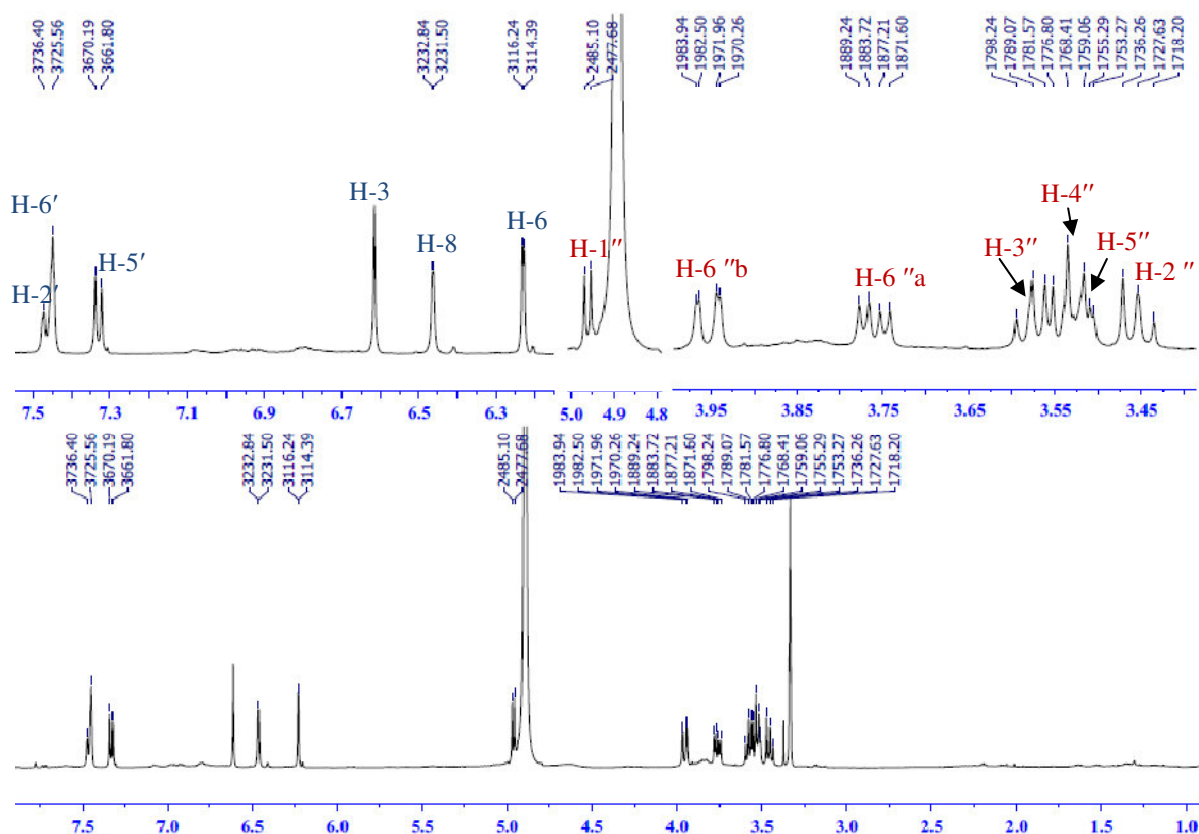
من خلال كل هذه المعلومات المدونة في الجدول 4-4- يكمن اقتراح البنية النهائية للمركب P12.



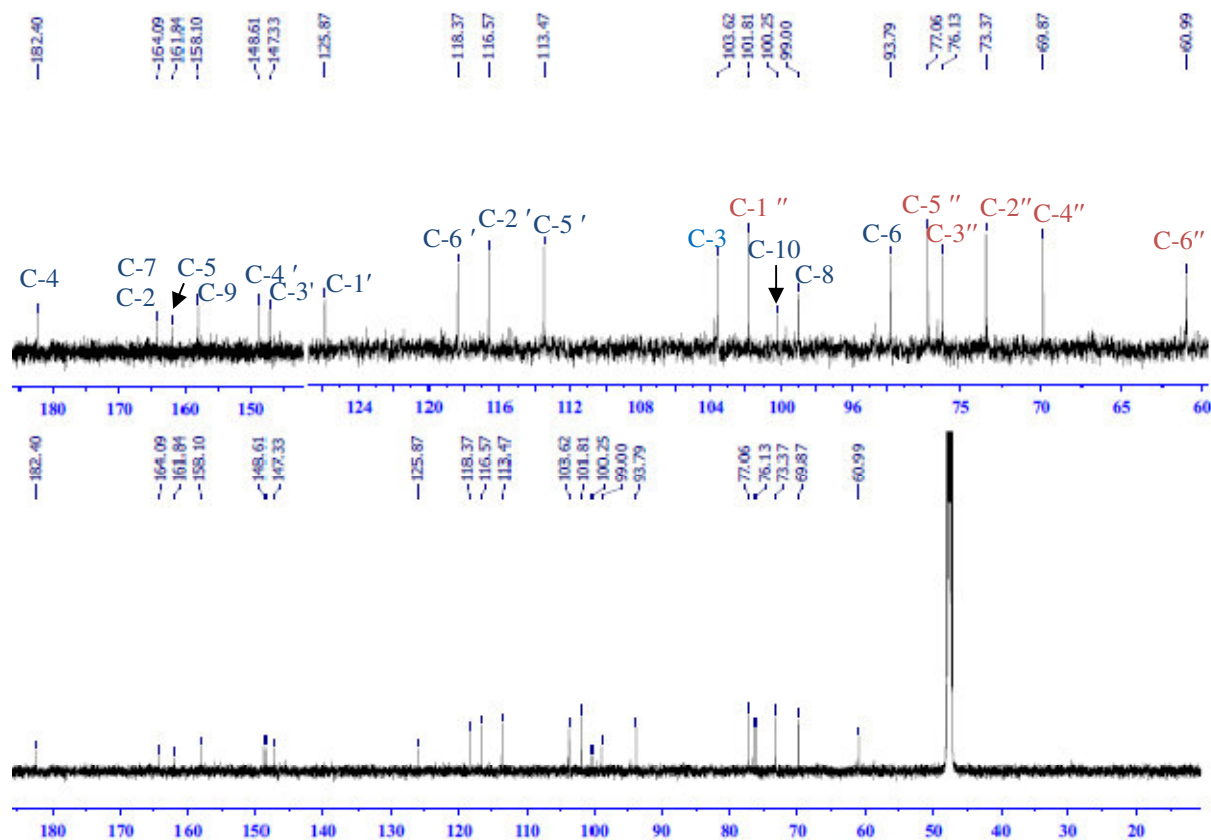
Lutéoline 4'-O- β -D-glucopyranoside

جدول رقم -15- : المعطيات الطيفية RMN-¹H و ¹³C (δ, 125 MHz, J ; Hz, δ ; ppm, 500 MHz) للمركب P12 في الـ CD₃OD

المركب P12 في (CD ₃ OD)					
الموضع	δ _C	δ _H m (J Hz)	الموضع	δ _C	δ _H m (J Hz)
2	164.9	-			Glucose
3	103.6	6.55 s	1''	101.9	4.7 d (7.7)
4	182.4	-	2''	73.4	3.15 t (8.6)
5	161.4	-	3''	76.1	3.38 t (9.1)
6	93.8	6.21 d (2.1)	4''	69.9	3.23 t (8.4)
7	164.1	-	5''	77.1	3.23 m
8	99.0	6.45 d (2.1)	6''	61.0	3.64 dd (12.0-5.5)
9	158.1	-			3.83 dd (12.3-1.4)
10	100.1	-			
1'	125.9	-			
2'	116.6	7.42 d (2.2)			
3'	147.3	-			
4'	148.6	-			
5'	113.5	6.92 d (8.0)			
6'	118.4	7.41 dd (8.0-2.2)			



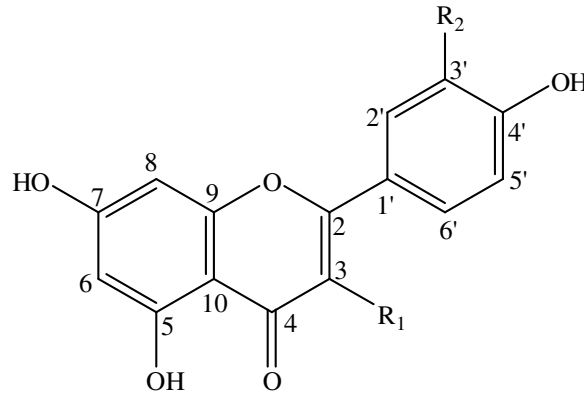
شكل رقم -35-: طيف الـ ^1H RMN للمركب P12 في الـ CD_3OD



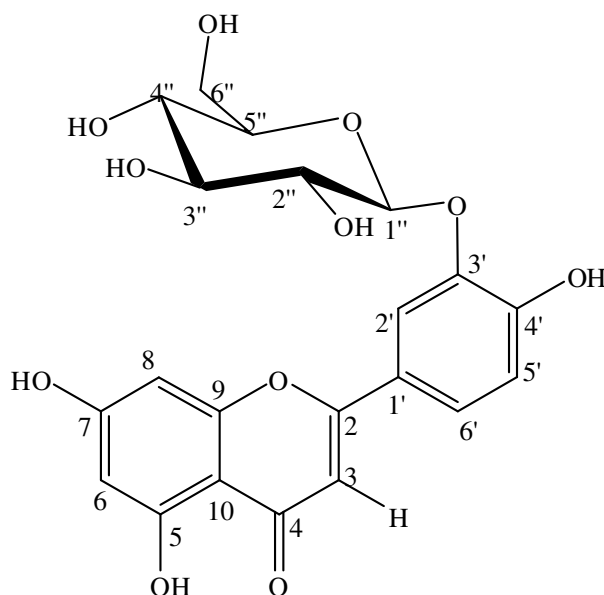
شكل رقم -36-: طيف الـ ^{13}C RMN بتقنية J_{Mod} للمركب P12 في الـ CD_3OD

13- التعيين البنوي للمركب P13

- اللون البنفسجي تحت الأشعة فوق البنفسجية للمركب P13 الذي يعطي قيمة للعصابة I في الميثانول و المقدره بـ 339 nm المسجلة في الجدول-8- دليل على أنه فلافون أو مستبدل في الموضع 3.
- الإزاحة الباثوكرومية عند إضافة NaOH قدرة بـ 50 nm مع زيادة في شدة إمتصاصها تدل على وجود 4'-OH.
 - ظهور عصابة جديدة عند 324 nm مع نفس المفاعل دلالة على وجود هيدروكسيل حر في الموضع 7.
 - ويتأكد هذا بالإزاحة الباثوكرومية للعصابة II بمقدار 3 nm عند مقارنة طيف الميثانول بطيف NaOAc.
 - الإزاحة الباثوكرومية المقدره بـ 48 على مستوى العصابة I عند مقارنة طيف الميثانول بطيفي $\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$ تشير إلى وجود 5-OH.
 - غياب الإزاحة الهيسوكرومية على مستوى العصابة I و المقدره $\text{AlCl}_3 + \text{MeOH}$ بعد إضافة HCl يدل على عدم وجود نظام أرثو ثنائي هيدروكسيل على مستوى الحلقة B.
 - و عليه حسب هذه المعطيات فالبنية الأولية المقترحة للمركب P8 هي فلافون أو مستبدل في الموقع 3 مع وجود أو عدم وجود مستبدل في الموقع 3' [شكل رقم: 28].



اظهر طيف $\text{RMN}^1\text{-H}$ [شكل رقم: 37] التشابه الكلي بين المركبين P12 و P13 حيث يلاحظ وجود نفس إشارات الجلكون المميزة لهيكل *lutéoline*، و مستبدل واحد يتمثل في سكر الجلوكوز، لكن الاختلاف الوحيد يكمن في تموضع هذا الأخير، من خلال المعطيات السابقة للمركب P13 فان سكر الجلوكوز لا يمكن أن يكون محمولا في الموضع 3' و عليه فان البنية النهائية للمركب P13 هي:



lutéoline-3'-O-β-D-glucopyranoside

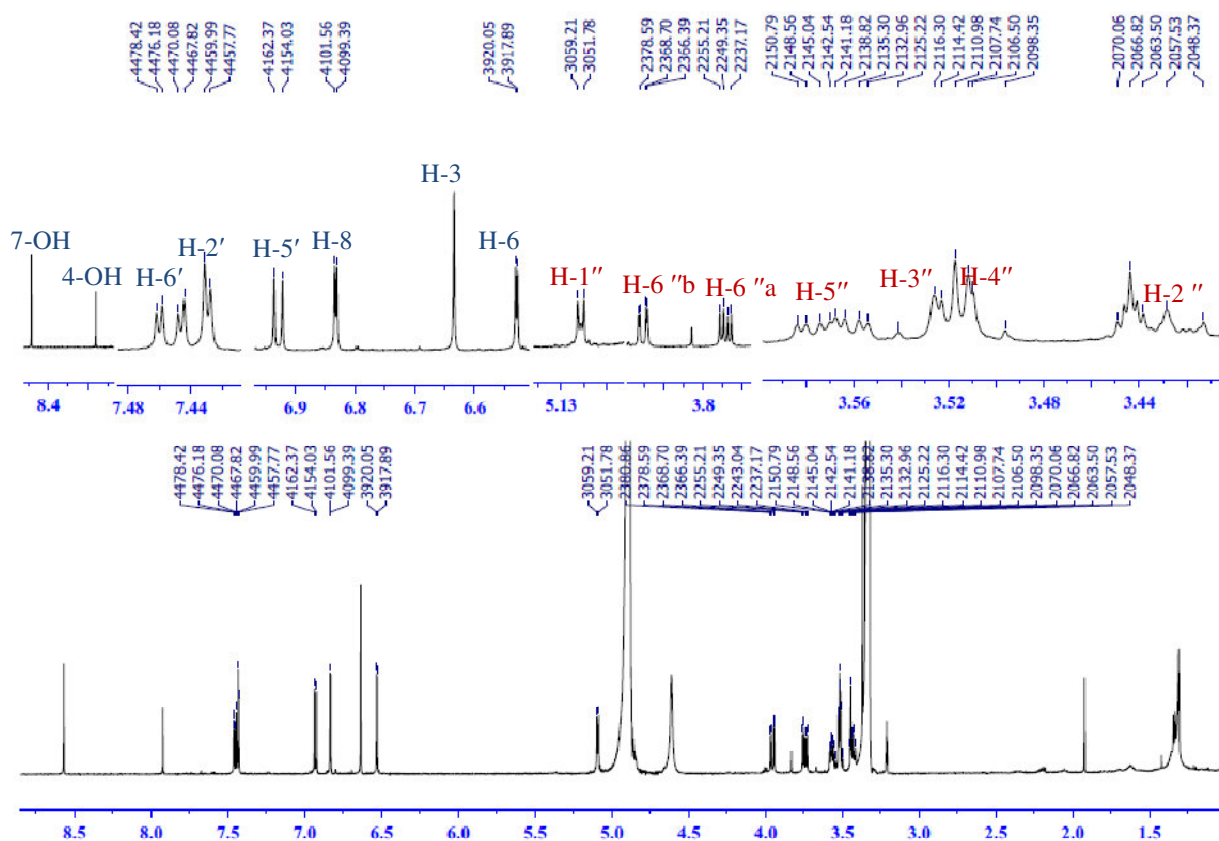
جدول -16- نتائج مطيافية الأشعة فوق البنفسجية المرئية لمركب P13

الكواشف	العصبة I (nm)	عصابات أخرى (nm)	العصبة II (nm)
MeOH	339	-	269
NaOH	394	325	275
AlCl ₃	397	304-350	274
AlCl ₃ +HCl	397	277-341	275
NaOAc	374	-	275
NaOAc+H ₃ BO ₃	358	-	266

في NaOH وبعد خمس دقائق : الطيف مستقر

جدول رقم-17: المعطيات الطيفية ¹H-RMN, (500 MHz, δ ; ppm, J ; Hz), للمركب P27 في ال-CD₃OD

المركب P13 في (CD ₃ OD)				
الموضع	δ _H m (J Hz)	الموضع	δ _C	δ _H m (J Hz)
2	-		Glucose	
3	6.64 s	1''	5.09 d (7.7)	
4	-	2''	3.15 t (9.2)	
5	-	3''	3.53 t (8.9)	
6	6.53 d (2.1)	4''	3.23 t (9.2)	
7	-	5''	3.57 m	
8	6.83 d (2.1)	6''	3.74 dd (12.2-5.9)	
9	-		3.95 dd (12.2-2.3)	
10	-			
1'	-			
2'	7.43 d (2.2)			
3'	-			
4'	-			
5'	6.93 d (8.3)			
6'	7.45 dd (8.3-2.2)			

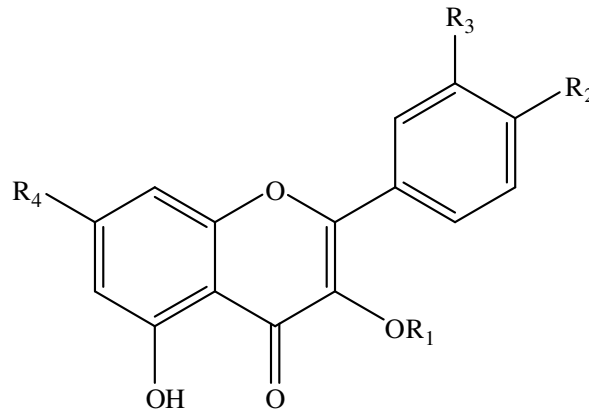


شكل رقم -37:- طيف الـ $^1\text{H-NMR}$ للمركب P13 في CD_3OD

14- التعيين البنوي للمركب P14

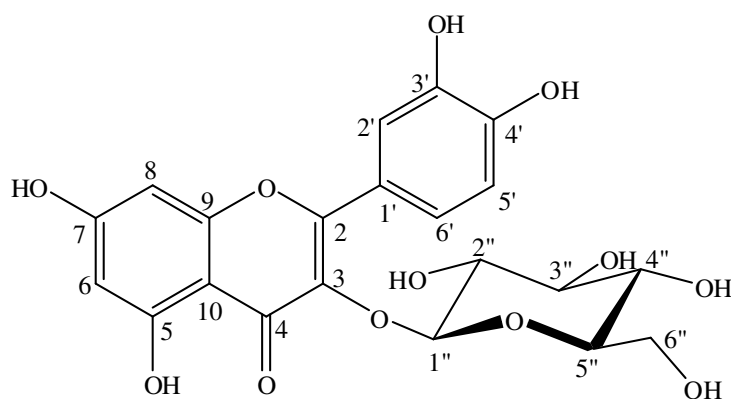
يظهر المركب تحت الأشعة فوق البنفسجية باللون البنفسجي يدل على انه فلافون أو فلافونول مستبدل في الموقع 3.

طيفا ^{13}C و $\text{RMN-}^1\text{H}$ [شكل رقم: 38] غياب الإشارة الأحادية المميزة لـ H-3 الخاصة بالفلافون و انزياح الكربون C-3 إلى مجال اخفض 134.2 ppm ليؤكد أن صيغة الجزء الأجليكوني لهذا المركب عبارة عن فلافونول مستبدل في الموقع 3 يندرج تحت هيكل Quercétine و هذا من خلال ظهور إشارات الحلقة B (H-5', H-6', H-2') على شكل ثلاثة إشارات بتكامل 1H لكل واحدة، جاءت الأولى على شكل ثنائي بثابتة تزاوج ($J = 2.0 \text{ Hz}$) عند $\delta = 7.74 \text{ ppm}$ و الثانية على شكل ثنائي-ثنائي ($J = 8.5-2.0 \text{ Hz}$) عند $\delta = 7.61 \text{ ppm}$ و الإشارة الثالثة على شكل ثنائي ($J = 8.5 \text{ Hz}$) عند $\delta = 6.92 \text{ ppm}$ على التوالي. أما إشارات الحلقة A (H-6, H-8) جاءت على شكل إشارتين ثنائيتين بثابتة تزاوج ($J = 7.7 \text{ Hz}$) عند $\delta = 6.43 \text{ ppm}$ و $\delta = 6.23 \text{ ppm}$ على الترتيب، يظهر الطيف كذلك أن المركب أحادي السكر من خلال وجود إشارة ثنائية ($J = 7.6 \text{ Hz}$) عند $\delta = 5.27 \text{ ppm}$ الذي عرف على انه سكر الجلوكوز وهذا اعتمادا على ثابتة التزاوج للبروتونات الخاصة به، من خلال هذه المعطيات يمكن اقتراح بنية أولية للمركب P14.



مكنتنا تقنية HSQC [شكل رقم: 40] من تحديد الكربونات الحاملة للبروتونات المذكورة أعلاه.

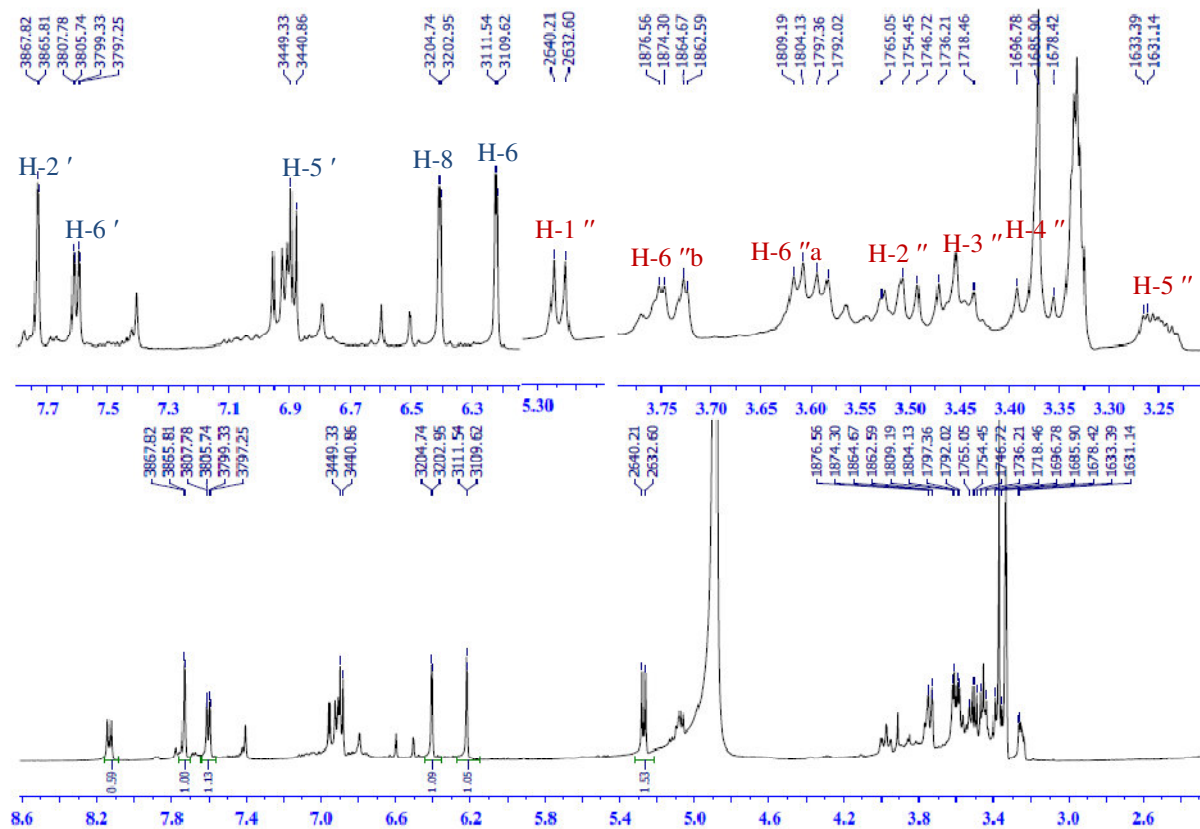
يؤكد طيف HMBC [شكل رقم: 41] أن المركب P14 مستبدل في الموقع 3 من خلال بقعة التعالق الملاحظة بين البروتون الأنوميري لسكر الجلوكوز و الكربون الذي يظهر عند $\delta = 134.2 \text{ ppm}$ موافق للكربون 3 للأجليكون، كما مكنتنا التعالقات الملاحظة على نفس الطيف و المقارنة بالمراجع المكتبية [14] من تحديد بقية الكربونات التي جاءت مطابقة للبنية النهائية للمركب P14.



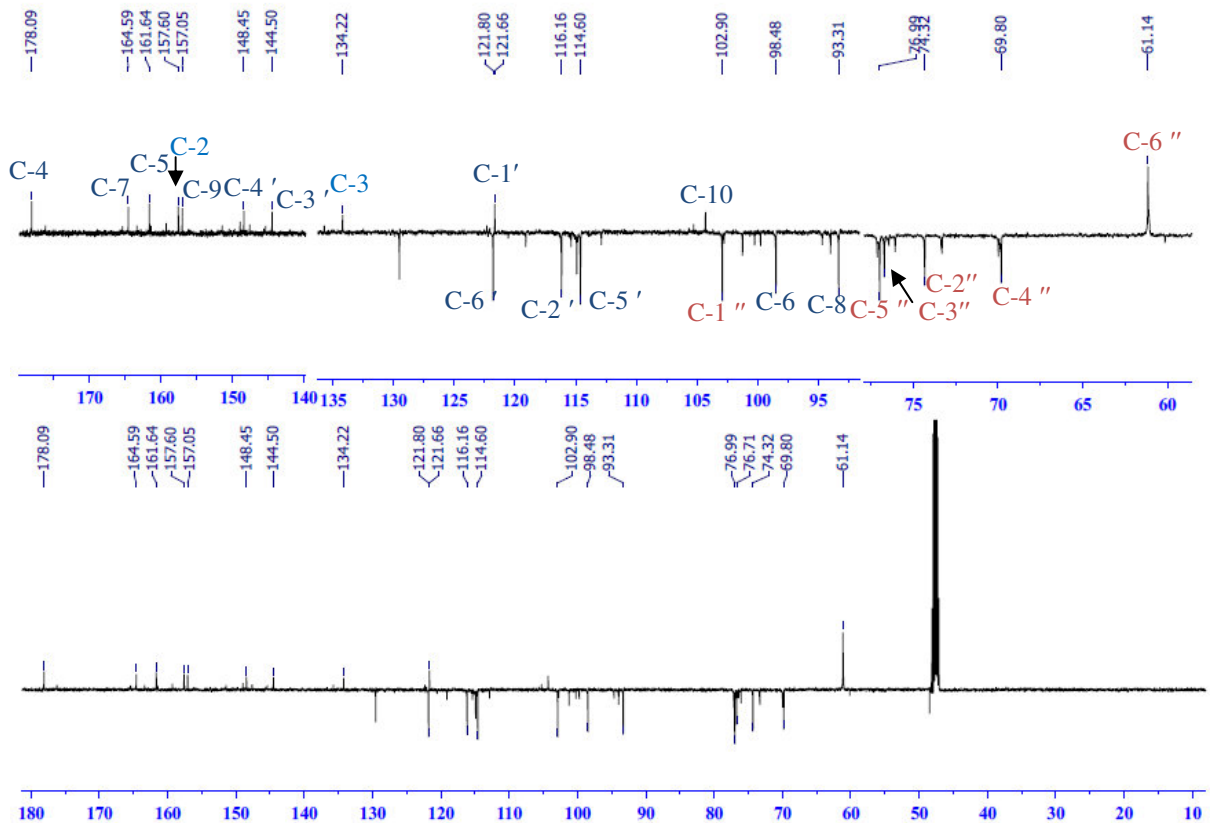
Quercétine 3-O-β-D-glucopyranoside

جدول رقم 18- المعطيات الطيفية ^{13}C و $\text{RMN-}^1\text{H}$ (500 MHz, δ ;ppm, J ; Hz , 125 MHz, δ ^{13}C و $\text{RMN-}^1\text{H}$ المعطيات الطيفية للمركب P14 في CD_3OD),

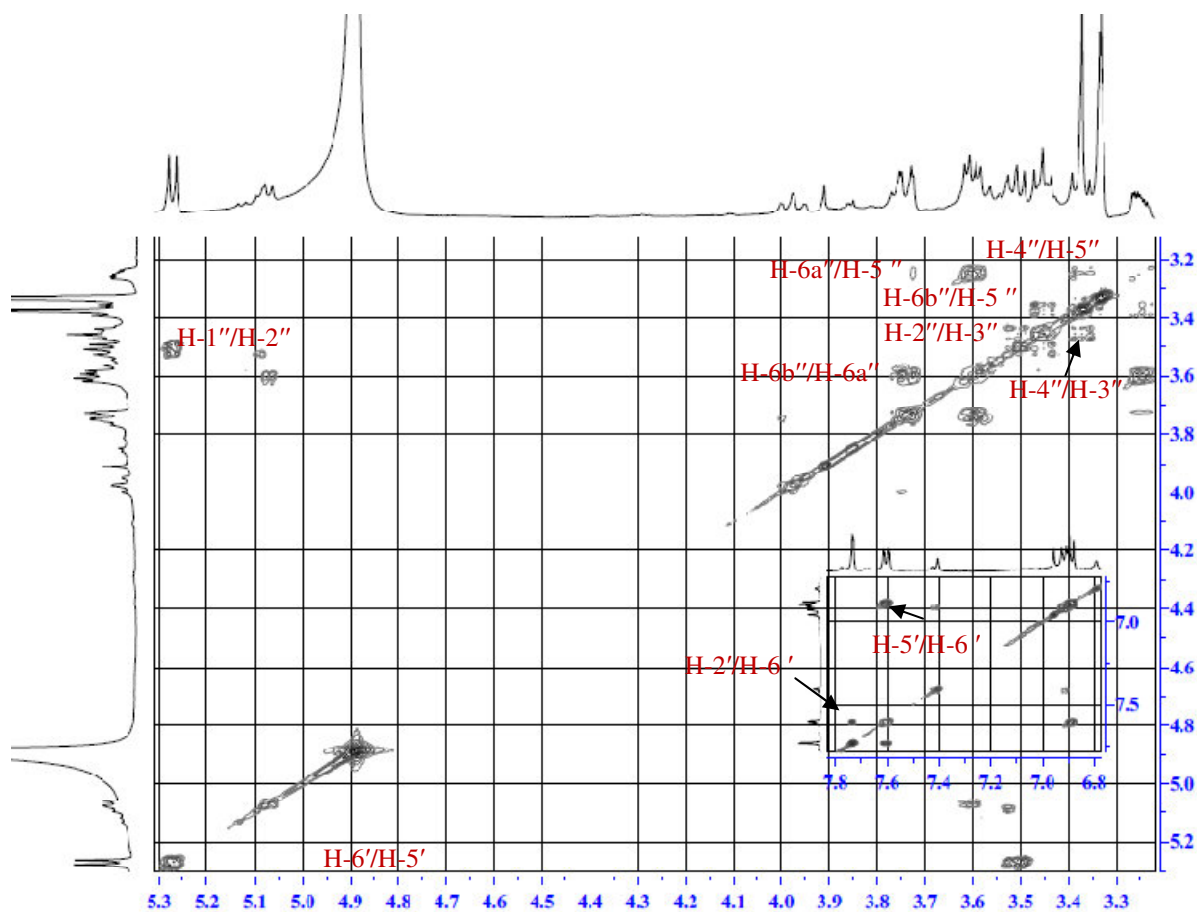
المركب P14 في CD_3OD					
الموضع	δ_{C}	δ_{H} m (J Hz)	الموضع	δ_{C}	δ_{H} m (J Hz)
2	157.6	-	Glucose		
3	134.2	-	1''	102.9	5.27 d (7.6)
4	178.1	-	2''	74.3	3.51 t (8.3)
5	161.6	-	3''	76.7	3.45 t (8.7)
6	98.5	6.23 d (1.8)	4''	69.8	3.37 t (7.5)
7	164.6	-	5''	77.0	3.25 m
8	93.3	6.41 d (1.8)	6''	61.1	3.74 dd (11.8-5.1)
9	157.1	-			3.60 dd (11.9-2.3)
10	104.3	-			
1'	121.6	-			
2'	116.2	7.74 d (2.0)			
3'	144.3	-			
4'	148.5	-			
5'	114.6	6.92 d (8.5)			
6'	121.8	7.61 dd (8.5-2.0)			



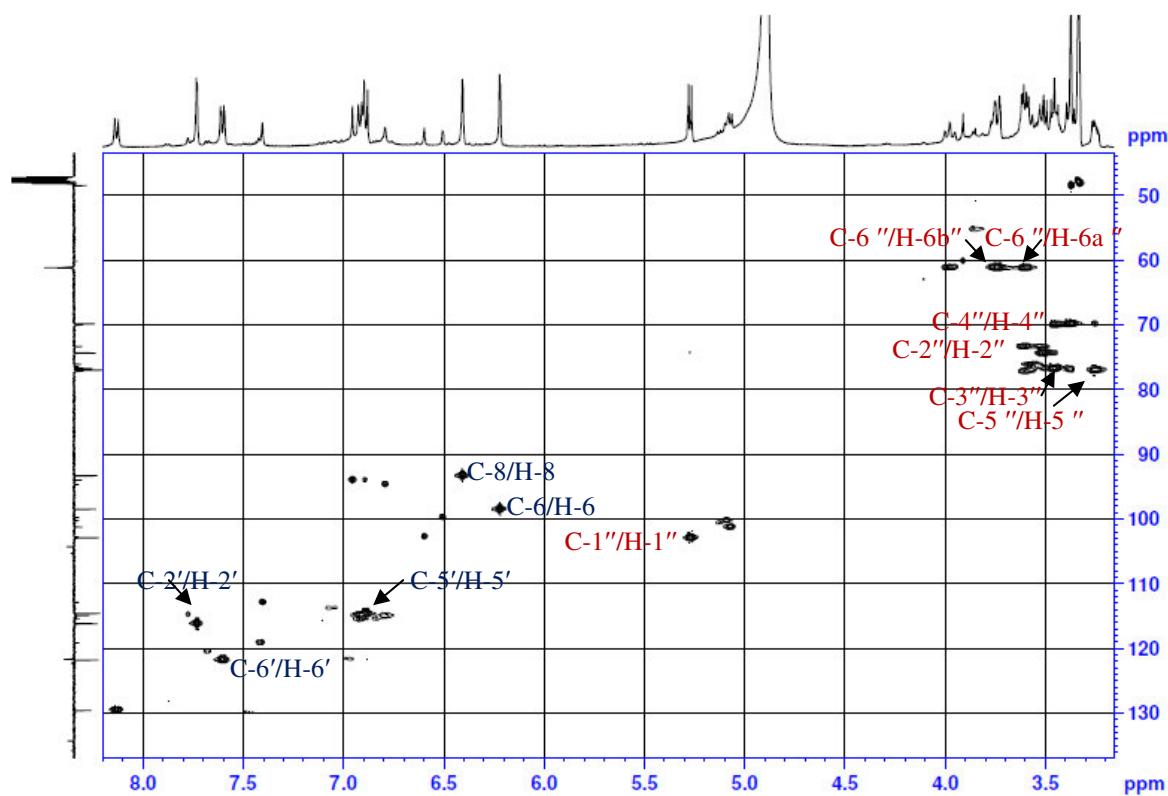
شكل رقم -37-: طيف الـ ^1H -RMN للمركب P14 في الـ CD_3OD



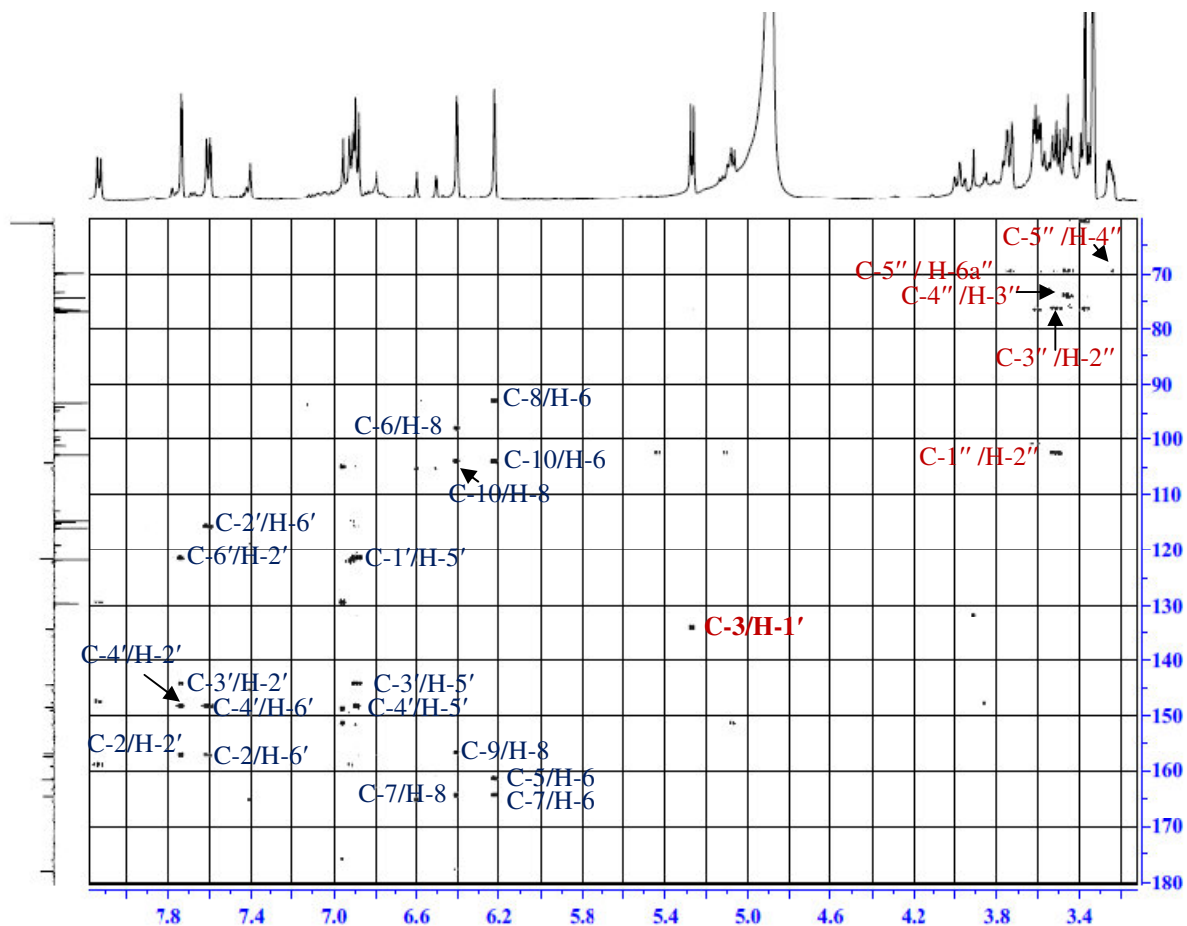
شكل رقم -38-: طيف الـ ^{13}C -RMN بتقنية J_{Mod} للمركب P14 في الـ CD_3OD



شكل رقم -39-: طيف الـ COSY للمركب P14 في الـ CD_3OD



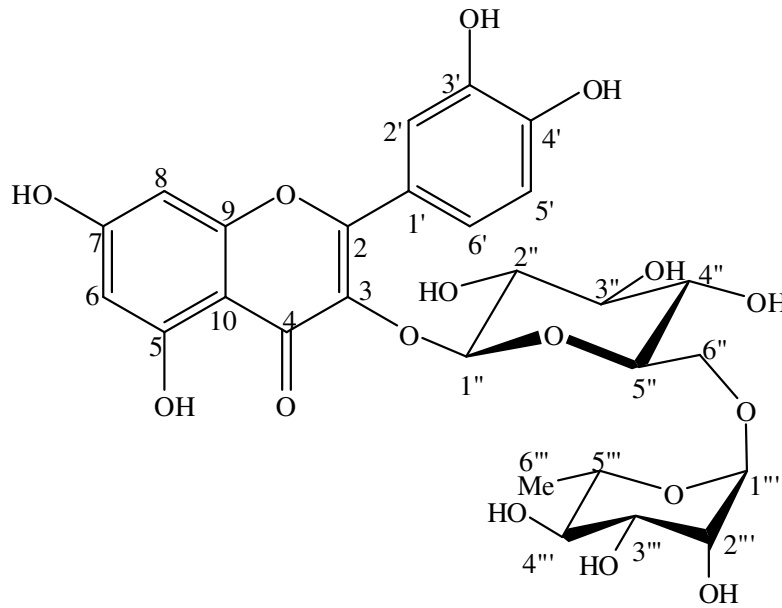
شكل رقم -40-: طيف الـ HSQC للمركب P14 في الـ CD_3OD



شكل رقم -41-: طيف الـ HMBC للمركب P14 في الـ CD₃OD

15- التعيين البنوي للمركب P15

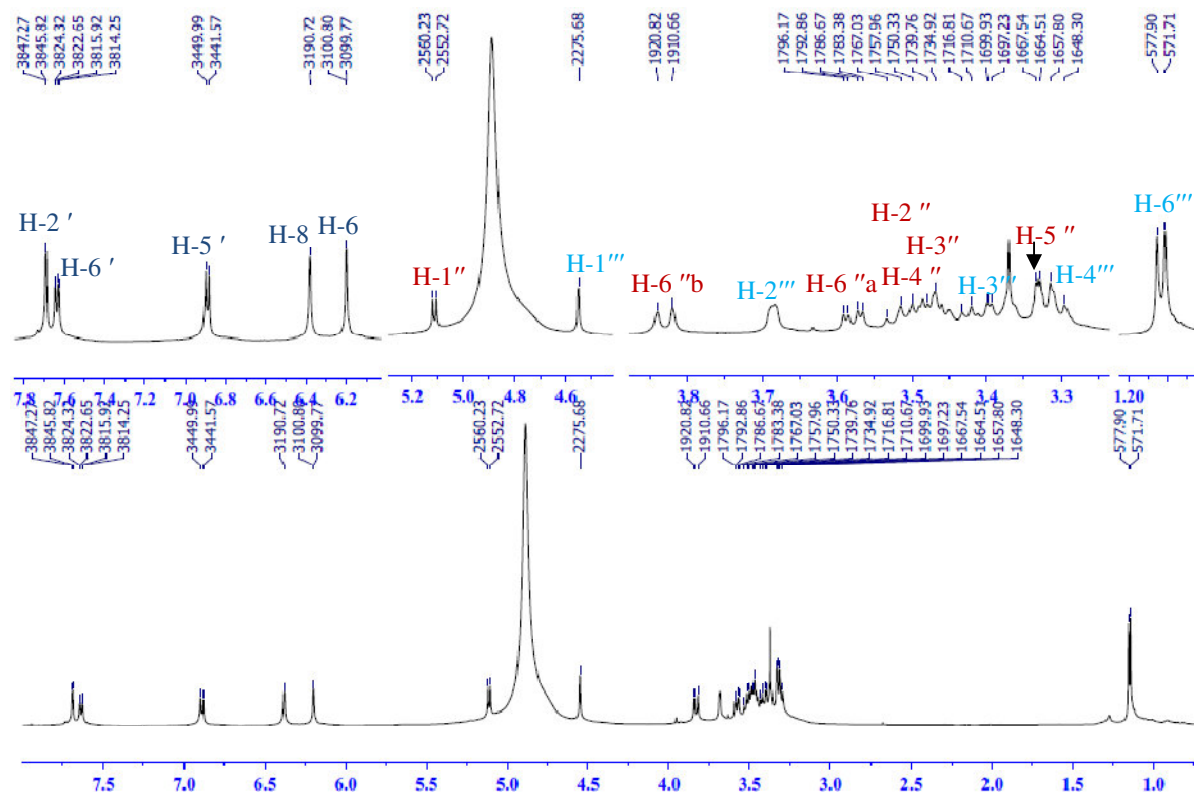
طيفا $^{13}\text{C } J_{Mod}$ و $\text{RMN-}^1\text{H}$ [شكل رقم: 43] يبينان أن المركب P15 عبارة عن فلافونويد جزؤه الاجليكوني يندرج تحت هيكل Quercétine مستبدل في الموقع 3، من خلال إشارات الطيفية التي جاءت مطابقة تماما لإشارات الجزء الاجليكوني للمركب السابق P14، كما يبين طيف $\text{RMN-}^1\text{H}$ [شكل رقم: 44] كذلك أن المركب P15 ثنائي السكر من خلال ظهور بروتونين أنوميريين، أحدهما يظهر على شكل إشارة ثنائية بثابتة تزاوج ($J = 7.6 \text{ Hz}$) عند $\delta = 5.11 \text{ ppm}$ متبوعة بـ 6 إشارات في المجال 3-4 ppm مميزة لسكر الجلوكوز و الآخر يظهر على شكل إشارة عريضة تظهر عند $\delta = 4.55 \text{ ppm}$ ، متبوعة بإشارة ثنائية بتكامل 3H و بثابتة تزاوج ($J = 6.2 \text{ Hz}$) عند $\delta = 1.15 \text{ ppm}$ تؤكدان وجود سكر الرامنوز، إذا هذه المعطيات تفرض علينا وجود مستبدلين متواجدين في الموضع 3 للاجليكون، قيمة الإزاحة الكيميائية للبروتون الانوميري لسكر الجلوكوز عند $\delta = 5.11 \text{ ppm}$ يدل على انه مرتبط مباشرة بالاجليكون في الموقع 3، إضافة إلى الانزياح الكيميائي لإشارة الكربون C-6 لهذا السكر إلى مجال أخفض عند $\delta = 67.2 \text{ ppm}$ مقارنة بقيمتها مع المركب P15 تؤكد ارتباط سكر الرامنوز بالجلوكوز في الموقع 6، كما أسندت بقية إشارات هذا المركب بالاعتماد على المرجعية المكتبية [15] و عليه فالبنية النهائية للمركب P15 هي :



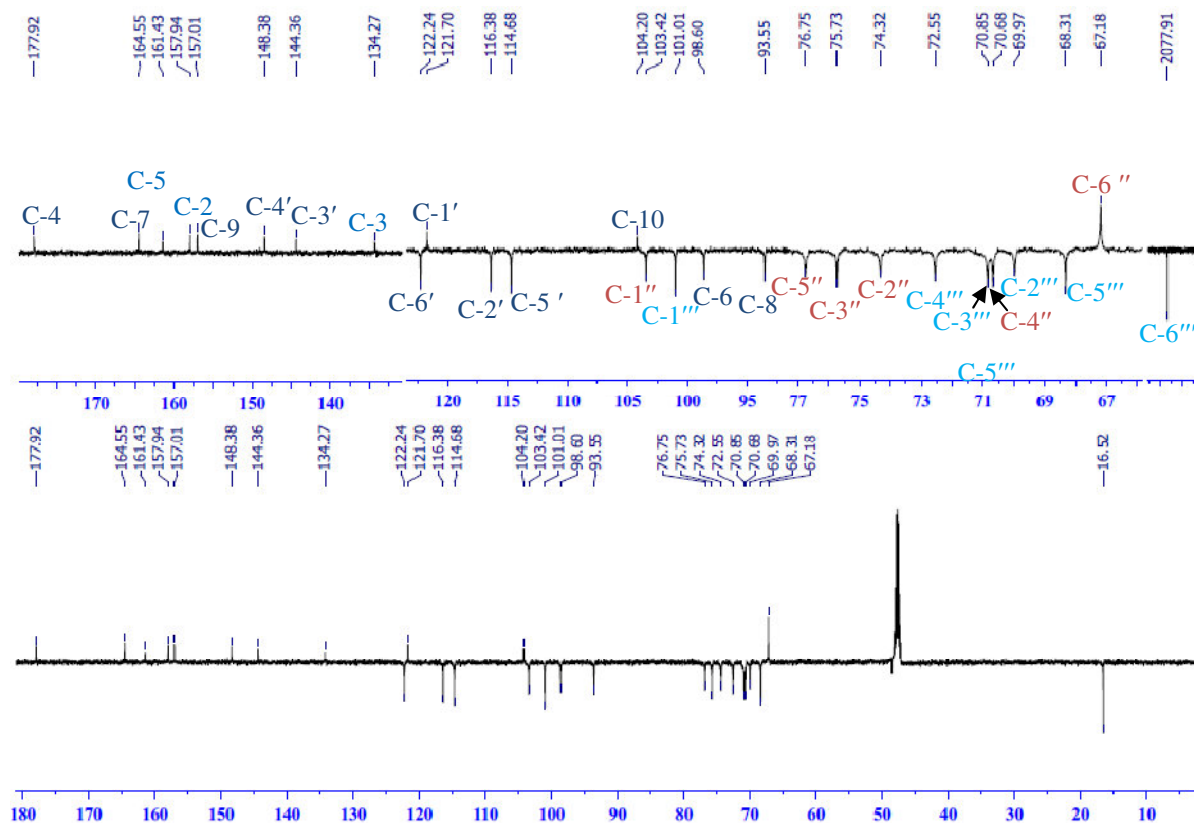
Rutoside

جدول رقم 19- : المعطيات الطيفية ^{13}C و $\text{RMN-}^1\text{H}$ (δ , 125 MHz, J ; Hz , δ), 500 MHz) للمركب P15 في CD_3OD

المركب P15 في CD_3OD					
الموضع	δ_{C}	δ_{H} m (J Hz)	الموضع	δ_{C}	δ_{H} m (J Hz)
2	157.9	-			Glucose
3	134.3	-	1''	103.4	5.11 d (7.6)
4	171.8	-	2''	74.3	3.52 t (9.0)
5	161.4	-	3''	75.7	3.49 t (7.1)
6	98.6	6.20 d (1.8)	4''	69.8	3.47 t (9.2)
7	164.5	-	5''	76.5	3.33 m
8	93.5	6.38 d (1.8)	6''	67.2	3.58 dd (11.8-5.1)
9	157.0	-			3.83 dd (11.9-2.3)
10	104.2	-			Rhamnose
1'	121.7	-	1'''	101.0	4.55 d (1.8)
2'	116.4	7.69 d (2.0)	2'''	70.0	3.15 t (8.3)
3'	144.5	-	3'''	70.8	3.38 t (8.7)
4'	148.4	-	4'''	72.5	3.23 t (7.5)
5'	114.7	6.89 d (8.5)	5'''	68.3	3.23 m
6'	122.2	7.63 dd (8.5-2.0)	6'''	16.5	1.15 d (6.2)



شكل رقم -43-: طيف الـ ^1H RMN للمركب P15 في الـ CD_3OD

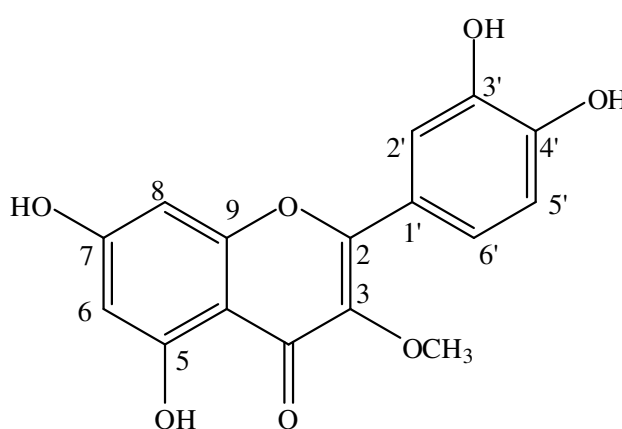


شكل رقم -44-: طيف الـ ^{13}C RMN بتقنية J_{Mod} للمركب P15 في الـ CD_3OD

16- التعيين البنوي للمركب P16

التشابه الكبير الذي تظهره أطياف كل من ^{13}C RMN- ^1H و J_{Mod} HSQC [شكل رقم: 45-46-47] للمركب P16 مع اطياف المركب P14 يؤكد أن هذا المركب عبارة عن Quercétine مستبدل في الموقع 3، مع اختفاء الإشارات الخاصة بسكر الجلوكوز و ظهور إشارة جديدة خاصة بمجموعة ميتوكسي على شكل إشارة أحادية بتكامل 3H عند $\delta = 3.79$ ppm، يصاحبها انزياح كيميائي إلى المجال المنخفض لإشارة الكربون C-3 إلى $\delta = 138.1$ ppm يفسر تموضع مجموعة الميتوكسي في الموقع 3 للاجلكون.

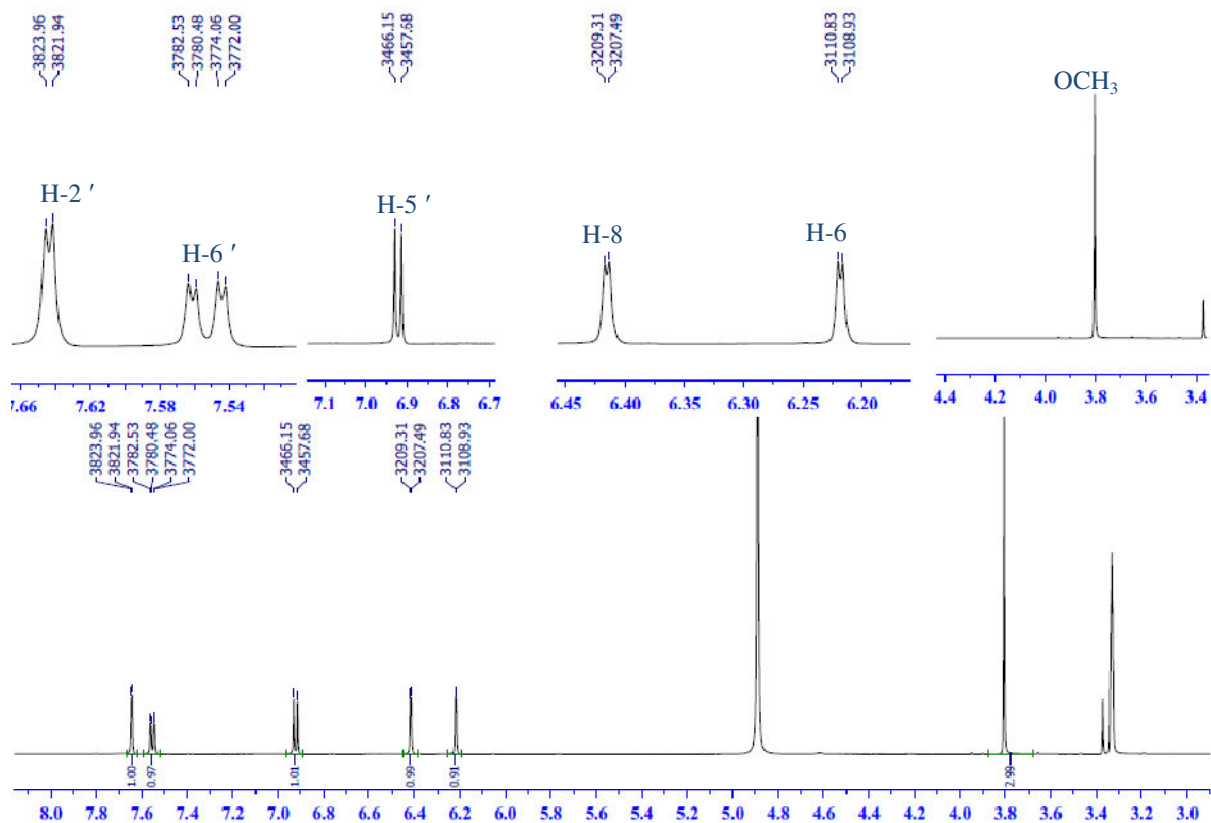
المعطيات المدونة في الجدول -6- تفرض علينا البنية النهائية للمركب P16.



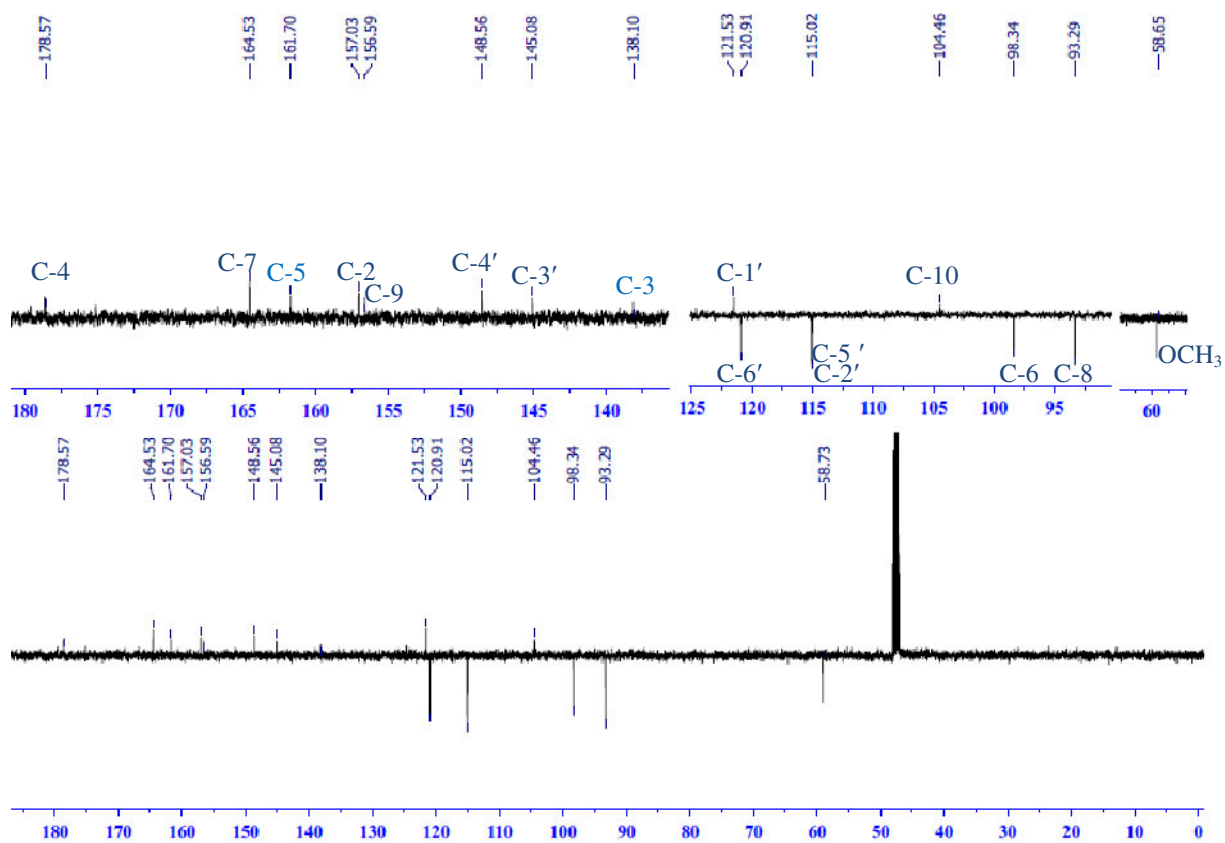
Quercétine 3-O- methyl ether

جدول رقم -20- : المعطيات الطيفية ^{13}C و RMN- ^1H (500 MHz, δ ; ppm, J ; Hz , 125 MHz, δ), للمركب P16 في CD_3OD

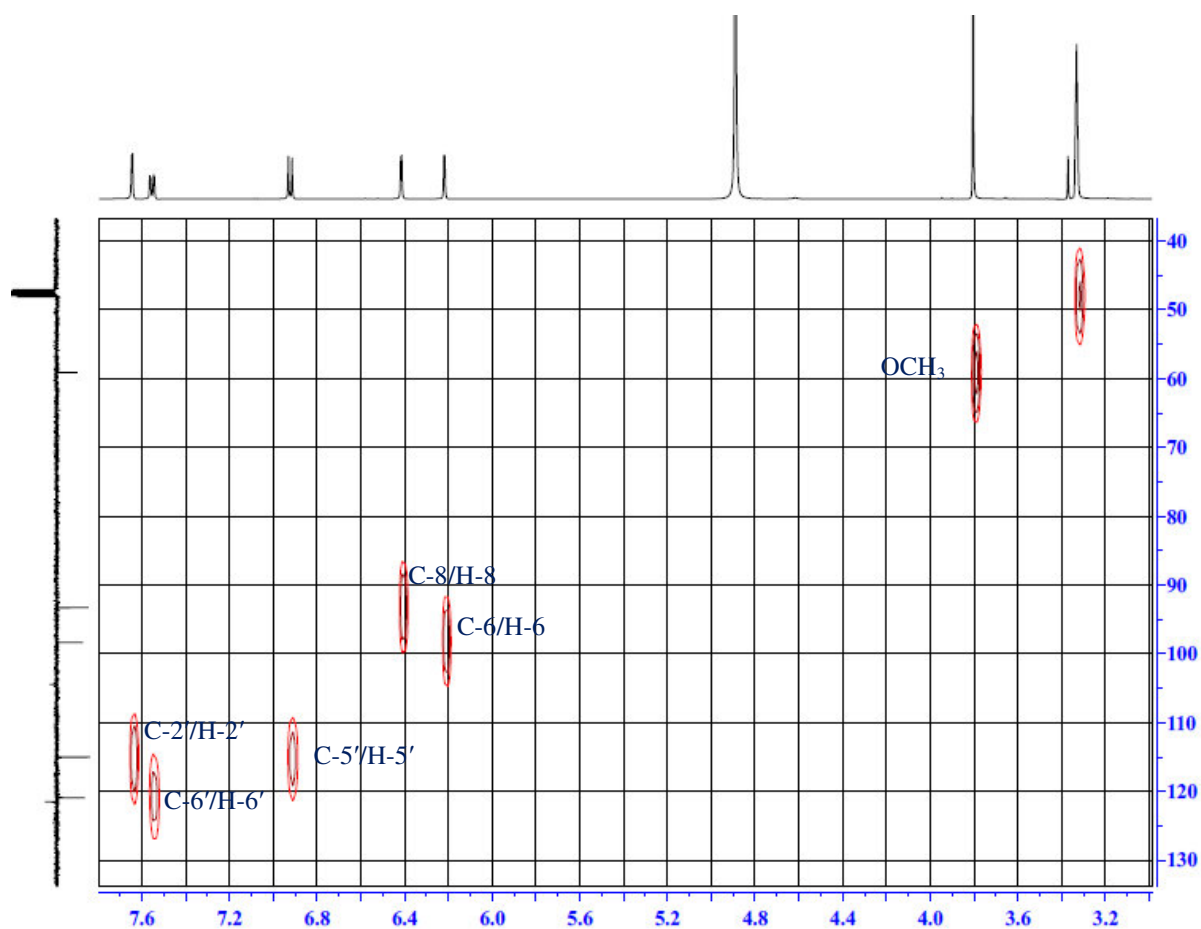
المركب P16 في CD_3OD					
الموضع	δ_{C}	δ_{H} m (J Hz)	الموضع	δ_{C}	δ_{H} m (J Hz)
2	157.0	-	1'	121.5	-
3	138.1	-	2'	115.0	7.64 d (2.0)
4	178.6	-	3'	145.1	-
5	161.7	-	4'	148.6	-
6	98.3	6.22 d (1.8)	5'	115.0	6.92 d (8.5)
7	164.6	-	6'	120.9	7.55 dd (8.5-2.0)
8	93.3	6.41 d (1.8)	OCH ₃	58.6	3.79 s
9	156.6	-			
10	104.5	-			



شكل رقم -45-: طيف الـ ^1H RMN للمركب P16 في الـ CD_3OD



شكل رقم -46-: طيف الـ ^{13}C RMN بتقنية J_{Mod} للمركب P16

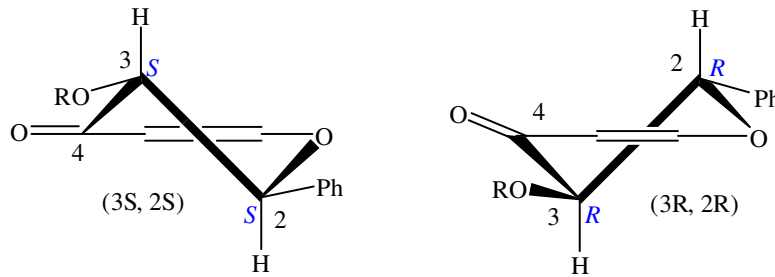


شكل رقم -47:- طيف الـ HSQC للمركب P16 في الـ CD₃OD

17- التعيين البنوي للمركب P17

يظهر طيف $^1\text{H-NMR}$ [شكل رقم: 48] للمركب P17 وجود إشارات مميزة لهيكل فلافونيدي من نوع ثنائي هيدروفلافونول أحادي السكر والمتمثلة في:

➤ إشارتين على شكل ثنائي بثابتة تزاوج ($J = 8.60 \text{ Hz}$) و بتكامل 1H لكل منهما تدل على أنه تزاوج من نوع محوري-محوري، تظهر الإشارة الأولى عند $\delta = 5.28 \text{ ppm}$ أسندت إلى البروتون H-2 و الثانية عند $\delta = 4.92 \text{ ppm}$ أسندت إلى البروتون H-3، تدل قيمة ثابتة التزاوج لهيتين الإشارتين على أن البروتونين H-2 و H-3 تتواجد في مواقع محورية وبالتالي يكون التشكيل الفراغي للمركب P17 كما يلي



➤ ثلاثة إشارات مميزة لبروتونات الحلقة B على شكل:

- إشارة ثنائية ($J = 1.9 \text{ Hz}$) بتكامل 1H عند $\delta = 6.98 \text{ ppm}$ يمكن إسنادها إلى البروتون H-2'.
- إشارة على شكل ثنائي-ثنائي ($J = 8.1-1.9 \text{ Hz}$) بتكامل 1H عند $\delta = 6.82 \text{ ppm}$ يمكن إسنادها إلى البروتون H-6'.

- إشارة ثنائية ($J = 8.15 \text{ Hz}$) بتكامل 1H عند $\delta = 6.77 \text{ ppm}$ يمكن إسنادها إلى البروتون H-5'.

➤ إشارتين مميزتان لبروتونات الحلقة A على شكل إشارتين:

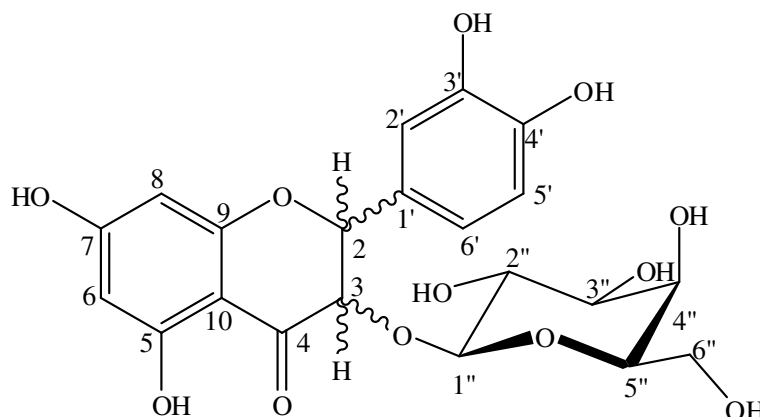
- إشارة ثنائية ($J = 2.1 \text{ Hz}$) بتكامل 1H عند $\delta = 5.93 \text{ ppm}$ يمكن إسنادها إلى البروتون H-8.
- إشارة ثنائية ($J = 2.1 \text{ Hz}$) بتكامل 1H عند $\delta = 5.92 \text{ ppm}$ يمكن إسنادها إلى البروتون H-6.
- إشارة مميزة لبروتون أنوميري على إشارة ثنائية ($J = 7.9 \text{ Hz}$) عند $\delta = 4.7 \text{ ppm}$ أسندت إلى البروتون H-1''.

- يمكننا طيف COSY [شكل رقم: 49] انطلاقاً من البروتون الأنوميري من تحديد بقية بروتونات السكر حيث جاءت موافقة بروتونات سكر الجلاكتوز.

- مكنتنا تقنية HSQC [شكل رقم: 50] من ربط كل بروتون بالكربون الحامل له دونت الازاحات الكيميائية في الجدول 1-

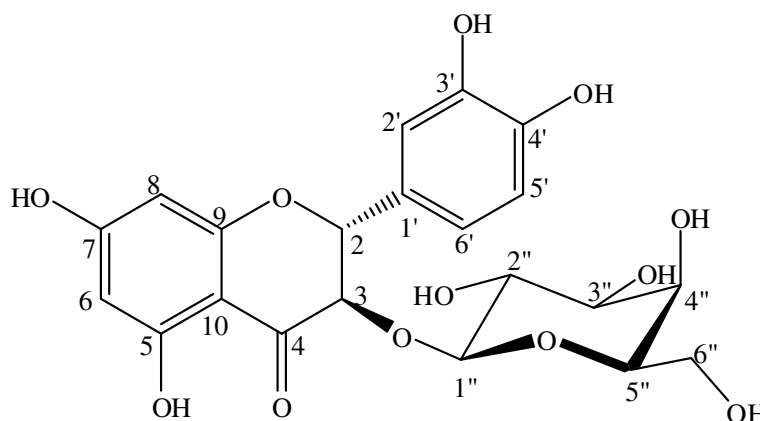
بينت مطيافية HMBC [شكل رقم: 51] بقعة تعالق بين البروتون الأنوميري H-1'' و الكربون C-3 الذي يرن عند $\delta = 76.6 \text{ ppm}$ لتؤكد ارتباط السكر بالكربون C-3 للأجليكون، قيم الازاحات الكيميائية لبقية

الكربونات على طيف ^{13}C J_{Mod} [شكل رقم: 52] مقارنة بالمراجع المكتبية [16] تقودنا إلى اقتراح بنية أولية للمركب P17 [شكل رقم: 53].



شكل-53 - : البنية الأولية للمركب P17

لتحديد البنية الفراغية للمركب P17 لجانا إلى قياس قيمة التدوير الضوئي $[\alpha]_D^{25} = +13.2^\circ$ المسجلة في MeOH بتركيز $c = 0,25 \text{ mol/L}$ ، هذه القيمة تفرض علينا بنية فراغية من نوع (2R,3R) استنادا إلى القيمة المسجلة في MeOH بتركيز $c = 0,68 \text{ mol/L}$ لنفس المركب المعزول من النبتة $[\alpha]_D^{25} = +41.7^\circ$ المسجلة في MeOH بتركيز $c = 0,68 \text{ mol/L}$ لنفس المركب المعزول من النبتة *Pelargonium sidoides* [16].

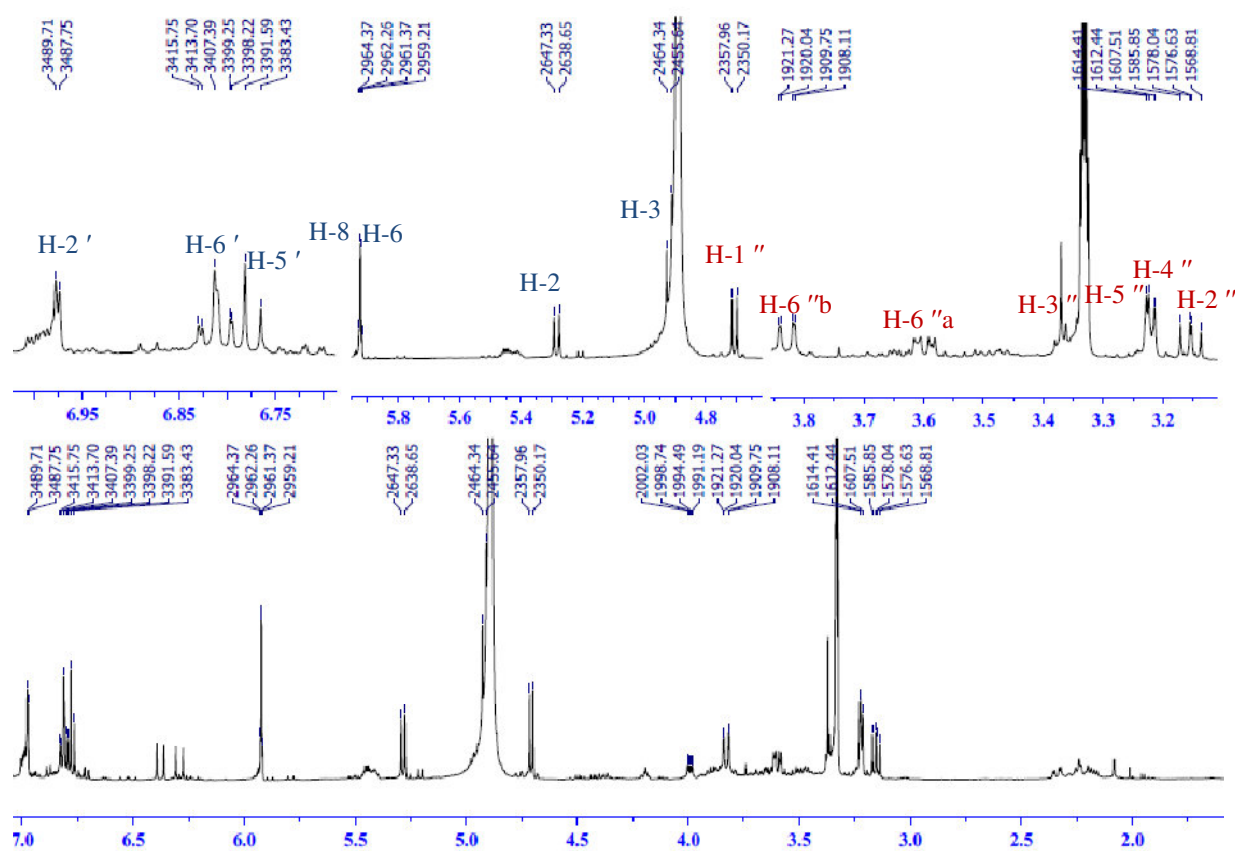


(2R,3R)-taxifoline 3-O-β-D-galactopyranoside

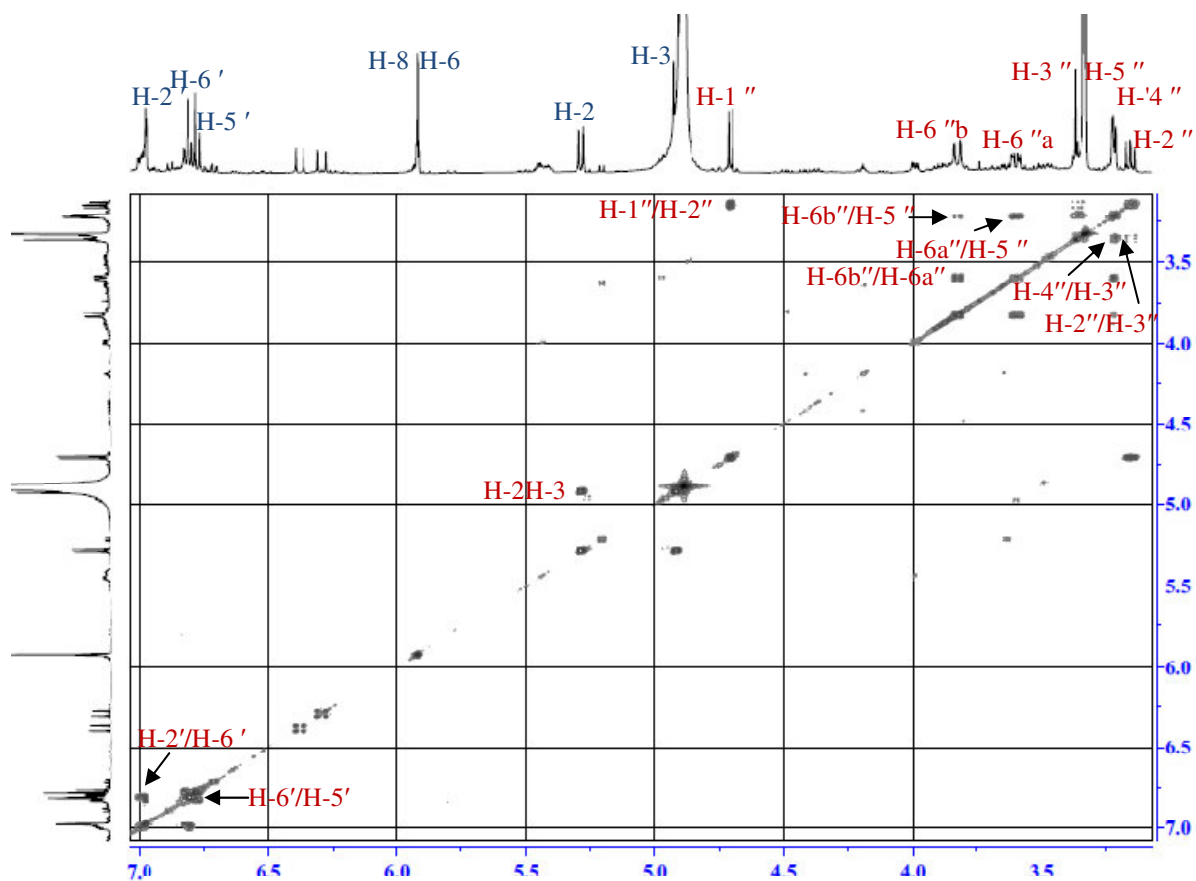
جدول رقم -21- : المعطيات الطيفية ^{13}C و $\text{RMN-}^1\text{H}$ (500 MHz, δ ; ppm, J ; Hz ; 125 MHz, δ) للمركب P17 في CD_3OD

المركب P17 في CD_3OD					
الموضع	δ_C	δ_H m (J Hz)	الموضع	δ_C	δ_H m (J Hz)
2	82.0	5.28 d (8.7)			Galactose
3	76.6	4.92 d (8.7)	1''	103.2	4.7 d (7.9)
4	194.7	-	2''	74.01	3.15 dd (9.3-8.2)
5	167.6	-	3''	76.3	3.38 t (9.0)
6	95.8	5.92 d (2.1)	4''	70.0	3.23 d (2.0)

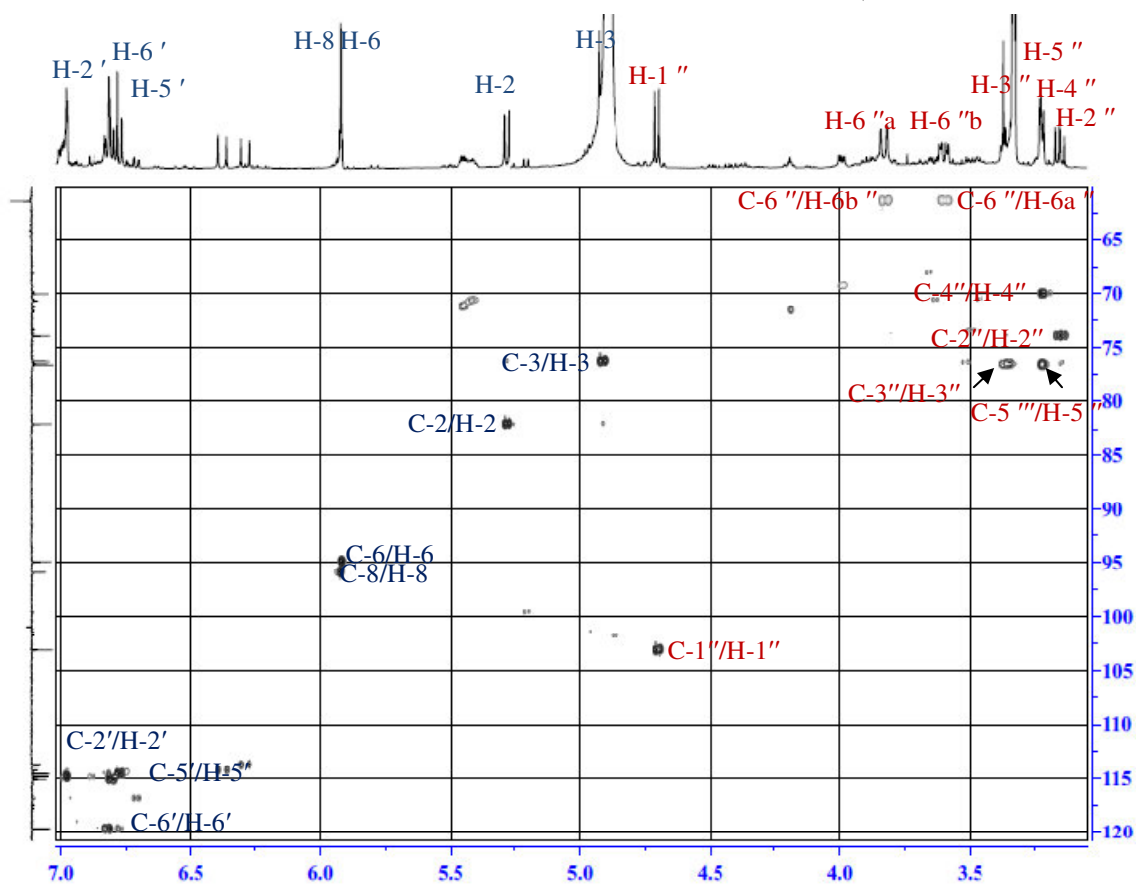
7	164.2	-	5''	76.5	3.23 m
8	94.9	5.93 d (2.1)	6''	61.4	3.60 dd (11.9-5.4)
9	162.0	-			3.83 dd (11.5-1.23)
10	101.0	-			
1'	128.2	-			
2'	114.5	6.98 d (1.5)			
3'	144.6	-			
4'	145.6	-			
5'	114.5	6.77 d (8.15)			
6'	119.7	6.82 dd (8.15-1.5)			



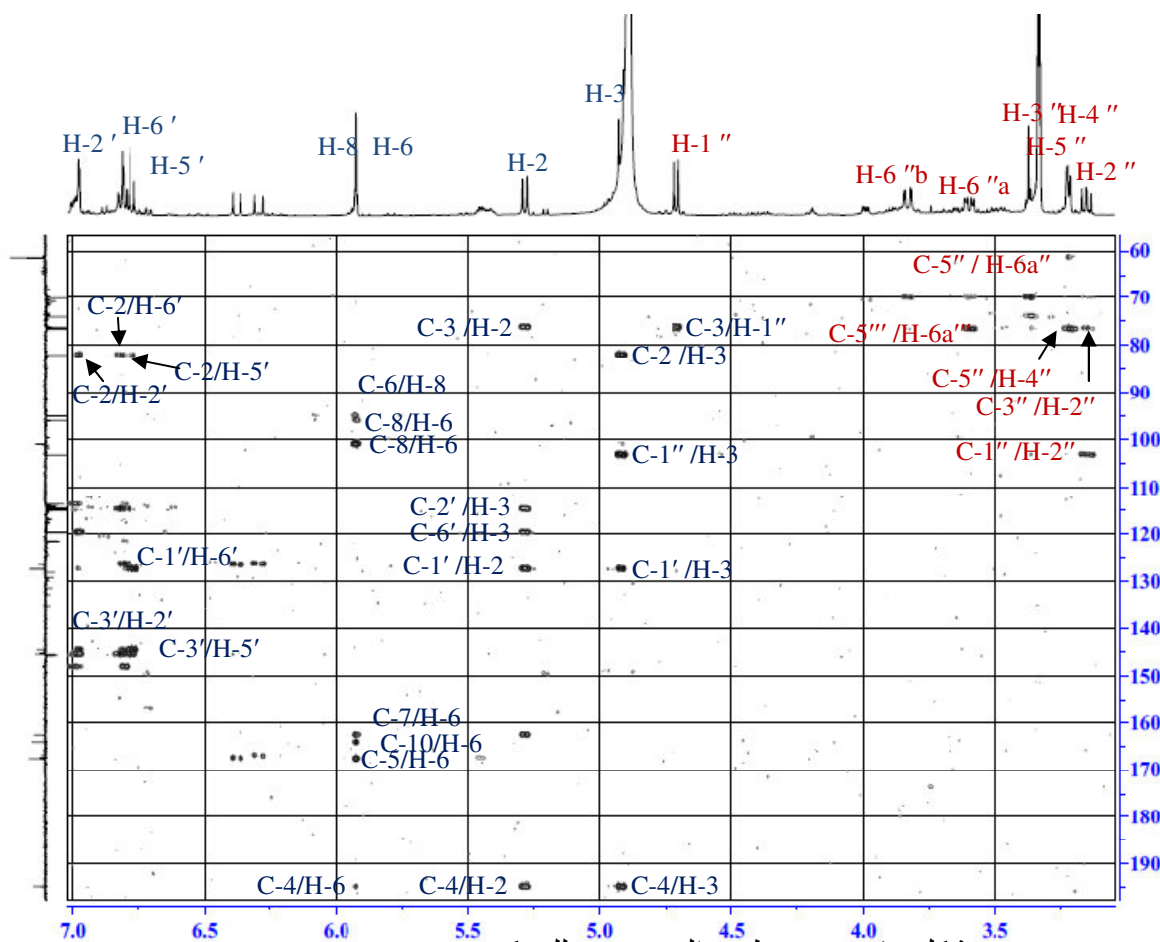
شكل رقم -48:- طيف الـ ¹H RMN بتقنية *J*_{Mod} للمركب P17 في الـ CD₃OD



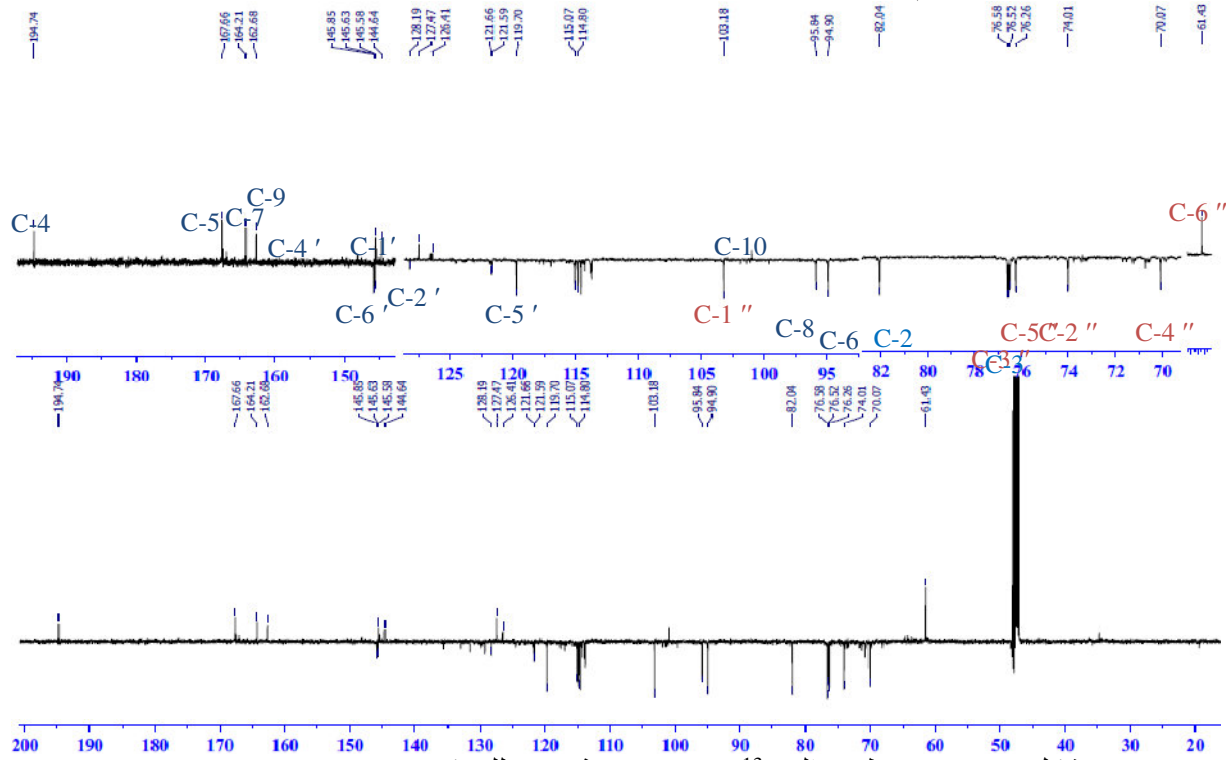
شكل رقم -49-: طيف الـ COSY للمركب P17 في الـ CD_3OD



شكل رقم -50-: طيف الـ HSQC للمركب P17 في الـ CD_3OD



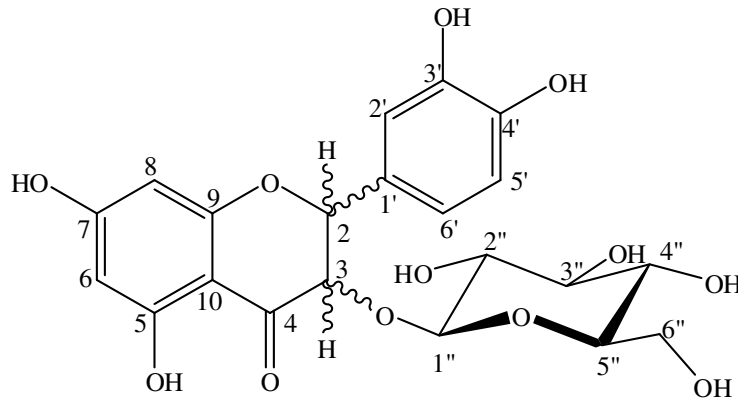
شكل رقم -51: طيف الـ HMBC للمركب P17 في الـ CD₃OD



شكل رقم -52: طيف الـ ¹³C-RMN بتقنية J_{Mod} للمركب P17 في الـ CD₃OD

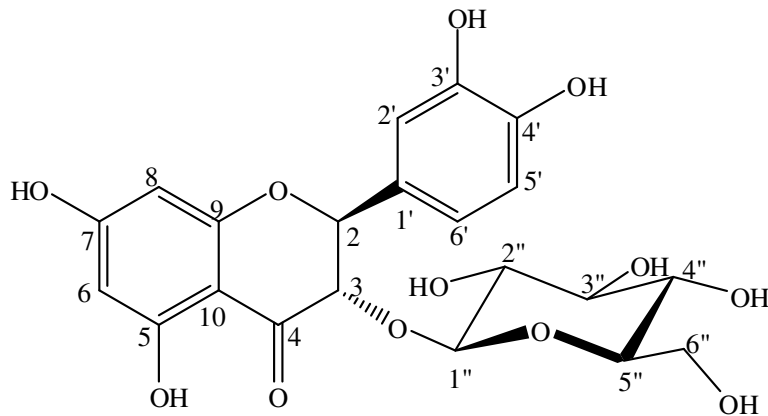
18 التعيين البنوي للمركب P18

تظهر الأطياف (RMN ¹H, ¹³C *J*_{Mod}) [شكل رقم: 54-55]، للمركب P18 وجود إشارات الجزء الاجليكوني مشابهة لإشارات الجزء الاجليكوني المركب P17، حيث جاءت مميزة لهيكل فلافونيدي ثنائي هيدروفلافونول من نوع Taxifoline ذو بنية فراغية من نوع (2S,3S) أو (2R,3R) ، كذلك يبين أطياف (COSY, HSQC, HMBC) [شكل رقم: 56-57-58] وجود وحدة هيكل مرتبطة في الموقع 3 إلى إن الاختلاف يكمن في نوعية السكر، جاءت إشاراته المدونة في الجدول 2 مميزة لسكر الجلوكوز و عليه فيمكن اقتراح بنية أولية للمركب P18 كالتالي



شكل-59- البنية الاولية للمركب P18

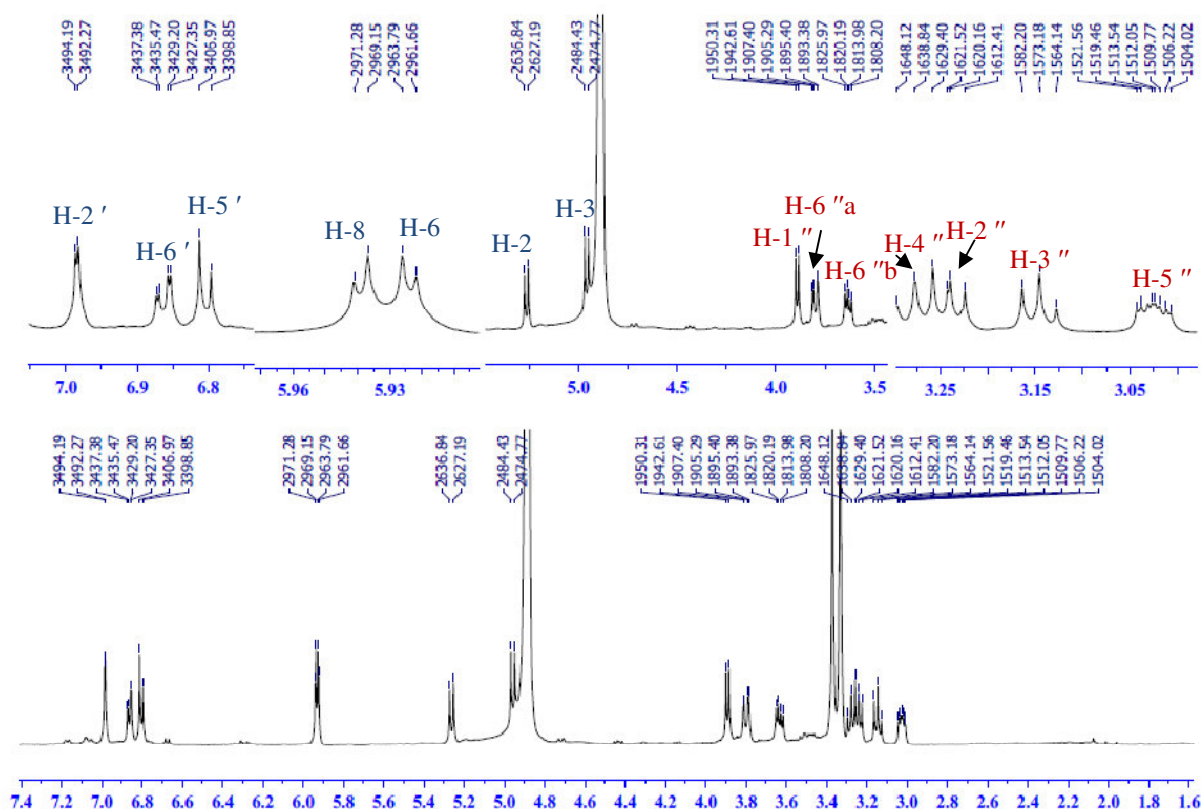
مكنتنا قياس قيمة التدوير الضوئي للمركب P18 $[\alpha]_D^{25} = -35.2^\circ$ المسجلة في MeOH بتركيز $c = 0,25 \text{ mol/L}$ ، من تحديد البنية الفراغية من نوع (2S,3S) استنادا إلى القيمة $[\alpha]_D^{25} = -17.6^\circ$ لمسجلة في MeOH بتركيز $c = 0.79 \text{ mol/L}$ لنفس المركب المعزول من النبتة *Pelargonium sidoides* [16] و عليه فالبنية النهائية للمركب P18 هي :



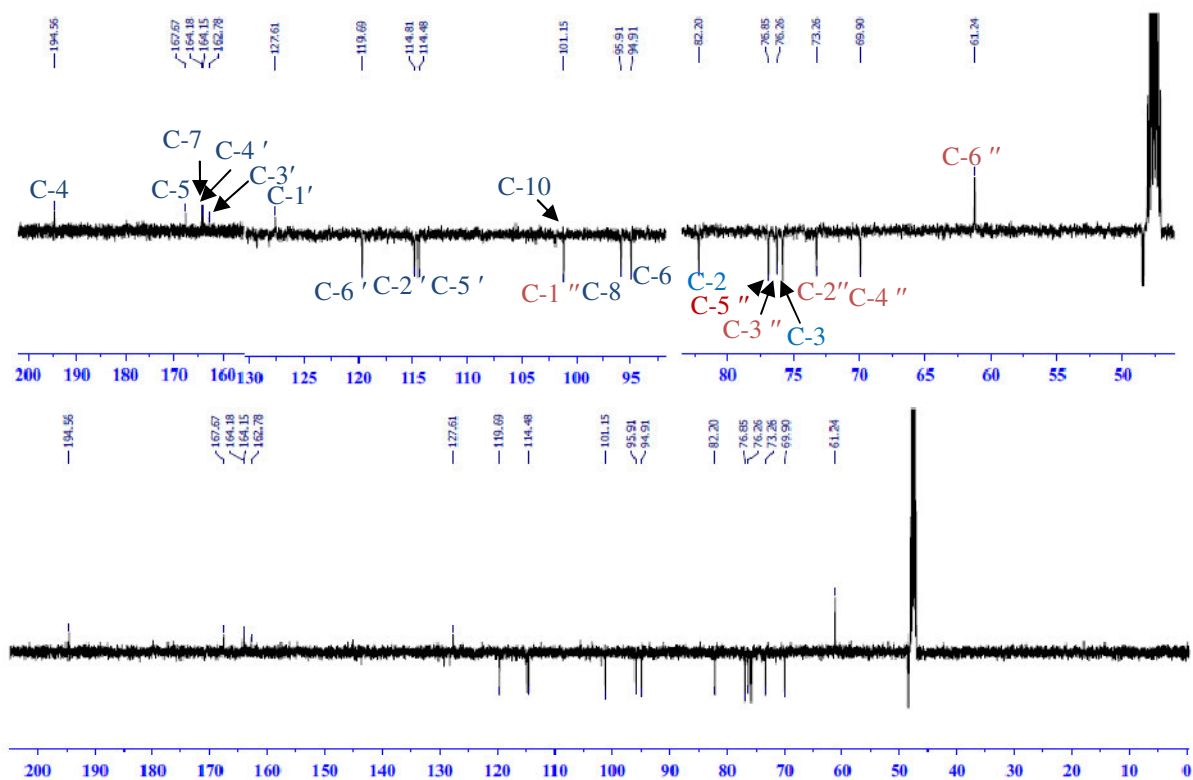
(2S,3S) taxifoline 3-O-β-D-glucopyranoside (isoglucodistylin)

جدول رقم 22- : المعطيات الطيفية RMN-¹H و ¹³C (500 MHz, δ ; ppm, J ; Hz ; 125 MHz, δ), للمركب P18 في الـ CD₃OD

المركب P18 في (CD ₃ OD)					
الموضع	δ _C	δ _H m (J Hz)	الموضع	δ _C	δ _H m (J Hz)
2	82.2	5.25 d (9.65)			Glucose
3	75.9	4.95 d (9.65)	1''	101.2	4.7 d (7.7)
4	194.6	-	2''	73.2	3.15 d (9.1)
5	167.7	-	3''	76.3	3.38 d (9.1)
6	94.9	5.93 d (2.13)	4''	69.6	3.23 d (9.1)
7	164.0	-	5''	76.5	3.23 m
8	95.1	5.94 d (2.13)	6''	61.2	3.64 dd (12.0-5.8)
9	163.0	-			3.83 dd (13.0-2.1)
10	102.0	-			
1'	127.6	-			
2'	114.5	6.98 d (1.9)			
3'	144.0	-			
4'	146.0	-			
5'	114.8	6.80 d (8.1)			
6'	119.6	6.87 dd (8.1-1.9)			

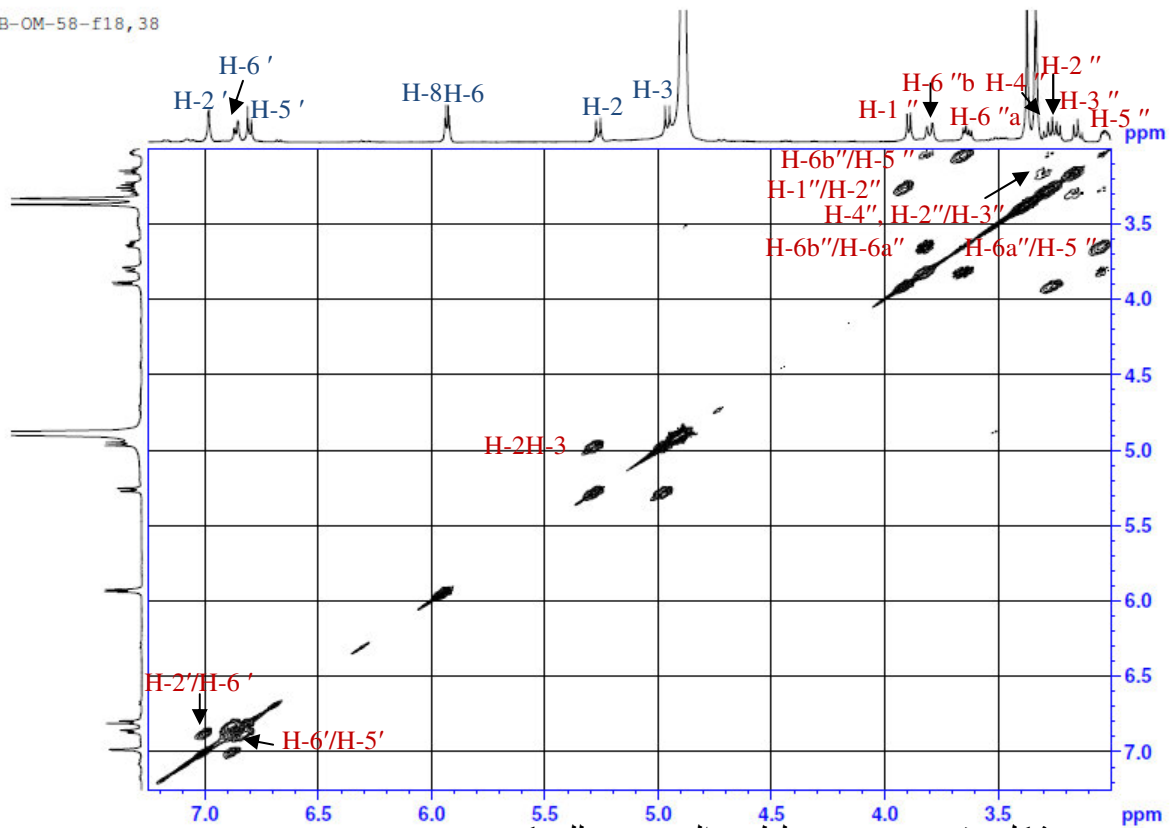


شكل رقم- 54 :- طيف الـ ^{13}C RMN بتقنية J_{Mod} للمركب P18 في الـ CD_3OD

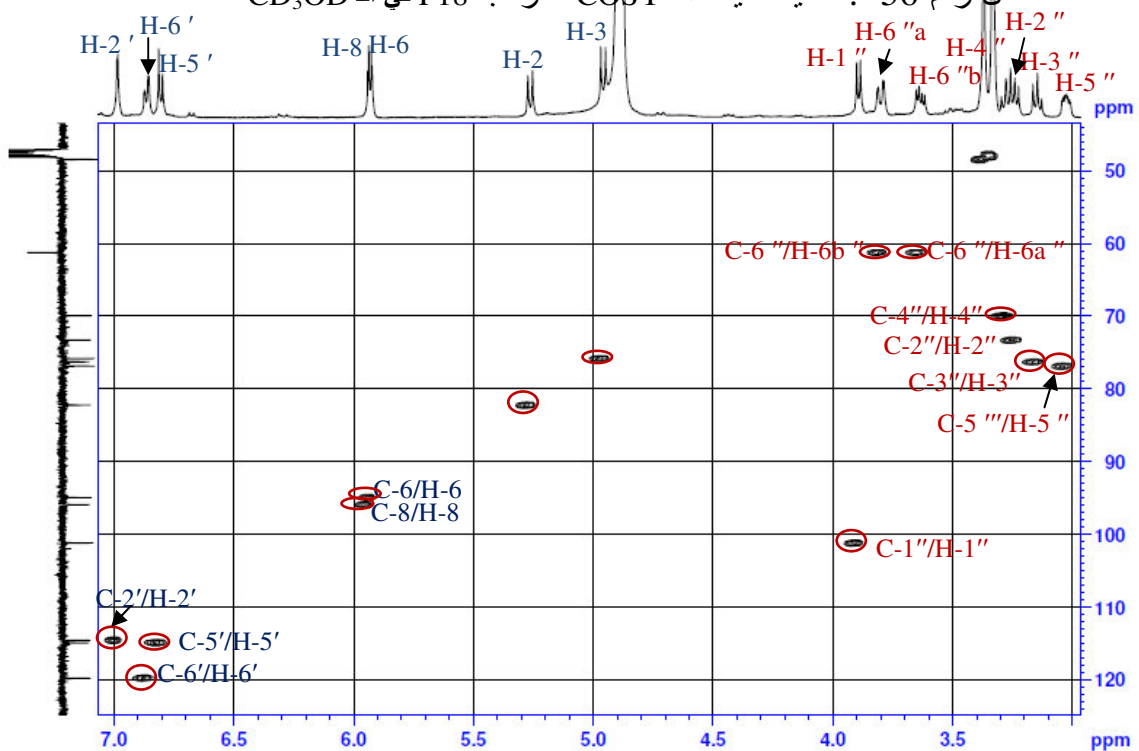


شكل رقم- 55 :- طيف الـ ^{13}C RMN بتقنية J_{Mod} للمركب P18 في الـ CD_3OD

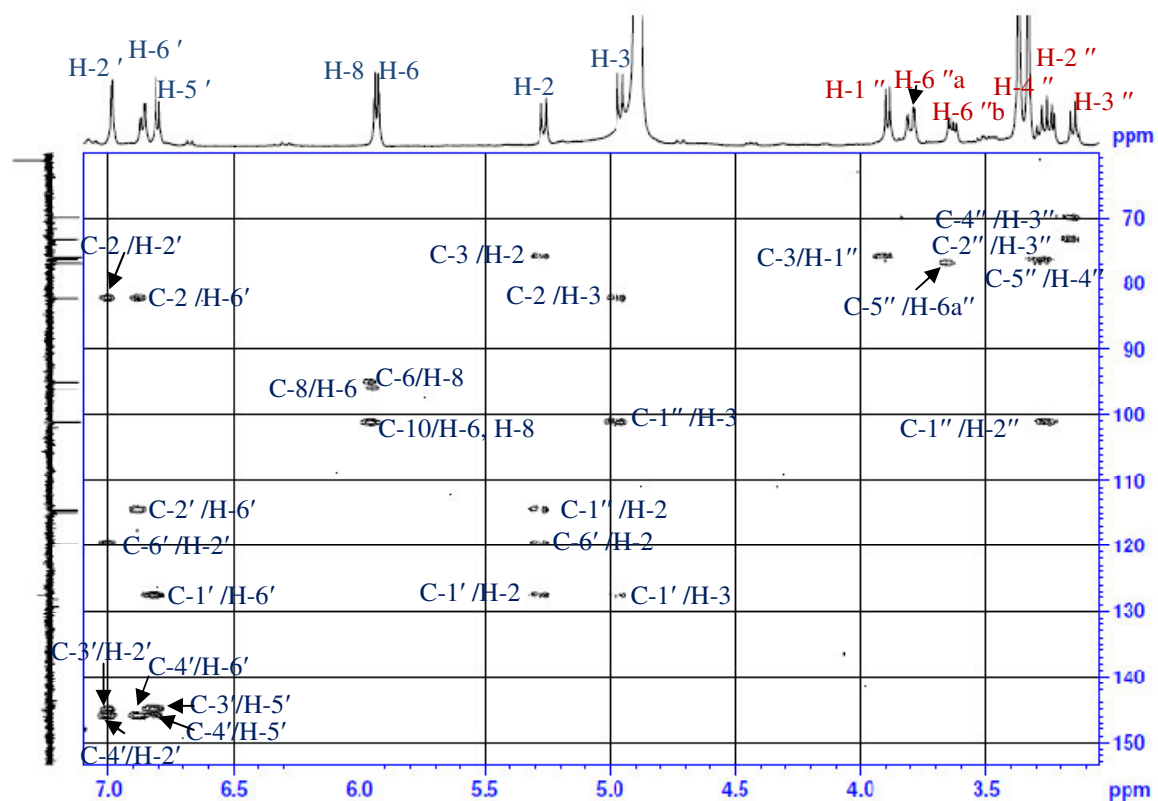
AB-OM-58-f18, 38



شكل رقم-56 :- تمديد لطيف الـ COSY للمركب P18 في الـ CD₃OD



شكل رقم-57 :- طيف الـ HSQC للمركب P18 في الـ CD₃OD



شكل رقم -58-: طيف الـ HMBC للمركب P18 في الـ CD₃OD

1- التعيين البنوي للمركب P19

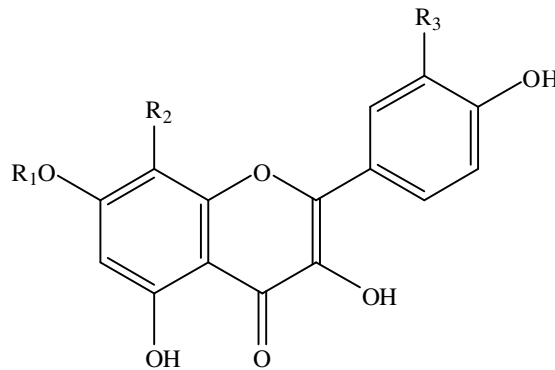
يظهر المركب P19 تحت الأشعة فوق البنفسجية باللون البنفسجي، إضافة إلى قيمة العصابة المسجلة في الميثانول بقيمة 250 nm تدل على انه فلافون او فلافونول مستبدل في الموقع 3.

يظهر طيف $^1\text{H-NMR}$ [شكل رقم: 60] وجود أربع إشارات في منطقة البروتونات العطرية، إشارة أحادية منها تظهر عند $\delta = 6.65 \text{ ppm}$ موافقة للبروتون H-3 ليؤكد أن المركب P19 ذو هيكل الفلافون، إضافة إلى إشارتين تنتميان إلى نظام A_2B_2 مميزة للحلقة B ثنائية الاستبدال على شكل:

- إشارة ثنائية ($J=8.7 \text{ Hz}$) بتكامل 2H عند $\delta = 6.97 \text{ ppm}$ يمكن إسنادها للبروتونين H-3', H-5'
- إشارة ثنائية ($J = 8.7 \text{ Hz}$) بتكامل 2H عند $\delta = 8.01 \text{ ppm}$ يمكن إسنادها للبروتونين H-2', H-6'

أما الإشارة الرابعة فجاءت أحادية بتكامل 1H، مميزة للحلقة A خماسية الاستبدال تظهر عند $\delta = 6.50 \text{ ppm}$ يمكن إسنادها إلى البروتون H-8 أو H-6، تعطي هذه الإشارة بقع تعاق مع الكربونين اللذين يظهران عند كل من $\delta = 162.1 \text{ ppm}$ و $\delta = 164.2 \text{ ppm}$ ، بالرجوع إلى المراجع المكتبية [17] تبين أنهما لـ C-5 و C-7 على الترتيب، أي أن هذه الإشارة مجاورة لهذين الأخيرين، كما نلاحظ على طيف $^{13}\text{C } J_{\text{Mod}}$ [شكل رقم: 61] انزياح الإشارة المميزة للكربون C-8 إلى مجال أخفض و بالتحديد عند $\delta = 104.8 \text{ ppm}$ يدل على انه مستبدل في هذا الموضع، و عليه فإن البروتون الوحيد المتواجد على الحلقة A هو H-6.

مكنتنا طيف HSQC [شكل رقم: 62] من تحديد الكربونات الحاملة للبروتونات السابقة و طيف $^{13}\text{C } J_{\text{Mod}}$ [شكل رقم: 61] من تحديد قيم الإزاحات الكيميائية لكربونات المتبقية للأجليكون، تفرض علينا هذه القيم بنية أولية للمركب P19.

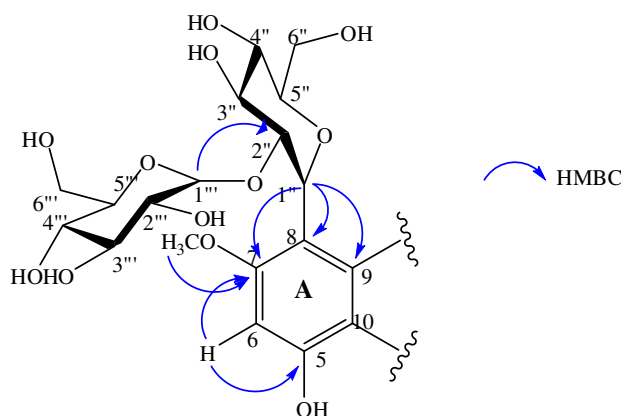


شكل-65-البنية الأولية للمركب P19

كما يظهر طيف $^1\text{H-NMR}$ [شكل رقم: 60] لهذا المركب وجود ثلاث مستبدلات تظهر على شكل إشارة و إشارة أحادية مميزة لمجموعة ميتوكسي تظهر عند $\delta = 3.95 \text{ ppm}$ ، إضافة إلى إشارتين ثنائيتين ($J=8.7 \text{ Hz}$) الأولى عند $\delta = 5.09 \text{ ppm}$ و الثانية عند $\delta = 4.18 \text{ ppm}$ تدل على وجود بروتونين أنوميرين لسكرين ترتبطان برابطة من نوع β ، كما مكنتنا أطراف كل من (COSY, HSQC, HMBC) [شكل رقم:

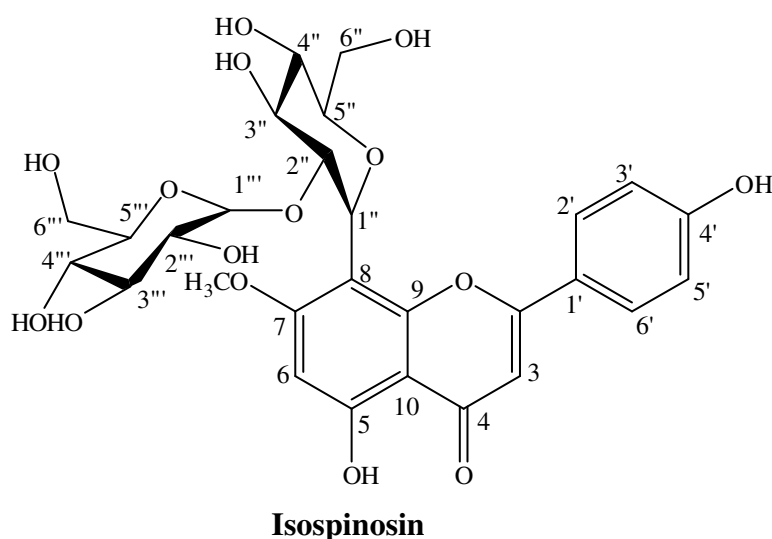
62-64 [62-64] من تحديد بروتونات السكرين و كربوناتها المسجلة في الجدول-6- التي جاءت على شكل بروتونات محورية و بالتالي فان السكرين من نوع جلوكوز لتحديد تموضع هذه المستبدلات على الأجليكون استعنا بطيف HMBC [شكل رقم: 64] حيث نلاحظ بقعة تعالق بين مجموعة الميتوكسي و الكربون (C-7(164.2) ، تؤكد أن هذه المجموعة محمولة في الموضع 7 للأجليكون [شكل رقم: 65].

نلاحظ على طيف ^{13}C J_{Mod} انزياح كيميائي للكربون الانوميري للسكر الأول إلى المجال المرتفع $\delta = 71.9$ ppm إضافة إلى بقعة تعالق على طيف HMBC بين بروتونه الأنوميري و الكربونات (C-7 (164.2) ، كما نلاحظ انزياح كيميائي للكربون C-2" الخاص بنفس السكر إلى المجال المنخفض $\delta = 80.5$ ppm ، كما مصحوبا ببقعة تعالق بينه و بين البروتون الانوميري للسكر النهائي ($\delta = 4.18$ ppm (H-1") يؤكد أن هذا الأخير متواجد على الكربون للسكر الابتدائي C-2".



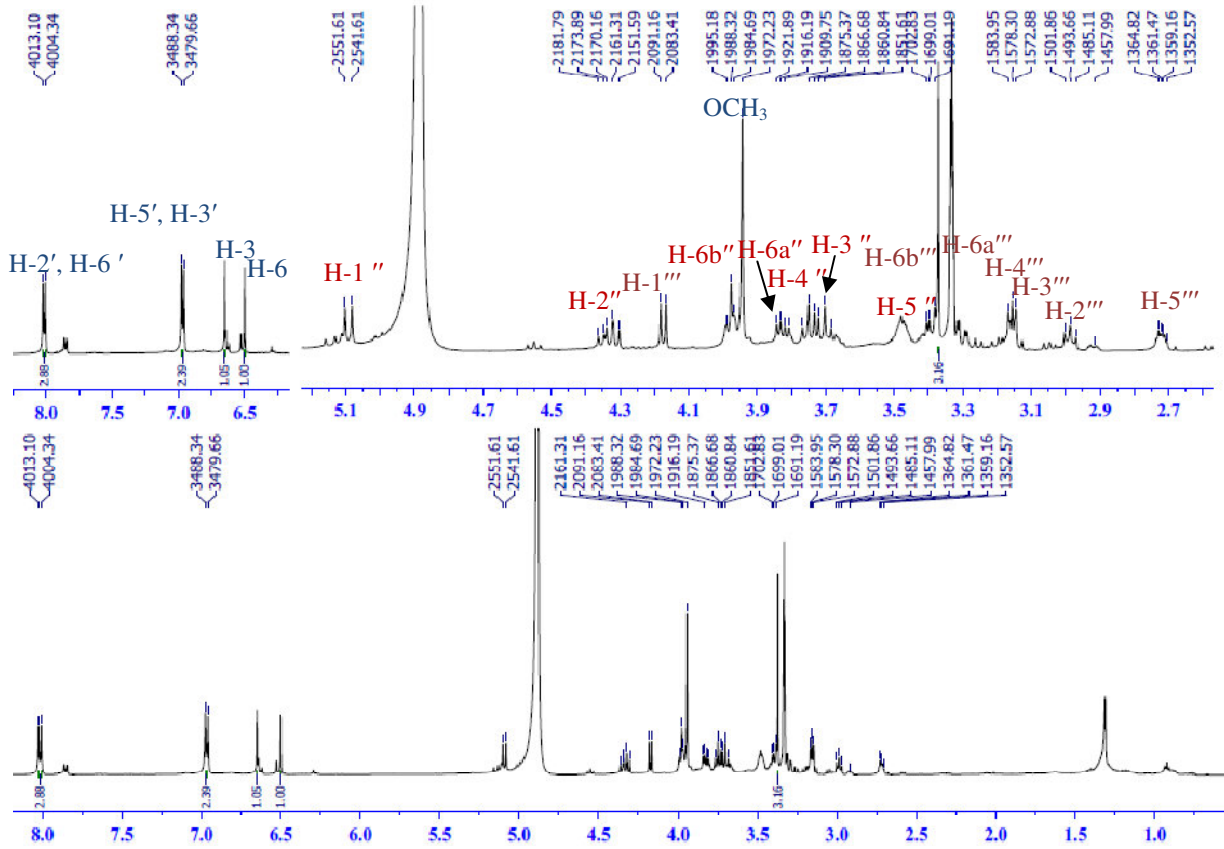
شكل-65- بعض تعالقات HMBC للمركب P19

و عليه يمكن اقتراح بنية نهائية للمركب P19

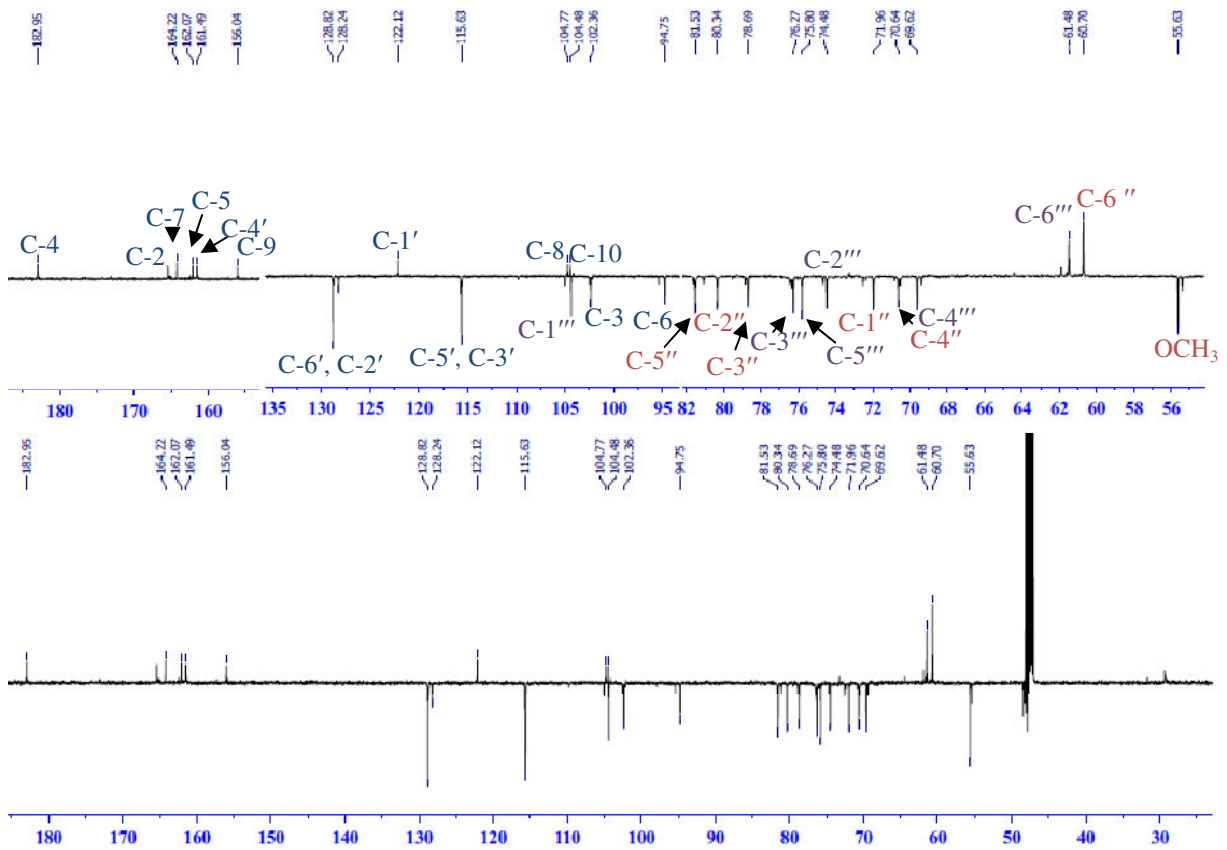


جدول رقم -23- : المعطيات الطيفية ^1H -RMN و ^{13}C , (δ , Hz, J ; ppm, δ , 500 MHz) للمركب P19 في CD_3OD

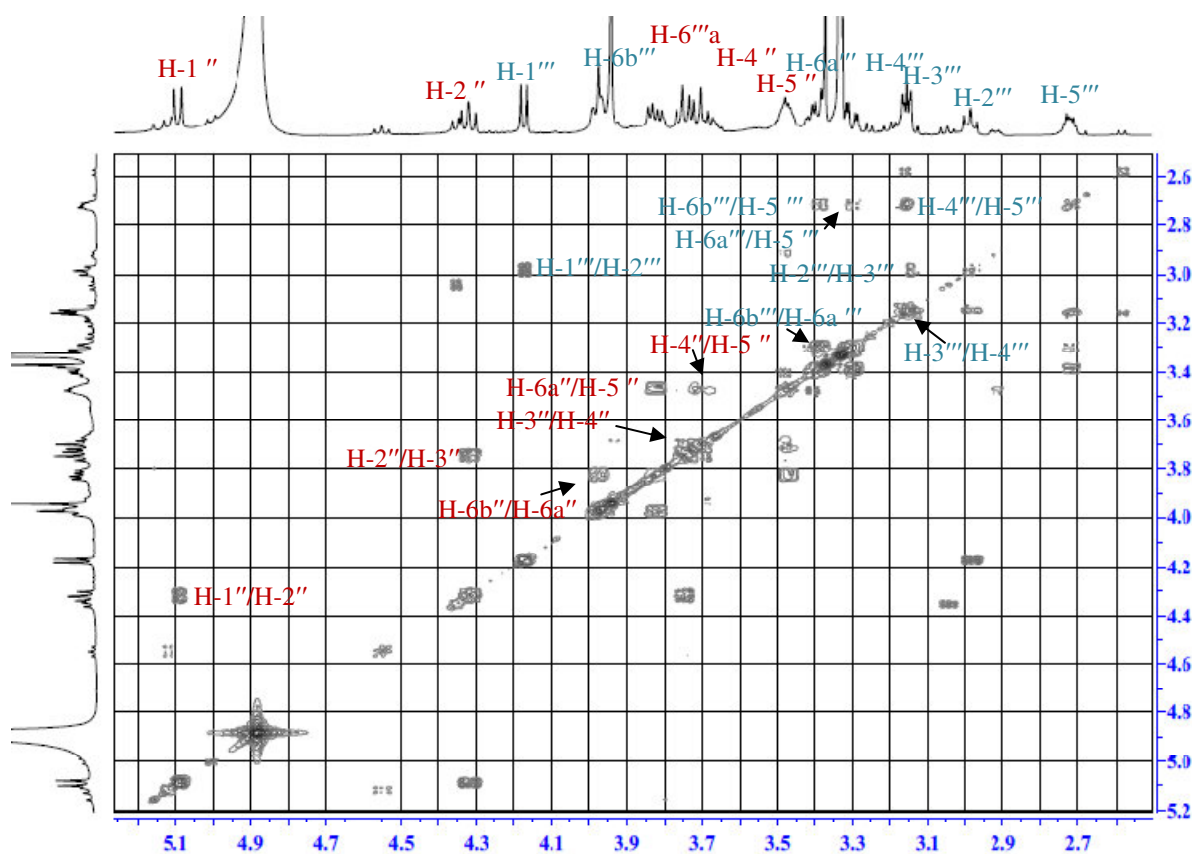
المركب 19 في CD_3OD					
الموضع	δ_{C}	δ_{H} m (J Hz)	الموضع	δ_{C}	δ_{H} m (J Hz)
2	165.4	-			Glucose 1
3	102.3	6.65 s	1''	71.9	5.09 d (10.0)
4	182.9	-	2''	80.5	4.32 d (8.8)
5	162.1	-	3''	79.0	3.75 d (8.7)
6	94.7	6.50 s	4''	70.6	3.71d (9.2)
7	164.2	-	5''	81.5	3.48 m
8	104.8	-	6'' _a	61.5	3.83 dd (12.1-5.7)
9	156.0	-	6'' _b		3.98 dd (14.7-4.7)
10	104.5	-			Glucose 2
1'	122.1	-	1'''	104.4	4.18 d (7.7)
2'	128.8	8.01 d (8.7)	2'''	74.5	2.98 d (8.5)
3'	115.6	6.97 d (8.7)	3'''	76.3	3.15 d (8.2)
4'	161.5	-	4'''	69.6	3.16 d (8.7)
5'	115.6	6.97 d (8.7)	5'''	75.8	2.72 m
6'	128.8	8.01 d (8.7)	6''' _a	60.7	3.30 dd (11.4-3.0)
7-OCH ₃	55.6	3.95 s	6''' _b		3.39 dd (7.8-3.8)



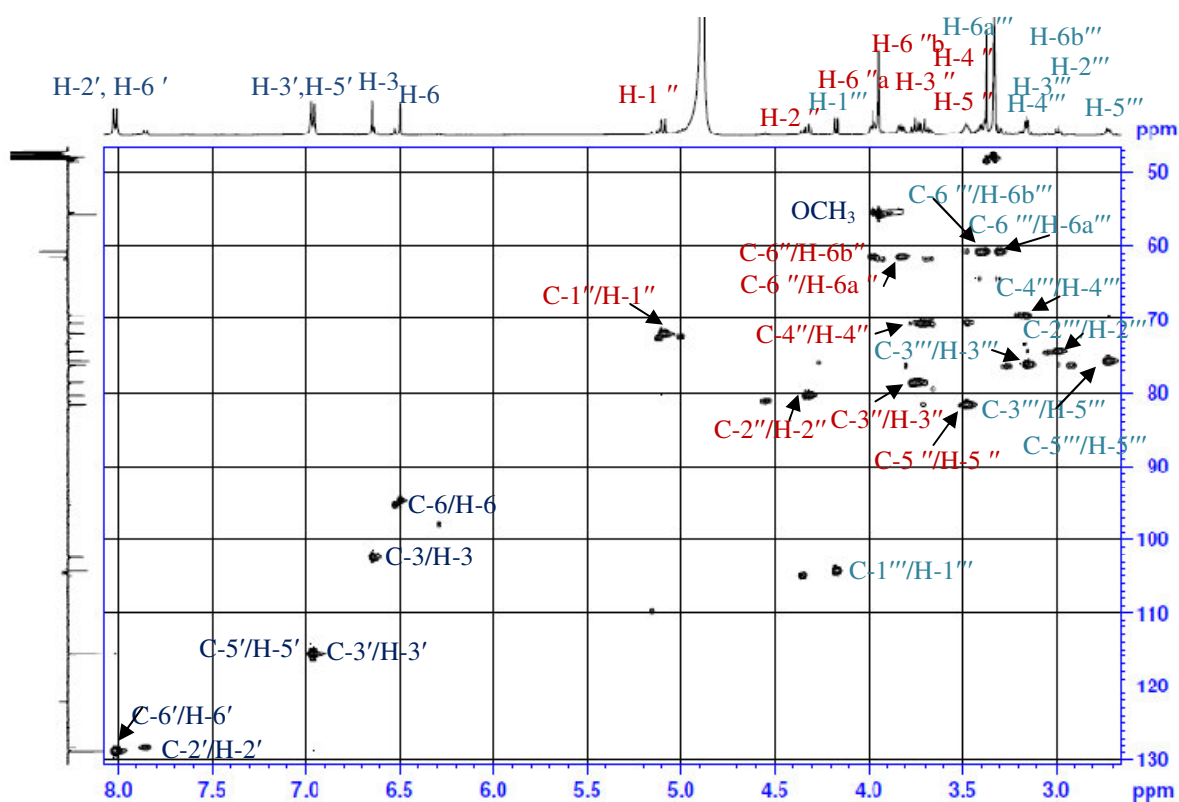
شكل رقم 60:- طيف الـ ^1H RMN بتقنية J_{Mod} للمركب P19 في الـ CD_3OD



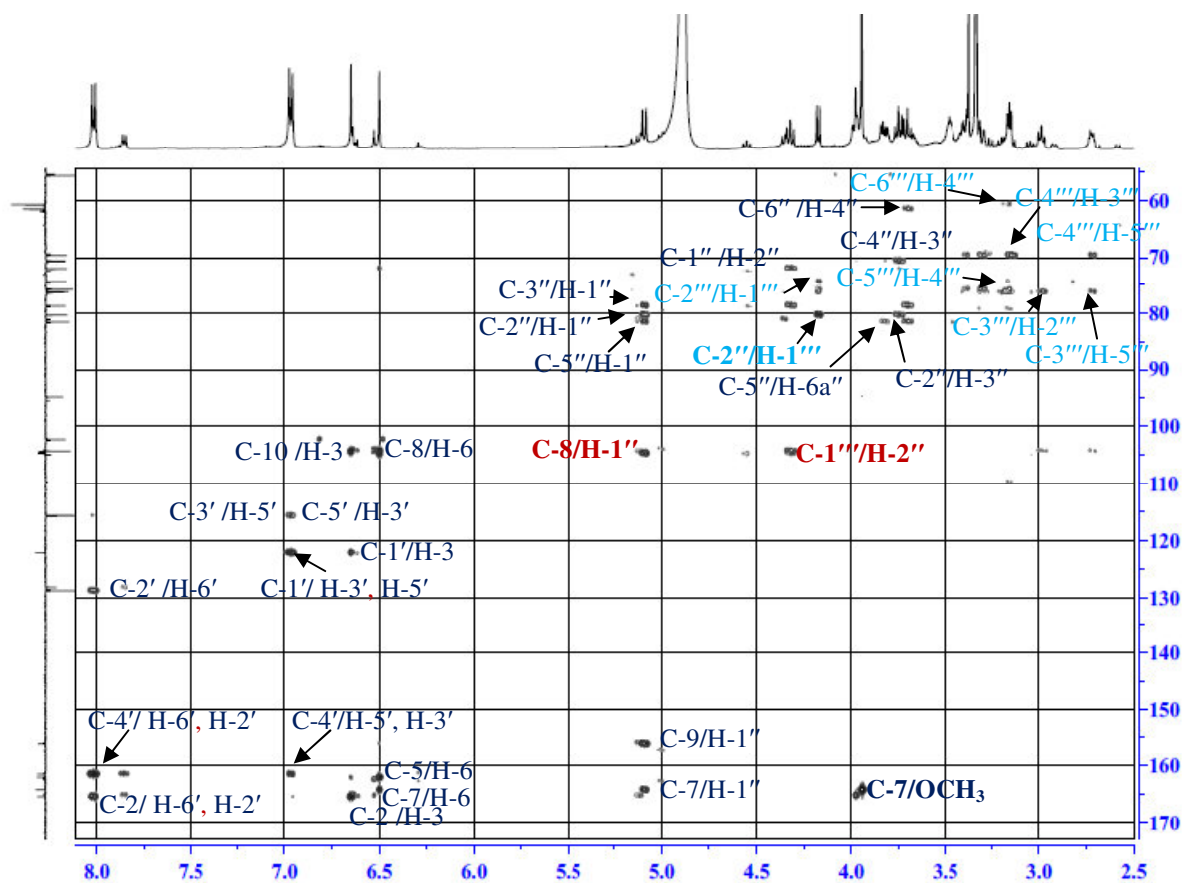
شكل رقم 61:- طيف الـ ^{13}C J_{Mod} للمركب P19 في الـ CD_3OD



شكل رقم 62:- تمديد لطيف الـ COSY للمركب P19 في الـ CD₃OD



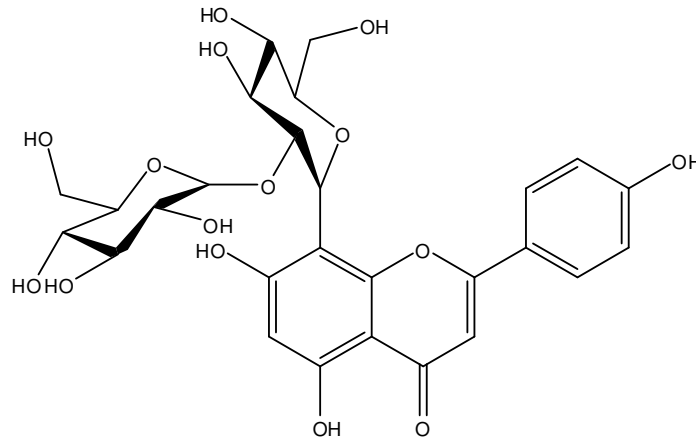
شكل رقم 63:- طيف الـ HSQC للمركب P19 في الـ CD₃OD



شكل رقم 64-: طيف الـ HMBC للمركب P19 في الـ CD₃OD

20- التعيين البنوي للمركب P20

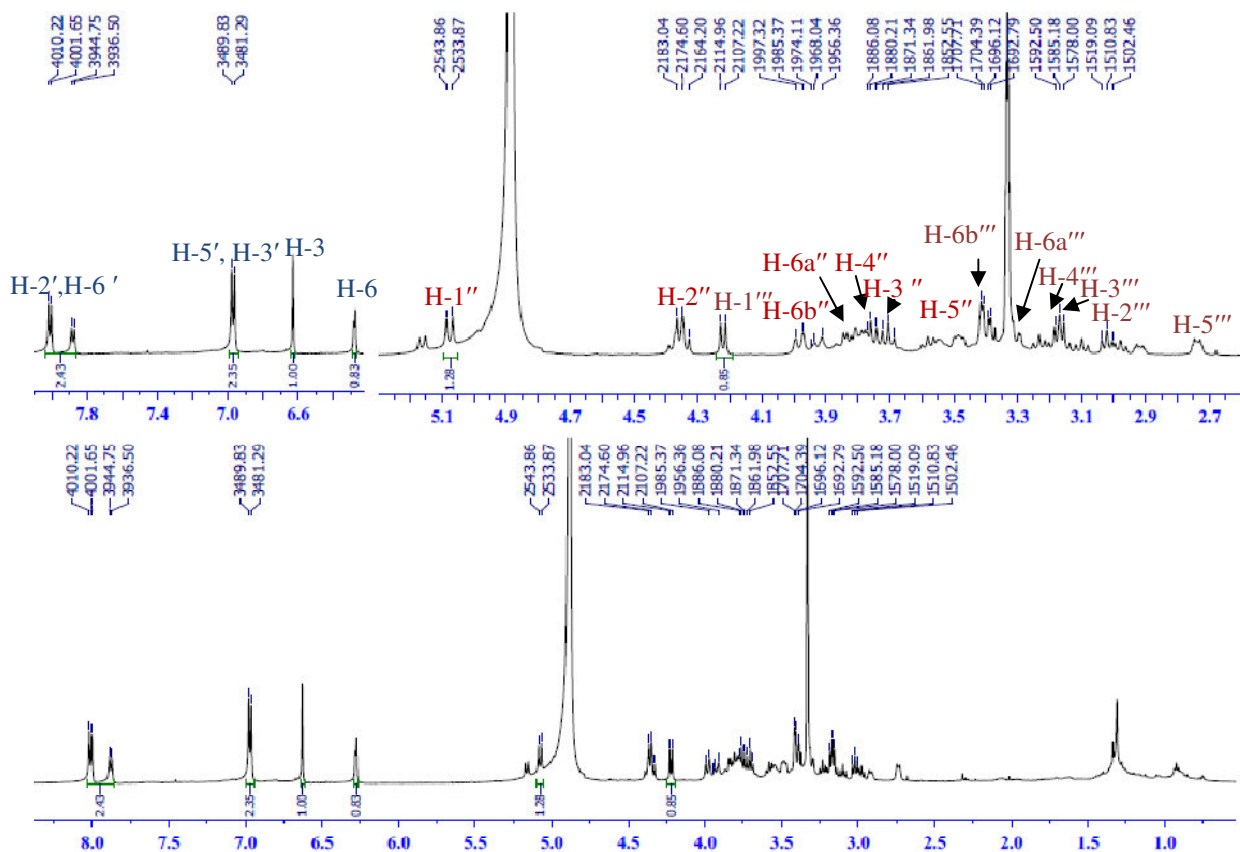
يظهر طيفا ^{13}C J_{Mod} و $\text{RMN-}^1\text{H}$ للمركب P20 [شكل رقم: 66-67] التشابه الكبير مع المركب P19 في الإشارات الطيفية من حيث قيم الازاحات الكيميائية، و التعددية لمختلف البروتونات وقيم الازاحات الكيميائية للكربونات، إضافة إلى مختلف التعالقات الملاحظة على أطياف (COSY, HSQC, HMBC) [شكل رقم: 68-69-70]، لكن ما لفت انتباهنا على هذين الطيفين غياب إشارة مجموعة الميتوكسي للمركب P19 المحمولة على الكربون C-7، يصاحبه انزياح إشارة هذا الأخير إلى المجال المرتفع و بالتحديد $\delta = 163.1$ ppm هذه القيمة تدل على وجود مجموعة هيدروكسيل حرة على هذا الموقع، وعليه يمكن اقتراح بنية نهائية للمركب P20.



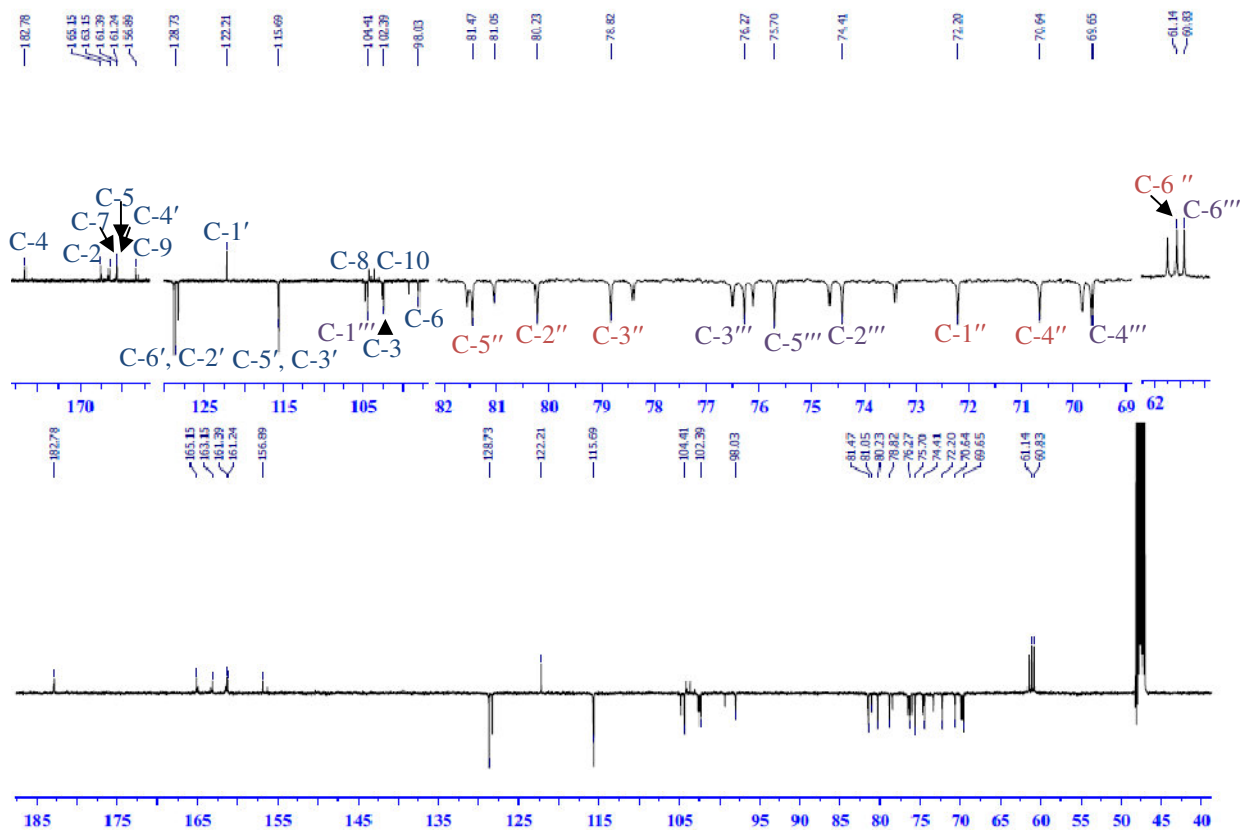
8-C- β -D-[glucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)- β -D-glucopyranoside] apigénine

جدول رقم -24- : المعطيات الطيفية ^{13}C و $\text{RMN-}^1\text{H}$ (500 MHz, δ ;ppm, J ;Hz , 125 MHz, δ), للمركب P20 في CD_3OD

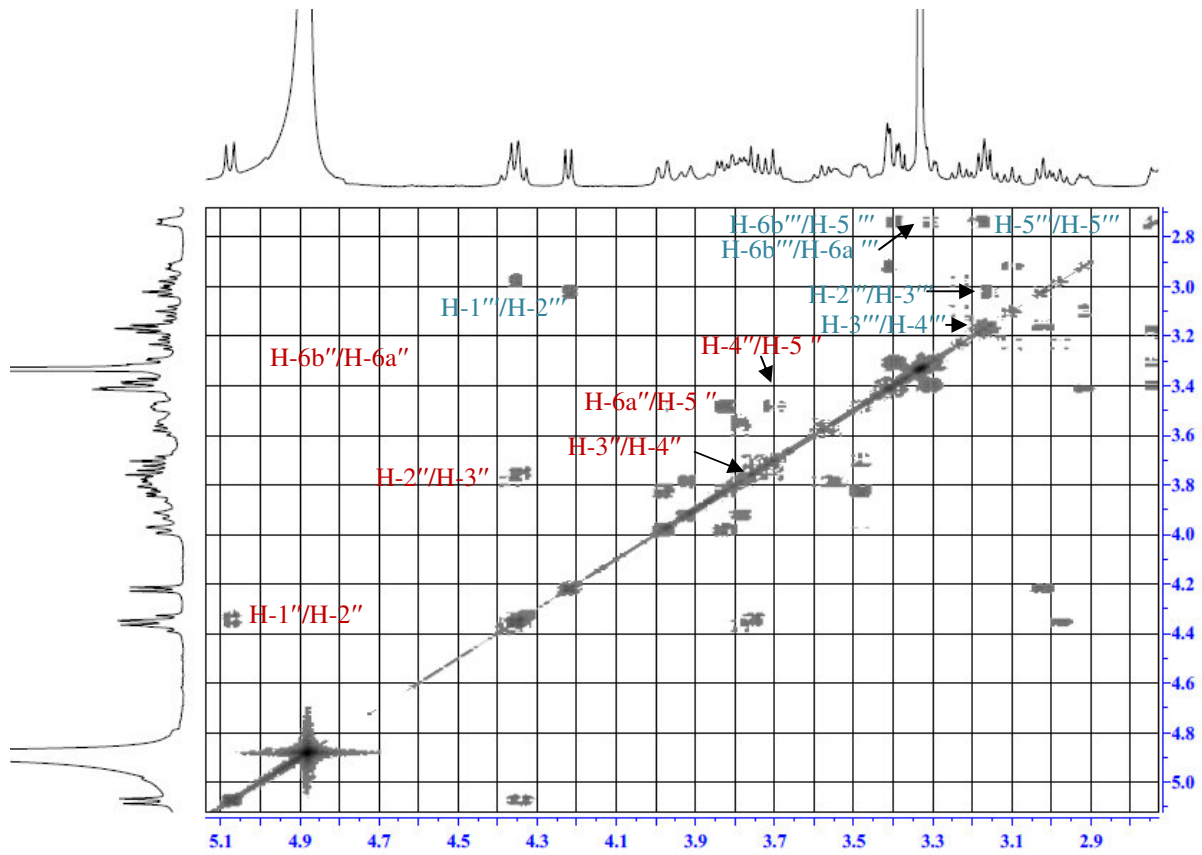
المركب P20 في (CD_3OD)					
الموضع	δ_{C}	δ_{H} m (J Hz)	الموضع	δ_{C}	δ_{H} m (J Hz)
2	165.1	-			Glucose 1
3	102.4	6.63 s	1''	72.2	5.08 d (10.0)
4	182.8	-	2''	80.2	4.35 t (8.8)
5	161.4	-	3''	78.8	3.75 t (8.7)
6	98.0	6.28 s	4''	70.6	3.70 t (9.2)
7	163.1	-	5''	81.5	3.48 m
8	104.8	-	6'' _a	61.4	3.82 dd (12.0-5.5)
9	156.0	-	6'' _b		3.96 dd (11.9-6.0)
10	104.5	-			Glucose 2
1'	122.2	-	1'''	104.4	4.22 d (7.7)
2'	128.7	8.01 d (8.6)	2'''	74.4	3.02 t (8.2)
3'	115.9	6.98 d (8.6)	3'''	76.3	3.16 t (8.9)
4'	161.2	-	4'''	69.5	3.17 t (7.7)
5'	115.9	6.98 d (8.6)	5'''	75.7	2.73 m
6'	128.7	8.01 d (8.6)	6'''	60.8	3.31 dd (11.4-2.8)
					3.40 dd (11.6-3.3)



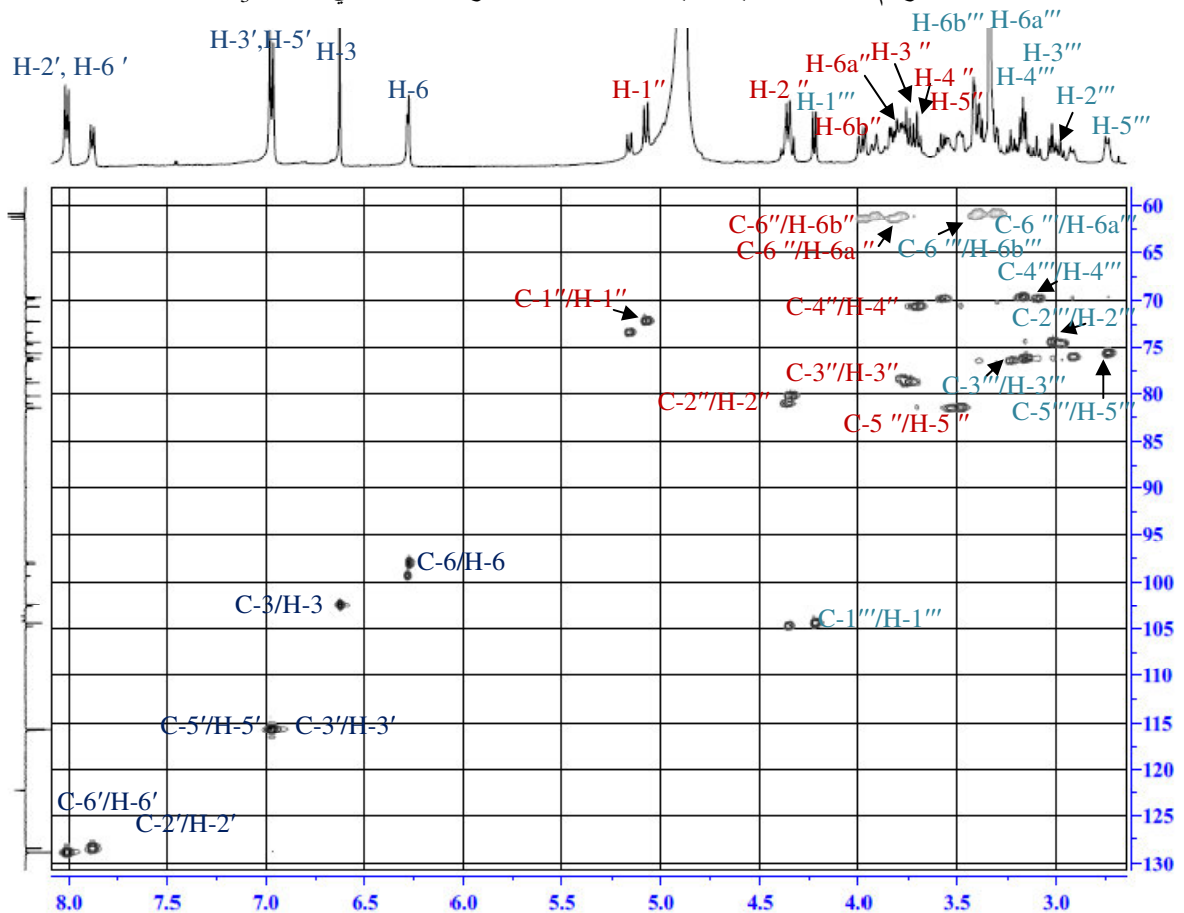
شكل رقم 66:- طيف الـ ^1H RMN للمركب P20 في الـ CD_3OD



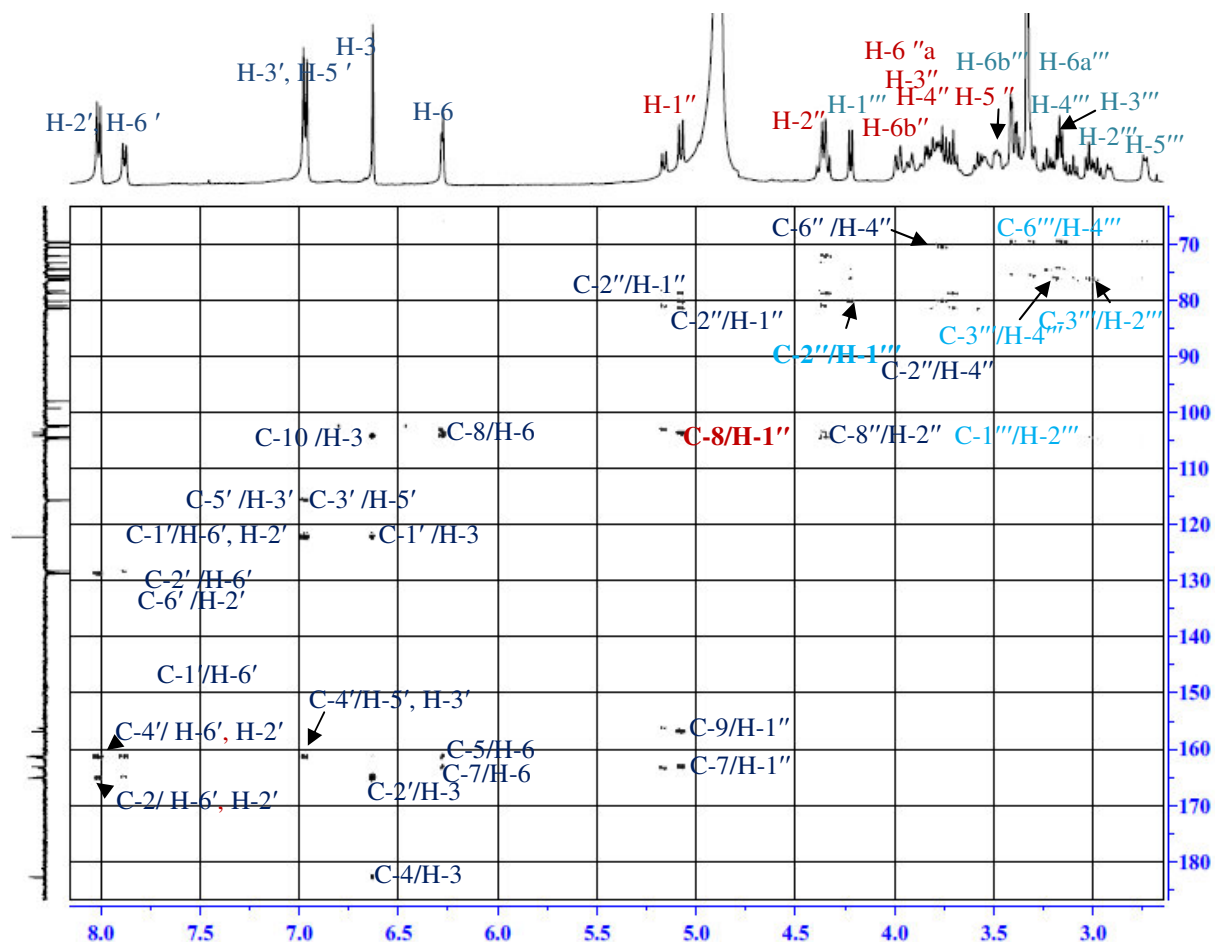
شكل رقم 67:- طيف الـ ^{13}C بتقنية J_{Mod} للمركب P20 في الـ CD_3OD



شكل رقم -68-: تمديد لطيف الـ COSY للمركب P20 في الـ CD₃OD



شكل رقم -69-: تمديد لطيف الـ HSQC للمركب P20 في الـ CD₃OD



شكل رقم -70-: تمديد لطيف الـ HMBC للمركب P20 في الـ CD₃OD

21- التعيين البنوي للمركب P21

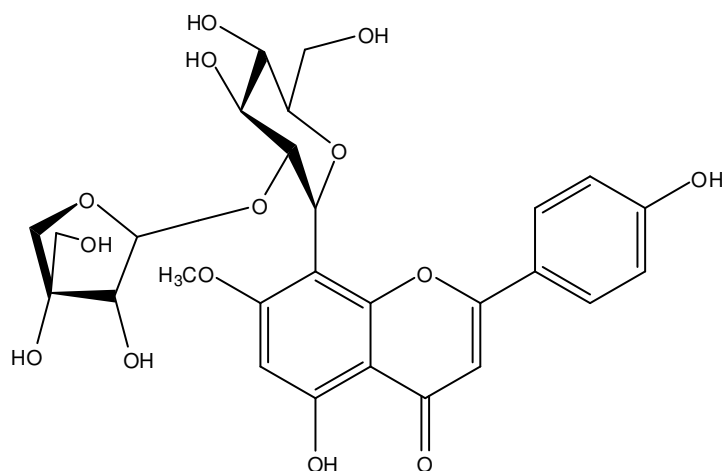
يظهر طيف $^{13}\text{C } J_{Mod}$ [شكل رقم: 71] للمركب P21 نفس إشارات جزء الأجليكون للمركب P19، يتأكد هذا على طيف $\text{RMN-}^1\text{H}$ [شكل رقم: 72] بوجود أربع إشارات في مجال بروتونات عطرية، حيث تظهر على شكل إشارتين ثنائيتين ($J=8.7 \text{ Hz}$) بتكامل 2H موافقة لبروتونات الحلقة B، الأولى عند $\delta = 6.97 \text{ ppm}$ خاصة بالبروتونين "H-3"، "H-5" والثانية عند $\delta = 8.03 \text{ ppm}$ خاصة بالبروتونين "H-2"، "H-6" وإشارتين أحادية بتكامل 1H الأولى عند $\delta = 8.03$ مميزة لبروتون H-6 للحلقة A، والثانية عند $\delta = 8.03$ مميزة للبروتون H-3، زيادة على هذه الإشارات نلاحظ وجود مجموعة ميتوكسي عند $\delta = 8.03 \text{ ppm}$ ، على نفس الطيف نلاحظ وجود سكرين جاءت بروتوناتها الانوميرية على شكل إشارتين ثنائيتين الأولى بثابتة تزاوج ($J=8.7 \text{ Hz}$) ترتبط برابطة من نوع β تظهر عند $\delta = 8.03 \text{ ppm}$ متبوعة بـ 6 اشارت على تم تحديدها على طيف COSY [شكل رقم: 73] جاءت موافقة لسكر الجلوكوز، أما الإشارة الثانية جاءت على سكر إشارة ثنائية ($J=1.1 \text{ Hz}$) ترتبط برابطة من نوع α متبوعة بـ 5 اشارت تم تحديدها على طيف COSY [شكل رقم: 73] جاءت موافقة لسكر ابيوز (apiose)، وهذا ما يؤكد طيف $^{13}\text{C } J_{Mod}$ حيث أعطى إشارتين عند $\delta = 8.03 \text{ ppm}$ و $\delta = 8.03 \text{ ppm}$ خاصتين بالمجموعتين OCH_2 المميزتين للكربونين "C-5" و "C-4" لهذا السكر على التوالي.

مكننا طيف HSQC [شكل رقم: 74] من تحديد كربونات الحاملة للبروتونات السابقة الذكر.

من خلال هذه المعطيات تبين لنا وجود هيكل فلافونودي و ثلاثة مستبدلات (مجموعة ميتوكسي و سكرين من نوع جلوكوز و ابيوز) و لتحديد موقعها على الاجليكون لجانا إلى طيف HMBC [شكل رقم: 75] الذي يظهر:

- بقعة تعالق بين مجموعة الميتوكسي OCH_3 و الكربون (C-7) (165.4) ليؤكد ارتباط هذه المجموعة في الموقع 7.
- بقعة تعالق بين البروتون الانوميري لسكر الجلوكوز مع الكربون (C-8) (105.2) تدل على ارتباطه مع الاجليكون في الموقع 8 برابطة من نوع (C-C) نظرا لانزياح قيمة الكربون الانوميري "C-1" لهذا السكر نحو القيمة $\delta = 72.1 \text{ ppm}$.
- بقعة تعالق بين البروتون الانوميري لسكر ابيوز مع الكربون (C-2) (76.0) للجلوكوز تدل على ارتباطه بالموقع 2 لهذا الأخير.

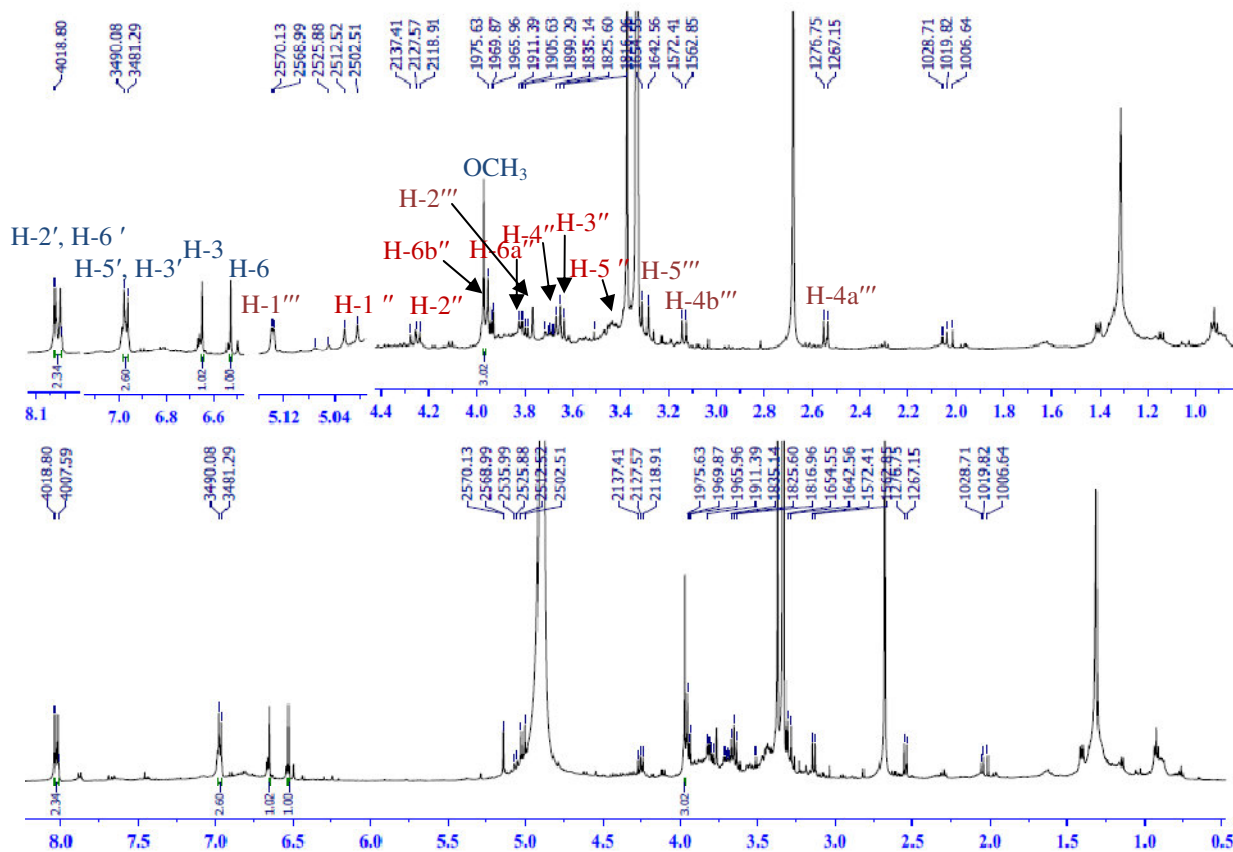
كل هذه المعطيات تفرض علينا هذه البنية النهائية للمركب P21



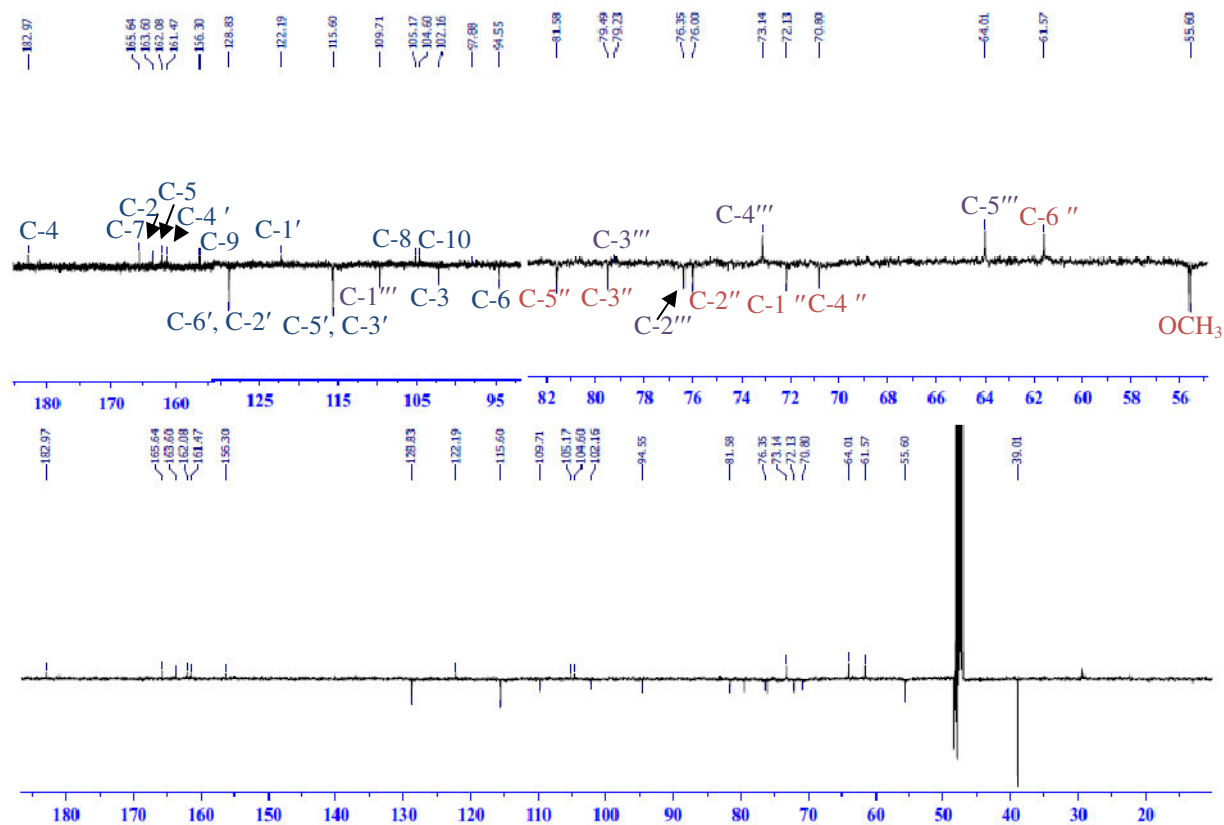
8-C-[α -L-apiofuranosyl-(1 \rightarrow 2)- β -D-glucopyranoside] apigénine

جدول رقم -25- : المعطيات الطيفية ^1H -RMN و ^{13}C (500 MHz , δ ; ppm, J ; Hz , 125 MHz , δ), للمركب P21 في CD_3OD

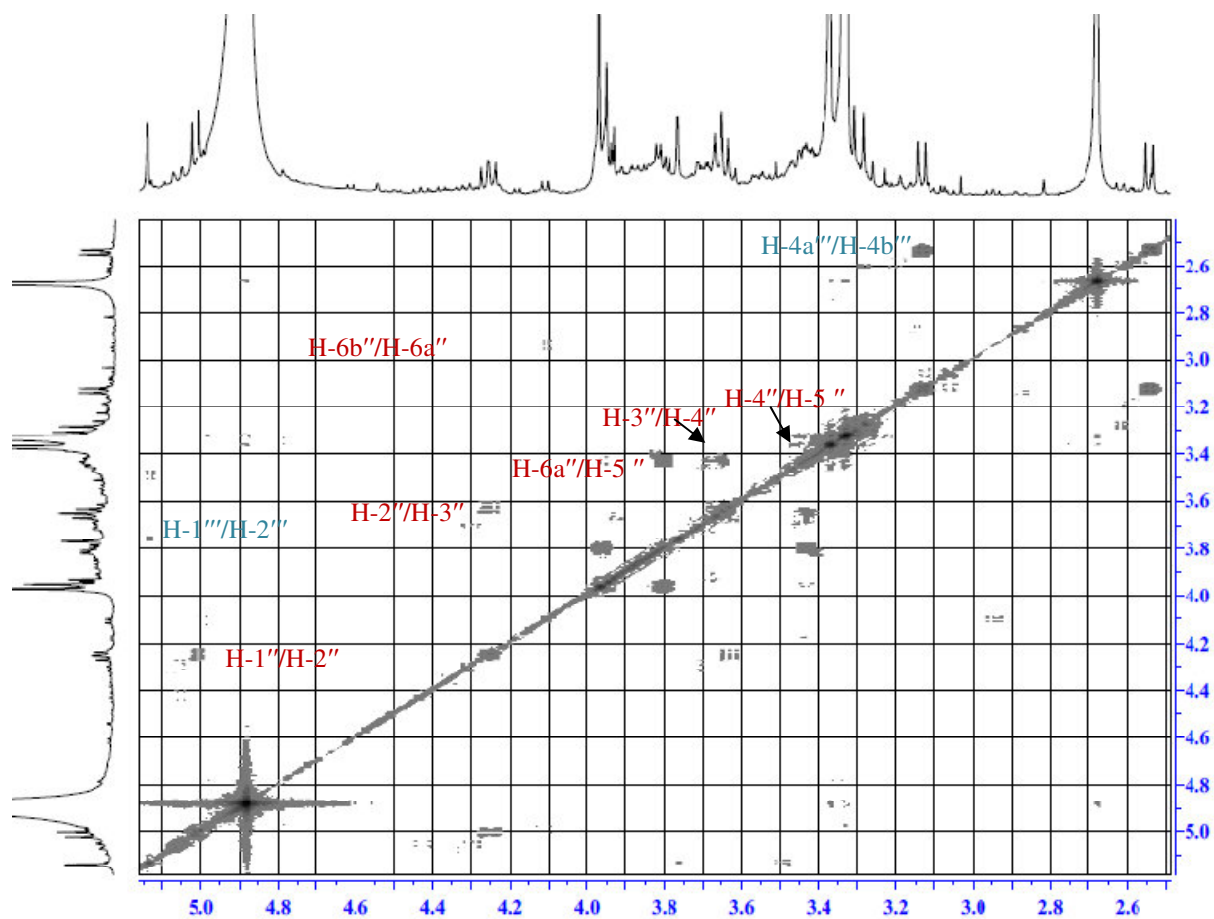
المركب P21 في CD_3OD					
الموضع	δ_{C}	δ_{H} m (J Hz)	الموضع	δ_{C}	δ_{H} m (J Hz)
2	163.6	-	Glucose 1		
3	102.3	6.65 s	1''	72.1	5.01 d (7.7)
4	182.9	-	2''	76.0	4.35 t (9.84)
5	162.1	-	3''	79.5	3.63 t (9.05)
6	94.5	6.53 s	4''	70.6	3.65 t (9.54)
7	165.4	-	5''	81.6	3.47 m
8	105.2	-	6''	61.6	3.80 dd (12.1-5.8)
9	156.3	-			3.95 dd (9.67-3.90)
10	104.6	-	Apiose		
1'	122.2	-	1'''	109.7	5.14 d (1.14)
2'	128.8	8.03 d (8.7)	2'''	76.3	3.75 d (1.04)
3'	115.6	6.97 d (8.7)	3'''	79.2	-
4'	161.5	-	4'''	73.1	2.54 d (9.60)
5'	115.6	6.97 d (8.7)			3.14 dd (9.65)
6'	128.8	8.03 d (8.7)	5'''	64.0	3.13 d (9.1)
OCH_3	55.6	3.98 s			



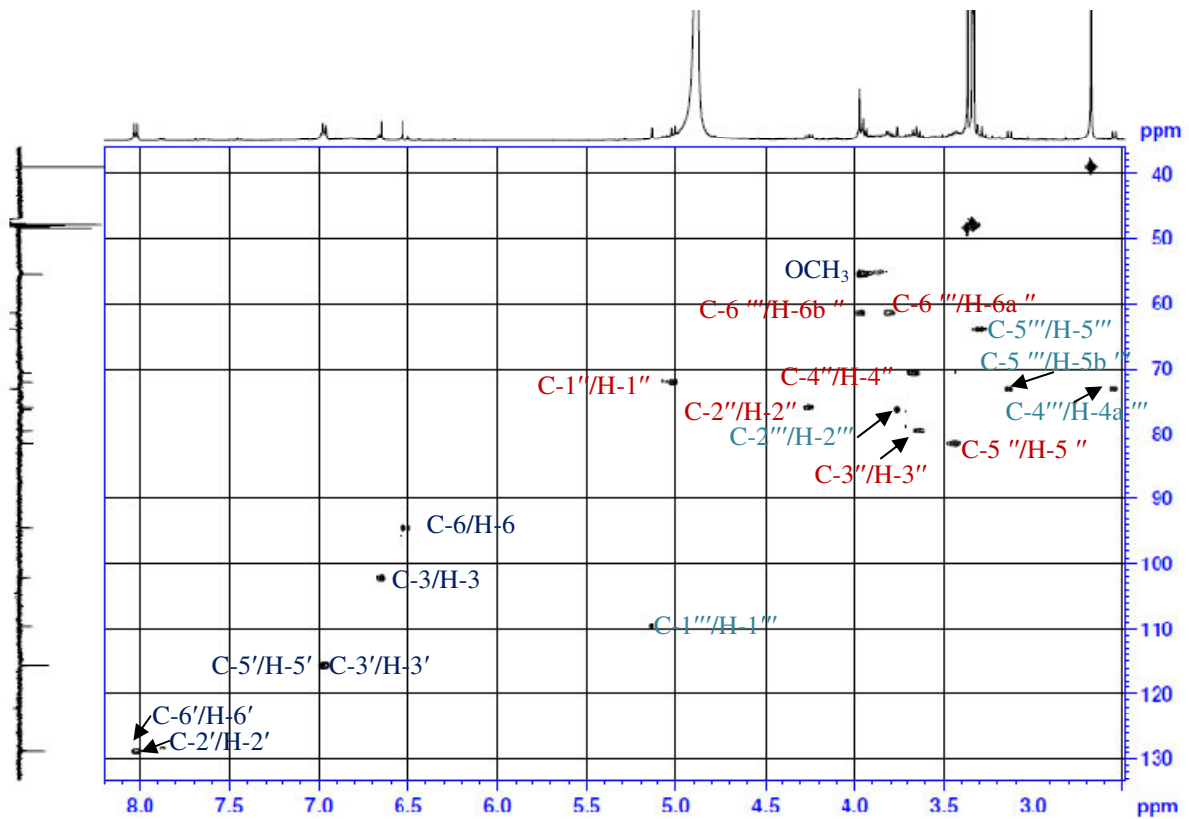
شكل رقم -72- : طيف الـ ^{13}C RMN بتقنية J_{Mod} للمركب P21 في الـ CD_3OD



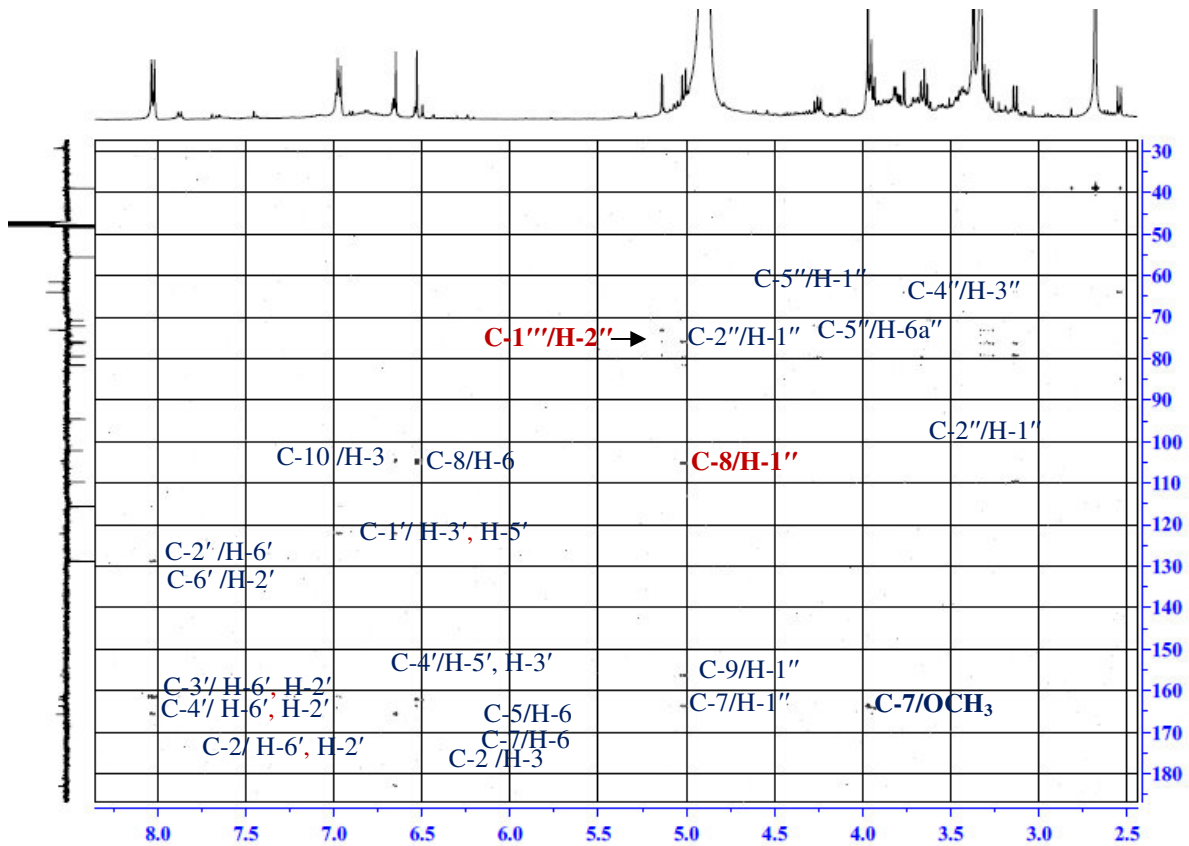
شكل رقم -71- : طيف الـ ^{13}C RMN بتقنية J_{Mod} للمركب P21 في الـ CD_3OD



شكل رقم -73-: طيف الـ HSQC للمركب P21 في الـ CD_3OD



شكل رقم -74- : طيف الـ HSQC للمركب P21 في الـ CD₃OD



شكل رقم -74- : طيف الـ HMBC للمركب P21 في الـ CD₃

22- التعيين البنوي للمركب P22

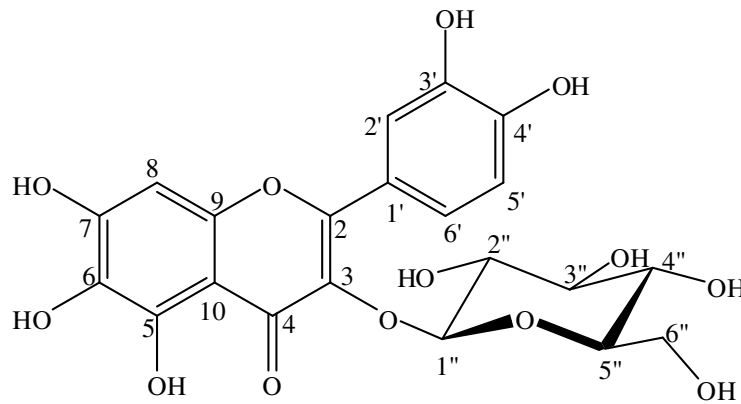
يظهر المركب P22 تحت الأشعة فوق البنفسجية باللون البنفسجي، يدل على إحتمال وجود فلافون أو فلافونول مستبدل في الموقع 3.

يظهر طيف $^1\text{H-NMR}$ [شكل رقم: 75] وجود 4 إشارات في مجال بروتونات الحلقة العطرية مميزة لمركب فلافونيدي، جاءت على شكل ثلاثة إشارات لنظام ABX مميزة للحلقة العطرية B ثنائية الاستبدال، الأولى على شكل ثنائي ($J = 2.2 \text{ Hz}$) عند $\delta = 7.78 \text{ ppm}$ أسندت للبروتون H-2' و الثانية على شكل ثنائي ثنائي ($J = 8.5-2.2 \text{ Hz}$) عند $\delta = 7.69 \text{ ppm}$ أسندت إلى البروتون H-6' و الثالثة على شكل ثنائي ($J = 8.5 \text{ Hz}$) عند $\delta = 7.69 \text{ ppm}$ أسندت إلى البروتون H-5' كما يظهر نفس الطيف إشارة أحادية بتكامل 1H عند $\delta = 6.90 \text{ ppm}$ مميزة لحلقة العطرية A ثلاثية الاستبدال أسندت إلى البروتون H-8 و هذا ما تؤكد الإزاحة الكيميائية التي تظهر على طيف $^{13}\text{C } J_{Mod}$ [شكل رقم: 76] عند $\delta = 94.0 \text{ ppm}$ موافقة للكربون C-8 مقارنة بالمراجع المكتبية [18].

يظهر طيف كذلك وجود سكر من نوع هيكلوز، يظهر بروتونه الأنوميري بثابتة تزاوج ($J = 7.6 \text{ Hz}$) عند $\delta = 5.07 \text{ ppm}$ متبوعا بستة إشارات في المجال ما بين 4-3 ppm التي حددت اعتمادا على طيف COSY [شكل رقم: 77] التي جاءت موافقة لبروتونات سكر الجلوكوز.

بالرجوع الى طيف طيف $^{13}\text{C } J_{Mod}$ نلاحظ انزياح كيميائي للكربون C-3 إلى المجال المنخفض عند القيمة $\delta = 135.9 \text{ ppm}$ أنه حامل لسكر الجلوكوز، أما الإزاحة الكيميائية إلى المجال للكربون C-6 عند القيمة تؤكد أنه حامل لمجموعة هيدروكسيل.

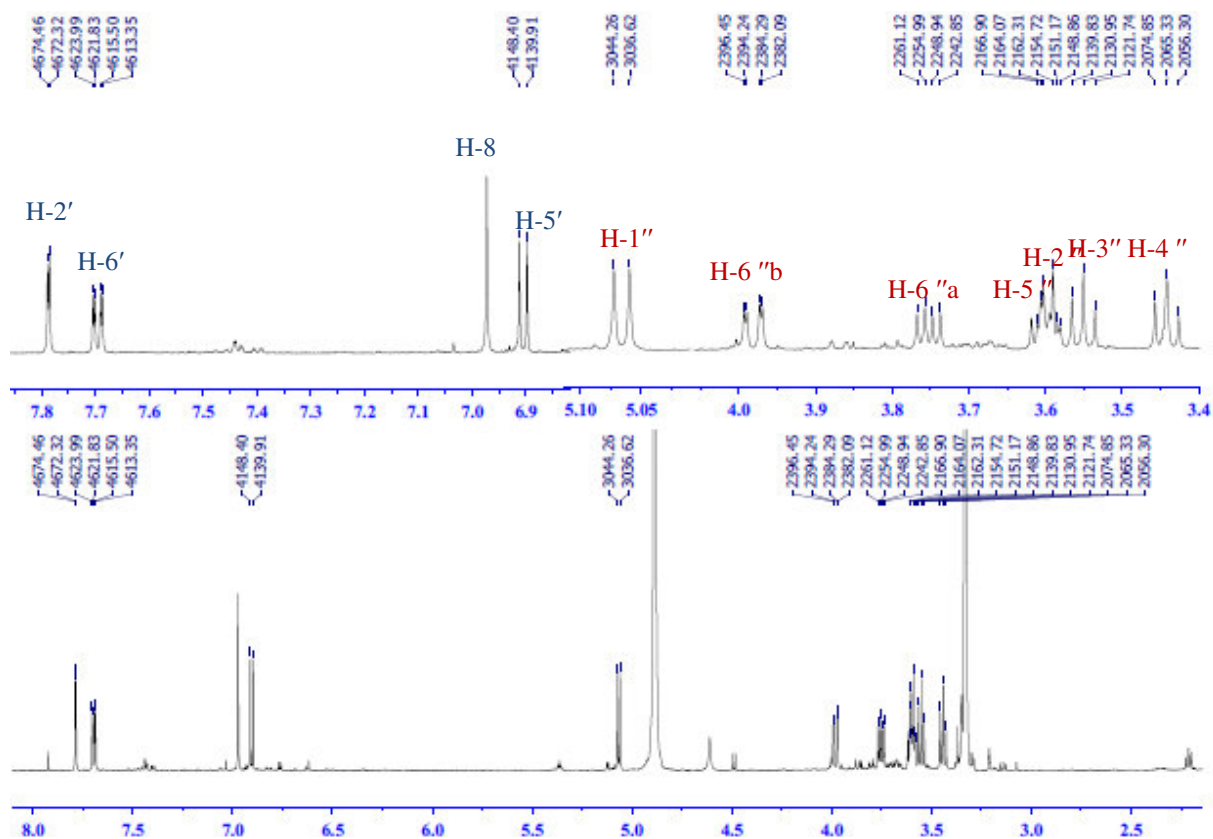
تم إسناد بقية كربونات المركب P22 المسجلة في الجدول -31- استنادا للمراجع المكتبية [18].



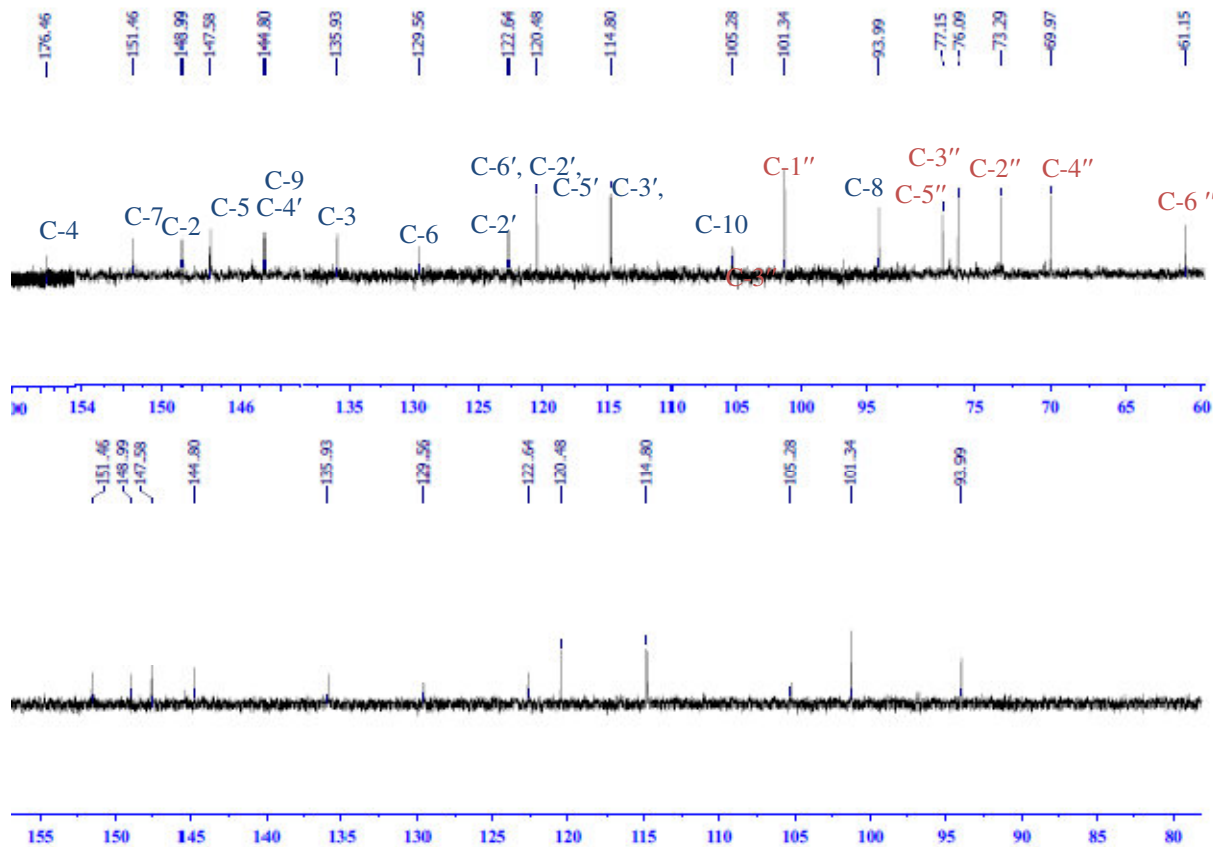
6-hydroxyquercétine 3-O-β-D-glucopyranoside

جدول رقم -26- : المعطيات الطيفية ^{13}C و $\text{RMN-}^1\text{H}$ (500 MHz, δ ;ppm, J ;Hz , 125 MHz, δ), للمركب P22 في CD_3OD

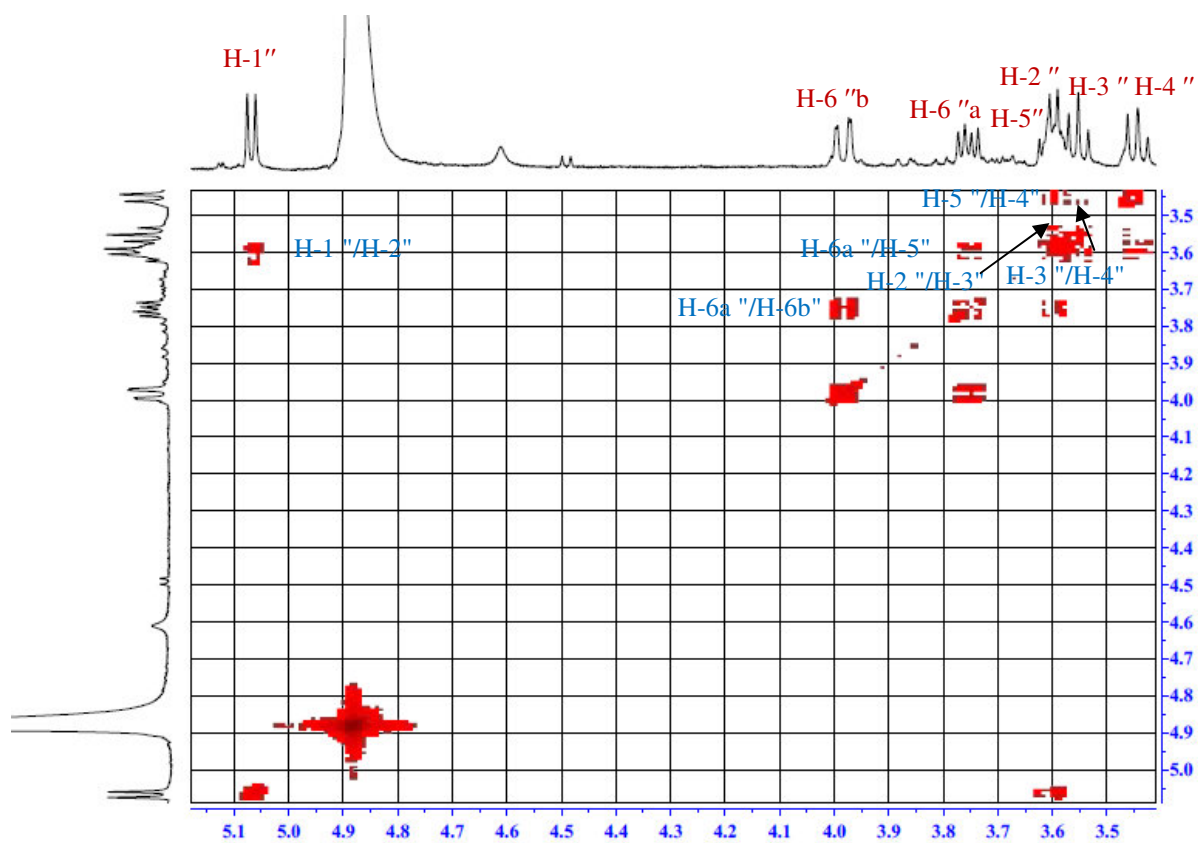
المركب P22 في CD_3OD					
الموضع	δ_{C}	δ_{H} m (J Hz)	الموضع	δ_{C}	δ_{H} m (J Hz)
2	149.0	-			Glucose
3	135.9	-	1''	101.3	5.07 d (7.6)
4	176.5	-	2''	73.3	3.59 d (8.3)
5	147.6	-	3''	76.1	3.55 d (8.7)
6	129.6	-	4''	70.0	3.45 d (7.5)
7	151	-	5''	77.1	3.60 m
8	94.0	6.98 s	6''	61.1	3.75 dd (11.8-5.1)
9	144.8	-			3.98 dd (11.9-2.3)
10	105.3	-			
1'	122.6	-			
2'	122.6	7.79 d (2.1)			
3'	144.3	-			
4'	144.8	-			
5'	114.8	6.91 d (8.5)			
6'	121.8	7.70 dd (8.5-2.0)			



شكل رقم -76- : طيف الـ ^1H RMN للمركب P22 في الـ CD_3OD



شكل رقم -77- : طيف الـ ^{13}C RMN بتقنية J_{Mod} للمركب P22 في الـ CD_3OD



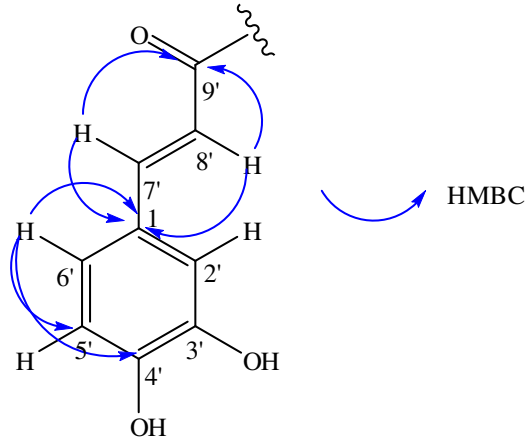
شكل رقم -78-: طيف الـ COSY للمركب P22 في الـ CD_3OD

23- التعيين البنوي للمركب P23

يظهر طيف $^{13}\text{C } J_{Mod}$ للمركب P23 [شكل رقم: 79] وجود 17 إشارة لـ 18 ذرة كربون، 9 إشارات مميزة لوحدة acide cafeique 6 إشارات منها في مجال الحلقة العطرية جاءت على شكل ثلاثة مجموعات (CH)، و ثلاثة كربونات رباعية اثنان منها يحملان ذرتي اكسجين، إشارتان لرابطة مضاعفة، إضافة إلى كربون رباعي لوظيفه استيرية، كما يبين نفس الطيف 6 إشارات لوحدة acide quinique جاءت على شكل مجموعتي ميثيلين (CH_2) متطابقتان، ثلاثة مجموعات مثنى (CH) أو كسيجينية، كربون رباعي يحمل ذرة أو كسجين، مجموعة كربونيل مميزة لوظيفه أستيرية، زيادة على هذا يظهر الطيف كذلك وجود مجموعة ميتوكسي.

يؤكد طيف $\text{RMN-}^1\text{H}$ [شكل رقم: 80] للمركب P23 وجود وحدة acide cafeique بـ 5 إشارات تظهر في مجال البروتونات العطرية بتكامل 1H لكل واحدة، إشارتان منها على شكل ثنائي مميزة لرابطة مضاعفة ثنائية الإستبدال $\text{CH} = \text{CH}$ جاءت بتشكيلة مفروق (Trans) ($J = 15.9 \text{ Hz}$) عند $\delta = 7.57 \text{ ppm}$ و $\delta = 6.24 \text{ ppm}$ أسندتا إلى كل من H-7' و H-8' على الترتيب و ثلاث إشارات لنظام ABX مميزة لحلقة عطرية ثلاثية الاستبدال، الأولى إشارة أحادية عريضة تظهر عند $\delta = 7.09 \text{ ppm}$ و الثانية إشارة ثنائية عرضة ($J = 8.2 \text{ Hz}$) عند $\delta = 6.97 \text{ ppm}$ و الثالثة إشارة ثنائية ($J = 8.2 \text{ Hz}$) عند $\delta = 6.86 \text{ ppm}$ ، أسندت هذه البروتونات إلى كل من H-2' ، H-6' و H-5' على الترتيب.

بالاعتماد على طيف HSQC [شكل رقم: 81] تمكنا من ربط كل البروتونات السابقة بالكربونات الحاملة لها و التي تظهر عند ،C-2' (113.6) ،C-5' (117.2) ،C-6' (121.6) ،C-7' (145.5) ،C-8' (113.7) مكننا تعالقات بروتونات الحلقة العطرية على طيف HMBC [شكل رقم: 82] من تحديد كربوناتها الثلاثة المستبدلة من خلال بقع تعالق الملاحظة بين H-6' مع الكربونات (126.2) C-1' ، (148.3) C-4' ، (117.2) و البروتون H-5' مع الكربونات (121.3) C-6' ، (148.3) C-4' ، (145.8) C-3' ، قيمة الإزاحة الكيميائية للكربونات C-3' ، C-4' تدل على أنهما حاملين لمجموعي هيدروكسيل، أما الكربون C-1' فيعطي على نفس الطيف بقعة تعالق مع البروتونين H-7' ، H-8' للرابطة المضاعفة [شكل رقم: 87] ما يؤكد أن هذا الكربون C-1' حامل لهذه الرابطة، زيادة على هذا يبين نفس الطيف ان هذه الأخيرة مرتبطة بكربونيل لوظيفه استيرية من خلال بقعة التعالق الملاحظة بين بروتونيه H-7' ، H-8' و الكربونيل الذي يظهر عند $\delta = 166.5 \text{ ppm}$ [شكل رقم: 83].



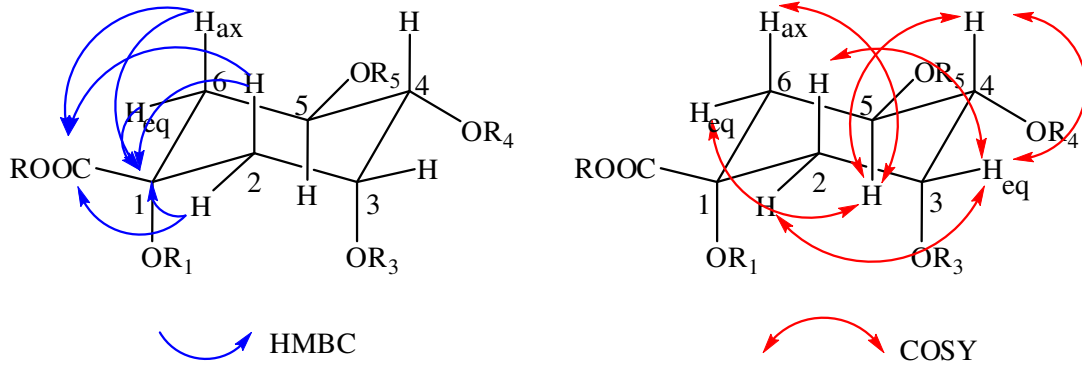
شكل 83 مختلف تعالقات HMBC للمركب P22

بالرجوع إلى طيف $^1\text{H-NMR}$ [شكل رقم: 80] الذي يظهر إشارة أحادية مميزة لمجموعة ميتوكسي تظهر عند $\delta = 3.72 \text{ ppm}$ إضافة إلى ثلاث إشارات أوكسيجينية مميزة لثلاثة بروتونات لكاربونات أوكسيجينية لوحدة *acide quinique* بتكامل 1H لكل وحدة، تظهر الأولى على شكل ثنائي-ثلاثي ($J = 7.3-4.3\text{Hz}$) عند $\delta = 5.30 \text{ ppm}$ أسندت للبروتون H-3 و الثانية على شكل ثنائي-ثنائي-ثنائي ($J = 10-7.2-3.1 \text{ Hz}$) عند $\delta = 4.16 \text{ ppm}$ أسندت إلى البروتون H-5، و الثالثة على شكل ثنائي ثلاثي ($J = 10-3.1 \text{ Hz}$) عند $\delta = 3.76 \text{ ppm}$ أسندت للبروتون H-4 و هذا مقارنة بالمراجع المكتبية [19].

على طيف COSY [شكل رقم: 84] نلاحظ بقع تعالق بين البروتون H-3 و إشارتين على شكل متعدد تظهران عند $\delta = 2.14\text{ppm}$ و عند $\delta = 2.17 \text{ ppm}$ موافقتين لكل من H-2ax، H-2eq على التوالي، على نفس الطيف نلاحظ بقعة تعالق بين البروتون H-5 و إشارتين على شكل متعدد تظهران عند $\delta = 2.02 \text{ ppm}$ و عند $\delta = 2.23 \text{ ppm}$ أسندتا إلى كل من H-6ax، H-6eq على التوالي.

يظهر طيف HMBC بقع تعالق بين البروتونات H-2a، H-2b، H-6a، H-6b و الكربون الرباعي الذي يظهر عند $\delta = 76.4 \text{ ppm}$ موافقة الكربون الأوكسيجيني C-1، نفس البروتونات تعطي بقعة تعالق مع كربونيل لوظيفه اسيتات تظهر عند $\delta = 174.1 \text{ ppm}$ موافقة للكربون C-7، [شكل رقم: 89].

مكننا طيف HSQC [شكل رقم: 81] من ربط كل هذه البروتونات بالكربونات الحاملة لها.

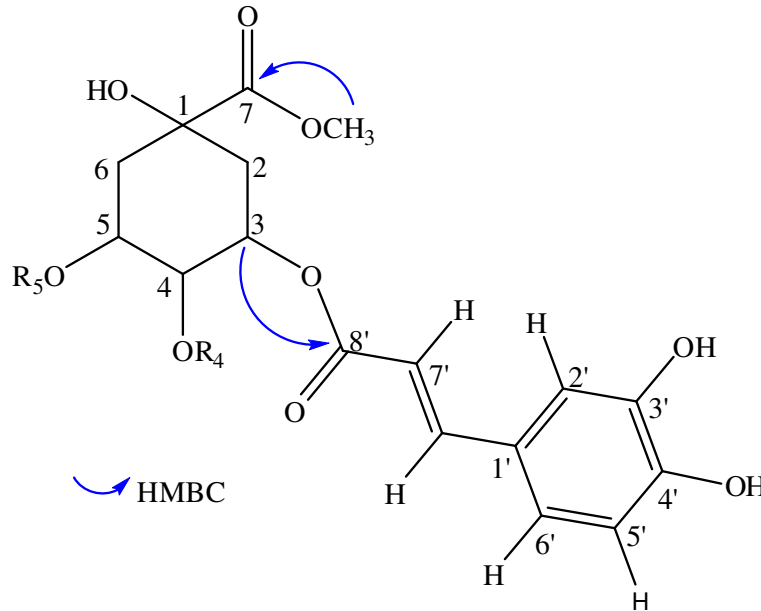


شكل رقم 85-:مختلف تعالقات HMBC و COSY للمركب P23

كل المعلومات السابقة تؤكد لنا على أن المركب P23 يحتوي على مجموعة acide quinique و مستبدل بوحدة acide cafeique و مجموعة ميتوكسي.

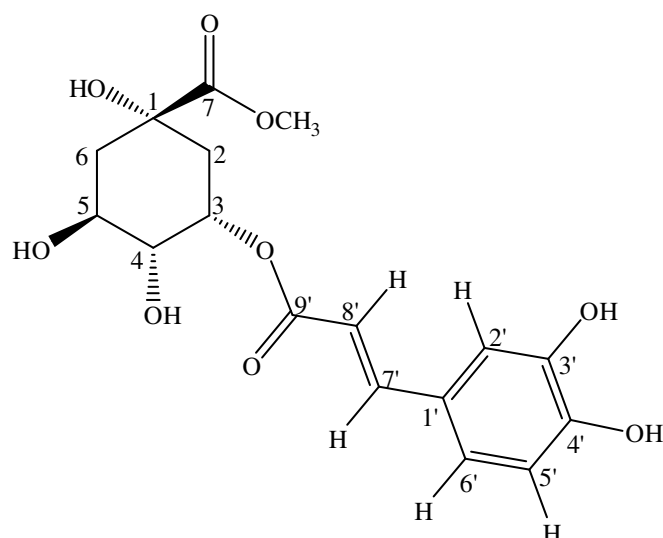
تعددية إشارة البروتون H-3 تدل على أنه ثلاثي ثنائي في توجيه استوائى وقيمة إزاحته الكيميائية تدل على انه مستبدل بوحدة acide cafeique

يؤكد طيف HMBC ارتباط وحدة acide cafeique في الموقع 3 لوحدة acide quinique من خلال بقعة التعالق الملاحظة بين البروتون H-3 و الكربونيل (166.9) C-9' و ارتباط مجموعة الميتوكسي في الموقع 7 لنفس الوحدة من خلال بقعة تعالق بينها و بين الكربونيل (174.1) C-7 [شكل رقم: 86].



شكل رقم- 86 - مختلف تعالقات HMBC للمركب P23

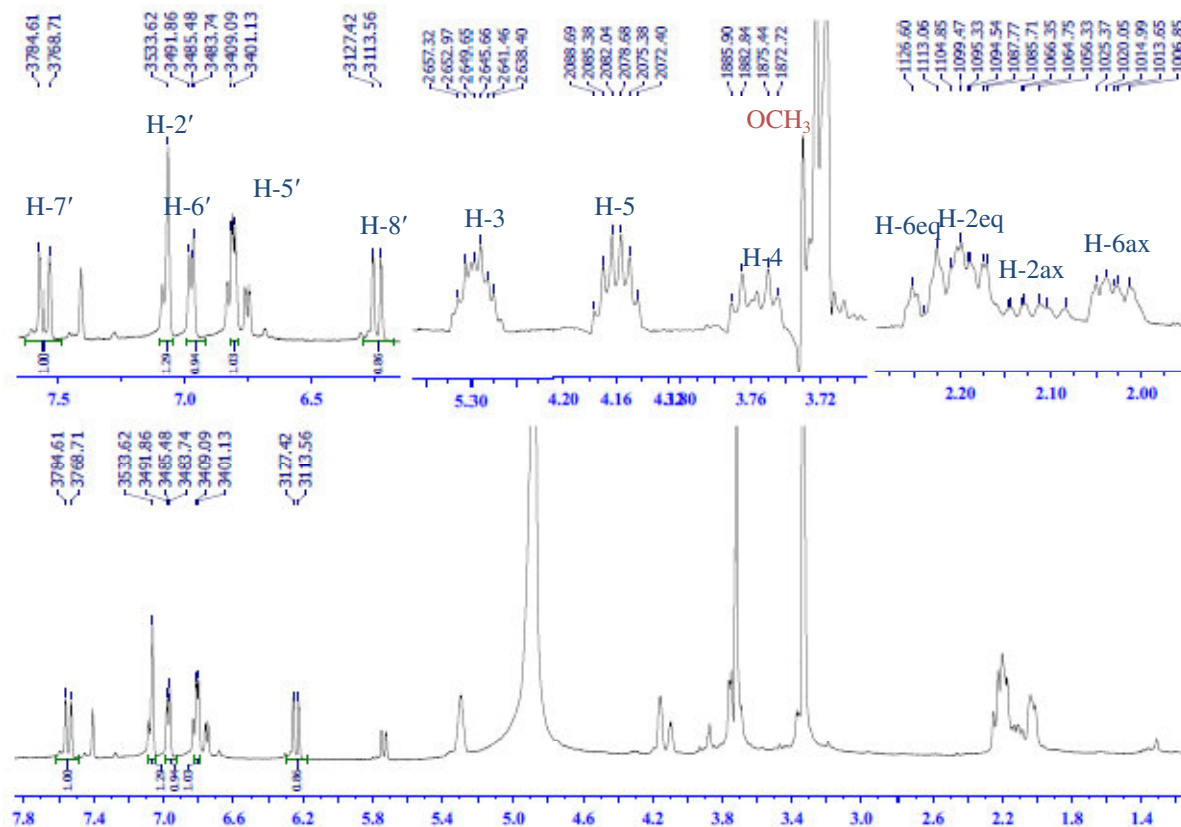
مكنتنا مقارنة كل هذه المعطيات المدونة في الجدول -27- بالمراجع المكتبية [20] من اقتراح بنية نهائية للمركب P23.



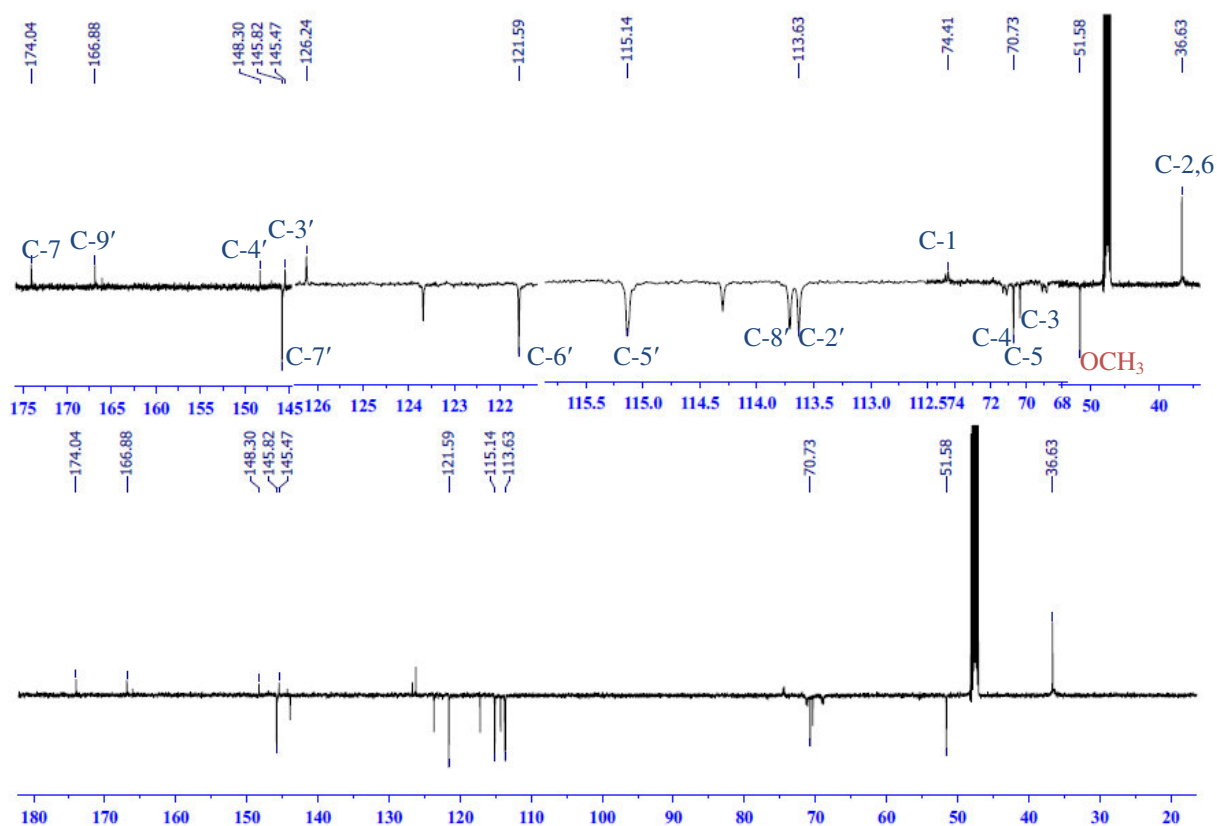
Methyl 3-O-caffeoylquininate

جدول رقم -27- : المعطيات الطيفية ^1H -RMN و ^{13}C (δ ; ppm, J ;Hz , 125 MHz, δ), للمركب P23 في CD_3OD

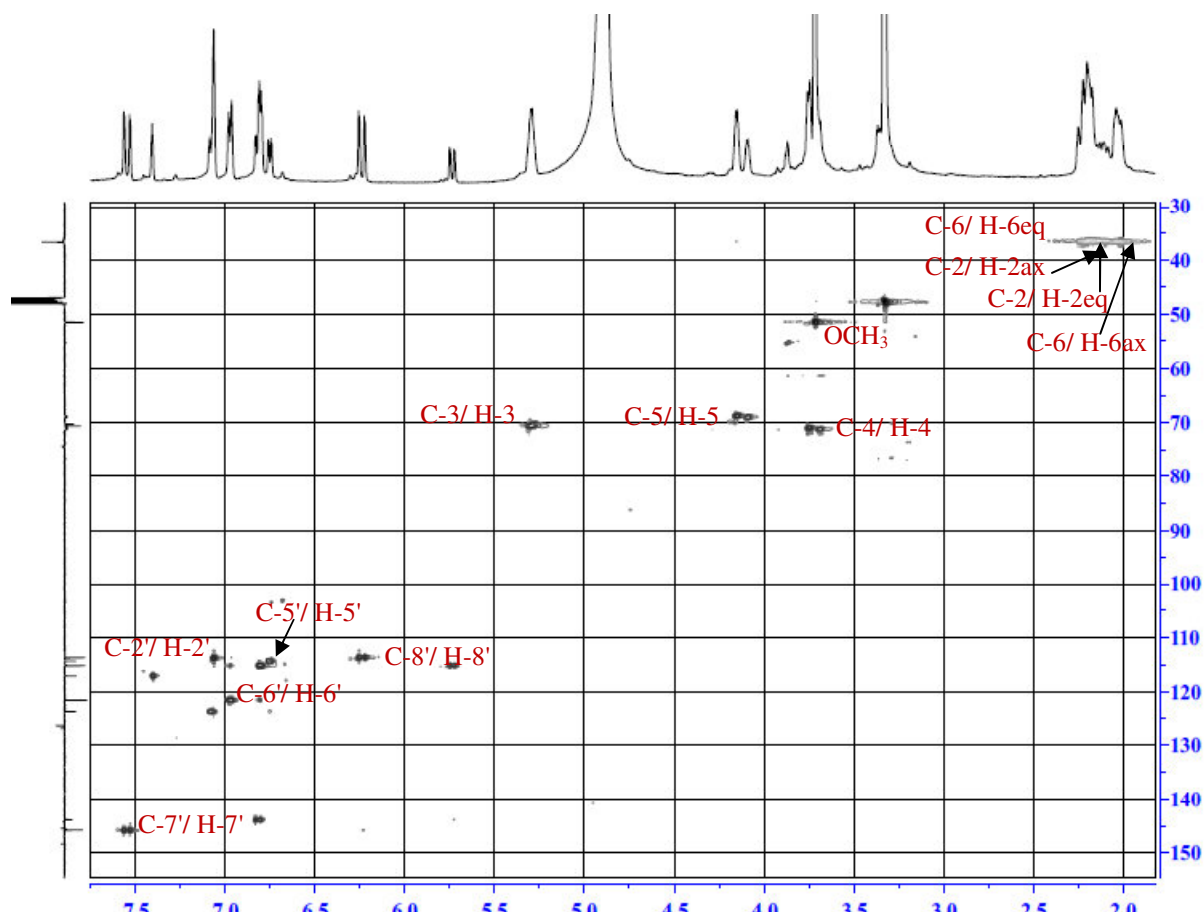
المركب P23 في CD_3OD					
الموضع	δ_{C}	δ_{H} m (J Hz)	الموضع	δ_{C}	δ_{H} m (J Hz)
1	76.4		1'	126.2	-
2	36.6	ax 2.14 m	2'	113.6	7.07 -
		eq 2.17 m	3'	145.8	
3	70.4	5.30 dt (7.3-4.3)	4'	148.3	-
4	70.7	3.76 dd(10-3.1)	5'	115.1	6.97 d (8.2)
5	68.9	4.16 td (3.3-6.7)	6'	121.6	6.86 dd d (8.1-2.0)
6	36.6	ax 2.03 m	7'	145.5	7.57 d (15.9)
		eq 2.23 m	8'	113.7	6.24 d (15.9)
7	174.0	7.56 d	9'	166.9	
7-OCH ₃	51.6	3.72 s			



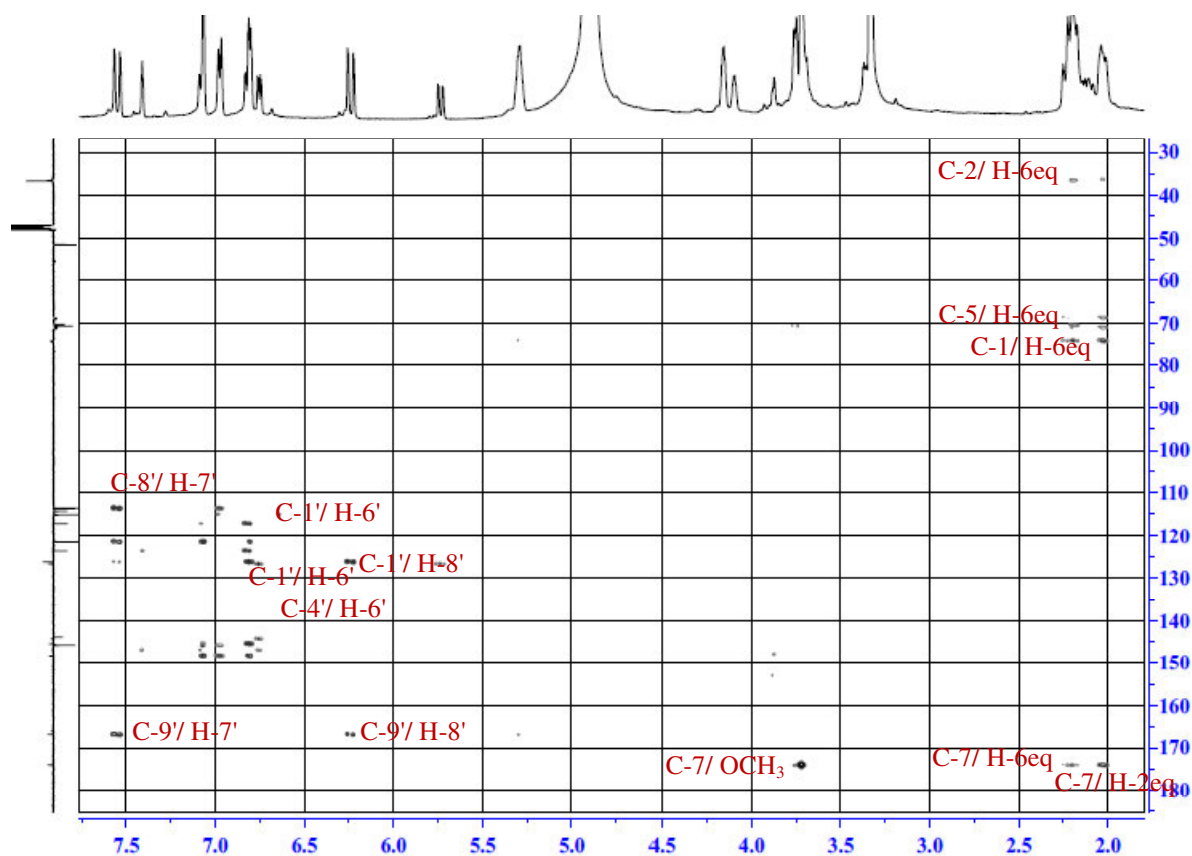
شكل رقم -80-: طيف الـ ^1H -RMN للمركب P23 في الـ CD_3OD



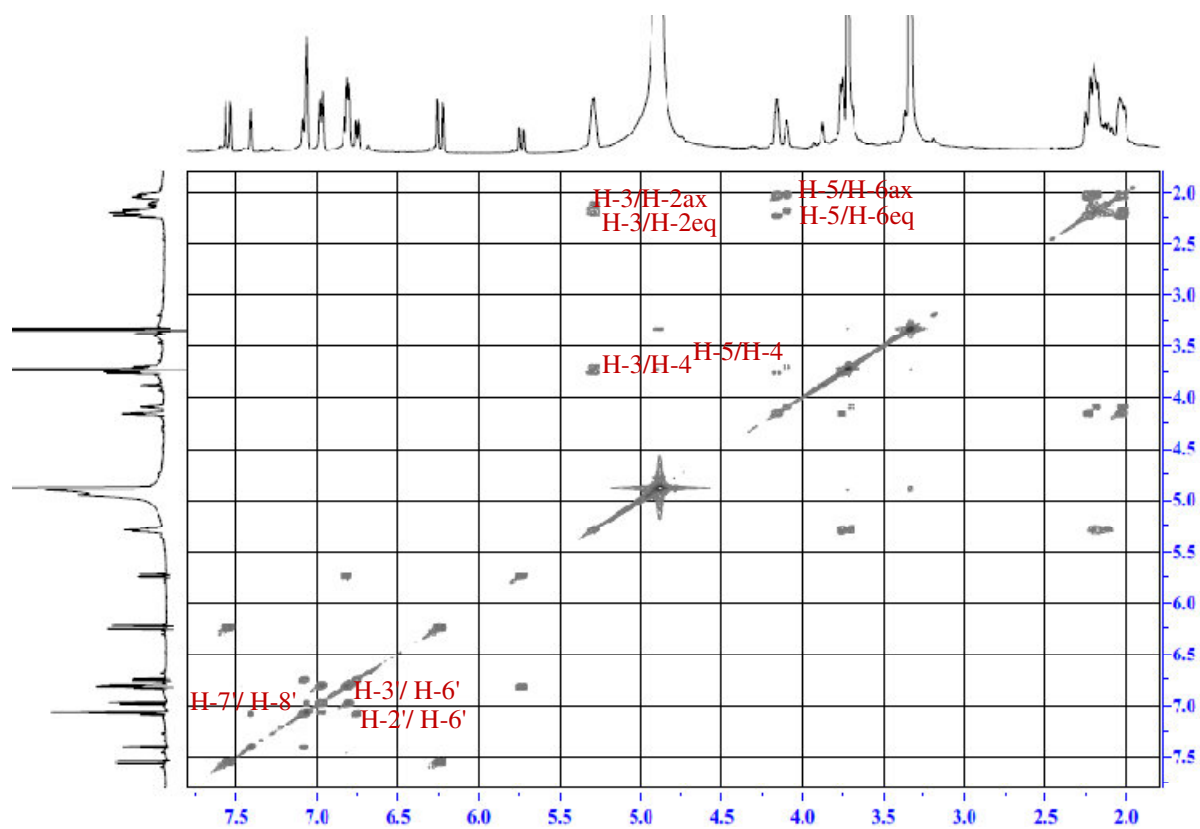
شكل رقم -79-: طيف الـ ^{13}C -RMN بتقنية J_{Mod} للمركب P23 في الـ CD_3OD



شكل رقم 81:- طيف الـ HSQC للمركب P23 في الـ CD₃OD



شكل رقم 82:- طيف الـ HMBC للمركب P23 في الـ CD₃OD

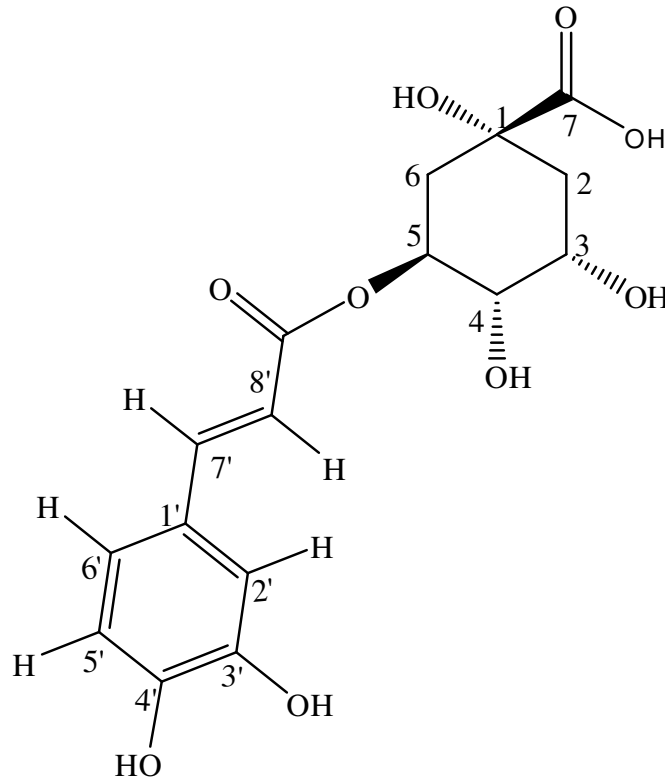


شكل رقم -84-: طيف الـ COSY للمركب P23 في الـ CD_3OD

24- التعين البنوي للمركب P24

يبين طيف $^1\text{H-NMR}$ [شكل رقم: 87] للمركب P24 تطابق شبه الكلي بين إشاراته و إشارات المركب P23 لكن ما لفت انتباهنا هو غياب الإشارة الأحادية المميزة لمجموعة الميتوكسي و المحمولة على الكربون.

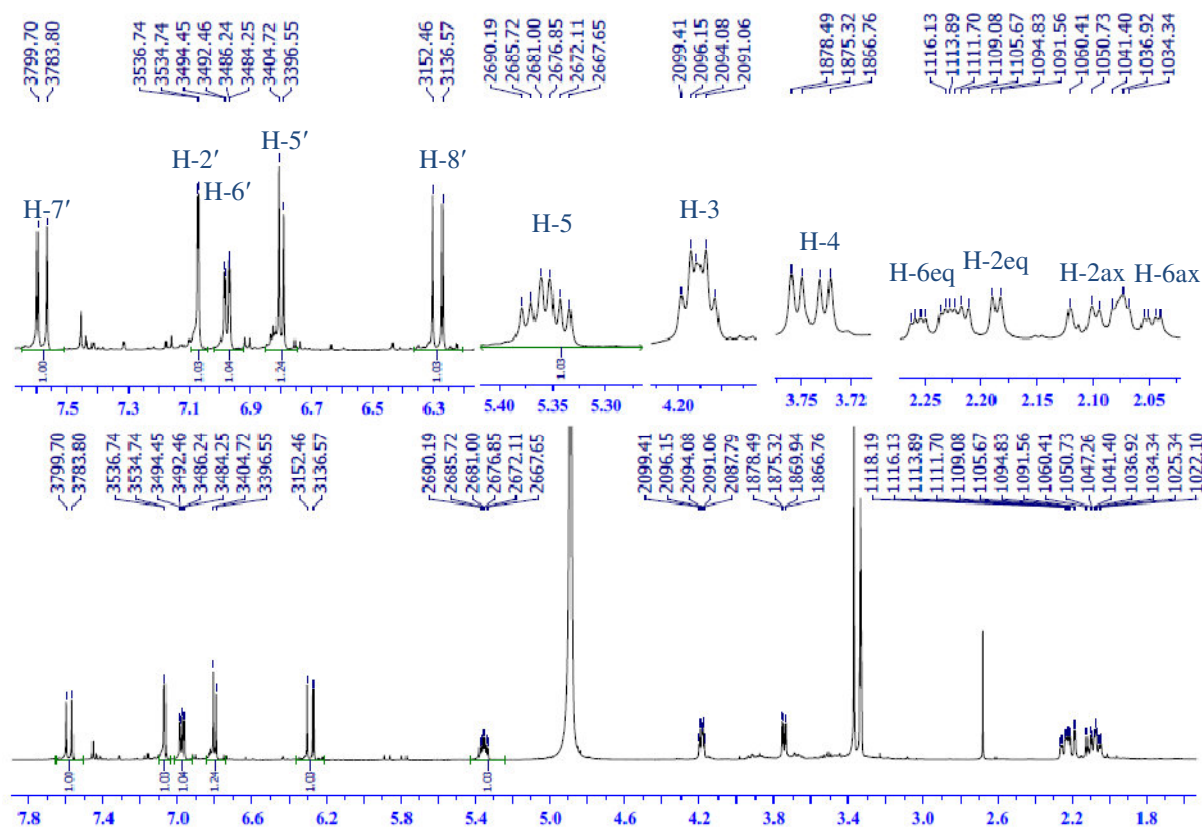
C-7 لوحدة *acide quinique*، إضافة إلى تغير في الإزاحة الكيميائية للبروتونين H-3 H-5 لهذه الأخيرة، المسجلة في الجدول-27- حيث يلاحظ انزياح لإشارة التي جاءت على شكل متعدد الموافقة إلى البروتون H-3 إلى المجال المرتفع و بالتحديد $\delta = 4.20 \text{ ppm}$ يقابلها انزياح الإشارة التي تظهر على شكل ثنائي ثنائي المميزة للبروتون H-5 إلى المجال المنخفض عند $\delta = 5.35 \text{ ppm}$ يفسر هذا بتحرر الموقع 3 من وحدة *acide cafeique* و ارتباطها بالموقع 5 لوحدة *acide quinique* و عليه يمكن اقتراح بنية نهائية للمركب P24 كما يلي:



5-O- acide caféoylquinique (Acide chlorogénique)

جدول رقم 28- : المعطيات الطيفية $RMN-^1H$ (500 MHz, δ ; ppm, J ; Hz , δ), للمركب P24 في الـ CD_3OD

المركب P24 في (CD_3OD)			
الموضع	δ_H m (J Hz)	الموضع	δ_H m (J Hz)
1	-	1'	-
2	ax 2.09 m	2'	7.07 d (2.0)
	eq 2.20 dd (3.3-14.25)	3'	-
3	4.20 m	4'	-
4	3.74 dd(8.5-3.2)	5'	6.81 d (8.2.0)
5	5.35 d (9.2-8.8-4.5)	6'	6.86 dd (8.2-2.0)
6	ax 2.06 m	7'	7.59 d (15.9)
	eq 2.24ddd (2.0-4.3-13.3)	8'	6.30 d (15.9)
7	-	9'	-



شكل رقم 87- : طيف الـ $RMN-^1H$ للمركب P24 في الـ CD_3OD

25- التعيين البنوي للمركب P25

يبين طيف $^1\text{H-NMR}$ [شكل رقم: 88] للمركب P25 وجود وحدتي cafféoyl من خلال ظهور ثلاث إشارات على شكل ثنائي بثابتة تزاوج ($J = 15.9 \text{ Hz}$) أحدهما بتكامل 2H تظهر عند $\delta = 7.61 \text{ ppm}$ أسندت إلى البروتونين و إشارتان بتكامل 1H تظهران عند $\delta = 7.33 \text{ ppm}$ و $\delta = 7.29 \text{ ppm}$ استندتا إلى البروتونين H-8" و H-8' على التوالي، وظهور ثلاثة إشارات مميزة لنظام ABX بتكامل 2H لكل إشارة، تظهر الأولى على شكل ثنائي ($J = 1.9 \text{ Hz}$) عند $\delta = 7.10 \text{ ppm}$ أسندت إلى البروتونين H-2' و H-2" ، والثانية على شكل ثنائي-ثنائي ($J = 8.1-1.9 \text{ Hz}$) عند $\delta = 6.97 \text{ ppm}$ ، أسندت إلى البروتونين H-6' و H-6" والثالثة على شكل ثنائي ($J = 8.1$) عند $\delta = 6.81 \text{ ppm}$ ، أسندت إلى البروتونين H-5' و H-5" .

مكنتنا تقنية HSCC [شكل رقم: 90] من ربط هذه البروتونات بالكربونات الحاملة لها.

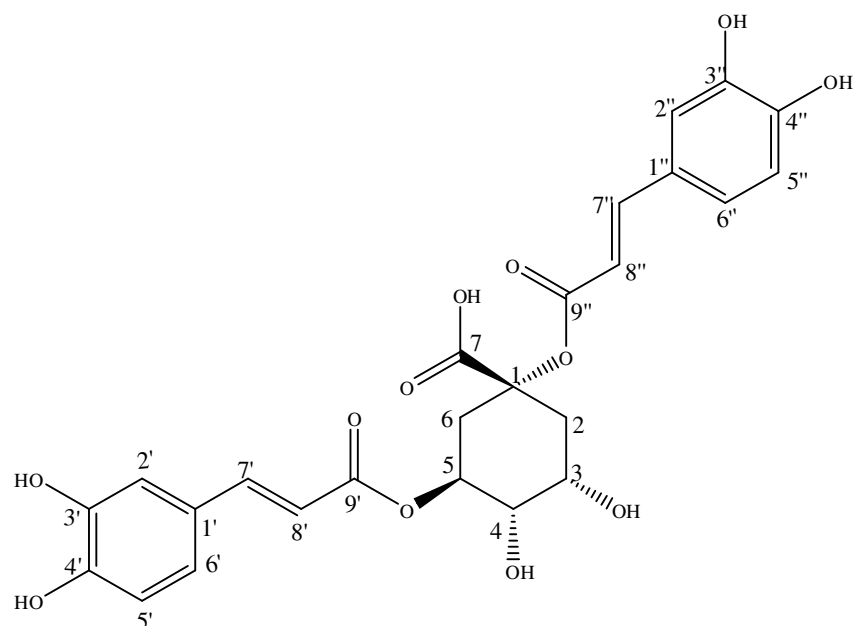
على طيف الـ HMBC [شكل رقم: 91] نلاحظ وجود بقعتي تعالق الأولى بين البروتونين H-8' و الكربونيل (167.3) C-9' و بين البروتون H-8" و الكربونيل (166.6) C-9" بقية التعالقات مكننا من تحديد كل كربونات هاتين الوحدتين المسجلة في الجدول 92.

كما يظهر الطيف وجود وحدة acide quinique من خلال إضافة ظهور ثلاث إشارات اوكسجينية مميزة لثلاثة بروتونات اوكسجينية بتكامل 1H لكل واحدة، تظهر الأولى على شكل ثنائي-ثنائي-ثنائي

(- $J = 13.1- 8.8-4.0 \text{ Hz}$) عند $\delta = 5.42 \text{ ppm}$ أسندت إلى البروتون H-5 و الثانية على شكل ثنائي-ثلاثي ($J = 7.6-3.7 \text{ Hz}$) عند $\delta = 5.31 \text{ ppm}$ أسندت إلى البروتون H-3 ، و الثالثة على شكل ثنائي ثلاثي ($J = 8.2-3.3 \text{ Hz}$) عند $\delta = 4.80 \text{ ppm}$ أسندت إلى البروتون H-4 ، اعتمادا على طيف الـ COSY تمكنا من تحديد البروتونات H-2ax ، H-2eq ، و ن H-6ax ، H-6eq المسجلة في الجدول 27 وعلى طيف الـ HMBC من تحديد الكربون (7 9.8) C-1 كما تمكنا من تحديدي الكربون (166.6) C-7 مقارنة بالمراجع المكتبية^[20] نظرا لغياب بقع تعالق التي تمكنا من تحديده.

ما لفت انتباهنا على قيم الإزاحات الكيميائية لهذه الوحدة (acide quinique) هو انزياح البروتون H-5 إلى المجال المنخفض يفسر على انه حاملا لإحدى وحدتي cafféoyl يتأكد هذا من خلال بقعة التعالق الملاحظة بين هذا البروتون و الكربونيل (167.3) C-9' ، وانزياح الكربون (79.8) C-1 إلى المجال المنخفض يفسر على أنه هو أيضا حاملا للوحدة الأخرى لـ cafféoyl .

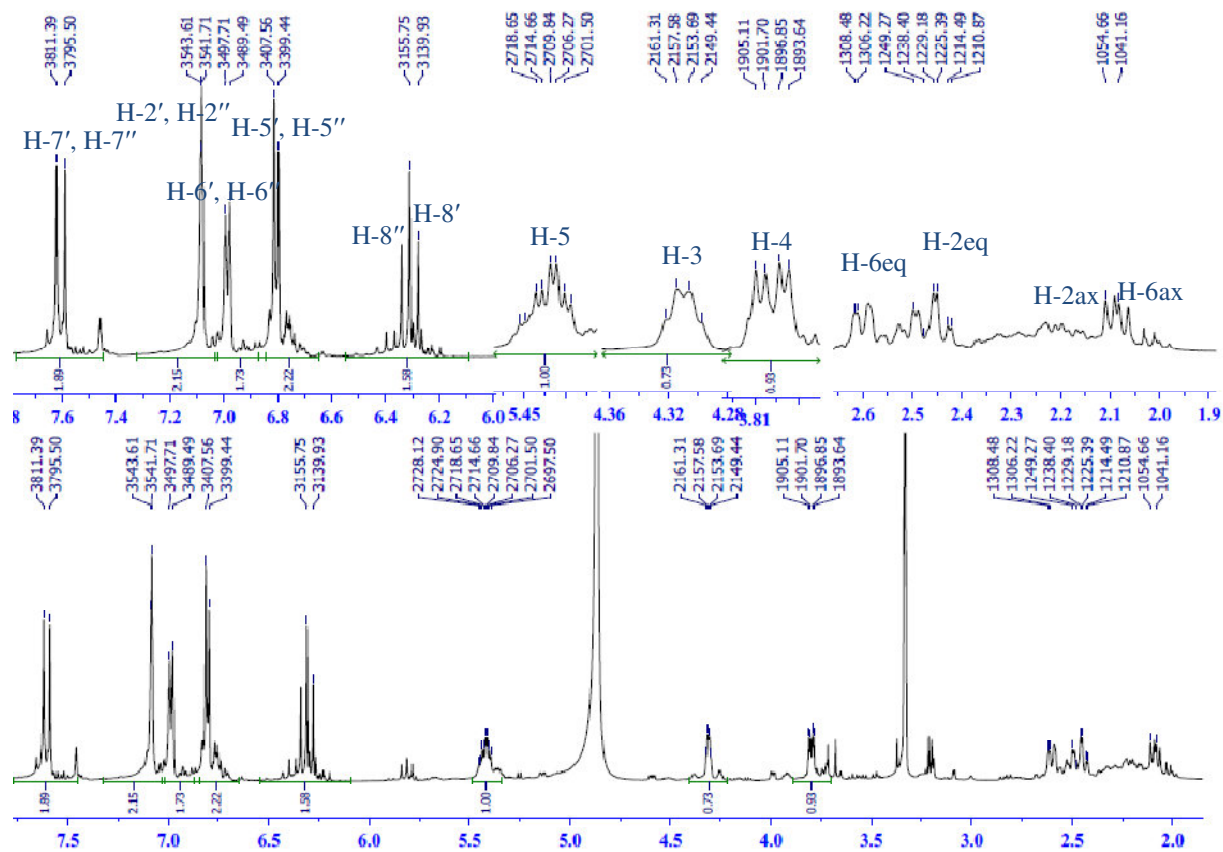
مكنتنا هذه المعلومات من اقتراح صيغة البنية النهائية للمركب P25 .



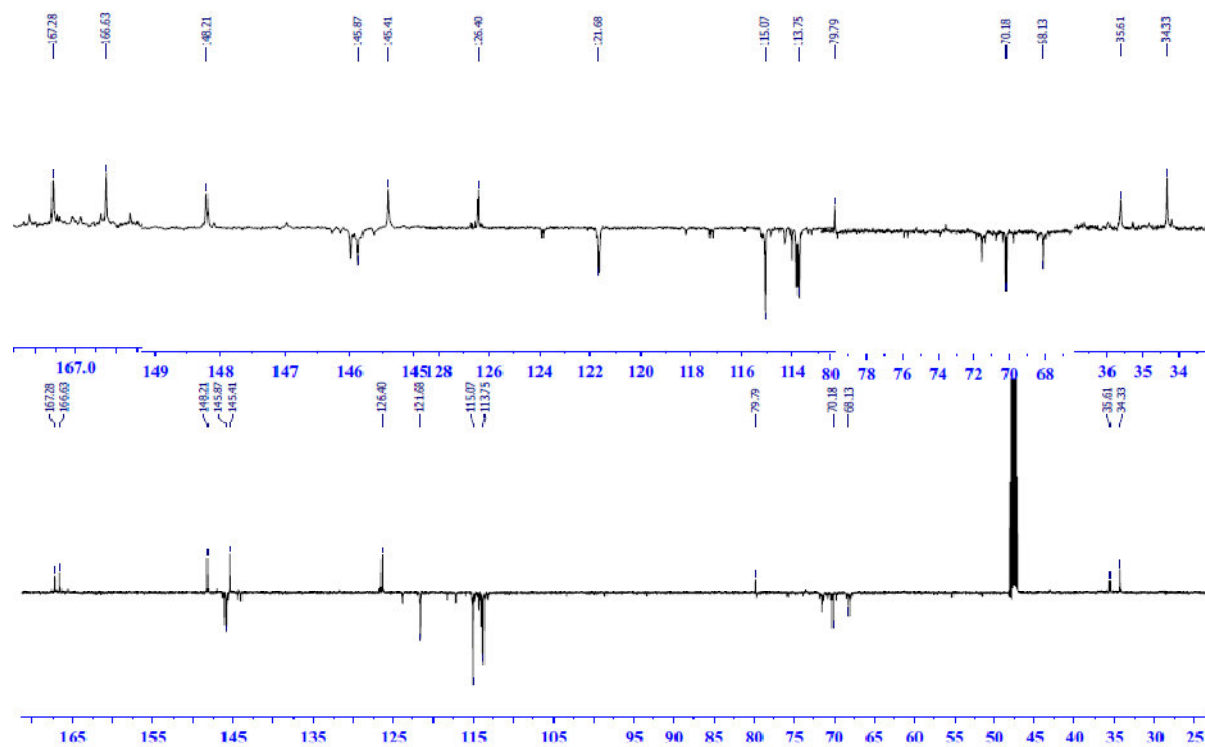
1,5-di-O-acide caffeoylquinique

جدول رقم -28- : المعطيات الطيفية ^{13}C و $\text{RMN-}^1\text{H}$ (500 MHz, δ ;ppm, J ; Hz , 125 MHz, δ), للمركب P25 في CD_3OD

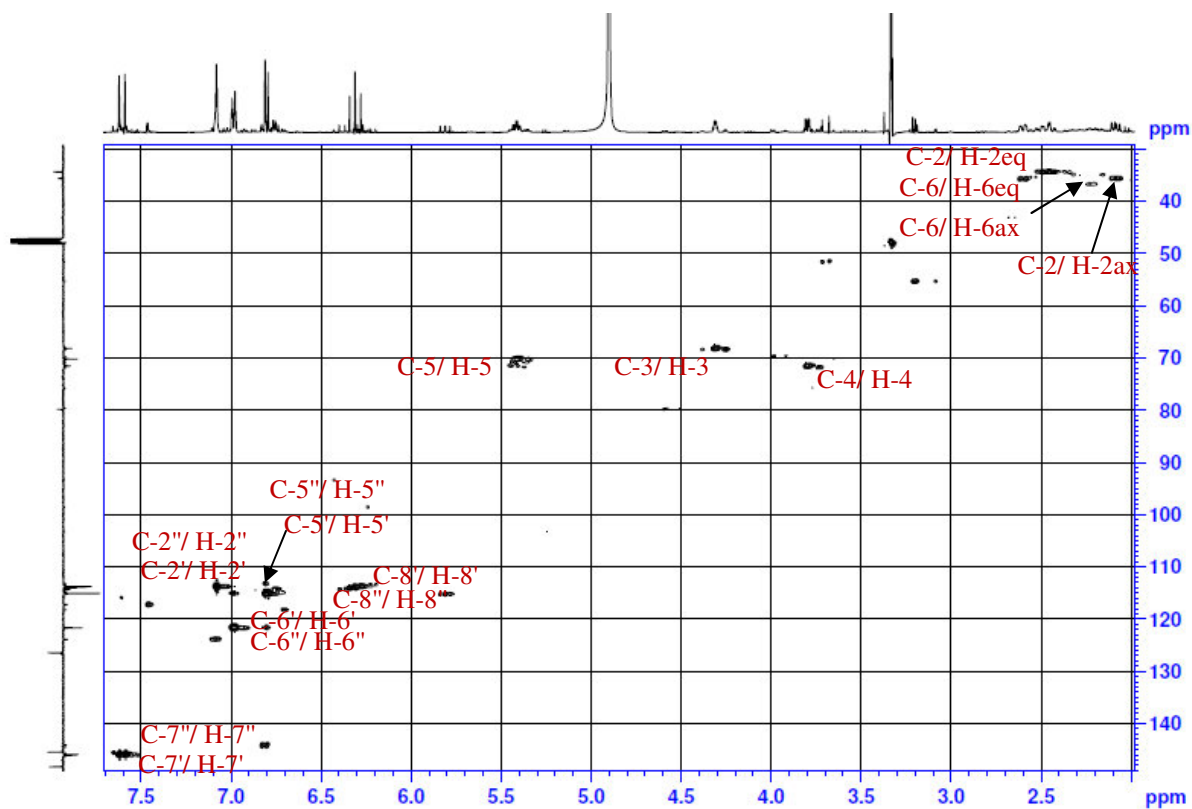
المركب P25 في (CD_3OD)					
الموضع	δ_{C}	δ_{H} m (J Hz)	الموضع	δ_{C}	δ_{H} m (J Hz)
1	79.8	-	1'	126.4	-
2	34.3	ax 2.45 dd (14.8-4.5)	2'	113.8	7.10 d(1.9)
		eq 2.49 m	3'	145.2	-
3	68.1	5.31 m	4'	145.4	-
4	71.5	3.80 dd(8.2-3.3)	5'	115.1	6.81 d (8.1)
5	70.2	5.42 ddd (13,1-8,8-4,0)	6'	121.6	6.97 dd (8.1-1.9)
6	35.6	ax 2.07 m	7'	145.9	7.61 d (15.9)
		eq 2.60 d (4.26)	8'	113.7	6.29 d (15.9)
7	166.6	-	9'	167.2	
			1''	126.4	-
			2''	114.8	7.10 d(1.9)
			3''	145.2	-
			4''	145.4	-
			5''	115.1	6.81 d (8.1)
			6''	121.7	6.97 dd d (8.1-1.9)
			7''	146.0	7.61 d (15.9)
			8''	114.0	6.33 d (15.9)
			9''	166.6	



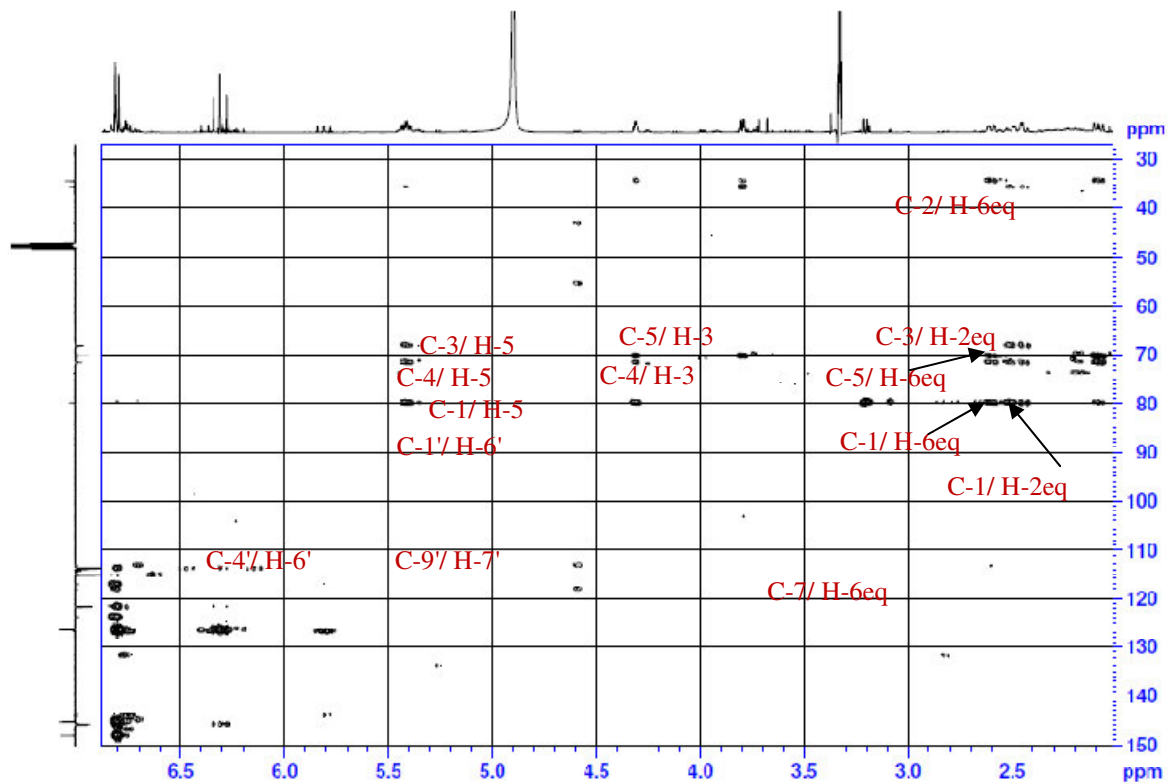
شكل رقم -88-: طيف ال-¹H-RMN للمركب P25 في ال-CD₃OD



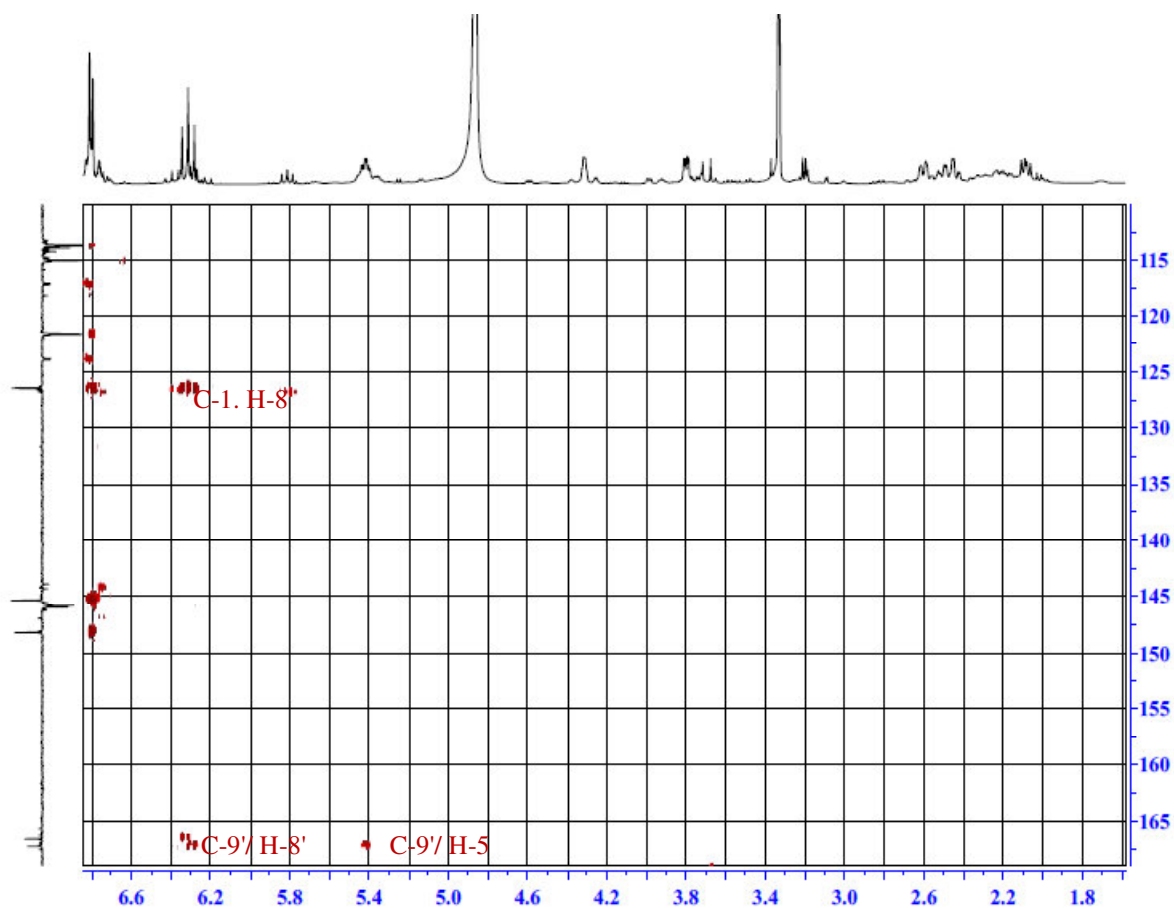
شكل رقم -89-: طيف ال-¹³C-RMN بتقنية J_{Mod} للمركب P25 في ال-CD₃OD



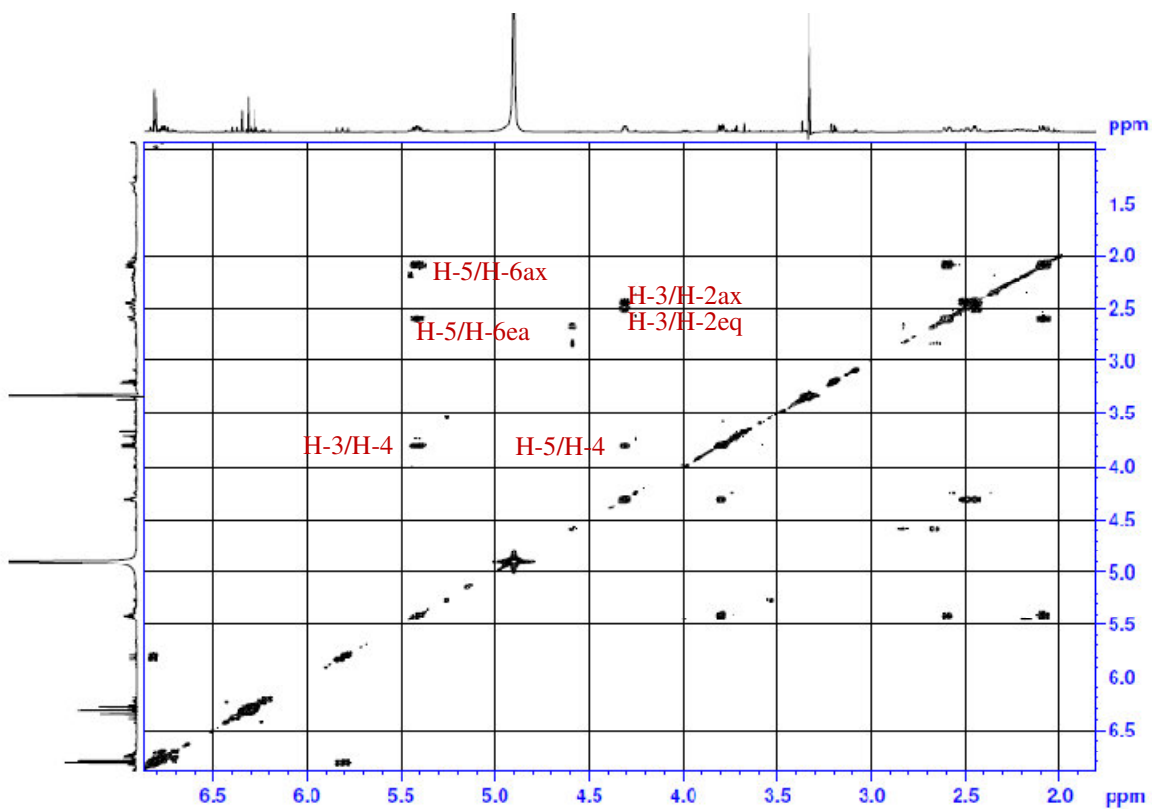
شكل رقم 90:- طيف الـ HSQC للمركب P25 في الـ CD₃OD



شكل رقم 91:- طيف الـ HMBC للمركب P25 في الـ CD₃OD



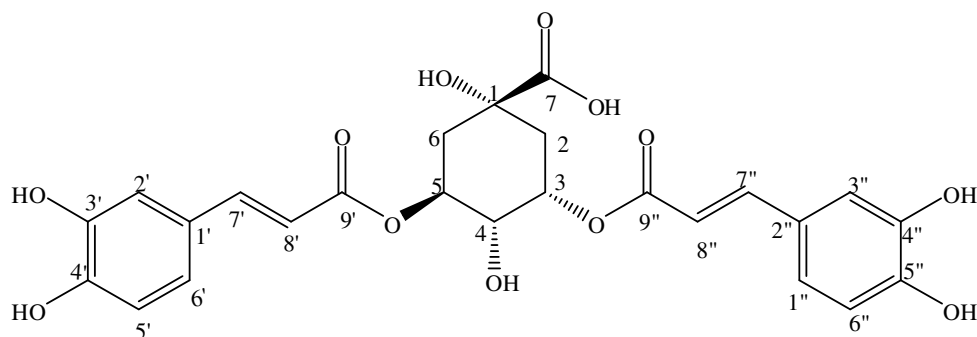
شكل رقم 92: طيف الـ مع التمديدات اللازمة HMBC للمركب P25 في الـ CD₃OD



شكل رقم 93: طيف الـ COSY للمركب P25 في الـ CD₃OD

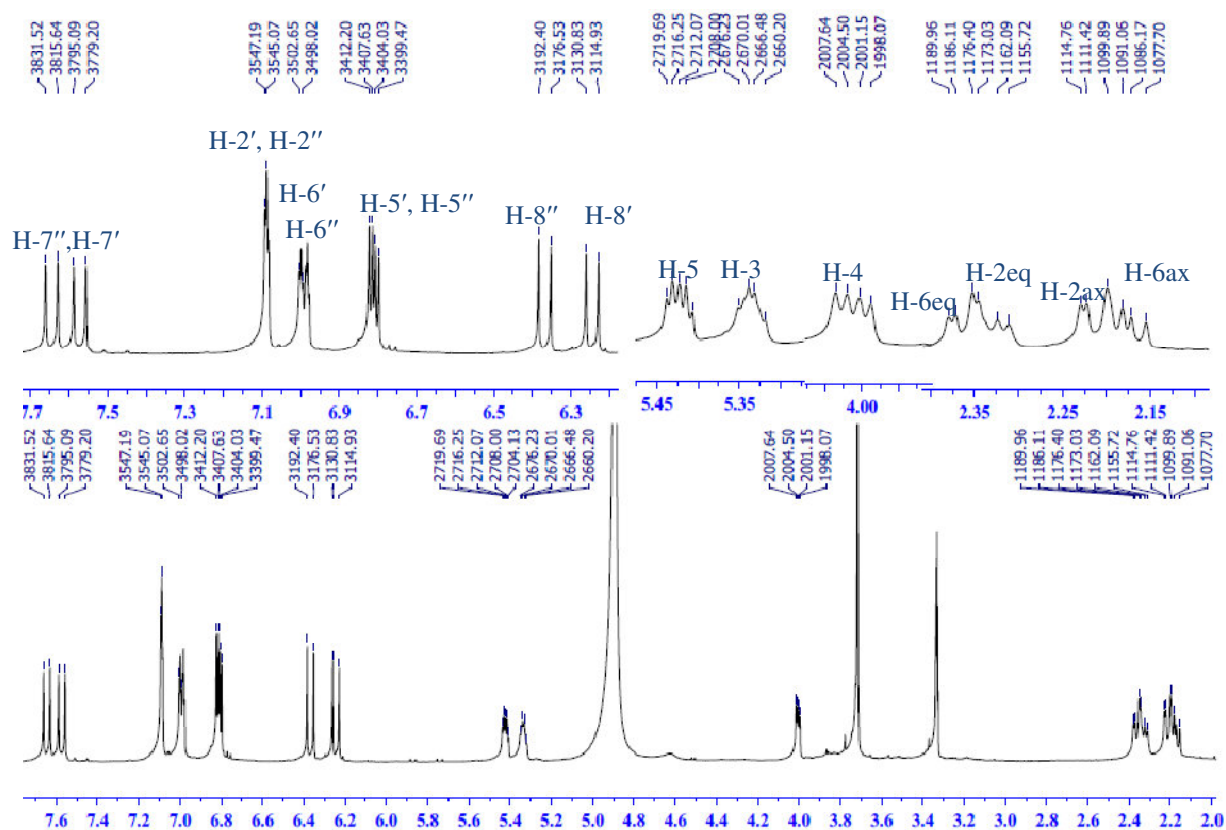
26- التعين البنوي المركب P26

يتشابه طيفا $RMN-^1H$ المركبين P25 و P26 حيث يبين طيف $RMN-^1H$ [شكل رقم: 94] للمركب P26 وجود وحدتي *cafeoyl* من خلال ظهور أربع إشارات على شكل ثنائي بثابتة تزاوج ($J = 15.9 \text{ Hz}$) مميزتان لرابطين ثنائيتين تظهر إشارتي الرابطة الأولى عند ($\delta 7.57$) $H-7'$ و ($\delta 6.26$) $H-8'$ و الرابطة الثانية عند ($\delta 7.65$) $H-7''$ و ($\delta 6.36$) $H-8''$ ، متبوعة بنظامين من نوع ABX من خلال ظهور إشارة بتكامل $2H$ على شكل ثنائي ($J = 2.1 \text{ Hz}$) تظهر عند $\delta = 7.09 \text{ ppm}$ أسندت إلى البروتونين $H-2'$ و $H-2''$ ، وإشارة على شكل ثنائي ثنائي ($J = 8.2-2.1 \text{ Hz}$) و بتكامل $2H$ عند $\delta = 6.97 \text{ ppm}$ أسندت للبروتونين $H-6'$ و $H-6''$ ، إضافة إلى إشارتين على شكل ثنائي بثابتة تزاوج ($J = 8.1 \text{ Hz}$) تظهر الأولى عند ($\delta 6.81$) $H-5'$ و الثانية تظهر عند ($\delta 6.82$) $H-5''$. كما يظهر نفس الطيف وجود وحدة *acide quinique* تميزت بانزياح بروتونها ($\delta 4.31$) $H-3$ و ($\delta 5.42$) $H-5$ إلى المجال المنخفض ما يفسر وجود وحدتي الـ *cafeoyl* في الموقعين 3 و 5. مكننا مقارنة الإزاحات الكيميائية للمركب P26 بالمراجع المكتوبة^[20] من تحديد قيم كل بروتونات المسجلة في الجدول 29 وعليه يمكن اقتراح البنية النهائية لهذا المركب.

3,5-di- acide *O*-Caffeoylquinique

جدول رقم -29- : المعطيات الطيفية ^1H RMN, (δ ; ppm, J ; Hz), للمركب P26 في الـ CD_3OD

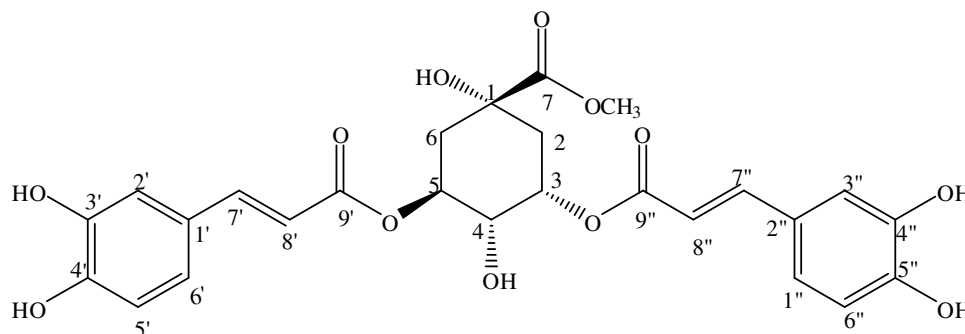
المركب P26 في CD_3OD			
الموضع	δ_{H} m (J Hz)	الموضع	δ_{H} m (J Hz)
1	-	1'	-
2	ax 2. 21 dd (14.8-4.5)	2'	7.09 d(2.1)
	eq 2.34 dd (10.9-4.5-3.0)	3'	-
3	5.33 m	4'	-
4	3.81 dd(8.2-3.3)	5'	6.81 d (8.2)
5	5.42 td (8.8-4.0)	6'	6.97 dd (8.2-2.1)
6	ax 2.36 m	7'	7.57 d (15.9)
	eq 2.17 d (4.26)	8'	6.26 d (15.9)
7	-	9'	
		1''	-
		2''	7.09 d(2.1)
		3''	-
		4''	-
		5''	6.82 d (8.2)
		6''	6.97 dd (8.2-2.1)
		7''	7.65 d (15.9)
		8''	6.36 d (15.9)
		9''	-



شكل رقم -94-: طيف ال- ^1H RMN للمركب P26 في ال- CD_3OD

27- التعيين البنوي للمركب P27

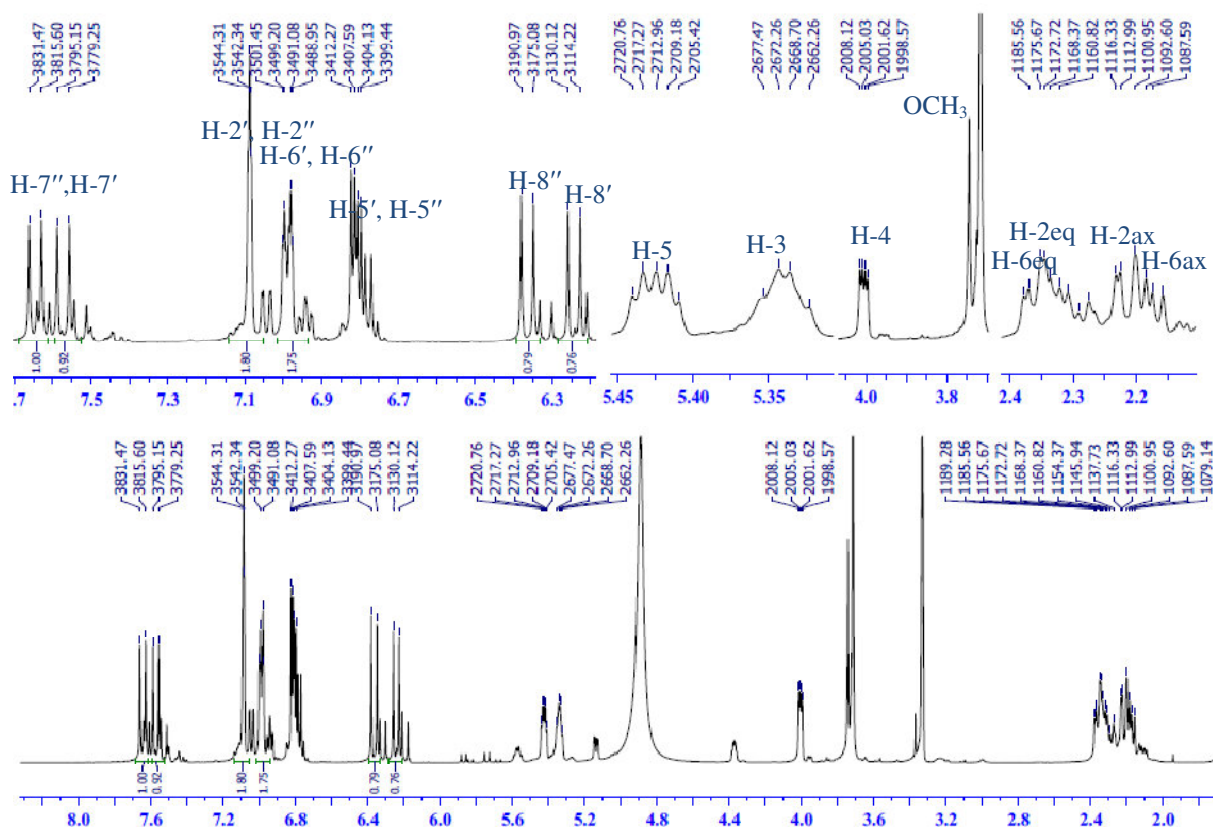
يؤكد طيف ^1H -RMN [شكل رقم: 95] للمركب P27 التشابه الكلي بين إشاراته و إشارات سابقه المركب للمركب P26 من حيث قيم الإزاحات الكيميائية و التعددية لكل إشارة المدونة في الجدول -30- إلا انه تميز بظهور إشارة أحادية بتكامل 3H عند $\delta = 3.74$ ppm المميزة للمجموعة الميتوكسي لوظيفة اسيتات لا يكمن أن تكون محمولة الا على الكربونيل C-7 لوحدة acide quinique حسب المراجع المكتبية [20] و عليه يمكن اقتراح بنية نهائية للمركب P27:



3,5-Di-O- acide Caffeoylquinique methyl ester

جدول رقم -30- : المعطيات الطيفية ^1H -RMN و ^{13}C (δ ; ppm, J ; Hz ; 125 MHz, δ) للمركب P27 في CD_3OD

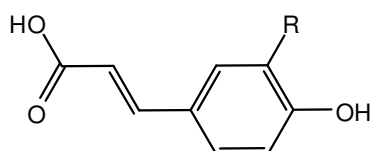
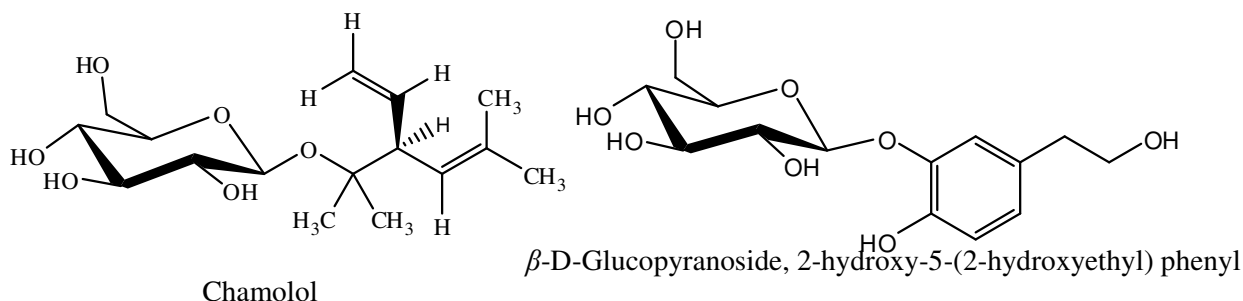
المركب P27 في CD_3OD			
الموضع	δ_{H} m (J Hz)	الموضع	δ_{H} m (J Hz)
1	-	1'	-
2	2.29 m	2'	7.09 d (2.1)
	2.33 m	3'	-
3	5.33 m	4'	-
4	4.01 dd(8.2-3.3)	5'	6.80 d (8.2)
5	5.43 td (13.1- 8.8-4.0)	6'	6.99 dd d (8.2-2.1)
	2.17 m	7'	7.57 d (15.9)
6	2.36 dd (4.26)	8'	6.24 d (15.9)
	-	9'	-
OCH ₃	3.74 s	1''	-
		2''	7.09 d (2.1)
		3''	-
		4''	-
		5''	6.81 d (8.2)
		6''	6.99 dd d (8.2-2.1)
		7''	7.65 d (15.9)
		8''	6.36 d (15.9)



شكل رقم -95-: طيف ال- ^1H RMN للمركب P27 في ال- CD_3OD

الخلاصة

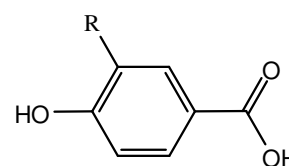
أدت الدراسة الفيتوكيميائية لمستخلصي الاسيات و البوتانول لـ *C. mixtus* إلى عزل و التعرف على 27 مركب منها تربين أحادي غليكوزيدي، فينول غليكوزيدي، 5 أحماض فينولية، 15 فلافونويد، 5 مشتقات لحمض الكينيك.



R=OH Acide caffeique

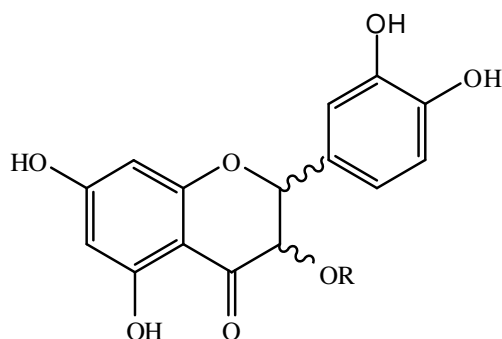
R=CH₃ Acide ferulique

R=H Acide coumarique



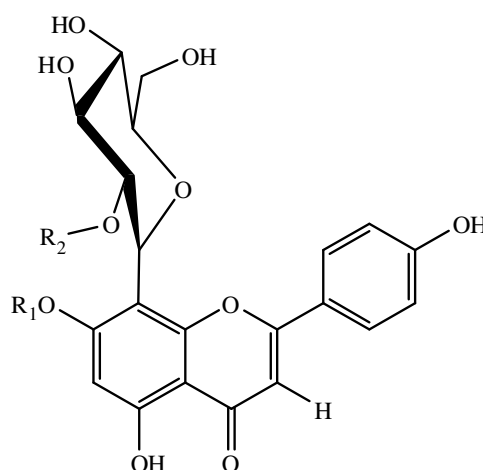
R=H Acide *p*-hydroxy-benzoïque

R=OH Acide protocatechuique



R=Glc (2S,3S) taxifoline 3-O- β -D-glucopyranoside

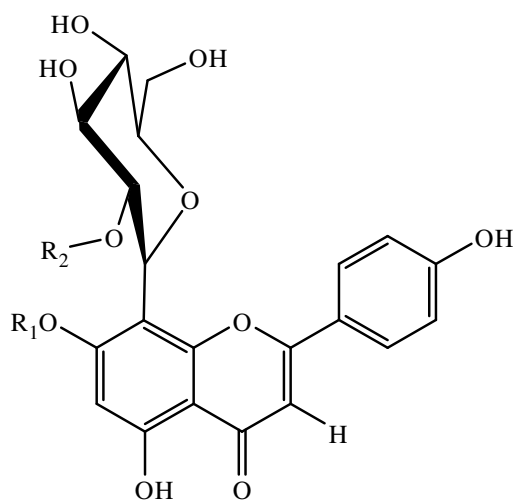
R=Gal (2R,3R)-taxifoline 3-O- β -D-galactopyranoside



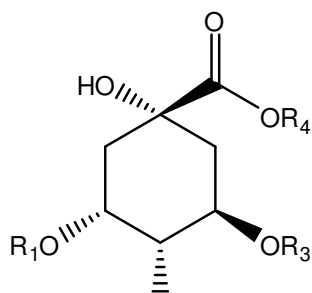
R1=Glc R2=H 8-C- β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)- β -D-glucopyranoside apigénine

R1=Api R2=H 8-C- α -L-apiofuranosyl-(1 \rightarrow 2)- β -D-glucopyranoside apigénine

R1=Glc R2=CH₃ Isospinosine



R1=O-Glc	R2=OH	R3=OH	R4=H	Quercétine-3-O- β -D-glucopyranoside
R1=O-Glu-Rha	R2=OH	R3=OH	R4=H	Rutinoside
R1=OH	R2=OH	R3=H	R4=H	Kaempférol
R1=H	R2=OH	R3=H	R4=H	Apigénine
R1=H	R2=OH	R3=OH	R4=H	Lutéoline
R1=OCH ₃	R2=OH	R3=OH	R4=H	Quercétine 3-O methyl ether
R1=H	R2=O-glu	R3=OH	R4=H	Lutéoline-4'-O- β -D-glucopyranoside
R1=H	R2=OH	R3=OCH ₃	R4=H	Lutéoline 3'-O methyl ether
R1=H	R2=OH	R3=O-glu	R4=H	Quercétine-3'-O- β -D-glucopyranoside
R1=H	R2=OH	R3=O-glu	R4=OH	6-Hydroxyquercétine-3-O- β -D-glucopyranoside



R1=caffeoyl	R2=OH	R3=caffeoyl	R4=OH	3,5-di-O- acide cafféoylquinique
R1=caffeoyl	R2=OH	R3=caffeoyl	R4=OCH ₃	3,5-di-O- acide cafféoylquinique methyl ester
R1=caffeoyl	R2=OH	R3=OH	R4=OCH ₃	Methyl 3-O-cafféoylquinat
R1=OH	R2=OH	R3=caffeoyl	R4=cafféoyl	1,5-di-O- acide cafféoylquinique
R1=cafféoy	R2=OH	R3=cafféoyl	R3=OH	5-O- acide cafféoylquinique

المراجع

- 1 De, P. T., Urones, J., Marcos, I., Basabe, P., Cuadrado, M. S., and Moro, R. F. (1987) Triterpenes from *Euphorbia broteri*, *Phytochemistry* 26, 1767-1776.
2. Marco, J. A., Sanz-Cervera, J. F., Checa, J., Palomares, E., and Fraga, B. M. (1999) Jatrophane and tiglane diterpenes from the latex of *Euphorbia obtusifolia*, *Phytochemistry* 52, 479-485.
3. Urones, J. G., Barcala, P. B., Cuadrado, M. J. S., and Marcos, I. S. (1988) Diterpenes from the latex of *Euphorbia broteri*, *Phytochemistry* 27, 207-212.
4. Haba, H., Lavaud, C., Harkat, H., Magid, A. A., Marcourt, L., and Benkhaled, M. (2007) Diterpenoids and triterpenoids from *Euphorbia guyoniana*, *Phytochemistry* 68, 1255-1260.
5. Appendino, G., Belloro, E., Tron, G. C., Jakupovic, J., and Ballero, M. (1999) Diterpenoids from *Euphorbia pithyusa* subsp. c upanii, *Journal of Natural Products* 62, 1399-1404.
6. Aichour, S., Haba, H., Benkhaled, M., Harakat, D., and Lavaud, C. (2014) Terpenoids and other constituents from *Euphorbia bupleuroides*, *Phytochemistry Letters* 10, 198-203.
7. Kanchanapoom, T., and Ruchirawat, S. (2007) Megastigmane glucoside from *Asystasia gangetica* (L.) T. Anderson, *Journal of Natural Medicines* 61, 430-433.
8. Hiller, K., Otto, A., and Grundemann, E. (1980) isolation of kaempferol-3-o-(6-o-beta-d-glucopyranosyl)-beta-d-galactopyranoside, a new flavonol glycoside from *Eryngium-Planum* L. 34. on the knowledge of the constituents of some saniculoideae, *Pharmazie* 35, 113-114.
9. Nawwar, M. A., El-Mousallamy, A. M., and Barakat, H. H. (1989) Quercetin 3-glycosides from the leaves of *Solanum nigrum*, *Phytochemistry* 28, 1755-1757.
10. Zhang, Y., Yang, L.-J., Jiang, K., Tan, C.-H., Tan, J.-J., Yang, P.-M., and Zhu, D. Y. (2012) Glycosidic constituents from the roots and rhizomes of *Melicope pteleifolia*, *Carbohydrate research* 361, 114-119.
11. Zaiter, L., Bouheroum, M., Benayache, S., Benayache, F., Leon, F., Brouard, I., Quintana, J., Estevez, F., and Bermejo, J. (2007) Sesquiterpene lactones and other constituents from *Matricaria chamomilla* L, *Biochemical Systematics and Ecology* 35, 533-538.
12. Liao, C.-R., Kuo, Y.-H., Ho, Y.-L., Wang, C.-Y., Yang, C.-S., Lin, C.-W., and Chang, Y.-S. (2014) Studies on cytotoxic constituents from the leaves of *Elaeagnus oldhamii* Maxim. in non-small cell lung cancer A549 cells, *Molecules* 19, 9515-9534.
13. Bhatt, B. (2011) Chemical constituents of *Solanum xanthocarpum*, *J. Chem. Pharm. Res* 3, 176-181.
14. Islam, M., Al-Amin, M., Siddiqi, M. M. A., Akter, S., Haque, M. M., Sultana, N., and Chowdhury, A. S. (2012) Isolation of quercetin-3-O-beta-D-glucopyranoside from the leaves of *Azadirachta Indica* and antimicrobial and cytotoxic screening of the crude extracts, *Dhaka University journal of science* 60, 11-14.
15. Güvenalp, Z., Özbek, H., Ünsalar, T., Kazaz, C., and DEMİREZER, L. Ö. (2006) Iridoid, flavonoid, and phenylethanoid glycosides from *Wiedemannia orientalis*, *Turkish Journal of Chemistry* 30, 391-400.
16. Gödecke, T., Kaloga, M., and Kolodziej, H. (2005) A phenol glucoside, uncommon coumarins and flavonoids from *Pelargonium sidoides* DC, *Zeitschrift für Naturforschung B* 60, 677-682.
17. Cheng, G., Bai, Y., Zhao, Y., Tao, J., Liu, Y., Tu, G., Ma, L., Liao, N., and Xu, X. (2000) Flavonoids from *Ziziphus jujuba* Mill var. spinosa, *Tetrahedron* 56, 8915-8920.

18. Valant-Vetschera, K., Wollenweber, E., Faure, R., and Gaydou, E. (2003) New exudate flavonoids of species from the Chrysanthemum complex (Asteraceae-Anthemideae), *Biochemical Systematics and Ecology* 31, 545-548.
19. Pauli, G., Poetsch, F., and Nahrstedt, A. (1998) Structure assignment of natural quinic acid derivatives using proton nuclear magnetic resonance techniques, *Phytochemical Analysis* 9, 177-185.
20. Xiao-Wei, Z., Dan, L., Ya-Ping, L., Zhi-Long, X., and Hong-Bin, X. (2015) A new polyphenol, 1, 3-di-O-caffeoyl-5-O-(1-methoxyl-2-O-caffeoyl-4-maloyl)-quinic acid, isolated from cultured cells of *Saussurea involucrata*, *Chinese journal of natural medicines* 13, 295-298.

الخطمة

في محاولة لتثمين الثروة النباتية المتواجد في الجزائر من جملة النباتات المستعملة في الطب الشعبي من خلال هذا البحث الذي كان هدفه الرئيسي فصل و تحديد نواتج الأيض الثانوي وقع اختيارنا على ثلاثة أنواع نباتية تنتمي إلى ثلاثة عائلات مختلفة، Euphorbiaceae, Apiaceae, Asteraceae معروفة بالتنوع البنيوي لمركباتها التي تتميز بفعاليات بيولوجية مختلفة، هذه النباتات هي كالتالي:

Euphorbia clementei Boiss. (Euphorbiaceae)

Eryngium tricuspidatum L. (Apiaceae)

Cladanthus mixtus (L.) Oberpr. & Vogt (Asteraceae)

أدت الدراسة الفيتوكيميائية لهذه النباتات الثلاث إلى عزل و تحديد بنية 42 مركبا من بينها 3 مركبات تم التعرف عليها لأول مرة في العائلة النباتية، اعتمدنا في التحصل على هذه المركبات على تقنيات كروماتوغرافية مختلفة منها كروماتوغرافيا العمود (CC)، كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (CCM)، كروماتوغرافيا السائلة عالية الكفاءة (HPLC) بأنواعها الثلاثة، التحليلية، نصف التحضيرية و التحضيرية، و جهاز الطرد المركزي (CPE) و لتحديد البنيات الكيميائية لهذه المركبات لجأنا إلى طرق فيزيائية مختلفة كمطيافية الأشعة فوق البنفسجية (UV)، مطيافية الرنين النووي المغناطيسي (NOESY, HMBC, HSQC, COSY, RMN-¹³C, RMN-¹H) و مطيافية الكتلة عالية الدقة بتقنية الالكتروسبراى (HR-ESI-MS) التي أدت إلى التعرف على الصيغة المفصلة للمركبات التالية

➤ أولا من النبتة *Euphorbia clementei* Boiss. تمكنا من عزل

- من مستخلص العصارة (Latex) تحصلنا على 5 مركبات تريبنية منها 2 أحادية و 3 ثلاثية

- 1- 1-methyl-cyclobutene
- 2- α -terpineol
- 3- Cycloartenol
- 4- 3 β -Cycloartenyl acetate
- 5- 9,19-cyclolanostane, 3 β , 24,25-triol

- من مستخلص الكلوفورومي (CHCl₃) تحصلنا على مركب تريبنين الاول ثلاثي و

الثاني ثنائي عزل لأول مرة من المملكة النباتية

- 6- Obtusifoliol
- 7- 4,20-dideoxy-4 β -phorbol-12 β -aceto-13 α -isobutyrate

➤ ثانيا من النبتة *Eryngium tricuspidatum* L. (Apiaceae)

مكثتنا دراسة المستخلص الميثانولي (MeOH) من التحصل على 8 مركبات غليكوزيدية على شكل 3 مركبات فينولية المركبان الأول و الثاني تم التعرف عليهما لأول مرة في المملكة النباتية، إضافة إلى تربينان أحاديان، كومارين واحد و فلافونويدان

- 1- 2-hydroxy- 3,5-dimethyl-acetophenon-4-*O*- β -D-glucopyranoside (جديد).
- 2- 2,3-dimethyl-4-hydroxymethyl-1-hydroxymethylphenyl-*O*- β -D-glucoside (جديد).
- 3- Phenylmethyl -1-*O*- β - D-glucopyranoside
- 4- Citroside D
- 5- A 5,11-epoxymegastigmane glucopyranoside (asyngangoside)
- 6- 6-Methoxycoumarine-7-*O*- β -D- glucopyranoside
- 7- Kaempférol 3-*O*- β -D-glucopyranosyl (1→6)-*O*- β -D-galactopyranoside
- 8- Quercétine 3-*O*- β -D- glucopyranosyl (1→6)-*O*- β -D- galactopyranoside

➤ ثالثاً من النبتة (*Cladanthus mixtus* (L.) Oberpr. & Vogt (Asteraceae)

- من مستخلصي البوتانول و الاسيتات تحصلنا على 27 مركب منها

• تربين أحادي غلوكوزيدي

- 1- Chamolol

• فينول غليكوزيدي

- 2- β -D-Glucopyranoside, 2-hydroxy-5-(2-hydroxyethyl) phenyl

• خمسة أحماض فينولية

- 3- Acide ferulique
- 4- Acide caffeique
- 5- Acide coumarique
- 6- Acide *p*-hydroxy-benzoïque
- 7- Acide protocatechuique

• 15 مركب فلافونيدي

- 8- Apigénine
- 9- Kaempférol
- 10- Lutéoline

- 11- Lutéoline 3'-*O*-methyl ether
- 12- Lutéoline 4'-*O*- β -D-glucopyranoside
- 13- Lutéoline 3'-*O*- β -D-glucopyranoside
- 14- Quercétine 3-*O*- β -D-glucopyranoside
- 15- Rutoside
- 16- Quercétine 3-*O*- methyl ether
- 17- (2R,3R)-taxifoline 3-*O*- β -D-galactopyranoside
- 18- (2S,3S) taxifoline 3-*O*- β -D-glucopyranoside (isogluco-distylin)
- 19- 8-C- α -L-apiofuranosyl-(1 \rightarrow 2)- β -D-glucopyranoside apigénine
- 20- Isospinosine
- 21- 8-C- β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)- β -D-glucopyranoside apigénine
- 22- 6-Hydroxyquercitrine 3-*O*- β -D-glucopyranoside

• خمس مشتقات لحمض كلوريجينيك

- 23- Methyl 3-*O*-cafféoylquininate
- 24- 5-*O*- acide cafféoylquinique (acide chlorogénique)
- 25- 3,5-di-*O*- acide cafféoylquinique methyl ester
- 26- 1,5-di-*O*- acide cafféoylquinique
- 27- 3,5-di-*O*- acide cafféoylquinique

المخلص

أدت الدراسة الفيتوكيميائية لثلاثة نباتات جزائرية (*Euphorbia clementei* (Euphorbiaceae) إلى فصل وتحديد 42 مركبا منها 3 مركبات تم التعرف عليها لأول باستعمال تقنيات كروماتوغرافية مختلفة: كروماتوغرافيا العمود (CC)، كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (CCM)، كروماتوغرافيا السائلة عالية الكفاءة (HPLC)، جهاز الطرد المركزي (CPE) والطرق الطيفية المختلفة، كطيفية الأشعة فوق البنفسجية (UV)، مطيافية الرنين النووي المغناطيسي أحادية وثنائية البعد، مطيافية الكتلة. تم عزل 7 مركبات (تربين ثنائي جديد، تربينين أحاديين و 4 تربينات ثلاثية) من مستخلص العصارة (latex) و المستخلص الكلوروفورمي لنبته *E. clementei*. تم عزل و التعرف على 8 مركبات غليكوزيدية (ثلاثة مركبات فينولية منها مركبين جديدين، تربينان أحاديان، كومارين واحد وفلافونويدين) من المستخلص الميثانولي (MeOH) لـ *E. tricuspidatum*، أدت الدراسة الفيتوكيميائية على المستخلص الاسيتات و البوتانول لـ *C. mixtus* إلى عزل و التعرف على 27 مركب منها 15 فلافونويد، 5 أحماض فينولية، فينول غليكوزيدي، 5 مشتقات لحمض الكينيك، وتربين أحادي غليكوزيدي

الكلمات المفتاحية: *Euphorbia clementei*، *Eryngium tricuspidatum*، *Cladanthus mixtus*

تربينات، فلافونيدات، أحماض فينولية، فينول غليكوزيدي، مشتقات حمض الكينيك

RESUME

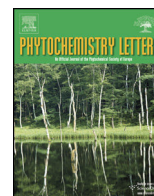
A l'issue de l'étude phytochimique de 3 plantes algériennes *Euphorbia clementei* (Euphorbiaceae), *Eryngium tricuspdatum* (Apiaceae), *Cladanthus mixtus* (Asteraceae), 42 composés dont 3 nouveaux ont été isolés et identifiés grâce aux méthodes chromatographiques de séparation et de purification (CC, CCM, HPLC, CPE) et aux techniques d'analyse spectroscopiques (UV, RMN ¹H, RMN ¹³C, SM HRESI, etc...). 7 Composés (un nouveau diterpène, 2 monoterpènes et 4 triterpènes ont été isolés du latex et de l'extrait chloroformique d'*E. clementei*. 8 Composés (3 phénols glycosylés dont 2 nouveaux, 2 monoterpènes, 1 coumarine, 2 flavonoides) ont été séparés et identifiés d'*E. tricuspdatum* alors que l'investigation phytochimique des extraits acétate d'éthyle et n-butanol de *C. mixtus* a conduit à l'isolement et l'identification de 27 composés dont 15 flavonoides, 5 acides phénoliques, 5 acides quiniques, un phénol glycosylé et un monoterpène glycosylé

Mots- clés: *Euphorbia clementei*, *Eryngium tricuspdatum*, *Cladanthus mixtus*,
Terpènes, *flavonoides*, *acides phenolques*, *acides quiniques*.

Abstract

From the photochemical study of 3 Algerian plants *Euphorbia clementei* (Euphorbiaceae), *Eryngium tricuspdatum* (Apiaceae), *Cladanthus mixtus* (Asteraceae), 42 compounds from which 3 are new, have been isolated and identified by the use of chromatographic techniques of separation and purification (CC, TLC, HPLC and EPC) and by spectral techniques e.g UV, NMR 1D and 2D, MS HRESI. The latex and CHCl₃ extracts of *E. clementei* led to the isolation of 7 compounds, one new diterpenoid, 2 monoterpenes and 4 triterpenes. 8 Compounds (3 phenols glycosyls from which two are new, 2 monoterpenes, 1 coumarin and 2 flavonoids) have been isolated from the methanol extract of *E. tricuspdatum*. The phytochemical investigation of ethyl the acetate and n-butanol extracts of *C. mixtus* allowed the isolation and identification of 27 compounds from which 15 flavonoids, 5 phenolic acids, 5 quinic acids, 1 phenol glycoside and 1 monoterpene glycoside.

Key words: *Euphorbia clementei*, *Eryngium tricuspdatum*, *Cladanthus mixtus*
terpenes, flavonoids, phenols, quinic acid



Short communication

Chemical composition, antibacterial, antioxidant and tyrosinase inhibitory activities of glycosides from aerial parts of *Eryngium tricuspidatum* L.



Abbes Benmerache^a, Abdulmagid Alabdul Magid^{b,*}, Djemaa Berrehal^a,
Ahmed Kabouche^a, Laurence Voutquenne-Nazabadioko^b, Souhila Messaili^b,
Amin Abedini^b, Dominique Harakat^c, Zahia Kabouche^a

^a Université des frères Mentouri-Constantine, Département de chimie, Laboratoire d'Obtention des Substances Thérapeutiques (LOST), Campus Chaabet-Ersas, 25000 Constantine, Algeria

^b ICMR-UMR CNRS 7312, Groupe Isolement et Structure, Campus Sciences, Bât. 18, BP 1039, 51687 Reims Cedex 2, France

^c Service Commun d'Analyses, ICMR-UMR CNRS 7312, Bât. 18 B.P.1039, 51687 Reims Cedex 2, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 June 2016

Received in revised form 15 August 2016

Accepted 26 August 2016

Available online xxx

Keywords:

Eryngium tricuspidatum

Apiaceae

Antibacterial activity

Antioxidant activity tyrosinase inhibitory activity

ABSTRACT

Two new phenolic glucosides, together with six known compounds, were isolated from the aerial part of *Eryngium tricuspidatum* L. (Apiaceae). The structures of the new compounds were established as 2-hydroxy-3,5-dimethyl-acetophenon-4-O-β-D-glucopyranoside (**1**) and 2,3-dimethyl-4-hydroxymethyl-phenyl-1-hydroxymethyl-O-β-D-glucopyranoside (**2**) on the basis of detailed spectroscopic data including MS, 1D, and 2D NMR. The antibacterial, tyrosinase inhibitory and DPPH radical scavenging activities of hydromethanolic extract, fractions, and the eight isolated compounds were evaluated. The antibacterial assay showed a moderate activity for magnolioside (**4**) against *Staphylococcus aureus* CIP 53.154. Compound **7** (quercetin 3-O-β-D-glucopyranosyl-(1 → 6)-O-β-D-galactopyranoside) had moderate DPPH radical scavenging activity whereas compounds **2** exhibited good inhibitory effect against mushroom tyrosinase.

© 2016 Published by Elsevier Ltd on behalf of Phytochemical Society of Europe.

1. Introduction

Eryngium tricuspidatum L. is a species belonging to the large family of Apiaceae, comprising more than 3000 species. *Eryngium* genus is the largest genus with, approximately 250 species, distributed worldwide, mainly in Eurasia, North Africa and South America (Merghache et al., 2014). About 7 species can be found in Algeria (Quezel and Santa, 1963). Plants of this genus are known for their rich content in secondary metabolites. Indeed, numerous studies undertaken on this genus have revealed the presence of flavonoids (Khalfallah et al., 2014), saponins (Erdem et al., 2015), polyacetylene (Ayoub et al., 2006) and monoterpene glycosides (Nacef et al., 2008). Anti-inflammatory (Kupeli et al., 2006), cytotoxic (Yurdakok and Baydan, 2013), antioxidant (Le Claire et al., 2005), antimicrobial (Ndip et al., 2007), and antidiabetic (Celik et al., 2011) activities have been reported from *Eryngium* species. In folk medicine, various *Eryngium* species are used against

inflammatory disorders or as antitussive, diuretic, appetizer, stimulant, and aphrodisiac (Suciu and Pârvu, 2012).

Eryngium tricuspidatum L. grows in North Africa, Spain, Sardinia and Sicily (Merghache et al., 2014; Tahri et al., 2011). The decoction of its roots is effective against poisoning and constipation (Bamm and Douira, 2002). The chemical composition and the antibacterial, antifungal and antioxidant activities of the aerial parts essential oil of *E. tricuspidatum* have been reported recently (Merghache et al., 2014). The essential oil showed significant antibacterial and antifungal property against *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecalis*, *Pseudomonas aeruginosa* (MIC 9 μg/mL) and *Candida albicans* (MIC 4.6 μg/mL) and moderate DPPH radical-scavenging activity and ferric reducing-antioxidant power. In continuation of our phytochemical and bioactivity studies on the Algerian plants, herein we reported the isolation, structural identification and bioactivities (antibacterial, antioxidant, and tyrosinase inhibitory) of extracts and compounds from the aerial parts of *E. tricuspidatum*.

* Corresponding author.

E-mail address: abdulmagid.alabdulmagid@univ-reims.fr (A. Alabdul Magid).

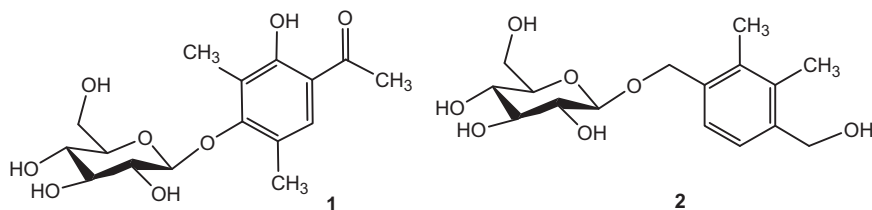


Fig. 1. Chemical structure of compounds **1** and **2** isolated from *E. tricuspdatum*.

2. Results and discussion

The 50% MeOH extract afforded two new phenolic glycosides (**1**) and (**2**) as well as six known compounds, benzyl-1-O- β -D-glucopyranoside (**3**) (Wen et al., 2012), magnolioside (**4**) (Tanja et al., 2005), asygangoside (**5**) (Kanchanapoom and Ruchirawa, 2007), citroside B (**6**) (Yang et al., 2012), quercetin 3-O- β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 6)-O- β -D-galactopyranoside (**7**) (Nawwar et al., 1989), and kaempferol 3-O- β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 6)-O- β -D-galactopyranoside (**8**) (Hiller et al., 1980) (Fig. 1).

Compound **1** was obtained as a colorless amorphous solid. The negative HR-ESI-MS spectrum showed a molecular ion peak at m/z 341.1241 $[M-H]^-$ and the molecular formula was deduced as $C_{16}H_{22}O_8$ (calcd 341.1236). The UV spectrum revealed absorption bands at 268 and 326 nm. Analysis of the 1H and ^{13}C NMR spectra of **1** revealed the presence of an anomeric proton at δ_H 4.75 (d, $J=7.7$ Hz) correlated in the HSQC spectrum with an anomeric carbon at δ_C 103.9 (Table 1). The sugar unit was assigned as a β -D-glucopyranosyl unit according to the COSY, HSQC, and HMBC correlations as well as the coupling constant values of all oxymethine protons (Yasuhiro et al., 2001) (Table 1). The relative configuration of β -D-glucopyranosyl moiety was further confirmed by analysis of the ROESY correlations (Boutaghane et al., 2013) from the α -axial protons H-1/H-3 and H-1/H-5. The 1H NMR and ^{13}C NMR spectra of **1** (Table 1) revealed also the presence of an acetyl group at δ_H 2.60 (3H, s), one aromatic proton at δ_H 7.60 (1H, s), and two methyl signals at δ_H 2.30 (3H, s) and 2.35 (3H, s). The signal at δ_H 2.60 correlate in the HSQC spectrum with carbon at δ_C 25.3, and in the HMBC spectrum with carbon at δ_C 115.0 and the carbonyl carbon at δ_C 205.0. Five signals of quaternary carbons were observed at δ_C 115.0, 120.0, 122.0, 159.9 and 160.0, the two at δ_C 160.0 and 159.9 were consistent with the aromatic carbons bearing a hydroxyl substituent. The signal at δ_C 129.7 showed

correlation with the singlet at δ_H 7.60 in the HSQC experiment. The anomeric carbon at δ_C 103.9 exhibited correlation with the quaternary carbon at δ_C 159.9 in the HMBC experiment, revealing the position of the glucose moiety on the aromatic ring. The methyl signals at δ_C 8.4 and 15.8 correlated in the HSQC experiment with their corresponding protons at δ_H 2.30 and 2.35. The HMBC spectra showed correlations between the protons at δ_H 2.30 and carbons at δ_C 120.0, 160.0, and 159.9, and between the protons at δ_H 2.35 and carbons at δ_C 122.0, 129.7 and 159.9 (Fig. 2), assigning the positions of the two methyl groups. The aromatic proton (δ_H 7.60) correlated in the HMBC spectra with carbons at δ_C 205.0, 160.0, 159.9, and 15.8. Further interpretation of 2D NMR especially HMBC data (Fig. 2) established that compound **1** was an acetophenone derivative substituted by two methyls and two hydroxyl groups (Kuang et al., 2008; Venditti et al., 2014) (Fig. 1). To exclude a different position of the substituents (Ar-CH₃ and Ar-CO-CH₃), a ROESY experiment was performed and showed rOe correlations between the aromatic proton H-6' and the methyl protons H₃-2 and H₃-8' and between the anomeric proton H-1'' and the two methyl protons H₃-3' and H₃-8'. These evidences were consistent with the structure of **1** as 2-hydroxy-3,5-dimethylacetophenone-4-O- β -D-glucopyranoside.

Compound **2** was obtained as a colorless solid. The $[M+Na]^+$ ion at m/z 351.1412 (calcd for $C_{16}H_{24}O_7Na$; 351.1420) in the HR-ESI-MS spectra was consistent with the molecular formula $C_{16}H_{24}O_7$. The UV spectrum revealed absorption band at 276 nm. The 1H and ^{13}C NMR spectra of **2** (Table 1) showed the presence of a β -D-glucopyranosyl moiety from the anomeric signals at δ_C 101.6 and δ_H 4.32 (d, $J=7.7$ Hz). The ^{13}C NMR spectrum exhibited 16 distinct carbon resonances, 6 of which were assigned for the β -D-glucopyranosyl unit. The 1H NMR spectrum of the aglycone of **2** exhibited two AB type aromatic protons at δ_H 7.25 and 7.18 (each 1H, d, $J=7.8$ Hz), two methyl groups at δ_H 2.29 and 2.33 connected

Table 1
 1H NMR and ^{13}C NMR data CD_3OD for compounds **1** and **2**.

	δ_H m (J in Hz)	1 δ_C	HMBC (H to C)	1	δ_H m (J in Hz)	2 δ_C	HMBC (H to C)
1	–	205.0	–	1	–	134.6	–
2	2.60 s	25.3	C-1, C-1'	2	–	136.0	–
1'	–	115.0	–	3	–	134.7	–
2'	–	160.0	–	4	–	139.0	–
3'	–	120.0	–	5	7.18 d (7.8)	124.8	C-3, C-4
4'	–	159.9	–	6	7.25 d (7.8)	126.7	C-1
5'	–	122.0	–	7	4.69 d (11.5)	69.5	C-1, C-2, C-6, C-1'
6'	7.60 s	129.7	C-1, C-2', C-8'	8	4.99 d (11.5)	–	–
7'	2.30 s	8.4	C-2', C-3', C-4'	9	2.33 s	13.9	C-1, C-2, C-3
8'	2.35 s	15.8	C-4', C-5', C-6'	10	2.29 s	13.5	C-2, C-3, C-4
				11	4.65 s	62.7	C-3, C-4, C-5
glc				glc			
1''	4.75 d (7.7)	103.9	C-4'	1'	4.32 d (7.7)	101.6	C-7, C-3'
2''	3.54 t (7.8)	74.3	C-1'', C-2''	2'	3.26 t (7.8)	73.7	C-1'
3''	3.45 t (7.9)	76.5	C-2'', C-4''	3'	3.33 t (7.9)	76.8	C-2'
4''	3.40 t (7.9)	70.1	C-3''	4'	3.29 t (7.9)	70.4	C-5'
5''	3.17 m	76.7	C-4''	5'	3.80 m	76.6	C-4'
6''	3.67 dd (11.8,5.7)	61.3	C-5''	6'	3.71 dd (11.8,5.7)	61.6	C-5'
	3.79 dd (11.80,2.1)		C-5''		3.71 dd (11.8,2.1)		

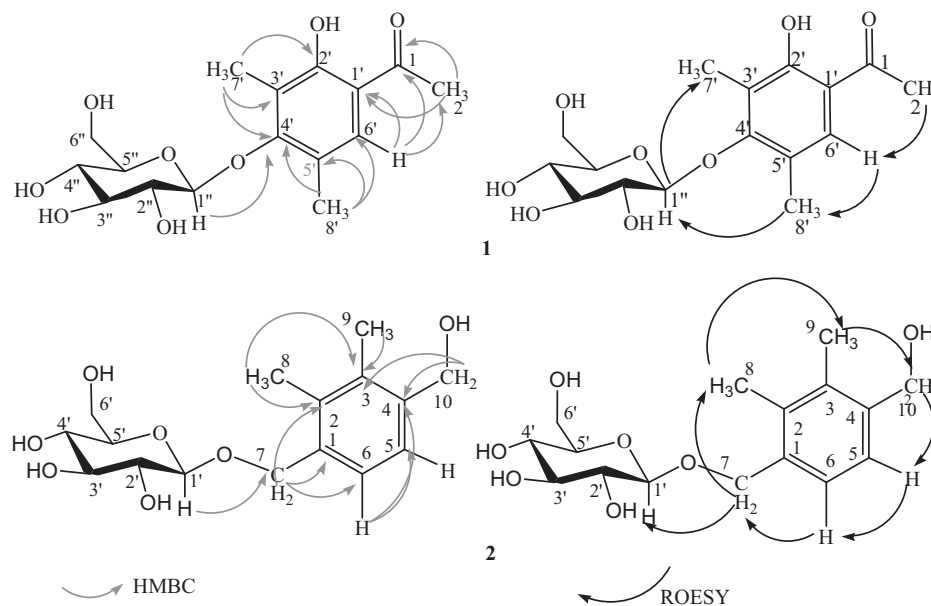


Fig. 2. Key HMBC and ROESY relationships of compounds **1** and **2**.

to an aromatic ring, and two pairs of methylene protons bearing oxygen functions [δ_{H} 4.65 (2H, s), 4.69 and 4.99 (each 1H, d, $J = 11.5$)] (Table 1). Analysis of the ^1H and ^{13}C NMR, HSQC and HMBC spectra allowed assignment to **2** of two methyls [δ_{C} 13.5 (C-9) and 13.9 (C-8)], two hydroxymethyls [δ_{C} 62.7 (C-10) and 69.5 (C-7)], two methines [126.7 (C-6) and 124.8 (C-5)] and four quaternary carbons [134.6 (C-1), 136.0 (C-2), 134.7 (C-3) and 139.0 (C-4)] indicating the presence of a 1,2,3,4-tetrasubstituted aromatic ring. From these observations, compound **2** was similar to 2,3,4-trimethylphenylalcohol- O - β - D -glucopyranoside, previously isolated from *Prangos tschimganica* (Yasuhiro et al., 2001). The only difference was the presence of a hydroxymethyl group in **2**, instead a methyl group. The HMBC spectrum showed correlations between H₂-10 (δ_{H} 4.65) and C-3, C-4, and C-5 which allowed assignment of CH₂-10 in position C-4 whereas HMBC correlations between H₂-7 (δ_{H} 4.69 and 4.99) and C-1, C-2, and C-6 placed C-7 in position C-1 (Fig. 2). The HMBC correlations between H₃-8 and C-1, C-2 and C-3 allowed assignment of CH₃-8 in position C-2 whereas HMBC correlations between H₃-9 and C-2, C-3 and C-4 placed the CH₃-9 in position C-3. In addition, the HMBC correlation observed between the anomeric proton H-1' and C-7 (δ_{C} 69.5) indicated that the glucopyranosyl unit was linked at C-7. These assignments were supported by the observation of the rOe effects between H-6/H-7, H-7/H-8, H-8/H-9, H-9/H-10, H-10/H-5 and H-1'/H-7 in the ROESY spectrum. Therefore, compound **2** was determined to be 2,3-dimethyl-4-hydroxymethyl-1-hydroxymethylphenyl- O - β - D -glucopyranoside.

Several biological activities of *Eryngium* species e.g., anti-inflammatory, antioxidant, and antimicrobial, were reported. Moreover, the aerial parts essential oil showed antibacterial and antifungal and DPPH radical-scavenging activities. Thus, the hydromethanolic extract, fractions I–V, and compounds **1–8** were tested for their antibacterial, antioxidant and tyrosinase inhibitory activities.

The hydromethanolic extract and fractions I–V were initially tested for their antibacterial capacity against *Staphylococcus aureus* CIP 53.154 by using TLC bioautography method (Table 2). The results showed a high activity for the fraction I and a milder activity for the fractions IV and V comparable with the reference gentamicin. Despite these positive results for three fractions, the extract did not show anti-staphylococcal activity. It could be due to

the presence of a small percentage of antibacterial compounds in 50% MeOH extract. Subsequently, the test was repeated for eight compounds isolated from fractions I, II and III, and only the compound **4**, obtained from the fraction I, was moderately active. In our opinion, it is possible that the antimicrobial activity of fraction I is a synergistic effect of the major and minor constituents, present in the fraction.

The DPPH radical scavenging activity of 50% MeOH extract, fractions I–V, and compounds **1–8** was measured and their IC₅₀ are listed in Table 2. In this assay, antioxidants were able to reduce the stable radical DPPH to the yellow-colored diphenyl-picrylhydrazine. Hydromethanolic extract and fractions I, II and III showed low DPPH radical scavenging activity (IC₅₀ 160–180 $\mu\text{g}/\text{mL}$). Only compound **7** exhibited moderate scavenging activity on DPPH radical with IC₅₀ of 20 $\mu\text{g}/\text{mL}$, compared with the reference ascorbic acid (IC₅₀ 6.3 $\mu\text{g}/\text{mL}$). The seven other compounds showed low or no antiradical activity.

As initially stated, we measured the mushroom tyrosinase inhibitory effects of 50% MeOH extract, fractions I–V and compounds **1–8**, isolated from *E. tricuspidatum*. We found that the two new compounds (**1** and **2**) could reduce mushroom tyrosinase activity with dose-dependent trends (Table 2). Compound **2** exhibited good tyrosinase inhibitory effect (IC₅₀ 80 $\mu\text{g}/\text{mL}$), compared to the reference kojic acid (IC₅₀ 20 $\mu\text{g}/\text{mL}$).

In summary, two new phenolic glucosides, along with six known compounds, were isolated from the aerial parts of *E. tricuspidatum*. The antibacterial assay showed a high activity for the fraction I and a milder activity for compound **4**. Compound **7** had moderate antioxidant abilities in DPPH scavenging activity. Compound **2** showed a good *in vitro* mushroom tyrosinase inhibitory activity, compared to kojic acid.

3. Experimental

3.1. General experimental procedures

The optical rotations were recorded on a PerkinElmer 341 Polarimeter. The UV spectra were obtained in methanol on a Shimadzu UV-2450 spectrophotometer. 1D and 2D NMR spectra were recorded in CD₃OD on a Bruker Avance DRX III 500 MHz spectrometer (^1H at 500 MHz and ^{13}C at 125 MHz). 2D-NMR

Table 2
Biological activities of 50% MeOH extract, fractions I–V, and compounds 1–8.

	Antibacterial activity against <i>S. aureus</i> inhibition zone at 50 µg (in cm)	DPPH radical scavenging activity IC ₅₀ (µg/mL)	Mushroom tyrosinase inhibition IC ₅₀ (µg/mL)
50% MeOH extract	na	180 ± 10	1900
Fraction I	1.5	nd	nd
Fraction II	na	170	1920
Fraction III	na	160	1850
Fraction IV	0.5	nd	nd
Fraction V	0.5	nd	nd
1	na	nd	1950
2	na	nd	80.0
3	na	nd	nd
4	0.5	nd	nd
5	na	nd	nd
6	na	nd	nd
7	na	20.0	nd
8	na	150	nd
Gentamicin ^a	1.0		
Ascorbic acid ^a		6.3	
Kojic acid ^a			20.0

na: not active at 50 µg. nd: 50% inhibition not achieved at the concentration of 200 µg/mL.

^a Used as a positive control.

experiments were performed using standard Bruker microprogrms. Chemical shifts (δ) are reported in ppm using the internal solvent resonances at δ_{H} 3.33 and δ_{C} 47.6 (CD₃OD). HR-ESI-MS experiments were performed using a Micromass Q-TOF instrument, equipped with a pneumatically assisted electrospray ion source (Manchester, UK). Silica gel 60 F₂₅₄ precoated aluminium plates (0.2 mm, Merck) were used for TLC analysis. The TLC and PTLC spots were visualized under UV light (254 and 366 nm) followed by spraying with 50% H₂SO₄ and heating. All solvents were AR grade. Column chromatography was carried out on Kieselgel 60 (63–200 mesh) or LiChrorep RP-18 (40–63 µm) Merck. High Performance Flash chromatography was performed on a Grace Reveleris system equipped with dual UV and ELSD detection using Grace[®] cartridges (Silica gel or RP-C₁₈) and a flow rate of 30 mL/min. The chromatograms were monitored at 205, 225, 250, and 360 nm. HPLC was performed on a Dionex apparatus equipped with an ASI-100 autosampler, an Ultimate 3000 pump, a diode array detector UVD 340S and a Chromeleon software. RP-C₁₈ column (Phenomenex 250 × 15 mm, Luna 5 µm) was used for semi preparative HPLC with a binary gradient eluent (H₂O (pH 2.4 with TFA); MeCN) and a flow rate of 5 mL/min; the chromatogram was monitored at 205, 225, 250, and 350 nm. Absorbance (A) values in the DPPH free radical scavenging and antityrosinase assay were read on a Fluostar omega microplate reader (BMG labtech).

3.2. Plant material

The aerial parts of *E. tricuspidatum* were collected in Mars 2013 from Constantine (North Eastern Algerian). A voucher specimen (Et.03.13) has been deposited in the Herbarium of the Department of Chemistry, Université des frères Mentouri-Constantine, and authenticated by Prof. Gérard De Belair (University of Annaba, Algeria).

3.3. Extraction and isolation

The dried aerial parts (1000 g) of *E. tricuspidatum* were macerated in 50% MeOH (3 × 5 L, 24 h) at room temperature. After filtration and concentration under low pressure, 60 g of MeOH 50% extract was obtained. A part of the 50% MeOH extract (45 g) was subjected to Diaion HP-20 resin column chromatography eluted with 25, 50, 75, and 100% MeOH.

Fraction eluted with 50% MeOH (5.2 g) was subjected to RP-C₁₈ vacuum liquid chromatography (VLC) using a gradient of MeOH-H₂O (20, 40, 60, 80, and 100% MeOH) to give fractions I–V, successively. Fraction I (2 g) was subjected to Flash chromatography over silica gel, eluted by a gradient system of CHCl₃-MeOH (0–30% MeOH), in 30 min, to afford 14 fractions (I₁–I₁₄). Fractions I₅ and I₇ correspond to compounds **3** (4.4 mg) and **4** (16 mg), respectively. Fraction I₁₁ (32 mg) was purified by semi-prep HPLC (32% MeCN) to afford compounds **5** (R_t 9.57 min, 2.1 mg) and **1** (R_t 19.13 min, 1.8 mg). Fractions II–III (2.2 g) were subjected together to Flash chromatography, over silica gel, eluted by a gradient system of CHCl₃-MeOH (0–40% MeOH), in 30 min, to afford 19 fractions [(II–III)₁–(II–III)₁₉]. Fractions (II–III)₁₅ (37 mg) was purified by semi-prep HPLC (25% MeCN) affording compounds **2** (R_t 11.87 min, 2 mg) and **6** (R_t 15.19 min, 2.1 mg). Fraction (II–III)₁₇ (180 mg) was subjected to Flash chromatography, over RP-C₁₈, eluted with H₂O-MeOH (5–45% MeOH) in 30 min and then purified by semi-prep HPLC (20% MeCN) to yield compounds **7** (R_t 9.06 min, 1.6 mg) and **8** (R_t 10.06 min 6.5 mg).

3.3.1. 2-Hydroxy-3,5-dimethyl-acetophenon-4-O-β-D-glucopyranoside (**1**)

Colorless amorphous powder. $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ –49 (c 0.2, MeOH). UV_{max} (MeOH) 268 (2.7), 326 (0.98). ¹H NMR and ¹³C NMR (CD₃OD), Table 1. HR-ESI-MS: *m/z* 341.1236 [M-H][–] (calcd for C₁₆H₂₁O₈).

3.3.2. 2,3-Dimethyl-4-hydroxymethyl-1-hydroxymethylphenyl-O-β-D-glucopyranoside (**2**)

Colorless amorphous powder. $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ –153.8 (c 0.13, MeOH). UV_{max} (MeOH): 276 (0.4). ¹H and ¹³C NMR (CD₃OD), Table 1. HR-ESI-MS: *m/z* 351.1420 [M+Na]⁺ (calcd for C₁₆H₂₄O₇Na).

3.4. Sugar analysis and determination of absolute configuration

A part of fractions I–III (100 mg each) was refluxed with TFA 2N (15 mL) for 4 h. After filtration, the mixture was extracted with EtOAc (3 × 10 mL) and the acid aq layer was evaporated. The residue was purified by prep. HPLC, on a Rezex ROA column with H₂SO₄ 2.5 mM, as solvent, to yield glucose and galactose. The monosaccharide fractions were then neutralized with NaOH 50 mM and freeze-dried. The residues were solubilized in pyridine and soln. were filtrated and then evaporated. Glucose and galactose were dissolved in hexane-EtOH-TFA (50:50:1) by

ultrasonication. The solutions were analyzed by chiral HPLC with a Chiralpak IC, using a mixture of hexane-EtOH-TFA (80:20:0.1), as solvent. By comparison with authentic d or l monosaccharide samples, the configurations were identified as d-glucose (R_t 19.32 min) and D-galactose (R_t 19.39 min).

3.5. Biological activities

3.5.1. Bioautography for antibacterial activity

This method is used mostly to identify the compounds responsible for the antibacterial activity in complex extracts. In this study, an immersion bioautography method was employed as a preliminary antibacterial evaluation (Abedini et al., 2013). An aliquot of extract/fraction/compound (5 mg) was solubilized in 1 mL methanol. The resulting solutions (25 μ L) were spotted onto Merck 60 F₂₅₄ pre-coated silica gel plates (10 \times 10 cm). Gentamicin (50 μ g) was also spotted on the plates as a positive control. The TLC plates were directly dried without migration and sterilized. The plates were then covered by Mueller-Hinton (MH) agar medium containing a *Staphylococcus aureus* 53.154 suspension (10⁵ bacteria/mL) in square Petri dishes. After incubation 24 h at 37 °C, bacterial growth was revealed by a 2 mg/mL solution of thiazolyl blue tetrazolium bromide (MTT) and growth inhibition zones were measured. White stains indicate where reduction of MTT to the colored formazan did not take place due to the presence of extracts that inhibited bacterial growth.

3.5.2. Free radicals scavenging activity

The antioxidant activity of our target compound was measured in terms of hydrogen donating or radical scavenging ability using the stable DPPH method (Bendaikha et al., 2014). Briefly, 5 μ L of different concentrations of the samples (dissolved in DMSO) were added to 95 μ L of DPPH solution (158 μ M, dissolved in EtOH 50%). The reaction proceeded for 30 min at 37 °C on a 96-well microplate. The absorbance was then read at λ 515 nm. The percentage of inhibition was calculated using the following equation: % inhibition $[(A_{\text{control}} - A_{\text{sample}})/A_{\text{control}}] \times 100$. DPPH solution in EtOH 50% was used as a control. The curve of the % scavenging activity against the concentration of sample was prepared by MSEXcel based program to obtain the IC₅₀ (concentration required to obtain a 50% antioxidant effect). All the tests were conducted in triplicate. Ascorbic acid was used as a positive control agent.

3.5.3. Tyrosinase enzyme assay

Tyrosinase activity inhibition was determined spectrophotometrically according to the method described previously (Bendaikha et al., 2014). Different concentrations of test compounds were prepared in 10% DMSO in aqueous solution and 100 μ L of each concentration were added to 96-well plate and then 100 μ L of 135 U/mL mushroom tyrosinase in phosphate buffer solution (PBS, pH 6.8) were added. After pre-incubation at 25 °C for 10 min, 100 μ L of l-dopa (0.5 mM, PBS pH 6.8) were added into 96-well plate. The reaction mixture was incubated for another 5 min at 25 °C. The amount of dopachrome in the mixture was determined by the measurement of the absorbance of each well at 475 nm. Kojic acid was used as positive control agent. The inhibitory percentage of tyrosinase was calculated according to the following equation: % inhibition = $\{[(A - B) - (C - D)]/(A - B)\} \times 100$ (A: Ab at 475 nm without test substance; B: Ab at 475 nm without test substance and tyrosinase; C: Ab at 475 nm with test substance; D: Ab at 475 nm with test substance, but without tyrosinase). All the tests were conducted in triplicate and IC₅₀ was determined by interpolation of concentration % inhibition curve obtained by MSEXcel based program.

Acknowledgements

The authors are grateful to MESRS, Algerian and French governments for the Profas grant to Mr. Abbes Benmerache, to CNRS, Conseil Régional Champagne Ardenne, Conseil Général de la Marne, Ministry of Higher Education and Research (MESR), and to the PLANET CPER project for financial support.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.phytol.2016.08.018>.

HR-ESI-MS, ¹H and ¹³C NMR, COSY, HMBC and ROESY spectra for compounds **1** and **2**.

References

- Abedini, A., Roumy, V., Mahieux, S., Biabiany, M., Standaert-Vitse, A., Rivière, C., Sahpaz, S., Baileul, F., Neut, C., Hennebelle, T., 2013. Rosmarinic acid and its methyl ester as antimicrobial components of the hydromethanolic extract of *Hyptis atrorubens* Poit. (Lamiaceae). *J. Evid. Based Complement. Med.* 604536.
- Avoub, N., Al-Azizi, M., König, W., Kubiczka, K.H., 2006. Essential oils and a novel polyacetylene from *Eryngium yuccifolium* Michaux. (Apiaceae). *Flavour Frag. J.* 21, 864–868.
- Bamm, J., Douira, A., 2002. Les Plantes Médicinales Dans La Forêt De L'achach (Plateau Central, Maroc). *Acta Bot. Malacit.* 27, 131–145.
- Bendaikha, S., Gadaut, M., Harakat, D., Alabdul Magid, A., 2014. Acylated flavonol glycosides from the flower of *Elaeagnus angustifolia* L. *Phytochemistry* 103 129–113.
- Boutaghane, N., Voutquenne-Nazabadioko, L., Harakat, D., Simon, A., Kabouche, Z., 2013. Triterpene saponins of *Genista ulicina* Spach. *Phytochemistry* 93, 176–181.
- Celik, A., Aydinlik, N., Arslan, I., 2011. Phytochemical constituents and inhibitory activity towards Methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* strains of *Eryngium* Species (Apiaceae). *Chem. Biodivers.* 8, 454–459.
- Erdem, S.A., Mitaine-Offer, A.C., Miyamoto, T., Kartal, M., Lacaille-Dubois, M.A., 2015. Triterpene saponins from *Eryngium kotschyi*. *Phytochemistry* 110, 160–165.
- Hiller, K., Otto, A., Gruendemann, E., 1980. Isolation of kaempferol-3-O-(6-O- β -D-glucopyranosyl)- β -D-galactopyranoside, a new flavonol glycoside from *Eryngium planum* L. Part 34: knowledge of the constituents of some Saniculoideae. *Pharmazie* 35, 113–114.
- Kanchanapoom, T., Ruchirawa, S., 2007. Megastigmane glucoside from *Asystasia gangetica* (L.) T. Anderson. *J. Nat. Med.* 61, 430–433.
- Khalfallah, A., Berrehal, D., Kabouche, A., Karioti, A., Bilia, A.R., Kabouche, Z., 2014. Flavonoids, antioxidant and antibacterial activities of *Eryngium triquetrum*. *Chem. Nat. Compd.* 50, 130–132.
- Kuang, H.X., Zhang, Y.L., Li, G.Y., Min Zeng, W.M., Wang, H.R., Song, Q.Y., 2008. A new phenolic glycoside from the aerial parts of *Dryopteris fragrans*. *Fitoterapia* 79, 319–320.
- Kupeli, E., Kartal, M., Aslan, S., Yesilada, E., 2006. Comparative evaluation of the anti-inflammatory and antinociceptive activity of Turkish *Eryngium* species. *J. Ethnopharmacol.* 107, 32–37.
- Le Claire, E., Schwaiger, S., Banaigs, B., Stuppner, H., Gafner, F., 2005. Distribution of a new rosmarinic acid derivative in *Eryngium alpinum* L. and other Apiaceae. *J. Agric. Food Chem.* 53, 4367–4372.
- Merghache, D., Boucherit-Otmani, Z., Merghache, S., Chikhi, I., Selles, C., Boucherit, K., 2014. Chemical composition antibacterial, antifungal and antioxidant activities of Algerian *Eryngium tricuspdatum* L. essential oil. *Nat. Prod. Res.* 28, 1–13.
- Nacef, S., Ben Jannet, H., Hamza, M.A., Mighri, Z., 2008. Contribution to the phytochemical investigation of the plant *Eryngium dichotomum* Desf. (Apiaceae) from Tunisia. *J. Soc. Chim. de Tunisie* 10, 141–148.
- Nawwar, M.A.M., El-Mousallamy, A.M.D., Barakat, H.H., 1989. Quercetin 3-glycosides from the leaves of *Solanum nigrum*. *Phytochemistry* 28, 1755–1757.
- Ndip, R.N., Malange Tarkang, A.E., Mbulah, S.M., Luma, H.N., Malongue, A., Ndi, L.M., Nyongbela, K., Wirmum, K., Efang, S.M., 2007. *In vitro* anti-helicobacter pylori activity of extracts of selected medicinal plants from North West Cameroon. *J. Ethnopharmacol.* 114, 452–457.
- Quezel, P., Santa, S., 1963. Nouvelle Flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionales, vols. 1–2. CNRS, Paris.
- Suciu, S., Pärva, A.E., 2012. Comparative study on the effects of *Eryngium* sp. Extracts in an acute inflammation model in rat. *Ann. RSCB* 17, 86–91.
- Tahri, N., Zidane, L., El Yacoubi, H., Fadli, M., Rochdi, A., Ilal Douira, A., 2011. Contribution à l'étude de la biodiversité de la région de Ben Slimane (Ouest marocain): Catalogue floristique des plantes vasculaires. *J. Anim. Plant Sci.* 12, 1632–1652.
- Tanja, G., Maki, K., Herbert, K.A., 2005. Phenol glucoside, uncommon coumarins and flavonoids from *Pelargonium sidoides* DC. *Z. Naturforsch C* 60, 677–682.
- Venditti, A., Bianco, A., Tomassini, L., Nicoletti, M., 2014. A C-methylated resacetophenone from *Cistus monspeliensis* L. *Fitoterapia* 95, 182–185.

[Wen, Q., Lin, X., Liu, Y., Xu, X., Liang, T., Zheng, N., Kintoko, K., Huang, R., 2012. Phenolic and lignan glycosides from the butanol extract of *Averrhoa carambola* L. Root. Mol. 17, 12330–12340.](#)

[Yang, Z., Li-Jun, Y., Kun, J., Chang-Heng, T., Jun-Jie, T., Pei-Ming, Y., Da-Yuan, Z., 2012. Glycosidic constituents from the roots and rhizomes of *Melicope pteleifolia*. Carbohydr. Res. 361, 114–119.](#)

[Yasuhiro, S., Yoshihisa, T., Gisho, H., Michiho, I., Yoshio, T., Olimjon, K.K., Ozodbek, A., 2001. Terpenoids and \$\gamma\$ -pyrone derivatives from *Prangos tschimganica*. Phytochemistry 57, 135–141.](#)

[Yurdakok, B., Baydan, E., 2013. Cytotoxic effects of *Eryngium kotschy* and *Eryngium maritimum* on Hep2, HepG2, Vero and U138 MG cell lines. Pharm. Biol. 51, 1579–1585.](#)



Natural Product Research

Formerly Natural Product Letters

ISSN: 1478-6419 (Print) 1478-6427 (Online) Journal homepage: <http://www.tandfonline.com/loi/gnpl20>


Isolation and characterisation of cytotoxic compounds from *Euphorbia clementei* Boiss.

Abbes Benmerache, Abdulmagid Alabdul Magid, Amira Labeled, Ahmed Kabouche, Laurence Voutquenne-Nazabadioko, Jane Hubert, Hamid Morjani & Zahia Kabouche


To cite this article: Abbes Benmerache, Abdulmagid Alabdul Magid, Amira Labeled, Ahmed Kabouche, Laurence Voutquenne-Nazabadioko, Jane Hubert, Hamid Morjani & Zahia Kabouche (2017): Isolation and characterisation of cytotoxic compounds from *Euphorbia clementei* Boiss., *Natural Product Research*, DOI: [10.1080/14786419.2016.1277345](https://doi.org/10.1080/14786419.2016.1277345)



To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/14786419.2016.1277345>

 View supplementary material 

 Published online: 09 Jan 2017.

 Submit your article to this journal 

 Article views: 59

 View related articles 

 View Crossmark data 

Isolation and characterisation of cytotoxic compounds from *Euphorbia clementei* Boiss.

Abbes Benmerache^{a,b}, Abdulmagid Alabdul Magid^b, Amira Labeled^a,
Ahmed Kabouche^a, Laurence Voutquenne-Nazabadioko^b, Jane Hubert^b,
Hamid Morjani^c and Zahia Kabouche^a

^aLaboratoire d'Obtention des Substances Thérapeutiques (LOST), Département de chimie, Université des frères Mentouri-Constantine, Constantine, Algeria; ^bICMR-UMR CNRS 7312, Groupe Isolement et Structure, Reims, France; ^cFaculté de Pharmacie, MEDyC UMR CNRS 7369, URCA, Reims, France

ABSTRACT

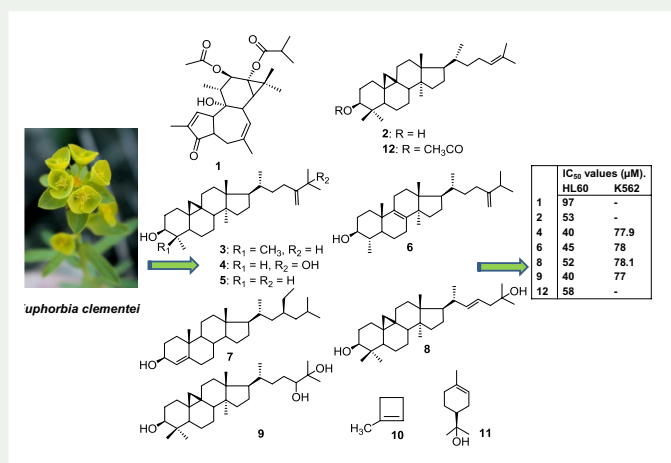
A new phorbol-type diterpene ester, 4,20-dideoxy-4 α -phorbol-12 β -acetate-13 α -isobutyrate, in addition to 11 known compounds were isolated from the latex and roots of *Euphorbia clementei* Boiss. Structure elucidation was performed by comprehensive 1D and 2D NMR analyses (¹H and ¹³C NMR, COSY, ROESY, HSQC and HMBC experiments), mass spectrometry (HR-ESI-MS) and by comparison with literature data. The inhibitory activity of all isolated compounds was evaluated against promyelocytic leukemia HL60 and human erythromyeloblastoid leukemia K562 cell lines and seven of these compounds exhibited a weak cytotoxicity with IC₅₀ values ranging from 40 to 97 μ M.

ARTICLE HISTORY

Received 27 July 2016
Accepted 7 December 2016

KEYWORDS


Euphorbia clementei;
Euphorbiaceae; diterpenoids;
triterpenoids; cytotoxic
activity



1. Introduction

There are about 2000 *Euphorbia* species (Euphorbiaceae) worldwide, ranging from annual weeds to trees (Jassbi 2006), cosmopolitan in distribution, particularly in Africa, and Central

CONTACT Abdulmagid Alabdul Magid  abdulmagid.alabdulmagid@univ-reims.fr

 Supplemental data for this article can be accessed at <http://dx.doi.org/10.1080/14786419.2016.1277345>.

and South America (El-Sherei et al. 2015). *Euphorbia* plants are a rich source of diterpenoids and triterpenoids (Hohmann et al. 2001; Haba et al. 2007; Deng et al. 2010; Li et al. 2015; Wang, Ma et al. 2015; Wang, Yang et al. 2015; Sobottka et al. 2016). Some *Euphorbia* species are used in folk medicines even though some of them were reported for toxicity (Singla & Pathak 1990; Fatope et al. 1996; Yang et al. 2014). Diterpenoids have been suggested as the main chemical constituent responsible for the activities of *Euphorbia* species as the antitumour (Pusztai et al. 2007), antiproliferative, cytotoxic (Ghanadian et al. 2011; Zhang et al. 2012; Shadi et al. 2015; Wang, Ma et al. 2015; Wang, Yang et al. 2015; Wang, Liang et al. 2016; Gao et al. 2016), anti-inflammatory (Wan et al. 2016), antiviral (Yang et al. 2005) and multidrug resistance (Duarte et al. 2006).

About 40 *Euphorbia* species are found in Algeria (Quezel & Santa 1963), among which *Euphorbia clementei* Boiss. This perennial herbaceous plant is endemic to Aures region and grows in dry rocky areas. Its leaves are glabrous, ovoid to lanceolate and possess a serrulate margin. The involucre glands are subrounded and the capsule (3–5 mm) is warty (Quezel & Santa 1963).

In the present work, a new phorbol-type diterpene ester **1**, along with 11 known compounds **2–12**, was isolated from *E. clementei* growing wild in Aures (north-eastern Algerian), and their structures were elucidated on the basis of detailed NMR and mass spectrometry analyses. Since *Euphorbia* diterpenoids and triterpenoids are known to have cytotoxic activity (Wang, Liang et al. 2016), the inhibitory activity of compounds **1–12** was tested against promyelocytic leukemia HL60 and human erythromyeloblastoid leukemia K562 cancer cell lines using the standard MTT assay.

2. Results and discussion

Repetitive chromatographic purification of the latex and the trichloromethane extracts of the roots of *E. clementei* resulted in the isolation of a new diterpenoid (**1**) and 11 known compounds (**2–12**). The known compounds were identified as cycloartenol (**2**) (De Pascual Teresa et al. 1987), 24-methylene cycloartanol (**3**) (Ghanadian et al. 2015), 24-methylene cycloartan-3 β ,25-diol (**4**) (Abdel-Monem et al. 2008), cycloeucalenol (**5**), obtusifoliol (**6**) (Mohann et al. 1990), β -sitosterol (**7**) (Chaturvedula & Prakash 2012), cycloart-22E-ene-3 β ,25-diol (**8**), (3 β ,9 β ,24R) 9,19-cyclolanostane-3,24,25-triol (**9**) (Ghanadian et al. 2015), 1-methyl-cyclobutene (**10**) (Mohd Nasuha & Choo 2015), α -terpineol (Consolacion et al. 2013) (**11**) and cycloartenyl acetate (**12**) (De Pascual Teresa et al. 1987) (Figure 1).

The HR-ESI-MS spectrum of compound **1** exhibited the ion peak $[M + Na]^+$ at m/z 467.2404. Analysis of the NMR data revealed characteristic signals for an isobutyryl residue [δ_C 181.0 (C-1''), 34.3 (C-2''), 18.5 (C-3'') and 18.7 (C-4'')] and an acetyl group [δ_C 170.6 (C-1') and 21.1 (C-2')]. The NMR data of **1** showed signals for an α,β -unsaturated carbonyl groups, as well as tri-substituted double bond, five methines, one oxymethine, one methylene and five methyl groups (see experimental section). Comprehensive 1D and 2D NMR analyses (1H and ^{13}C NMR, COSY, ROESY, HSQC and HMBC experiments) established that compound **1** was a diterpenoid of the tiglane family (Wu et al. 1994; Aichour et al. 2014). The COSY correlations H-1/H-10, associated with HMBC correlations H-1/C-4, C-9 and C-10 and H₃₋₁₉/C-1, C-2 and C-3 confirmed the presence of the methyl-substituted five-membered ring-A incorporating an α,β -conjugated ketone moiety. HMBC correlations from the methylene signals (CH₂-5) to C-4, C-7 and C-10 helped define the junction of rings A and B. Correlations from the methyl

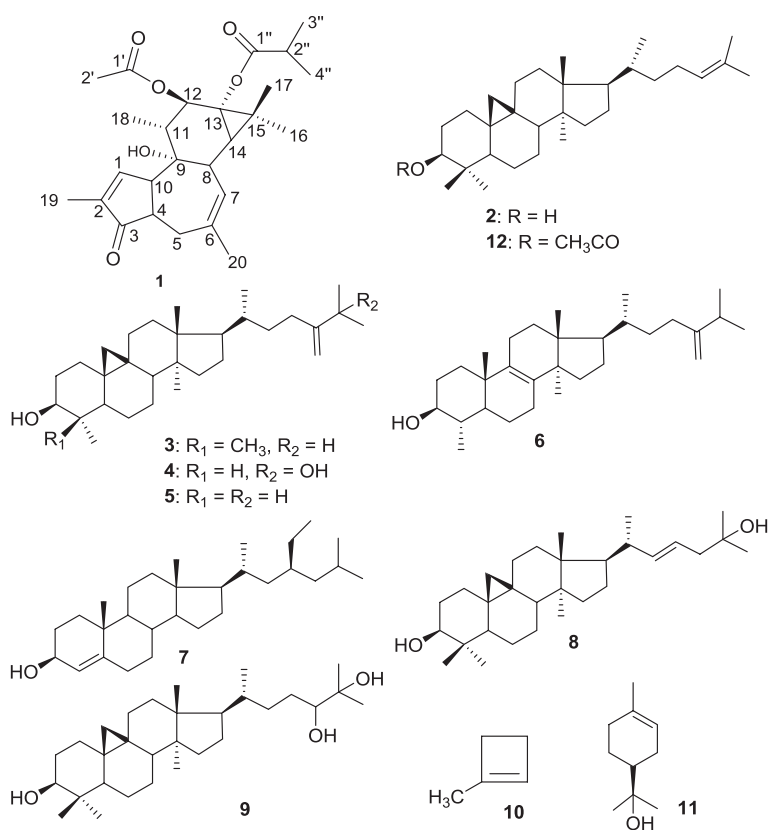


Figure 1. Chemical structures of compounds 1–12, isolated from *Euphorbia clementei*.

singlet at δ_{H} 1.77 (CH₃-20) to C-5, C-6 and C-7 allowed us to place this CH₃-20 in position 6 and confirmed the location of the C-6/C-7 double bond. The ring C and its junction to ring B were elucidated from COSY correlations H₃-18/H-11, H-11/H-12 and H-8/H-14, and from HMBC correlations H₃-18/C-9 and C-12. The cyclopropyl ring-D with gem-dimethyl substitution was established on the basis of the mutual correlations between the two methyl groups (H₃-16 and H₃-17), both also showing correlations with C-13, C-14 and C-15. The 12-O-acetyl group was evidenced by the HMBC correlation from H-12 to its carbonyl carbon (δ_{C} 170.6). The presence of 9-OH and 13-O-(isobutyryl) groups was indicated by the chemical shifts of C-9 (δ_{C} 78.0), C-12 (δ_{C} 76.1) and C-13 (δ_{C} 64.9), and by comparison with known tiglane analogues possessing the same substitution patterns (Aichour et al. 2014). The relative configuration of **1** was characterised by NMR comparison to 4,20-dideoxy-4 α -phorbol-12-benzoate-13-isobutyrate (Aichour et al. 2014) and analysis of ROESY data. The difference between these two compounds was attributable to the O-substituents at C-12 and C-13, and the remaining structural parts displayed highly comparable NMR data, which suggested that the two molecules possessed the same relative configuration. Moreover, the ROESY correlations between H-10/H-4 and H-10/H-18 suggested that they were pseudo-axially bonded and α -oriented, while those of H-8/H-11, H-8/H₃-17 and H-7/H-14 supported the β -direction of H-8, H-11 and the cyclopropyl moiety. A typical vicinal coupling constant value of 10.4 Hz between the *trans*-diaxial H-11 and H-12 confirmed that the acetyl group at C-12

is β -oriented (Zhang et al. 2012). All phorbol derivatives isolated from Euphorbiaceae family possess the configuration β for H-8 and H-11 whereas the configuration α was assigned to H-10, H-14 and hydroxyl groups at C-9 and C-13 (Alberto Marco et al. 1999; Haba et al. 2013; Aichour et al. 2014; El-Sherei et al. 2015). So, on a biogenetic basis, the same stereochemistry is assumed for these compounds which constitute a common stereochemical group. The structure of **1** was thus unambiguously characterised as 4,20-dideoxy-4 α -phorbol-12 β -acetate-13 α -isobutyrate.

Compounds **1–12** were tested for their cytotoxic activity against promyelocytic leukemia HL60 and human erythromyeloblastoid leukemia K562 cell lines (Table S1) and their chemical analogy allowed to get some structure–activity relationships. Compounds **1, 2, 4, 6, 8, 9** and **12** exhibited weak cytotoxic effects against HL60 cell line, in a dose-dependent manner, with IC₅₀ values of 97, 53, 40, 45, 52, 40 and 58 μ M, respectively. Compounds **4, 6, 8** and **9** showed weak cytotoxic effects against K562 cell line with IC₅₀ values of 77.9, 78, 78.1 and 77 μ M, respectively. Compounds **1, 2** and **12** exhibited a selective cytotoxicity against HL60 cell line whereas, compounds **3, 5, 7, 10** and **11** were not significantly active on the two cell lines at the tested concentrations (Table S1). The phorbol derivative **1** was twofold less active than the active triterpene compounds against HL60 cell and its selective cytotoxicity was previously observed with tiglane derivatives on various cell lines (Fatope et al. 1996, Wang, Ma et al. 2015). A moderate cytotoxic activity of *Euphorbia* triterpenes on various cell lines was also previously observed (Wang, Liang et al. 2016). Comparison of cytotoxic activities of compounds **4** and **5** indicated that a hydroxyl group at C-25 has a positive effect on the bioactivity. When comparing the cytotoxic effects of cycloartane derivatives **2, 8** and **12** against K562 cell line, only compound **8** possessing OH group at C-25 showed activity. A comparison of the bioactivity of cycloartenol **2** and its acetate derivatives (**12**) in terms of chemical structure indicated that the substitution of an acetyl at C-3 in **12** did not influence the activity. Compound **3** carrying an additional methylene group at C-24 was relatively less active than the bioactive compounds **2** and **12**, suggesting that an additional methylene group at C-24 of cycloartenol has a detrimental effect for the bioactivity. Comparison of the bioactivity of cycloeucalenol (**5**) and obtusifoliol (**6**) indicated that a methyl group at C-10 (**6**) is more favourable for the cytotoxic activity than methylene group (**5**).

3. Experimental

3.1. General experimental procedures

1D and 2D NMR spectra were performed in CDCl₃ on Bruker Avance DRX III 500 instruments (Karlsruhe, Germany). HR-ESI-MS experiments were performed using a Micromass Q-TOF micro instrument (Manchester, UK). Optical rotations were determined in CDCl₃ with a Perkin-Elmer 341 polarimeter. TLC was performed on pre-coated silica gel 60 F₂₅₄ Merck and were visualised under UV light at 254 and 366 nm and by spraying the dried plates with 50% H₂SO₄, followed by heating. Centrifugal Partition Extraction (CPE) was performed on a lab-scale column of 303 mL capacity (FCPE300, Roussel et Robatel Kromaton, Annonay, France) containing 7 circular partition disks, engraved with a total of 231 oval partition twin-cells (\approx 1 mL per twin cell). The CPE column was filled with the stationary phase at 200 rpm using a KNAUER Preparative 1800 V71 15 pump (Berlin, Germany), the rotating was set to 1200 rpm and a flow rate of 20 mL/min was maintained over the whole experiment in the ascending

mode. Flash chromatography was performed on a Grace Reveleris system with dual UV and ELSD detection equipped with a 40 g RP-C₁₈ column. The mobile phase was water and methanol with a flow rate of 40 mL/min and the effluents were monitored at 205 and 254 nm.

3.2. Plant material

The roots and the latex of the plant *E. clementei* were collected in April 2013 from Khenchela (north-eastern Algerian). A voucher specimen (Ec.04.13) was deposited in the Herbarium of the Department of Chemistry, University Mentouri-Constantine, and authenticated by Prof. Gérard De Belair (University of Annaba, Algeria).

3.3. Extraction and isolation

The roots (1 kg) of *E. clementei* were macerated in CHCl₃ (15 L) for 72 h at room temperature. After filtration and concentration under low pressure, 21 g of CHCl₃ extract was obtained. A part of the CHCl₃ extract (15 g) was subjected to silica gel CC (90 × 5.5 cm), elution was achieved using (*n*-hexane–EtOAc, petroleum ether–EtOAc–MeOH) with increasing polarity (1:0–0:1, 1:0:0–0:1:1). A total of 53 fractions (each 25 mL) was obtained. Fraction 11 was subjected to silica gel CC eluted with petroleum ether–EtOAc (1:0–0:1) to afford 20 mg of compound **3**. Fraction 12 was subjected to silica gel CC eluted with *n*-hexane–EtOAc (1:0–0:1) to give compounds **4** (3.6 mg), **6** and **5** (20 mg). Fraction 13 was purified using silica gel CC eluted with *n*-hexane–EtOAc (1:0–0:1) to afford compound **7** (8 mg). Fraction 16 was purified by Flash chromatography over RP-18 eluted by MeOH–H₂O (75:25–100:0) in 30 min, followed by preparative TLC in CHCl₃–MeOH (9:1) on silica gel to afford compound **1** (3.6 mg). Fraction 17 was subjected to silica gel CC eluted with petroleum ether–EtOAc (1:0–0:1) to afford compound **8** (18 mg). Fractions 26–27 were purified on a Flash chromatography over RP-18 eluted by MeOH–H₂O (75:25–1:0) in 30 min to give compound **9** (40 mg).

The latex of *E. clementei* was collected from the aerial part by incision, pressure on the rib and was concentrated under low pressure (1.14 g). The dried latex (500 mg) was subjected to CPE fractionation. The biphasic solvent system composed of *n*-hexane–MeOH (1:1, v/v) in CPE was used in the ascending mode (i.e. the upper *n*-hexane phase was used as the mobile phase) to recover moderately non-polar compounds such as terpenoids derivatives from 500 mg of dried latex. After pooling, the collected fractions on the basis of TLC profile similarities, compounds **10** (23.5 mg), **11** (2 mg), **2** (4.5 mg), **6** (6 mg) and **12** (7.6 mg) were obtained.

3.3.1. 4,20-dideoxy-4 α -phorbol-12 β -acetate-13 α -isobutyrate (**1**)

Colorless amorphous powder, $[\alpha]_D^{20} - 16.78$ (c 0.30, CHCl₃). HR-ESI-MS m/z 467.2404 [M + Na]⁺, (calcd for C₂₆H₃₆NaO₆; 467.2410). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.20 (s, H-1), 2.72 (dt, $J = 4.2$ and 6.3 Hz, H-4), 2.38 (dd, $J = 15.4$ and 4.7 Hz, H-5a), 3.45 (brd, $J = 15.4$ Hz, H-5b), 4.75 (s, H-7), 1.90 (s, H-8), 3.42 (m, H-10), 1.70 (dd, $J = 10.4$ and 6.2 Hz, H-11), 5.45 (d, $J = 10.4$ Hz, H-12), 0.74 (d, $J = 5.1$ Hz, H-14), 1.23 (s, H-16), 1.20 (s, H-17), 1.09 (d, $J = 6.2$ Hz, H-18), 1.82 (s, H-19), 1.77 (s, H-20), 2.15 (s, H-2'), 2.57 (sept, $J = 7.1$ Hz, H-2''), 1.18 (d, $J = 7.1$ Hz, H-3''), 1.18 (d, $J = 7.1$ Hz, H-4''). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 155.6 (C-1), 143.2 (C-2), 211.8 (C-3), 49.3 (C-4), 30.0 (C-5), 134.8 (C-6), 124.3 (C-7), 40.9 (C-8), 78.0 (C-9), 47.1 (C-10), 43.2 (C-11), 76.1 (C-12),

64.9 (C-13), 37.6 (C-14), 25.4 (C-15), 16.4 (C-16), 24.2 (C-17), 11.9 (C-18), 10.5 (C-19), 28.9 (C-20), 170.6 (C-1'), 21.1 (C-2'), 181.0 (C-1''), 34.3 (C-2''), 18.5 (C-3''), 18.7 (C-4'').

3.4. Cell proliferation assay

Promyelocytic leukemia HL60 and human erythromyeloblastoid leukemia K562 cells were spread onto 96-well flat-bottom plates at a density of 2500 cells per well, and then incubated in RPMI 1640 Medium supplemented with 10% fetal bovine serum and 1% antibiotics. The cells were then treated with the tested compounds for 72 h. The cell cultures were then analysed using (3-[4,5-dimethylthiazol-2-yl]-2,5-diphenyltetrazolium bromide; thiazolyl blue) salt (MTT) according to the manufacturer's instructions (Promega Corporation, Charbonnières, France). Camptothecin was used as positive control with the same conduction. MTS is reduced by cells into a coloured formazan product. Absorbance was analysed at a wavelength of 540 nm with a Multiskan Ex microplate absorbance reader (Thermo Scientific, Paris, France). The results of these assays were used to obtain the dose-response curves from which IC_{50} values were determined. The values represent averages of three independent experiments.

3.5. Statistical analysis

Results are expressed as mean \pm standard deviation (SD) from three independent experiments. Statistical differences were calculated using a one-way analysis of variance (ANOVA). Difference in means between two treatment groups was compared by Student's *t*-test. Significance was considered when $p < 0.05$.

Disclosure statement

No potential conflict of interest was reported by the authors.

Funding

This work was supported by the MESRS, Algeria for the Prof as grant to Mr Abbes Benmerache, to CNRS, Conseil Régional Champagne Ardenne, Conseil Général de la Marne, Ministry of Higher Education and Research (MESR); and to the PIANET CPER Project.

References

- Abdel-Monem AR, Abdel-Sattar E, Harraz FM, Petereit F. 2008. Chemical investigation of *Euphorbia schimperii*. *C Presl Rec Nat Prod.* 2:39–45.
- Aichour S, Haba H, Benkhaled M, Harakat D, Lavaud C. 2014. Terpenoids and other constituents from *Euphorbia bupleuroides*. *Phytochem Lett.* 10:198–203.
- Alberto Marco J, Sanz-Cervera JF, Checa J, Palomares Emilio, Manuel Fraga B. 1999. Jatrophone and tigliane diterpenes from the latex of *Euphorbia obtusifolia*. *Phytochemistry.* 52:479–485.
- Chaturvedula VSP, Prakash I. 2012. Isolation of stigmasterol and β -sitosterol from the dichloromethane extract of *Rubus suavissimus*. *Int Curr Pharam J.* 9:239–242.
- Consolacion YR, Dinah LE, Esperanza Maribel GA, Ramon SF. 2013. Chemical constituents of *Cinnamomum cebuense*. *Chin J Nat Med.* 11:0264–0268.

- Deng B, Mu SZ, Zhang JX, Hao XJ. 2010. New diterpenoids from the roots of *Euphorbia ebracteolata* Hayata. *Nat Prod Res.* 24:1503–1509.
- De Pascual Teresa J, Urones J, Marcos I, Basabe P, Cuadrado MS, Fernandez Moro R. 1987. Triterpenes from *Euphorbia broteri*. *Phytochemistry.* 26:1767–1776.
- Duarte N, Gyémánt N, Abreu PM, Molnár J, Ferreira MJ. 2006. New macrocyclic lathyrane diterpenes, from *Euphorbia lagascae*, as inhibitors of multidrug resistance of tumour cells. *Planta Med.* 72:162–168.
- El-Sherei MM, Islam WT, El-Dine RS, El-Toumy SA, Ahmed SR. 2015. Phytochemical investigation of the cytotoxic latex of *Euphorbia cooperi* N.E.Br. *Aust J Basic Appl Sci.* 9:488–493.
- Fatope MO, Zeng L, Ohayaga JE, Shi G, McLaughlin JL. 1996. Selectively cytotoxic diterpenes from *Euphorbia poissonii*. *J Med Chem.* 39:1005–1008.
- Gao J, Chen Q-B, Liu Y-Q, Xin X-L, Yili A, Aisa HA. 2016. Diterpenoid constituents of *Euphorbia macrorrhiza*. *Phytochemistry.* 122:246–253.
- Ghanadian M, Ayatollahi AM, Mesaik MA, Afsharypuor S, Abdalla OM, Kobarfard F. 2011. New tiglane type diterpenoids from *Euphorbia aellenii* Rech. f. with immunomodulatory activity. *Res Pharm Sci.* 6:35–41.
- Ghanadian M, Saeidi H, Aghaei M, Rahiminejad MR, Ahmadi E, Ayatollahi SM, Choudhary MI, Bahmani B. 2015. New jatrophane diterpenes from *Euphorbia osyridea* with proapoptotic effects on ovarian cancer cells. *Phytochem Lett.* 12:302–307.
- Haba H, Lavaud C, Harkat H, Alabdul Magid A, Marcourt L, Benkhaled M. 2007. Diterpenoids and triterpenoids from *Euphorbia guyoniana*. *Phytochemistry.* 68:1255–1260.
- Haba H, Marcourt L, Benkhaled M, Long C. 2013. Minor ent-abietane diterpenoids from *Euphorbia guyoniana*. *Nat Prod Commun.* 8:1519–1522.
- Hohmann J, Evanics F, Dombi G, Szabó P. 2001. Salicifoline and salicinolide, new diterpene polyesters from *Euphorbia salicifolia*. *Tetrahedron Lett.* 42:6581–6584.
- Jassbi AR. 2006. Chemistry and biological activity of secondary metabolites in *Euphorbia* from Iran. *Phytochemistry.* 67:1977–1984.
- Li W, Cao P, Zang Z, Ma YT, Liu FY, Li F, Wu XH, Huang SX, Zhao Y. 2015. Two new triterpene rhamnosides from *Euphorbia dracunculoides* Lam. *Phytochem Lett.* 12:168–172.
- Mohann BG, Hattori M, Yasuhiro T, Kikuchi T, Namba T. 1990. Constituents of the latex of *Euphorbia amiquorum*. *Phytochemistry.* 29:1625–1628.
- Mohd Nasuha NA, Choo YM. 2015. A new flavone from Malaysia Borneo *Marsdenia tinctoria*. *Nat Prod Res.* 30:1–5.
- Pusztai R, Ferreira MJ, Duarte N, Engi H, Molnar J. 2007. Macrocyclic lathyrane diterpenes as antitumor promoters. *Anticancer Res.* 27:201–205.
- Quezel P, Santa S. 1963. *Nouvelle Flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionales.* vol. 1-2 [New flora of Algeria and the southern desert regions]. Paris: CNRS.
- Shadi S, Saeidi H, Ghanadian M, Rahiminejad MR, Aghaei M, Ayatollahi SM, Iqbal Choudhary M. 2015. New macrocyclic diterpenes from *Euphorbia connata* Boiss. with cytotoxic activities on human breast cancer cell lines. *Nat Prod Res.* 29:607–614.
- Singla AK, Pathak K. 1990. Phytoconstituents of *Euphorbia* species. *Fitoterapia.* 61:483–516.
- Sobottka AM, Görick C, Melzig MF. 2016. Analysis of diterpenoid compounds from the latex of two Euphorbiaceae by liquid chromatography-electrospray ionisation mass spectrometry. *Nat Prod Res.* 30:1941–1944.
- Wan L-S, Chu R, Peng X-R, Zhu G-L, Yu M-Y, Li L, Zhou L, Lu S-Y, Dong J-R, Zhang Z-R, et al. 2016. Pepluane and paraliene diterpenoids from *Euphorbia peplus* with potential anti-inflammatory activity. *J Nat Prod.* 79:1628–1634.
- Wang S, Liang H, Zhao Y, Wang G, Yao H, Kasimu R, Wu Z, Li Y, Huang J, Wang J. 2016. New triterpenoids from the latex of *Euphorbia resinifera* Berg. *Fitoterapia.* 108:33–40.
- Wang L, Ma Y-T, Sun Q-Y, Li X-N, Yan Y, Yang J, Yang F-M, Liu F-Y, Zang Z, Wu X-H, et al. 2015. Structurally diversified diterpenoids from *Euphorbia dracunculoides*. *Tetrahedron.* 71:5484–5493.
- Wang M, Wang Q, Wei Q, Li J, Guo C, Yang B, Kuang H. 2016. Two new ent-atisanes from the root of *Euphorbia fischeriana* Steud. *Nat Prod Res.* 30:144–149.

- Wang L, Yang J, Chi YQ, Ouyang WB, Zang Z, Huang SX, Cao P, Zhao Y. 2015. A new myrsinol-type diterpene polyester from *Euphorbia dracunculoides* Lam. *Nat Prod Res.* 29:1406–1413.
- Wu D, Sorg B, Hecker E. 1994. Oligo- and macrocyclic diterpenes in Thymelaeaceae and Euphorbiaceae occurring and utilized in Yunnan (Southwest China) 6. Tigliane type diterpene esters from latex of *Euphorbia prolifera*. *Phytother Res.* 8:95–99.
- Yang CM, Cheng HY, Lin TC, Chiang LC, Lin CC. 2005. *Euphorbia thymifolia* suppresses herpes simplex virus-2 infection by directly inactivating virus infectivity. *Clin Exp Pharmacol Physiol.* 32:346–349.
- Yang DS, Peng WB, Li ZL, Wang X, Wei JG, He QX, Yang YP, Liu KC, Li XL. 2014. Chemical constituents from *Euphorbia stracheyi* and their biological activities. *Fitoterapia.* 97:211–218.
- Zhang B-Y, Wang H, Luo X-D, Du Z-Z, Wu H-F, Shen J-W, Zhang X-F. 2012. Chemical constituents of *Euphorbia tangutica*. *Nat Prod Res.* 26:2309–2315.

From the photochemical study of 3 Algerian plants *Euphorbia clementei* (Euphorbiaceae), *Eryngium tricuspidatum* (Apiaceae), *Cladanthus mixtus* (Asteraceae), 42 compounds from which 3 are new, have been isolated and identified by the use of chromatographic techniques of separation and purification (CC, TLC, HPLC and EPC) and by spectral techniques e.g UV, NMR 1D and 2D, MS HRESI. The latex and CHCL₃ extracts of *E. clementei* led to the isolation of 7 compounds, one new diterpenoid, 2 monoterpenes and 4 triterpenes. 8 Compounds (3 phenols glycosyls from which two are new, 2 monoterpenes, 1 coumarin and 2 flavonoids) have been isolated from the methanol extract of *E. tricuspidatum*. The phytochemical investigation of ethyl the acetate and n-butanol extracts of *C. mixtus* allowed the isolation and identification of 27 compounds from which 15 flavonoids, 5 phenolic acids, 5 quinic acids, 1 phenol glycoside and 1 monoterpene glycoside.

Key words: *Euphorbia clementei*, *Eryngium tricuspidatum* *Cladanthus mixtus*

terpenes, flavonoids, phenols, quinic acid

أدت الدراسة الفيتوكيميائية لثلاثة نباتات جزائرية (*Euphorbia clementei* (Euphorbiaceae), *Eryngium tricuspidatum* (Apiaceae), *Cladanthus mixtus* (Asteraceae)) إلى فصل وتحديد 42 مركبا منها 3 مركبات تم التعرف عليها لأول باستعمال تقنيات كروماتوغرافية مختلفة: كروماتوغرافيا العمود (CC)، كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (CCM)، كروماتوغرافيا السائلة عالية الكفاءة (HPLC)، جهاز الطرد المركزي (CPE) والطرق الطيفية المختلفة كمطيافية الأشعة فوق البنفسجية (UV)، مطيافية الرنين النووي المغناطيسي أحادية وثنائية البعد، مطيافية الكتلة. تم عزل 7 مركبات (تربين ثنائي جديد، تربين أحاديين و 4 تربينات ثلاثية) من مستخلص العصارة (latex) و المستخلص الكلوروفورمي لنباتة *E. clementei*. تم عزل و التعرف على 8 مركبات غليكوزيدية (ثلاثة مركبات فينولية منها مركبين جديدين، تربينان أحاديان، كومارين واحد وفلافونويدين) من المستخلص الميثانولي (MeOH) لـ *E. tricuspidatum*. أدت الدراسة الفيتوكيميائية على المستخلص الأسيتات و البوتانول لـ *C. mixtus* إلى عزل و التعرف على 27 مركب منها 15 فلافونويد، 5 أحماض فينولية، فينول غليكوزيدي، 5 مشتقات لحمض الكينيك، وتربين أحادي غليكوزيدي

الكلمات المفتاحية: *Euphorbia clementei*, *Eryngium tricuspidatum*, *Cladanthus mixtus*
تربينات، فلافونيدات، أحماض فينولية، فينول غليكوزيدي، مشتقات حمض الكينيك