



UNIVERSITE D'ANTANANARIVO

**UNIVERSITE DE CORSE-PASCAL PAOLI  
FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES**

**UNIVERSITE D'ANTANANARIVO  
ECOLE SUPERIEURE POLYTECHNIQUE D'ANTANANARIVO**

# THÈSE

en Convention de Cotutelle Internationale  
présentée pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR EN CHIMIE**

Mention (France) : **Chimie organique et analytique**

Mention (Madagascar) : **Chimie organique**

Soutenue publiquement  
par

**Delphin J. R. Rabehaja**

le 28 mai 2013

**PRODUCTION ET ANALYSE D'HUILES ESSENTIELLES  
DE PLANTES AROMATIQUES ET MEDICINALES  
DE MADAGASCAR. CARACTERISATION PAR  
RMN <sup>13</sup>C, CPG(Ir) et CPG-SM**

## JURY

**Président** : M. Philippe Andrianary, Professeur, Université d'Antananarivo

**Directeur de thèse** : M. Panja AR Ramanoelina, Professeur, Université d'Antananarivo

**Directeur de thèse** : M. Félix Tomi, Professeur, Université de Corse

**Rapporteur** : Me Chantal Menut, Professeur, Université de Montpellier 2

**Rapporteur** : M. Jean Rasoarahona, Professeur, Université d'Antananarivo

**Examineur** : Me Jocelyne Rasolondramanitra, Professeur, Université d'Antananarivo

**Examineur** : M. Vincent Castola, Professeur, Université de Corse

**Examineur** : M Ange Bighelli, Professeur, Université de Corse

---

## RÉSUMÉ

---

Ce travail a été effectué dans le cadre d'une convention de cotutelle entre les Universités de Corse et d'Antananarivo. Il a contribué à la caractérisation de cinq Plantes de Madagascar à travers la composition chimique de leurs huiles essentielles (HE). Quatre plantes aromatiques et médicinales (*Cymbopogon giganteus* var. *madagascariensis*, *Tana bojeriana*, *Croton kimosorum* et *Croton* sp.) poussent à l'état spontané dans la région sub-aride du sud-ouest de Madagascar (Toliara) alors que l'espèce *Vepris madagascarica* est présente dans la forêt dense humide du nord-est (Vohémar). Ainsi, nous avons étudié par combinaison CPG (IR), CPG-SM et RMN <sup>13</sup>C la composition chimique d'huiles essentielles obtenues par hydrodistillation (appareil type Clevenger) et par entraînement à la vapeur d'eau (Alambic).

Les huiles essentielles de *Cymbopogon giganteus* Chiov. var. *madagascariensis* (A. Camus) ou Ahibero possèdent une composition chimique comparable avec celles des espèces *Cymbopogon giganteus* Chiov. africaines décrites dans la littérature. Elles sont dominées par les quatre menthadiénols (*cis*- et *trans*-*p*-mentha-1(7),8-dièn-2-ol, *cis*- et *trans*-*p*-mentha-2,8-dièn-1-ol) et le limonène. Nous avons aussi identifié quatre hydropéroxydes possédant le squelette *p*-menthane. Une monographie de l'huile essentielle d'Ahibero a été proposée à l'intention des utilisateurs de cette huile essentielle.

La composition chimique de l'HE de *Tana bojeriana* Baker est caractérisée par la présence majoritaire de l' $\alpha$ -phellandrène (30,4%), de la carvone (22,3%), du limonène (13,3%) et du dill éther (7,7%). Cette composition chimique apparaît très proche de celle d'*Anethum graveolens* (Apiaceae). La présence du *trans*-*p*-menth-2-èn-1,6-diol et du *p*-mentha-1(7),2-dièn-6-ol lui confère une certaine originalité Elle pourrait donc constituer une alternative aux huiles essentielles qui sont bien implantées sur le marché des Plantes Aromatiques et Médicinales (PAM).

La composition chimique de l'HE de feuilles de *Vepris madagascarica* (Baill.) H. Perrier est caractérisée par une très forte teneur en (*E*)-anéthole (78,2%). L'étude comparative de la composition chimique des huiles essentielles de feuilles (fraîches et séchées) et d'écorces de tronc confirme la prédominance du (*E*)-anéthole (69,5 à 84,6%). Compte tenu de la répartition restreinte de cette plante aromatique et en vue d'une gestion durable de cette espèce, son exploitation devrait être limitée aux huiles essentielles des feuilles qui pourraient ainsi constituer une source de (*E*)-anéthole, composé très utilisé en agro-alimentaire.

Deux espèces de *Croton* endémiques de Madagascar ont été étudiées, *Croton kimosorum* Leandri (Zanapoly ou Napoly) et *Croton* sp. (Andriambolamena ou Riamena). Les huiles essentielles de ces deux plantes aromatiques et médicinales sont caractérisées par la présence du linalol (Zanapoly) et du limonène (Andriambolamena). La première HE est caractérisée par une majorité de composés oxygénés tandis que la seconde est dominée par les composés oléfiniques monoterpéniques. Dans les deux cas, de nombreux sesquiterpènes oxygénés ont été identifiés. Parmi eux, l'épi- $\alpha$ -bisabolol, jamais décrit dans une HE du genre *Croton*, est trouvé pour la première fois dans les deux espèces.

---

## DISCIPLINE

Chimie Organique et Analytique

---

## MOTS CLÉS

Plantes aromatiques et médicinales, Madagascar, *Cymbopogon giganteus*, *Tana bojeriana*, *Vepris madagascarica*, *Croton*, huile essentielle, CPG, RMN <sup>13</sup>C

---

---

## ABSTRACT

---

This study was conducted under an agreement of co-supervision between the Universities of Antananarivo (Madagascar) and Corsica (France). It contributed to the characterization of five malagasy plants through the chemical composition of their essential oils (EO). Four aromatic and medicinal plants: *Cymbopogon giganteus* var. *madagascariensis*, *Tana bojeriana*, *Croton kimosorum* and *Croton* sp. grow wild in the south-western region of Madagascar (Toliara) whereas the species *Vepris madagascariensis* is widespread in the rainforest of the north-eastern region (Vohémar). The identification of components of EOs produced by hydrodistillation (Clevenger type apparatus) and by steam distillation (Alembic) has been obtained by combination of GC (RI), GC-MS and <sup>13</sup>C NMR.

*Cymbopogon giganteus* Chiov. var. *madagascariensis* (A. Camus) EO or Ahibero EO of Madagascar has similar chemical composition with *Cymbopogon giganteus* Chiov. african species described in literature. Its chemical composition is dominated by four *p*-menthadienols (*cis*- and *trans-p*-mentha-1(7),8-dien-2-ol, *cis*- and *trans-p*-mentha-2,8-dien-1-ol) and limonene. Moreover, four peroxides derivatives bearing the *p*-menthane skeleton were also identified. A monography has been proposed to Ahibero EO users.

*Tana bojeriana* Baker EO is characterized by the predominance of  $\alpha$ -phellandrene (30.4%), carvone (22.3%), limonene (13.3%) and dill ether (7.7%). The chemical composition of this EO was very close to that of *Anetum graveolens* (Apiaceae family), constituents. The presence of *trans-p*-menth-2-en-1,6-diol and *p*-mentha-1(7),2-dien-6-ol, gives some originality to *Tana bojeriana* EO. It could be therefore an alternative for essential oils that are already well established on the Medicinal and Aromatic Plants market.

The chemical composition of *Vepris madagascariensis* (Baill.) H. Perrier leaf EO is characterized by a high content of (*E*)-anethole (78.2%). The comparative study of the chemical composition of leaves (fresh and dried) and bark trunk EOs confirmed the predominance of (*E*)-anethole (69.5 to 84.6%). Taking account of the restricted distribution of this aromatic plant and the need for sustainable management of this species, its potential use would be limited to leaf oil and could be a source for this compound widely used in food industry.

Two species of *Croton* endemic from Madagascar were studied, *Croton kimosorum* Leandri (Zanapoly or Napoly) and *Croton* sp. (Andriambolamena or Riamena). Both aromatic and medicinal plants EOs are characterized by the presence of linalool (Zanapoly) and limonene (Andriambolamena). *Croton kimosorum* is characterized by a majority of oxygenated compounds, while the second is dominated by hydrocarbon monoterpenes. In both cases, several oxygenated sesquiterpenes are identified. Among these, the epi- $\alpha$ -bisabolol, never reported in of *Croton* EOs, was found for the first time in both species.

---

## DOMAIN

Analytical and Organic Chemistry

---

## KEYWORDS

Aromatic and medicinal plants, Madagascar, *Cymbopogon giganteus*, *Tana bojeriana*, *Vepris madagascariensis*, *Croton*, essential oil, GC, <sup>13</sup>C NMR.

---