

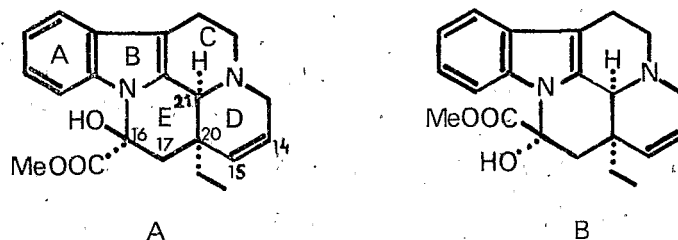
CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcaloïdes du Crioceras longiflorus* Pierre (Apocynacées) : *vobtusine*, *déhydro-14 vincamine* et *épi-16 déhydro-14 vincamine*. Note (*) de MM. [ANDRÉ CAVÉ, ARMAND BOUQUET et BIJPESH C. DAS, présentée par M. Maurice-Marie Janot].

Des écorces de racine de *Crioceras longiflorus* Pierre ont été isolés trois alcaloïdes indoliques : la *vobtusine* et deux alcaloïdes nouveaux isomères, la *déhydro-14 vincamine* et son épimère en 16, l'*épi déhydro-vincamine*. Leur structure a été établie grâce aux méthodes physiques et par corrélation avec la *vincamine*.

Crioceras longiflorus (1) est un arbuste de la famille des Apocynacées qui se trouve disséminé au Gabon et au Congo. Il n'avait jusqu'ici fait l'objet d'aucune étude chimique.

Les écorces de racine contiennent 1,5 % d'alcaloïdes totaux. Un passage sur colonne de gel de « Séphadex » LH 20 a permis de séparer les alcaloïdes bis-indoliques et les alcaloïdes monomères.

A partir des dimères cristallise dans l'acétone un alcaloïde pur : F 302°; $[\alpha]_D - 330^\circ$ (CHCl₃, c = 1); spectre de masse, M⁺ : 718; spectre ultraviolet: nm (log ε), 220 (4,46), 258 (4,00), 296 (4,09), 328 (4,11). L'examen du spectre de masse et des diverses constantes physiques a permis d'identifier cet alcaloïde à la *vobtusine*, l'identification a été confirmée par comparaison avec un échantillon authentique.



A partir des alcaloïdes monomères, cristallise dans l'acétone un mélange de deux produits (A et B) qui ont été séparés par chromatographie sur colonne d'alumine.

Ces deux alcaloïdes ont été obtenus avec des rendements de 0,5 et 0,4 % et leur structure a été déterminée comme suit :

ALCALOÏDE A : *Déhydro-14 vincamine*. — Le produit A cristallise dans l'acétone et le méthanol, F 218°; $[\alpha]_D + 116^\circ$ (CHCl₃, c = 0,75). La formule brute C₂₁H₂₄O₃N₂ est confirmée par spectrométrie de masse (M⁺ = 352). Le spectre ultraviolet [éthanol, nm (log ε)] : 222 (4,49), 270 (3,93), 279 (3,88), 289 (3,72) est très proche de celui de la *vincamine* ainsi que le spectre infrarouge.

O. R. S. T. O. M.

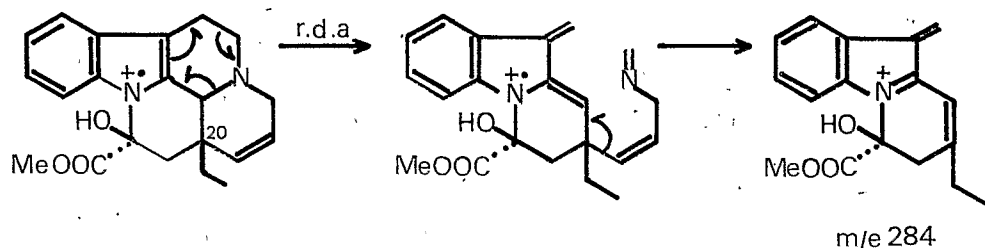
Collection de Référence

n° 4835

C.R. Bot.

13 JUL 1971

Le spectre de masse montre un type de fragmentation semblable à celui de la vincamine (2) et ressemble beaucoup au spectre des Δ^{14} -vincine et Δ^{14} -épi-16-vincine, deux alcaloïdes épimères isolés du *Craspidospermum verticillatum* (3). La présence du groupement carbométhoxyle est confirmée par le pic à m/e 293 (M-COOMe). Les pics à m/e 337 (M-Me), 323 (M-Et), 319 (M-Me-H₂O) et 305 (M-Et-H₂O) sont en accord avec la présence de la chaîne éthyle et d'un groupement hydroxyle dans la molécule de l'alcaloïde A. La rupture du noyau C par rétro-Diels-Alder (r. d. a.) suivie de la coupure de la liaison 15-20 (schéma) conduit à un ion m/e 284 (M-68). Cet ion est un argument pour situer la double liaison dans le noyau D.



Le spectre de RMN est en accord avec la structure proposée : t 0,99. 10^{-6} ($J = 7,5$ Hz), q 1,73. 10^{-6} ($J = 7,5$ Hz) : éthyle 20 α ; s 2,34. 10^{-6} : 2 protons équivalents en 17; s 3,85. 10^{-6} : groupement carbométhoxy-16 α ; s 4,08. 10^{-6} : proton 21 α ; deux protons oléfiniques à 5,53 et 5,72. 10^{-6} apparaissant sous forme d'un quadruplet ($J = 10$ Hz); 4 protons benzéniques entre 7 et 7,55. 10^{-6} .

L'hydrogénation catalytique (platine Adams, éthanol, acide tartrique) de A conduit à la vincamine, identifiée par comparaison avec un échantillon authentique. L'obtention de la vincamine confirme la structure et la stéréochimie proposée pour l'alcaloïde A.

ALCALOÏDE B : *Épi-16 déhydro-14 vincamine*. — Le produit B cristallise dans l'acétone, F 185°; $[\alpha]_D^{20} + 30$ (CHCl₃, $c = 1,2$). La formule brute C₂₁H₂₄O₃N₂, confirmée par le spectre de masse ($M^+ = 352$) en font un isomère de A. Le spectre ultraviolet (éthanol, nm, log ϵ) : 222 (4,28), 271 (3,84), 278 (3,77), 290 (3,59) est également très proche de celui de l'alcaloïde A.

Le spectre de masse de l'alcaloïde B est semblable en tout point à celui de l'alcaloïde A, mis à part de petites différences quant à l'intensité de certains pics, montrant que les alcaloïdes sont des épimères.

Le spectre de RMN présente certaines différences qui s'expliquent fort bien du fait de l'épimérie en 16 : t 0,93. 10^{-6} ($J = 7,5$ Hz) et q 1,46. 10^{-6} ($J = 7,5$ Hz) : éthyle 20 α ; système AB 2,58 et 2,02. 10^{-6} ($J = 14$ Hz) : protons en 17; s à 3,48. 10^{-6} : groupement carbométhoxyle; s 3,83. 10^{-6} : proton 21 α ; deux protons oléfiniques à 5,23 et 5,50. 10^{-6} apparaissant sous

forme d'un quadruplet ($J = 10$ Hz). On note par rapport au spectre RMN du produit A, un déplacement du signal du groupement carbométhoxyle vers les champs forts, ce groupement étant dans l'espace situé dans la zone d'influence du noyau aromatique et, d'autre part, on note un déplacement vers les champs forts des différents substituants en α par suite de la disparition de l'influence du groupement carbométhoxyle.

Les alcaloïdes A et B appartiennent à un nouveau type d'alcaloïdes rencontrés jusqu'ici seulement tout récemment dans un *Craspidospermum* par Potier et coll. (3). Il est intéressant de noter la présence de vobtusine dans le *Crioceras*, situé botaniquement près des *Callichilia* (4).

(*) Séance du 22 mars 1971.

(1) L. PIERRE, *Bull. Soc. Linn.*, Paris, 2, 1897, p. 1311.

(2) M. PLAT, D. D. MANH, J. LE MEN, M.-M. JANOT, H. BUDZIKIEWICZ, J. M. WILSON, L. J. DURHAM et C. DJERASSI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1082.

(3) C. KAN-FAN, R. BESSELIÈVRE, A. CAVÉ, B. C. DAS et P. POTIER, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971 (à paraître).

(4) R. GOUTAREL, A. RASSAT, M. PLAT et J. POISSON, *Bull. Soc. chim. Fr.* 1959, p. 893.

(Faculté de Pharmacie,
Laboratoire de Matière médicale,
4, avenue de l'Observatoire,
75-Paris, 6^e
et Institut de Chimie
des substances naturelles du C. N. R. S.,
91-Gif-sur-Yvette,
Essonne.)