

CHIMIE ORGANIQUE. — Structure de deux nouveaux alcaloïdes isolés de *Pauridiantha callicarpoides* Brem. (Rubiaceés). Note (\*) de MM. JEAN-LOUIS POUSSET, ARMAND BOUQUET, ANDRÉ CAVÉ, ADRIEN CAVÉ et RENÉ-RAYMOND PARIS, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Des écorces de racines du *Pauridiantha callicarpoides* Brem. l'harmane et deux alcaloïdes que nous avons dénommés pauridianthine et pauridianthinine ont été extraits. L'utilisation des méthodes physiques, en particulier la résonance magnétique nucléaire à 60 et 100 Mc, a permis de déterminer leur structure. Il s'agit d'un type nouveau d'alcaloïdes : pyridine-harmane.

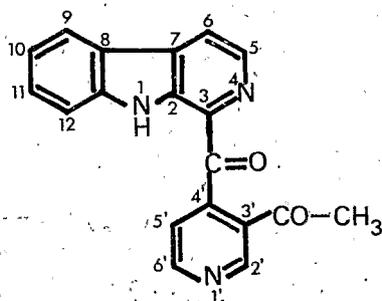
Des écorces de racines du *Pauridiantha callicarpoides* ont pu être isolés trois alcaloïdes (1).

Le premier d'entre eux, qui est l'alcaloïde principal, cristallise dans le benzène en fines aiguilles, F 237-238°,  $[\alpha]_D^{20}$ : O (CHCl<sub>3</sub>, c = 1). L'examen des spectres ultraviolet et infrarouge permet de l'identifier à l'harmane.

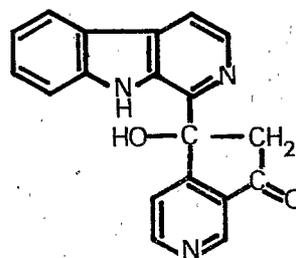
Le deuxième alcaloïde, I, appelé pauridianthine est une base nouvelle et possède une structure de type indolpyridine, structure proche de celle décrite dans une autre Rubiacée : le *Nauclea diderrichii* (2).

La pauridianthine cristallise dans le méthanol en prismes jaunes, F 271°,  $[\alpha]_D^{20}$ : O (CHCl<sub>3</sub>, c = 1). C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, calculé %, C 72,37; H 4,16; N 13,33; trouvé %, C 72,71; H 4,12; N 12,92. Le spectre ultraviolet présente des maximums à λ (nm) (log ε) : 218 (4,66); 285 (4,21) et 384 (3,84) caractéristiques d'un groupe β-carboline.

Le spectre infrarouge est caractérisé par deux bandes à 1660 et 1690 cm<sup>-1</sup> pouvant être attribuées à des carbonyles conjugués.



I : Pauridianthine.



II : Pauridianthinine.

Le spectre de masse confirmant la formule brute M<sup>+</sup> = 315 donne certains renseignements intéressants :

m/e 273 : M<sup>+</sup> - 42 indiquant la perte d'un groupe ment COCH<sub>3</sub>;

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

Collection de Référence

no 4836 CR Bot

13 JUL. 1971

$m/e$  167 correspondant à l'ion du Nor-harmane et  $m/e$  140 correspondant à la perte de HCN à partir de ce même ion.

Dans le spectre de RMN, on trouve d'abord les éléments du groupe harmane :

- des signaux à 8,08 et  $8,36 \cdot 10^{-6}$  ( $J = 5$  Hz) constituant un système AB, attribués aux deux protons en 5 et 6;

- des signaux entre 7 et  $7,50 \cdot 10^{-6}$  correspondant aux trois protons aromatiques en 10, 11 et 12;

- un signal à  $8,14 \cdot 10^{-6}$  attribué au proton aromatique en 9;

- un signal à  $11 \cdot 10^{-6}$  correspondant au proton lié à l'azote indolique.

Les autres signaux sont attribués aux protons de la deuxième partie de la molécule, de type pyridinique :

- un singulet à  $2,61 \cdot 10^{-6}$  correspondant aux trois protons d'un groupement  $-\text{CO}-\text{CH}_3$ ;

- un système AB de deux protons oléfiniques à 7,50 et  $8,93 \cdot 10^{-6}$  ( $J = 5$  Hz), le proton à 8,93 étant en  $\alpha$  de l'azote;

- un signal à  $9,18 \cdot 10^{-6}$  correspondant à un proton pyridinique isolé en  $\alpha$  de l'azote.

Par examen plus approfondi du spectre, on peut noter que le signal à  $9,18 \cdot 10^{-6}$  possède une constante de couplage de l'ordre de 0,5 Hz correspondant à un couplage en méta et avec un autre proton pyridinique.

Il semble donc que le noyau pyridinique est disubstitué en 3' et 4' d'une part par le groupement  $\text{COCH}_3$ , d'autre part par le noyau harmane par l'intermédiaire d'un pont carbonyle.

La position du groupement acétyle a pu être fixée en 3' grâce à l'irradiation du méthyle. Celle-ci produit une augmentation du signal correspondant au proton pyridinique en 2' à 9,18 (effet N. O. E.) (3).

La pauridianthine possède donc la structure I.

Le troisième alcaloïde, II, a été isolé en très petite quantité. Il possède une structure très proche de celle de la pauridianthine et a été appelé pauridianthine.

Le spectre de masse donne le pic moléculaire à  $M^+ 315$ . Il s'agit donc d'un isomère de la pauridianthine. On peut noter des pics  $m/e$  297 ( $M - 18$ ),  $m/e$  269 et  $m/e$  168.

Son spectre ultraviolet est proche de celui de l'harmane :  $\lambda(\text{nm}) (\log \epsilon)$  : 234 (4,58); 284 (4,16); 347 (3,58). Le spectre infrarouge est caractérisé par des absorptions à  $3300 \text{ cm}^{-1}$  (alcool) et à  $1630 \text{ cm}^{-1}$  pouvant être attribuée à un carbonyle conjugué.

Le spectre de RMN est très voisin de celui de la pauridianthine. On y retrouve tous les protons du groupe harmane et les protons pyridiniques. Seul a disparu le singulet à  $2,61 \cdot 10^{-6}$  attribué au méthyle du groupe  $\text{COCH}_3$ .

Ce signal est remplacé par un système AB de deux protons portés par le même carbone à 3,12 et 3,75.10<sup>-6</sup>. La constante de couplage très importante ( $J = 18,5$  Hz) correspond au groupement méthylène d'une cyclopenténone (<sup>4</sup>).

On peut donc, au vu de ces résultats, proposer la structure II pour la paucidianthinine.

(\*) Séance du 1<sup>er</sup> février 1971.

(<sup>1</sup>) A. BOUQUET, *Thèse Doct. Univ. Pharm.*, Paris, 1970.

(<sup>2</sup>) S. Mc LEAN et D. G. MURRAY, *Canad. J. of Chem.*, 48, 1970, p. 867.

(<sup>3</sup>) Effectué sur un appareil « Varian » HA 100. La solution dans CDCl<sub>3</sub> a été dégazée sous vide par alternance de « gel et dégel » et le tube contenant l'échantillon a été scellé sous vide.

(<sup>4</sup>) R. C. COOKSON, T. A. CRABB, J. J. FRANKEL et J. HUDEC, *Tetrahedron*, 25, 1969, p. 4211.

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