

CHIMIOTAXONOMIE DES ANCISTROCLADACÉES

III. — Sur les alcaloïdes de l'*Ancistrocladus congolensis* J. Léonard (****)

par J. P. FOUCHER, J. L. POUSSET, A. CAVE (*), A. BOUQUET (**)
et R. PARIS, (***)

RÉSUMÉ

Cinq alcaloïdes dérivés du diméthoxy-4', 5' naphthalène et de la diméthyl-1, 3 isoquinoléine ont été isolés des écorces de racines et de tiges de l'*Ancistrocladus congolensis* (Ancistrocladacées). L'un d'eux a été identifié à l'ancistrocladine. Les quatre autres sont nouveaux. Leur structure a été déterminée.

SUMMARY

From the root and stem barks of *Ancistrocladus congolensis* (Ancistrocladaceae), five alkaloids of 4', 5'-dimethoxynaphthalene and 1, 3-dimethyl isoquinoleine structure were isolated. One of these alkaloids was identified as ancistrocladine, the others are new; their structural formulae were established.

Dans le cadre de nos recherches sur la chimiotaxonomie des Ancistrocladacées [1] [2], nous avons étudié les alcaloïdes des écorces de tiges et de racines d'*Ancistrocladus congolensis*.

Ancistrocladus congolensis est une espèce poussant en République Populaire du Congo et au Zaïre, sur les rives inondées des fleuves. Cette espèce a été décrite pour la première fois par J. LEONARD en 1949 [3].

(*) U. E. R. de Chimie Thérapeutique, rue J.-B. Clément, 92290 Châtenay-Malabry.

(**) Centre O. R. S. T. O. M. de Brazzaville (Congo).

(***) U. E. R. des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, 4 avenue de l'Observatoire, 75006 Paris.

(****) Manuscrit reçu le 11 janvier 1975.

ÉTUDE BOTANIQUE

DESCRIPTION DE LA PLANTE.

C'est une liane de 5 à 6 m de longueur et de 5 cm de diamètre. Elle est entièrement glabre.

Les feuilles mesurent 7 à 15 cm de long sur 4 à 8 cm de large. Elles sont isolées ou groupées par 5 sur les rameaux florifères. Les inflorescences sont dichotomes et dépourvues de crochets. Les fleurs, de 0,8 à 1 cm de diamètre, sont groupées par 3 ou 9. Les sépales sont très légèrement soudés entre eux à la base, les pétales sont libres mais étroitement imbriqués. Les styles sont libres. Les fruits sont orangés, sphériques (diamètre 1 cm). Sous l'influence d'insectes, ils peuvent être transformés en galles globuleuses.

ECHANTILLONS ÉTUDIÉS.

Origine.

Les écorces de racines et les écorces de tiges étudiées ont été récoltées par l'un de nous (A. B.), en République populaire du Congo dans la région de Lekoumou, massif du Chaillu, en septembre 1971.

Caractères morphologiques et organoleptiques.

Les écorces de racines sont des morceaux de 5 cm de long, 3 à 4 cm de large et 0,5 à 1 cm d'épaisseur. La face externe est brun-marron et la face interne brun-rouge. La surface externe est striée transversalement assez régulièrement. La cassure est facile, mais fibreuse. L'odeur et la saveur rappellent celles de la Réglisse.

Les écorces de tiges se présentent sous forme de fragments d'une dizaine de centimètres de long sur 1 cm de large et 0,3 à 0,5 cm d'épaisseur. La face externe est brune très foncée et rugueuse. La face interne est lisse, de couleur brun-jaune. La cassure est nette. L'odeur est terreuse et la saveur légèrement amère.

ÉTUDE CHIMIQUE

L'extraction des alcaloïdes ne pose pas de problème particulier. Les écorces pulvérisées et alcalinisées par l'ammoniaque sont extraites par le chlorure de méthylène dans un Soxhlet. Après purification par passage à l'état de sulfate, les alcaloïdes totaux sont isolés avec un rendement de 1,20 % pour les écorces de racines et de 1,70 % pour les écorces de tiges.

L'extrait alcaloïdique obtenu ainsi à partir des écorces de racines est chromatographié sur colonne d'alumine. Par élution à l'éther, puis par les

mélanges éther-méthanol à 1 % et éther méthanol à 5 % sont séparés et isolés respectivement :

- la (+) ancistrocladine 2
- la (—) ancistrocladine 1
- l'O-méthylancistrocladine 3.

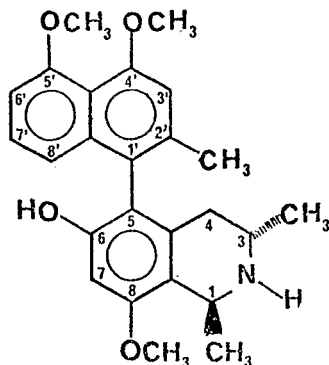
Une seconde chromatographie sur colonne d'alumine désactivée par 10 % d'eau permet la séparation de l'ancistrocongolensine 5 et de l'ancistrocongine 4, par élution respectivement avec les mélanges éther-méthanol à 1 % et éther-méthanol à 10 %. La (—) ancistrocladine représente 98 % des alcaloïdes totaux. Les autres alcaloïdes (2 % des alcaloïdes totaux), qui sont nouveaux, se répartissent comme suit :

(+) ancistrocladine 2	1 %
O-méthylancistrocladine 3	0,5 %
ancistrocongolensine 5	0,2 %
ancistrocongine 4	0,3 %

L'extrait alcaloïdique obtenu à partir des écorces de tiges est chromatographié sur colonne d'alumine.

Deux alcaloïdes sont isolés : la (+) ancistrocladine 2 et la (—) ancistrocladine 1. Cette dernière représente 99 % des alcaloïdes totaux.

L'alcaloïde majoritaire a été identifié à la (—) ancistrocladine 1, isolée de *Ancistrocladus heyneanus* par GOVINDACHARI [4] et de *Ancistrocladus tectorius* [2]. La configuration absolue de l'ancistrocladine a été déterminée par GOVINDACHARI [5] par l'étude aux rayons X.



(—) ancistrocladine 1.

L'alcaloïde élué par l'éther est nouveau ; il cristallise dans le chloroforme, fond à F 258-259° et a un pouvoir rotatoire $[\alpha]_{578}^{20} + 27^\circ$ (C = 1 dans le méthanol).

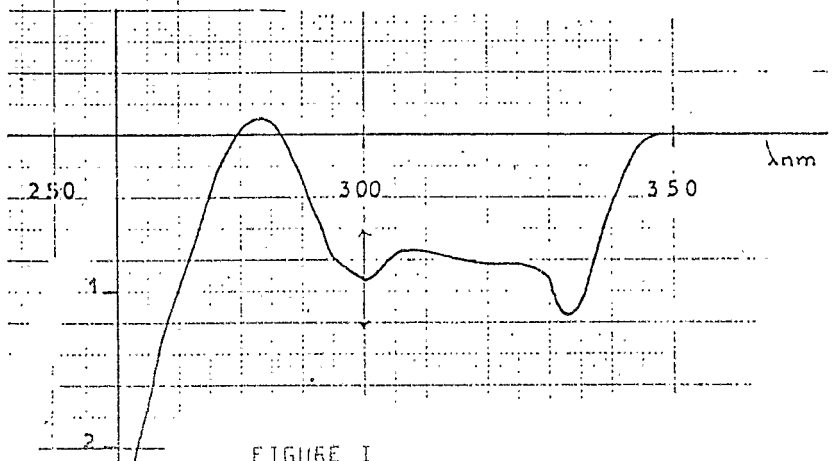
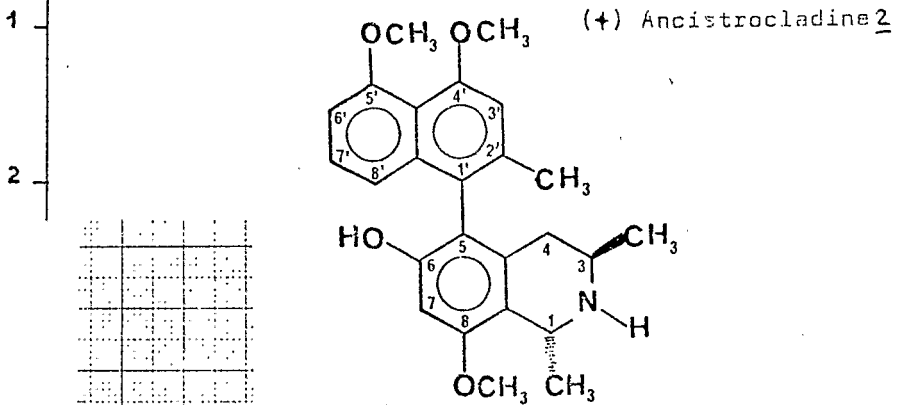
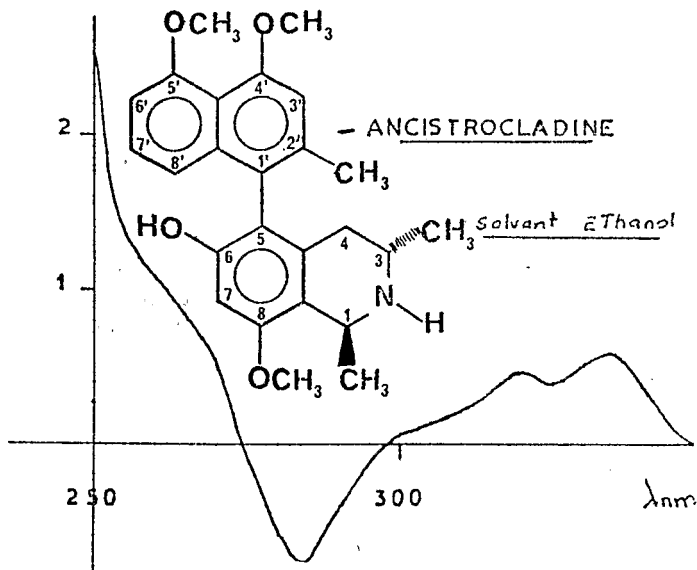


FIGURE I

L'analyse élémentaire et le spectre de masse permettent de lui attribuer la formule brute $C_{25}H_{29}O_4N$ (PM 407).

Les spectres de masse, UV, IR et de RMN sont en tous points superposables à ceux de la (—) ancistrocladine.

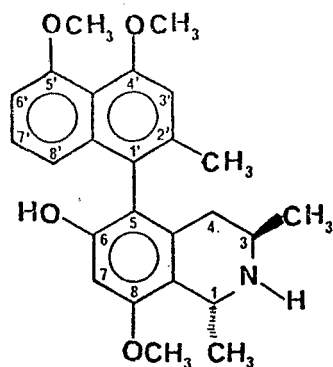
Les dérivés N-acétyl, O,N-diacétyl, N-formyl, O-méthyl et O,N-diméthyl ont été préparés ; ils sont en tout comparables aux dérivés homologues de l'ancistrocladine 1, sauf en ce qui concerne les pouvoirs rotatoires qui sont de même valeur absolue mais de signe différent.

Cet alcaloïde est donc l'isomère optique de l'ancistrocladine lévogyre extraite d'*A. heyneanus* [4] et de *A. tectorius* [2].

Ceci est d'ailleurs confirmé par l'étude des courbes de dichroïsme circulaire de ces deux alcaloïdes.

En effet, ces courbes (fig. 1) sont, dans la région comprise entre 250 et 350 nm, des images spéculaires. L'absorption entre 250 et 350 nm est due surtout à la stéréochimie du groupement méthyle fixé au carbone 1 et un peu à la stéréochimie du groupement méthyle fixé au carbone 3. L'inversion de cette bande confirme la configuration inverse des deux molécules.

Ce deuxième alcaloïde est donc la (+) ancistrocladine 2.



(+) Ancistrocladine 2.

Le troisième alcaloïde 3, nouveau également, cristallise dans l'acétone, fond à F 196-197° et a un pouvoir rotatoire $[\alpha]_{578}^{20} = -35^\circ$ (C = 1 dans la pyridine).

La spectrométrie de masse et l'analyse élémentaire permettent de lui attribuer la formule brute $C_{26}H_{31}O_4N$ (PM 421).

Les spectres UV, IR, de masse et de RMN sont en tous points superposables à ceux de l'O-méthylancistrocladine préparée à partir de l'ancistrocladine isolée d'*Ancistrocladus tectorius* [6]. La comparaison des constantes physiques (point de fusion mélangé en particulier) permet d'affirmer que cet alcaloïde est bien l'O-méthylancistrocladine.

Le composé 4, alcaloïde, lui aussi nouveau, cristallise dans l'acétone sous forme de cristaux jaunes, fondant à F 298° et n'ayant pas de pouvoir rotatoire.

L'analyse élémentaire, confirmée par la spectrométrie de masse, permet de lui attribuer la formule : $C_{22}H_{21}O_3N$ (PM 347).

Le spectre UV caractéristique des dérivés du méthoxy-naphtalène [7] (λ max 232 nm, $\log \epsilon$ 4,43 et épaulement à 310 nm, $\log \epsilon$ 4,22) révèle la présence d'un autre chromophore (λ max 342 et 376 nm, $\log \epsilon$ 4,47 et 4,57) que celui de l'ancistrocladine 1.

Le spectre IR présente des bandes d'absorption à 3.330 cm^{-1} et 3.440 cm^{-1} attribuables respectivement à des groupements hydroxyle et amine secondaire. Ceci est d'ailleurs confirmé par la préparation du dérivé acétylé.

Le spectre de RMN apporte les renseignements suivants :

— deux singulets de trois protons chacun à 1,50 et 2,46 ppm attribuables à un groupement méthyle sur un carbone insaturé et à un groupement méthyle sur un noyau aromatique,

— deux doublets d'un proton chacun à 2,83 et 3,23 ppm ($J = 16\text{ Hz}$) correspondant à un système A-B,

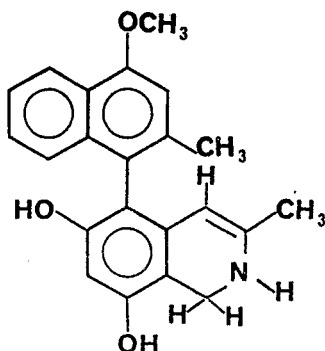
— un singulet d'un proton à 3,93 ppm attribuable à un méthoxyle sur un noyau aromatique,

— un singulet d'un proton à 4,06 ppm correspondant à un proton sur un carbone oléfinique,

— deux singulets à 5,93 et 6,60 ppm attribuables à deux protons aromatiques isolés,

— un massif de quatre protons aromatiques dans la région de 7,60 — 7,70 ppm.

Nous proposons pour ce composé le nom d'ancistrocongine et la formule plane : 4.



Ancistrocongine 4.

Le spectre de RMN s'explique de la façon suivante : le groupement méthyle en C₋₃ est sous l'influence d'un noyau benzénique du cycle naphthalène, il en est de même pour le proton en C₋₄ qui résonne à 4,06 ppm ; le système AB (2,83 et 3,23 ppm) est dû aux deux protons en C₋₁ ; le proton en C₋₃, apparaissant sous forme de singulet indique que le C₋₄ est substitué, ce qui est confirmé par le multiplet à 7,60 — 7,70 ppm correspondant à 4 protons aromatiques vicinaux. Le singulet à 5,93 ppm correspond au proton C₋₇ entre les deux groupements phénoliques.

La substance 5 est aussi un alcaloïde nouveau. Il cristallise dans l'acétone en donnant des cristaux jaunes, fondant à F 258° et n'ayant pas de pouvoir rotatoire.

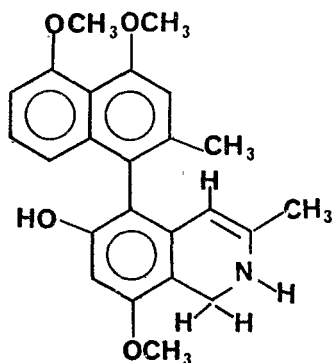
L'analyse élémentaire, confirmée par la spectrométrie de masse, permet de lui attribuer la formule C₂₄H₂₅O₄N (PM 391).

Le spectre UV révèle la présence du chromophore du diméthoxy 4', 5'-naphthalène (λ max 232 et 310 nm, log ε 4,83 et 4,40) renforcé par un autre chromophore (λ max 336 et 375 nm, log ε 4,54 et 4,55).

Sur le spectre IR, des bandes d'absorption à 3.440 cm⁻¹ et 3.330 cm⁻¹ sont attribuables à des hydrogènes mobiles (groupement amine secondaire et hydroxyle).

Le spectre de RMN possède :

- un singulet de trois protons à 1,50 ppm attribuable à un groupement méthyle porté par un carbone insaturé,
- un singulet de trois protons à 2,43 ppm correspondant à un groupement méthyle sur un carbone aromatique,
- deux doublets d'un proton chacun à 2,80 et 3,26 ppm (J = 16 Hz) dus à un système AB,
- trois singulets de trois protons chacun à 3,83, 3,90 et 3,93 ppm attribuables à des groupements méthoxyle portés par des cycles insaturés,



Ancistrocongolensine 5.

— un singulet d'un proton à 4,16 ppm correspondant à un proton oléfinique,

— deux singulets d'un proton à 5,95 et 6,60 ppm attribuables à deux protons aromatiques isolés.

Ce spectre de RMN est identique à celui de l'ancistrocongine, mise à part la présence de deux groupements méthoxyle supplémentaires à 3,83 et 3,90 ppm.

On peut donc proposer la structure 5 et le nom d'ancistrocongolensine pour cet alcaloïde nouveau.

CONCLUSION

Des écorces de racines et des écorces de tiges d'*Ancistrocladus congolensis*, cinq alcaloïdes, dont quatre nouveaux, ont été isolés :

(+) ancistrocladine,
(—) ancistrocladine (déjà connue),
O-méthylancistrocladine,
ancistrocongine,
ancistrocongolensine.

Ces alcaloïdes appartiennent aux deux séries d'épimères déjà décrits :

— série méthyl 1 β de la (—) ancistrocladine (alcaloïde extrait d'*A. heyneanus* et *A. tectorius*) avec la (—) ancistrocladine et l'O-méthyl ancistrocladine ;

— série méthyl 1 α de l'ancistrocladonine (alcaloïde extrait d'*A. ealaensis*) avec la (+) ancistrocladine.

Ancistrocladus congolensis, d'origine africaine, serait donc le trait d'union entre *A. tectorius*, d'origine asiatique et *A. ealaensis*, d'origine africaine.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

ÉCORCES DE RACINES ET DE RHIZOMES.

Extraction des alcaloïdes totaux : 800 g de poudre d'écorces sont alcalinisés par 300 ml d'ammoniaque dilué au 1/2. L'extraction est menée de façon classique dans un Soxhlet avec du chlorure de méthylène. Dans la solution organique froide un précipité se forme, il est isolé (487 mg). Le chlorure de méthylène filtré est extrait à plusieurs reprises par de l'acide sulfurique à 5 % (V/V). Les solutions acides sont réunies et extraites par du chlorure de méthylène, après alcalinisation par l'ammoniaque. Les phases organiques, lavées, séchées sont distillées à sec ; le résidu pèse 9,213 g soit un rendement de 1,2 % (en tenant compte du précipité dans le chlorure de méthylène froid). Le précipité de 487 mg est de la (—) ancistrocladine pure.

Chromatographie des alcaloïdes totaux : les 9,213 g sont chromatographiés sur une colonne contenant 300 g d'alumine. L'élution se fait par fraction de 300 ml.

Fractions	Solvant	Poids	Alcaloïdes
1 à 10	Benzène	315 mg	Huile
11 à 16	Benzène/Ether 95/5	622 mg	Huile
17 à 23	Benzène/Ether 90/10	659 mg	Huile
24 à 53	Ether	269 mg	(+) ancistrocladine 2
54 à 61	Ether/Méthanol 99/1	602 mg	(+) ancistrocladine 2 (-) ancistrocladine 1
62 à 83	Ether/Méthanol 99/1	4.929 mg	(-) ancistrocladine 1
84 à 100	Ether/Méthanol 95/5	617 mg	(-) ancistrocladine 1 O-méthylancistrocladine 3
101 à 102	Ether/Méthanol 95/5	120 mg	O-méthylancistrocladine 3
103 à 105	Méthanol	223 mg	O-méthylancistrocladine 3 Ancistrocongine 4 Ancistrocongolensine 5

Les fractions 103 à 105 sont réunies et chromatographiées sur colonne de 6 g d'alumine désactivée par 10 % d'eau. L'élution se fait par fraction de 5 ml.

Fractions	Solvant	Poids	Alcaloïdes
1 à 5	Benzène	—	—
6 à 10	Benzène/Ether 50/50	—	—
11 à 13	Ether	84 mg	O-méthylancistrocladine 3
14 à 16	Ether/Méthanol 99/1	22 mg	O-méthylancistrocladine 3 Ancistrocongolensine 5
17 à 21	Ether/Méthanol 99/1	34 mg	Ancistrocongolensine 5
22 à 25	Ether/Méthanol 90/10	21 mg	Ancistrocongolensine 5 Ancistrocongine 4
26 à 31	Ether/Méthanol 90/10	42 mg	Ancistrocongine 4

ÉCORCES DE TIGES.

Extraction des alcaloïdes totaux : 400 mg d'écorces de tiges sont pulvérisés, puis alcalinisés par 400 ml d'ammoniaque diluée à 50 %. L'extraction est réalisée par le chlorure de méthylène dans un appareil du type Soxhlet. La solution organique est extraite à plusieurs reprises par une solution d'acide sulfurique à 5 % (V/V). Les solutions acides sont réunies et extraites par du chlorure de méthylène, après alcalinisation par l'ammoniaque. Les phases organiques, lavées, séchées sont distillées à sec ; le résidu pèse 7 g, soit un rendement de 1,7 %.

Chromatographie des alcaloïdes totaux : les 7 g d'alcaloïdes totaux sont chromatographiés sur 210 g d'alumine. On élue par fractions de 200 ml.

Fractions	Solvant	Poids	Alcaloïdes
1 à 7	Benzène	—	—
8 à 32	Benzène/Ether 95/5	126 mg	Huile
33 à 37	Benzène/Ether 90/10	701 mg	Huile
38 à 42	Benzène/Ether 80/20	101 mg	(+) ancistrocladine 2
43 à 47	Benzène/Ether 50/50	1.553 mg	(+) ancistrocladine 2 (-) ancistrocladine 1
48 à 50	Ether	422 mg	(-) ancistrocladine 1
51 à 89	Ether/Méthanol 99/1	357 mg	(-) ancistrocladine 1
90 à 93	Ether/Méthanol 98/2	647 mg	(-) ancistrocladine 1
94 à 116	Ether/Méthanol 95/5	1.878 mg	(-) ancistrocladine 1
117 à 126	Ether/Méthanol 90/10	714 mg	(-) ancistrocladine 1
127 à 150	Ether/Méthanol 80/20	310 mg	(-) ancistrocladine 1
151	Méthanol	524 mg	2 autres taches non étudiées Mélange non étudié

(+) ANCISTROCLADINE 2.

Les fractions 38 à 42 et 24 à 53 des chromatographies des alcaloïdes totaux des tiges et des racines cristallisent dans le chloroforme (75 ml).

F 258^o-259^o : $[\alpha]_{578}^{20} = + 27^{\circ}$ (méthanol).

Analyse : trouvé C 73,52 % H 7,21 % O 15,76 % N 3,51 : calculé C 73,68 % H 7,17 % O 15,71 % N 3,44 pour C₂₅H₂₉O₄N (PM 407).

Spectre de masse : pics à m/e 407 (M⁺), 406, 405, 392, 378, 376.

Spectre UV : (λ max nm) log ϵ (230) 4,84, (292) 4,01, (305) 4,04, (322) 3,95, (335) 3,85.

Spectre IR : 3330 cm⁻¹ (OH), 3440 cm⁻¹ (NH).

Spectre de RMN : 0,90 (d J = 6 C-3-CH₃), 1,45 (d J = 6,5 C-1-CH₃), 1,75-1,95 (2d Jgem 17,5 C-4-H₂), 2,14 (s C-2'-CH₃), 3,10 (m J = 6 C-3-H), 3,83 (s C-8-OCH₃), 3,95 (s C-5'-OCH₃), 4,00 (s C-4'-OCH₃), 4,30 (q J = 6 C-1-H), 6,49 (s C-7'-H), 6,81 (s C-3'-H), 6,81 (2d J = 2 et 8 C-8'-H), 7,28 (t J = 8 C-7'-H).

N-ACÉTYL (+) ANCISTROCLADINE.

15 mg de (+) ancistrocladine sont mis en solution dans 1 ml d'un mélange à parties égales de méthanol et de chloroforme. On ajoute 1 ml d'anhydride acétique et on laisse 12 h à la température du laboratoire. Après traitement habituel, on isole un produit pulvérulent (14 mg).

$[\alpha]_{578}^{20} + 120^{\circ}$ (méthanol).

Spectre de masse : M⁺ à m/e 449.

Spectre UV : (λ max nm) log ϵ (230), 4,83, (291) 4,04, (305) 4,07, (321) 3,96, (336) 3,87.

Spectre IR : 1.650 cm⁻¹ (NCOCH₃).

Spectre de RMN : 2,20 (s N-COCH₃).

O, N-DIACÉTYL (+) ANCISTROCLADINE.

15 mg de (+) ancistrocladine sont dissous dans 2 ml de pyridine ; on ajoute 2 ml d'anhydride acétique et on laisse 12 heures à la température du laboratoire. Après traitement habituel, on isole 16 mg d'un produit amorphe.

$[\alpha]_{578}^{20} + 40^{\circ}$ (méthanol).

Spectre de masse : pics M⁺ à m/e 491.

Spectre UV : (λ max nm) log ϵ (230) 4,82, (290) 4,04, (305) 4,09, (321) 3,92, (336) 3,85.

Spectre IR : 1.780 cm⁻¹ (OCOCH₃) 1.640 cm⁻¹ (NCOCH₃).

Spectre de RMN : 1,70 (s C-6-OCOCH₃), 2,20 (s N-COCH₃).

N-FORMYL (+) ANCISTROCLADINE.

50 mg de (+) ancistrocladine sont mis en suspension dans 10 ml de formiate d'éthyle fraîchement distillés et chauffés à 150° pendant 24 heures en tube scellé. Après traitement habituel 48 mg sont recueillis et cristallisés dans l'acétone.

F 212-214°; $[\alpha]_{D}^{20} + 109^{\circ}$ (méthanol).

Spectre de masse : pics à m/e 435 (M⁺), 434, 420, 407.

Spectre UV : (λ max nm) log ϵ (231) 4,72, (295) 4,04, (306) 4,03, (320) 3,94, (335) 3,83.

Spectre IR : 1.660 cm⁻¹ (N-CHO).

Spectre de RMN : 0,92-1,10 (2 d J = 6,5 C-3-CH₃), 1,41 (d J = 6,5 C-1-CH₃), 2,14-2,18 (2 s C-2'-CH₃), 5,12-5,58 (2 q J = 6,5 C-1-H), 8,20-8,33 (2 s N-CHO).

O-MÉTHYL N-FORMYL (+) ANCISTROCLADINE.

35 mg du produit N-formylé sont dissous dans le méthanol et mis en contact avec une solution étherée de diazométhane pendant 24 h. Après traitement par les procédés habituels, le dérivé méthyl cristallise dans l'éther (34 mg).

F 218-219°; $[\alpha]_{D}^{20} + 88^{\circ}$ (méthanol).

Spectre UV : (λ max nm) log ϵ (229) 4,83, (291) 4,04, (308) 4,10, (321) 3,95, (335) 3,91.

Spectre IR : 1.670 cm⁻¹ (N-CHO).

Spectre de RMN : 3,64 (s C-6-OCH₃), 8,15-8,30 (2 s N-CHO).

D, N-DIMÉTHYL (+) ANCISTROCLADINE.

25 mg du dérivé O-méthyl, N-formyl sont traités par l'hydrure d'aluminium lithium dans le tétrahydrofurane à reflux pendant 8 h. Après traitement par les procédés classiques, on obtient le dérivé diméthylé par cristallisation dans l'acétone (16 mg).

F 172-173°; $[\alpha]_{D}^{20} + 14^{\circ}$ (méthanol).

Spectre de masse : pics à m/e (M⁺) 420, 404.

Spectre UV : (λ max nm) log ϵ (230) 4,79, (290) 4,00, (306) 4,06, (321) 3,95, (335) 3,90.

Spectre IR : 2.790 cm⁻¹ (N-CH₃).

Spectre de RMN : 1,04 (d J = 6,5 C-3-CH₃), 1,55 (d J = 7 C-1-CH₃), 1,90 (d J = 5 C-4-H₂), 2,10 (s C-2'-CH₃), 2,41 (s N-CH₃), 3,63 (s C-6-OCH₃), 3,93 (s C-8-OCH₃), 3,96 (s C-5'-OCH₃), 4,01 (s C-4'-OCH₃), 6,55 (s C-7-H), 6,81 (m C-6' et 3'-H).

O-METHYLANCISTROCLADINE 3.

Les fractions 11 à 13 de la chromatographie sur colonne d'alumine désactivée des alcaloïdes totaux des racines cristallisent dans l'éther (45 mg).

F 196-197°; $[\alpha]_{D}^{20} - 35^{\circ}$ (Pyridine).

Analyse : Trouvé C 72,53 % H 7,87 % O 16,22 % N 3,38 % calculé C 74,08 % H 7,41 % O 15,18 % N 3,32 % pour C₂₆H₃₁O₄N (PM 421).

Spectre de masse : pics à m/e 421 (M⁺), 420, 407, 392.

Spectre UV : (λ max nm) log ϵ (231) 4,85, (292) 4,08, (305) 4,14, (320) 4,00, (336) 3,95.

Spectre IR : 3.340 cm⁻¹ (NH).

Spectre de RMN : 0,96 (d J = 6,5 C-3-CH₃), 1,42 (d J = 7 C-1-CH₃), 2,08 (s C-2'-CH₃), 3,60 (s C-6-OCH₃), 3,91 (s C-8-OCH₃), 3,97 (s C-5'-OCH₃), 4,01 (s C-4'-OCH₃), 6,50 (s C-7-H), 6,80 (s C-3'-H).

ANCISTROCONGINE 4.

Les fractions 26 à 31 de la chromatographie sur colonne d'alumine désactivée des alcaloïdes totaux des racines cristallisent dans l'acétone (29 mg).

F 298-299°; $[\alpha]_{D}^{20} 0^{\circ}$ (méthanol).

Analyse : Trouvé C 75,97 % H 5,99 % O 13,96 % N 4,08 % Calculé C 76,06 % H 6,09 % O 13,81 % N 4,03 % pour C₂₂H₂₁O₃N (PM 347).

Spectre de masse : pics à m/e 347 (M⁺) 346, 332, 318.

Spectre UV : (λ max nm) log ϵ (232) 4,43, (310) 4,22, (342) 4,47, (376) 4,57.

Spectre IR : 3.330 cm⁻¹ (OH); 3.440 cm⁻¹ (NH).

Spectre de RMN : 1,50 (s C-3-CH₃), 2,46 (s C-2'-CH₃), 2,83 et 3,23 (2 d J = 16 C-1-H₂), 3,93 (s C-4'-OCH₃), 4,06 (s C-4-H), 5,93 (s C-7-H), 6,60 (s C-3'-H), 7,60-7,70 (m C-5'6'7' et 8'-H).

ANCISTROCONGOLENSINE 5.

Les fractions 17 à 21 de la chromatographie sur colonne d'alumine désactivée des alcaloïdes totaux des racines cristallisent dans l'acétone (20 mg).

F 258° ; $[\alpha]_{D}^{20}$ 0° (méthanol).

Analyse : Trouvé C 72,50 % H 7,20 % O 16,12 % N 4,18 %. Calculé C 73,63 % H 6,44 % O 16,35 % N 3,58 % pour C₂₄H₂₅O₄N (PM 391).

Spectre de masse : pics à m/e 391 (M⁺), 375, 346, 331.

Spectre UV : (λ max nm) log ϵ (232), 4,83, (310) 4,40, (336) 4,54, (374) 4,55.

Spectre IR : 3.330 cm⁻¹ (OH), 3.440 cm⁻¹ (NH).

Spectre de RMN : 1,50 (s C-3-CH₃), 2,43 (s C-2'-CH₃), 2,80-3,26 (2 d J = 16 C-1-H₂), 3,83 (s C-8-OCH₃), 3,90 (s C-5'-OCH₃), 3,93 (s C-4'-OCH₃), 4,16 (s C-4-H), 5,95 (s C-7-H), 6,60 (s C-3'-H).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] FOUCHER (J. P.), POUSSET (J. L.), CAVÉ (A.), BOUQUET (A.) et PARIS (R. R.). — *Plantes méd. et Phytothér.*, 1971, V, 16.
- [2] FOUCHER (J. P.), POUSSET (J. L.), CAVÉ (A.) et PARIS (R. R.). — *Plantes méd. et Phytothér.*, 1975, IX, 26-31.
- [3] LÉONARD (J.). — *Bull. Soc. Roy. Bot. Belg.*, 1949, LXXXII, 33.
- [4] GOVINDACHARI (T. R.), PARTHASARATHY (P. C.). — *Indian J. Chem.*, 1970, 8, 567-9.
- [5] GOVINDACHARI (T. R.), NAGARATAN (K. N.), PARTHASARATHY (P. C.), RAJAGOPALAN (T. G.) et DESAIH (K.). — *J. C. S. Perkin*, 1974, 1, 1413-17.
- [6] FOUCHER (J. P.). — Thèse Doctorat d'Etat (Pharmacie), Paris-Sud, 1974.
- [7] SCOTT (A. I.). — Interpretation of the U. V. spectra of natural products, Pergamon Press-Oxford, 1964.