

NOUVEAUX ALCOIDES DES FEUILLES DE CRYPTOCARYA PHYLLOSTEMON KOST.

A.O. DIALLO, H. MEHRI, Michel PLAT et T. SEVENET*

Laboratoire de Chimie thérapeutique II, SDI 62330 au CNRS, Faculté de Pharmacie, Université de Paris-Sud, rue J.- B. Clément, F 92296 Chatenay Malabry Cédex

* Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS, Ave. de la Terrasse, F 91198 Gif sur Yvette

Le genre pantropical *Cryptocarya* (Lauracées) comporte 350 espèces dont 19 se retrouvent en Nouvelle Calédonie. *C. phyllostemon* Kost est une espèce endémique croissant en terrain minier sur sol péridotique (granodiorite).

Une étude chimique antérieure fut menée simultanément par deux laboratoires différents sur deux lots récoltés, l'un, 644 S (plante entière), en 1974 et l'autre, PC-NC 219 (écorce de tige), en 1976 sur les monts Dzumacs (vallée de la haute Ouinné). Deux mémoires communs relatent l'isolement dans le premier lot, de 7 alcaloïdes et de 6 dans le second (1,2). Trois alcaloïdes seulement étaient communs aux deux lots : les deux quaternaires, phyllocryptine et phyllocryptonine ainsi qu'un alcaloïde tertiaire majoritaire, l'antofine 1.

L'échantillon étudié ici, N°157 S, récolté en 1968 par l'un de nous (T.S.) dans la région de la haute Rivière Bleue, près du lieu-dit, La Cabane Pérignon, fut d'abord identifié à C. gracilis Schlechter, puis à C. phyllostemon Kost, à la suite d'une révision. Sept alcaloïdes, tous tertiaires, ont été isolés de ce lot et n'ont en commun avec les deux autres lots que l'antofine 1 et, avec un lot seulement, la phyllostémine 4. Parmi les cinq autres, trois sont déjà décrits : tylophorinine 2, tylophorinine 5 dans une Asclépiadacée Tylophora asthmatica Wight et Arn. (3, 4, 5, 6) et oubacryptine 3 dans C. oubatchensis Schlechter (7). Les deux autres sont nouveaux : isotylophorinine 6 (Fig. 1) et 4-O-méthyl-phyllostémine 7 (Fig. 2).

R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	
OCH ₃ H OCH ₃ 11 H	OCH ₃ OCH ₃ OCH ₃ OCH ₃ OCH ₃	OCH ₃ OCH ₃ OH OH OCH ₃	H OCH ₃ H OCH ₃ OCH ₃	Н ОН Н Н	Н Н Н Н ОН	antofine 1 tylophorinine 2 oubacryptine 3 tylophorinidine 5 isotylophorinine 6



Figure 2

L'isotylophorinine 6, F 248° - 250° C possède une formule brute $C_{23}H_{25}N0_4$ déduite de la composition centésimale : C%=73.03, H%=3.82 et de la masse moléculaire (eims) M_r =379. Elle est donc isomère de 2 et en possède des caractéristiques spectroscopiques très voisines (4) à l'exception du spectre de RMN du 1 H, alors que dans celui de 2, les hydrogènes benzyliques et azométhyléniques en 9 apparaissent sous forme de deux doublets à 3.80 et 4.97 ppm (J_{gem} =14Hz), le spectre de 6 ne présente 9-H que sous forme d'un singulet (1H) à 4.78 ppm.

L'isotylophorinine 6 diffère donc de la tylophorinine 2 par la position du groupement hydroxyle allylique situé en 9 dans 6 et en 14 dans 2.

La 4-O-méthyl-phyllostémine 7, F 185°-187°C possède une formule brute $C_{22}H_{25}NO_3$ déduite de sa masse moléculaire M_r = 351 (eims) et de la microanalyse : C%=75.24, H%=7.22, N%=4.00. Elle présente de grandes analogies avec la phyllostémine 4 mais possède, à la place de l'un des groupes hydroxyles de cette dernière, un groupement méthoxy mis en évidence par un poids moléculaire supérieur de 14 u.m. et un signal supplémentaire à 3,71 ppm en RMN du 1H . La position en est déterminée par examen des spectres de masse de 4 et de 7. Ces spectres présentent en commun un pic m/z 137 attribué à l'ion (a) (Fig. 3) ; un pic de m/z 107 dans 4 se retrouve déplacé à m/z 121 dans 7 et est attribué à l'ion (b).

OH
OH
OH
OH
OH

$$CH_2$$

(a) $m/z = 137$
(b) $\begin{cases} R = H : m/z = 107 \\ R = CH_3 : m/z = 121 \end{cases}$

Figure 3

Il est remarquable de constater que deux échantillons de la même espèce : 644S et 157S, récoltés à la même période (mars-avril) et sur le même sol péridotitique, mais à des altitudes différentes et à quelques années d'intervalle possèdent seulement en commun deux alcaloïdes. Les échantillons récoltés proviennent vraisemblablement d'écotypes.



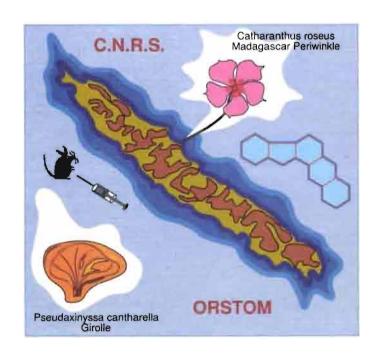
Bibliographie:

- Bick I.R.C., Sinchai W., Sévenet T., Ranaivo A., Nieto M. et Cavé A., Planta medica 89, 205 (1980)
- 2. Cavé A., Lebœuf M., Moskowitz H., Ranaivo A., Bick I.R.C., Sinchai W., Nieto M., Sévenet T. et Cabalion P., Aust. J. Chem. 42, 2243-63 (1989)
- 3. Govindachari T.R., Pai B.R. et Nagarajan K., J. Chem. Soc., 2801 (1954)
- 4. Govindachari T.R, Pai B.R, Ragade I.S., Rajappa S. et Viswanathan N., *Tetrahedron* 14, 288-295 (1961)
- 5. Mulchandani N.B., Iyer B.B. et Badheka I.P., Chem. Ind., 505 (1971)
- 6. Govindachari T.R, Viswanathan N., Radhakrisnan J., Pai B.R, Nagarajan K. et Subramaniam P.S., *Tetrahedron* 29, 881-897 (1973)
- 7. Gellert E., in "Alkaloids: chemical and biological perspectives (Ed. S.W. Pelletier) 5, p.55, (Wiley-Interscience, New-York) (1987)

Troisième Symposium sur les substances naturelles d'intérêt biologique de la région Pacifique-Asie

Nouméa, Nouvelle-Calédonie, 26-30 Août 1991

ACTES



Editeurs : Cécile DEBITUS, Philippe AMADE,

Dominique LAURENT, Jean-Pierre COSSON