

Présence de phaeanthine dans une Ménispermacée africaine :
Triclisia patens Oliver.

Préparation et étude de quelques-uns de ses dérivés ammoniums
quaternaires

mand. par l'auteur au lieu
J. R. BOISSIER (*), A. BOUQUET, G. COMBES, C. DUMONT, M. DEBRAY (**).

Le catalogue des alcaloïdes et des espèces végétales en renfermant, dressé récemment par WILLAMAN et ses collaborateurs [15] mentionne une seule espèce du genre *Triclisia* (*Triclisia giletti* Stan.), appartenant à la flore du Congo, étudiée du point de vue chimique. Une autre espèce, *Triclisia saccauxii* Diels, est signalée dans l'ouvrage de WATT et ses collaborateurs [14] comme contenant des alcaloïdes. A partir du *Triclisia giletti*, CASTAGNE [2] et DELVAUX [3] ont décrit des alcaloïdes nommés respectivement trichisine, trichiséine et éfrine, pour lesquels ces auteurs proposent seulement les formules brutes.

Une étude préliminaire ayant décelé la présence d'alcaloïdes dans les différentes parties du *Triclisia patens* Oliver, nous en avons entrepris l'extraction et l'étude systématique.

I. — DONNÉES ETHNOBOTANIQUES.

Le *Triclisia patens* Oliver, est une liane dioïque, mésophanérophite de la zone forestière tropicale d'Afrique Occidentale [6] appartenant aux Ménispermacées. Cette plante est assez abondante dans les formations forestières littorales de la Côte-d'Ivoire, particulièrement dans les zones dégradées. Elle y forme d'importants buissons qui rejettent vigoureusement ; les tiges volubiles présentent des vrilles qui les fixent aux supports environnants. Au contact du sol, elles ont la propriété de se marcotter, de place en place, en émettant des racines et en donnant ainsi naissance à d'autres individus. Petit à petit, elles s'enfouissent dans le sol et continuent de grossir, tout en reliant plusieurs plants apparemment isolés.

(*) Laboratoire de Pharmacologie, 15, rue de l'École-de-Médecine. Paris-6°.

(**) Manuscrit reçu le 15 mai 1963.



O.R.S.T.O.M. Fonds Documentaire

N° : 28478

Cote : B

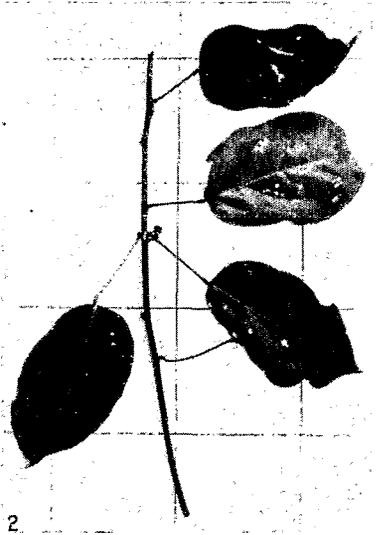
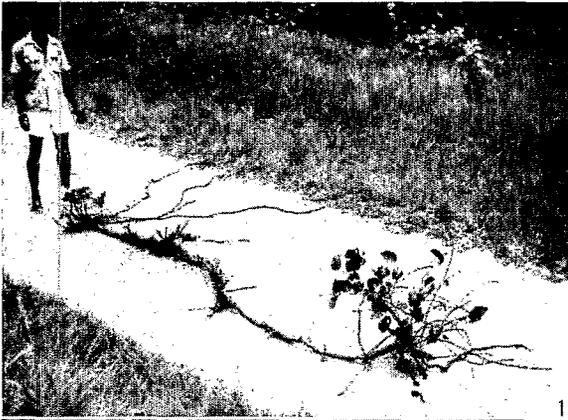


FIG. 1. — *Triclisia patens*. Tige souterraine traçante et partie aérienne.

FIG. 2. — *Triclisia patens*. Rameau fleuri (le carré = 10 cm de côté).



FIG. 3. — *Triclisia patens*. Fleur mâle.

Les feuilles sont alternes, arrondies à la base, ovées, terminées au sommet par un long acumen ; elles mesurent 15 à 20 cm de long sur 10 à 12 cm de large. De chaque côté de la nervure centrale, se trouvent trois à quatre nervures latérales, la première paire étant opposée et située à la base du limbe, donnant ainsi l'apparence d'une feuille trinervée à la base. Le pétiole, qui mesure de 5 à 6 cm de long, possède un renflement à chacune de ses extrémités et forme un angle prononcé avec le plan de la feuille ; il est, ainsi que les nervures inférieures, finement pubescent.

Les inflorescences mâles (les seules observées) sont des cymes ramassées, axillaires, poussant en général sur le vieux bois. Les fleurs de 3 à 4 mm, comportent trois pétales et trois étamines et sont de couleur jaune.

La structure des tiges et des racines est caractéristique ; ces dernières sont constituées par des anneaux successifs de faisceaux isolés, séparés par du tissu conjonctif. Les cambiums successifs n'apparaissent pas à l'intérieur du cylindre

FIG. 4 : *Triclisia patens*. Souche d'un plant.

FIG. 5 : Coupe d'une tige souterraine à faisceaux concentriques.



central, mais immédiatement à l'extérieur de celui-ci. Des cellules scléreuses limitent chaque nouvel anneau avant même la différenciation des faisceaux [11].

Cette plante est bien connue des Africains qui lui donnent les noms suivants : *Korolou* (Shien), *Kindé Tiéré* (Ashanti), *Kenté Kéré* (Abbron), *Kénengui* (Koulango), *Loru Iri* (Gouro), *Atouraré* (Abouré), *Abubro* (Ebrié).

Son utilisation la plus répandue se trouve dans le traitement des œdèmes : le traitement consiste à donner en boisson et en lavements, le décocté de feuilles et de tiges, tandis que la pulpe de feuilles est utilisée pour frictionner les régions intéressées. Dans la région de Bondoukou, elle passe pour combattre l'anémie et les douleurs articulaires. Les Aboures administrent le décocté de feuilles en instillations nasales et oculaires, en lavements et en bains contre l'épilepsie. En pays Gouro, la poudre d'écorce passe pour un remède des chancres syphilitiques et de la lèpre : la pulpe d'écorce est en général prescrite en lavements, tandis que le décocté sert à baigner le malade. Les Shiens boivent du vin de palme additionné de sel et de suc de feuilles de *Triclisia* pour calmer la toux et autres affections bronchiques. Certains guérisseurs ébriés utilisent cette plante comme calmant dans les affections cardiaques (décocté d'écorce ou de racines, en lavements).

II. — ETUDE CHIMIQUE.

La plante séchée, réduite en poudre, est délipidée par l'éther de pétrole, puis soumise à une macération ammoniacale. L'extraction des bases est réalisée par de l'éther ou du chloroforme au soxlhet. Après passage des alcaloïdes dans l'acide

chlorhydrique dilué et alcalinisation par l'ammoniaque, les alcaloïdes totaux sont extraits par l'éther et pesés. Les résultats suivants ont été obtenus :

- feuilles, 2,8 % ;
- racines, 3,8 %.

Ces alcaloïdes, obtenus sous forme d'une poudre brune friable ont été soumis à la chromatographie en couche mince selon la méthode générale de ДОРКЕ [4] en utilisant comme support du Kieselgel G et comme phase mobile un mélange de chloroforme, d'acétate d'éthyle et de méthanol dans les proportions (2 : 2 : 1). Dans ces conditions, et après révélation par la lumière U. V. ou par le réactif de DRAGENDORFF, on observe quatre taches de Rf respectivement 0,08 - 0,16 - 0,38 - 0,49, la seconde étant de loin la plus importante.

Par chromatographie sur alumine Merck standard de la solution benzénique des alcaloïdes totaux (10 g d'alcaloïdes dans 100 cm³ de benzène sur 125 g d'alumine), on élue par le benzène une fraction importante représentant en poids 44 % des alcaloïdes totaux, soit 1,68 % par rapport à la plante. Par cristallisation de cette fraction dans l'acétone, on obtient un produit cristallisé en prismes présentant un double point de fusion : 144°, puis 220° (micro-Kofler) qui, par cristallisations successives, dans le méthanol ou l'isopropanol, fond d'une manière constante à 220°.

Analyse pour C₃₈H₄₂O₆N₂ (622) [après séchage sept heures à 80° ; 0,1 mm Hg].

Calculé % : C 73,3 ; H 6,8 ; O 15,4 ; N 4,5

Trouvé % : C 73,3 ; H 6,7 ; O 15,1 ; N 4,5

P. M. 490-510 [Rast] ; (626) [potentiométrie] :

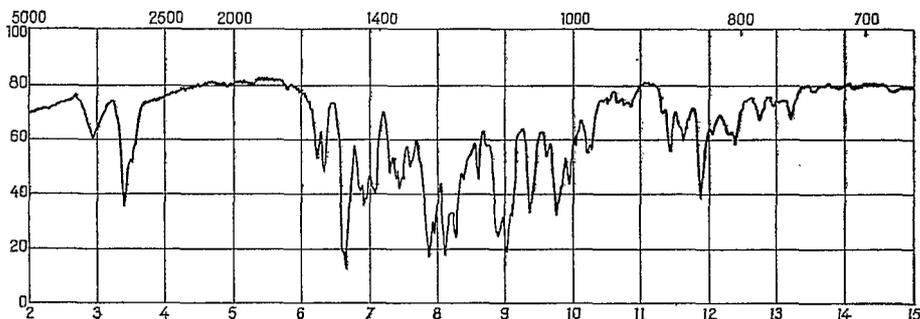
Calculé % : OCH₃ 19,9 ; N(CH₃) 4,08

Trouvé % : OCH₃ 19,8 ; N(CH₃) 4,03

(α)_D²⁰ — 254 (chloroforme)

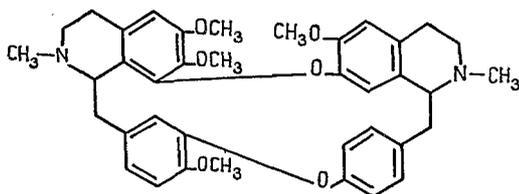
Spectre U. V. : λ max. : 281 mμ, ε = 6 940 (éthanol)

Spectre I. R. : voir figure.



Spectre infra-rouge.

En raison de l'origine de la plante (Ménispermacées) et des caractéristiques physico-chimiques du produit obtenu (formule brute, spectre U. V. notamment), on pouvait penser que l'alcaloïde isolé appartenait à la série des bis-benzyl-isoquinoléines dont il existe un grand nombre de représentants connus. L'examen plus approfondi des constantes (P. F., pouvoir rotatoire) restreignait nos possibilités à la phaeanthine (I) ou L-tétrandrine [7, 8, 13].



Dès que nous avons pu nous procurer un échantillon de phaeanthine authentique (1), nous avons pu conclure avec certitude à l'identité de notre alcaloïde principal avec la phaeanthine. Le point de fusion du mélange avec la phaeanthine n'est pas abaissé, les deux produits ont le même Rf en chromatographie sur couche mince et les spectres I. R. (K Br) sont pratiquement superposables.

Nous avons préparé le nitrate de phaeanthine et plusieurs dérivés quaternaires nouveaux (seul l'iodométhylate avait déjà été décrit).

Nitrate : P. F. 225-30 (dec.).

Analyse : pour $C_{38}H_{44}O_2N_2$ (748)

Calculé % : C 60,8 ; H 6,0 ; N 7,4

Trouvé % : C 60,7 ; H 6,1 ; N 7,1

Iodométhylate, obtenu par action de l'iodure de méthyle sur la phaeanthine en solution dans le méthanol ou l'acétone. P. F. 275° (dec.) bloc Maquenne et 227°-229° (au micro-Koffler). Le produit est peu soluble dans l'eau à froid (env. 1 p. 100).

Analyse : $C_{40}H_{48}O_2N_2I_2$ (906) [après séchage huit heures à 80° sous 0,1 mm Hg].

Calculé % : I 27,9 ; Trouvé % : I 27,6

Bromométhylate : préparé comme l'iodométhylate.

F. 296° (au bloc Maquenne) après recristallisation dans l'éthanol à chaud. Le produit est facilement soluble dans l'eau à froid (10 p. 100 environ).

Analyse : pour $C_{40}H_{48}O_2N_2Br_2$ (après séchage trois heures à 100° sous 1 mm de Hg).

Calculé % : Br 19,6 ; Trouvé % : Br 19,5

(1) Aimablement fourni par le Dr J. WALKER.

Bromopropargylate : par action du bromure de propargyle en solution dans l'éther, on obtient des cristaux qui après recristallisation dans un mélange alcool-éther présentent un P. F. de 207-209° (micro-Kofler).

Analyse : pour $C_{14}H_{18}O_6N_2Br_2$ (860).

Calculé % : Br 18,5 ; Trouvé % Br 18,0

Iodoéthylate : préparé de la même manière que l'iodométhylate. P. F. 260° (dec.).

Chlorobenzylate : Obtenu par chauffage du chlorure de benzyle en solution acétonique, P. F. 228°.

Analyse : pour $C_{52}H_{56}O_6N_2Cl_2$ (875)

Calculé % : Cl 8,0 ; Trouvé % : Cl 7,9

Parachloro-chlorobenzylate : Obtenu comme le produit précédent par action du chlorure de p.chloro-benzoyl, P. F. 220° (dec.).

Analyse pour $C_{52}H_{54}O_6N_2Cl_4$ (944) :

Calculé % : Cl 15,1 ; Trouvé % : Cl 14,6

(A suivre).