

**TRAVAUX  
ET DOCUMENTS  
DE L'O.R.S.T.O.M.**

**PLANTES MÉDICINALES CONGOLAISES**

*MEIOCARPIDIUM, LIMACIOPSIS...*

---



**A. FOURNET**



## ÉDITIONS DE L'OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE OUTRE-MER

### RENSEIGNEMENTS, CONDITIONS DE VENTE

Pour tout renseignement, abonnement aux revues périodiques, achat d'ouvrages et de cartes, ou demande de catalogue, s'adresser au :

SERVICE DES PUBLICATIONS DE L'ORSTOM  
70-74, route d'Aulnay - 93140 BONDY (France)

- Tout paiement sera effectué par chèque bancaire barré ou par C. C. P., au nom du Service des Publications ORSTOM-C.C.P. : 22.272-21 Y PARIS.
- Achat au comptant possible à la bibliothèque de l'ORSTOM, 24, rue Bayard, 75008 PARIS.

### I - CAHIERS ORSTOM

BIOLOGIE	Océanographie
ENTOMOLOGIE MÉDICALE ET PARASITOLOGIE	Pédologie
HYDROBIOLOGIE	Sciences Humaines
HYDROLOGIE	

<i>séries trimestrielles</i>	Abonnement:	France 120 F.	
		Etranger 156 F.	36,30 US dollars

GÉOLOGIE - <i>série semestrielle</i>	Abonnement:	France 96 F.	
		Etranger 120 F.	28,00 US dollars

### II - BULLETIN ANALYTIQUE D'ENTOMOLOGIE MÉDICALE ET VÉTÉRINAIRE

12 numéros par an (15 fascicules)	Abonnement:	France 115 F.	
		Etranger 130 F.	30,25 US dollars

*Nous vous signalons, en vente à l'O.R.S.T.O.M. :*

#### Féticheurs et médecines traditionnelles du Congo-Brazzaville.

A. Bouquet

21x27, 282 p., fotogr., Collect. Mémoires de l'ORSTOM, n° 36,

I.S.B.N. : 2-7099-0040-8 ..... H.T. F. 144,00

#### Plantes médicinales du Congo-Brazzaville

A. Bouquet

21x27, 112 p., Coll. Trav. et Doc. de l'ORSTOM, n° 13,

I.S.B.N. : 2-7099-0106-4 ..... H.T. F. 38,00

TRAVAUX ET DOCUMENTS DE L'ORSTOM

N° 111

**PLANTES MÉDICINALES CONGOLAISES**

*MEIOCARPIDIUM, LIMACIOPSIS...*

---

*par*

**A. FOURNET**

*Cet ouvrage a fait l'objet d'une thèse soutenue le 31 mars 1978  
à l'Université de PARIS-SUD - Centre d'Orsay, pour obtenir le  
grade de Docteur de l'Université.*

---

« La loi du 11 mars 1957 n'autorisant, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41,  
« d'une part, que les «copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste  
« et non destinées à une utilisation collective» et, d'autre part, que les analyses et les courtes  
« citations dans un but d'exemple et d'illustration, «toute représentation ou reproduction  
« intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou  
« ayants cause, est illicite» (alinéa 1er de l'article 40).  
« Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait  
« donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code Pénal».

---



## Table des Matières

INTRODUCTION	7
PREMIERE PARTIE	
RECHERCHES CHIMIQUES PRELIMINAIRES	
I - Méthodes	11
II - Résultats	17
DEUXIEME PARTIE	
ETUDE D'UNE ANNONACEE :	
<u>LE MEIOCARPIDIUM LEPIDOTUM Engl. et Diels</u>	
I - Généralités botaniques sur la	
famille des Annonacées	45
1 - Introduction	45
2 - Morphologie externe	45
3 - Feuilles	46
4 - Inflorescences	47
5 - Division de la famille des Annonacées	49
6 - Répartition des genres congolo-	
gabonais par sous-familles et	
sous-tribus	51
II - Intérêts et emplois de quelques	
Annonacées congolaises	53
III - <u>Meiocarpidium lepidotum Engl. et Diels</u>	57
1 - Généralités	57
2 - Description botanique	57
3 - Utilisation locale	59

IV - Travaux antérieurs sur les Annonacées d'Afrique Centrale	61
V - Etude chimique du <u>Meiocarpidium</u> <u>lepidotum</u>	63
1 - Généralités sur les alcaloïdes isoquinoléiques	63
2 - Tests phytochimiques préliminaires	69
3 - Extraction et isolement des constituants neutres et alcaloïdiques	69
4 - Etude d'un produit neutre : le polycarpol	70
5 - Etude des alcaloïdes : alcaloïde A : méthoxyathérosperminine alcaloïde B : N-oxyméthoxyathérosperminine	74 77 77
6 - Conclusion	80

### TROISIEME PARTIE

#### ETUDE D'UNE MENISPERMACEE :

#### LE LIMACIOPSIS LOANGENSIS Engl.

I - Généralités sur les Menispermacées	83
1 - Morphologie externe	83
2 - Structure anatomique	85
3 - Division de la famille des Menispermacées	86
4 - Classification des Menispermacées africaines	86
5 - Répartition géographique	88

II - Etude du <u>Limaciopsis loangensis</u>	91
1 - Généralités	91
2 - Description	91
3 - Utilisation locale	92
III - Travaux antérieurs sur les Ménispermacées africaines	97
IV - Etude chimique	99
1 - Tests phytochimiques préliminaires	99
2 - Extraction et isolement des constituants alcaloïdiques	99
3 - Etude des alcaloïdes :	105
alcaloïde A	105
alcaloïde B	109
alcaloïde C	112
alcaloïde D	114
alcaloïde E	117
alcaloïde F	119
alcaloïde G	121
alcaloïde H	125
alcaloïde I	128
alcaloïde J	129
alcaloïde K	131
alcaloïde L	133
4 - Conclusion	136
PARTIE EXPERIMENTALE	139
BIBLIOGRAPHIE	173

## INTRODUCTION

L'étude des plantes médicinales fait appel à de nombreuses disciplines scientifiques, telles que la botanique, la chimie, les sciences médicales et pharmaceutiques.

On peut aborder cette étude de deux façons, soit en effectuant des enquêtes ethnobotaniques auprès des guérisseurs et des féticheurs, soit en faisant de la prospection botanique systématique en forêt, en récoltant et en testant des échantillons de plantes à partir d'un critère préétabli, par exemple appartenance à une famille botanique ou présence d'un type de constituant chimique. Ces tests permettent de détecter des principes actifs tels que les alcaloïdes, les quinones, les flavonoïdes, les hétérosides, etc...

Si les tests se révèlent positifs, les organes intéressants de la plante sont récoltés pour une étude en laboratoire. Dans ce travail, nous avons utilisé uniquement la technique de la prospection botanique avec des tests phytochimiques, et d'après les résultats de ces tests, nous avons choisi deux plantes pour une étude chimique approfondie.

L'étude ethnobotanique des plantes médicinales congolaises a été menée sous la direction de A. BOUQUET, qui en a également suivi l'étude phytochimique préliminaire.

Avant d'exposer les résultats obtenus au cours de ces recherches je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à M. le Professeur CAMUS, Directeur Général de l'O.R.S.T.O.M., pour l'intérêt qu'il a toujours bien voulu porter à l'étude des plantes médicinales africaines.

J'adresse mes chaleureux remerciements au Général BOUQUET qui m'a initié aux techniques de recherches sur le terrain et, m'a confié le sujet de cette thèse.

Je tiens à assurer de ma sincère et reconnaissante gratitude M. le Professeur CAVÉ qui m'a initié dès 1971 à l'étude des substances d'origine végétale, qui m'a toujours si aimablement accueilli dans son laboratoire où j'ai pu terminer ce travail, m'a dirigé avec compétence et bienveillance, et me fait le grand honneur de juger cette thèse.

Je tiens à remercier Mr. le Professeur LIORET qui a bien voulu présider le jury de cette thèse.

Mr. le Professeur POUSSET qui a accepté de juger cette thèse, trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'intérêt qu'il a toujours porté à l'étude des plantes médicinales africaines.

Je suis tout particulièrement reconnaissant à Mr. HOCQUEMILLER qui m'a fait profiter de son expérience de la chimie et m'a aidé dans l'interprétation des spectres de masse et de RMN.

Que Mr. le Professeur LEBOEUF veuille bien trouver ici ma reconnaissance pour les conseils qu'il m'a prodigués.

Je ne manquerais pas de remercier Mr. P. SITA pour l'aide qu'il m'a apporté pour la détermination botanique de toutes les récoltes.

Je tiens à remercier, tout particulièrement, Melles GUINAUDEAU, VAQUETTE, Mme AVENEL dont les conseils m'ont été précieux.

Je remercie également mes collaborateurs Brazzavillois: A. MALONGA, B. M'PASSI dont l'aide m'a été précieuse sur le terrain.

**Première Partie**

**RECHERCHES CHIMIQUES PRÉLIMINAIRES**

## RECHERCHES CHIMIQUES PRÉLIMINAIRES

Les résultats présents ici, ont été obtenus pendant les années 1973 - 1974 et 1977, au cours de différentes prospections éthno-botaniques effectuées au Congo-Brazzaville. (1) Les recherches ont été particulièrement axées sur la végétation forestière du Mayombe, du Chaillu et de la Sangha. (1)

Il est bon de noter que nous avons dû négliger plus d'une centaine de tests se rapportant à des plantes dont la détermination botanique s'est avérée impossible même au niveau du genre.

Pour un certain nombre de plantes mentionnées ici, la détermination de l'espèce est encore douteuse : l'herbier du Centre ORSTOM de Brazzaville ne permettant pas de lever certaines incertitudes, le double des herbiers est confié au Museum National d'Histoire Naturelle de Paris pour élucider ces problèmes de déterminations.

### I - METHODES UTILISEES (2) (3)

#### - Alcaloïdes

5 g d'organes frais sont broyés au mortier avec du sable de façon à dilacérer les tissus et libérer le contenu cellulaire. La pâte obtenue est reprise par 10 ml d'acide

chlorhydrique au 1/10, puis filtrée après macération de quelques minutes. Les alcaloïdes sont recherchés sur des prises d'essai de 1 ml de filtrat, réparties dans des tubes à hémolyse, au moyen de 5 gouttes des réactifs de Mayer (M) et de Dragendorff (D).

L'importance du précipité permet une appréciation grossière de la teneur en alcaloïdes de la plante.

L'obtention d'un louche très faible observable sur fond noir (+) ainsi qu'un louche net sans précipité (+) indique la présence de traces d'alcaloïdes.

Un louche net flocculant au bout de quelques minutes (++) est obtenu pour une teneur alcaloïdique de 0,1 à 0,3 % d'alcaloïdes totaux.

Après un précipité net et immédiat (+++) on peut estimer que la plante contient 0,3 à 1 % d'alcaloïdes totaux.

Si le précipité est très abondant (++++) il y a plus de 1 % d'alcaloïdes dans la plante.

Un précipité n'indique pas forcément la présence d'alcaloïdes, celui-ci pouvant être produit par divers corps (choline, amines diverses, protides solubles, etc...), il est nécessaire de confirmer la présence d'alcaloïdes par une extraction en milieu alcalin.



5 g à 10 g de drogue, pulvérisée grossièrement au mortier, sont humectés par 1 ml d'ammoniaque au 1/2 et placés dans une fiole conique. Ajouter 30 ml du mélange éther - chloroforme (3 - 1 v/v), boucher et laisser macérer 24 heures en agitant de temps en temps. Après filtration dans une ampoule à décantation, le solvant est épuisé à 3 reprises par 10, 5, et 5 ml d'acide chlorhydrique au 1/5. Les alcaloïdes sont recherchés sur la liqueur acide au moyen des réactions citées plus haut. Le mode d'appréciation de la quantité d'alcaloïdes est la même que celle employée sur le test préliminaire.

- Flavonoïdes (Fl.)

5 à 10 g de drogue fraîche grossièrement broyée sont portés à ébullition pendant 5 minutes dans 100 ml d'eau. Après refroidissement et filtration, à 5 ml du filtrat, on ajoute 5 ml d'alcool chlorhydrique, 0,50 g environ de copeaux de magnésium et quelques gouttes d'alcool isoamylique qui rassemble la coloration rose, orangée ou rouge violacé produite lorsqu'il y a des flavonoïdes (flavonols, flavones, flavanones).

- Saponosides (Sap.)

On utilise la propriété qu'ont les solutions aqueuses de saponosides de donner par agitation une mousse persistante.

15 ml d'une décoction à 10 % sont placés dans un tube à essai de 16 mm de diamètre et 160 mm de hauteur. La lecture est effectuée après agitation horizontale pendant 10 secondes et repos pendant 10 minutes.

Les résultats sont exprimés en fonction de la hauteur de la mousse obtenue donnée en centimètres.

Eventuellement, ces indications sont complétées par la détermination de l'indice mousse (I.M.).

- Tanins

Les tanins sont aussi caractérisés à partir du décocté précédent par :

- les colorations ou les précipités (  $\nabla$  ) qu'ils donnent avec une solution de chlorure ferrique à 1 % ( $\text{FeCl}_3$ ) observé avec une solution à 1 % de gélatine salée à 10 % (G.S.).

- Quinones

Une indication de la présence de quinones peut être obtenue en alcalinisant franchement, par quelques gouttes de lessive de soude, 2 ml du décocté précédent.

On obtient avec les quinones libres une coloration allant du rouge au violet, parfois difficile à interpréter. Dans ce cas il est nécessaire d'employer la méthode suivante :

5 g de drogue sont broyés au mortier. La pâte, humectée par quelques gouttes d'acide chlorhydrique au 1/5, est placée dans une fiole conique bouchée avec 30 ml du mélange éther - chloroforme. Après 24 heures de macération, le solvant est filtré. 2 ml sont agités avec 2 ml de solution de soude au 1/10.

On obtient en présence de quinones une coloration rose orangée-rouge ou violacée de la phase aqueuse (réaction dite de BORNRÄGER).

5 ml d'extrait purifié (chloroforme acide) sont évaporés à l'air libre dans une capsule. Le résidu est repris par quelques gouttes d'éthanol. La solution alcoolique en présence du réactif de BRISSEMORET et COMBES (solution aqueuse d'acétate de nickel à 5 %) donne une coloration selon la nature des quinones. Avec les benzoquinones, on obtient une coloration bleue et un précipité, avec les naphtoquinones une coloration violette sans précipité, et avec les anthraquinones une coloration rouge sans précipité.

- Glucosides cyanogénétiques

1 à 2 g de plante fraîche broyée sont introduits dans le fond d'un tube à essai avec 1 à 2 gouttes de toluène qui déclenche l'hydrolyse de l'hétéroside s'il y a lieu. On bouche le tube en coinçant à l'intérieur une bandelette de papier filtre imprégnée extemporanément du réactif de GRIGNARD modifié par ARMSTRONG et DILLEMANN (réactif picro-sodé). Le papier coloré en jaune clair prend une teinte rouge en présence de vapeur d'acide cyanhydrique par formation d'isopurpurate alcalin.

Cette coloration .très sensible (de l'ordre de quelques mg) s'observe en quelques heures.

- Sterols et terpènes

1 g de plante broyée est mis à macérer avec 20 ml d'éther dans un flacon bouché, pendant 24 heures. Quelques gouttes de la solution étherée sont évaporées sur un verre de montre. Le résidu est dissous dans 2 gouttes d'anhydride acétique. L'addition d'une goutte d'acide sulfurique pur développe en présence de produits stéroliques ou terpénique, une coloration mauve virant au vert (L.B.) : un essai comparatif est fait avec l'acide sulfurique seul et la coloration éventuelle notée.

## II - RÉSULTATS

Les résultats concernent 206 espèces appartenant à 40 familles. Notre intérêt s'est plus particulièrement porté sur les Annonacées (31 espèces), les Apocynacées (15 espèces), les Loganiacées (14 espèces), les Rubiacées (43 espèces) et les Rutacées (8 espèces).

Au laboratoire, les tests d'alcaloïdes sont vérifiés par une extraction chloroformique au Soxhlet sur 10 à 100 g de drogues alcalinisés par l'ammoniaque. Après un passage en phase aqueuse acide puis de nouveau dans un solvant organique, les alcaloïdes totaux sont séchés, puis pesés. Le rendement est indiqué dans la colonne observation.

Une étude de l'extrait brut en C.C.M. sur plaques de Kieselgel G Merck, avec comme solvant le mélange chlorure de méthylène - méthanol (95 - 5 v/v ou 90 - 10 v/v selon le cas) et comme révélateur le réactif de Dragendorff permet d'avoir une idée du nombre de bases existantes.

Ces tests ont montré la présence d'alcaloïdes dans 65 plantes réparties dans les 12 familles suivantes :

- Ancistrocladacées, Annonacées, Apocynacées, Capparidacées, Dichapétalacées, Euphorbiacées, Loganiacées, Ménispermacées, Rubiacées, Rutacées, Samydacées, Sapindacées.

7 plantes, appartenant à 3 familles, contiennent des quinones :

- Ebénacées, Myrsinacées, Rubiacées.

La présence de glucosides cyanogénétiques est signalée dans 4 plantes appartenant à 4 familles :

- Flacourtiacées (très général), Papilionacées, Passifloracées, Rubiacées.

La présence de flavonoïdes est relevée dans 5 plantes appartenant à 3 familles :

- Césalpiniciacées, Euphorbiacées, Flacourtiacées.

Les saponosides semblent présents dans 39 plantes en proportions variables.

Les composés stéroïdiques et terpéniques sont assez fréquents, mais leur recherche systématique n'est pas toujours possible sur le terrain à cause de l'utilisation de solvants (éther) qui présente un certain danger.

La présence de tanins est assez répandue chez les plantes en quantités variables.

Les résultats des tests sont classés par familles botaniques dans l'ordre alphabétique.

	Herb.	Test	Alc.		Fl	Sap	Tannin		Q	HCN	LB	Observ.
			M	D			FeCl <sub>3</sub>	GS				
<u>ANACARDIACEES</u>												
Dacryodes sp.												
Ecorces		468	0	0	0	+	↓bleu noir	↓	0	0	-	
Racines			0	0	0	+	↓bleu noir	↓	0	0	-	
<u>ANGISTROCLADACEES</u>												
Ancistrocladus congolensis J. Léo- nard	3207	348										
Ecorces			+++	+++	0	0	↓vert	↓	- +	0	-	étudié (4)
Racines			+++	+++	0	0	↓vert	↓	+	0	-	
<u>ANNONACEES</u>												
Artabotrys rufus de Wildeman	3776	562										
Ecorces			+++	+++	0	0	0	0	0	0	0	5 à 6 bases 1,32 %
Racines			+++	+++	0	0	0	0	0	0	0	5 à 6 bases 1,26 %
Artabotrys thom- sonii Oliv.	3479	516										
Ecorces			+++	+++	0	0	↓brun	↓	0	0	-	
Racines			+++	+++	0	0	↓brun	↓	0	0	-	
Artabotrys sp.	3089	304										
Feuilles			+	+	0	0	0	0	0	0	-	
Ecorces			+	+	0	0	0	0	0	0	-	
Racines			+	+	0	0	0	0	0	0	-	
Enantia chlorantha Oliv.	3458	505										
Ecorces			++++	++++	0	0	0	0	0	0	-	étudié (5)
Racines			++++	++++	0	0	0	0	0	0	-	
Friesodielsia enghiana (Diels) Verde	3449	500										
Ecorces			0	0	0	0	+	+	0	0	-	
Racines			0	0	0	0	+	+	0	0	-	
Isolona hexaloba Engl.	3331	470										
Ecorces			++++	++++	0	0	+	+	0	0	+	en cours d'étude
Racines			++++	++++	0	0	+	+	0	0	+	

	Herb.	Test	Alc.		Fl	Sap	Tanin		Q	HCN	LB	Observ.
			M	D			FeCl <sub>3</sub>	GS				
<i>Isolona pilosa</i> Diels	3459	506										
Ecorces			++	++	0	0	Vbleu	V	0	0	++	étudié
Racines			+++	+++	0	0	Vbleu	V	0	0	++	(6)
<i>Isolona zenkeri</i> Engl.	3210	350										
Ecorces			-	-	0	0	+	+	0	0	-	étudié
Racines			+	+	0	0	+	+	0	0	-	(7)
<i>Isolona</i> sp.	4045	741										
Fruits			+	+	0	0	0	0	0	0	-	
Feuilles			+	+	0	0	0	0	0	0	-	
Ecorces			+++	+++	0	0	0	0	0	0	-	
Racines			+++	+++	0	0	0	0	0	0	-	
<i>Letestudoxa lanuginosa</i>	3622	517										
Feuilles			0	0	0	0	+	0	0	-	-	
Tiges			+	0	0	0	Vbrun	V	0	-	-	
Racines			+	0	0	0	Vbrun	V	0	-	-	
<i>Meiocarpidium lépidotum</i> (Oliv.) Engl. et Diels	3337	478										
Ecorces			+++	0	0	0	0	0	0	0	+	étudié
Racines			+++	0	0	0	0	0	0	0	+	(8) (9)
<i>Neostenanthera</i> sp.	3127	316										
Feuilles			0	0	0	0	0	0	0	0	-	
Ecorces			0	0	0	+	0	0	0	0	-	
Racines			0	0	0	+	0	0	0	0	-	
<i>Pachypodanthium confine</i> Engl et Diels	3219	358										
Feuilles			+	+	0	0	0	0	0	0	0	étudié
Ecorces			++	++	0	0	0	0	0	0	+	(10) (11)
Racines			+++	+++	0	0	0	0	0	0	+	
<i>Polyalthia</i> sp.	3698	541										
Tiges			+++	++	-	-	-	-	-	-	-	
Racines			+++	+++	-	-	-	-	-	-	-	
<i>Uvaria gabonensis</i> Engl. et Diels	3117	314										
Feuilles			0	0	0	0	0	0	0	0	-	
Ecorces			0	0	0	+	0	0	0	0	-	
Racines			0	0	0	+	0	0	0	0	-	



	Herb.	Test	Alc.		Fl	Sap	Tanin		Q	HCN	LB	Observ.
			M	D			FeCl <sub>3</sub>	GS				
Uvaria muricata Pierre var. sua- veolens Le Thomas	3282	415										
Ecorces			0	0	0	0	√bleu noir	√	0	0	-	
Racines			0	0	0	0	√bleu noir	√	0	0	-	
Uvaria poggei Engl. et Diels var. ani- sotricha Le Thomas	3288	410										
Ecorces			++	++	0	0	0	0	0	0	-	
Racines			++	++	0	0	0	0	0	0	-	
Uvaria scabrida Oliv.	3270	398										
Feuilles			0	0	0	0	0	0	0	0	-	
Ecorces			0	0	0	0	0	0	0	0	-	
Racines			0	0	0	0	0	0	0	0	-	
Uvaria sp.	3623	518										
Feuilles			0	0	0	0	√mar. vert	√	0	-	-	
Tiges			0	0	0	0	√mar. vert	√	0	-	-	
Racines			0	0	0	0	√bleu	√	0	-	-	
Uvariastrium pynaer- tii de Wild.	3473	512										
Ecorces			0	0	0	0	√brun	√	0	0	-	
Racines			0	0	0	0	√brun	√	0	0	-	
Uvariadendron mo- ludense (Engl. et Diels) R.E. Fries	3283	417										
Ecorces			+	+	0	0	0	0	0	0	-	
Racines			+	+	0	0	0	0	0	0	-	
Uvariadendron sp.	3317	451										
Ecorces			0	0	0	0	+	+	0	0	-	
Racines			0	0	0	0	+	+	0	0	-	
Uvariopsis congo- lana R.E. Fries	3209	349										
Ecorces			+++	+++	0	0	0	0	0	0	-	étudié
Racines			+++	+++	0	0	0	0	0	0	-	(12)

	Herb.	Test	Alc.		Fl	Sap	Tanin		Q	HCN	LB	Observ.
			M	D			FeCl <sub>3</sub>	GS				
Xylopia le Testui	4060	749										
Feuilles			+	+	0	0	Vbrun	+	0	0	+	en cours d'étude
Tiges			+	+	0	0	Vbrun	V	0	0	+	
Racines			+++	+++	0	0	Vbrun	V	0	0	+	
Xylopia phlofo- dora	4061	751										
Ecorces			++	++	0	0	Vbrun	V	0	0	0	non confirmé
Racines			++	++	0	0	Vbrun	V	0	0	0	
Xylopia quintasii Engl. et Diels	3128	317										
Feuilles			0	0	0	0	0	0	0	0	-	
Ecorces			0	0	0	0	0	0	0	0	-	
Racines			0	0	0	0	Vbrun	V	0	0	-	
Xylopia sp.	3454	502										
Ecorces			+	+	0	0	0	0	0	0	-	
Racines			++	++	0	0	0	0	0	0	-	
Xylopia sp.	3323	459										
Ecorces			0	0	0	+	+	+	0	0	-	
Racines			+	+	0	+	+	+	0	0	-	
Xylopia sp.	3248	371										
Ecorces			0	0	0	0	0	0	+	0	-	
Racines			0	0	0	0	0	0	+	0	-	
Xylopia sp.	3106	313										
Feuilles			0	0	0	+	Vbrun	V	0	0	-	
Ecorces			0	0	0	+	Vbrun	V	0	0	-	
Racines			0	0	0	+	Vbrun	V	0	0	-	
Annonacées	3760	560										
Ecorces			0	0	-	-	-	-	-	-	-	
Racines			0	0	-	-	-	-	-	-	-	
<u>APOCYNACEES</u>												
Callichillia ma- crocalyx Schelenb ex. Markg.	3689	537										
Ecorces			++	++	0	0	0	0	0	0	0	
Racines			++++	++++	0	0	0	0	0	0	0	
Hunteria cameru- nensis K. Schum. ex Hallier	3797	570										
Ecorces			+++	+++	0	+	0	0	0	0	0	
Racines			+++	+++	0	+	0	0	0	0	+	

	Herb.	Test	Alc.		Fl	Sap	Tanin		Q	HCN	LB	Observ.
			M	D			FeCl <sub>3</sub>	GS				
<i>Oncinotis nitida</i> Benth.	3472	511										
Ecorces			++++	++++	0	0	+	+	0	0	-	
Racines			++++	++++	0	0	+	+	0	0	-	
<i>Pleiocarpa mutica</i> Benth.	3451	517										
Feuilles			++	++	0	0	0	0	0	0	-	
Ecorces			+++	+++	0	0	0	0	0	0	-	
Racines			++++	++++	0	0	0	0	0	0	-	
<i>Pleiocera</i> af. <i>gilletii</i> Stapf	3125	318										
Feuilles			0	0	0	+	0	0	0	0	-	mucilage
Ecorces			++	++	0	0	√brun	√	0	0	-	
Racines			+++	+++	0	0	√brun	√	0	0	-	
<i>Rauwolfia rosea</i> Schum	3228	365										
Ecorces			+++	+++	0	0	0	0	0	0	-	
Racines			++++	++++	0	0	0	0	0	0	-	
<i>Tabernaemontana</i> <i>bocca</i> Stapf	3773	567										
Ecorces			+++	+++	0	0	0	0	0	0	+	
Racines			+++	+++	0	0	0	0	0	0	+	
<i>Tabernaemontana</i> af. <i>glandulosa</i> Stapf	3477	514										
Ecorces			+++	+++	0	0	+	+	0	0	-	
Racines			+++	+++	0	0	+	+	0	0	-	
<i>Tabernaemontana</i> af. <i>latifolia</i> Stapf	3202	351										
Ecorces			++++	++++	0	0	0	0	0	0	-	
Racines			++++	++++	0	0	0	0	0	0	-	
<i>Tabernaemontana</i> <i>penduliflora</i> K. Schum.	3453	518										
Ecorces			++++	++++	0	0	0	0	0	0	-	
Racines			++++	++++	0	0	0	0	0	0	-	
<i>Tabernaemontana</i> Sp.	3257	372										
Ecorces			++++	++++	0	0	0	0	0	0	-	
Racines			++++	++++	0	0	0	0	0	0	-	

	Herb.	Test	Alc.		Fl	Sap	Tanin		Q	HCN	LB	Observ.
			M	D			FeCl <sub>3</sub>	GS				
Voacanga bracteata Stapf	3131	323										
Feuilles			++	++	0	0	0	0	0	0	-	
Ecorces			+++	+++	0	0	0	0	0	0	-	
Racines			++++	++++	0	0	0	0	0	0	-	
Apocynacées	3743	558										
Ecorces			+	+	0	1,5	↓noir	+	0	0	+	
Racines			+	+	0	2	↓noir	+	0	0	+	
Apocynacées	4047	740										
Ecorces			++	++	0	0	0	0	0	0	-	
Racines			++++	++++	0	0	0	0	0	0	-	
Apocynacées	4037	743										
Feuilles			+++	+++	0	0	0	0	0	0	-	
Ecorces			+++	+++	0	1	0	0	0	0	-	
Racines			++++	++++	0	+	0	0	0	0	-	
<u>ARALIACEES</u>												
Araliacées	3685	533										
Ecorces			0	0	0	7	↓brun	↓	0	-		
Racines			0	0	0	8	↓brun	↓	0	-		
<u>CAPPARIDACEES</u>												
Ritchiea aprevalliana Wilczek	3431	480										
Ecorces			0	0	0	0	↓brun	↓	0	0	-	
Racines			0	0	0	0	↓brun	↓	0	0	-	
Ritchiea sp.	-	-										
Ecorces			+++	0	0	0	0	0	0	0		E : 0,3 %
Racines			+++	0	0	0	0	0	0	0		R : 0,7 %
Capparidacées	4039	739										6 bases principales
Ecorces			0	0	0	0	0	0	0	0		
Racines			+	+	0	0	0	0	0	0		
<u>CESALPINIACEES</u>												
Afzelia bella Harms	3242	370										
Ecorces			0	0	+	+	0	0	0	0		
Racines			0	0	+	+	0	0	0	0		

	Herb.	Test	Alc.		Fl	Sap	Tanin		Q	HCN	LB	Observ.
			M	D			FeCl <sub>3</sub>	GS				
<i>Anthonotha macrophylla</i> P. Beauv.	3104	311										
Feuilles			0	0	0	0	0	0	0	0		
Ecorces			0	0	0	+	↓bleu noir	↓	0	0		
Racines			0	0	0	+	↓bleu noir	↓	0	0		
<i>Bussea occidentalis</i> Hutch.	-	401										
Ecorces			0	0	0	0	↓bleu noir	↓	0	0		
Racines			0	0	0	0	↓bleu noir	↓	0	0		
<i>Copaifera religiosa</i> J. Léonard	3096	302										
Ecorces			0	0	0	+	↓bleu	↓	0	0		
Racines			0	0	0	+	↓bleu	↓	0	0		
<i>Cynometra</i> sp.	3147	308										
Ecorces			0	0	0	0	↓bleu	↓	0	0		
Racines			0	0	0	0	↓bleu	↓	0	0		
<i>Daniellia</i> sp.	3321	455										
Ecorces			0	0	++	+	↓brun	↓	0	0		
Racines			0	0	++	+	↓brun	↓	0	0		
<i>Dialium corbiersii</i> Staner	3100	307										
Feuilles			++	++	0	0	0	0	0	0		
Ecorces			0	0	0	0	↓brun	↓	0	0		
Racines			0	0	0	0	↓brun	↓	0	0		
<i>Hymenostegia</i> sp.	3642	525										
Ecorces			0	0	0	0	↓bleu	↓	0	0		
Racines			0	0	0	0	↓bleu	↓	0	0		
<i>Pachyclasma tessmanii</i> Harms	3320	416										
Ecorces			0	0	++	0	↓brun	0	0	0		
Racines			0	0	++	0	↓brun	0	0	0		
Césalpiniacées	3651	526										
Ecorces			0	0	0	0	↓brun	↓	0	0		
Racines			0	0	0	+	↓brun	↓	0	0		
<u>DICHAPETALACEES</u>												
<i>Dichapetalum griseisepalum</i> de Wild.	3280	406										
Ecorces			+++	+++	0	0	0	0	0	0		
Racines			+++	+++	0	0	0	0	0	0		

	Herb.	Test	Alc.		Fl	Sap	Tanin		Q	HCN	LB	Observ.
			M	D			FeCl <sub>3</sub>	GS				
Dichapetalum insignis Engl.	3133	325	-	-								
Feuilles			+	+	0	0	0	0	0	0		
Ecorces			+	+	0	0	0	0	0	0		
Racines			++	++	0	0	0	0	0	0		
Dichapetalum sp.	3196	347										
Feuilles			0	0	0	0	0	0	0	0		
Ecorces			0	0	0	0	0	0	0	0		
Racines			0	0	0	0	0	0	0	0		
Dichapetalum sp.	3319	454										
Feuilles			0	0	0	0	+	+	0	0		
Ecorces			0	0	0	0	+	+	0	0		
Racines			0	0	0	0	+	+	0	0		
<u>EBENACEES</u>												
Diospyros conocarpa Gürke et . Schum.	3076	-										
Ecorces			0	0	0	0	0	0	+++	0	+	2 quinones
Racines			0	0	0	0	0		+++	0	+	2 quinones
Diospyros physio- calcina Gürke	-	-										
Ecorces			0	0	0	0	0	0	+++	0	+	2 quinones plumbagone acide urso- lique
Racines			0	0	0	0	0	0	+++	0	+	
Diospyros sp.	3040	-										
Ecorces			0	0	0	0	0	0	+++	0	+	4 quinones
Racines			0	0	0	0	0	0	+++	0	+	5 quinones dont plum- bagone, aci- de bétuli- nique
Diospyros sp.	3470	509										
Ecorces			+	+	0	0	+	+	+++	0	+	
Racines			+	+	0	0	+	+	+++	0	+	
<u>EUPHORBIACEES</u>												
Drypetes sp.	3102	309										
Feuilles			0	0	0	0	↓bleu	0	0	0		
Ecorces			+	+	0	0	↓bleu	0	0	0		
Racines			+	+	0	0	↓bleu	0	0	0		

	Herb.	Test	Alc.		Fl	Sap	Tanin		Q	HCN	LB	Observ.
			M	D			FeCl <sub>3</sub>	GS				
Drypetes sp.	3254	376										
Ecorces			0	0	0	0	0	0	0	0		
Racines			0	0	0	+	0	0	0	0		
Drypetes sp.	3255	377										
Ecorces			0	0	0	0	0	0	0	0		
Racines			0	0	0	0	0	0	0	0		
Drypetes sp.	3290	429										
Ecorces			-	-	0	+	+	+	0	0		
Racines			+	+	0	+	+	+	0	0		
Grossera sp.	3218	357										
Feuilles			0	0	0	0	↓bleu	↓	0	0		
Ecorces			0	0	0	0	↓bleu	↓	0	0		
Racines			0	0	0	0	↓bleu	↓	0	0		
Grossera sp.	3298	434										
Ecorces			++	++	0	0	+	+	0	0		
Racines			++	++	0	0	+	+	0	0		
Keayodendron bri- deloïdes Léandri	3395	492										
Ecorces			0	0	++	+	0	0	0	0	+	
Racines			0	0	++	+	0	0	0	0	+	
Necepsia afzelii Prain	3303	441										
Feuilles			+	+	0	0	0	0	0	0		
Ecorces			++	++	0	0	0	0	0	0		
Racines			+++	+++	0	0	0	0	0	0		
Pseudogrostis- tachys sp.	3299	435										
Ecorces			0	0	0	0	↓bleu noir	↓	0	0		
Racines			0	0	0	0	↓bleu noir	↓	0	0		
Pycnocomma cheva- lieri Beille	3456	504										
Ecorces			++	++	0	0	0	0	0	0		
Racines			+++	+++	0	0	0	0	0	0		
Pycnocomma sp.	3770	566										
Ecorces			+	+	0	0	0	0	0	0	0	
Racines			+	+	0	0	0	0	0	0	0	

	Herb.	Test	Alc.		Fl	Sap	Tanin		Q	HCN	LB	Observ.
			M	D			FeCl <sub>3</sub>	GS				
<i>Erythrococca chevalieri</i> (Beille) Prain	-	758										
Feuilles			+++	+++	-	-	-	-	-	-	-	
Ecorces			++++	++++	-	-	-	-	-	-	-	
Racines			++++	++++	-	-	-	-	-	-	-	
<u>FLACOURTIACEES</u>												
<i>Phylloclinium paradoxum</i> Baill	3690	539										
Ecorces			0	0	+	0	0	0	0	+++	-	
Racines			0	0	+	0	0	0	0	+++	-	
<u>HERNANDIACEES</u>												
<i>Illigera pentaphylla</i> Welw (x)	3120 3263	315 389										
Feuilles			0	0	0	0	0	0	0	0	-	
Ecorces			+++	+++	0	+	0	0	0	0	-	
Racines			+++	+++	0	+	0	0	0	0	-	
<u>HIPPOCRATEACEES</u>												
<i>Loeseneriella clematoïdes</i> Wilczek		463										
Feuilles			0	0	0	0	+	+	0	0	-	
Ecorces			0	0	0	0	↓brun	↓	0	0		
Racines			0	0	0	0	↓brun	↓	0	0		
<u>ICACINACEES</u>												
X ..... (x)	4086	755										
Ecorces			+++	+++	0	0	↓bleu	↓	0	0	0	
Racines			0	++	0	0	↓bleu	↓	0	0	0	
<u>LAURACEES</u>												
<i>Beilschmiedia af. louisii</i> Rob. et Wilz.	3277	402										
Feuilles			0	0	0	0	↓brun	↓	0	0		
Ecorces			0	0	0	0	↓brun	↓	0	0		
Racines			0	0	0	0	↓brun	↓	0	0		
(x) - Test d'alcaloïdes non confirmé par extraction à l'éther alcalin												



Herb.	Test	Alc.		Fl	Sap	Tanin		Q	HCN	LB	Observ.
		M	D			FeCl <sub>3</sub>	GS				
Beilschmiedia variabilis Rob. et Wilz.	3262 385										
Feuilles		0	0	0	0	↓ brun	↓	0	0		
Ecorces		0	0	0	0	↓ brun	↓	0	0		
Racines		0	0	0	0	↓ brun	↓	0	0		
Beilschmiedia sp.	3329 467										
Ecorces		0	0	0	+	↓ brun	↓	0	0		
Racines		0	0	0	+	↓ brun	↓	0	0		
Ocotea af. kenyan- sis Rob. et Wild.	3166 330										
Feuilles		0	0	0	0	↓ vert	↓	0	0		
Ecorces		0	0	0	0	↓ vert	↓	0	0		
Racines		0	0	0	0	↓ vert	↓	0	0		
Ocotea sp.	3281 418										
Feuilles		0	0	0	0	↓ vert	↓	0	0		
Ecorces		0	0	0	0	↓ vert	↓	0	0		
Racines		0	0	0	0	↓ vert	↓	0	0		
<u>LECYTHIDACEES</u>											
Napoleone sp.	426										
Ecorces		0	0	0	0	0	0	0	0		
Racines		0	0	0	0	0	0	0	0		
<u>LILIACEES</u>											
Dracoena reflexa Lam.	374										
Ecorces		0	0	0	0	0	0	0	0		
Racines		0	0	0	0	0	0	0	0		
<u>LINACEES</u>											
Ochthocosmus sp.	3304 437										
Ecorces		0	0	0	0	↓ vert	↓	0	0		
Racines		0	0	0	0	↓	↓	0	0		
Ochthocosmus sp.	3322 457										
Ecorces		0	0	0	2	↓ bleu	↓	0	0		
Racines		0	0	0	2	↓ bleu	↓	0	0		



(x) - Test de quinones non confirmé par extraction à l'éther acide

Herb.	Test	Alc.		Fl	Sap	Tanin		Q	HCN	LB	Observ.
		M	D			FeCl <sub>3</sub>	GS				
X.....	4049	742									
Feuilles			0	0	0	+	+	0	0		
Ecorces			0	0	0	↓ brun	↓	0	0		
Racines			0	0	0	↓ brun	↓	0	0		
<u>MENISPERMACEES</u>											
Bernaertia cabin- densis (Exell et Mendonça) Troup.		735									
Feuilles			+	+	0	0	0	0	0	+	
Ecorces			++	++	0	0	0	0	0	+	
Racines			++++	++++	0	0,5	0	0	0	+	
Epinetrum sp.	3686	534									rendement
Ecorces			++++	++++	0	0	0	0	0	+	R. 1,84 %
Racines			++++	++++	0	0	0	0	0	0	
Limaciopsis loan- gensis Engl.	3146	332									
Feuilles			+	+	0	0	0	0	0	+	étudié
Ecorces			+++	+++	0	0	0	0	0	+	(13)
Racines			+++	+++	0	0	0	0	0	+	
Penianthus zen- keri (Engl.) Diels	3432	491									
Feuilles			0	0	0	0	0	0	0		
Ecorces			0	0	0	0	0	0	0		
Racines			0	0	0	0	0	0	0		
Tiliacora af ga- bonensis Troupin	3728	551									rendement
Feuilles			0	0	0	0	0	0	0	0	R. 0,33 %
Ecorces			+++	+++	0	0	+	0	0	0	E. 0,12 %
Racines			+++	+++	0	1,5	0	0	0	0	5 à 6 bases
Tiliacora af ova- lis Engl. et Diels (x)											
Ecorces			+++	+++	0	3	+	+	0	0	+
Racines			+++	+++	0	5,5	+	+	0	0	+
X.....	3664	529									
Ecorces			++++	++++	0	0	0	0	0	0	
Racines			++++	++++	0	0,5	0	0	0	0	

(x) - Présence d'alcaloïdes non confirmée par extraction à l'éther alcalin

33											
Herb.	Test	Alc.		Fl	Sap	Tanin		Q	HCN	LB	Observ.
		M	D			FeCl <sub>3</sub>	GS				
<u>MORACEES</u>											
Myrianthus ar- borens P. Beauv.	469										
Feuilles		0	0	0	0	0	0	0	0		
Ecorces		0	0	0	0	0	0	0	0		
Racines		0	0	0	0	0	0	0	0		
<u>MYRSINACEES</u>											
Maesa sp.	352										
Ecorces		0	0	0	0	↓bleu	↓	+	0		
Racines		0	0	0	+	↓bleu	↓	+	0		
<u>MYRTACEES</u>											
Syzygium rowlan- dii Sprague	444										
Ecorces		0	0	0	0	↓brun	↓	0	0		
Racines		0	0	0	0	↓brun	↓	0	0		
<u>OCHNACEES</u>											
Ochna arenaria de Wild. et Th. Dur.	303										
Feuilles		0	0	0	0	0	0	0	0		
Racines		0	0	0	0	0	0	0	0		
Ochna multiflora DC.	3165 331										
Feuilles		0	0	0	0	↓vert	↓	0	0		
Ecorces		0	0	0	0	↓vert	↓	0	0		
Racines		0	0	0	0	↓vert	↓	0	0		
<u>OLACACEES</u>											
Olax sp.	3350 479										
Ecorces		0	0	0	+	0	0	0	0		
Racines		0	0	0	+	0	0	0	0		
Strombosiospis tetandra Engl.	399										
Ecorces		0	0	0	0	0	0	0	0		
Racines		0	0	0	0	0	0	0	0		
<u>OLEACEES</u>											
Jasminum pauci- florum Benth. (x)	3762 561										
Ecorces		0	0	-	-	-	-	-	-		
Racines		++	++	-	-	-	-	-	-		
(x) - Présence d'alcaloïdes non confirmée par extraction à l'éther alcalin											

(x) - Présence d'alcaloïdes non confirmée par extraction à l'éther alcalin

	Herb.	Test	Alc.		Fl	Sap	Tanin		Q	HCN	LB	Observ.
			M	D			FeCl <sub>3</sub>	GS				
X.....	4056	745										
Feuilles			0	0	0	0	0	0	0	0		
Ecorces			+	+	0	0	0	0	0	0		
Racines			+	+	0	0,5	0	0	0	0		
<u>OPILLIACEES</u>												
<i>Opilia sparsifolia</i> Engl. (x)	3777	564										
Ecorces			+++	+++	0	0	+	+	0	0	0	
Racines			+++	+++	0	0	+	+	0	0	0	
<i>Rhopalopilia altescandens</i> Engl. (x)	3775	565										
Ecorces			+++	+++	0	0,5	0	0	0	0	0	
Racines			+++	+++	0	1	0	0	0	0	0	
<u>PAPILIONACEES</u>												
<i>Dalbergia aelen-sis</i> de Wild.	3103	310										
Ecorces			0	0	0	0	↓	↓	0	0		
Racines			0	0	0	0	↓	↓	0	0		
<i>Ostryoderris</i> sp.	3094	300										
Feuilles			0	0	0	0	0	0	0	+		
Ecorces			0	0	0	0	0	0	0	++		
Racines			0	0	0	0	0			+++		
<u>PASSIFLORACEES</u>												
<i>Paropsia guineen-sis</i> Oliv.		336										
Feuilles			+	+	0	0	0	0	0	+	0	
Ecorces			+	+	0	0	0	0	0	+++	0	
Racines			+	+	0	0	0	0	0	+++	0	
<u>POLYGALACEES</u>												
<i>Atroxima</i> (nove sp.) (x)	3129	319										
Feuilles			0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Ecorces			++++	++++	0	1M 250	0	0	0	0	0	
Racines			++++	++++	0	1M 250	0	0	0	0	0	
<i>Atroxima</i> sp. (x)	3296	432										
Feuilles			0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Ecorces			++++	++++	0	0	0	0	0	0	0	
Racines			++++	++++	0	0	0	0	0	0	0	
(x) - Présence d'alcaloïdes non confirmée par extraction à l'éther alcalin												

(x) - Présence d'alcaloïdes non confirmée par extraction à l'éther alcalin

	Herb.	Test	Alc.		Fl	Sap	Tanin		Q	HCN	LB	Observ.
			M	D			FeCl <sub>3</sub>	GS				
<u>RHAMNACEES</u>												
Gouania sp.	3279	405										
Feuilles			0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Ecorces			0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Racines			0	0	0	0	0	0	0	0	0	
<u>RHIZOMORACEES</u>												
Anisophyllea sp. (x)												
Feuilles			0	0	0	0	↓bleu	↓	0	0		
Ecorces			++	++	0	0	↓bleu	↓	0	0		
Racines			++	++	0	0	↓bleu	↓	0	0		
Anophyxis klaineana (Pierre) Engl.		343										
Feuilles			0	0	0	0	↓bleu	↓	0	0		
Ecorces			0	0	0	0	↓bleu	↓	0	0		
Racines			0	0	0	+	↓bleu	↓	0	0		
Bruguiera sp.	3173	332										
Feuilles			0	0	+	+	0	0	0	0		
Ecorces			0	0	0	+	↓bleu	↓	0	0		
Racines			0	0	0	+	↓bleu	↓	0	0		
<u>RUBIACEES</u>												
Argocoffea scandens (x) (K.Schuum) J.F. Leroy	3641	523										
Ecorces			++++	++++	0	0,5	0	0	0	0		
Racines			++++	++++	0	0,5	0	0	0	0		
Canthium sp.	3474	513										
Ecorces			0	0	0	0	↓bleu	↓	0	0		
Racines			0	0	0	0	↓bleu	↓	0	0		
Canthium sp.	3257	382										
Ecorces			0	0	0	0	↓vert	↓	0	++		
Racines			0	0	0	+	↓vert	↓	0	++		
Cephaelis mannii (Hook.f.) Hiern	3134	324										
Feuilles			0	0	0	0	↓	↓	0	0	0	
Ecorces			0	0	0	0	↓	↓	0	0	0	
Racines			0	0	0	0	↓	↓	0	0	0	
(x) - Présence d'alcaloïdes non confirmée par extraction à l'éther alcalin												

[illegible]



Herb.	Test	Alc.		Fl	Sap	Tanin		Q	HCN	LB	Observ.
		M	D			FeCl <sub>3</sub>	GS				
Leptactina mannii Hook.f.	288										
Feuilles		0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Ecorces		0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Racines		0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Leptactina pyraertii de Wild.	289										
Feuilles		0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Ecorces		0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Racines		0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Neurosea sp.	3258 383										
Ecorces		+	+	0	0	0	0	0	0	0	
Racines		++	++	0	0	0	0	0	0	0	
Pauridiantha ma- yumbensis (R. Good) Brem.	3078 -										
Feuilles		0	0	0	0	↓bleu	↓	0	0	0	
Ecorces		0	0	0	0	↓bleu	↓	0	0	0	
Racines		0	0	0	0	↓bleu	↓	0	0	0	
Pauridiantha sp.	3079										
Ecorces		0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Racines		0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Pavetta sp.	3194 342										
Feuilles		++	++	0	0	0	0	0	0	0	
Ecorces		+	+	0	0	0	0	0	0	0	
Racines		+++	+++	0	0	0	0	0	0	0	
Pavetta sp.	3105 312										
Feuilles		+	+	0	0	0	0	0	0	0	
Ecorces		++	++	0	0	↓vert	↓	0	0	0	
Racines		+++	+++	0	0	↓vert	↓	0	0	0	
Pavetta zimmerman- nia Vahl	3165 333										
Feuilles		0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Ecorces		++	++	0	+	0	0	0	0	0	
Racines		+++	+++	0	+	0	0	0	0	0	
Porterandia sp.	3302 440										
Ecorces		0	0	0	0	+	+	0	0	0	
Racines		0	0	0	0	+	+	0	0	0	

(x) - Présence d'alcaloïdes non confirmée par extraction à l'éther alcalin

	Herb.	Test	Alc.		Fl	Sap	Tanin		Q	HCN	LB	Observ.
			M	D			FeCl <sub>3</sub>	GS				
X.....	3229	361										
Ecorces			0	0	0	0	↓brun	↓	0	0		
Racines			0	0	0	+	↓brun	↓	0	0		
X.....	3132	326										
Feuilles			0	0	0	0	↓brun	↓	0	0		
Ecorces			0	0	0	0	↓brun	↓	0	0		
Racines			0	0	0	+	↓brun	↓	0	0		
X.....	3672	531										
Ecorces			0	0	0	1	+	0	0	0		
Racines			+	+	0	2	+	0	0	0		
X.....	3707	544										
Ecorces			++	++	-	-	-	-	-	-		
Tiges			+	+	-	-	-	-	-	-		
X..... (x)	3697	540										
Feuilles			+++	+++	0	6	↓vert	0	0	0	0	
Ecorces			++	++	0	2	↓vert	0	0	0	0	
Tiges			+++	+++	0	1	↓vert	0	0	0	0	
X.....	3625	519										
Feuilles			0	0	0	0	↓brun	↓	0	0		
Ecorces			0	0	+	0	↓brun	↓	0	0		
Racines			0	0	0	1	↓brun	↓	0	0		
X.....	4053	744										rendement
Feuilles			++++	++++	0	0	0	0	0	0		R. 1 %
Ecorces			++++	++++	0	1	0	0	0	0		E. 0,54 %
Racines			++++	++++	0	1	0	0	0	0		F. 0,4 %
X.....	4055	746										3 bases
Feuilles			0	0	0	0	0	0	0	0		
Ecorces			0	0	0	0	0	0	0	0		
Racines			0	0	0	0	0	0	0	0		
X.....	4057	747										
Feuilles			0	0	0	0	↓brun	↓	+	0		
Ecorces			0	0	0	0	↓brun	↓	+	0		
Racines			0	0	0	0	↓brun	↓	0	0		

(x) - Présence d'alcaloïdes non confirmée par extraction à l'éther alcalin

Herb.	Test	Alc.		Fl	Sap	Tanin		Q	HCN	LB	Observ.
		M	D			FeCl <sub>3</sub>	GS				
X.....	4058	748									
Feuilles			+	+	0	0	0	0	0		
Ecorces			+	+	0	0	0	0	0		
Racines			+	+	0	0	0	0	0		
X.....	4064	754									
Ecorces			0	0	0	0	↘brun	↘	0	0	0
Racines			0	0	0	0	↘brun	↘	0	0	0
X.....	4062	752									rendement
Ecorces			++	++	0	1	0	0	0	0	E. 0,6 %
Racines			+++	+++	0	1	0	0	0	0	F. 0,8 %
Feuilles			+++	+++	0	1	0	0	0	0	3 bases
<u>RUTACEES</u>											
Araliopsis soyau-											
xii Engl.	3332	471									
Ecorces			++++	++++	0	+	↘bleu	0	0	0	+
Racines			++++	++++	0	+	↘bleu	0	0	0	+
Araliopsis sp.	3482	520									
Ecorces			+++	+++	0	0	0	0	0	0	
Racines			+++	+++	0	0	0	0	0	0	
Balsamocitrus sp.	3253	375									
Ecorces			+	+	0	0	0	0	0	0	
Racines			++	++	0	+	0	0	0	0	
Fagara af. pubes-											
cens A. Chev.	3478	515									
Feuilles			+++	+++	0	0	↘brun	↘	0	0	
Fruits			++	++	0	0	↘brun	↘	0	0	
Ecorces			++++	++++	0	0	↘brun	↘	0	0	
Racines			++++	++++	0	0	↘brun	↘	0	0	
Oriciopsis gla-											
berrima Engl.	3182	337									
Feuilles			++	++	0	0	0	0	0	0	
Ecorces			+++	+++	0	0	0	0	0	0	
Racines			+++	+++	0	0	0	0	0	0	
Oricia gabonensis											
Pierre	3483	519									
Ecorces			+++	+++	0	0	0	0	0	0	étudié
Racines			+++	+++	0	0	0	0	0	0	(16)

[illegible]

Herb.	Test	Alc.		Fl	Sap	Tanin		Q	HCN	LB	Observ.
		M	D			FeCl <sub>3</sub>	GS				
<u>THYMELEACEES</u>											
Craterosiphon af. scandens Engl. et Gilg.	3732	554									
Ecorces		0	0	0	1	↓brun	!	0	0	+	
Racines		+	+	0	2,5	↓brun	+	0	0	+	
<u>VIOLACEES</u>											
Allexis cauliflo- ra Taton	3653	528									
Ecorces		0	0	0	0	0	0	0	0		
Racines		0	0	0	0	0	0	0	0		
X.....	3720	547									
Ecorces		0	0	-	-	-	-	-	-		
Racines		0	0	-	-	-	-	-	-		

**Deuxième Partie**

**ÉTUDE D'UNE ANNONACÉE :**

**LE *MEIOCARPIDIUM LEPIDOTUM* Engl. et Diels**

GÉNÉRALITÉS BOTANIQUE  
SUR LA FAMILLE DES ANNONACÉES

1 - INTRODUCTION

Les Annonacées sont classées dans la série des Thalamiflores ordre des Ranales ou dialycarpiques.

Les Annonacées forment une des familles les plus naturelles et les plus homogènes, tant par leur morphologie que par leur habitat. On dénombre actuellement environ 120 genres et 1 100 espèces répandues sous les tropiques, la plupart en forêt dense humide de basse altitude, dans l'ancien monde comme dans le nouveau. Le seul genre commun aux deux hémisphères est le genre Xylopia. La flore malgache est relativement moins riche en Annonacées. (17)

2 - MORPHOLOGIE EXTERNE

Ce sont des arbres, des arbustes ou des lianes caractérisés par une odeur aromatique spéciale que l'on retrouve particulièrement dans les écorces, les fleurs et les fruits de la plupart des espèces. (18)

Les arbres n'atteignent jamais de grandes dimensions, les plus grands mesurent 30 à 40 m de hauteur (Hexalobus crispiflorus, Cleistopholis glauca, C. patens, Xylopia Quintasii, X. Staudtii, X. le Testui, X. Hypolampra, X. phloiodora, X. Pynaertii, Monodora myristica). (18)



Le bassin guinéo Congolais semble particulièrement riche en genre lianescent. Ce sont des lianes le plus souvent robustes, ou formant des buissons, ou encore des lianes grêles à petites fleurs.

L'écorce est généralement gris-clair et ornementée d'un réseau de crêtes étiré verticalement; en section oblique, comme chez les Ebénacées (Diospyros); un cerne noir borde la section vers l'extérieur.

L'arrachage de cette écorce en lanières longitudinales est aussi caractéristique.

Le tronc est cylindrique, droit, chez la plupart des grands arbres. Il est remarquablement cannelé depuis la base chez Hexalobus crispiflorus.

### 3 - FEUILLES

Les Annonacées sont caractérisées par l'absence complète de stipules. Les feuilles simples, alternes et distiques ne sont jamais ni lobées, ni dentées, généralement à pétiole court ou subsessile. La consistance varie de coriace à membraneuse. Le limbe est souvent bleuté à la face inférieure. Elles sont penninervées. Les nervures sont souvent imprimées à la face supérieure, et saillantes à la face inférieure. L'indument est généralement constitué de poils simples. Quelques genres sont remarquables par la présence fréquente de poils étoilés, Uvaria, Pachypodanthium, Enantia; un seul genre, Meiocarpidium présente des poils écailleux peltés. (17)

#### 4 - INFLORESCENCES

Les fleurs sont souvent solitaires, ou rassemblées en fascicules, cymes ou panicules sur les rameaux, mais les cas de cauliflorie sont fréquents. Les inflorescences apparaissent quelquefois au niveau du sol, comme chez Uvariopsis congolana, U. Vanderstii, U. solheidii, U. le Testui, Thonnera congolana.

Pour le genre Artabotrys, lianescent, les inflorescences composées de quelques fleurs sont fixées sur un crochet recourbé ayant une forme très particulière et opposé à une feuille.

Hermaphrodites ou rarement unisexuées, les fleurs d'Annonacées sont du type 3, avec 3 sépales (parfois 2), plus ou moins soudés, à préfloraison valvaire ou plus rarement imbriquées, persistants ou caducs.

Les pétales très souvent jaunes ou verts, à préfloraison également valvaire ou légèrement imbriquée, sont en général au nombre de 6, disposés en 2 cercles de 3, mais leur nombre se réduit parfois à 4, également sur 2 cercles de 2. Certains genres ne possèdent qu'un cercle de 3 pétales (Enantia, Dennettia).

Les étamines, toujours nombreuses, sont rassemblées en spirale au centre de la fleur autour des carpelles et ne se composent que d'anthères blanches, serrées les unes contre les autres et apparaissent comme coupées au sommet. Elles ont également servi de base à certaines classifications.

La présence de staminodes dans l'androcée est rare chez les Annonacées.

Au centre du mamelon, occupant le coeur de la fleur, se trouvent des carpelles, blancs ou colorés, nombreux, plus rarement peu nombreux ou réduits à un seul. Ces carpelles sont en général libres entre eux (avec un ou plusieurs ovules par carpelle) ou plus rarement, réunis en un ovaire à une seule loge garnie de placentas pariétaux (Isolona, Monodora).  
-----

Le fruit est très important dans la séparation des genres. On distingue deux types principaux : les syncarpes et les polycarpes.

Les syncarpes vrais proviennent de la transformation de l'ovaire unique en une masse charnue pluriséminée (Monodora et Isolona).  
-----

Les pseudosyncarpes proviennent de la soudure des carpelles dans le fruit (Annona, Anonidium ; Le testudoxa, Pachypodanthium).  
-----

- Les fruits apocarpes sont les plus nombreux ; ils peuvent être sessiles ou stipités.

Les formes des méricarpes les plus communes sont globuleuses, ellipsoïdes, oblongues ou cylindriques.

- Les graines d'Annonacées sont caractérisées par un albumen ruminé, l'embryon est généralement petit. Le nombre de graines ainsi que leur disposition dans les méricarpes correspondent en général à ceux des ovules dans chaque carpelle. Le tégument est le plus souvent lisse.

Les graines sont généralement dépourvues d'arille, sauf dans les genres Xylophia et Annona.  
-----

## 5 - DIVISION DE LA FAMILLE DES ANNONACÉES

La classification des Annonacées en groupes naturels a maintes fois été tentée par les botanistes les plus éminents (Baillon, Knig, Engler et Diels, Benthham et Hooker, Hutchinson (19), Sinclair et R.E. Fries (20) ) à l'échelle continentale ou mondiale sans que l'on soit parvenu à constituer des groupes réellement satisfaisants. Les Annonacées forment une famille primitive très homogène.

La famille des Annonacées est divisée en deux sous familles :

- les Annonoïdeae
- les Monoroïdeae

### - Classification des Annonacées dans la région Congolo-Gabonaise

- Bien qu'il n'existe pas de Flore au Congo, on peut considérer la Flore du Gabon (17) comme l'élément le plus représentatif de la Flore Congolaise, à quelques exceptions près. Trois grands massifs forestiers au Congo sont communs avec le Gabon : le Mayombe, le Chaillu et la Sangha. La région forestière congolo-gabonaise apparaît comme le centre de la famille des Annonacées en Afrique, tant par le nombre de représentants que par le pourcentage d'endémiques. On remarque que les genres les plus importants comme Uvaria, Popowia, Artabotrys et Xylopia, sont paléotropicaux ou pantropicaux. La plupart des autres sont uniquement africains avec leur centre d'origine dans la région guinéo-congolaise. Quelques-uns sont monospécifiques : Pseudartabotrys, Melocarpidium, Balonga, Exellia.

- Sous-famille des Annonoïdeae : Carpelles totalement libres dans la fleur et dans le fruit ou + enfoncés dans le réceptacle et réunis dans le fruit en un syncarpe multiloculaire.

- Tribu des Uvarieae pétales en deux cycles, l'un au moins imbriqué dans le bouton ; indument souvent de poils étoilés.

- Sous-tribu des Miliusineae : pétales externes sépaloides, beaucoup plus courts que les pétales internes ; inflorescences du type rhipidie très allongée ou contractées, ou fleurs solitaires ou fasciculées.

- Sous-tribu Xylopineae : pétales internes et externes subégaux ou les internes plus courts et souvent de forme différente.

- Sous-tribu Annonideae : carpelles nombreux plus ou moins immergés dans le réceptacle et + soudés dans le fruit en un syncarpe multiloculaire ; l'ovule basal.

- Sous-famille Monodoroïdeae : carpelles unis dans la fleur en un ovaire uniloculaire à placentation pariétale ; fruits syncarpiques uniloculaires. (17)

# 6 - RÉPARTITION DES GENRES CONGOLO-GABONAIS PAR SOUS-FAMILLES ET SOUS-TRIBUS

(On considère comme "Flore du Congo", les échantillons répertoriés à l'Herbier ORSTOM de Brazzaville)

## SOUS-FAMILLE DES ANNONOIDEAE

<u>Sous-tribu des UVARIAE</u>	Flore du Gabon	"Flore du Congo"
- Toussaintia	1	-
- Balonga	1	-
- Uvaria	20	7
- Hexalobus	2	2
- Cleistopholis	3	2
- Letestudoxa	2	2
- Pachypodanthium	3	3
<u>Sous-tribu des MILLIUSINEAE</u>		
- Piptostigma	7	2
<u>Sous-tribu des XYLOPINEAE</u>		
- Artabotrys	10	8
- Xylophia	15	11
- Neostenanthera	3	1
- Polyalthia	1	1
- Popowia	10	7
- Friesodielsia	3	2
- Enneastemon	2	1
- Maranthotaxis	2	1
- Exellia	1	1

- Meiocarpidium	1	1
- Polyceratocarpus	3	-
- Uvariiodendron	2	1
- Mischogyne	1	-
- Uvariastrum	2	2
- Uvariopsis	4	2
- Enantia	4	2
<u>Sous-tribu des ANNONIDEAE</u>		
- Pseudartabotrys	1	-
- Annona	2	2
- Anonidium	3	1

SOUS-FAMILLE DES MONODOROIDEAE

- Monodora	4	3
- Isolona	6	6

INTÉRÊTS ET EMPLOIS  
DE QUELQUES ANNONACÉES CONGOLAISES

Le bois des arbres n'est pas exploité pour le commerce, mais il est utilisé dans certains cas pour la fabrication de cases, de pagaies, de pirogues. (21) Les principales essences employées pour ces travaux sont :

- Le Cleistopholis patens, le Cleistopholis glauca, l'Enantia chlorantha, l'Hexalobus crispiflorus, le Méiocarpidium lepidotum, le Monodora crispata, le Pachypodanthium staudtii, le Polyalthia suaveolens, le Xylopia acutiflora, X. aethiopica, X. Le Testui, X. Quintasii, X. Staudtii.

- L'écorce jaune d'Enantia chlorantha fournit un excellent colorant jaune pour la teinture des nattes et des tissus.

- Les fruits d'Annona sont comestibles, le plus apprécié étant le corossol (Annona muricata).

- Certaines graines servent de condiments telles que les graines de Monodora myristica et les graines de Xylopia aethiopica.

Diverses espèces d'Annonacées sont très couramment utilisées en médecine traditionnelle. (22) Quelques exemples :

L'Annona arenaria très commune dans les savanes arborées est utilisée pour soigner les maux de ventres et les diarrhées, et est parfois considérée comme hémostatique et cicatrisant.



L'écorce de l'Anonidium mannii est employée pour soigner les affections gastro intestinales, les diarrhées dysenteriformes et les troubles ovariens.

Le jus d'écorces de Monodora myristica utilisé en badigeonnage sert à soigner les galeux et en collyre lorsqu'une filaire passe dans les tissus conjonctifs du globe oculaire.

Les racines de Polyalthia suaveolens sont considérées comme un excellent aphrodisiaque et vermifuge, les écorces du tronc sont données comme purgatives.

Le décocté des écorces de Xylophia hypolampra est prescrit comme diurétique, vermifuge et contre les maux de ventre.

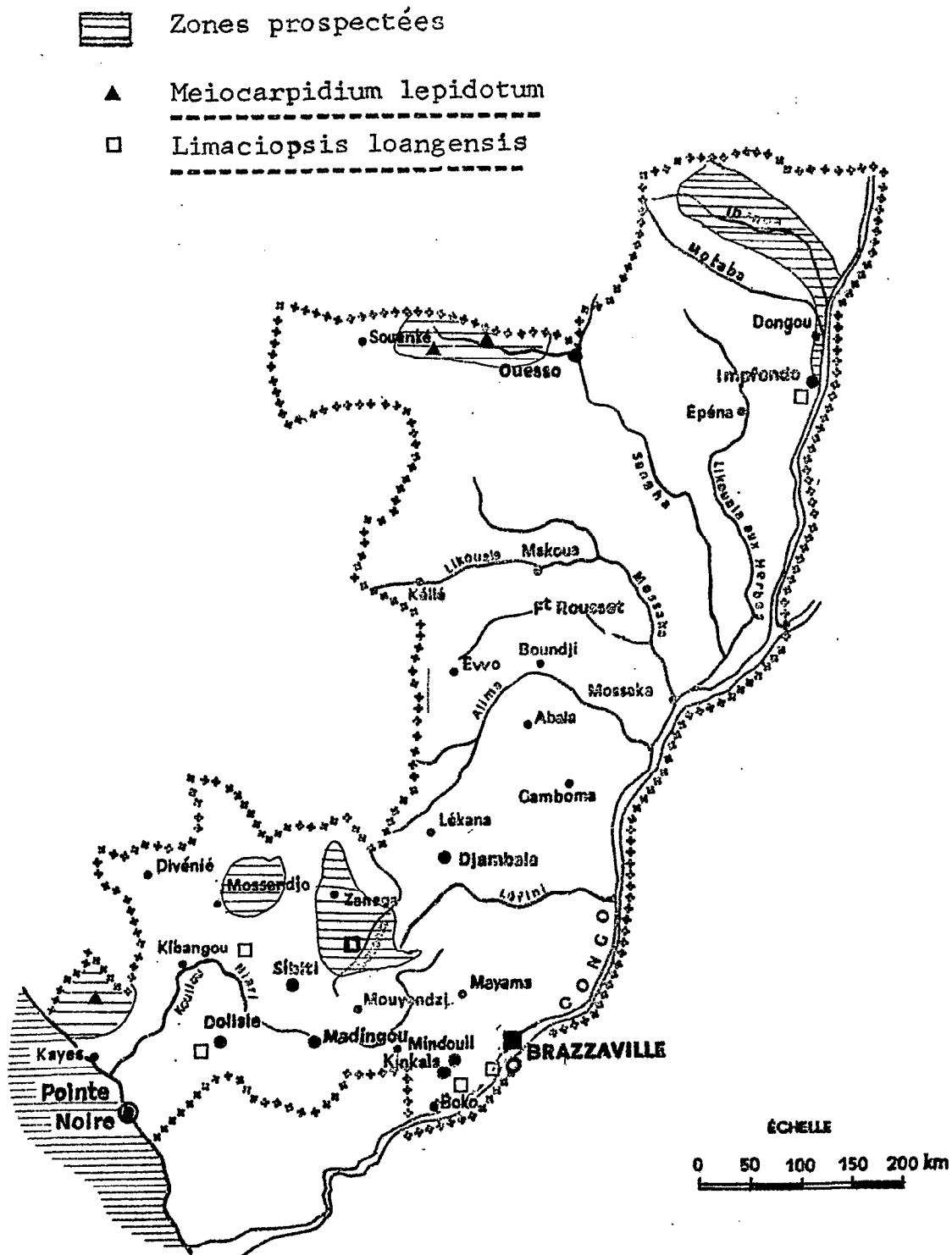


Figure 1

Lieux de prospection botanique et de récolte  
 du *Meiocarpidium lepidotum* et du *Limaciopsis loangensis*  
 en République du Congo.

## 1 - GÉNÉRALITÉS

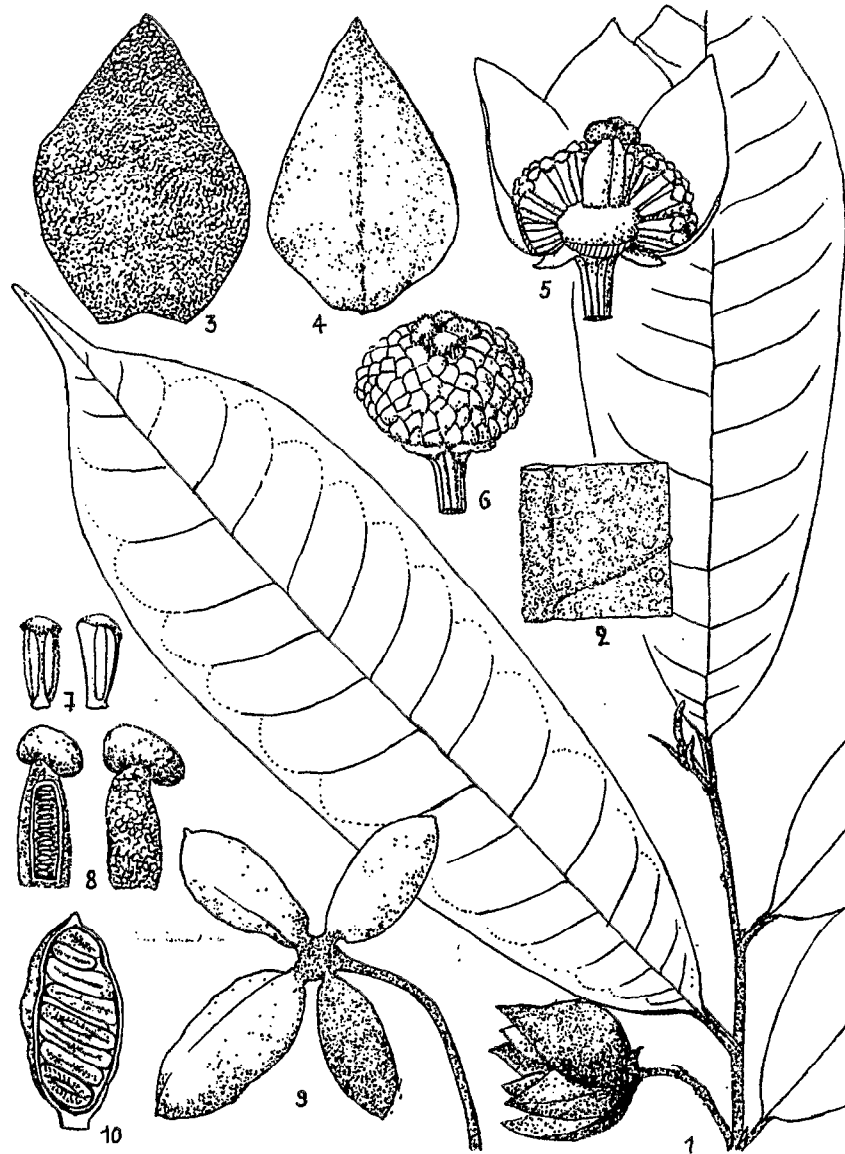
Le Meiocarpidium est un arbuste de sous-bois de la forêt dense humide ou semi-décidue répandue dans le Sud-Cameroun, en Guinée Espagnole, au Gabon et au Congo. Ce genre est monospécifique et endémique de la forêt d'Afrique Centrale.

En République Populaire du Congo, nous l'avons rencontré dans la Sangha, dans la région de N'Gbala, dans une forêt dense humide de basse altitude HERBIER P.S. : 3337, et dans le Mayombe maritime au chantier ONAF de N'Gongo, piste du village de Moufouma rivière N'Gongo HERBIER P.S. : 3628.

Il a été constaté dans la région forestière de la Sangha, à l'occasion d'une étude écologique, que les peuplements de Meiocarpidium se trouvaient sur des sols où la culture du cacao pouvait être envisagée. (23)

## 2 - DESCRIPTION BOTANIQUE

C'est un arbuste ou petit arbre atteignant 8 m de hauteur et 20 cm de diamètre. Les ramilles sont couvertes de poils écailleux peltés. Les feuilles ont un pétiole long de 10 - 12 mm canaliculé, couvert de poils écailleux. Le limbe papyracé est discolore, oblong, long de 10 - 20 cm, large de 3,5 - 7 cm, aigu à la base, acuminé au sommet. La face supérieure est glabre,



*Méiocarpidium lepidotum* Engl. et Diels : 1, feuilles et fleur x 2/3 ; 2, détail de la feuille, face inférieure x 6 ; 3, 4, pétales externe et interne x 2 ; 5, coupe de la fleur x 2 ; 6, fleur, tous les pétales enlevés x 1,5 ; 7, étamine x 3 ; 8, carpelle et coupe x 3 (Zenker 3027) ; 9, fruit x 2/3 ; 10, coupe du méricarpe x 2/3 (Letouzey 5473).

Figure 2

d'après A. LE THOMAS

quant à la face inférieure, elle est argentée et couverte d'écailles fauves. La nervure médiane est très proéminente en-dessous et écailleuse. On compte 12 à 17 paires de nervures latérales. (17)

Les fleurs jaunes sont solitaires, appositifoliées à pédicelle large de 2 - 2,5 cm, écailleux, muni de 2 bractées linéaires écailleuses. Le bouton floral est largement ovoïde. Les sépales au nombre de 3 sont valvaires et beaucoup plus petits que les pétales. Les pétales au nombre de 6 sont valvaires, en deux cycles subégaux, les externes étant légèrement plus grands. Le réceptacle est convexe et glabre. Les étamines nombreuses sont sessiles. Les ovules nombreux sont bisériés.

Les fruits pédicellés sont composés de méricarpes cylindriques jaunâtres argentés, couverts d'écailles fauves apiculés au sommet.

Les graines nombreuses bisériées sont oblongues, aplaties et noyées dans une pulpe juteuse légèrement sucrée.

Le genre Meiocarpidium voisin des Polyceratocarpus se distingue de celui-ci par la présence de poils écailleux peltés.

### 3 - UTILISATION LOCALE

Au Gabon, le bois sert à fabriquer des cuillers, des pagaies et des avirons. (21)

Au Congo, à notre connaissance, il n'est pas utilisé quoique bien connu des africains de la Sangha qui l'appellent Bégué (Bekwil).

M. Letouzey signale que les pygmées bibaya au Sud-Cameroun donnent le nom de mambelengé au Meiocarpidium lepidotum. (24)

TRAVAUX ANTÉRIEURS  
SUR LES ANNONACÉES D'AFRIQUE CENTRALE

Depuis quelques années les Annonacées de l'Afrique Equatoriale font l'objet d'études systématiques. Ces recherches sont dirigées par les Professeurs A. CAVÉ et M. LEBŒUF en France et par A. BOUQUET en République Populaire du CONGO.

Nous pouvons citer entre autres les études sur

- le Monodora angolensis (25) (26)
- le Pachypodanthium confine (27) (10) (11) et P. Staudtii (28)
- l'Enantia chlorantha (5)
- l'Enantia pilosa (29)
- le Meiocarpidium lepidotum (8) (9)
- le Polyalthia suaveolens (30)
- l'Uvariopsis solheidii (3) (31), l'U. congolana (12)
- Isolona hexaloba, pilosa, zenkeri et campanulata (6) (7)

Des études sont en cours sur les genres Artabotrys, Isolona et Enantia.

Les travaux portent surtout sur les alcaloïdes.

Il est intéressant de remarquer que dans ces diverses études, il a été mis en évidence des alcaloïdes en totalité de nature isoquinoléique, plus particulièrement aporphinique, avec parfois des alcaloïdes protoberbériniques et même bisbenzylisoquinoléiques (32) (33).

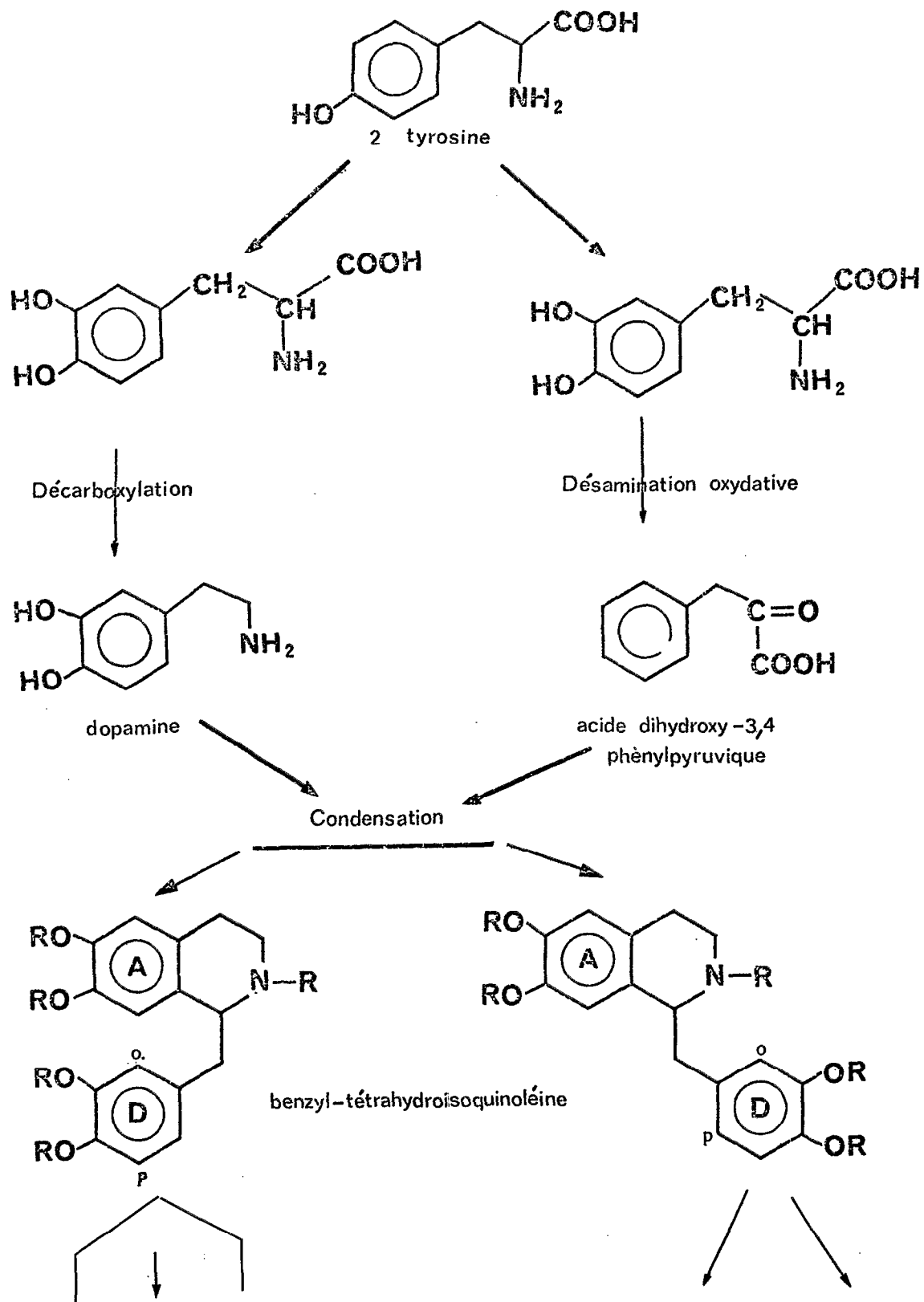
ÉTUDE CHIMIQUE DU *MEIOCARPIDIUM LEPIDOTUM*

1 - GÉNÉRALITÉS SUR LES ALCALOÏDES ISOQUINOLÉIQUES

Les Annonacées et les Ménispermacées sont classées dans la série des Thalamiflores et l'ordre des Ranales ou dialypétales. Cette même position systématique tend à se confirmer sur le plan chimiotaxinomique, par l'appartenance des alcaloïdes isolés à ce jour dans ces deux familles. Ceux-ci possèdent le noyau isoquinoléine. Ces alcaloïdes sont à noyaux benzyl-tétrahydroisoquinoléine, proaporphine, aporphine, amino-éthyl-phénanthrène, tétrahydroberbérine, protoberbérine, ou bisbenzyltétrahydroisoquinoléine (32) (33).

SCHEMA BIOGENETIQUE DES DERIVES DE L'ISOQUINOLEINE

La tyrosine est l'élément de départ de la biogénèse des dérivés de l'isoquinoléine. La conversion de deux molécules de tyrosine en dopamine et en acide dihydroxy-3-4 phénylpyruvique, et la condensation de ces deux produits amènent à la formation du noyau benzyltétrahydroisoquinoléine, intermédiaire nécessaire à la biogénèse de tous les alcaloïdes de type isoquinoléique.





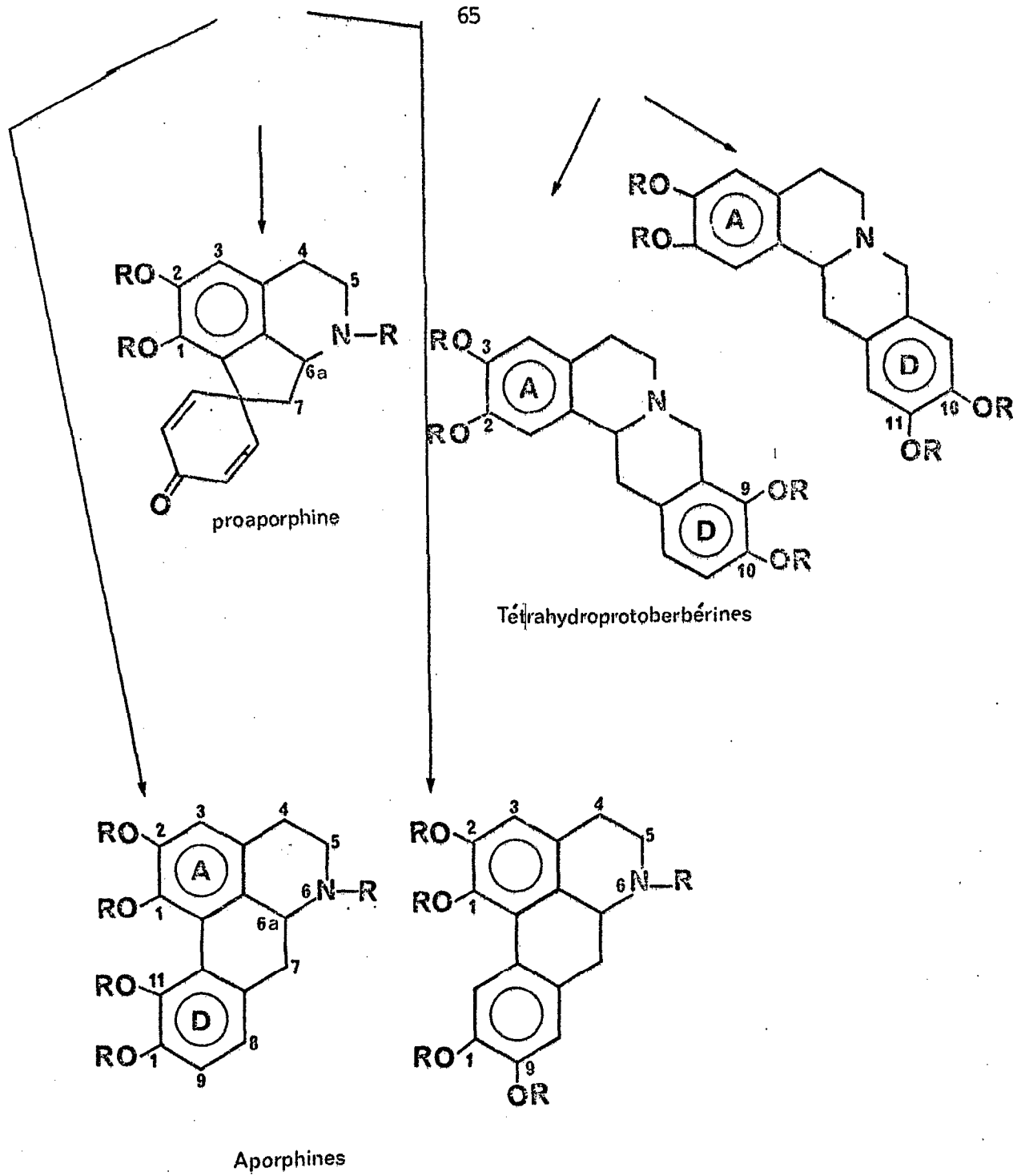


Figure 3

La cyclisation du noyau benzyl tétrahydroisoquinoléine peut se faire de deux façons différentes, soit en cyclisant directement les cycles A et D qui donnent alors le noyau aporphine, soit par l'intermédiaire d'un noyau proaporphine par couplage oxydatif qui amène la formation d'aporphines substituées. Ces aporphines sont substituées en 1, 2, 9, 10 ou en 1, 2, 10, 11. D'autres substitutions peuvent se produire selon les capacités enzymatiques des plantes qui peuvent conduire à la formation de divers composés tels que : des aporphiniums quaternaires, des N-oxyaporphines, des oxoaporphines, et d'autres composés (34).

La formation du noyau tétrahydroprotoberbérine se fait par la cyclisation du noyau benzyl tétrahydroisoquinoléine dans lequel entre en jeu un N-Me (35) (36).

La formation des bisbenzyl-tétrahydroisoquinoléines se fait par un couplage oxydatif phénolique entre deux noyaux benzyl tétrahydroisoquinoléines.

Ces benzylisoquinoléines dimères peuvent avoir une structure "tête à tête" ou bien "tête à queue".

#### SCHEMA THEORIQUE DE FORMATION DES BISBENBYL-TETRAHYDRO ISOQUINOLEINES

##### 1° - Type "tête à tête"

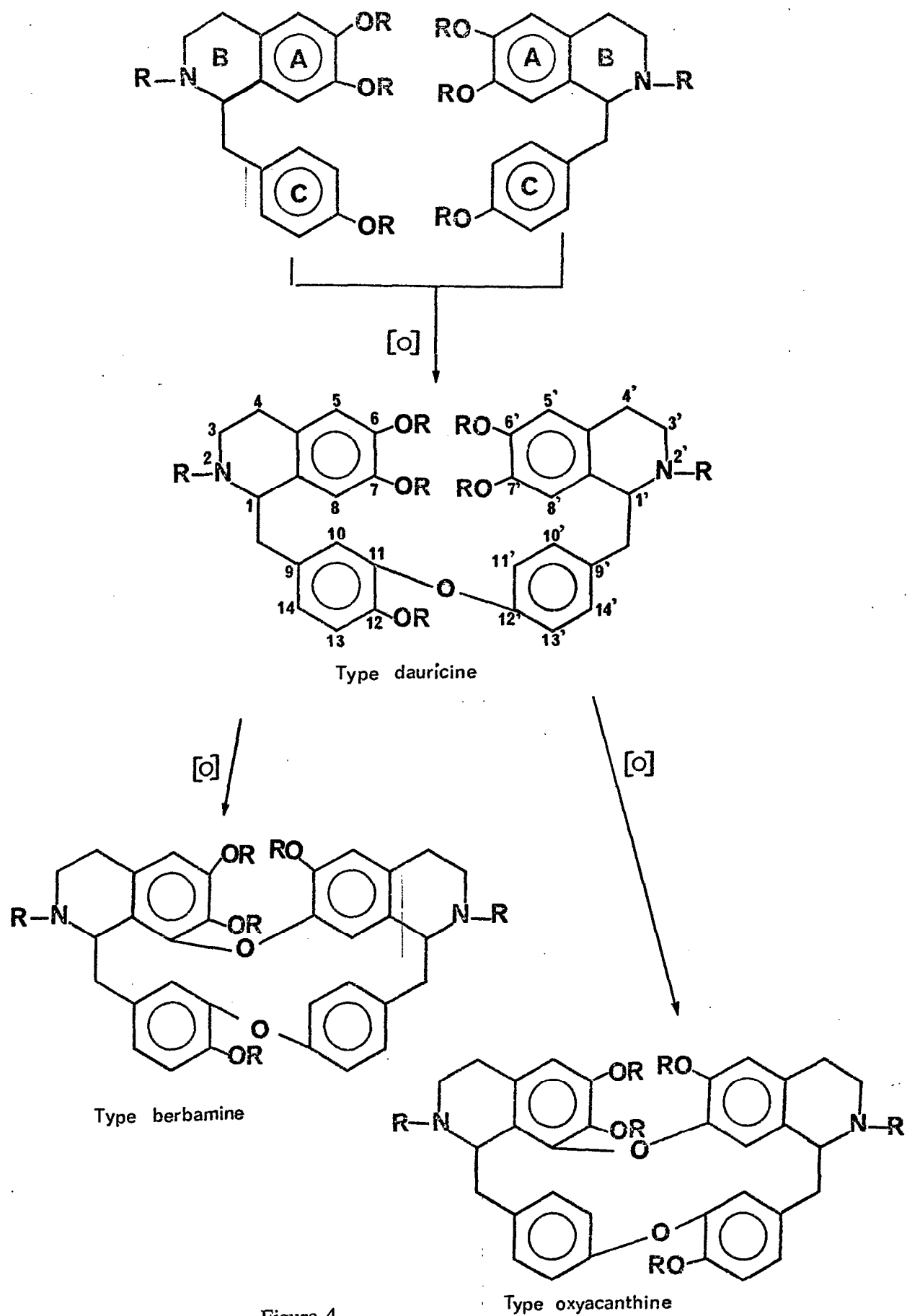
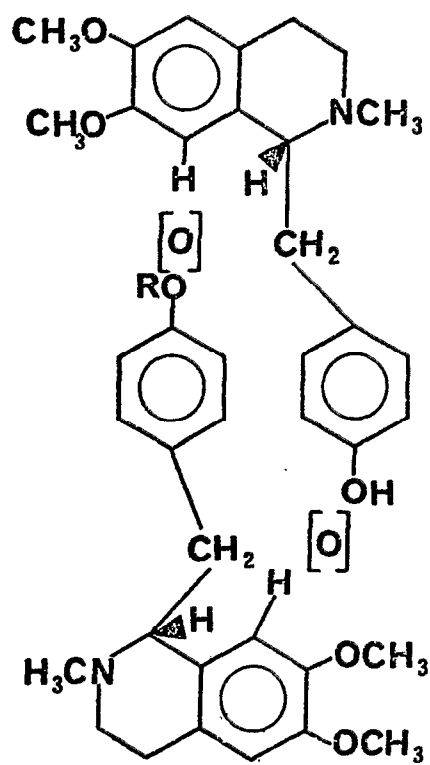
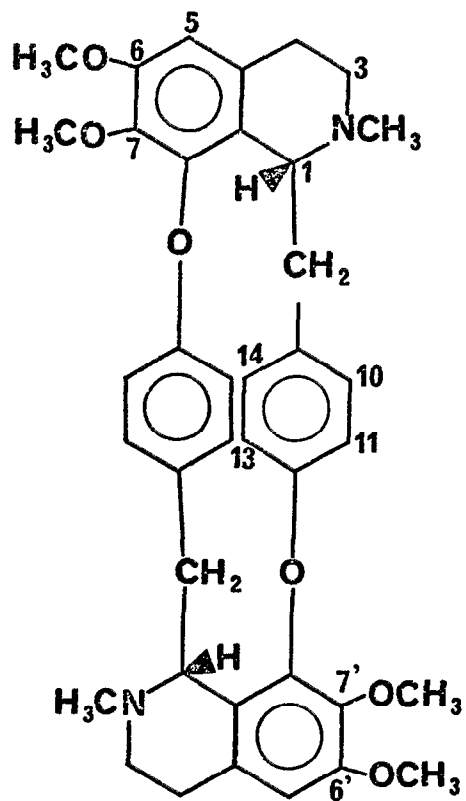


Figure 4

2° - Tête à queue

2 Armépavine



Cycléanine

Figure 5

## 2 - TESTS PHYTOCHIMIQUES PRÉLIMINAIRES

Les résultats des tests pratiqués sur les écorces de racines et les écorces de tiges sont mentionnés dans la première partie de ce travail. Ils révèlent la présence d'alcaloïdes et de composés terpéniques ou stéroliques. Ils se sont avérés négatifs en ce qui concerne les flavonoïdes, les saponosides, les tanins et les quinones. La confirmation de la présence d'alcaloïdes est faite selon la méthode décrite dans la première partie.

## 3 - EXTRACTION ET ISOLEMENT DES CONSTITUANTS NEUTRES ET ALCALOÏDIQUES

Les différentes parties de la plante ont été soumises au même traitement, c'est-à-dire, un dégraissage au préalable à l'éther de pétrole suivi d'une extraction chloroformique en milieu alcalin puis d'une extraction méthanolique si nécessaire (9).

Tableau des rendements en alcaloïdes après les différentes extractions et purifications de chaque partie de la plante en g %.

	Ether de pétrole	Chloroforme	Méthanol
Ecorces de racines	0,14	1,80	0
Ecorces de tiges	0,08	0,40	0,37
Feuilles	0	0	0
Fruits	0	0	0

Figure 6

L'éther de pétrole extrait en même temps que les terpènes et autres produits neutres une certaine quantité d'alcaloïdes. Les extraits éthéro-pétroliques des écorces de tiges et de racines contiennent comme produit majoritaire un terpène, qui cristallise au cours de la concentration. Quant aux extraits éthéro-pétroliques des feuilles et des fruits, ils ne contiennent aucun produit majoritaire et n'ont pas fait l'objet d'étude plus poussée.

L'examen par chromatographie sur couche mince des alcaloïdes extraits (voir Fig. 6) par l'éther de pétrole en milieu neutre et le chloroforme en milieu alcalin à partir des écorces de tiges et des écorces de racines montre que ces extraits sont qualitativement identiques et peuvent être réunis.

Les alcaloïdes extraits par le méthanol sont des ammoniums quaternaires et ne se trouvent que dans les écorces de tiges. Leur séparation a été tentée mais sans succès et pour cette raison l'étude n'a pas été poursuivie.

#### 4 - ÉTUDE D'UN PRODUIT NEUTRE

##### - Le Polycarpol (8)

A partir de l'extrait éthéro-pétrolique d'écorces de racines, un produit neutre a été isolé par cristallisation. Assez abondant dans la plante, sa teneur est de l'ordre de 0,5 g pour cent grammes de poudre de plante. On lui donne le nom de polycarpol, il a été isolé simultanément d'une Annonacée de Côte d'Ivoire, le Polyalthia oliveri Engl.

Le polycarpol cristallise dans le méthanol en fines aiguilles incolores.  $F=173 - 174^{\circ} \text{ C}$ ,  $[\alpha]_D = + 90^{\circ}$  dans le chloroforme  $c = 1$ . Le spectre infra-rouge indique la présence ( $3400 \text{ cm}^{-1}$ ) de fonction alcool et une bande à  $820 \text{ cm}^{-1}$  attribuable à la présence de double liaison éthylénique. L'analyse élémentaire donne la formule brute  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_2$  au polycarpol; celle-ci est confirmée en spectrométrie de masse ( $M^{+} = 440$ ). L'examen du spectre de RMN indique une structure triterpénique; celui du spectre de masse montre des fragmentations remarquables à  $m/e$  425 (M-15), 422 (M-18), 407 (M-15-18), 389 (M-15-18-18), 382, 368, 329, 327 (M-113), 313, 311.

La fragmentation à  $m/e$  327 (M-113) et la présence en RMN d'un multiplet d'un proton oléfinique à 5,10 ppm et de deux singulets à 1,60 et 1,69 ppm attribuables à deux méthyles vinyliques, indiquent la présence d'une chaîne latérale iso-octénylique  $\text{C}_8\text{H}_{15}$  comportant un groupe terminal isopropylidène). Une seule double liaison s'hydrogène facilement, celle en 24 - 25, sur les trois présentes dans le polycarpol. Le spectre Ultra-Violet présente des maximums d'absorption (237, 244, 253 nm) caractéristiques d'un système diénique - 7 - 9 (11) dans un noyau lanostane; ce qui écarte l'hypothèse d'un squelette euphane (37).

Les fragmentations à  $m/e$  422 ( $M - \text{H}_2\text{O}$ ), 407 ( $M - \text{CH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ) et 389 ( $M - \text{CH}_3 - 2 \text{H}_2\text{O}$ ) suggèrent l'existence de deux groupes hydroxy. La preuve est donnée par l'acétylation (augmentation de 84 pour la masse du produit diacétylé) et par l'oxydation (diminution de 2 de la masse du produit dicétonique) du polycarpol.

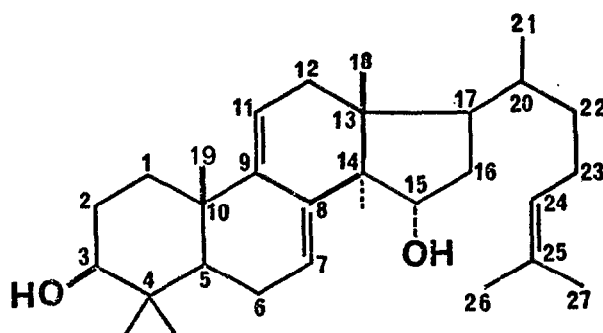
L'examen du spectre de RMN du polycarpol permet de placer en  $3\beta$  le premier hydroxyle, en effet, le proton géminé résonne sous forme d'un triplet à 3,24 ppm, position caractéristique d'un proton  $3\alpha$  axial (38).

Le polycarpol est donc un dérivé hydroxylé de l'agnostérol (hydroxy  $3\beta$  - lanostatriène 7 - 9 (11) - 24). L'étude du spectre de masse, montre que le deuxième hydroxyle n'est pas porté par la chaîne latérale (M-113), mais par le noyau tétracyclique. Le spectre infra-rouge du dérivé dicétonique apporte quelques précisions sur la place du deuxième hydroxyle. Deux bandes d'absorption à 1720 et 1740  $\text{cm}^{-1}$  sont notées; la première est attribuée à une cyclohexanone (cétone en 3) et la deuxième à une cyclopentanone, ce qui démontre que la deuxième fonction alcool se trouve sur le cycle D soit en 15; soit en 16. Le fort déplacement en RMN, du proton oléfinique en 7 vers les champs faibles remarqué chez les dérivés acétylés et cétoniques, peut être attribué à une influence du deuxième carbonyle sur ce proton. Selon le modèle de la molécule, cette influence est possible que si le deuxième hydroxyle est en 15. Ceci est confirmé par le calcul de la différence de rotation moléculaire entre le dérivé dicétonique et l'agnostérone (ceto - 3 lanostatriène 7 - 9 (11) 24), celle-ci est positive  $\Delta[M]_D = 327 - 198 = + 129^\circ$  ce qui est en parfait accord avec la place en 15 du deuxième carbonyle du dérivé dicétonique et donc incompatible avec la position 16 (39) (40).

La configuration de l'hydroxyle en 15 découle du calcul de la différence de rotation moléculaire entre le polycarpol et l'agnostérol  $\Delta[M]_D = 396 - 292 = + 104^\circ$ , ce qui est caractéristique d'une configuration  $15\alpha$ .



Le polycarpol est donc le dihydro - 3  $\beta$  - 15  $\alpha$  lanostriène 7 - 9 (11) - 24 ou hydroxy 15 agnostérol. L'isolement de ce nouveau triterpène est intéressant pour plusieurs raisons.



Polycarpol

Habituellement, les dérivés du lanostadiène 7 - 9 (11) sont considérés comme des artefacts résultant de l'autoxydation des dérivés correspondants du lanostène - 8 dont ils sont difficilement séparables (37) (38) (40). Or dans notre cas, il n'a pas été possible de mettre en évidence le composé éne - 8 correspondant au polycarpol.

Il constitue un nouveau membre du groupe des dérivés hydroxy - 15 du lanostane qui ne compte jusqu'ici que deux représentants. Ces produits ont été isolés à partir de champignons : le polycarpol est donc le premier exemple de dérivé hydroxy 15 du lanostane rencontré chez des végétaux supérieurs. On pourrait supposer qu'il résulte d'une contamination fongique du végétal étudié, sa structure diénique 7 - 9 (11) étant aussi un élément en faveur de cette hypothèse. Le polycarpol vient d'être identifié dans deux Annonacées, Pachypodanthium confine Engl et Diels et Isolona campanulata Engl et Diels (9). Il est intéressant de rechercher si le polycarpol existe chez d'autres Annonacées, et s'il peut constituer un élément utilisable en chimiotaxinomie.

## 5 - ETUDE DES ALCALOÏDES

L'isolement des alcaloïdes, les techniques de chromatographie sur colonne d'alumine, et sur couche mince de silice ont été utilisées.

### - Alcaloïde A : Méthoxyathérosperminine

Cet alcaloïde se présente sous l'aspect d'une huile dans laquelle apparaissent spontanément après plusieurs semaines quelques cristaux.

F = 60°C

Il donne un chlorhydrate qui cristallise dans le méthanol-éther F = 179 - 180°C, un picrate F = 161 - 162°C (Méthanol-acétone) et un iodométhylate (acétone) F = 256 - 257°C.

L'analyse élémentaire conduit à la formule brute  $C_{21}H_{25}O_3N = 339,18$  qui est confirmée par la spectrométrie de masse ( $M^+ = 339$ ).

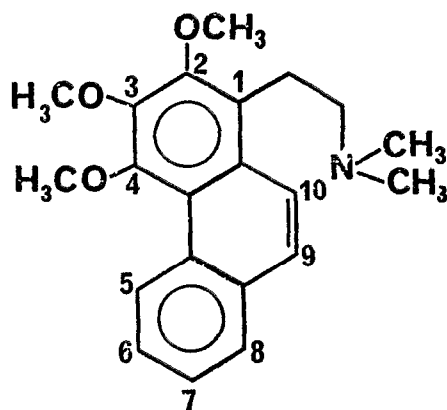
Le spectre U.V. (éthanol, max ( $\log \epsilon$ ) 216 nm (4,48), 260 (4,79), 284 (épaulement) (4,10), 296 (4,08), 308 (4,10) suggère la nature phénanthrénique du squelette.

L'analyse du spectre de masse permet de noter des pics remarquables à m/e 281 ( $M - 58$ ), 266, 251, 229, 199, 165, 152 et 58, ce dernier constitue le pic de base. Il est attribué à la perte d'un groupement  $CH_2 = N^+ (CH_3)_2$  et indique la présence du groupement azoté sur une chaîne diméthylamino-éthyle.

L'examen du spectre de RMN ( $CDCl_3$ ,  $\delta$  TMS = 0) autorise de proposer une structure amino-éthyl phénanthrène ou "aporphine ouverte". Un singulet (6 H) à 2,42 ppm et deux multiplets symétriques (2H chacun) centrés sur 2,65 et 3,28 ppm sont attribuables à la chaîne  $(CH_3)_2 - N - CH_2 - CH_2$  en 1°. Trois singulets (3 H chacun) à 3,98, 4,02 et 4,07 ppm proviennent de trois méthoxy aromatiques. Un ensemble de multiplets complexes (5 H) entre 7,48 et 7,98 ppm et un multiplet (1 H) centré sur 9,58 ppm correspondent à six protons aromatiques. Le dernier, à cause de son fort déplacement vers les champs faibles, permet de le placer en C - 5.

La complexité des couplages des autres protons aromatiques indique que le cycle C du noyau phénanthrénique n'est pas substitué, ce qui permet de placer les trois méthoxy en 2, 3 et 4. L'absence de signal vers 7,10 - 7,20 ppm confirme que la position 2 est bien substituée.

D'après ces données spectrales, nous pouvons proposer la structure de la méthoxyathérosperminine, pour l'alcaloïde A, déjà isolée en 1965 dans une Monimiacée, Atherosperma moschatum (41).



Méthoxyathérosperminine

Les comparaisons des constantes physiques et des données spectrales de l'alcaloïde A et de son picrate avec celles décrites (41) lors de l'isolement de la méthoxyathérosperminine confirment leur identité. Il est intéressant de noter que cet alcaloïde est très abondant dans le Meiocarpidium, et, on peut évaluer la teneur à 1,4 - 1,5 g pour cent grammes de poudre d'écorces de racines.

- Alcaloïde B: N-oxy méthoxyathérosperminine

Il est plus polaire et beaucoup moins abondant que l'alcaloïde A (0,21 % des alcaloïdes totaux). Il se présente sous la forme d'une huile brune qui ne cristallise pas dans les solvants usuels, mais dont le picrate cristallise dans le méthanol,  $F = 189^{\circ}\text{C}$ .

La formule brute de cet alcaloïde  $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}$ , indique la présence d'un oxygène supplémentaire par rapport à l'alcaloïde A.

Le spectre ultra-violet (éthanol, max nm ( $\log \epsilon$ )) 216 (4,40), 260 (4,80), 284 (ep) (4,16), 296 (4,05), 308 (4,16) est presque identique à celui de l'alcaloïde A. Le pic moléculaire  $M^{+} = 355$  est peu abondant, et on note par contre, deux fragmentations importantes à  $m/e$  339 ( $M - 16$ ) et 294 (pic de base), cette dernière est attribuée à un fragment vinylique provenant d'une élimination de la fonction aminée de type Cope. Ces deux fragmentations suggèrent une fonction N-Oxyde sur un squelette diméthylamino-éthyl phénanthrénique (42).

L'examen du spectre de RMN de B ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  TMS = 0) présente une analogie avec celui de l'alcaloïde A, sauf en ce qui concerne la chaîne diméthylaminoéthyle ; singulet de 6 H déplacé vers les champs faibles à 3,40 ppm, -  $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$ , singulet élargi de 4 H à 3,63 ppm. On remarque deux singulets, l'un de 3 H à 3,94 ppm et l'autre de 6 H à 4,01 ppm correspondant à trois méthoxy, un ensemble complexe de multiplets de 5 H aromatiques entre 7,47 et 8,10 ppm ;

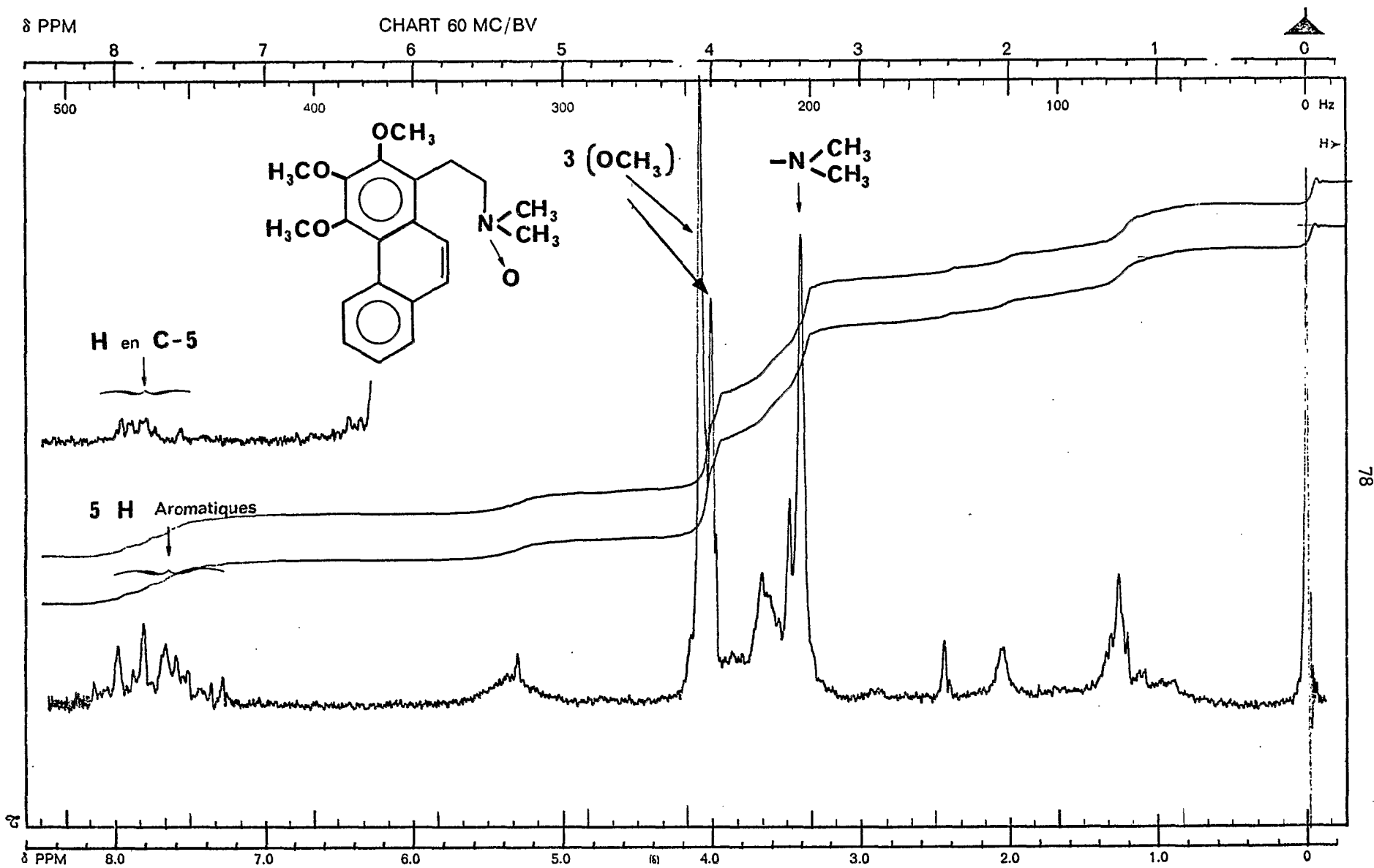
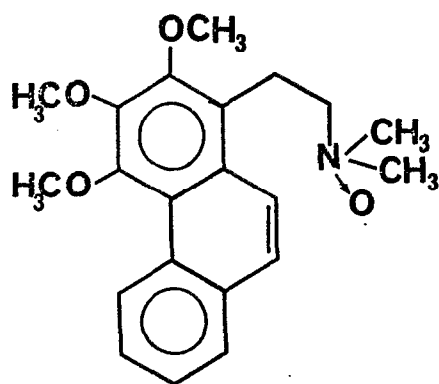


Figure 7

Spectre de RMN de la N-oxyméthoxyathérosperminine

un multiplet de 1 H centré sur 9,45 ppm attribuable au proton aromatique porté par le C - 5. Selon ces données spectrales on peut émettre une hypothèse de structure pour l'alcaloïde B; celle du dérivé N - oxy de la méthoxyathérosperminine.

La preuve de cette structure est apport e par l'oxydation de l'alcaloïde A par l'eau oxyg n e qui fournit un produit en tous points identique à l'alcaloïde B. L'alcaloïde B est donc la N - oxy méthoxy ath rosperminine. A notre connaissance, cet alcaloïde n'avait jamais été isolé auparavant.



N-oxyméthoxyathérosperminine

## 6 - CONCLUSION

L'étude chimique du Meiocarpidium a permis d'isoler un nouveau triterpène, le polycarpol. Ce produit est le premier exemple de dérivé hydroxy - 15 du lanostane rencontré chez des végétaux supérieurs.

Deux alcaloïdes ont été identifiés, la méthoxyathérosperminine très majoritaire, et un nouvel alcaloïde, la N-oxyathérosperminine. Ces alcaloïdes sont des "aporphines ouvertes" ou phénanthrènes.

Une quinzaine d'alcaloïdes de ce type ont été isolés à partir d'Annonacées appartenant aux genres Annona (43), Enantia (5), Monodora (25), Uvariopsis (12, 31, 42) et à partir de plantes appartenant à des familles voisines ou apparentées : Noniniacées, Lauracées, Ranunculacées, Aristolochiacées (34).



**Troisième Partie**

**ÉTUDE D'UNE MÈNISPERMACÉE :  
LE *LIMACIOPSIS LOANGENSIS* Engler**

## GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉNISPERMACÉES

Les Ménispermacées font partie des Angiospermes Dicotylédones, Dialypétales Thalamiflores et appartiennent à l'ordre des Dialycarpiques ou des Ranales.

### Position systématique des Ménispermacées

Elles occupent une place intermédiaire entre les familles polycarpiques à appareil sécréteur, et celles qui en sont dépourvues. Par la rareté des cellules à essence dans la famille, par la structure florale 3-mère, les Ménispermacées se rapprochent du groupe des Polycarpiques sans cellule à essence, spécialement des Berbéridacées.

Elles se différencient également des Berbéridacées par leur dioécie et leur localisation tropicale. (44)

### 1 - MORPHOLOGIE EXTERNE

La famille des Ménispermacées est surtout composée de lianes ligneuses ou herbacées d'arbrisseaux dressés ou sarmenteux, sans vrilles, de la forêt dense humide ou des recrues forestiers sur culture. Les tiges principales ou le tronc est parfois muni de racines adventives, à système racinaire souterrain, robuste et bien développé.

- Les feuilles, alternes, pétiolées et souvent avec pétiole tordu à la base, sans stipules, sont simples et généralement entières, quelquefois lobées ou peltées.

- Les fleurs petites, vertes ou peu colorées cycliques sont rarement solitaires. Elles sont souvent groupées soit en grandes inflorescences, soit en glomérules denses. La cauliflorie est fréquente. Elles sont unisexuées, bâties sur le type, trois, parfois deux.

Les bractées présentent en un ou plusieurs verticilles de 3 pièces, sont souvent confondues avec les sépales et s'en distinguent avec difficultés.

Les fleurs mâles le plus souvent pédonculées, actinomorphes, généralement très petites, rarement colorées, ont 3 à 12 sépales ou plus, libres ou légèrement coalescents, imbriqués ou valvaires. Les sépales du ou des verticilles extérieurs sont plus petits que les sépales du ou des verticilles intérieurs. Les pétales (1 - 6), ou absents, libres ou  $\pm$  soudés sont, généralement imbriqués, le plus souvent en 2 verticilles. Les étamines 3 - 6 ou rarement 2, libres ou soudées, forment un synandre à la surface duquel les anthères sont disposées en séries longitudinales.

Les inflorescences femelles généralement plus petites que les inflorescences mâles, avec ou sans staminodes, à gynécée supère, renferment en leur centre de 3 à 6 carpelles, et plus libres, contenant chacun en général 2 ovules parfois un seul. Ces ovules sont suspendus, bitégumentés par carpelle, fixés sur la suture ventrale.

Les carpelles fructifiés, ou "méricarpes" provenant d'une même fleur sont jaunes, orangés ou rouges à maturité drupacés sessiles ou stipités.

L'enveloppe extérieure ou exocarpe est membraneuse ou subcoriace, et entoure une pulpe renfermant un noyau plus ou moins épais et dur, à endocarpe extérieurement rugueux, tuberculé ou côtelé.

Dans ce noyau la graine unique, souvent courbe, en forme de fer à cheval ou de "croissant de lune", possède un albumen uniforme ou ruminé. L'embryon est rarement dressé, le plus souvent courbe. Les cotylédons sont aplatis, foliacés ou épais et subcylindriques.

## 2 - STRUCTURE ANATOMIQUE

Le système libéro-ligneux des Ménispermacées, diffère des autres Dicotylédones. Il est toujours formé de faisceaux distincts, séparés par de larges bandes parenchymateuses. Les faisceaux ont un liber en demi-cercle et un bois compact.

Ces formations anormales ont été étudiées par M. OBATON (45) dans le Rhigiocarya racemifera Miers. L'originalité des Ménispermacées réside dans le fait que les cambiums successifs n'apparaissent pas à l'intérieur du péricycle, mais immédiatement à l'extérieur de celui-ci.

L'appareil sécréteur étudié par MAHEU (46), se compose, suivant les espèces, des laticifères à tanins, des laticifères à caoutchouc ou des cellules sécrétrices à essences plus rares.

### 3 - DIVISION DE LA FAMILLE DES MÉNISPERMACÉES

- La famille des Ménispermées a été établie en 1789 par A.L. de JUSSIEU dans son "genera Plantarum". Son nom est tiré du genre Menispermum Tourn, qui rappelle la forme de la graine en croissant de lune (μηνή, lune et σπέρμα ; graine)

- Appelées successivement Ménispermoïdées par VENTENAT et Menispermées par JEAUNE, elles furent baptisées Ménispermacées par A.P. de CANDOLLE en 1824.

La division des Ménispermacées est établie en 1910 par DIELS (47) en se basant sur les travaux monographiques de MIERS en 1871. 8 tribus et soixante trois genres y sont répertoriés. La majorité de ces taxa parviennent des régions équatoriales et tropicales de l'Ancien et du Nouveau Monde. Aujourd'hui, cette famille regroupe 400 espèces et 72 genres.

En Afrique, 25 genres, 103 espèces et 9 taxa infraspécifiques sont décrits par DIELS et maintenus par TROUPIN (48) dans sa division des Ménispermacées (1962).

### 4 - CLASSIFICATION DES MÉNISPERMACÉES AFRICAINES

A - Albumen nul (sauf quelques Tiliacora) : carpelles 3 ou plus nombreux ; endocarpe lisse à peine sculpté ou rugueux ; feuilles non peltées.

I - Endocarpe dressé avec condyle peu apparent ou endocarpe courbe avec condyle septiforme ; sépales imbriqués ou valvaires ; lianes ou arbrisseaux - Tribu 1 - TRICLISIEAE

II - Endocarpe dressé avec condyle lamelliforme ; arbrisseaux.

Tribu 2 - PENIANTHEA

B - Albumen charnu ou dur comme de la corne ; carpelles 6 ou moins ; endocarpe lisse, sculpté, rugueux, côtelé, échiné ou tuberculé ; feuilles peltées ou non peltées :

I - Cotylédons foliacés ; endocarpe dressé, le plus souvent sculpté ; condyle rarement peu apparent ; albumen ruminé à la face ventrale ; feuilles souvent membraneuses, entières ou lobées ou pinnatiséquées. Tribu 3 - TINOSPOREAE

II - Cotylédons non foliacés, subcharnus :

a) Albumen ruminé à la face ventrale : endocarpe plus ou moins rugueux ; condyle subseptiforme ; feuilles non peltées. (Tiliacora)

b) Albumen à peine ruminé ; endocarpe + côtelé ou épineux ; condyle généralement très développé, obovale ou orbiculaire, pénétrant profondément. Feuilles souvent peltées (Stephania, Cissampelos) ou non (Limaciopsis). Tribu 4 - COCCULEAE

## 5 - RÉPARTITION GÉOGRAPHIQUE

1 - Triclisieae

- Synclisia 1 - Nigeria, Cameroun, R.C.A., Congo, Zaïre, Angola
- Epinetrum 12 - 4 en Afrique de l'Ouest, 3 en Afrique de l'Est, 2 au Cameroun, 3 en Afrique Centrale
- Tiliacora 22 - 6 en Afrique de l'Ouest dont 1 commun à la région Guinéo-Congolaise, 13 en Afrique Centrale, 3 en Afrique de l'Est
- Triclisia 10 - Af. + Mad. (2)
- Anisocycla 6 - 3 Mad.
- Syrrhonema 3 - 1 en Afrique de l'Ouest, 2 en Afrique Equatoriale
- Bernaertia 1 - Angola, Congo, Zaïre

2 - Peniantheae

- Sphenocentrum 1 - Côte d'Ivoire, Ghana, Dahomey, Nigeria
- Penianthus 2 - Genres africains de la région Guinéo-Congolaise

3 - Tinosporeae

- Dioscoreaphyllum 3 - 1 au Zaïre, et en Angola et 2 communs à la forêt guinéo-congolaise
- Syntriandrium 1 - Nigeria, Cameroun, R.C.A., Gabon, Zaïre
- Jateorhiza 2 - 1 en Afrique de l'Est - 1 en Afrique Centrale

- Chasmanthera 2 - 1 en Afrique Occidentale, 1 en Afrique Centrale
- Rhigiocarya 2 - 1 en Afrique Centrale, 1 en Côte d'Ivoire
- Sarcolophium 1 - Cameroun, Gabon
- Kolobopetalum 4 - Genres africains de la région Guinéo-Congolaise
- Dialythea 1 - Angola
- Tinospora 9 - dont 2 à Madagascar
- Leptoterantha 1 - Afrique Centrale
- Platytinospora 1 - Cameroun

#### Cocculeae

- Limaciopsis 1 - Afrique Centrale
- Cocculus 3 - 2 en régions désertiques et arides et 1 en Afrique Australe
- Stephania 5 - 4 espèces communes avec l'Afrique de l'Ouest, de l'Est et Australe et 1 au Zaïre
- Cissampelos 13 - 2 en Afrique Australe, 1 en Ethiopie, 4 en Afrique de l'Est, 3 en Afrique Equatoriale et 3 genres communs



ETUDE DU *LIMACIOPSIS LOANGENSIS*

1 - GÉNÉRALITÉS

Le Limaciopsis loangensis Engl. est une liane de sous-bois de la forêt dense humide de basse altitude, poussant aussi bien dans les formations primitives ou remaniées que dans les îlots forestiers, les galeries forestières proches de la forêt.

C'est une espèce typique d'Afrique Centrale, sa présence est signalée au Gabon, en R.C.A. et au Zaïre. En République du Congo, nous l'avons rencontré aux chutes de la Bouenza (BOUQUET : 1731), dans les forêts primitives de Bangou (P. SITA : 202) et du Mayombe (P. SITA : 3146), ainsi que dans la galerie forestière de la Djoumouna, près de Brazzaville (P. SITA : 1535).

Le Limaciopsis loangensis appartient à la Tribu des Cocculeae, ou elle voisine avec les genres Cocculus, Stephania, Cissampelos. Le genre Limaciopsis est un genre monospécifique, très voisin du genre Asiatique Pachygone MIERS qui s'en distingue par l'endocarpe plus courbe et la graine albuminée.

2 : DESCRIPTION

C'est une liane à tiges atteignant 8 cm de diamètre partant d'un gros tubercule aplati de 50 - 60 cm de Ø. Les rameaux volubiles sont plus ou moins pubescents à l'état jeune. Les feuilles, à pétiole épais et géniculé au sommet, ont un limbe elliptique ou ovale elliptique, arrondi à légèrement cuné à la base, obtus très brièvement mucronulé au sommet, de 10 - 19 cm de long et de 3 - 10 cm de large, coriace, glabre sur les deux faces, à nervures proéminentes. Les nervures secondaires au nombre de 3 - 5 paires sont ascendantes.

- Les inflorescences mâles sont des panicules solitaires ou fasciculées de 2 à 12 cm, à axe tomenteux portant de nombreux petits racèmes. Les bractées à la base des ramifications de l'inflorescence et à la base des pédoncules floraux sont de formes linéaires et mesurent environ 1mm de long. Les pédoncules de 3 - 5 mm de long sont tomentelleux. Les bractéoles au nombre de 2 - 3, de 2 - 4 mm de long sont tomenteuses fauve.

Les fleurs ♂ ont 3 sépales extérieurs linéaires-oblongs ou oblongs, de 2 - 2,5mm de long et de 0,8 à 1,2 mm de large. Les pétales au nombre de 6, de 1 - 1,2 mm de long, sont pubescents et subcharnus. Les étamines sont toutes semblables, à filets glabres de 1 - 1,5 mm de long et à anthères de 0,5 mm de large.

Les inflorescences femelles sont des racèmes, à axe poilu ou pubescent. Les pédoncules de 4 - 5 mm de long sont tomentelleux et munis de 2 - 3 bractéoles. Les ovaires sont soyeux, de couleur brun noir surmontés de styles divergents, glabres et vert pâle.

Les fruits sont des drupes à exocarpe lisse, orange et légèrement luisant. (49) (50) (51)

### 3 - UTILISATION LOCALE

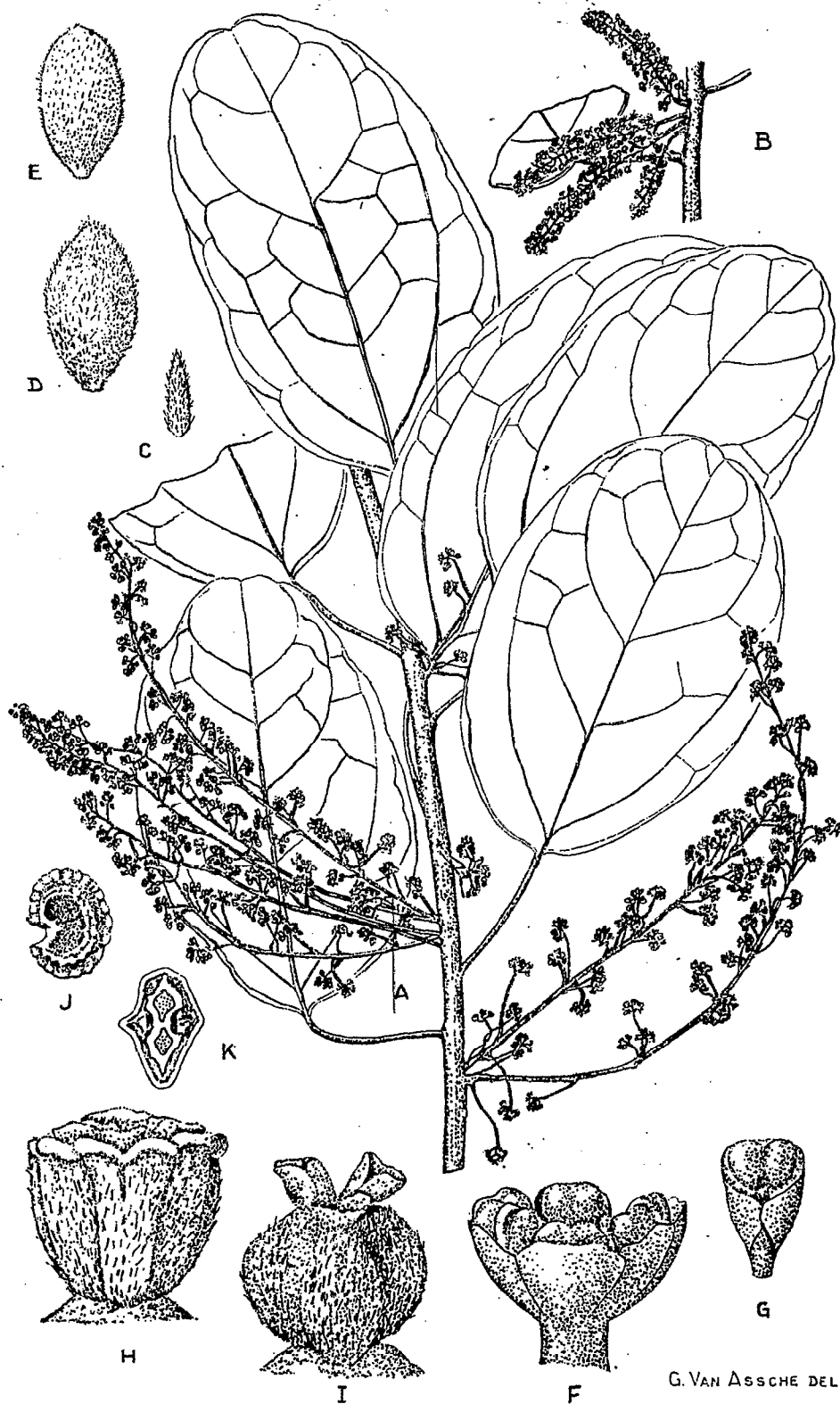
Le décocté des feuilles ou des tiges est prescrit en boisson pour traiter les maux de ventre, à raison de 3 verres par jour (BOUQUET). A notre connaissance, aucun nom vernaculaire n'est donné au Limaciopsis loangensis. (22)



Figure 8 - *Limaciopsis loangensis* Engl.



Figure 9 - Tubercules de *Limaciopsis loangensis* Engl.



G. VAN ASSCHE DEL.

*Limaciopsis loangensis* Engl. — A, Rameau florifère ♂ (x 1/2) ; B, Rameau florifère ♀ (x 1/2) ; C, Fleur ♂, bractéole (x 10) ; D, Fleur ♂, sépale extérieur (x 10) ; E, Fleur ♂, sépale intérieur (x 10) ; F, Fleur ♂, pétales et étamines (x 25) ; G, Fleur ♂, étamine (x 25) ; H, Fleur ♀, pétales et carpelles (x 25) ; I, Fleur ♀, carpelles (x 25) ; J, Fruit, endocarpe (x 1) ; K, Fruit, coupe transversale dans l'endocarpe (x 1). — A, C-G, d'après LOUIS 10581 ; B, H-I, d'après GERMAIN 5359 ; J-K, d'après LOUIS 7750.

Figure 10

d'après G. TROUPIN

- III -

TRAVAUX ANTÉRIEURS  
SUR LES MÉNISPERMACÉES AFRICAINES

Les Ménispermacées africaines ont été l'objet de peu d'études, contrairement aux Ménispermacées d'Extrême-Orient et d'Amérique du Sud qui ont été étudiées systématiquement. Nous pouvons citer tout de même :

- M. DEBRAY et coll. pour l'Epinetrum cordifolium et l'Epinetrum mangelotii (52)
- J. BOISSIER et coll. sur le Triclisia patens (53)
- A.N. TACKIE et coll. sur le Stephania Dinklagei (54)
- S.M. KUPCHAN et coll. sur le Stephania abyssinica (55)
- L. BEAUQUESNE et coll. sur les genres Tinospora et Cocculus (56)
- N.C. GUPTA et coll. sur le Cocculus pendulus (57)
- A. BOUQUET et coll. sur l'Epinetrum Villosum (58)
- A. KRONLUND sur le Triclisia dictyophylla et le Triclisia patens (59)
- M.A. FERREIRA et coll. (60); S.M. KUPCHAN et coll. (61); R.M. SRIVASTAVA et coll. (62); S. BHATTACHARJII et coll. (63), B. MUKERJII et coll. (64), HAYNES et coll. sur le Cissampelos pareira (65)
- K.V. RAO et coll. sur le Cocculus hirsutus (66)
- M.P. CAVA et coll. sur le Jatrohiza palmata (67)

- J.N.T. GILBERT et coll. sur le Sphenocentrum pollyanum (68)
- E. SCHLITTLER et coll. sur Anisocyclea grandidieri (69)
- IN. GASSITA et coll. sur le Synclisia scabrida et sur le Jateorhiza macrantha (70)
- D. DWUMA-BADU et coll. sur le Tiliacora dinklagei (71) (72)
- A.T. TACKIE et coll. sur le Tiliacora funifera (73) (74) (75) (76)

On remarque que les alcaloïdes isolés à partir des Ménispermacées sont en totalité des dérivés de l'isoquinoléine (aporphines, protoberbérines, benzylisoquinoléines, bisbenzylisoquinoléines, morphines, , protostéphanines) et que la majorité de ces alcaloïdes sont des bisbenzylisoquinoléines.

ÉTUDE CHIMIQUE

1 - TESTS PHYTOCHIMIQUES PRÉLIMINAIRES

Les tests phytochimiques préliminaires effectués sur le terrain, indiquent la présence d'alcaloïdes en quantité abondante (++++), dans les racines, un peu moins dans les tiges (+++), et des traces (+) dans les feuilles et les fruits.

Les autres tests (flavonoïdes, saponosides, tanins, quinones, hétérosides cyanogénétiques) se sont révélés négatifs. La présence d'alcaloïdes est confirmée en laboratoire par une extraction organique en milieu alcalin.

2 - EXTRACTION ET ISOLEMENT DES CONSTITUANTS ALCALOÏDIQUES

L'étude a porté sur plusieurs lots de plantes récoltées à diverses époques de l'année et à divers endroits.

Il est important de noter que la totalité des organes de la plante (racines, tiges) est utilisée pour l'extraction.

Deux schémas d'extraction (A et B) ont été suivis.

### Schéma d'extraction A

La poudre de plante est alcalinisée par l'ammoniaque au 1/2, puis extraite par l'éther de pétrole dans un appareil de type Soxhlet. Au cours de cette première opération, l'alcaloïde majoritaire est extrait préférentiellement et cristallise spontanément dans le Soxhlet. Après séchage du marc, celui-ci est extrait successivement par l'éther et par le chloroforme.

Lorsqu'après ces extractions le marc a encore une réaction positive au réactif de Mayer, une extraction méthanolique est effectuée.

### Schéma d'extraction B

La poudre de plante dégraissée à l'éther de pétrole dans un appareil <sup>de type</sup> Soxhlet, est alcalinisée par l'ammoniaque au 1/2, et extraite par le chloroforme. Des bases quaternaires existent dans certains lots et nécessitent une extraction méthanolique.



Tableau des rendements en alcaloïdes totaux, en alcaloïde majoritaire suivant le schéma d'extraction, l'époque et le lieu de récolte

°	Partie de la plante	Lieu de récolte	Date de récolte	Schéma d'extraction	Rendement en alcaloïdes totaux en g% de plante	Rendement estimé alcaloïde majoritaire en g d'AT / 100 g de plante
	Racines	Pont du Niari	1.10.74	A	1,81 %	1,2 %
a	Racines	Entre Loubomo et les Bandas	1. 1.75	A	1,65 %	1,23 %
b	Tiges	"	1. 1.75	A	0,7 %	0,3 %
c	Feuilles	"	1. 1.75	B	0,04 %	0,02 %
d	Fruits	"	1. 1.75	B	0,13 %	0
e	Racines	"	1. 1.75	B	1,96 %	1,56 %
	Racines	Environs de Brazzaville	1.12.76	A	2,08 %	1,80 %
	Tiges	"	1. 3.77	B	0,56 %	0,12 %
						Ammoniums quaternaires 0,24 %
	Feuilles	"	1. 3.77	B	0,03 %	0
	Racines	"	1. 4.77	A	2,35 %	1,05 %
						Ammoniums quaternaires 0,85 %

Figure 11

La teneur en alcaloïdes totaux dans les racines varie de 1,65 % à 2,35 % avec des proportions d'alcaloïde majoritaire pouvant atteindre 90 % des alcaloïdes totaux dans les racines.

Dans les tiges la teneur en alcaloïdes totaux varie entre 0,56 et 0,7 % avec une proportion de 45 % d'alcaloïdes majoritaires dans les alcaloïdes totaux.

De meilleurs rendements sont enregistrés avec le schéma d'extraction B, sans que ce soit significatif.

L'examen en C-C-M des alcaloïdes totaux extraits des différents organes de la plante et des différents lots montre :

- dans les racines, la présence d'un alcaloïde très majoritaire et d'une dizaine d'alcaloïdes mineurs plus polaires.
- dans les tiges, une dizaine d'alcaloïdes avec un alcaloïde majoritaire dans des proportions moindres que dans les racines.
- dans les feuilles, un alcaloïde majoritaire et un alcaloïde minoritaire coloré en jaune.
- dans les fruits, un alcaloïde majoritaire (très fluorescent aux U-V) et un minoritaire coloré en jaune.

Tableau des séparations des alcaloïdes suivant la partie  
de la plante et le lot de plantes

N° du lot	Racines	Tiges	Feuilles	Fruits
1	majoritaire + quelques mineurs			
2a	majoritaire + quelques mineurs			
2b		majoritaire + quelques mineurs		
2c			majoritaire + 1 mineur	
2d				majoritaire + 1 mineur
2e	majoritaire + quelques mineurs			
3	tous les alcaloïdes			
4		tous les alcaloïdes		
5			tous les alcaloïdes	
6	tous les alcaloïdes			

Figure 12

Les alcaloïdes ont été isolés par chromatographie sur colonne d'alumine, ou sur colonne de Sephadex afin de séparer les alcaloïdes dimères des alcaloïdes monomères ou par chromatographie sur couche mince préparative quand cette méthode s'avèrait nécessaire. Pour les derniers lots de plantes (N°3; 4; 5 et 6) les alcaloïdes mineurs ont été séparés par chromatographie sur colonne de silice H pour couche mince sans plâtre.

Une vingtaine d'alcaloïdes ont pu être isolés, mais certains en quantité faible qui n'en a pas permis une étude approfondie.

Les alcaloïdes isolés sont désignés de A à Q et sont classés selon leur type structural :

- bisbenzyl-tétrahydroisoquinoléines
- aporphines
- protoberbérines
- alcaloïdes sans hypothèse de structure.

## 3 - ÉTUDE DES ALCALOÏDES

## a) Bisbenzyl-Tétrahydroisoquinoléine

- Alcaloïde A : isotétrandrine

L'alcaloïde A est majoritaire dans le Limaciopsis loangensis, on le trouve dans une proportion de 80 à 90 % des alcaloïdes totaux (A - T) dans les racines, 40 à 50 % des A - T dans les tiges, à l'état de traces dans les feuilles et absent dans les fruits. Il cristallise dans l'éther de pétrole au cours de l'extraction par l'éther de pétrole en milieu alcalin. Il recristallise dans l'acétone,  $F = 184^{\circ} \text{C}$   $[\alpha]_D = +144^{\circ}$  (chloroforme  $c = 1$ ).

Son spectre ultra-violet présente un maximum à 283 nm. L'analyse du spectre de masse,  $M^{+} 622$  indique une structure de type bisbenzyl-tétrahydroisoquinoléine à deux ponts éther, le spectre présente en outre des coupures caractéristiques à  $m/e$  198 (pic de base) 396 et 395, par perte des cycles benzyliques C et C' du noyau bisbenzyl-isoquinoléine doublement chargé. (77)

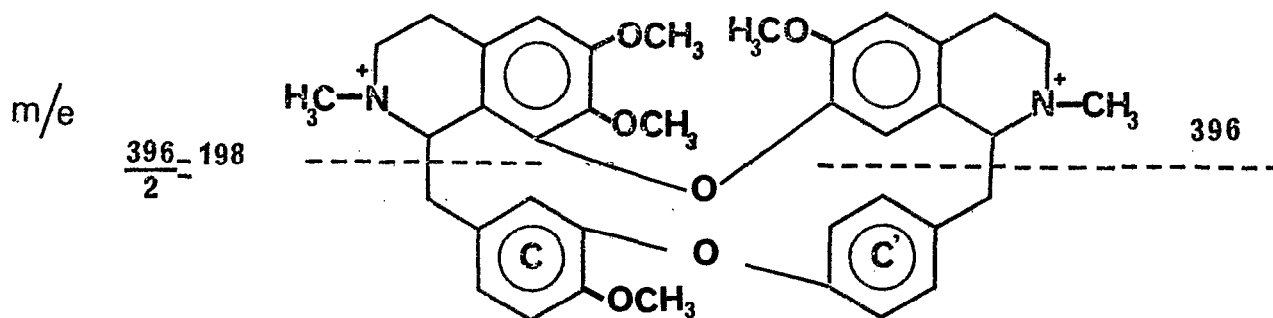


Figure 13

La présence d'une coupure à  $m/e$  485 ( $M - 137$ ) indique une structure de type berbamine pour la base A (77). La fragmentation se fait différemment s'il s'agit de bisbenzylisoquinoléine du type berbamine (a) ou du type oxyacanthine (b). Pour le type berbamine le spectre de masse présente une coupure à  $M - 137$  due à la perte d'un groupe benzylique plus un atome d'hydrogène et un méthoxyle; tandis que pour le type oxyacanthine la coupure se fait à  $M - 107$  due à la perte d'un groupe benzylique plus un atome d'hydrogène (78) (79).

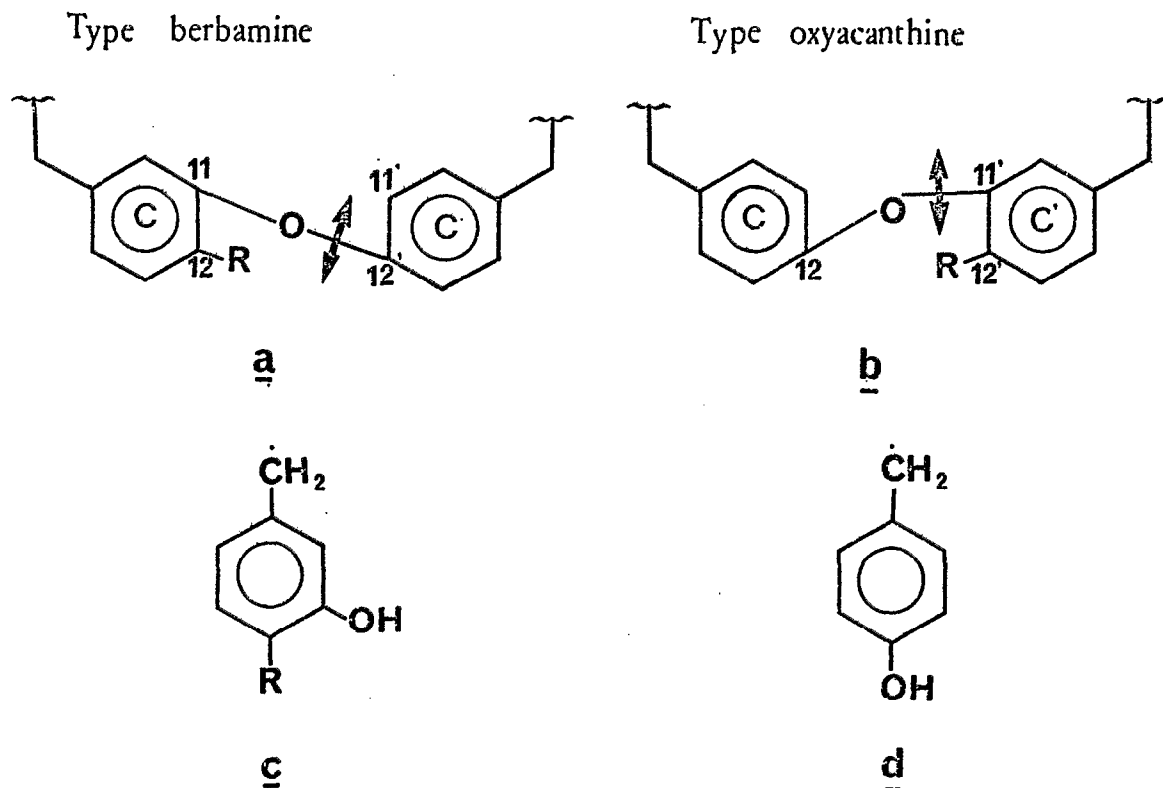


Figure 14

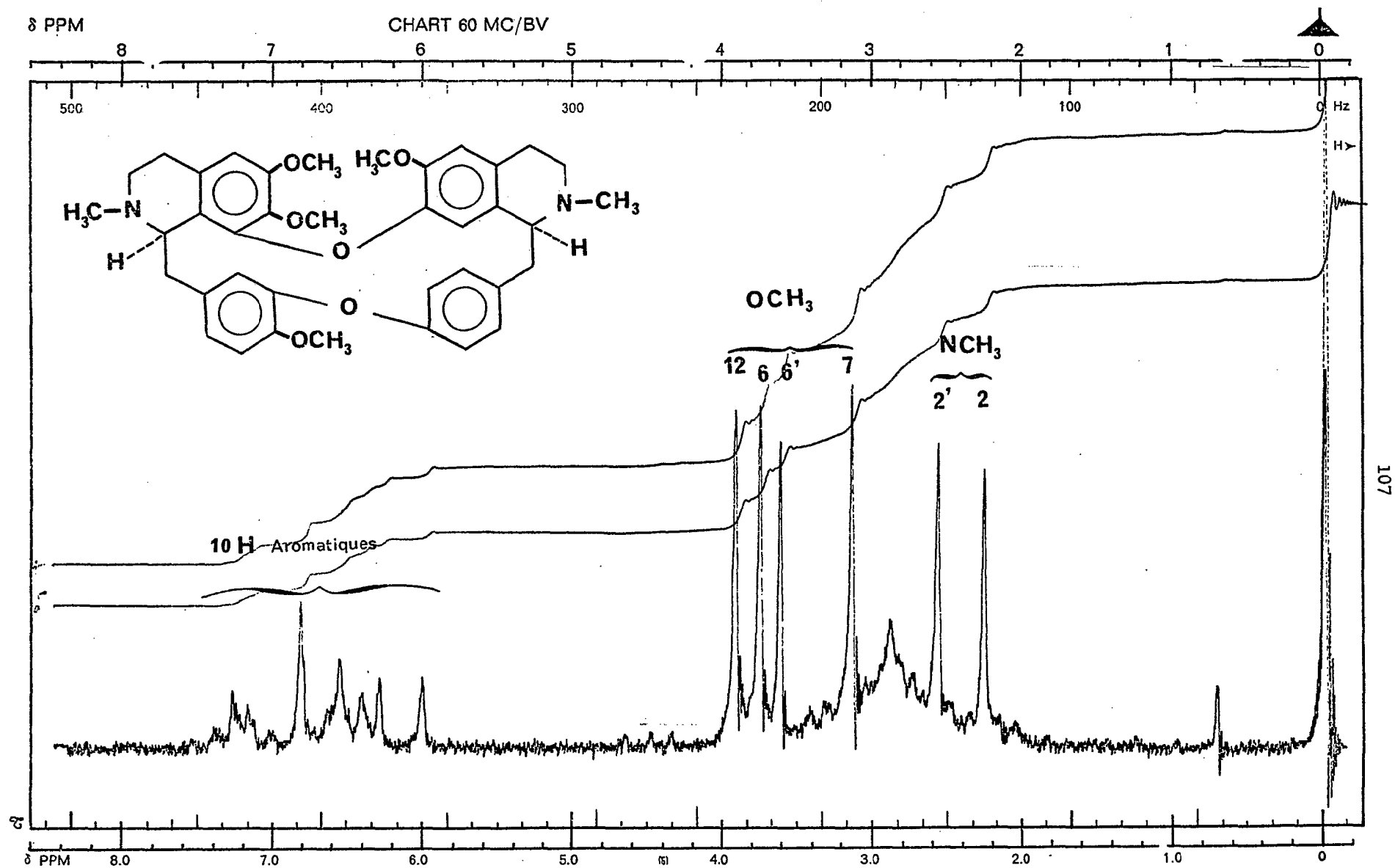
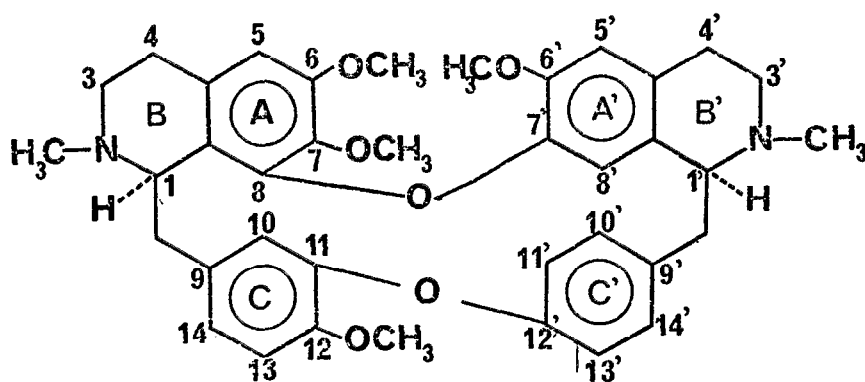


Figure-15-

Spectre de RMN de l'isotétrandrine

L'examen du spectre de RMN révèle la présence de deux groupements N - méthyles (singulets de trois protons à 2,25 et 2,57 ppm), de quatre groupements méthoxyles (singulets de trois protons à 3,15 - 3,60 - 3,75 et 3,90 ppm) et dans la zone des protons aromatiques apparaît un ensemble de signaux intégrant pour 10 protons. La deutériation ne modifie pas le spectre.



Isotétrandrine

Toutes ces données physiques et spectrales permettent d'identifier l'alcaloïde A à l'isotétrandrine. L'isotétrandrine a déjà été mise en évidence dans une Monimiacee, Atherosperma moschatum, (80) dans des Berbéridacées, Berberis (81) (82) (83) Mahonia (84) (85), dans une Ranunculacée Thalictrum foetidum (86) et dans plusieurs Ménispermacées, telles que le Triclisia patens (87); Stephania cepharantha (88), Pycnarrhena manillensis (89), Cyclea barbata (90), Tiliacora funifera (91).

Des essais pharmacologiques ont été effectués sur le chlorhydrate d'isotétrandrine, ces essais révèlent une faible action spasmolytique musculotrope.



- Alcaloïde B : thalrugosine

L'alcaloïde B a été isolé à partir des racines dans les lots 1, 2a et 2e, sa teneur est de l'ordre de 3 % des alcaloïdes totaux. Il est élué par le mélange éther-méthanol 99 - 1, cristallise dans l'acétone,  $F = 212^{\circ} C$   $[\alpha]_D^{25} = +153^{\circ}$  (méthanol  $c = 1$ ).

L'analyse du spectre de masse,  $M^{+} = 608$ , montre que la structure de l'alcaloïde B est de type bisbenzyl-tétrahydroisoquinoléine à deux ponts éther, par la fragmentation à  $m/e$  381 et 191 (pic de base). La coupure à  $m/e$  471 ( $M - 137$ ) indique une structure de type berbamine pour la base B (77) (78).

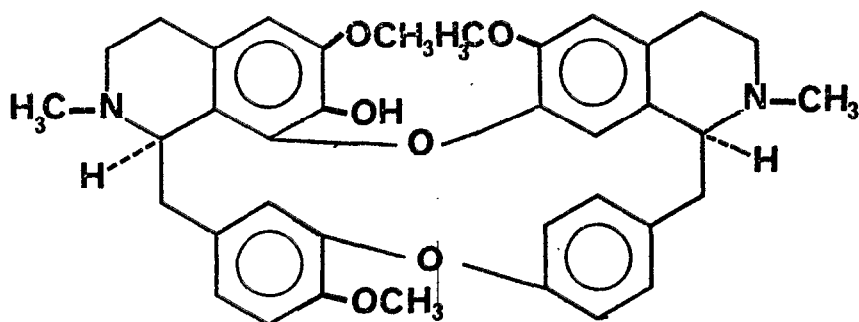
Le spectre U.V présente un maximum à 283 nm, la présence d'un groupement hydroxyle phénolique est suggéré par un déplacement bathochrome en milieu alcalin (NaOH). Le spectre I.R confirme la présence d'hydroxyle par une bande d'absorption à  $3350\text{ cm}^{-1}$ .

L'examen du spectre de RMN indique la présence de deux N-méthyles (deux singulets de trois protons à 2,31 et 2,50 ppm) et de trois groupements méthoxyles (un singulet de trois protons à 3,78 ppm et un singulet de six protons à 3,90 ppm).

La présence du signal à 3,90 ppm pour un méthoxy est en faveur d'une substitution sur le carbone 12 (92). A ce stade on peut supposer que l'alcaloïde B correspond à une O-déméthyl isotétrandrine ou son isomère. La O-méthylation de B par le diazométhane menant à l'isotétrandrine, identifiée par les constantes physiques et les données spectrales, confirme les substitutions et prouve la configuration R-S.

L'emplacement de l'hydroxyle phénolique se déduit de l'examen du spectre de RMN. En effet l'absence de signal entre 3,00 et 3,20 ppm signifie que la position 7 n'est pas substituée par un méthoxyle. Ce signal apparaît sur le spectre de RMN du dérivé O-Méthylé de B, c'est-à-dire l'isotétrandrine.

La base B est donc une bisbenzyl-tétrahydroisoquinoléine du type berbamine triméthoxylée en 6, 6' et 12 et hydroxylée en 7 et ayant une configuration R - 5.



## Thalrugosine

Cette structure correspond à celle de la thalrugosine (93).

La thalrugosine a été mise en évidence dans une Ranunculacée, Thalictrum rugosum (94), et dans une Ménispermacée, Tiliacora funifera (91).

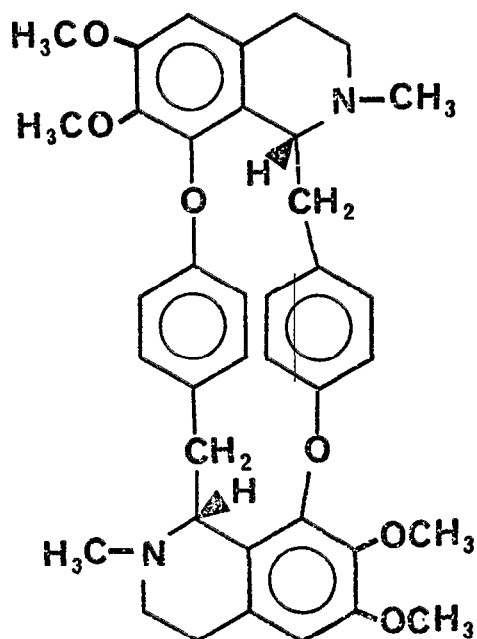
Des essais pharmacologiques effectués sur la Thalrugosine isolée à partir de Thalictrum rugosum, ont montré une activité in vitro vis à vis<sup>de</sup> Mycobacterium smegmatis. (94)

- Alcaloïde C : cycléanine

L'alcaloïde C a été isolé à partir des racines par chromatographies sur couche mince préparatives sur un lot de plantes récoltées entre Loubomo et les Bandas, sa teneur est de l'ordre de 0,1 % des alcaloïdes totaux. Il cristallise dans l'acétone F = 272 - 273° C.

Le spectre ultra-violet présente deux maximums d'absorption à 229 et 280 nm. Le spectre RMN est assez typique d'une bisbenzyltétrahydroisoquinoléine de type "tête à queue" par la présence de deux N - méthyles (singulets de 6 protons à 2,52 ppm), de quatre groupements méthoxyles (un singulet de six protons à 3,82 ppm et un singulet de six protons à 3,41 ppm) et de deux systèmes complexes l'un centré sur 6,04 ppm et l'autre sur 6,80 ppm de quatre protons chacun. La deutériation ne modifie pas le spectre.

Toutes ces données spectrales et physiques font envisager pour l'alcaloïde la structure de la cycléanine. Cette hypothèse est vérifiée avec un échantillon authentique de cycléanine, en C-C-M par un point de fusion mélangé (F = 272° C) et par comparaison des spectres U-V et I-R.



Cycléanine

La cycléanine a déjà été identifiée dans les Ménispermacées dans Epinetrum cordifolium (33), Epinetrum mangenotii (33), Cissampelos pareira (95), Stephania glabra (96), et Stephania cepharantha ( 97).

La cycléanine a été identifiée récemment dans une Annonacée, Isolona hexaloba (98).

- Alcaloïde D : Nor-2'-isotétrandrino

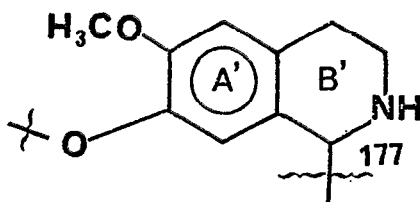
Il a été isolé à partir des racines, dans un lot de plantes récoltées en 1975 entre Loubomo et les Bandas, par chromatographies sur couche mince préparatives, sa teneur est de l'ordre de 0,2 % des alcaloïdes totaux. Il n'a pas été possible de le cristalliser après divers essais dans les solvants usuels.  $[\alpha]_D = + 26^\circ$  dans le chloroforme  $c = 1$ .

Le spectre de masse,  $M^+$  608, présente des pics remarquables à  $m/e$  381 et 191 (pic de base) indique pour l'alcaloïde D une structure de type bisbenzyl-tétrahydroisoquinoléine à deux ponts éther.

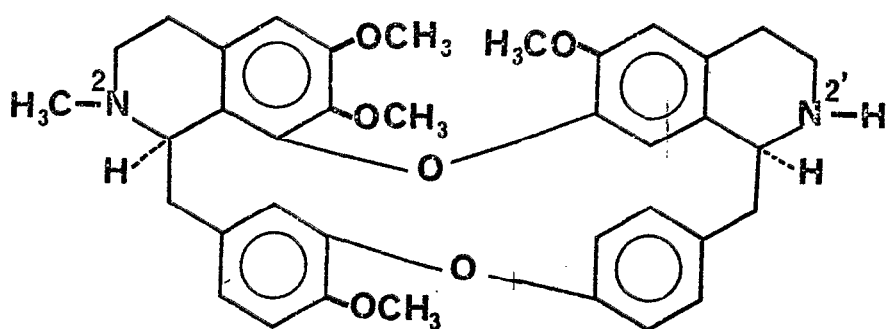
Le spectre U-V présente un maximum à 280 nm et ne subit aucun déplacement en milieu alcalin.

L'examen du spectre de RMN révèle la présence de un N-méthyle (un singulet de trois protons à 2,30 ppm) et de quatre groupements méthoxyles (quatre singulets de trois protons à 3,21 - 3,63 - 3,77 et 3,92 ppm), indique que l'alcaloïde D est une nor-bisbenzyl-isoquinoléine.

L'examen du spectre de masse confirme cette hypothèse par une fragmentation à  $m/e$  431 ( $M - 177$ ) due à la perte de l'unité tétrahydroisoquinoléine (A'B') plus un atome d'hydrogène (77).







Nor-2'-isotétrandrine

Un pic à  $m/e$  471 ( $M-137$ ) indique que la structure de l'alcaloïde D est de type berbamine.

D'après ces données spectrales l'alcaloïde D pourrait être la Nor-2'-isotétrandrine.

Cette hypothèse est vérifiée en N-méthylant l'alcaloïde D par le formol-borohydrure, en effet il apparaît un signal de 3 protons à 2,60 ppm attribuables à un N-Me en 2' (92) dans le spectre de RMN du dérivé obtenu. Le spectre de RMN et le pouvoir rotatoire concordent avec ceux de l'isotétrandrine. La comparaison avec un échantillon authentique d'isotétrandrine du dérivé N-méthylé, sur C-C-M avec témoin interne, et par superposition des spectres I-R, confirme notre hypothèse de structure.

L'alcaloïde D est donc la Nor-2'-isotétrandrine.

Cet alcaloïde est nouveau; à notre connaissance il n'a jamais été isolé.

C'est le deuxième exemple de nor-bisbenzylisoquinoléine de type berbamine à quatre méthoxyles en 6, 6', 7 et 12; le premier exemple est la Nor-2-tétrandrine isolée à partir d'une Lauracée, *Ocotea rodiaei* (99).



- Alcaloïde E : Thalrugosamine

L'alcaloïde E a été isolé à partir des racines sur un lot de plantes récoltées en décembre 1976 dans la région de Brazzaville. Il a été élué par le mélange chloroforme-méthanol 98 - 2 sur une colonne de silice H pour couche mince sans plâtre. Sa teneur est de 0,07 % des alcaloïdes totaux. Tous les essais de cristallisation dans les solvants usuels ont abouti à un échec  $[\alpha]_D^{25} + 273^\circ$  (Méthanol  $c = 1$ ).

L'examen du spectre de masse  $M^{+}$  608 révèle que l'alcaloïde E est une bisbenzyl-tétrahydroisoquinoléine à deux ponts éther par la présence de pics remarquables à  $m/e$  191 (pic de base) et 381, et un pic à  $m/e$  501 qui correspond à M-107. Cette fragmentation est caractéristique du type oxyacanthine (78).

Le spectre ultra-violet présente un maximum à 285 nm, et subit un déplacement bathochrome en milieu alcalin, qui indique la présence d'hydroxyle phénolique.

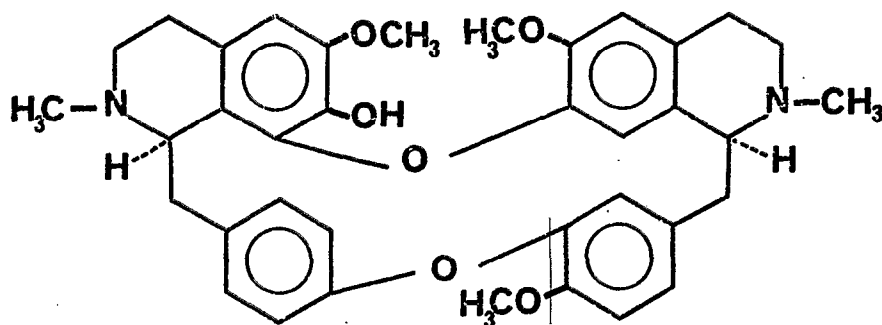
Le spectre I-R confirme cette hypothèse par la présence d'une bande d'absorption à  $3500\text{cm}^{-1}$  due à la vibration de groupement hydroxyle.

Le spectre de RMN indique la présence de deux N-méthyles (singulets de trois protons à 2,55 et 2,59 ppm), de trois groupements méthoxyles (singulets de trois protons à 3,63 - 3,78 et 3,91 ppm).

Le spectre de RMN révèle la présence d'un signal de trois protons à 3,90 ppm correspondant à un groupement méthoxyle porté par le carbone 12' (92), et par l'absence de signal correspondant à un méthoxyle à 3,00 - 3,20 ppm, ce qui indique la présence d'un groupement hydroxyle en 7. La confirmation de cette hypothèse est apportée par l'apparition d'un signal correspondant à un méthoxyle à 3,20 ppm dans le spectre de RMN du produit -O-méthylé.

La O-méthylation de l'alcaloïde E par le diazométhane conduit à la formation d'un produit ayant les mêmes données physiques et spectrales que l'O-méthoxyacanthine (92). L'alcaloïde E peut donc être identifié à une bisbenzyl-tétrahydroisoquinoléine de type oxyacanthine triméthoxylée en 6,6', 12 et hydroxylée en 7 ayant la même configuration que l'oxyacanthine (R-S). Cette structure correspond à celle de la thalrugosamine. Cet alcaloïde a déjà été identifié dans une Ranunculacée; Thalictrum rugosum Ait (100)

Il est intéressant de constater que la thalrugosine (alcaloïde B dans le Limnapiopsis loangensis) a également été isolée dans Thalictrum rugosum Ait (94), et que ces deux alcaloïdes ont une activité antibiotique.



Thalrugosamine

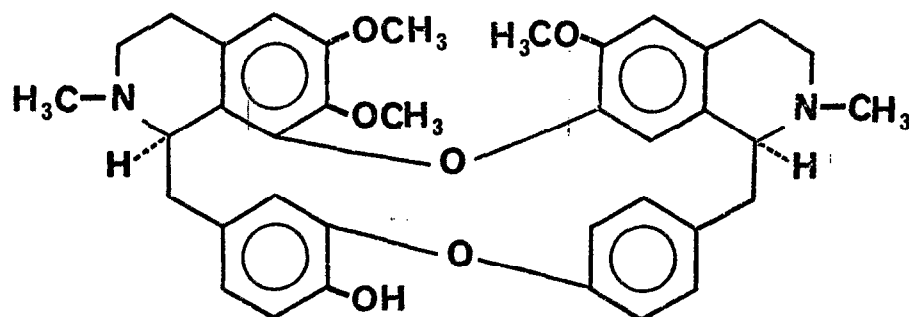
- Alcaloïde F : berbamine

Il a été isolé à partir des racines dans un lot de plantes récoltées en octobre 1974 à Pont du Niari, et dans un lot de plantes récoltées en décembre 1976 dans la région de Brazzaville. Il est élué par le mélange chloroforme - méthanol 90 - 10 sur une colonne de silice H pour couche mince sans plâtre. Sa teneur est de l'ordre de 0,1 % des alcaloïdes totaux. Il cristallise dans le méthanol  $F = 160 - 165^{\circ}\text{C}(\text{déc.})$   $[\alpha]_D = +122^{\circ}$  (chloroforme  $c = 1$ ).

Le spectre de masse  $M^{+} 608$  indique une structure de type bisbenzyl-tétrahydroisoquinoléine à deux ponts éther, avec des pics remarquables à  $m/e$  198 (pic de base), 381 et 395, et un pic à  $m/e$  471 qui correspond à la fragmentation  $M - 137$  de type berbamine (77).

Le spectre U-V de l'alcaloïde F présente un maximum à 283 nm et subit un déplacement bathochrome en milieu alcalin.

L'examen du spectre de RMN indique la présence deux N-méthyles (singulets de trois protons à 2,25 et 2,61 ppm), trois groupements méthoxyles (singulet de trois protons à 3,12 - 3,58 et 3,75 ppm).



Berbamine

L'absence de signal correspondant à un méthoxyle à 3,90 ppm et la présence d'un signal de trois protons attribuable à un méthoxyle à 3,12 ppm dans le spectre de RMN de l'alcaloïde F, semble indiquer que la fonction phénolique est portée par le carbone 12. Cette hypothèse est confirmée par l'apparition d'un signal de trois protons correspondant à un méthoxyle à 3,91 ppm dans le dérivé O-méthylé de la base F.

La O-méthylation de la base F par le diazométhane aboutit à la formation d'un produit ayant les mêmes caractéristiques spectrales et physiques que l'isotétrandrine. La confirmation est apportée par comparaison du produit O-méthylé de l'alcaloïde F avec un échantillon authentique d'isotétrandrine.

La base F est donc une bisbenzyl-tétrahydroisoquinoléine triméthoxylée en 6,7; 6' et hydroxylée en 12 de type berbamine, c'est-à-dire la berbamine.

La berbamine a déjà été identifiée dans plusieurs Ménispermacées, telles que Stephania cepharantha (101), dans une drogue Thaïlandaise à base de Ménispermacées, le Krung-Kha-Mao (102) et également dans deux Ranunculacées, Thalictrum foetidum (86) et Thalictrum pedunculatum (103).

- Alcaloïde G : N-oxy-2'-isotétrandrine

Il a été isolé à partir des racines sur le lot de plantes n°3, il représente 0,2 % des A-T. Il est élué par le mélange chloroforme méthanol 85 - 15. Il cristallise dans le méthanol F = 191 - 192° C  
 $[\alpha]_D^{25} + 94^\circ$  (c = 0,32 dans chloroforme).

Le spectre de masse  $M^+ = 638$ , indique une structure de type bisbenzyl-tétrahydroisoquinoléine à deux ponts éther, par des fragmentations à m/e 198 (pic de base) 395. Une coupure importante à M-16 suggère la présence d'une fonction N-oxyde.

La présence d'une fragmentation à m/e 485 (M-16-137) indique une structure de type berbamine pour l'alcaloïde G. L'examen du spectre de RMN révèle la présence de deux N-méthyles (deux singulets de trois protons chacun à 2,25 et 3,28 ppm), de quatre groupements méthoxyles (singulets de trois protons à 3,15 - 3,61 - 3,77 - 3,92 ppm). La position anormale du signal du deuxième N-méthyle à 3,28 ppm peut s'expliquer par la présence éventuelle de la fonction N-oxyde.

La réduction de l'alcaloïde G par le zinc chlorhydrique amène à la formation d'un dérivé ayant un spectre de RMN identique à celui de l'isotétrandrine (déplacement du N-méthyle à 3,28 ppm sur le spectre de RMN du produit de départ de 0,7 ppm vers les champs forts à 2,57 ppm). L'apparition du signal correspondant à un N-méthyle à 2,57 ppm indique que la fonction N-oxyde est portée par le N-méthyle en 2' (92 ).

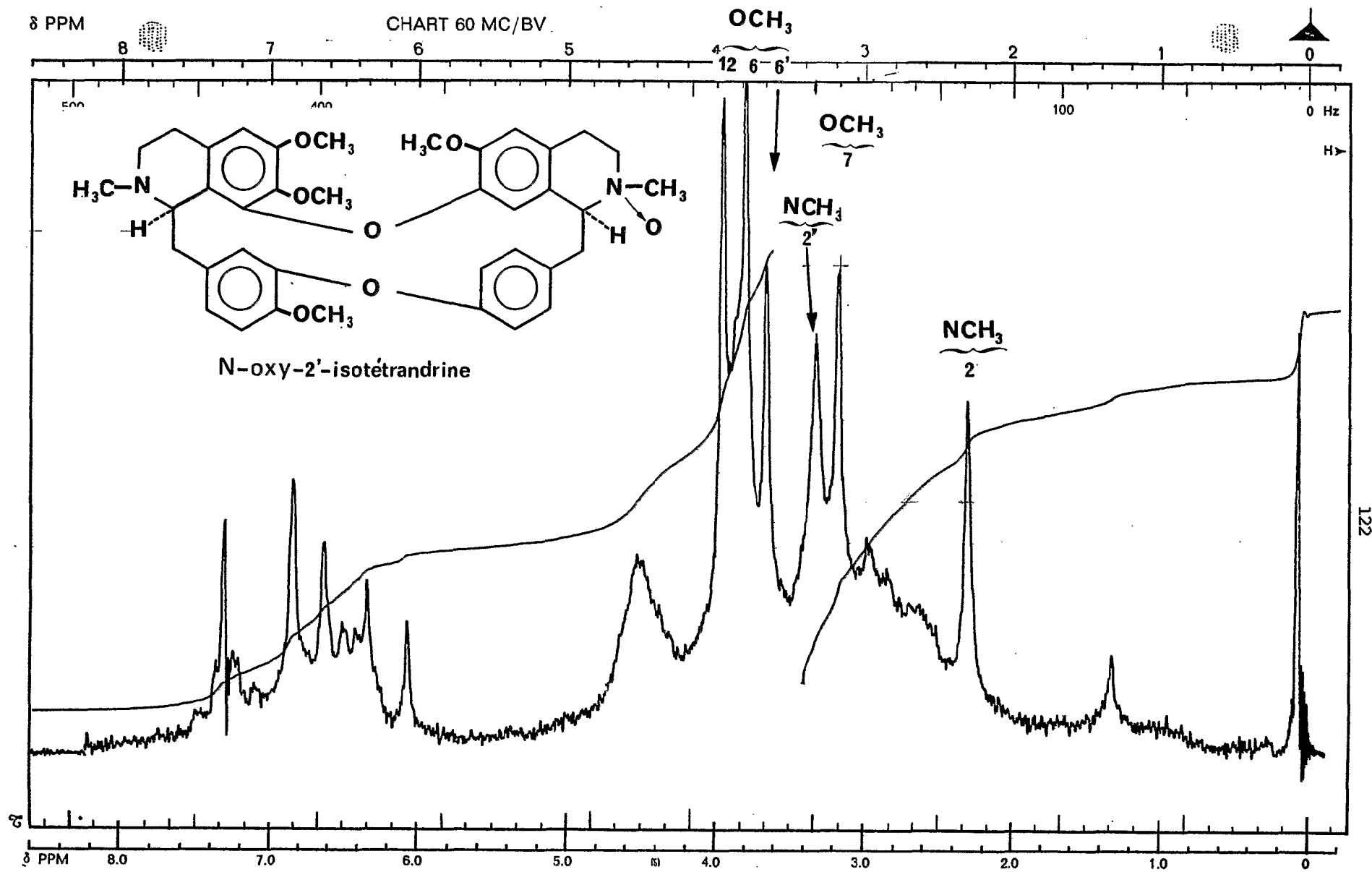
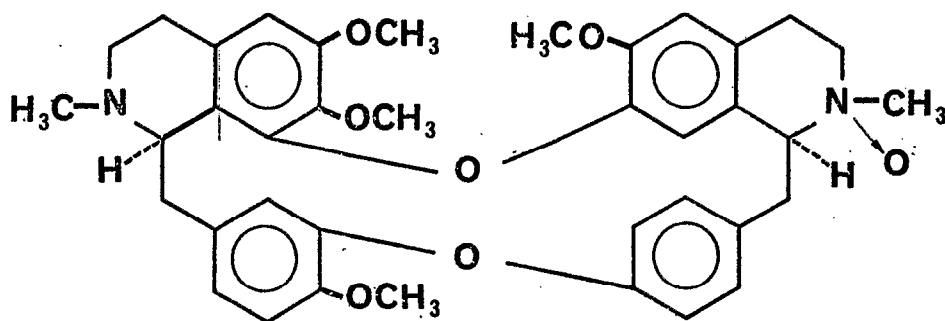


Figure 17

Spectre de RMN de la N-oxy-2'-isotétrandrine

Ce dérivé est identifié à l'isotétrandrine par comparaison des spectres (RMN, IR, UV) et C-C-M.

L'alcaloïde G est donc la N-oxy-2'-isotétrandrine. Cet alcaloïde est nouveau, il n'a jamais été décrit à notre connaissance.



N-oxy-2'-isotétrandrine

Une preuve supplémentaire de la structure de la N-oxy-2'-isotétrandrine est apportée par sa synthèse, à partir de l'isotétrandrine par oxydation à l'eau oxygénée dans le méthanol à reflux. Celle-ci fournit quantitativement un produit en tous points analogue à la base G qui est donc bien la N-oxy-2'-isotétrandrine.

La N-oxy-2'-isotétrandrine est le deuxième exemple de N-oxyde chez les bisbenzyl-tétrahydroisoquinoléines, le premier étant la N-oxyde de la funiférine, isolée de Tiliacora funifera (Ménispermacées) (104).

Cette N-oxy-bisbenzyltétrahydroisoquinoléine n'est pas un artefact, en effet, en laissant une solution chloroformique d'isotétrandrine pendant une semaine à température ambiante et à la lumière, on constate qu'il n'y a pas formation de N-oxy, ce qui prouve que la N-oxy-2'-isotétrandrine est d'origine naturelle.



### Alcaloïde H

Il a été isolé à partir des racines, dans le lot n°6. Il est élué par le mélange chloroforme méthanol 80-20. Sa teneur est de l'ordre de 10 % des alcaloïdes totaux. Il cristallise dans le méthanol.

$F = 220 - 225^{\circ}\text{C}(\text{déc})$ .

$[\alpha]_D = - 98^{\circ}$  (méthanol  $c = 1$ )

Le spectre U-V présente un maximum à 283 nm et ne subit aucun déplacement en milieu alcalin.

L'examen du spectre de masse à haute résolution ne permet pas de déterminer avec certitude le pic moléculaire. En effet, le pic à  $m/e$  650 qui semble être le pic moléculaire ne représente que 0,4 % du pic de base. Les fragmentations observées à  $m/e$  622 (84 %), 485 (1 %), 395 (77 %), 381 (54 %) et 198 (100 %) sont caractéristiques d'une structure de type benbenzyltétrahydroisoquinoléine à deux ponts éther, plus précisément de type berbamine (77 %).

L'examen du spectre de RMN indique quatre signaux (singulets de trois protons à 3,13 - 3,60 - 3,77 et 3,91 ppm) correspondant à quatre groupements méthoxyles, un signal (singulet de trois protons à 2,29 ppm) correspondant à un N-méthyle, deux multiplets de deux protons chacun centrés sur 4,66 et 5,33 ppm et un ensemble de systèmes dans les protons aromatiques entre 5,95 et 6,85 ppm intégrant pour 7 à 8 protons.

La O-méthylation de l'alcaloïde H par le diazométhane n'apporte aucun changement de structure, de même que l'acétylation, la réduction catalytique et la N-méthylation par le formol borohydrure.

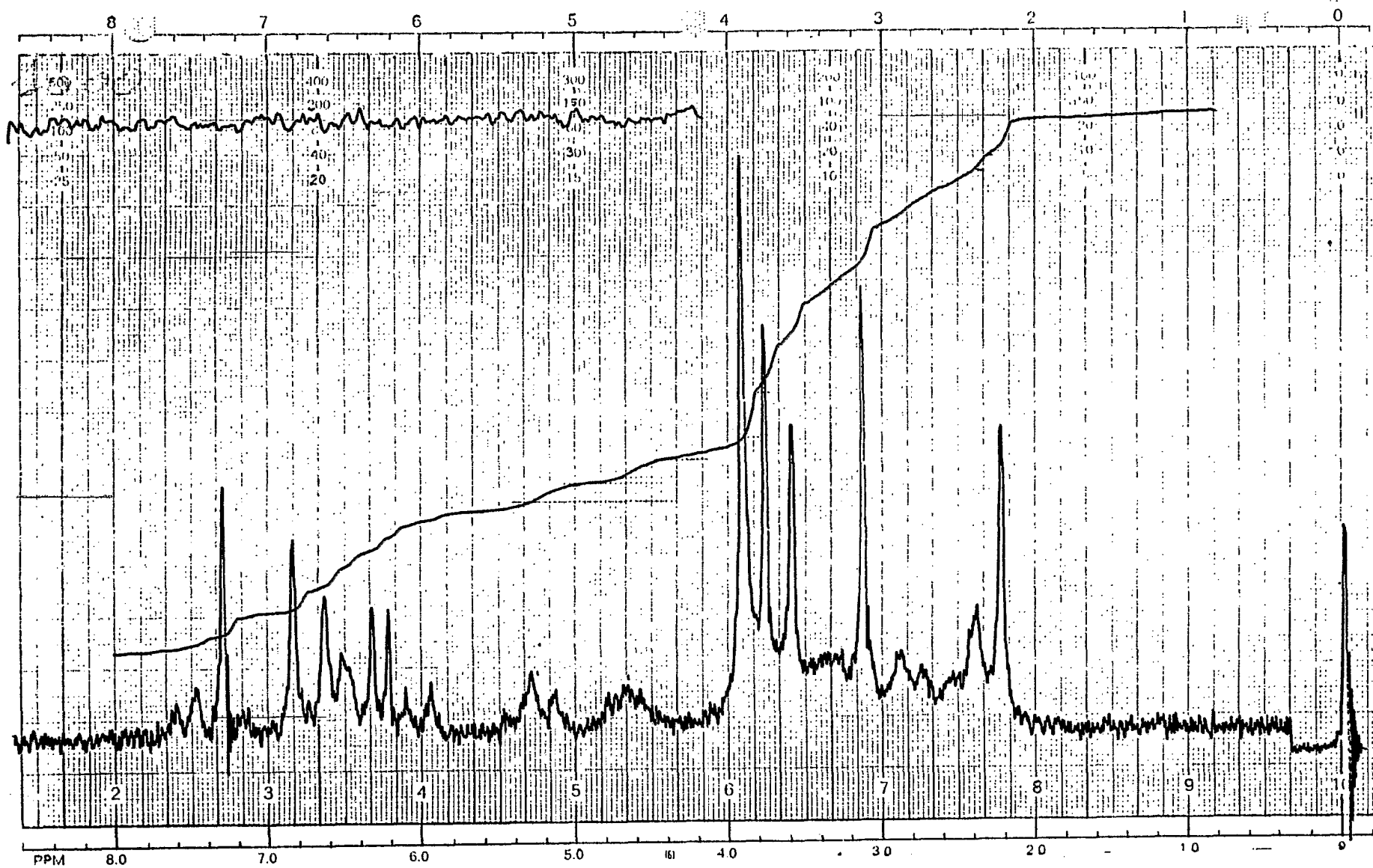


Figure 18

SPECTRE DE RMN DE L'ALCALOÏDE H

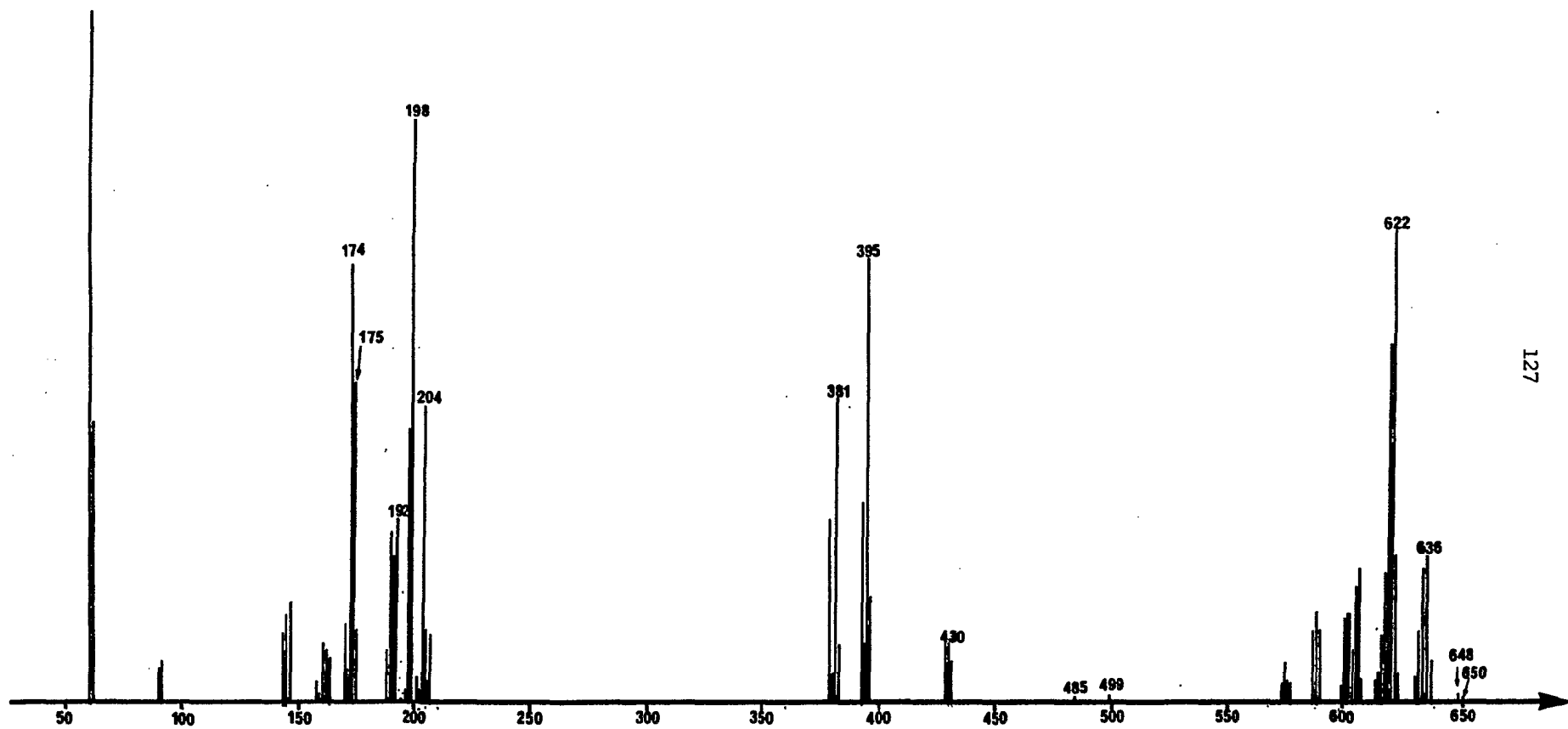


Figure 19

SPECTRE DE MASSE DE L'ALCALOÏDE H

Seule une réduction catalytique par le zinc en milieu chlorhydrique pendant 20 heures a permis d'isoler du mélange obtenu un dérivé qui a une masse de  $M^+$  654, avec des fragmentations à m/e 198 (pic de base), 381, 395, 517, 622. L'examen du spectre de RMN de ce dérivé indique la disparition des deux multiplets à 4,66 et 5,33 ppm et l'apparition d'un singulet de trois protons à 2,50 ppm.

Aucune hypothèse de structure ne peut être établie pour l'alcaloïde H, des études plus approfondies sont en cours.

#### - Alcaloïde I

Il a été isolé à partir des tiges du lot de plantes n° 2b. Il est élué par le mélange chloroforme méthanol 70 - 30. Sa teneur est de 17 % des alcaloïdes totaux. Il cristallise dans le méthanol F = 249 - 250° C (déc.)  $[\alpha]_D = -44^\circ$  (Méthanol c=1)

Le spectre ultra-violet présente un maximum à 282 nm.

Le spectre de masse indique une structure bisbenzyl-tétrahydro-isoquinoléine à deux ponts éther, par des fragmentations à m/e 198 (pic de base), 381, 395, le pic moléculaire semblant être à  $M^+$  648.

L'examen du spectre de RMN indique deux signaux correspondant à deux N-méthyles (singulets de trois protons à 2,30 et 2,63 ppm), quatre signaux correspondant à quatre groupements méthoxyles (singulets de trois protons à 3,12 - 3,56 - 3,73 et 3,89 ppm) et deux multiplets de deux protons centrés l'un à 4,65 et l'autre à 5,20 ppm.

Un essai de O-méthylation de l'alcaloïde I par le diazométhane n'apporte aucun changement à la molécule.

Les spectres de masse et de RMN montrent que la structure de l'alcaloïde I semble proche de celle de l'alcaloïde H.

## b) Aporphine

- Alcaloïde J : liriodénine

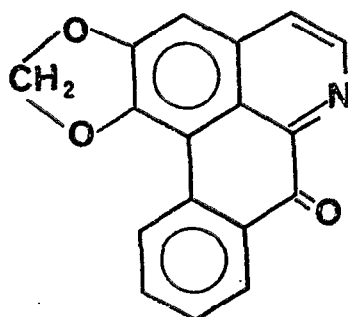
L'alcaloïde J a été isolé dans les racines, les tiges, les feuilles et les fruits et a été identifié dans tous les lots récoltés. Sa teneur est de l'ordre de 0,2 % des A-T des racines, 0,5 % des A-T des tiges, 20 % des A-T des feuilles et 10 % des A-T des fruits. Il cristallise dans le chloroforme en aiguilles oranges.  $F_m$  275 - 278° C (déc.)  $[\alpha]_D = 0$ .

Il a une coloration rouge en milieu acide, caractéristique des oxoaporphines. ( 32 )

Le spectre ultra-violet présente des maximums à 248, 270 et 300 nm et subit un déplacement bathochrome important en milieu acide (258, 278, et 320 ppm), caractéristiques des oxoaporphines (32).

L'examen du spectre de RMN dans l'acide trifluoroacétique indique un singulet de deux protons à 6,69 ppm attribuable à un groupement méthylène dioxy, un singulet de un proton à 7,60 ppm dû au proton en 3, et un massif complexe de 6 protons aromatiques en 7,80 et 8,90 ppm.

Ces données spectrales permettent d'identifier la base J à la liriodénine. Cette identification est confirmée par comparaison avec un échantillon authentique de liriodénine et par superposition des spectres I-R.



Liriodénine

La liriodénine est fréquemment identifiée chez les Annonacées, les Lauracées, les Magnoliacées, les Monimiacées (34) et elle a été mise en évidence chez une Ménispermacée; *Picnarrhena australiana* (105).

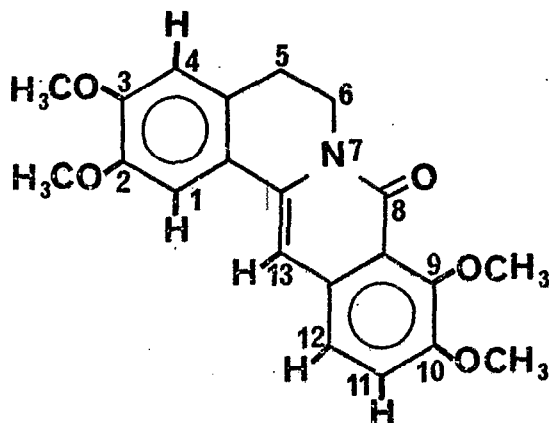
## c) Protoberbérines

- Alcaloïde K : 8-oxy-palmatine

Il a été isolé à partir des racines dans un lot de plantes récoltées entre Loubomo et les Bandas, par colonne de Séphadex LH 20. Il cristallise dans le méthanol  $F = 180^{\circ} \text{C}$ .

Le spectre ultra-violet présente des maximums à 226, 250 (ép.) 310 (ép.), 330 (ép.), 342, 370 et 386 (ép.) et aucun déplacement en milieu alcalin.

Le spectre infra-rouge révèle la présence d'une bande amide à  $1655\text{cm}^{-1}$ .



8 oxy-palmatine

L'allure du spectre de RMN indique une structure de type protoberbérine pour la base K et présente en outre un système complexe à 2,89 ppm ( $j = 6$  Hz) de deux protons, un singulet de six protons à 3,96 ppm (2 méthoxyles), un singulet de trois protons à 3,98 ppm (un méthoxyle), un singulet de trois protons à 4,03 ppm (un méthoxyle), un système complexe à 4,31 ( $j = 6$  Hz) de deux protons, un singulet de deux protons aromatiques à 6,75 ppm, un singulet de un proton à 7,28 ppm et un singulet de deux protons à 7,31 ppm. Toutes ces données spectrales semblent correspondre à celles de la 8-oxy-palmatine. Ceci est vérifié avec un échantillon authentique de 8-oxy-palmatine isolé à partir d'Enantia polycarpa (106) sur C-C-M avec un témoin interne, avec un point de fusion mélangé et la superposition des spectres I-R.

C'est la deuxième fois que la 8-oxy-palmatine est identifiée à l'état naturel, elle a déjà été isolée à partir d'une Annonacée, Enantia Polycarpa (106).

La 8-oxy-palmatine passe pour un artefact qui proviendrait du traitement des alcaloïdes par le chloroforme en milieu ammoniacal (32), mais c'est difficilement concevable dans le cas présent, car aucune quantité de palmatine n'a pu être mise en évidence dans cette plante.



## d) Alcaloïdes monomères non identifiés

- Alcaloïde L

Il a été isolé à partir des fruits et des tiges dans les lots de plantes N° 2d et 4. Il est élué par le mélange chloroforme méthanol 90 - 10. Sa teneur est de 30 % des alcaloïdes totaux des fruits et de 25 % des bases tertiaires des tiges (lot N° 4). Il cristallise dans le chloroforme  $F = 249 - 250^{\circ} \text{C}$ .

$[\alpha]_D^{25} = -36^{\circ}$  (méthanol  $c = 1$ ).

Le spectre U-V présente un épaulement à 246 nm et un maximum à 300 nm, et subit un déplacement bathochrome en milieu alcalin.

Le spectre I-R indique des bandes d'absorption intenses à  $3430\text{cm}^{-1}$  attribuables à des groupements hydroxyles, et à  $1670\text{cm}^{-1}$ .

Le spectre de masse  $M^{+} = 327$  présente des fragmentations remarquables  $m/e$  313, 297, 269, 255 (pic de base).

L'examen du spectre de RMN indique la présence de deux signaux correspondant à deux groupements méthoxyles (singulets de trois protons à 3,27 et 3,96 ppm), un singulet d'un proton à 5,60 ppm, un multiplet d'un proton centré sur 6,02 ppm qui disparaît par deutériation, un singulet d'un proton à 6,79 ppm, un multiplet d'un proton centré sur 7,68 ppm qui disparaît par deutériation, et un singulet de un proton à 8,17 ppm. Ce proton fortement déblindé pourrait être attribué à un hydrogène d'une fonction aldéhydrique, mais aucune structure ne peut être raisonnablement proposée.

Cinq alcaloïdes M, N, O, P et Q ont été isolés en très faible quantité. Leurs constantes physiques et spectrales, données dans la partie expérimentale, suggèrent leur appartenance à un type structural nouveau.

Leur étude approfondie est en cours.

TABLEAU INDIQUANT LA LOCALISATION ET LE POURCENTAGE  
DE CHAQUE ALCALOÏDE PRECEDEMENT DECRIT

	1	2a	2b	2c	2d	2e	3 (x)	4 (x)	5 (x) (xx)	6 (x)
	Racines	Racines	Tiges	Feuilles	Fruits	Racines	Racines	Tiges	Feuilles	Racines
Iso-tétrandrino (A)	67 %	75 %	43 %	50 %	0	80 %	87 %	28 %	0	45 %
Thalrugosine (B)	4 %	2 %	-	-	-	2 %	-	-	-	-
Cycléanine (C)	-	0,1 %	-	-	-	-	-	-	-	-
Nor-2'-isotétrandrino (D)	0,2 %	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Thalrugosamine (E)	-	-	-	-	-	-	0,1 %	-	-	-
Berbamine (F)	0,1 %	-	-	-	-	-	0,1 %	-	-	-
N-oxy-2'-isotétrandrino (G)	-	-	-	-	-	-	0,2 %	-	-	-
Alcaloïde (H)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10 %
Alcaloïde (I)	-	-	17 %	-	-	-	-	-	-	-
Liriodénine (J)	0,2 %	0,2 %	0,5 %	20 %	10 %	0,3 %	0,1 %	2 %	30 %	0,2 %
8-oxy-palmatine (K)	-	0,1 %	-	-	-	-	-	-	-	-
Alcaloïde L	-	-	-	-	30 %	-	-	15 %	-	-
Alcaloïde M	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5 %
Alcaloïde N	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,3 %
Alcaloïde O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5 %
Alcaloïde P	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1 %
Alcaloïde Q	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,5 %
Ammoniums quaternaires	-	-	-	-	-	-	-	43 %	-	36 %

Figure 20

(x) lots de plantes où l'étude des alcaloïdes a été approfondie

(xx) une partie des alcaloïdes n'a pu être éluee

#### 4 - CONCLUSION

La composition alcaloïdique du Limaciopsis loangensis est classique pour une Ménispermacée. En effet les alcaloïdes appartiennent pour leur majorité au groupe des bisbenzyltétrahydroisoquinoléines accompagnées d'aporphines et de protoberbérines. Une bisbenzyltétrahydroisoquinoléine, l'isotétrandrine est très nettement majoritaire puisqu'elle constitue environ 90 % des alcaloïdes des racines, le taux diminuant dans les parties aériennes pour laisser la place à des molécules plus simples, en particulier dans les feuilles et les fruits.

On peut remarquer que les alcaloïdes bisbenzylisoquinoléiques sont presque exclusivement du type berbamine, à part la thalrugosamine, alcaloïde très minoritaire. Les aporphines ou les protoberbérines se trouvent généralement à l'état de traces, mais avec la présence permanente d'une oxoaporphine, la liriodénine, dont le taux atteint 30 % dans les feuilles.

Cette étude a permis d'isoler deux nouveaux alcaloïdes, la Nor-2'-isotétrandrine et la N-ox-2'-isotétrandrine, dont la structure a été établie, deux alcaloïdes nouveaux de type bisbenzyl-tétrahydroisoquinoléine - type berbamine pour lesquels une structure est proposée. Six alcaloïdes d'un type vraisemblablement nouveau, ont été isolés en petite quantité, pour le moment seules les constantes physiques et spectrales ont été données. La détermination de leur structure est en cours.

L'étude des alcaloïdes mineurs de différents lots de Limaciopsis loangensis laisse penser à l'existence de races chimiques pour cette espèce. En effet bien que seul le lot récolté dans la région de Brazzaville ait fait l'objet d'une étude très approfondie du point de vue composition en alcaloïdes mineurs, on peut remarquer que les Limaciopsis loangensis récoltés entre Loubomo et les Bandas, et à Pont du Niari contiennent des alcaloïdes secondaires (thalurugosine, cycléanine, et **Nor-2'**-isotétrandrine) n'existant pas dans les lots de Brazzaville, même à l'état de traces.

## **PARTIE EXPÉRIMENTALE**

## APPAREILLAGE

- Les points de fusion ont été pris en tube capillaire d'un appareil Büchi Tottoli.
- Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés à l'aide d'un polarimètre Polartronic I, Schmidt Haenoch à la longueur d'onde de la raie D du sodium.
- Les spectres U-V ont été déterminés dans l'éthanol à 96° à l'aide d'un spectrophotomètre UNICAM SP 1800. Les longueurs d'onde des maximums d'absorption sont données <sup>en</sup> nm accompagnées du log $\epsilon$ .
- Les spectres IR ont été faits à l'aide d'un spectrophotomètre PERKIN ELMER 257.
- Les spectres de RMN ont été effectués sur appareil VARIANT 60. Les déplacements chimiques sont exprimés en  $\delta$  (ppm); le tétraméthylsilane étant pris comme référence ( $\delta = 0$ ).
- Les spectres de masse ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre AEJ MS 9 ou Atlas CH 4.
- Les chromatographies sur colonnes ont été effectuées sur alumine Merck standardisée II - III, et sur gel de silice Kieselgel H Merck sans platre.
- Les chromatographies sur couches minces sont faites à partir de Kieselgel H selon Stahl, ou sur Kieselgel G pour le travail effectué à l'ORSTOM Brazzaville, en milieu neutre ou alcalin.

## Première Partie

### EXTRACTION ET PURIFICATION - *Meiocarpidium lepidotum* Engl. et Diels

La poudre de plante (1,6 kg) est extraite par l'éther de pétrole pendant 8 H environ dans un appareil de type Soxhlet. Après concentration sous pression réduite, on effectue un test de Mayer sur l'extrait qui se révèle positif. La solution éthéro-pétrolique est épuisée par l'acide sulfamique à 5 %. Les eaux acides sont réunies, alcalinisées et agitées avec du chloroforme. La phase organique est récupérée, séchée sur sulfate de sodium anhydre et laisse après évaporation sous pression un résidu alcaloïdique (1,4 g). Au cours du traitement de l'extrait éthéro-pétrolique, il apparaît un précipité blanc d'origine terpénique (4,4 g) (réaction de Liebermann positive, confirmée sur C.C.M de silice révélée à la vanilline sulfurique).

Le marc est alcalinisé par l'ammoniaque à 50 % et extrait par du chloroforme dans un appareil Soxhlet pendant 8 H. L'extrait chloroformique est traité de la même façon que l'extrait éthéro-pétrolique. Un test de Mayer sur le marc, révèle la présence d'alcaloïde dans celui-ci, qui nécessite une extraction méthanolique. Cet extrait est concentré à sec, repris par de l'acide



chlorhydrique au 1/10, les alcaloïdes sont précipités par le réactif de Mayer. Après filtration, séchage sous vide, il reste un résidu de 3,1 g. Le résidu est repris par le mélange acétone-méthanol-eau 6-2-1 et est passé sur une colonne de résine échangeuse d'ions Amberlite IRA 400 CL: PROLABO. L'élution laisse un résidu de 1,55 g. Ce résidu est chromatographié sur une colonne d'alumine acide Woelm de 10 g montée au chloroforme, qui ne donne aucune séparation.

#### SCHEMA D'EXTRACTION ET DE PURIFICATION

Alcaloïde A : Méthoxyathérosperminine

Alcaloïde B : N oxy-méthoxyathérosperminine

Pour les écorces de tiges nous employons le même schéma d'extraction : il ne se différencie que par l'absence de polycarbol.

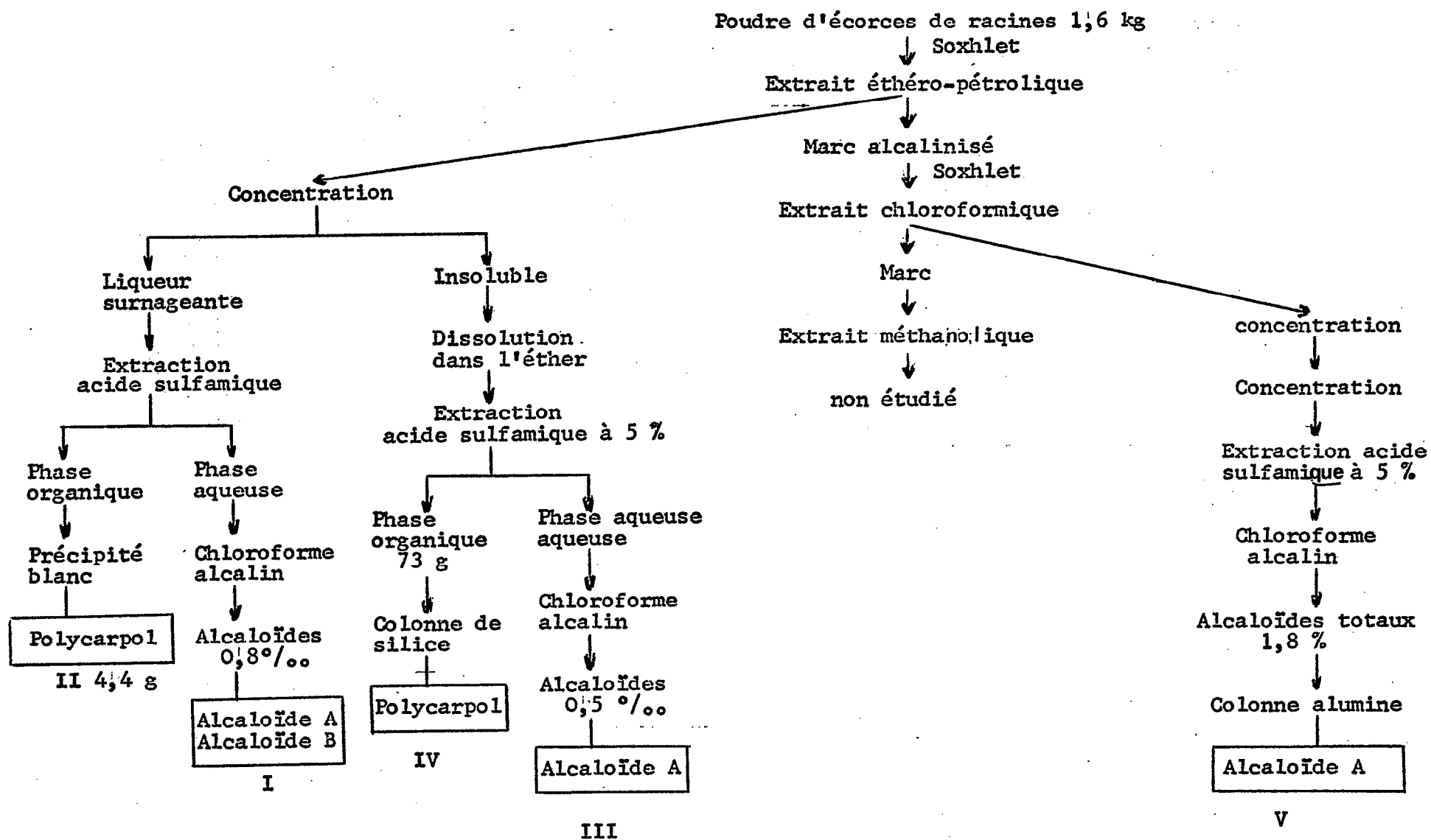


Figure 21

# SEPARATION ET IDENTIFICATION

## a) Constituant neutre

### - Ecorces de racines

Le résidu II (4,4 g) est chromatographié sur une colonne de 135 g de silice Merck (70 - 325 mesh ASTM). L'élution est faite par fractions de 150 ml avec des solvants de polarité croissante.

FRACTIONS	SOLVANTS	POIDS EN GR.	PRODUITS
1 - 10	Benzène	0,260	Mélange
11 - 18	Benzène-éther 95 - 5	1,063	Mélange
19 - 22	Benzène-éther 95 - 5	1,365	Polycarpol
23 - 28	Benzène-éther 95 - 5	0,984	Mélange
29 - 36	Ether	0,650	Mélange

La cristallisation des F - 19 - 22 dans le méthanol donne 0,575 g de fines aiguilles incolores.

Une partie du résidu IV (30 g) est chromatographiée sur une colonne de 1200 g de silice Merck (70 - 325 mesh ASTM). L'élution se fait par fractions d'un litre avec des solvants de polarité croissante.

FRACTIONS	SOLVANTS	POIDS EN GR.	PRODUITS
1 - 9	Benzène	0,699 g	Mélange
10 - 18	Benzène-éther 95 - 5	6,227 g	Mélange
19 - 23	Benzène-éther 95 - 5	4,849 g	Polycarpol
24 - 28	Benzène-éther 95 - 5	10,85 g	Mélange

Les fractions 19 à 23 cristallisent dans le méthanol et laissent après filtration et séchage des cristaux 0,647 g de fines aiguilles incolores.

Les cristaux isolés à partir des fractions 19 - 22 du résidu II et des fractions 19 - 23 du résidu IV sont identiques sur chromatographie sur couche mince, et peuvent être mélangés.

Le polycarpol cristallise dans le méthanol en fines aiguilles incolores

$F = 173 - 174^{\circ} \text{C}$   $[\alpha]_D^{25} = +90^{\circ}$  (chloroforme  $c = 1$ )  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_2$

Spectre U.V : (éthanol) 237 (4,13), 244 (4,16), 253 (3,97)

Spectre I.R : (KBr):  $3400 \text{ cm}^{-1}$  (OH),  $820 \text{ cm}^{-1}$  (double liaison trisubstituée)

Spectre de masse :  $M^+ 440$ ,  $m/e$  425, 422, 407, 389, 382, 368, 355, 329, 327, 313, 311

Spectre de RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  TMS = 0)

0,60 ppm	<u>s</u>	3 H	$\text{CH}_3$ en 18
0,88 - 0,95 ppm	2 <u>s</u>	9 H	$\text{CH}_3$ en 19, 21 et 32
1,00	<u>s</u>	6 H	$\text{CH}_3$ en 30 et 31
1,60 et 1,69	2 <u>s</u>	6 H	$\text{CH}_3$ en 26 et 27
3,24	<u>m</u>	1 H	H en 3 $\alpha$
4,30	<u>m</u>	1 H	H en 15 $\beta$
5,10	<u>m</u>	1 H	H en 24 (isopropylidène)
5,31	<u>m</u>	1 H	H en 11
5,88	<u>m</u>	1 H	H en 7

- Acétylation du polycarpol

100 mg de polycarpol sont dissous dans 1,5 ml de pyridine. On ajoute 1,5 ml d'anhydride acétique, on laisse en contact 24 h à la température ordinaire et à l'abri de la lumière. Au cours de l'évaporation du solvant le dérivé diacétylé cristallise spontanément dans la pyridine.

$F = 114 - 112^{\circ} \text{ C } [\alpha]_D^{25} + 78,5^{\circ} (\text{CHCl}_3, c = 1)$

Spectre U.V : (éthanol) 236 (4,31), 243 (4,37), 252 (4,25)

Spectre I.R : (KBr)  $1730 \text{ cm}^{-1}$

Spectre de masse :  $M^+ 524$ , m/e 509, 464, 449, 389, 299, 239

Spectre de RMN ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta \text{ TMS} = 0$ )

0,65 ppm	<u>s</u>	3 H	$\text{CH}_3$ en 18
0,90 - 0,98 ppm	2 <u>s</u>	9 H	$\text{CH}_3$ en 19, 21 et 32
1,00	<u>s</u>	6 H	$\text{CH}_3$ en 30 et 31
1,59 et 1,67	2 <u>s</u>	6 H	$\text{CH}_3$ en 26 et 27
2,06 et 2,09	2 <u>s</u>	6 H	$\text{OCOCH}_3$ en $3\alpha$ et $15\beta$
4,53	<u>m</u>	1 H	H en $3\beta$
4,90 - 5,60	<u>m</u>	4 H	H en $15\alpha$ , 24, 11 et 7

- Hydrogénation catalytique du polycarpol

200 mg de polycarpol sont dissous dans quelques ml de chloroforme dans lequel on ajoute 25 ml d'acide acétique concentré et 25 mg d'oxyde de platine. On agite sous atmosphère d'hydrogène pendant 24 h. Après filtration, on jette la solution dans l'eau, puis on extrait par l'éther. Le solvant est séché et évaporé sous pression réduite. Il reste un résidu qui cristallise dans le méthanol sous la forme d'aiguilles blanches.

$F = 184^{\circ} \text{ C } [\alpha]_D^{25} + 73,5^{\circ} (\text{CHCl}_3, c = 1)$

Spectre U.V : (éthanol) 237 (4,22) 244 (4,19) 254 (3,99)

Spectre de masse :  $M^+$  442, m/e 423, 411, 409, 391, 359, 311,

273

Spectre de RMN ( $CDCl_3$ ,  $\delta$  TMS = 0)

0,63 ppm	s	3 H	CH <sub>3</sub> en 18
( 2 s	6 H	CH <sub>3</sub> en 19, 32	
entre 0,82 et 2,21 ppm (	s	3 H	CH <sub>3</sub> en 21
(	s	6 H	CH <sub>3</sub> en 26, 27
3,27 et 4,30 ppm	2 t	2 H	H en 3 $\alpha$ et H en 15 $\beta$
5,32 ppm	m	1 H	H en 7
5,85 ppm	m	1 H	H en 11

#### - Oxydation du polycarpol

100 mg de polycarpol sont dissous dans 15 ml d'acétone.  
A la solution refroidie dans la glace on ajoute 0,2 ml de réactif oxydant.

Préparation du réactif oxydant : 2,3 ml d'acide sulfurique concentré sont étendus à 10 ml par de l'eau. A cette solution on additionne 2,673 g d'oxyde chromique ( $CrO_3$ ).

Après addition de l'oxydant, on agite la solution acétonique pendant 10 mn. On verse cette solution dans 50 ml de solution d'acétate de sodium à 10 %, puis on extrait par l'éther. Après séchage et évaporation sous pression réduite du solvant, le résidu cristallise dans l'acétone.

$F = 127^\circ C$   $[\alpha]_D^{25} = +75,5^\circ$  ( $CHCl_3$  c = 1)

Spectre U.V : (éthanol) : 237 (4,30), 243 (4,31), 252 (4,03)

Spectre IR : (KBr)  $1720\text{ cm}^{-1}$ ,  $1740\text{ cm}^{-1}$

Spectre de masse :  $M^+$  436, m/e 420, 392, 350, 338, 260, 168

Spectre de RMN ( $CDCl_3$ ,  $\delta$  TMS = 0)

0,68 ppm	s	3 H	CH <sub>3</sub> en 18
1,05 - 1,25 ppm	2 s	9 H	CH <sub>3</sub> en 19, 21 et 32
1,06 ppm	s	6 H	CH <sub>3</sub> en 30 et 31
1,62 - 1,71	2 s	6 H	CH <sub>3</sub> en 26 et 27
5,07	m	1 H	H en 24
5,37	m	1 H	H en 11
6,90	m	1 H	H en 7

b) Alcaloïdes

Les résidus I et III (2,3 g) sont réunis et chromatographiés sur une colonne de 100 g d'alumine Merck Standard Activité II - III. L'élution est faite par fractions de 50 ml avec des solvants de polarité croissante.

FRACTIONS	SOLVANT	POIDS EN GR.	PRODUITS
4 - 26	Benzène Benzène-ether 95 - 5 90 - 10	1,216 g	Alcaloïde A
27 - 42	Benzène-ether 75, 25 et 50 - 50, ether	0,323 g	Mélange
43 - 46	Ether-méthanol 99 - 1	0,115 g	Mélange
47 - 48	Ether-méthanol 95 - 5	0,071 g	Alcaloïde B
49 - 55	Méthanol	0,015 g	Mélange

Le résidu V (30,6 g) est chromatographié sur une colonne de 900 g d'alumine Merck Standard Activité II - III. L'élution est faite par fractions de 900 ml avec des solvants de polarité croissante.

FRACTIONS	SOLVANT	POIDS EN GR.	PRODUITS
1 - 29	Benzène-ether 95 - 5, 90 - 10, 50 - 50	17,72 g	Alcaloïde A
30 - 37	Ether	2,165 g	Mélange
38 - 40	Ether-méthanol 99 - 1	0,146 g	Mélange
41 - 47	Ether-méthanol 95 - 5	1,488 g	Mélange

Identification

- Alcaloïde A : c'est un produit liquide dans lequel apparaît spontanément après plusieurs semaines quelques cristaux :

F = 60°C  $C_{21}H_{25}O_3N$

Spectre U.V : (éthanol) : 215 (4,22) 260 (4,79), ep. 284 (4,10)  
296 (4,08) 308 (4,10)

Spectre de masse :  $M^{+}$  339, m/e 311, 281, 266, 251, 229 (100 %)  
223, 199, 180, 165, 152 et 58

Spectre de RMN : (CDCl<sub>3</sub>) ( $\delta$  TMS = 0)

2,42 ppm	<u>s</u>	6 H	- N - (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
entre 2,65 et 3,28 ppm	2 <u>m</u>	4 H	- 2 (CH <sub>2</sub> )
3,98 - 4,02 - 4,07 ppm	3 <u>s</u>	9 H	- OCH <sub>3</sub> en 2 - 3 - 4
entre 7,48 et 7,98 ppm	<u>m</u>	5 H	aromatiques en 6, 7, 8, 9, 10
entre 9,49 et 9,78	<u>m</u>	1 H	aromatique en 5

Le picrate de méthoxyathérosperminine cristallise dans le mélange acétone-méthanol sous la forme d'aiguilles oranges.  
F = 161 - 162° C. Le chlorhydrate cristallise dans le méthanol  
F = 179 - 180°C. L'iodo-méthylate cristallise dans l'acétone  
F = 256 - 257° C.

- Alcaloïde B : N-oxyméthoxyathérosperminine

Cet alcaloïde est une huile brune qui ne cristallise pas dans les solvants usuels  $C_{21}H_{25}O_4N$

Spectre U.V : (éthanol) 216 (4,40), 260 (4,80), 284 (4,16),  
296 (4,05), 308 (4,16)



Spectre de masse :  $M^+$  355; m/e 339, 324, 309, 294 (100 %);  
279, 263, 247, 165

Spectre de RMN : ( $CDCl_3$ ,  $\delta$  TMS = 0)

3,40 ppm	<u>s</u>	6 H	- $N(CH_3)_2$
3,63 ppm	<u>w</u>	4 H	- $(CH_2)_2$
3,94 ppm	<u>s</u>	3 H	$OCH_3$ en 2
4,01 ppm	<u>s</u>	6 H	$OCH_3$ en 3, 4
entre 7,47 et 8,10 ppm	<u>m</u>	5 H	aromatiques en 6, 7, 8, 9, 10
centré sur 9,45	<u>m</u>	1 H	aromatique en 5

Le picrate de N-Oxyméthoxyathérosperminine cristallise dans le méthanol sous la forme de cristaux rouges - F = 189°C.

#### Oxydation de la méthoxyathérosperminine

A 310 mg de méthoxyathérosperminine en solution dans 20 ml d'un mélange à parties égales de chloroforme-méthanol est ajouté 0,5 ml d'eau oxygénée à 110 vol. Après 2 h de reflux, refroidissement, l'excès d'oxydant est détruit par du charbon palladié, le mélange réactionnel est filtré. L'évaporation du filtrat sous pression réduite laisse un résidu de 328 mg qui est purifié par un passage sur une colonne d'alumine Merck Standard (II - III), élué par le mélange éther-méthanol 95 - 5 v/v. Après évaporation du solvant, le résidu (267 mg) présente les mêmes caractéristiques spectrales que la N-oxyméthoxyathérosperminine naturelle.

## Deuxième Partie

LIMACIOPSIS LOANGENSIS Engl.

### Extraction, purification et isolement des alcaloïdes

Deux schémas s'extraction ont été utilisés pour la séparation des alcaloïdes.

#### Schéma d'extraction A

ex. Racines

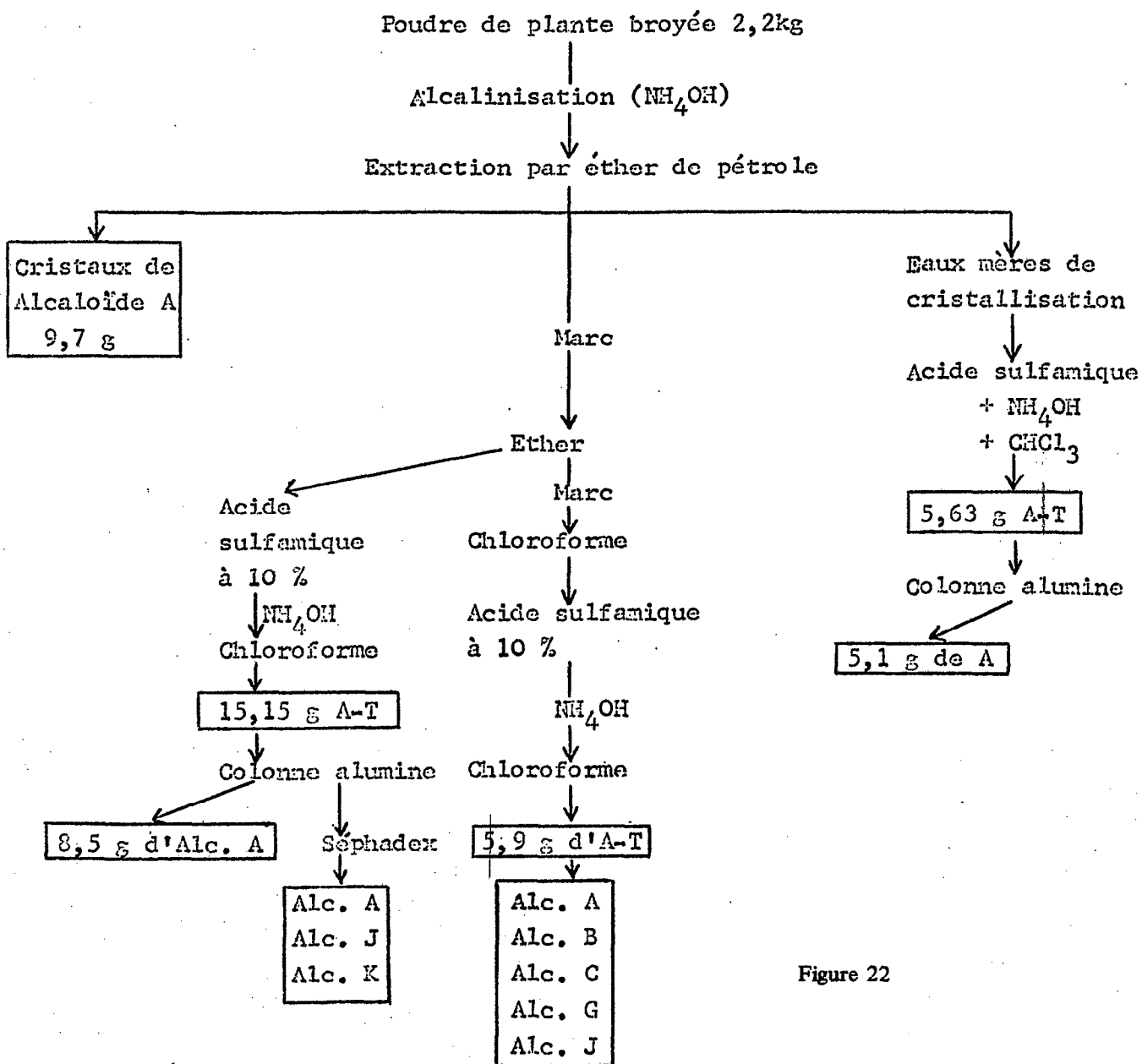


Figure 22

Ce schéma d'extraction n'a pas été utilisé pour les feuilles et les fruits.

Schéma d'extraction B

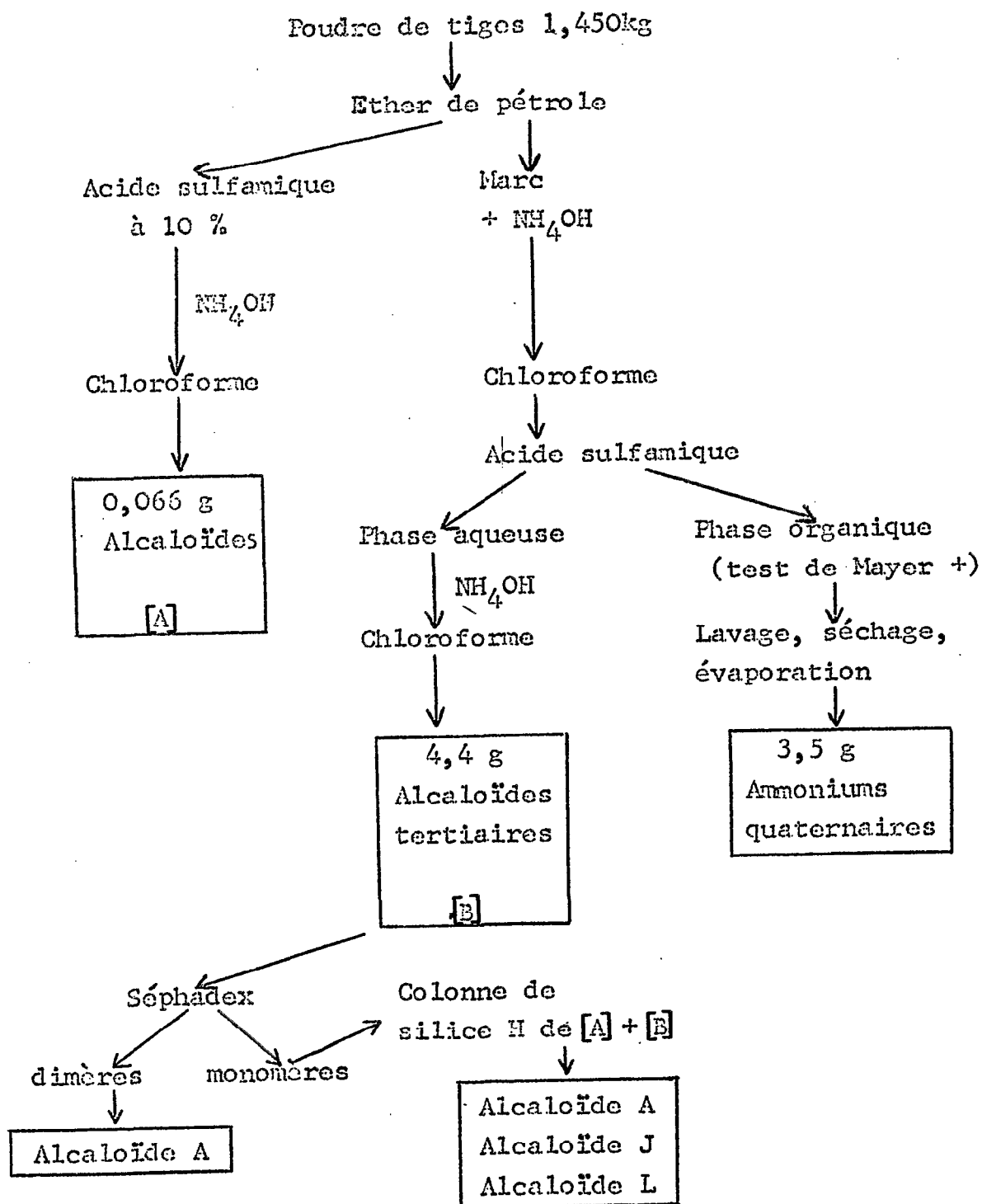


Figure 23

ISOLEMENTa) racineslot n°1

25g d'alcaloïdes totaux extraits par le chloroforme sont chromatographiés sur une colonne d'alumine Merck Standard de 750g montée au benzène, l'élution se fait par fractions de 500 ml avec des solvants de polarité croissante.

FRACTIONS	SOLVANT	POIDS	ALCALOIDES
1 - 9	Benzène	0,120 g	huile
9 - 19	Benzène chloroforme 90-10 80-20	1,430 g	alcaloïde A + alcaloïde B + alcaloïde D + alcaloïde F
20 - 39	Benzène chloroforme 70-30 50-50 chloroforme	6,300 g	alcaloïde A
40 - 56	Chloroforme méthanol 99-1 90-10 méthanol	8,1 g	mélange

lot n°2a

Les 15,15 g d'alcaloïdes totaux isolés à partir de l'extractum étheré sont chromatographiés sur une colonne d'alumine Merck Standard de 450 g; montée au benzène. On élue par fractions de 500 ml avec des solvants de polarité croissante.

FRACTIONS	SOLVANT	POIDS	ALCALOIDES
4 - 8	Benzène	0,7 g	Alcaloïde A
9 - 23	Benzène chloroforme 90-10 50-50	7,6 g	Alcaloïde A
24 - 25	Chloroforme	0,43 g	
26 - 29	Chloroforme	1,6 g	Alcaloïdes K + J
30 - 35	Chloroforme	0,2 g	Mélange
36 - 42	Chloroforme méthanol 99-1	2,3 g	Mélange non étudié
43 - 52	Chloroforme méthanol 95-5 80-20	1,2 g	Mélange

lot n°2e

Sur 26,3 g d'alcaloïdes totaux extraits par l'éther, 14,5 g cristallisent (Alcaloïde A). Les eaux mères (11,56 g) sont chromatographiées sur une colonne d'alumine de 350 g montée au benzène. L'élution se fait par fractions de 350 ml avec des solvants de polarité croissante.

FRACTIONS	SOLVANT	POIDS	ALCALOIDES
3 - 40	Benzène Benzène + chloroforme 90-10 - 80-20 50-50 et chloroforme	5,9 g	Alcaloïdes A + J
40 - 45	Chloroforme - méthanol 99-1	0,2 g	Alcaloïde B
46 - 61	Chloroforme - méthanol 95-5	2,4 g	Mélange
62 - 68	Chloroforme - méthanol 90-10	2,3 g	Mélange

lot n°3

5,2 g d'alcaloïdes totaux extraits à partir des eaux mères de cristallisation de l'extractum étheré sont chromatographiés sur une colonne d'alumine de 160 g, montée au benzène. L'élution se fait par fractions de 150 ml avec des solvants de polarité croissante.

FRACTIONS	SOLVANT	POIDS	ALCALOÏDES
3 - 6	Benzène	0,060 g	Alcaloïde J
7 - 38	Benzène-chloroforme 90-10; 80-20, 50-50	2,8 g	Alcaloïde A
39 - 44	Chloroforme	0,8 g	Alcaloïde A
45 - 51	Chloroforme-méthanol 90-10	1,4 g	Mélange

2,1 g d'alcaloïdes totaux extraits par le chloroforme sont chromatographiés sur une colonne de 100 g de silice H Merck sans plâtre montée au chloroforme - méthanol 95-5. Elution par fractions de 5 ml.

FRACTIONS	SOLVANT	POIDS	ALCALOÏDES
1 - 36	Chloroforme - méthanol 95-5	0,170 g	Mélange
41 - 162		1,510 g	Alcaloïde A
163 - 200	Chloroforme - méthanol 90-10	0,063 g	Mélange
201 - 213		0,030 g	Alcaloïde E
245 - 282		0,054 g	Alcaloïde F

lot n°6

4,9 g d'alcaloïdes dimères (issus d'une colonne de Séphadex des alcaloïdes totaux (5,6 g) extraits à l'éther) sont chromatographiés sur une colonne de 200 g de silice H Merck pour plaques couche mince sans plâtre, montée au mélange chloroforme - méthanol 95-5 et éluee par fractions de 5 ml.

FRACTIONS	SOLVANT	POIDS	ALCALOIDES
1 - 157	Chloroforme - méthanol 95-5	0,031 g	-
158 - 162		0,014 g	Alcaloïde J
163 - 304		1,7 g	Alcaloïde A
305 - 475	Chloroforme - méthanol 90-10	0,06 g	Mélange
476 - 514		0,5 g	Alcaloïde H
515 - 630		1,65 g	Alcaloïde H

0,350 g d'alcaloïdes monomères (issus d'une colonne de Séphadex des alcaloïdes totaux (5,6 g) extraits à l'éther) sont chromatographiés sur une colonne de 14 g de silice H Merck, montée au mélange chloroforme - méthanol 98- 2, éluee par fractions de 2 ml.

FRACTIONS	SOLVANT	POIDS	ALCALOIDES
1 - 16	Chloroforme - méthanol 98-2	0,016 g	Mélange
17 - 34		0,024 g	Alcaloïde M
35 - 40		0,007 g	Mélange
41 - 50		0,052 g	Alcaloïde N
51 - 58		0,022 g	Mélange
59 - 67		0,012 g	Alcaloïde O
68 - 95		0,043 g	Mélange
96 - 112		0,024 g	Alcaloïde P
113 - 138		0,012 g	Mélange
139 - 161		0,036 g	Alcaloïde Q
162 - 235		0,055 g	Mélange

b) tigeslot n°2b

5,6 g d'alcaloïdes totaux extraits par l'éther de pétrole et le chloroforme (composition alcaloïdique des extraits identique sur plaque de C-C-M) sont chromatographiés sur une colonne d'alumine de 180 g montée au benzène. Elution par fractions de 150 ml avec des solvants de polarité croissante.

FRACTIONS	SOLVANT	POIDS	ALCALOIDES
4 - 9	Benzène	1,7 g	Alcaloïde A
10 - 17	Benzène - chloroforme 90-10, 75-25	0,2 g	Alcaloïde A
18 - 22	Benzène - chloroforme 50-50	0,150 g	Alcaloïde A + Alcaloïde J
23 - 37	Chloroforme		
38 - 46	Chloroforme - méthanol 99-1, 95-5		Mélange
47 - 50	Chloroforme - méthanol 90-10	0,915 g	Alcaloïde I
51 - 54		0,400 g	Mélange
55 - 60	Chloroforme - méthanol 80-20	1,101 g	Mélange



lot n°4

2,3 g d'alcaloïdes dimères (séparés sur colonne de Séphadex LH 20 à partir des A-T extraits au chloroforme) sont chromatographiés sur une colonne de silice H Merck pour C-G-M de 100 g; montée au mélange chloroforme - méthanol 95-5, et éluée par fractions de 2 ml.

FRACTIONS	SOLVANT	POIDS	ALCALOÏDES
18 - 60	Chloroforme - méthanol 95-5	0,070 g	Mélange
61 - 78	Chloroforme - méthanol 90-10	0,344 g	Alcaloïde A
79 -158		0,555 g	Alcaloïdes A + L
159 -315	Chloroforme - méthanol 80-20 et 60-40	0,755 g	Alcaloïde L

1,4 g d'alcaloïdes monomères (séparés par colonne de Séphadex LH 20) sont chromatographiés sur une colonne de silice H Merck pour couche mince sans plâtre, montée au mélange chloroforme - méthanol 98-2. L'élution se fait par fractions de 5 ml.

FRACTIONS	SOLVANT	POIDS	ALCALOÏDES
9 - 14	Chloroforme - méthanol	0,103 g	Alcaloïde J
47 - 51		0,016 g	Mélange
60 - 90		0,193 g	Alcaloïde A + alcaloïde L
100 - 127	Chloroforme - méthanol 90-10	0,626 g	Alcaloïde L
128 - 165	Chloroforme - méthanol 80-20	0,275 g	Mélange

c) feuilleslot n°2c

0,33 g d'alcaloïdes totaux sont chromatographiés sur une colonne d'alumine de 10 g montée au benzène, éluee par fractions de 10 ml avec des solvants de polarité croissante.

FRACTIONS	SOLVANT	POIDS	ALCALOÏDES
1 - 11	Benzène	0,035 g	Huile
12 - 15	Benzène - chloroforme 90-10	0,036 g	Alcaloïde J
16 - 19	Benzène - chloroforme 75-25	0,021 g	Mélange
20 - 30	Benzène - chloroforme 50-50 chloroforme	0,157 g	Alcaloïde A
31 - 42	Chloroforme - méthanol 99-1	0,035 g	Mélange

lot n°5

0,125 g d'alcaloïdes totaux sont chromatographiés sur une colonne de 10 g de silice H pour C-C-M montée au mélange chloroforme - méthanol 98-2, éluee par fractions de 1 ml.

FRACTIONS	SOLVANT	POIDS	ALCALOÏDES
1 - 43	CHCl <sub>3</sub> - MeOH 98-2	0,011 g	Huile
44 - 60	CHCl <sub>3</sub> - MeOH 95-5	0,038 g	Alcaloïde J
61 - 370	CHCl <sub>3</sub> - MeOH 90-10, 80-20, 50-50 et MeOH pur	0,014 g	Mélange

La moitié des produits mis sur cette colonne sont restés accrocher malgré un lavage de la colonne au méthanol.

d) fruitslot n°2d

0,33 g d'alcaloïdes totaux sont chromatographiés sur une colonne d'alumine Merck Standard de 10 g montée au benzène, éluee par fractions de 10 ml avec des solvants de polarité croissante.

FRACTIONS	SOLVANT	POIDS	ALCALOÏDES
1 - 28	Benzène Benzène - chloroforme 90-10, 80-20, 50-50	0,048 g	Mélange
29 - 40	Chloroforme	0,037 g	Alcaloïde J
44 - 55	Chloroforme - méthanol 99-1, 95-5	0,080 g	Alcaloïde L
56 - 70	Chloroforme - méthanol 90-10, 80-20	0,071 g	

## IDENTIFICATION DES ALCALOÏDES

### Alcaloïde A : isotétrandrine

Alcaloïde majoritaire, il cristallise dans l'extractum éthéro-pétrolique. Il est recristallisé dans l'acétone.

F = 184° C

$[\alpha]_D = +144^\circ$  (chloroforme c = 1)

U.V (éthanol) 283 (4,02)

RMN	(CDCl <sub>3</sub> )	2,25	s	3 H	NCH <sub>3</sub> en 2
		2,57	s	3 H	NCH <sub>3</sub> en 2'
		3,15	s	3 H	OCH <sub>3</sub> en 7
		3,62	s	3 H	OCH <sub>3</sub> en 6'
		3,75	s	3 H	OCH <sub>3</sub> en 6
		3,92	s	3 H	OCH <sub>3</sub> en 12
		entre 6,00 et 7,25	m	10 H	aromatiques

Masse : M<sup>+</sup> 622, 485, 396, 395, 381, 364, 349, 198 (pic de base)  
175, 174

### Alcaloïde B : thalrugosine

Elué au chloroforme - méthanol 99-1, il cristallise dans le méthanol.

F = 212° C

$[\alpha]_D = +153^\circ$  (méthanol c = 1)

U-V (éthanol) 283 (3,68)

I-R (chloroforme) 3350 cm<sup>-1</sup> (bande OH)

RMN:(CDCl <sub>3</sub> )	2,30	s	3 H	NCH <sub>3</sub>	en 2
	2,50	s	3 H	NCH <sub>3</sub>	en 2'
	3,79	s	3 H	OCH <sub>3</sub>	en 6'
	3,90	s	6 H	2-(OCH <sub>3</sub> )	en 6 et 12
entre 6,10 - 7,42		m	40H		aromatiques

Masse : M<sup>+</sup> 608, 471, 381, 192, 191 (100 %), 174, 168

### O-méthylation de la thalrugosine

Une solution de thalrugosine (30 mg) dans le méthanol (15 ml) est additionnée d'une solution étherée (20 ml de diazométhane obtenue à partir de 300 mg de "diazald"). Après 48 h de contact, la solution est évaporée à sec sous pression réduite. Le résidu O-méthylé correspond à l'isotétrandrine.

[α]<sub>D</sub> = + 151° (chloroforme c = 1)

U-V (éthanol) 283 (qualitatif)

RMN (CDCl <sub>3</sub> )	2,25	s	3 H	NCH <sub>3</sub>	en 2
	2,57	s	3 H	NCH <sub>3</sub>	en 2'
	3,14	s	3 H	OCH <sub>3</sub>	en 7
	3,61	s	3 H	OCH <sub>3</sub>	en 6'
	3,76	s	3 H	OCH <sub>3</sub>	en 6
	3,92	s	3 H	OCH <sub>3</sub>	en 12

### Alcaloïde C : cycléanine

Séparé par chromatographie sur couche mince préparative.

Il cristallise dans le méthanol.

F = 272 - 273° C

U-V (éthanol) 229 (4,61), 280 (3,69)

RMN: (CDCl <sub>3</sub> )	2,53	s	6 H	2 - NCH <sub>3</sub>
	3,42	s	6 H	2 - OCH <sub>3</sub>
	3,82	s	6 H	2 - OCH <sub>3</sub>
	5,85- 6,75	m	10 H	aromatiques

Alcaloïde D : Nor-2'-isotétrandrine

Séparé par chromatographie couche mince préparative, et n'a été isolé qu'à l'état de traces.

[α]<sub>D</sub> = + 26° (chloroforme c = 1)

U-V (éthanol) 282 (4,11)

RMN (CDCl <sub>3</sub> )	2,30	s	3 H	NCH <sub>3</sub>	en 2
	3,21	s	3 H	OCH <sub>3</sub>	en 7
	3,63	s	3 H	OCH <sub>3</sub>	en 6'
	3,77	s	3 H	OCH <sub>3</sub>	en 6
	3,92	s	3 H	OCH <sub>3</sub>	en 12

Masse M<sup>+</sup> 608, 471, 431, 430, 381, 367, 191 (pic de base), 190, 5, 168, 149

N-méthylation de la Nor-2'-isotétrandrine

20 mg de l'alcaloïde D sont dissous dans 5 ml de méthanol auxquels sont ajoutés 1 ml de formol à 30 %. La solution est chauffée pendant 30 mn à reflux. Après refroidissement, on ajoute lentement 100 mg de borohydrure de potassium, on chauffe 45 mn à reflux. Après refroidissement on détruit l'excès de réactif par acidification, le milieu réactionnel est concentré. Après alcalinisation par l'ammoniaque, on extrait par le chloroforme. Après évaporation du solvant, on obtient un résidu de 11 mg.

$[\alpha]_D = +149^\circ$  (chloroforme  $c = 0,25$ )

RMN	$[\text{CDCl}_3]$	2,27	s	3 H	$\text{NCH}_3$	en 2
		2,58	s	3 H	$\text{NCH}_3$ N	en 2'
		3,15	s	3 H	$\text{OCH}_3$	en 7
		3,60	s	3 H	$\text{OCH}_3$	en 6'
		3,75	s	3 H	$\text{OCH}_3$	en 6
		3,91	s	3 H	$\text{OCH}_3$	en 12

### Alcaloïde E : thalrugosamine

Il est élué par le mélange chloroforme - méthanol 90-10,  
isolé en faible quantité il n'a pas été possible de le cristalliser.

$[\alpha]_D = +273^\circ$  (méthanol  $c = 1$ )

U-V (éthanol) 285 (4,12)

+ NaOH 288 (4,15)

RMN	$[\text{CDCl}_3]$	2,55	s	3 H	$\text{NCH}_3$	
		2,59	s	3 H	$\text{NCH}_3$	
		3,61	s	3 H	$\text{OCH}_3$	en 6'
		3,81	s	3 H	$\text{OCH}_3$	en 6
		3,90	s	3 H	$\text{OCH}_3$	en 12

Masse  $M^+$  608, 501, 381, 367, 191 (pic de base), 175, 168

### O-méthylation de la thalrugosamine

Le dérivé O-méthylé de la thalrugosamine est obtenue à partir  
de la thalrugosamine selon la méthode indiquée pour l'obtention  
de la O-Me thalrugosine

$[\alpha]_D = +170^\circ$  (chloroforme  $c = 0,2$ )

RMN	$[\text{CDCl}_3]$	2,56	s	3 H	$\text{NCH}_3$	en 2
		2,66	s	3 H	$\text{NCH}_3$	en 2'
		3,20	s	3 H	$\text{OCH}_3$	en 7
		3,65	s	3 H	$\text{OCH}_3$	en 6'
		3,78	s	3 H	$\text{OCH}_3$	en 6
		3,90	s	3 H	$\text{OCH}_3$	en 12

Alcaloïde F : berbamine

Elué par le mélange chloroforme - méthanol 90-10.

Il cristallise dans le méthanol.

F = 160 - 165° C (déc.)

[ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = + 122° (méthanol c = 1)

U-V éthanol 283 (4,10)

+ NaOH 285 (4,13)

RMN (CDCl <sub>3</sub> )	2,25	s	3 H	NCH <sub>3</sub> en 2
	2,57	s	3 H	NCH <sub>3</sub> en 2'
	3,12	s	3 H	OCH <sub>3</sub> en 7
	3,58	s	3 H	OCH <sub>3</sub> en 6'
	3,75	s	3 H	OCH <sub>3</sub> en 6

Masse M<sup>+</sup> 608, 471, 395, 381, 198, 175, 174. <sup>(pic de base)</sup>

O-Méthylation de la berbamine

On utilise la même méthode précédemment décrite. Le dérivé O-méthylé est l'isotétrandrine.

[ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = + 167° (chloroforme c = 0,33)

RMN (CDCl <sub>3</sub> )	2,25	s	3 H	NCH <sub>3</sub> en 2
	2,57	s	3 H	NCH <sub>3</sub> en 2
	3,15	s	3 H	OCH <sub>3</sub> en 7
	3,62	s	3 H	OCH <sub>3</sub> en 6'
	3,76	s	3 H	OCH <sub>3</sub> en 6
	3,92	s	3 H	OCH <sub>3</sub> en 12

Alcaloïde G : N-oxy-2'-isotétrandrine

Elué par le mélange chloroforme - méthanol 85-15.

F = 191 - 192° C

[ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = + 94° (chloroforme c = 0,32)

U-V éthanol 282 (3,98)



RMN (CDCl <sub>3</sub> )	2,23	s	3 H	NCH <sub>3</sub> en 2
	3,12	s	3 H	OCH <sub>3</sub> en 7
	3,26	s	3 H	NCH <sub>3</sub> en 2'
	3,59	s	3 H	OCH <sub>3</sub> en 6'
	3,74	s	3 H	OCH <sub>3</sub> en 6
	3,89	s	3 H	OCH <sub>3</sub> en 12

Masse M<sup>+</sup> 636, 622, 485, 395, 381, 198 (pic de base), 174, 175.

### Réduction de la N-oxy-2'-isotétrandrine

A 5 ml d'une solution méthanolique contenant 30 mg de N-oxy-2'-isotétrandrine on ajoute 30 mg de zinc et 1 ml d'acide chlorhydrique concentré. On chauffe à reflux la solution réactionnelle pendant 4 h. Après refroidissement, alcalinisation par l'ammoniaque, extraction par le chloroforme, séchage et évaporation il reste un résidu de 28 mg.

[α]<sub>D</sub> = + 150° (chloroforme c = 1)

RMN (CDCl <sub>3</sub> )	2,25	s	3 H	NCH <sub>3</sub> en 2
	2,57	s	3 H	NCH <sub>3</sub> en 2'
	3,13	s	3 H	OCH <sub>3</sub> en 7
	3,61	s	3 H	OCH <sub>3</sub> en 6'
	3,75	s	3 H	OCH <sub>3</sub> en 6
	3,90	s	3 H	OCH <sub>3</sub> en 12

### Oxydation de l'isotétrandrine

A 210 mg d'isotétrandrine en solution dans 15 ml d'un mélange chloroforme-méthanol 50/50, est ajouté 0,5 ml d'eau oxygénée à 110 vol. Après 2 h de reflux, puis refroidissement, l'excès d'oxydant est détruit par du charbon palladié, la solution est filtrée. Le filtrat est évaporé à siccité ; le résidu, 220 mg est repris par du chloroforme et purifié sur une colonne d'alumine. Après évaporation, il reste un résidu (112 mg) présentant un R<sub>f</sub> et les mêmes caractéristiques spectrales identiques à ceux de la N-oxy-2'-isotétrandrine naturelle.

Alcaloïde H

Il cristallise dans le méthanol.

F = 220 - 225° C (déc.)

$[\alpha]_D = -98^\circ$  (méthanol c = 1)

U-V (éthanol) 283 (3,85)

RMN ( $CDCl_3$ )	2,25	s	3 H	$NCH_3$
	3,15	s	3 H	$OCH_3$
	3,61	s	3 H	$OCH_3$
	3,77	s	3 H	$OCH_3$
	3,92	s	3 H	$OCH_3$
	4,66	m	2 H	
	5,25	m	2 H	

Masse  $M^+$  650, 622, 485, 430, 396, 381, 204, 198 (pice de base),  
175, 174.

Alcaloïde I

Il cristallise dans le méthanol - chloroforme 50-50.

F = 249 - 250° C

$[\alpha]_D = -44^\circ$  (méthanol c = 1)

U-V (éthanol) 283 (3,53)

RMN ( $CDCl_3$ )	2,23	s	3 H	$NCH_3$
	2,67	s	3 H	$NCH_3$
	3,15	s	3 H	$OCH_3$
	3,60	s	3 H	$OCH_3$
	3,76	s	3 H	$OCH_3$
	3,92	s	3 H	$OCH_3$
	4,63	s	2 H	
	5,20	s	2 H	

Masse  $M^+$  648, 622, 395, 381, 204, 198 (pic de base), 175, 174.

Alcaloïde J : Liriodénine

Elué par le mélange benzène - chloroforme 90-10, il cristallise dans le chloroforme en aiguilles oranges.

F = 275 - 278°C(déc.)

U-V (éthanol) 248 (4,25) 270 (4,14) 308 (3,75)

+ HCl 258 (4,21) 278 (4,09) 330 (3,68)

RMN (CF<sub>3</sub>COOD)

6,66	s	2 H	O-CH <sub>2</sub> -O en 1 - 2
7,57	s	1 H	H en 3
7,70 - 8,95	m	6 H	H en 4, 5, 8, 9, 10, 11

Alcaloïde K : 8-oxypalmatine

Isolé à partir d'une colonne de Séphadex LH20. Il cristallise dans le méthanol.

F = 180°C

U-V (éthanol) 226 , 310 (ép) , 330 (ép) ,  
342 , 370 et 386 (ép)

I-R (KBr) 1655cm<sup>-1</sup> (amide)

RMN (CDCl <sub>3</sub> )	2,89	d(J=6Hz]	2 H	
	3,96	s	3 H	OCH <sub>3</sub>
	3,98	s	3 H	OCH <sub>3</sub>
	4,03	s	3 H	OCH <sub>3</sub>
	4,31	d(J=6Hz]	2 H	
	6,75	s	1 H	
	7,28	s	1 H	
	7,31	s	2 H	

Alcaloïde L

Elué par le mélange chloroforme - méthanol 90-10. Il cristallise dans le chloroforme.

F = 249 - 250° C

$[\alpha]_D = -36^\circ$  (méthanol c = 1)

U-V (éthanol) 246 (ep) (3,89) 300 (3,58)

I-R (KBr)  $1660\text{cm}^{-1}$

RMN ( $\text{CDCl}_3$ )	3,23	s	3 H	$\text{OCH}_3$
	3,48	m	3 H	
	3,63	s	3 H	$\text{OCH}_3$
	5,57	s	1 H	
	6,04	m	1 H	
	6,78	s	1 H	
	7,70	m	1 H	
	8,20	s	1 H	

Masse =  $M^+$  327, 313, 297, 269, 255 (pic de base).

Alcaloïde M

Elué par le mélange chloroforme - méthanol 98-2 il n'a pas été possible de le cristalliser.

U-V (éthanol) 248 (4,25) 260 (ep) (4,05) 360 (3,67)

I-R ( $\text{CHCl}_3$ )  $1655\text{cm}^{-1}$

RMN ( $\text{CDCl}_3$ )	4,02	s	6 H	
	5,92	m	2 H	
	7,65	d	$\left[ J_{AB} = 5H_z \right] 1 \text{ H}$	
	8,30	d		
			$\left[ J_{AB} = 5H_z \right] 1 \text{ H}$	

Masse  $M^+$  341, 326, 312, 298 (pic de base), 282, 268.

Alcaloïde N

Elué par le mélange chloroforme - méthanol 98-2

U-V (éthanol) 248 (4,03) 360 (3,54)

RMN (CDCl <sub>3</sub> )	4,02	s	6 H	2[OCH <sub>3</sub> ]
	5,88	m	2 H	
	7,65	d	[J <sub>AB</sub> = 5H <sub>z</sub> ] 1 H	
	8,29	d	[J <sub>AB</sub> = 5H <sub>z</sub> ] 1 H	

Masse M<sup>+</sup> 357 (pic de base), 342, 328, 314, 298, 274.Alcaloïde O

Elué par le mélange chloroforme - méthanol 98-2.

U-V (éthanol) 248, 320, 344 (qual.)

I-R [CHCl<sub>3</sub>] 1660cm<sup>-1</sup>

RMN (CDCl <sub>3</sub> )	4,03	s	6 H	
	5,95	m	2 H	
	7,38	d J <sub>AB</sub>	1 H	J = 5 Hz
	8,28	d J <sub>AB</sub>	1 H	J = 5 Hz

Masse M<sup>+</sup> 343, 328, 326, 311, 300, 296 (pic de base),  
268Alcaloïde P

Elué par le mélange chloroforme - méthanol 98-2

U-V (éthanol) 251, 281 (ep), 334 (qualit.)

I-R [CHCl<sub>3</sub>] 1665cm<sup>-1</sup>

RMN (CDCl <sub>3</sub> )	3,85	s	6 H	
	3,96	s	3 H	
	6,05	t	(J = 7,5 H <sub>z</sub> ) 1 H	

Masse M<sup>+</sup> 345, 330, 316, 302, 289, 288 (pic de base), 274, 260.

Alcaloïde Q

Elué par le mélange chloroforme - méthanol 98-2

U-V [éthanol] 257 (3,90) 290 (3,63)

I-R  $[\text{CHCl}_3]$   $1645\text{cm}^{-1}$

RMN	$(\text{CDCl}_3)$	3,80	s	3 H
		3,91	s	3 H
		4,60	m	1 H
		6,16	t	
		$(J = 7,5\text{Hz})$		1 H
		6,67	s	1 H

Masse  $M^+$  315, 300, 286, 272, 259, 258 (pic de base), 244, 230

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 A. BOUQUET, et A. FOURNET. 1975. Recherches chimiques préliminaires sur les plantes médicinales du Congo-Brazzaville. Fitotérapie, 46, 4, p.175.
- 2 R.R. PARIS, et A. NOTHIS. 1969. Sur quelques plantes de la Nouvelle-Calédonie. Pl. Méd. et Phytot., 3, p.274. ibid. 1970 4, p.63.
- 3 A. BOUQUET, 1972. Plantes médicinales du Congo-Brazzaville : Uvariopsis, Pauridiantha, Diospyros. Travaux et Documents de l'O.R.S.T.O.M.
- 4 J.P. FOUCHET, J.L. POUSSET, A. CAVÉ, A. BOUQUET et R.R. PARIS. 1975. Sur les alcaloïdes de l'Ancistrocladus congolensis. Pl. Méd. Phytot., 9, p.87.
- 5 M. HAMONNIERE, M. LEBOEUF, A. CAVÉ et R.R. PARIS. 1975. Alcaloïdes des Annonacées. Alcaloïdes de l'Enantia chlorantha Oliv. Pl. Méd. Phytot., 9, p.296.
- 6 R. HOCQUEMILLER, P. CABALION, A. BOUQUET et A. CAVÉ. 1977. L'isopiline, nouvel alcaloïde aporphinique isolé de l'Isolona pilosa Diels Annonacées. C.R. Acad. Sci., C, 285, p.447.
- 7 A. CAVÉ, A. FOURNET, P. CABALION et A. BOUQUET. A paraître.
- 8 M. HAMONNIERE, A. FOURNET, M. LEBOEUF, A. BOUQUET et A. CAVÉ. 1976. Le polycarpol, nouveau triterpène isolé de Polyalthia oliveri Engl. et de Meiocarpidium lepidotum Engl. et Diels. Annonacées. C.R. Acad. Sci., 282, p.1045.

- 9 M. LEBOEUF ; A. FOURNET, A. BOUQUET et A. CAVE. A paraître.
- 10 F. BEVALOT , M. LEBOEUF et A. CAVE. 1976. Isolement du triméthoxy - 2, 4, 5 styrène à partir du Pachypodanthium confine Engl. et Diels. C.R. Acad. Sci., 282, p.865.
- 11 F. BEVALOT , M. LEBOEUF, A. BOUQUET et A. CAVE. 1977. Alcaloïdes des écorces de tiges et de racines de Pachipodanthium confine Engl. et Diels. Ann. Pharm. Fr., 35, p.65.
- 12 A. BOUQUET , et A. FOURNET. 1972. Note sur l'Uvariopsis congolana (de Wild) Fries, Annonacées du Congo-Brazzaville. Pl. Méd. Phytot., 6, p.149.
- 13 A. BOUQUET , et A. FOURNET. 1972. Etude du Limaciopsis loangensis Engl. Ménispermacée du Congo-Brazzaville. Pl. Méd. Phytot., 6, , p.50.
- 14 A. BOUQUET , et A. FOURNET. 1972. Note sur le Stelecantha cauliflora (Good) Petit (Rubiacees. Urophyllées) du Congo-Brazzaville. Pl. Méd. Phytot., 6, , p.55.
- 15 J. VAQUETTE , M.S. HIFNAWY, J.L. POUSSET, A. FOURNET, A. BOUQUET et A. CAVE. 1976. Alcaloïdes d'Araliopsis soyauxii. Isolement d'un nouvel alcaloïde, l'Araliopsine. Phytochemistry, 15, p.743.
- 16 J. VAQUETTE , A. CAVE, A. FOURNET et A. BOUQUET. 1975. Triterpènes et alcaloïdes des racines de Oricia gabonensis Pierre. Pl. Méd. Phytot., 9, 4, p.304.
- 17 A. LE THOMAS. 1969. Famille des Annonacées, Flore du Gabon. Vol. 16, Paris.
- 18 R. LE TOUZEY .. Manuel de botanique tropicale. C.T.F.T. 1969. Tome 2a, p.11.
- 19 J. HUTCHINSON , et J.M. DALZIEL. 1954. Flora of West Tropical Africa, 2th ed, by R.W.Y. KEAY., Vol 1., 1954.



- 20 R. FRIES 1960. Annonacées, in Die Natürlichen Pflanzenfamilien.  
A. ENGLER. 1960. T. 14 à 17.
- 21 A. WALKER , et R. SILLANS. 1961. "Les plantes utiles du Gabon".  
Paris p.69.
- 22 A. BOUQUET . 1969. Féticheurs et Médecines traditionnelles du  
Congo-Brazzaville. O.R.S.T.O.M. 1 vol, 282 pages.
- 23 P. SITA . 1973. Aperçu sur la végétation de Ngabala. Rapport  
O.R.S.T.O.M.
- 24 R. LE TOUZEY . 1966. Recherches sur la nomenclature botanique  
des Pygmées. Journ. d'Agric. Trop. et de Bot. Appli., p.12-479.
- 25 M. LEBOEUF , et A. CAVÉ. 1974. Alcaloïdes des Annonacées.  
Alcaloïdes des feuilles et des racines de Monodora angolensis  
Welw. Pl. Méd. Phytot., 8, p.147.
- 26 M. LEBOEUF , A. CAVÉ et J. PAPELLO. 1972. Alcaloïdes des  
Annonacées : présence d'isoboldine dans les écorces du Monodora  
angolensis Welw. Pl. Méd. Phytot., 6, p.112.
- 27 A. CAVÉ , A. BOUQUET et R.R. PARIS. 1973. Sur le pachypodol,  
nouveau flavonoïde isolé du Pachypodanthium confine Engler et  
Diels (Annonacées). C.R. Acad. Sc., 276, p.1889.
- 28 F. BEVALOT , M. LEBOEUF et A. CAVÉ. 1976. La pachypodanthine,  
nouvel alcaloïde aporphinique du Pachypodanthium staudtii  
Engler et Diels. C.R. Acad. Sci., 282, p.865.
- 29 M. NIETO , A. CAVÉ et M. LEBOEUF. 1976. Composition des écorces  
de tronc et de racines de l'Enantia pilosa. Lloydia, 39, p.350.
- 30 F. BEVALOT , M. LEBOEUF et A. CAVÉ. A paraître.
- 31 A. BOUQUET , A. CAVÉ, A. CAVÉ et R.R. PARIS. 1970. Uvariopsine,  
alcaloïde isolé de Uvariopsis solheidii (de Wild) Robyns et  
Ghesq. Annonacée du Congo-Brazzaville. C.R. Acad. Sci., Paris,  
271, p.1100.

- 32 M. SHAMMA . 1972. Isoquinoline alkaloids. Academic Press  
Verlag Chemie, New York, London.
- 33 T. KAMETANI . 1969. The chemistry of the isoquinoline  
Alkaloids, Hirokawa. Elsevier.
- 34 H. GUINAUDEAU , M. LEBOEUF et A. CAVÉ. 1975. Aporphine alkaloids.  
Lloydia, 38, 4, p.275 - 338.
- 35 A.R. BATTERSBY . 1965. Biosynthese of some alkaloids related to  
1 - benzylisoquinoline. Beitr. Biochem. Physiol. Naturstoffen,  
Festschr, p.81.
- 36 A.R. BATTERSBY , R.J. FRANCIS, M. HIRST et J. STAUNTON. 1963.  
Biosynthesis of the berberine bridge. Proc. Chem. Soc., p.268.
- 37 G. OURISSON et P. CRABBE. 1964. Les triterpènes tétracycliques,  
Paris, p.18 et 47.
- 38 A. KANEMATSU et S. NATORI. 1970. Triterpenoids of Hoelen  
(Fuling), sclerotia of Poria cocos Wolf, 3 $\beta$  hydroxylanosta -  
7 - 9 (11), 24 trien 21 oic acid. Chem. Pharm. Bull., 18, 4, p.779.
- 39 J. FRIED , P. GRABOWICH, E.F. SABO et A.I. COHEN. 1964. The  
structure of sulphurenic acid a new triterpenoid from Polyporus  
sulphurens. Tetrahedron, 20, 2297.
- 40 W. LAWRIE , J. McLEAN, J. WATSON. 1967. A new triterpenoid  
from Lenzites trabea. J. Chem. Soc, (C) p.1776.
- 41 I.R. BICK , et G.K. DOUGLAS. <sup>1965</sup> The alkaloids of Atherosperma  
moschatum Labill. II. Non phenolic alkaloids. Austr. J. Chem.,  
18, 1997.
- 42 M. LEBOEUF , et A. CAVÉ. 1972. Alcaloïdes des Annonacées.  
Alcaloïdes des écorces de tronc de Uvariopsis guineensis  
Keay. Phytochemistry, 11, p.2835.

- 43 G. AGUILAR-SANTOS , J.R. LIBREA, et A.C. SANTOS. 1967. Alcaloids of Annona muricata. Philipp. J. Sci., 96, p.399.
- 44 M. CHADEFAUD , et L. EMBERGER. 1960. Traité de botanique systématique Tome II. Végétaux vasculaires, p.947-950. Paris.
- 45 M. OBATON . 1960. Les lianes ligneuses à structure anormale des forêts denses de l'Afrique Occidentale. Thèse Science. Paris. Masson.
- 46 J. MAHEU . 1906. Sur les organes sécréteurs des Ménispermacées. Bull. Soc. Bot. Fr., 53, p.651-654.
- 47 L. DIELS . 1910. Menispermaceae. in Engler (A.). Das Pflanzenrich., Leipzig 46, (IV-94).
- 48 G. TROUPIN . 1962. Monographie des Ménispermaceae africaines. Ac. Roy. Sc. Outre-Mer ; cl. Sc. Nat. et Med., 13, 2.
- 49 G. TROUPIN . 1951. Flore du Congo-Belge-Ruanda-Urundi, Spermat., 2, p.242.
- 50 G. TROUPIN . 1949. Contribution à l'étude des Ménispermacées africaines. Bull. Jard. Bot. Etat. Bruxelles, 19 p.419.
- 51 G. TROUPIN . 1951. Fl. Congo-Belge et Ruanda-Urundi, 2, p.224, T. 19.
- 52 M. DEBRAY . 1966. Contribution à l'étude du genre Epinetrum de Côte d'Ivoire. Mémoires O.R.S.T.O.M., n°18.
- 53 J.R. BOISSIER , A. BOUQUET, G. COMBES, C. DUMONT et M.M. DEBRAY. 1963. Présence de Pheanthine dans une Ménispermacée africaine. Triclisia patens Oliv. Préparation et étude de quelques-uns de ses ammoniums quaternaires. Ann. Pharm. Fr., 21, 11, p.767. - 21, 12, p.829.
- 54 A.N. TACKIE , D. DWUMBA-BADU, P.A. LARTEY, P.L. SCHIFF Jr, J.E. KNAPP, et D.J. SLATKIN. 1974. Constituents of West African plants. III. Alkaloid of Stephania dinklagei Diels. Lloydia, 37, 1, p.6

- 55 S.M. KUPCHAN , M.I. SUFFNESS et E.M. GORDON. 1970. The isolation and structure isolation of oxoxylophine, a new oxoaporphorphine alkaloid from Stephania abyssinica. J. Org. Chem., 35, 1682.
- 56 L. BEAUQUESNE . 1937. Recherches sur quelques Ménispermacées médicinales des genres Tinospora et Cocculus. Paris. Thèse Pharmacie.
- 57 N.C. GUPTA , D.S. BHAKUNI, et M.M. DHAR. 1970. Pendulin a new biscocleaurine alkaloid from Cocculus pendulus Diels. Experientia, 26, 1, p.12.
- 58 A. BOUQUET , et A. CAVE. 1971. Note sur l'Epinetrum villosum (Exell) Troupin, Pl. Med. Phytot. , 5, 2, p.131.
- 59 A. KRONLUND , K. KRISTIANSSON et F. SANDBERG. 1970. The occurrence of phaeanthine and N. Nl. dimethylpheanthine in Triclisia dictyophylla et Triclisia patens. Acta. Pharma. Suecica, 3, p.279.
- 60 M.A. FERREIRA , L. NOGUEIRA PRISTA, A. CORREIA ALVES et A. SPINOLA ROQUE. 1965. Etude quimico de Cissampelos mucronata A. Riche. Isolamenta de D-isochondodepdrine. Garcia de Orta, Porto, 13, p.395.
- 61 S.M. KUPCHAN , S. KUBOTA, E. FUJITA, S. KOBAYASHI, J.H. BLOCK et S.A. TELANG. 1966. Tumor Inhibitors. XV. The Structure and configuration of Cissampareine, a novel bisbenzylisoquinoline alkaloids. J. Amer. Chem. Soc., 88, 18, 4212.
- 62 R.M. SRIVASTAVA , et M.P. KHARE. 1963. Water-soluble alkaloids of the root barks of Cissampelos pareira. Current. Sci., 32, p.114.
- 63 S. BHATTARJII , V.N. SHARMA et M.F. DHAR. 1955. Constituents of the roots of Cissampelos pareira. Bull. Nat. Inst. Sci. India, 4, p.39.

- 64 B. MUKERJII et P.R. BHANDARI. 1959. Cissampelos pareira, source of a new curariform. Planta Medica, 7, p.250.
- 65 L.J. HAYNES , E.J. HERBERT et J.R. PLIMMER. 1966. (++) - 4' - O - methyl curine from Cissampelos pareira. J. Chem. Soc., (C), p.615.
- 66 K.V.J. RAO et L.R. ROW. 1961. Chemical examination of Cocculus hirsutus. J. Sci. Ind. Res., 20 B, p.125.
- 67 M.P. CAVA , T.A. REED, et J.L. BEAL. 1965. An efficient separation of the common alkaloids of the berberine group ; the isolation and characterization of Columbamine. Lloydia, 28, 1, p.73.
- 68 J.N.T. GILBERT , D.W. MATHIESON et M.B. PATEL. 1967. The bitter principle of Sphenocentrum jollyanum. Phytochemistry, 6, p.135.
- 69 E. SCHLITTLER et N. WEBER. 1972. Sur les alcaloïdes de Anisocyclea grandidieri. Helv. Chim. Acta, 55, 6, p.2061.
- 70 J.N. GASSITA . 1968. Recherches sur quelques plantes médicinales du Gabon en particulier sur deux Monispermacées : Synclisia scabrida Miers et Jateorhiza macrantha (Hook f. ex. Mend.). Thèse Doct. Univers., Paris, Mention Pharm..
- 71 D. DWUMA-BADU , J.S.K. AYIM, N.Y. FIAGBE, A.N. TACKIE, J.E. KNAPP, D.L. SLATKIN et P.L. SCHIFF Jr. 1976. Constituents of West African Medicinal Plants. XV Dinklacorine, a new biphenyl dibenzodioxin alkaloid from Tiliacora dinklagei. Lloydia, 39, 4, p.213.
- 72 A.N. TACKIE , D. DWUMA-BADU, J.S.K. AYIM, T.T. DABRA, J.E. KNAPP, D.J. SLATKIN et P.L. SCHIFF Jr. 1975. Constituents of West African medicinal plants. XII Alkaloids of Tiliacora dinklagei. Lloydia, 38, 4, p.213.
- 73 A.N. TACKIE et A. THOMAS. 1968. Alkaloids of Tiliacora funifera. Planta Medica, 16, p.158.

- 74 A.N. TACKIE , D. DWUMA-BADU, J.E. KNAPP et P.L. SCHIFF Jr.  
1973. Nortiliacorinine A et nortiliacorine A from Tiliacora funifera. Phytochemistry, 12, 203.
- 75 A.N. TACKIE et A. THOMAS. 1965. Characterisation of a new alkaloid (funiferine) from Tiliacora funifera. Ghana. J. Sci., 5, p.11.
- 76 A.N. TACKIE , D. DWUMA-BADU, J.E. KNAPP et P.L. SCHIFF Jr.  
1973. Structure of funiferine, a biphenyl alkaloid from Tiliacora funifera. Lloydia, 36, p.66.
- 77 D.C. DEJONGH , S.R. SHRADER et M.P. CAVA. 1966. The mass Spectrometry of some Bisbenzyltetrahydroisoquinoline Alkaloids. J. Amer. Chem. Soc., 88, 5, p.1052.
- 78 J. BALDAS , Q.N. PORTER, I.R.C. BICK, et M.J. VERNENGO. 1966. Some observations on the Mass spectrometry of bisbenzyl isoquinoline alkaloids. Tetrahedron Letters, p.2059.
- 79 M. TOMITA , T. KIKUCHI, K. FUJITANI, A. KATO, H. FURUKAWA, Y. AOYAGI, M. KITANO et T. IBUKA. 1966. Mass spectrometry of bisbenzylisoquinoline alkaloids. Tetrahedron Letters, p.857.
- 80 I.R.C. BICK , P.S. GLEZY et W.D. CROW. 1956. Alkaloids of Atherosperma moschatum, isolation of the alkaloids and structure of berbamine. Austr. J. Chem., 9, p.111.
- 81 Y. TSANG-HSIUNG . 1960. Alkaloids of Berberidaceae. XXVIII. Alkaloids of Berberis morrisonensis. Yakugaku Zasshi. 80, p.1302.
- 82 M. TOMITA et TSANG-HSIUNG-YANG. 1960. Alkaloids of Berberidaceous plants. XXIV. Alkaloids of Berberis thunbergii. Yakugaku Zasshi, 80, p.845.
- 83 M. TOMITA et TSANG-HSIUNG. 1960. Alkaloids Berberis kawakamii. Yakugaku Zasshi, 80, p.847.

- 84 M. TOMITA et T. ABE. 1953. Alkaloids of Berberdaceous plants (III) of Mahonia japonica, IV of Mahonia fortunei. J. Pharm. Soc. Jap., 72, p.735.
- 85 Y. TSANG-HSIUNG . 1960. Alkaloids of Berberidaceae. XXIX. Alkaloids of Mahonia lomariifolia and M. morrisonensis. Yakugaku Zasshi, 80, p.1304.
- 86 N.M. MOLLOV , V. ST GEORGIEV, P.P. PANOV et D. JORDANOV. 1967. Alkaloids of Thalictrum foetidum occuring of Bulgaria. C.R. Acad. Bulg. Sci., 20 (4), p.333.
- 87 A.N. TACKIE , D. DWUMA-BADU, T. OKATER, J.E. KNAPP, D.J. SLATKIN et P.L. SCHIFF Jr. 1974. Constituents of West African Medicinal Plants. II. The isolation of Alkaloids from selected Triclisia species. Lloydia, 37, 1, p.1.
- 88 H. KONDO , M. TOMITA, M. SATOMI et T. IKEDA. 1938. Alkaloids of Stephania cepharantha Hayata. 6. Systematic method of separation of the alkaloids. J. Pharm. Soc. Jap. 58, p.920. (C-A-34, 3752 (1940)).
- 89 F. VON BRUCHAUSEN , G. AGUILAR-SANTOS et C. SCHÄFER. 1960. Alkaloids from Pycnarrhena manillensis. pycnamine, biscoclaurine alkaloid of the berbamine series. Arch. Pharm., 293, p.454.
- 90 M. TOMITA , M. KOZUKA et M. SATOMI. 1967. Studies on the Alkaloids of Menispermaceous Plants. CCXXXV. Alkaloids of Cycloa barbata (Wall) Miers. Yakugaku Zasshi, 87, p.1012.
- 91 J.S.K. AYIM , D. DWUMA-BADU, N.Y. FIAGBE, A.M. ATEYA, D.J. SLATKIN, J.E. KNAPP et P.L. SCHIFF Jr. 1977. Constituents of West African Medecinal Plants. XXI Tiliafunimine, a new iminobisbenzylisoquinoline Alkaloid from Tiliacora funifera. Lloydia, 40, 6, p.561.

- 92 I.R.C. BICK , J. HARLEY-MASON, N. SHEPPARD et M.J. VERNENGO.  
1961. Structural Correlations in the Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Bisbenzylisoquinoline and Aporphine Alkaloids.  
J. Chem. Soc., p.1896.
- 93 L.A. MITSCHER , WU-NAN-WU, R.W. DOSKOTCH et J.L. BEAL. 1972.  
Antimicrobial Agents from higher plants. II Alkaloids from Thalictrum rugosum. Lloydia 35, 2, p.167.
- 94 L.A. MITSCHER , WU-NAN-WU, R.W. DOSKOTCH et J.L. BEAL. 1971.  
Antibiotics from higher Plants. Thalictrum rugosum. New Bisbenzylisoquinoline alkaloids Active vs Mycobacterium smegmatis. Chem. Comm., p.589.
- 95 A.K. BHATTNAGAR , A.R. BHATTACHARJII et S.P. POPLI. 1968.  
Nuclear magnetic resonance spectrum of cycleanine. Ind. J. Chem., 6, p.125.
- 96 I.I. FADEEVA , AD. KUZOVKOV et T.N. TIL'INSKAYA. 1969.  
Chemical study of alkaloids from plants of the genus Stephania. Tr. Vses. Nauch. Issled. Inst. Lek. Aromat. Rast., 15, p.334.
- 97 M. TOMITA , T. SAWADA, M. KOZUDA, M. TAKEUCHI et M. AKASU. 1969.  
Alkaloids of Menispermaceous plants. CCLI. Alkaloids of Stephania cepharantha. 8. Alkaloids of Stephania cepharantha cultivated in Japan. J. Pharm. Soc. Jap., 89, p.1678.
- 98 P. CABALION, R. HOCQUEMILLER et A. CAVE. A paraître.
- 99 K.C. CHAN , M.T.A. EVAN, C.H. HASSALL et A.M.W. SANGSTER. 1967.  
Biosynthesis of Phenols. Part XIII. Structural Relationships of Alkaloids of Demara Greenheart. J. Chem. Soc.,(C), p.2479.
- 100 L.A. MITSCHER , WU-NAN-WU, et J.L. BEAL. 1972. Antibiotics from Higher Plants. Thalictrum rugosum. Thalrugosamine, a New Bisbenzylisoquinoline Alkaloids Active vs Mycobacterium smegmatis. Experientia, 28, 5, p.500.



- 101 M. TOMITA et M. KOZUKA. 1967. Alkaloids of Menispermaceous plants. CCXLV. Alkaloids of Stephania cepharantha. 7. Structure of cepharamine. Yakugaku Zasshi, 87, p.1203.
- 102 T. YUPRAPHAT , P. PACHALY, et F. ZYMALKOWSKI. 1974. Alkaloïde aus der Thailändischen Menispermaceen. droge Krung Kha Mao. Planta Medica, 25, p.315.
- 103 B.K. WALI , V. PAUL et K.L. HANDA. 1964. Alkaloidal constituents of Thalictrum pedunculatum Edgew. Ind. J. Pharm., 26, p.69.
- 104 D. DWUMBA-BADU , T.U. OKARTER, A.N. TACKIE, J.A. LOPEZ, D.J. SLATKIN, J.E. KNAPP et P.L. SCHIFF Jr. 1977. Constituents of West African Medicinal Plants XIX. Funiferine N-oxyde, a new Alkaloid from Tiliacora funifera (Menispermaceae). J. Pharm. Sci., 66, 9, p.1242.
- 105 A.A. SIOUMIS , et V.M. VASHIST. 1972. New bisbenzylisoquinoline alkaloids from Picnarrhena australiana (Menispermaceae). Austr. J. Chem., 25, p.2251.
- 106 A. JOSSANG , M. LEBOEUF, et A. CAVE. 1977. Alcaloïdes des Annonacées. XVIII. Alcaloïdes de l'Enantia polycarpa Engl et Diels Planta Medica, 32, p.249.



*Les Editions de l'Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer tendent à constituer une documentation scientifique de base sur les zones intertropicales et méditerranéennes, les pays qui en font partie et sur les problèmes posés par leur développement.*

#### **CAHIERS ORSTOM** (séries périodiques)

- **biologie** : études consacrées à diverses branches de la biologie végétale et animale : agronomie, biologie et amélioration des plantes utiles, entomologie agricole, nématologie.
- **entomologie médicale et parasitologie** : systématique et biologie des arthropodes d'intérêt médical et vétérinaire, parasitologie, épidémiologie des grandes endémies tropicales, méthodes de lutte contre les vecteurs et les nuisances.
- **géologie** : pétrologie et cycles des éléments (géochimie) - hydrogéologie - altération et érosion - sédimentologie - stratigraphie - orogénèse continentale - métallogénèse - paléogéographie - structure et évolution des fonds océaniques.
- **hydrologie** : études, méthodes d'observation et d'exploitation des données concernant les cours d'eau intertropicaux et leurs régimes.
- **océanographie** : hydrologie, physico-chimie, hydrodynamique, écologie, caractérisation des chaînes alimentaires, niveaux de production, dynamique des stocks, prospection faunistique (Sud-ouest Pacifique, Canal de Mozambique et environs, Atlantique Tropical Est).
- **hydrobiologie** : physico-chimie, écologie, caractérisation des chaînes alimentaires, dynamique des stocks, action des insecticides sur la faune (Bassin Tchadien, Côte d'Ivoire).
- **pédologie** : problèmes soulevés par l'étude des sols : morphologie, caractérisation physico-chimique et minéralogique, classification, relations entre sols et géomorphologie, problèmes liés aux sels, à l'eau, à l'érosion, à la fertilité.
- **sciences humaines** : études géographiques, sociologiques, économiques, démographiques et ethnologiques.

**MÉMOIRES ORSTOM** : consacrés aux études approfondies (synthèses régionales, thèses...) dans les diverses disciplines scientifiques (88 titres parus).

**ANNALES HYDROLOGIQUES** : depuis 1959, deux séries sont consacrées : l'une, aux Etats africains d'expression française et à Madagascar, l'autre aux Territoires et Départements français d'Outre-Mer.

**FAUNE TROPICALE** : collection d'ouvrages principalement de systématique, pouvant couvrir tous les domaines géographiques où l'ORSTOM exerce ses activités (20 titres parus).

**INITIATIONS/DOCUMENTATIONS TECHNIQUES** : mises au point et synthèses au niveau, soit de l'enseignement supérieur, soit d'une vulgarisation scientifiquement sûre (40 titres parus).

**TRAVAUX ET DOCUMENTS DE L'ORSTOM** : cette collection, diverse dans ses aspects et ses possibilités de diffusion, a été conçue pour s'adapter à des textes scientifiques ou techniques très variés quant à leur origine, leur nature, leur portée dans le temps ou l'espace, ou par leur degré de spécialisation (104 titres parus).

Les études en matière de géophysique (gravimétrie, sismologie, magnétisme...) sont publiées, ainsi que certaines données (magnétisme) dans des séries spéciales : **GÉOPHYSIQUE** et **OBSERVATIONS MAGNÉTIQUES**.

**L'HOMME D'OUTRE-MER** : cette collection, exclusivement consacrée aux sciences de l'homme, est réservée à des textes d'auteurs n'appartenant pas à l'ORSTOM, mais dont celui-ci assure la valeur scientifique (co-édition Berger-Levrault) (10 ouvrages parus).

De nombreuses **CARTES THÉMATIQUES**, accompagnées de **NOTICES**, sont éditées chaque année, intéressant des domaines scientifiques ou des régions géographiques très variées.

**BULLETIN ANALYTIQUE D'ENTOMOLOGIE MÉDICALE ET VÉTÉRINAIRE** (périodicité mensuelle ; ancienne dénomination jusqu'en 1970 : Bulletin signalétique d'entomologie médicale et vétérinaire) (XXVI<sup>e</sup> année).

**REVUE DE NÉMATOLOGIE** (périodicité semestrielle) : cette revue accueille les travaux et les notes concernant les nématodes parasites des plantes, des insectes et les nématodes libres du sol (1<sup>re</sup> année de parution : 1978).

OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
ET TECHNIQUE OUTRE-MER

*Direction générale :*

24, rue Bayard - 75008 PARIS

*Service des Publications :*

70-74, route d'Aulnay - 93140 BONDY

---

O.R.S.T.O.M. Editeur  
Dépôt légal : 4e trim. 1979  
I.S.B.N. : 2-7099-0555-8