

LA DIPLOCELINE, UN ALCALOÏDE NOUVEAU DU *STRYCHNOS GOSSWEILERI*

CLAUDE A. COUNE et LUC J. G. ANGENOT

Laboratoire de Pharmacognosie, Institut de Pharmacie, Université de Liège, rue Fusch, 5, B-4000 Liège, Belgique

(Reçu le 20 janvier 1978)

Key Word Index—*Strychnos gossweileri*; Loganiaceae; quaternary alkaloid; diploceline.

Dans une précédente publication [1], nous avons relaté l'isolement d'un glucoalcaloïde indolique nouveau, le dolichantoside, dans les racines du *Strychnos gossweileri* Exell récolté au Zaïre. Nous signalons en outre l'existence dans la plante d'une importante proportion de bases quaternaires. L'examen de cette fraction a montré qu'elle est en fait constituée d'un alcaloïde majoritaire. L'établissement de la structure de cet alcaloïde quaternaire fera l'objet du présent travail.

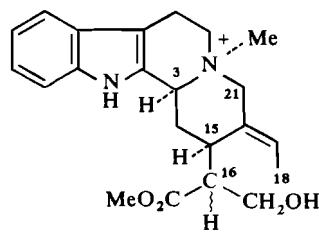
RÉSULTATS ET DISCUSSION

L'alcaloïde a été isolé de l'extrait brut sous forme de picrate, converti en chlorure par échangeur d'ions puis purifié par chromatographie sur colonne de cellulose avec comme éluant la MeCOEt saturée d'eau. Il se présente comme une poudre blanche, amorphe, de saveur amère, homogène dans la plupart des systèmes chromatographiques. En TLC sur gel de silice dans la phase *n*-BuOH-saturé d'eau l'alcaloïde fournit cependant deux spots révélés par le réactif de Dragendorff. Chacun de ces deux spots élue séparément et rechromatographié dans le même système fournit à nouveau les deux spots de départ. L'alcaloïde se comporte donc comme un mélange de deux isomères en équilibre l'un avec l'autre à température ordinaire. Ce phénomène a pour conséquence un dédoublement de certains signaux en PMR. Par acétylation à froid, on obtient un dérivé monoacétyle qui ne manifeste plus de dédoublement, vraisemblablement à cause d'un encombrement stérique; c'est ce dérivé qui a été utilisé pour l'interprétation des spectres PMR. Le poids moléculaire de l'alcaloïde, déterminé par spectrométrie de masse à haute résolution est de 369 et correspond à la formule brute C₂₂H₂₉N₂O₃. Abstraction faite de la présence d'un N-Me quaternaire, le schéma de fragmentation en spectro-métrie de masse est proche de celui des alcaloïdes dérivés de la corynanthéine, plus spécialement de celui des sitsirkines [2]. On trouve en effet les ions indoliques (*m/e* 143 et 144), les ions d'une 4H-β carboline (*m/e* 156, 169, 171) N_b-méthylée (*m/e* 185) et surtout l'ion de base *m/e* 251 correspondant à la perte de la chaîne latérale greffée en C-15. Les ions *m/e* 336 et 323 sont l'indice

d'une fonction alcool primaire (CH₂OH) et l'ion *m/e* 58 d'un COOMe.

Le spectre IR montre la présence dans la molécule d'un carbonyloxy-α-β saturé (1730 cm⁻¹) attribuable sur base du spectre de masse et du spectre PMR (δ = 3.72 ppm, 3H, s) à un carbométhoxyle. Dans le spectre PMR du dérivé monoacétyle (PM = 410), on note surtout deux signaux, centrés respectivement à δ = 1.80 ppm (3H, *dd*, J_1 = 7 Hz, J_2 = 2 Hz) et δ = 6.05 ppm (1H, *q*, J_1 = 14 Hz, J_2 = 7 Hz) et attribuables à une chaîne éthylidénique. La faible valeur de couplage secondaire que l'on distingue surtout sur le signal à δ = 1.8 ppm est due à la présence d'un des deux H du C-21 [3].

Ces différents résultats nous permettent de proposer pour l'alcaloïde la structure 1 (N_b-méthyl-17 hydroxy-16 méthoxycarbonylcorynanthium chlorure). Il s'agit, à notre connaissance, d'un alcaloïde nouveau que nous proposons de nommer diploceline. La configuration du C-15 étant attribuée suivant des considérations biogénétiques [4], il reste à déterminer la configuration du C-3, du C-16 et du N-Me pour connaître la stéréochimie de la diplocéline. Comme la molécule présente un dichroïsme circulaire positif dans les bandes d'absorption du chromophore indolique, on peut attribuer au C-3 la configuration 3 *S* (3 *H*) [5]. L'absence de bandes de Bohlman ainsi que, en PMR, la présence du signal du H-3 à δ = 4.58 ppm [6] et du N-Me à δ = 3.58 ppm [7] permettent de proposer une configuration des cycles C/D *cis*, soit le N-Me en α . Nous proposons donc pour la diploceline la configuration 3 *S*, 15 *S*, la configuration du C-16 étant vraisemblablement *R* ou *S* selon l'isomère.



(1) Diploceline

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Matériel. *S. gossweileri* Exell. Voucher Duvigneaud H 193 Bruxelles. UV: $\lambda_{\text{MeOH}}^{\text{max}}$ nm (log ε): 220 (4.54), 270 (3.86), 280 (3.82), 289 (3.68). IR: $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3400, 3200, 2900, 1730, 1620, 1460, 1440, 1170, 1025, 740 cm⁻¹. MS: (70 eV, 200°, introduction directe): *m/e* (abond. relat.): 58 (59), 143 (22), 144 (28), 153 (52), 156 (53), 169 (50), 185 (72), 223 (18), 237 (18), 248 (40), 251 (100), 265 (12), 323 (17), 336 (9), 354 (34), 368 (9), 369 (3). PMR du dérivé monoacétylé: (100 MHz, CD₃OD) δ (TMS) ppm: 1.80 (3H, *dd*, *J*₁ = 7 Hz, *J*₂ = 2 Hz), 3.58 (3 H, *s*, N-Me), 3.72 (3H, *s*, O-Me), 4.58 (1H, *m*, C-3), 6.05 (1H, *q*, *J*₁ = 14 Hz, *J*₂ = 7 Hz). CD: [θ] (MeOH): + 3,0.10³ (289 nm), + 5,6.10³ (280 nm) + 6,6.10³ (270 nm).

Remerciements—Nous tenons à remercier ici le Dr N. G. Bisset et Mr. J. Denoël, grâce à qui nous avons pu disposer de

certaines mesures physico-chimiques qui nous étaient nécessaires. Nous tenons aussi à remercier le Prof. C. L. Laprière pour l'intérêt qu'il a porté à nos recherches.

BIBLIOGRAPHIE

1. Coune, C. A. et Angenot, L. (1978) *Planta Med.* (à paraître).
2. Kutney, J. P. et Brown, R. T. (1966) *Tetrahedron* **22**, 321.
3. Le Men, J. (1964) *Lloydia* 463.
4. Wenkert, E. et Bringi, N. V. (1959) *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 1474.
5. Klyne, W., Swan, R. J., Dastoor, N. J., Gorman, A. A. et Schmid, H. (1967) *Helv. Chim. Acta* **50**, 115.
6. De Silva, K. T. D., Smith, G. N. et Warren, K. E. H. (1971) *Chem. Commun.* 905.
7. Sawa, Y. K. et Matsumura, H. (1969) *Tetrahedron* **25**, 5319.