

SHORT COMMUNICATION

ÉTUDE DES ALCALOÏDES DE
FAGARA LÉPRIEURII, ENGL.—II.

L. FONZES et F. WINTERNITZ

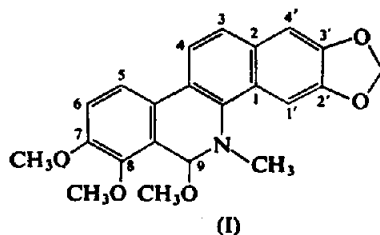
E.N.S.C. Montpellier, France

(Received 23 March 1968)

Résumé—L'angoline a été isolée dans les écorces de racines de *Fagara leprieurii*, Engl. L'angoline a été identifiée comme la méthoxy-9 chélérythrine, artefact provenant de la chélérythrine.

Abstract—Angoline was isolated from root bark of *Fagara leprieurii*, Engl. and identified as 9-methoxy-chelerythrine an artefact from chelerythrine.

PALMER ET PARIS¹ ont isolé à partir de *Fagara angolensis*, Engl. deux alcaloïdes nouveaux, l'angoline et l'angoline. Calderwood et Fish² ont également décelé, par chromatographie, la présence de ces alcaloïdes dans *F. leprieurii*, Engl. Dans les écorces de tronc de *F. leprieurii*, nous n'avons pu mettre en évidence qu'une faible teneur en angoline et en angoline; par contre, dans les écorces de racines, nous avons pu obtenir un rendement de 0,3 % en angoline, que nous avons identifiée par comparaison avec un échantillon authentique. Palmer et Paris avaient attribué à l'angoline la formule brute $C_{22}H_{21}NO_4$ et ils avaient montré, par le test de Labat, la présence d'un groupement méthylènedioxy. Cependant, grâce à la spectrographie de masse et à une nouvelle analyse pondérale, nous avons trouvé une formule brute en $C_{22}H_{21}NO_5$. Nous avons attribué à l'angoline la structure I.



Le spectre u.v. de cet alcaloïde montre une grande similitude avec celui de la chélérythrine $\lambda_{\text{max}} = 230 \text{ nm}$ ($\epsilon = 33000$), 289 nm ($\epsilon = 49300$), 325 nm ($\epsilon = 16000$). Le spectre i.r. est celui d'un dérivé fortement aromatique, avec absorption du méthylènedioxy à 940 et 1480 cm^{-1} ; de même, une forte absorption $-\text{OCH}_3$ aromatique à 1345 cm^{-1} et enfin, les bandes à 1042 , 1070 , 1270 et 1280 cm^{-1} attribuées à des vibrations $-\text{C}=\text{C}-\text{O}-\text{C}$.

¹ K. H. PALMER et R. PARIS, *Ann. Pharm. Franc.* **13**, 657 (1955).

² J. M. CALDERWOOD et F. FISH, *J. Pharm. Pharmac.* **18**, suppl. 119S (1966).

La spectrographie de R.M.N. (spectres de R.M.N. dans le deutériochloroforme avec T.M.S. comme référence interne) nous indique la présence d'un N—CH₃ à $\delta=2,77$ ppm, de deux —OCH₃ en 7 et 8 à $\delta=3,88$ et $3,95$ ppm, d'un proton en 9 à $\delta=5,54$ ppm et enfin, du méthylènedioxy à $\delta=6,00$ ppm; un singulet correspondant à trois protons situés à $\delta=3,45$ ppm, indique la présence d'un troisième —OCH₃, non éliminé par sublimation comme le serait le méthanol de recristallisation.

Ce spectre et ce qui précède sont en parfait accord avec la structure de la méthoxy-9 chélérythrine et avec les valeurs trouvées par Torto³ pour l'éthoxy-9 chélérythrine.

Par ailleurs, une structure diméthoxylée en 6,7-analogue à celle de la nitidine peut être éliminée du fait de la présence, dans le spectre de R.M.N., d'un système A—B centré à $\delta=7,05$ ppm ($J=8$ Hz) correspondant aux protons en 3 et 4 et de deux doublets centrés à $\delta=7,44$ et $7,76$ ppm ($J=9$ Hz) qui correspondent aux deux protons 5 et 6. A ces doublets, se superposent les deux protons en 1' et 4' à $\delta=7,53$ et $7,70$ ppm. La fluorescence en u.v. confirme cette attribution car la couleur jaune-orange de l'angoline sous excitation u.v. est plus conforme à celle de la chélérythrine qu'à celle de la nitidine.⁴

Enfin, le spectre de masse, en outre du pic M⁺ à 379, permet de décélérer deux impuretés à m/e 363 et m/e 349 qui correspondent respectivement à l'oxychélérythrine et à la dihydrochélérythrine.

Arthur et ses Coll.^{5,6} ont montré que la dihydronitidine et l'oxynitidine ainsi que la dihydroavicine et l'oxyavicine prenaient naissance par traitement basique de la nitidine ou de l'avicine. De plus, Torto³ a montré que l'éthoxy-9 chélérythrine était un artefact provenant du traitement basique de la chélérythrine suivie de recristallisation dans l'éthanol.

En conclusion, il semble donc que la méthoxy-9 chélérythrine ou angoline qui ne présente pas de pouvoir rotatoire, est un artefact qui provient certainement du traitement basique de la chélérythrine suivi de la recristallisation dans le méthanol.

Remerciements—Nous remercions Monsieur le Professeur Paris (Faculté de Pharmacie de Paris) pour l'envoi d'un échantillon d'angoline et d'angolinine, Monsieur le Professeur Kerharo (Faculté de Médecine de Dakar (Senegal) pour l'envoi de *Fagara lepreurii* et le Dr. B. C. Das (Gif/Yvette) pour le spectre de masse.

³ F. G. TORTO, P. SEFCOVIC et B. A. DADSON, *Tetrahedron Letters* 181 (1966).

⁴ A. M. KUCK, S. M. ALBONICO, V. DEULOFEU et M. G. ESCALANTE, *Phytochem.* 6, 1541 (1967).

⁵ H. R. ARTHUR, W. H. HUI et Y. L. NG, *J. Chem. Soc.* 1840 (1959).

⁶ H. R. ARTHUR, W. H. HUI et Y. L. NG, *J. Chem. Soc.* 4007 (1959).

⁷ *Ergebnisse der Alkaloid-Chemie.*, HANS G. BOIT, Akademie-Verlag, Berlin (1961).

⁸ P. J. SCHENER, M. Y. CHANG et C. E. SWANHOLM, *J. Org. Chem.* 27, 1472 (1962).