

M. M. DEBRAY

**CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DU GENRE EPINETRUM
(MÉNISPERMACÉES)**

E. cordifolium Mangenot et Miège
et *E. mangenotii* Guillaumet et Debray

DE COTE-D'IVOIRE



OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ET TECHNIQUE OUTRE-MER



OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE OUTRE-MER

CATALOGUE SOMMAIRE des Publications ⁽¹⁾

DIFFUSION - VENTES

Tant pour les abonnements aux revues périodiques que pour l'achat d'ouvrages ou de cartes, il convient d'adresser les commandes impersonnellement à :

Monsieur le Chef du Service Central de Documentation de l'O.R.S.T.O.M.,
70-74, route d'Aulnay — 93 - BONDY.

Les paiements seront effectués par virements ou chèques postaux, au profit de :

Régisseur des Recettes et Dépenses des S.S.C. de l'O.R.S.T.O.M.,
70-74, route d'Aulnay — 93 - BONDY.
C.C.P. 9152-54 PARIS.

Exceptionnellement, achat au comptant possible auprès de :

O.R.S.T.O.M. - Bibliothèque Annexe,
24, rue Bayard — PARIS (8^e).

I. BULLETINS ET INDEX BIBLIOGRAPHIQUES (couverture bleue)

- Bulletin Signalétique d'Entomologie Médicale et Vétérinaire.
Mensuel. Abonnement : France 50 F ; Étranger 55 F.
- Bulletin Bibliographique de Pédologie.
Trimestriel. Abonnement : France 50 F ; Étranger 55 F.
- Index Bibliographique de Botanique Tropicale.
Semestriel. Abonnement : France 10 F ; Étranger 11 F. Le numéro 6 F.

II. CAHIERS O.R.S.T.O.M. (couverture jaune)

a) *Séries trimestrielles.*

- Cahiers ORSTOM, Série Océanographie.
- Cahiers ORSTOM, Série Pédologie.
- Cahiers ORSTOM, Série Sciences Humaines.
Abonnement : France 70 F ; Étranger 75 F.

b) *Séries non encore périodiques.*

- Cahiers ORSTOM, Série Entomologie Médicale.
- Cahiers ORSTOM, Série Géophysique.
- Cahiers ORSTOM, Série Hydrologie.
- Cahiers ORSTOM, Série Biologie (2).
- Cahiers ORSTOM, Série Physiologie des Plantes tropicales cultivées (2).
Prix selon les numéros.

III. ANNUAIRE HYDROLOGIQUE

- 1^{re} série de 1949 à 1959. 1 volume entoilé : France 55 F ; Étranger 60 F.
Nouvelle série depuis 1959.
- En 2 tomes : Tome I, États Africains d'expression française et République Malgache.
Le volume relié : France 70 F ; Étranger 75 F.
- Tome II, Territoires et départements d'Outre-Mer.
Le volume relié : France 16 F ; Étranger 22 F.

(1) Tous renseignements complémentaires dans le catalogue général des publications de l'ORSTOM à demander : SCD - 70-74, route d'Aulnay, Bondy.

(2) La série Physiologie des Plantes tropicales cultivées a été abandonnée en 1966. Les articles de cette série prendront place dans les Cahiers ORSTOM, série Biologie, créée, elle, à cette même date.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DU GENRE EPINETRUM
(Ménispermacées)
DE COTE-D'IVOIRE

M. DEBRAY

Pharmacien-Capitaine des Troupes de Marine
Maître de recherche à l'ORSTOM
Chargé du Service des Plantes Médicinales
au Centre ORSTOM d'Adiopodoumé-Abidjan

**CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DU GENRE EPINETRUM (Ménispermacées)**

E. cordifolium Mangenot et Miège et *E. mangelotii* Guillaumet et Debray

DE COTE-D'IVOIRE

O. R. S. T. O. M.
PARIS
1966

INTRODUCTION

La première mission d'étude de la pharmacopée africaine, en Afrique Occidentale d'expression française, fut confiée au Pharmacien-Colonel N. LAFFITTE.

Par la suite, de par sa vocation, l'Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer établit une continuité dans ces recherches en confiant, en 1945, une mission à MM. J. KERHARO et A. BOUQUET, tous deux, aussi, Officiers du Service de Santé des Troupes de Marine. Le résultat de leurs travaux fut consigné dans un important ouvrage (50).

Une deuxième mission, confiée au Pharmacien Lieutenant-Colonel A. BOUQUET et à nous-même, s'établit en 1957 en Côte-d'Ivoire à l'Institut d'Enseignement et de Recherche Tropicale d'Adiopodoumé, dirigé par M. le Professeur G. MANGENOT.

Montrant l'intérêt qu'il portait à ces recherches, M. le Professeur M. M. JANOT, voulut bien nous accepter par la suite dans son laboratoire; c'est là que M. le Professeur J. LE MEN attira notre attention sur l'intérêt de l'étude de certaines familles, les Ménispermacées en particulier.

L'application en Côte-d'Ivoire de tests chimiques préliminaires suggérés par M. le Professeur R. PARIS, conduisirent la mission à des résultats concrets (17, 19, 23, 88).

Parmi ceux-ci, l'étude plus approfondie de certains Epinetrum (Ménispermacées) a été envisagée et Messieurs les Professeurs M. M. JANOT et R. PARIS voulurent bien prendre en considération ce travail, et nous donner toutes facilités pour le mener à bien.

Je ne saurais aborder l'exposé de ce travail sans remercier également :

M. N. LENEUF, Professeur à la Faculté des Sciences d'Abidjan, Directeur du Centre O.R.S.T.O.M. d'Adiopodoumé, pour l'intérêt qu'il a montré à mes recherches et l'aide qu'il m'a apportée.

M. le Professeur J. GUY pour les spectres Infra-Rouges réalisés dans son laboratoire par Mme HOUELLE.

M. le Professeur MASAO TOMITA de l'Université de Kyoto (Japon) qui nous a aimablement envoyé des échantillons d'alcaloïdes de référence.

J'exprime aussi ma reconnaissance à :

Mme H. MOYSE, Assistante de la Chaire de Matière Médicale de la Faculté de Pharmacie de Paris, dont les conseils pour la rédaction de ce travail m'ont été précieux.

M. H. GUÉRIN, Chef de Travaux Pratiques d'Essai des drogues végétales pour l'aide qu'il m'a apportée.

Ainsi qu'à Messieurs :

J. LÉVY, Maître de Conférences, Agrégé à l'École Nationale de Médecine et Pharmacie de Reims.

J. MOUTON, Maître de Recherches à l'O.R.S.T.O.M.

M. PLAT, Maître de Conférences, Agrégé à l'École Nationale de Médecine et de Pharmacie de Besançon.

P. POTIER, Chargé de Recherches au C.N.R.S.

Pour leur aide amicale.

Je ne saurais oublier Mme F. VINCENT et Mlle DANIAU, dont la collaboration m'a été précieuse.

Je remercie également tous mes camarades du Centre O.R.S.T.O.M. d'Adiopodoumé et des laboratoires de Pharmacie Galénique et de Matière Médicale de la Faculté de Pharmacie de Paris.

J'exprime ma reconnaissance à M. F. BONNET-DUPEYRON qui dirige le Service Central de Documentation de l'O.R.S.T.O.M., ainsi qu'à ses collaborateurs.

Enfin, je tiens à remercier le personnel ivoirien du Service des Plantes Médicinales du Centre O.R.S.T.O.M. d'Adiopodoumé pour son dévouement.

ÉTUDE BOTANIQUE

CHAPITRE PREMIER

A — LA FAMILLE DES MÉNISPERMACÉES

1° Généralités.

L'ordre des Dialycarpiques ou des Ranales auquel appartient la famille des Ménispermacées fait partie des Angiospermes Dicotylédones, Dialypétales, Thalamiflores. Ces végétaux possèdent généralement plusieurs carpelles libres entre eux.

A l'intérieur des Ranales, les Ménispermacées peuvent être différenciées par leurs fleurs unisexuées à plusieurs verticilles trimères; elles ne renferment généralement pas de cellules à essences dans leurs tissus. Les caractères d'enchaînement de cet ordre et les types de transitions qu'on y trouve répondent mal à une classification aussi rigide, aussi dans son traité de botanique. L. EMBERGER (21) a préféré définir le groupe de Ménispermacées-Berbéridacées comme une série intermédiaire, comprenant des lianes ligneuses ou sous-ligneuses, en opposition aux arbres et aux herbes qui composent les autres familles.

De plus, les Ménispermacées se différencient des Berbéridacées par leur dioécie et leur localisation tropicale.

Connues depuis le Crétacé inférieur, fossiles dans le tertiaire de l'Europe (21), les Ménispermacées qui devaient être répandues sur la totalité du globe au Crétacé, n'ont survécu après les glaciations du tertiaire que dans les régions équatoriales et tropicales de l'Ancien et du Nouveau Monde.

2° Morphologie externe.

Cette famille est composée surtout de lianes ligneuses, rarement d'arbustes (nanophanéphytes et chaméphytes).

Les feuilles, alternes, sans stipules, sont simples, à limbe entier, lobé ou pelté.

Les fleurs, petites, le plus souvent jaune verdâtre, sont rarement solitaires, elles sont généralement groupées soit en grandes inflorescences, soit en glomérules denses; la cauliflorie est fréquente. Elles sont unisexuées, bâties sur le type trois, parfois deux.

Le périanthe, lorsqu'il existe, est formé de quatre verticilles trimères superposés, deux pour les sépales et deux pour les pétales; ces derniers sont le plus souvent sépaloïdes et en général d'une taille inférieure aux sépales.

L'androcée est habituellement formé de un, deux ou trois verticilles de trois étamines, libres entre elles ou soudées par leur filet, les anthères bilobées ou quadrilobées ont deux loges à déhiscence longitudinale ou poricide. Dans quelques genres, les étamines sont soudées et forment un synandre à la surface duquel les anthères sont disposées en séries longitudinales.

Le gynécée supère est formé, soit de pistils libres en nombre variable multiple de trois, soit d'un pistil solitaire. Chaque pistil comprend un ovaire uniloculaire et uni-ovulé surmonté d'un style inséré latéralement.

Le fruit et la graine ont une grande importance systématique, car de leurs caractères découle la division de la famille.

Le fruit est constitué par des drupes sessiles ou stipitées, en nombre variable, parfois solitaires par constitution ou par avortement; la cicatrice du style est située soit près de la base, par suite du développement excentrique du carpelle, soit au sommet.

L'épicarpe est membraneux ou subcoriace, lisse, rugueux ou tuberculé, glabre ou diversément indumenté.

Le mésocarpe est plus ou moins pulpeux.

L'endocarpe cartacé ou osseux, a une surface lisse ou ornementée de nombreuses verrues, apophyses, côtes ou épines; il peut être droit et cylindrique, ou comprimé et spiralé, ou courbe. Il présente quelquefois un « condyle », ou saillie interne, correspondant à une excroissance placentaire vers l'intérieur qui est, soit hémisphérique, soit lamelliforme ou septiforme et constitue ainsi une cavité autour de laquelle se moule la graine.

La graine unique, souvent courbe, « en croissant de lune » ou en forme de fer à cheval, a un albumen charnu et corné, lisse ou ruminé; il manque parfois. L'embryon est rarement droit, le plus souvent courbe.

Les cotylédons parfois très inégaux sont appliqués l'un contre l'autre ou divergents; ils peuvent être foliacés ou subcylindriques.

3° Structure anatomique.

Contrairement à la plupart des Dicotylédones, le système libéro-ligneux des Ménispermacées ne se présente pas en un anneau continu, mais est toujours formé de faisceaux distincts, séparés par de larges bandes parenchymateuses. Ces faisceaux sont protégés vers l'extérieur par un anneau d'arcs péricycliques composé de fibres ou de cellules scléreuses. Ces arcs comportent, contre le liber, un tissu non épaissi que BLOTTIERE (16) appelle « péricycle parenchymateux » pour le distinguer du « péricycle médullaire » formé d'un anneau de moelle sclérifiée. Les faisceaux ont un liber en demi-cercle et un bois compact dont les vaisseaux sont toujours volumineux, comme chez toutes les lianes.

C'est en 1858 que RALDKOFER (89) décrit dans l'écorce primaire d'une Ménispermacée l'apparition de zones successives de croissance.

Ces formations anormales étudiées par M. OBATON (86) sont annoncées dans le *Rhigiocarya racemifera* Miers. par des faisceaux qui se divisent par dichotomie à la périphérie, elles arrivent à former des anneaux successifs de faisceaux isolés dans les genres *Cocculus* et *Triclisia*. L'originalité des Ménispermacées par rapport aux autres lianes à structure anormale réside dans le fait que les cambiums successifs n'apparaissent pas à l'intérieur du péricycle, c'est-à-dire dans le cylindre central, mais immédiatement à l'extérieur de celui-ci, donc dans l'écorce.

L'appareil sécréteur étudié par МАHEU (75) comporte, suivant les espèces, des laticifères à tanins, des laticifères à caoutchouc ou des cellules sécrétrices à essences beaucoup plus rares.

4° Division de la famille des Ménispermacées.

La famille des Ménispermes a été établie en 1789 par A. L. de JUSSIEU dans son « Genera Plantarum » (48), elle tire son nom du genre *Menispermum* Tourn, qui rappelle la forme de la graine en croissant de lune (μηννη : lune et σπερμα : graine).

A côté du genre *Menispermum*, de JUSSIEU en classait quatre autres : *Cissampelos* L., *Leaeba* Forsk., *Epibaterium* Forsk., et *Abuta* Aubl.

Appelées ensuite Ménispermoidées par VENTENAT et Ménispermées par JEAUME, elles furent définitivement baptisées Ménispermacées en 1824 par A. P. de CANDOLLE qui les divisait en trois tribus : Ménispermées, Lardizabalées et Schizandrées. Par la suite, les deux dernières furent respectivement rattachées aux familles des Berbéridacées et Magnoliacées.

En 1851 (83) MIERS distingue six tribus d'après l'aspect de l'embryon : Heteroclineae, Anomospermeae, Tiliacoreae, Leptogoneae, Platygoneae, Pachygoneae.

BENTHAM et HOOKER (10), en 1867, divisent la famille en quatre tribus seulement, comportant trente et un genres, selon les caractères des carpelles, du fruit et de la graine : Tinosporeae, Cocculeae, Cissampelideae, Pachygoneae.

BAILLON, en 1872, conserve la même division, mais remplace les Tinosporeae par les Chasmanthereae.

Il faut attendre 1910 pour que DIELS (25), se basant sur les travaux monographiques de MIERS en 1871, publie une division des Ménispermacées en huit tribus et soixante-trois genres :

| | |
|---------------|-----------------|
| — TRICLISIEAE | — TINOSPOREAE |
| — PENIANTHEAE | — ANOMOSPERMEAE |
| — ANAMIRTEAE | — HYPERBAENEAE |
| — FIBRAUREAE | — COCCULEAE |

Cette division, basée sur le caractère de l'albumen et des cotylédons, a survécu jusqu'à maintenant et a été maintenue par TROUPIN en 1962 pour sa division des Ménispermacées africaines (103).

DIVISION DE LA FAMILLE (D'après L. DIELS)

A — Albumen nul (excepté quelques *Tiliacora*). Carpelles nombreux, le plus souvent trois. Endocarpe lisse ou rugueux, rarement sculpté. Feuilles rarement peltées.

a) — Endocarpe droit avec condyle peu apparent, ou courbe avec condyle septiforme.

α) — Sépales valvaires, plus rarement irrégulièrement imbriqués *Tribu I* — TRICLISIEAE

β) — Sépales imbriqués au nombre de six :

I — Anthères à déhiscence longitudinale. *Tribu VII* — HYPERBAENEAE

II — Anthères à déhiscence transversale. (*Pachygone*)

b) — Endocarpe droit, condyle lamelliforme *Tribu II* — PENIANTHEAE

B — Albumen charnu ou presque corné (sauf chez *Pachygone*). Carpelles six ou moins. Endocarpe lisse, rugueux ou souvent sculpté. Feuilles parfois peltées.

a) — Cotylédons foliacés :

α) — Tépalés développés. Endocarpe lisse. Condyle souvent peu apparent.

I — Albumen ruminé des deux côtés (sauf *Anamirta*) *Tribu III* — ANAMIRTEAE

II — Albumen non ruminé :

1 — Endocarpe droit *Tribu IV* — FIBRAUREAE

2 — Endocarpe courbe condyle subglobuleux. (*Anamirta*)

β) — Sépales et pétales presque toujours discrets. Endocarpe droit presque toujours sculpté. Condyle rarement peu apparent. Albumen ruminé sur sa face ventrale. Feuilles souvent membraneuses, entières ou lobées ou pinnatiséquées. *Tribu V* — TINOSPOREAE

b) — Cotylédons non foliacés, plus charnus :

- α) — Albumen ruminé des deux côtés. Endocarpe à peine sculpté. Condyle plus ou moins septiforme. Cotylédons amincis à la base. Tribu VI — ANOMOSPERMEAE
- β) — Albumen ruminé sur sa face ventrale. Endocarpe plus ou moins rugueux. Condyle septiforme. Cotylédons charnus. (*Tiliacora*)
- γ) — Albumen à peine ruminé (nul dans *Pachygone*). Endocarpe plus ou moins côtelé et sculpté. Condyle en général très développé, obovale ou orbiculaire pénétrant profondément.
Feuilles souvent peltées. Tribu VIII — COCCULEAE

DIELS scinde ensuite les Cocculeae en trois sous-tribus : les Cocculinae, Stephaniinae et Cissampelinae.

La famille compte aujourd'hui 400 espèces réparties en 72 genres; nous nous limiterons à classer ces genres dans leurs tribus, en donnant chaque fois le nombre approximatif d'espèces, et à situer leur répartition géographique.

RÉPARTITION DES GENRES DE MÉNISPERMACÉES PAR TRIBUS
ET DISTRIBUTION GÉOGRAPHIQUE

| Nombre d'espèces | | | | |
|---------------------|--------------------------------------|---------------------------------|----------|------------------------------|
| | TRICLISIEAE | | | |
| 1 | <i>Albertisia</i> Becc. | | | Malaisie, Nlle-Guinée. |
| 6 | <i>Anisocyclus</i> Baill. | } Afrique (3) Madagascar (3) | | |
| 1 | <i>Beirnaertia</i> Louis ex Troupin. | | | |
| 3 | <i>Carronia</i> F. Muell. | Afrique | Amérique | Nlle-Guinée, Australie. |
| 5 | <i>Chondodendron</i> Ruiz et Pav. | | | |
| 12 | <i>Epinetrum</i> Hiern. | Afrique | | |
| 2 | <i>Haematocarpus</i> Miers. | | | Inde. |
| 1 | <i>Macrococcus</i> Becc. | | | Nlle-Guinée. |
| 1 | <i>Pleogyne</i> Miers. | | | Australie. |
| 17 | <i>Pycnarrhena</i> Miers. | | Amérique | Australie, Malaisie, Inde. |
| 10 | <i>Sciadotenia</i> Miers. | | | |
| 1 | <i>Synelisia</i> Benth. | Afrique | | |
| 3 | <i>Syrreonema</i> Miers | Afrique | | |
| 22 | <i>Tiliacora</i> Colebr. | Afrique (19) | | Asie (3). |
| 10 | <i>Triclisia</i> Benth. | } Afrique Madagascar | | |
| 1 | <i>Jussia</i> Merrill. | | | |
| | PENIANTHEAE | | | |
| 2 | <i>Penianthus</i> Miers. | Afrique | | |
| 1 | <i>Spenocentrum</i> Pierre | Afrique | | |
| | ANAMIRTEAE | | | |
| 1 | <i>Anamirta</i> Colebr. | | | Malaisie, Inde, Nlle-Guinée. |
| 3 | <i>Arcangelisia</i> Becc. | | | Malaisie, Nlle-Guinée. |
| 6 | <i>Coscinium</i> Colebr. | | | Malaisie, Inde. |

| | | | | |
|----|--|-------------------------------|----------------------|-------------------------------|
| | FIBRAUREAE | | | |
| 4 | <i>Burasata</i> Thon. | Madagascar | | |
| 4 | <i>Fibraurea</i> Lour. | | | Inde, Malaisie. |
| 7 | <i>Tinomiscium</i> Miers. | | | Malaisie. |
| | TINOSPORAEE | | | |
| 1 | <i>Aspidocarya</i> Hook. f. et Thoms. | | | Himalaya, Chine. |
| 1 | <i>Calyocarpum</i> Nutt. | | Amérique | |
| 2 | <i>Chasmanthera</i> Hochst. | Afrique | | |
| 1 | <i>Chlaenandra</i> Miq. | | | Nile-Guinée. |
| 1 | <i>Dialythea</i> Exell. et Mendonca. | Afrique | | |
| 3 | <i>Dioscoreophyllum</i> Engl. | Afrique | | |
| 8 | <i>Disciphania</i> Eichl. | | Amérique | |
| 1 | <i>Fawcettia</i> F. Muell. | | | Australie. |
| 2 | <i>Jateorhiza</i> Miers. | Afrique | | |
| 4 | <i>Kolobopetalum</i> Engl. | Afrique | | |
| 1 | <i>Leichhardtia</i> F. Muell. | | | Australie. |
| 1 | <i>Leptoterantha</i> J. Louis ex Troupin | Afrique | | |
| 4 | <i>Odontocarya</i> Miers. | | Amérique Antilles | |
| 1 | <i>Orthogynium</i> Baill. | Madagascar | | |
| 10 | <i>Parabaena</i> Miers. | | | Nile-Guinée, Himalaya, Chine. |
| 1 | <i>Platylinospora</i> (Engl.) Diels. | Afrique | | |
| 2 | <i>Pridania</i> Gagnep. | | | Viet-Nam. |
| 2 | <i>Rhigiocarya</i> Miers. | Afrique | | |
| 1 | <i>Sarcophyllum</i> Troupin | Afrique | | |
| 1 | <i>Somphoxylon</i> Eichl. | | Amérique | |
| 1 | <i>Synandropus</i> A. C. Smith | | Amérique | |
| 1 | <i>Syntriandrium</i> Engl. | Afrique | | |
| 35 | <i>Tinospora</i> Miers. | Afrique (9) Madagascar (2) | | Asie. 24. |
| | ANOMOSPERMEAE | | | |
| 14 | <i>Abuta</i> Aubl. | | Amérique | |
| 5 | <i>Anomospermum</i> Miers. | | Amérique | |
| 1 | <i>Elissarrhena</i> Miers. | | Brésil | |
| 6 | <i>Telitoxicum</i> Moldenke | | Amérique | |
| | HYPERBAENEAE | | | |
| 10 | <i>Vimen</i> (P. Br.) H. Hallier | | Amérique Antilles | |
| | COCCULEAE | | | |
| | <i>Cocculinae</i> | | | |
| 11 | <i>Cocculus</i> D. C. | (3) Afrique | Amérique | Asie. |
| 3 | <i>Diploctisia</i> Miers. | | | Malaisie, Chine. |
| 17 | <i>Hyserpa</i> Miers. | | | Inde, Ceylan, Nlle-Calédonie. |
| 2 | <i>Legnephora</i> Miers. | | | Australie, Nlle-Guinée. |
| 5 | <i>Limacia</i> Lour. | | | Inde, Malaisie. |
| 1 | <i>Limaciopsis</i> Engl. | Afrique | | |
| 8 | <i>Menispermum</i> L. | | Amérique | Asie. |
| 11 | <i>Pachygone</i> Miers. | Afrique | Amérique | Asie. |
| 6 | <i>Pericampylus</i> Miers. | | | Himalaya, Chine. |
| 6 | <i>Rhaptonea</i> Miers. | Madagascar | | |
| 1 | <i>Sarcopetalum</i> F. Muell. | | | Australie. |
| 1 | <i>Sinomenium</i> Diels. | | | Japon, Chine. |
| 1 | <i>Spirospermum</i> Thon. | Madagascar | | |
| 1 | <i>Strychnopsis</i> Baill. | Madagascar | | |
| 1 | <i>Ungulipetalum</i> Moldenke | | | |
| | <i>Stephaniinae</i> | | | |
| 32 | <i>Stephanta</i> Lour. | Afrique (5) | | Sino Malaisie. |
| | <i>Cissampelinae</i> | | | |
| 4 | <i>Antizoma</i> Miers. | Afrique | | |
| 25 | <i>Cissampelos</i> L. | (13) Afrique | Amérique | Asie, Australie. |
| 19 | <i>Cyclea</i> Arn. | | | Malaisie, Inde, Chine. |
| 2 | <i>Paracyclea</i> Kudo ex Yamamoto | | | Japon. |

B. — LA TRIBU DES TRICLISIEAE AFRICAINES ET MALGACHES

1° Généralités.

Sur les 63 genres que comprenait en 1910 la famille des Ménispermacées, DIELS en rapportait 24 à l'Afrique et à Madagascar.

La création par TROUPIN (99) de quatre nouveaux genres (*Beirnaertia* Louis ex Troupin, *Leptoterantha* Louis ex Troupin, *Sarcophium* Troupin et *Dialythea* Exell. et Mondonca), ainsi que le rattachement, par le même auteur, du genre *Desmonema* Miers au genre *Tinospora* Miers, lui-même transformé en *Hyalosepalum* Troupin en 1949 (99), portent actuellement à 27 le nombre des genres africains et malgaches.

Parmi ceux-ci, 5 sont endémiques à l'île de Madagascar (*Burasaia* Thon., *Orthogynium* Baill., *Spirospermum* Thon., *Rhaptonea* Miers, *Strychnopsis* Baill.).

Ces 27 genres, comprenant environ 110 espèces, sont groupés en 5 tribus :

TRICLISIEAE
PENIANTHEAE
FIBRAUREAE (*)
TINOSPOREAE
COCCULEAE

Nous avons déjà vu les caractères distinctifs et la division des différentes tribus établie par DIELS; cette division a été maintenue jusqu'à présent.

Nous nous consacrerons, dans ce travail, à la seule étude de la tribu des *Triclisieae* d'Afrique à laquelle est rattaché le genre *Epinetrum*.

2° Description.

Les plantes de cette tribu se présentent sous forme de lianes ligneuses et plus rarement d'arbrisseaux.

Les feuilles sont variables, pétiolées, à limbe entier, souvent cordé, quelquefois pelté.

Les inflorescences très variables se présentent sous différentes formes : panicules, racèmes, fascicules, cymes ou fleurs solitaires.

La fleur ♂ présente des sépales nombreux, 9-24, disposés en verticilles suivant le mode 3. Les sépales internes peuvent être libres ou nettement soudés en une pseudo-corolle allongée. Les pétales sont au nombre de 6, réduits ou nuls. Les étamines de 3 à très nombreuses, souvent 6, sont libres ou soudées partiellement ou totalement jusqu'à former un synandre.

Les fleurs ♀ ont des sépales et des pétales semblables à ceux de la fleur ♂. Les carpelles, de 3 à très nombreux, sont libres.

Les fruits sont des drupes plus ou moins bossues excentriquement, la cicatrice du style est marquée soit à l'apex, soit près de la base. L'endocarpe est légèrement rugueux, osseux ou crustacé, souvent fibreux et poilu. Le condyle rarement peu apparent est en général saillant et septiforme.

(*) Il faut noter que la tribu des *Fibraureae* ne comporte en Afrique qu'un seul genre, *Burasaia* Thon., endémique à Madagascar.

Les graines, la plupart du temps exalbuminées, possèdent parfois un albumen qui est alors ruminé. L'embryon est en fer à cheval ou recourbé en forme d'anneau; les cotylédons, accombants, quelquefois inégaux, sont, soit semi-cylindriques, soit plans. La radicule est très petite.

3° Classification des *Triclisieae* Africaines.

La tribu des *Triclisieae* comprend 15 genres divisés en une centaine d'espèces.

- 7 genres, comptant une cinquantaine d'espèces, sont limités au continent africain et à Madagascar (à l'exception du genre *Tiliacora* qui a aussi 3 représentants en Asie).
- 6 sont répartis en Asie et en Océanie.
- 2 autres sont spécifiquement américains.

Division des TRICLISIEAE en genres (d'après TROUPIN)

A. — Sépales intérieurs valvaires :

I — Sépales intérieurs soudés; carpelles 4-12.

- a) étamines 6-9 soudées seulement à la base; condyle présent dans l'endosperme; fleurs solitaires ou géminées, axillaires, pédonculées. 1) SYNCLISIA
- b) étamines 15-30, soudées en une synandrie allongée; condyle absent dans l'endosperme; fleurs en cymules axillaires 1-4-flores, sessiles ou pédonculées. 2) EPINETRUM

II — Sépales intérieurs libres, quelquefois coalescents, mais non soudés, carpelle (8) 10-40 :

- a) Pétales bien développés; sépales glabrescents à glabres; inflorescences en pseudoracèmes de cymules pauciflores, rarement réduites à une cymule capituliforme; exocarpe glabrescent, lisse ou rugueux. 3) TILIACORA
- b) Pétales très réduits ou absents; sépales pubescents; inflorescences en cymes capituliformes ou en panicules peu allongées; exocarpe velutineux à pubérulent. 4) TRICLISIA

B. — Sépales intérieurs imbriqués :

- 1) Étamines 9-18, disposées en une synandrie allongée; sépales (9) 12-24; inflorescences en panicules corymbeuses ou en cymes denses 5) ANISOCYCLA
- 2) Étamines 3-6; sépales 9-12.
 - a) Inflorescences en fascicules axillaires de glomérules pauciflores; étamines coalescentes; carpelles 3-5; exocarpe tomentelleux à pubérulent. 6) SYRRHONEMA
 - b) Inflorescences plus allongées à rachis décroissant en épaisseur; étamines libres à filet subcharnu; carpelles 3, exocarpe glabre et lisses 7) BEIRNAERTIA

C. — LE GENRE ÉPINETRUM

1° Description.

Créé en 1896 par HIERN (44) avec l'*Epinetrum undulatum* originaire d'Angola, ce genre n'a été trouvé jusqu'à présent que dans les régions tropicales et subtropicales de l'Afrique.

Voici quelle en est la description donnée par HIERN qui l'a nommé ainsi à cause de son synandre fusiforme (επινητρον = fuseau).

« Dioïque. Fleurs mâles axillaires, groupées généralement par trois, subsessiles, possédant des bractées. Sépales externes au nombre de 6, ovés, pubérulents, tous petits et diminuant

graduellement vers l'extérieur jusqu'aux bractéoles qui leur ressemblent. Sépales internes au nombre de 3, soudés en une urne valvaire brièvement trifide, charnue et glabre, 2 à 3 fois plus grands que les sépales externes, lobés, ovés, obtus. 6 pétales au moins, ou absents, très courts, tous en partie tronqués et imbriqués, glabres. Les étamines glabres, sont unies en une colonne épaisse à 6 côtes qui s'épaissit vers le sommet et porte des anthères en plusieurs (6) rayons verticaux jusqu'à l'apex. 18 anthères, ou plus, sessiles, à deux loges, extrorses, à déhiscence transversale, confluyente ensuite, ovaire 0. »

Espèce type : *Epinetrum undulatum* Hiern (Angola).

A cette description il faut ajouter, dans la fleur ♀, la présence de 4 à 12 carpelles poilus, à style allongé.

Les fruits sont des drupes ovales, ellipsoïdes à mésocarpe charnu ou durci, à endocarpe coriace, ridé ou lisse.

Le condyle est absent.

Les graines sont courbes et exalbuminées.

2^o Division.

DIELS rattache à ce genre, en 1910, sous le nom d'*Epinetrum delagoense* (N. E. Brown) Diels nom. nov., deux espèces de *Synclisia* décrits par N. E. BROWN en 1892 : le *Synclisia delagoensis* et le *Synclisia zambesiaca* N. E. Brown, tous deux originaires du Mozambique.

En 1938 A. CHEVALIER, dans sa « Flore vivante de l'A. O. F. » ne signale aucune espèce de ce genre.

Il faut attendre 1951 pour que G. MANGENOT et J. MIÈGE décrivent deux espèces nouvelles de Côte-d'Ivoire (78), l'*Epinetrum cordifolium* Mangenot et Miège et l'*Epinetrum scandens* Mangenot et Miège.

La même année, TROUPIN ramenait à ce genre le *Synclisia villosa* Exell. sous le nom d'*Epinetrum villosum* (Exell.) Troupin nom. nov.

Par la suite, KEAY transforme l'*Anisocyclus ferruginea* Diels, du Libéria, en *Epinetrum ferrugineum* (Diels) Keay, et décrit l'*Epinetrum cuneatum* Keay, du Ghana.

TROUPIN, qui s'est intéressé plus particulièrement à cette famille, décrit en 1955 l'*Epinetrum apiculatum* Troupin, de la République Unie de Tanzanie (Tanganyika) et l'*Epinetrum exellianum* Troupin de l'Ouganda et du Rwanda-Burundi.

Plus récemment, en 1960, l'*Epinetrum glabrum* Diels ex Troupin fut décrit par ce même auteur et l'*Anisocyclus capituliflora* Diels transformé en *Epinetrum capituliflorum* (Diels) Troupin comb. nov.

Enfin en 1961, J. L. GUILLAUMET et nous-même avons trouvé en Côte d'Ivoire une nouvelle espèce, nommée *Epinetrum mangenotii* J. L. Guillaumet et M. M. Debray, dont la description vient de paraître récemment (40).

Ceci porte à douze le nombre d'*Epinetrum* connus jusqu'à présent : tous sont africains.

Il apparaît, à la lecture de cet historique, qu'une certaine confusion a existé assez longtemps entre les espèces des genres *Epinetrum* Hiern, *Synclisia* Benth. et *Anisocyclus* Baill.

La mise au point de TROUPIN (103) enlève actuellement toute hésitation dans la distinction de ces trois genres.

Dans le genre *Synclisia* il n'y a pas de synandre. Les étamines au nombre de 9 maximum, ne sont soudées qu'à la base des filets et les sépales sont coalescents.

Dans les genres *Epinetrum* et *Anisocyclus*, l'androcée est constitué d'un synandre conique, stipité, groupant de 15 à 30 anthères sessiles. Ces deux derniers genres diffèrent entre eux par les sépales internes, coriaces et coalescents chez *Epinetrum*; membraneux ou subcharnus et pas du tout coalescents chez *Anisocyclus*.

Nous avons repris la classification de TROUPIN et y avons inclus l'*Epinetrum mangenotii*.

CLÉ DES EPINETRUM

A. — Tiges et feuilles entièrement glabres :

I — Pétioles ne dépassant pas 1,1 cm de long; feuilles ovales, nettement cunées à décroissantes à la base, longuement acuminées au sommet. *E. cuneatum*

II — Pétioles de 1-3 cm de long; feuilles elliptiques à subovales, arrondies ou légèrement cunées à la base, brusquement apiculées au sommet :

a) feuilles à limbe vert grisâtre, gaufré; fleurs ♂ à sépales intérieurs de 3-4 mm de long et de 2-2,5 mm de large *E. glabrum*

b) feuilles à limbe brun foncé, non gaufré, fleurs ♂ à sépales intérieurs de 5-6 mm de long et de 2-3 mm de large *E. apiculatum*

B. — Tiges et feuilles poilues-hirsutes à pubescentes :

I — Sépales intérieurs glabres à la face externe :

a) feuilles elliptiques, subarrondies à obtuses au sommet, de 3,5-7 cm de long et de 2,5-4,5 cm de large. *E. exellianum*

b) feuilles obovales à obovales elliptiques, aigues-acuminées au sommet, de 3-7 cm de long et de 1,5-3 cm de large. *E. undulatum*

II — Sépales intérieurs pubérulents tomenteux à la face externe.

a) Pétioles ne dépassant pas 4 cm de long :

1) Nervures latérales 2 (3) paires, les basales dépassant largement la moitié de la hauteur du limbe; feuilles ovales elliptiques, arrondies à la base, rarement subcordées, ne dépassant pas 8 cm de long et 4,5 cm de large. *E. delagoense*

2) Nervures latérales plus de 3 paires :

α) Feuilles oblongues lancéolées à oblongues elliptiques, arrondies à subcordées à la base, obtuses à aigues et mucronées au sommet, de 5-16 cm de long et de 2,5-5 cm de large, glabrescentes à la face inférieure excepté les nervures hirsutes; pétiole de 1-2 cm de long. *E. scandens*

β) Feuilles ovales lancéolées, profondément cordées à la base, longuement acuminées au sommet, de 9-18 cm de long et 3-7 cm de large, densément hirsutes à la face inférieure; pétiole de 1-4 cm de long. *E. ferrugineum*

b) Pétioles de (3) 4-12 cm de long; feuilles nettement cordées à la base :

1) Plantes à tiges et pétioles courtement pubescents blanc grisâtre; feuilles ovales ou ovales lancéolées; nervures glabres à la face supérieure, de 8-15 cm de long et de 5-8 cm de large; inflorescences ♂ lâches.

α) Nervures primaires 3-5 champ inter-secondaire divergent. *E. cordifolium*

β) Nervures 5-7, champ inter-secondaire dressé. *E. manganotii*

2) Plantes à tiges et pétioles tomenteux et longuement pubescents, hirsutes, ferrugineux; nervures pubescentes à hirsutes à la face supérieure; inflorescences ♂ contractées sur un pédoncule :

α) Feuilles oblongues à ovales elliptiques, acuminées au sommet, de 15-25 cm de long et de 5,5-13 cm de large. *E. capituliflorum*

β) Feuilles largement ovales, acuminées et longuement mucronées au sommet, de 9-12 cm de long et de 6-18 cm de large. *E. villosum*

3° Répartition des espèces.

- 1 — *E. apiculatum* Troupin :
RÉP. UNIE DE TANZANIE, Mts Usambara.
- 2 — *E. capituliflorum* (Diels) Troupin :
CAMEROUN : Grand Batanga, Bipende.
- 3 — *E. cordifolium* Mang. & Miège :
CÔTE D'IVOIRE : Adiopodoumé, lagune Ebrié.
- 4 — *E. cuneatum* Keay :
GHANA : Yamoransa près de Cape Coast.
- 5 — *E. delagoense* (N. E. Brown) Diels :
MOZAMBIQUE : Manica e Sofala, Sul do Save, Lourenço Marqués.
NATAL : Belvedere farm, Makakini Plats, Chupanga.
- 6 — *E. exellianum* Troupin :
RWANDA-BURUNDI : Lac Mohasi, Région du Mosso.
OUGANDA : Entebbe.
ZAMBIE : Fort Rosebery, Lac Bangwelu, Lac Mweru.
- 7 — *E. ferrugineum* (Diels) Keay :
SIERRA LEONE : Njala, Kennema.
LIBERIA : Grand Bassa, Bushrod Isl., Fishtown.
- 8 — *E. glabrum* Diels ex Troupin :
CAMEROUN : Yaoundé.
- 9 — *E. mangenotii* Guil. & Debray :
CÔTE D'IVOIRE : Tabou.
- 10 — *E. scandens* Mang. & Miège :
CÔTE D'IVOIRE : Adiopodoumé, Grand-Bassam, Moyenne Sassandra.
GHANA : Atabadi, Elmina.
LIBERIA : Jabroke, Webo-dist.
- 11 — *E. undulatum* Hiern :
ANGOLA : Cuanza Norte.
CONGO : Lac Albert.
CÔTE D'IVOIRE : Man.
- 12 — *E. villosum* (Exell.) Troupin :
ANGOLA : Çabinda.
CONGO : Bas-Congo (Kimuenza); Forestier Central (Flandria, Yanga, Dzelo, lac Léopold II); Kasai (Popokabaka, Kikwit).
MAYUMBE PORTUGAIS.

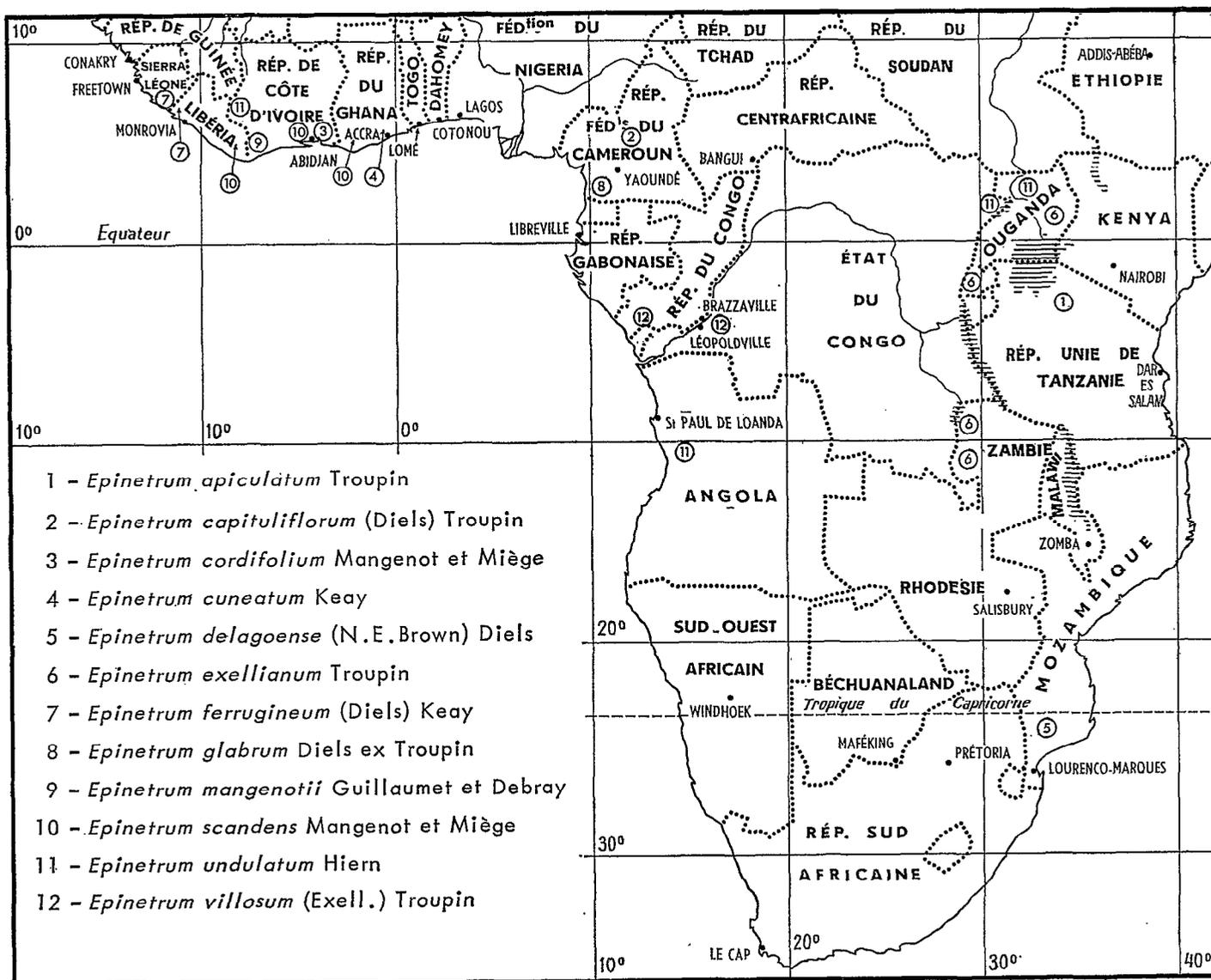
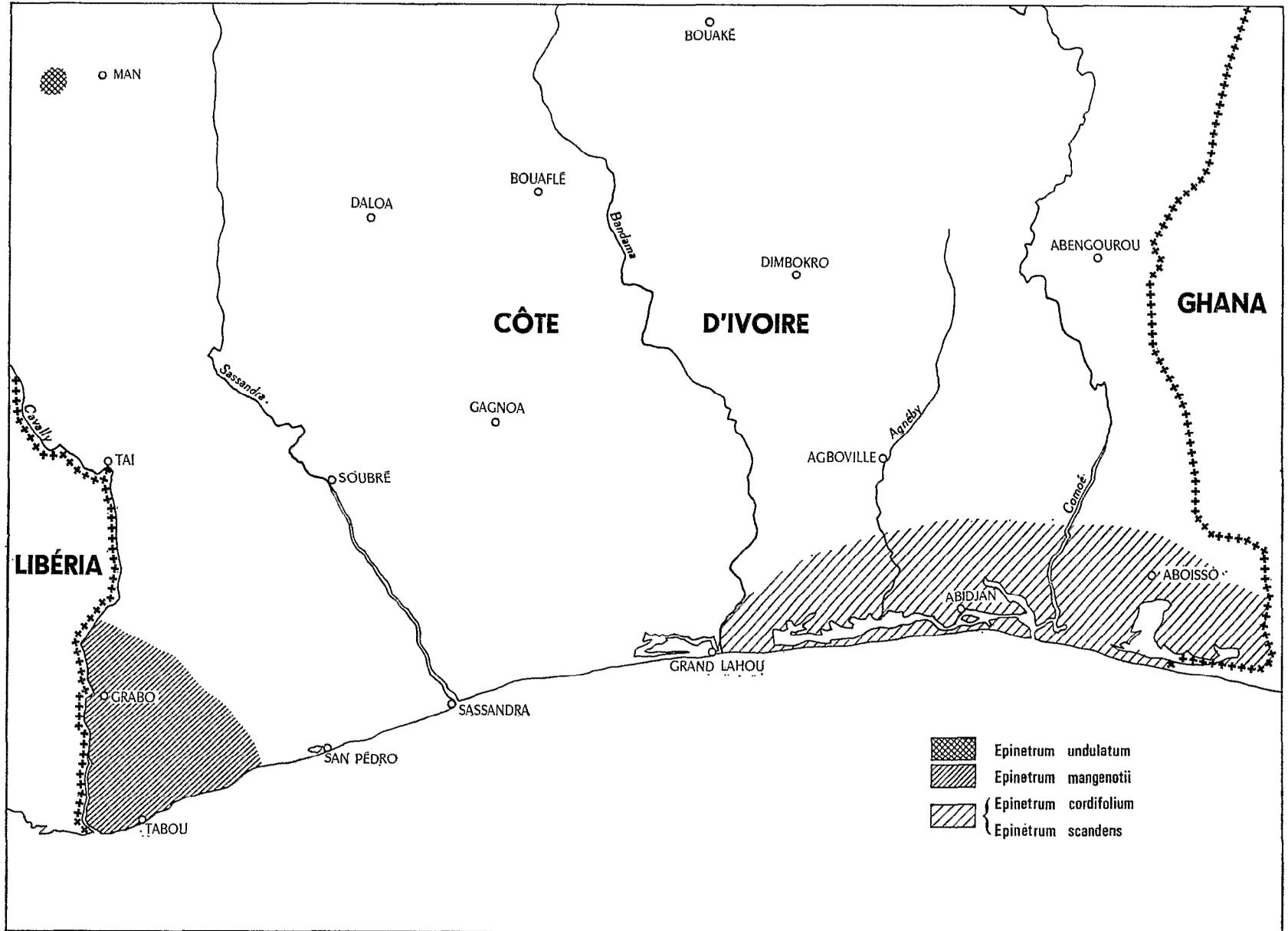


PLANCHE I



4° Les *Epinetrum* de Côte d'Ivoire. (Pl. 2).

Malgré les nombreuses prospections botaniques effectuées en Côte d'Ivoire depuis le début du siècle, il a fallu attendre 1951 pour que des représentants de ce genre y soient découverts.

A cette date, G. MANGENOT et J. MIÈGE ont décrit deux espèces nouvelles : *E. cordifolium* et *E. scandens*, et rapporté un spécimen de la région de Man (forêt de Sangouiné) à l'*E. undulatum* (78).

Depuis, *E. scandens* a été signalé au Ghana et au Libéria : pays limitrophes; *E. cordifolium* reste, pour l'instant, propre à la Côte d'Ivoire.

En 1961, nous avons trouvé, avec J. L. GUILLAUMET, dans la région de Tabou, une espèce nouvelle décrite sous le nom *E. mangenotii* (40).

Notre étude actuelle se limitera à celle d'Epinetrum cordifolium Mang. et Miège et d'Epinetrum mangenotii Guill. et Debray.

CHAPITRE II

A. — ÉTUDE DE L'*EPINETRUM CORDIFOLIUM*. G. MANGENOT et J. MIÈGE.

1° Port

Le port d'*Epinetrum cordifolium* varie avec son écologie.

Lianescente, dans son habitat primitif de sous-bois de forêt dense où la luminosité est faible, cette plante n'atteint cependant jamais de très grandes dimensions, la plus grande longueur observée étant de l'ordre de cinq mètres. Dans ces conditions, la floraison et la fructification sont toujours discrètes.

Si la luminosité et l'insolation augmentent, la plante se présente comme un sous-arbrisseau de 60 cm à 1 m de hauteur, n'ayant jamais de tiges volubiles. Ces conditions se trouvent réunies après un défrichement de forêt au cours duquel la plante a été coupée près du sol.

Nous avons eu l'occasion d'observer, au cours d'une expérience de « savanisation » où le sol avait été mis à nu, que l'*Epinetrum cordifolium* avait été l'un des premiers à reprendre le terrain sous forme de sous-arbrisseaux en peuplement serré, alors que les spécimens de l'espèce étaient peu visibles et clairsemés sous la forêt primitive. Dans ces conditions de luminosité, la plante fleurit et fructifie abondamment.

De tels plants recépés ont fait l'objet d'une plantation expérimentale dans un sol sableux et ombragé.

Au bout de deux ans (la reprise étant relativement longue), la plante a émis des tiges volubiles nécessitant l'emploi de tuteurs de 2 à 3 m de hauteur.

2° Morphologie et anatomie des organes

a) RACINES :

Description :

Les racines, de couleur brunâtre et n'excédant jamais 1 cm de diamètre, peuvent atteindre en longueur 30 à 50 cm. Elles sont disposées en faisceau, enracinées verticalement et profondément.

Une coupe transversale effectuée dans une racine assez grosse montre une série de faisceaux libéro-ligneux, en forme de coin, disposés en cercle dans un parenchyme mou qui a tendance à se condenser par dessiccation. (Pl. 3)

Structure anatomique :

Au-dessous du suber bien développé se trouve une très mince couche de parenchyme cortical.

Le péricycle comprend un anneau étroit, homogène et continu de fibres scléreuses à section polygonale.

Les faisceaux libéro-ligneux, en nombre variable suivant l'âge de la racine, sont allongés, coniques, pénétrant assez loin vers le centre.

Le liber primaire est écrasé contre le péricycle, le bois secondaire est parsemé de larges vaisseaux.

Les rayons médullaires sont larges, très grands, et leurs cellules contiennent beaucoup d'amidon; des gouttelettes d'huile ont été aussi mises en évidence à l'aide du rouge écarlate.

Dans des racines plus âgées, l'assise cambiale peut se mettre à fonctionner entre les faisceaux libéro-ligneux déjà existants, pour donner naissance, alors, à de nouveaux faisceaux plus petits. Des vaisseaux de bois primaire subsistent à la périphérie de la moelle. Celle-ci est moins développée que dans la tige et occupe un tiers du diamètre, elle contient des inclusions huileuses.

b) TIGE :

Description :

Les jeunes rameaux sont chlorophylliens et recouverts de poils leur donnant un aspect pubescent blanchâtre. Les adultes sont couverts d'un suber grisâtre glabrescent.

Les entre-nœuds sont courts dans les plants arbustifs; dans les tiges lianescentes qui s'enroulent d'une façon lâche sur les supports, ils sont très allongés.

Structure anatomique :

L'épiderme bien différencié comporte, de place en place, des poils tecteurs unisériés, bicellulaires; la cellule basale très développée est enchassée dans le parenchyme cortical, la deuxième cellule externe est allongée et constitue le poil proprement dit. (Pl. 3)

Le parenchyme cortical, peu développé, contient de l'amidon; il est parsemé de cellules scléreuses.

Le péricycle est formé d'amas de fibres scléreuses, en forme d'arc, disposés en face des faisceaux libéro-ligneux. Entre chaque arc et au niveau des rayons médullaires, très étroits et parfois écrasés entre deux faisceaux, se trouve un amas de cellules scléreuses à section polygonale et disposées lâchement.

Les faisceaux libéro-ligneux, ovoïdes, placés en cercle près de la périphérie, sont très nombreux (40 pour une tige de 3 mm), et constituent une véritable armature souple et résistante à la fois qui font ressembler la coupe de la tige à un tube.

Le liber est écrasé contre les fibres péricycliques, le bois est régulier et parsemé de gros vaisseaux.

A la base de ces faisceaux se trouve un parenchyme ligneux primaire cellulosique, séparé de la moelle par quelques cellules scléreuses.

Le parenchyme médullaire, très lâche, occupe les deux-tiers du diamètre; il contient de l'amidon et des matières grasses.

c) FEUILLES :

Description :

Le pétiole long de 5 à 8 cm, épaissi aux deux extrémités, est recouvert de poils tecteurs blancs. (Pl. 5)

Le limbe ovale ou ovale elliptique, de 8 à 15 cm de longueur et de 5 à 8 cm de largeur, est cordé à la base, peu acuminé et mucroné au sommet; il est papyracé, glabre, sauf sur les nervures.

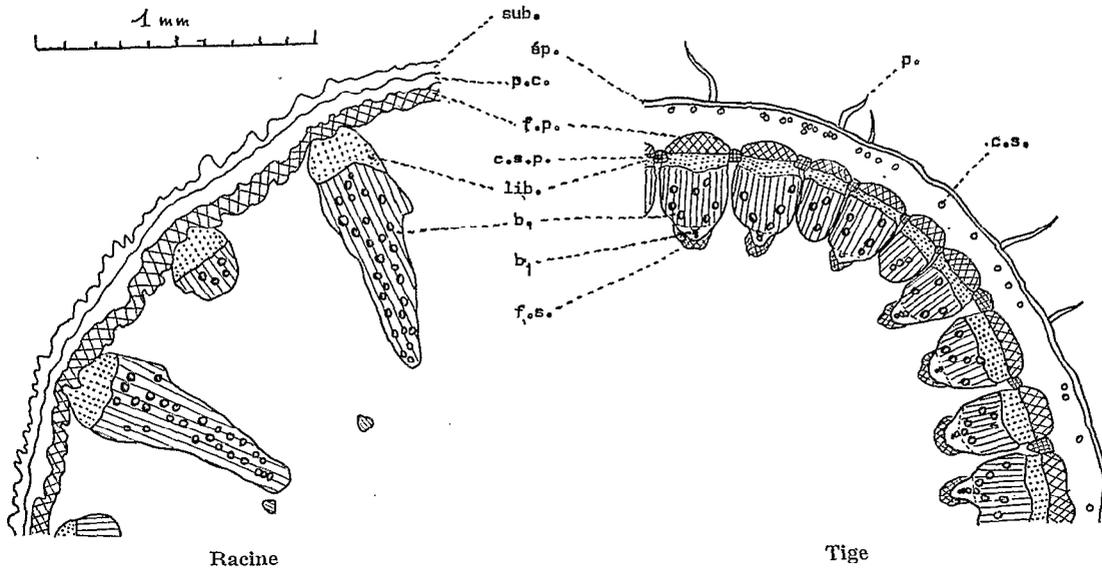
La nervation (*) primaire est composée de 3 à 5 nervures palmées (actinodromes). Les nervures secondaires, en particulier celles ayant pour origine la nervure principale, sont également réparties de la base au sommet et de part et d'autre de cette nervure; elles se terminent vers le bord du limbe par une série de festons (type brochidodrome).

Les champs intersecondaires, délimités par la première paire de nervures primaires et la première paire de nervures secondaires située sur la nervure principale, sont divergents, tendent à se rapprocher des bords du limbe et forment un angle de 60° environ.

Structure anatomique :

Le limbe présente, en coupe transversale, (Pl. 4) une nervure médiane canaliculée à la face supérieure, presque circulaire et très saillante, à la face inférieure. Des poils tecteurs parsèment cette nervure. Au-dessous de l'épiderme supérieur à grosses cellules, se trouve un parenchyme homogène.

(*) Nous remercions M. J. Mouron de nous avoir fait profiter de son travail inédit sur la morphologie foliaire en milieu tropical.

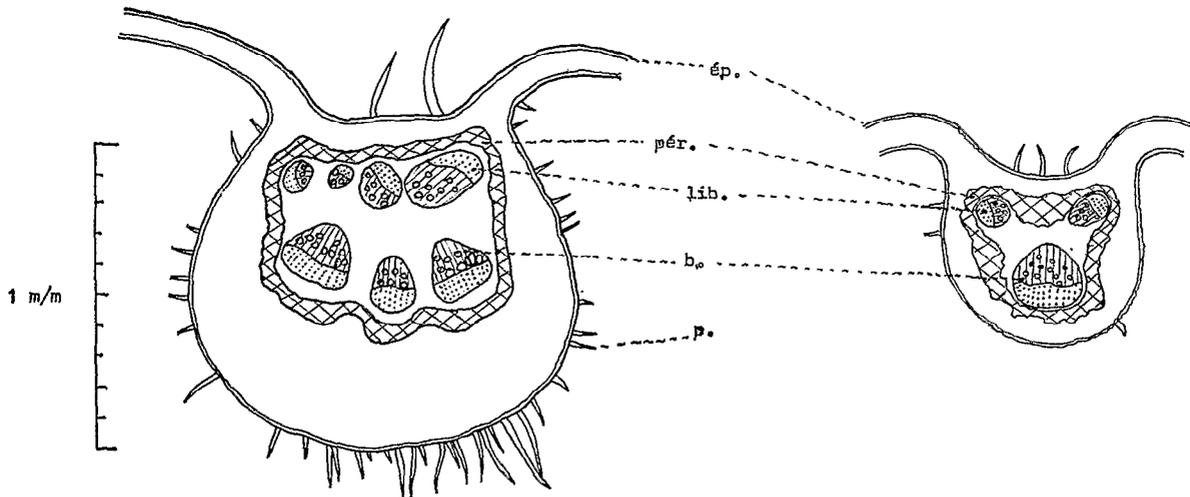


Racine

Tige

Epinetrum cordifolium
Mangenot et Miège

Sub., suber; ép., épiderme; p.c., parenchyme cortical; f.p., fibres péricycliques;
c.s.p., cellules scléreuses péricycliques; lib., liber; b., bois; b₁, bois primaire;
f.s., fibres sclérifiées; p., poils; c.s., cellules scléreuses.



Epinetrum cordifolium
Mangenot et Miège

Epinetrum mangenotii
Guillaumet et Debray

Coupe transversale du limbe dans la région de la nervure médiane
ép., épiderme; pér., péricycle; lib., liber; b., bois; p., poil tecteur.

La nervure inférieure, cylindrique et très saillante, comporte en son centre un appareil conducteur constitué par 5 à 7 faisceaux libéro-ligneux, entourés par un anneau irrégulier de péricycle à fibres scléreuses. Les faisceaux disposés circulairement comportent à la périphérie un liber normal et vers le centre, un bois parsemé de très gros vaisseaux.

d) FLEURS :

Les inflorescences ♂ se présentent sous forme de cymules axillaires, solitaires et lâches, composées de 2 à 5 fleurs.

La fleur est solitaire, disposée au sommet de pédoncules de 0,3 à 1,5 cm de long et densément blanc pubescent.

Les fleurs ♂ ont 9 sépales, verticillés par 3, tomenteux grisâtre à la face extérieure, glabres et plus foncés à la face intérieure. Le verticille extérieur porte 3 sépales triangulaires de 0,7 à 1 mm de long et de large; les 3 médians sont ovales triangulaires de 2 à 4 mm de long sur 1 à 1,7 mm de large; les 3 internes sont oblongs elliptiques de 6 à 9 mm de long et de 2 à 2,25 mm de large, longuement soudés, de couleur jaune, d'apparence pétaloïde.

Les pétales, très petits, 0,5 mm de long et de large, d'apparence écailleuse, sont disposés à la base du stipe du synandre; au nombre de 6, réniformes, subcharnus et épaissis sur le bord, ils présentent quelquefois 3 à 5 poils ferrugineux dans la partie centrale.

Le synandre a 3 à 3,5 mm de long, il est porté par une colonne de 2 à 2,5 mm de long constituée par les filets des étamines; les anthères au nombre de 20 à 30 sont disposées sur le cône formé par la concrescence des filets.

Les inflorescences ♀ sont en cymules axillaires, portant 1 à 2 fleurs solitaires. Les pédoncules ont de 1 à 2 mm de long. Les carpelles, distincts, au nombre de 6, sont serrés les uns contre les autres et recouverts de longs poils soyeux.

e) FRUITS :

Ces 6 carpelles dont certains avortent, donnent à maturité des drupes oranges, ovoïdes, latéralement comprimées, courtement hispides, de 2,5 à 3 cm de long et de 2 cm de diamètre, le style est déjeté sur le côté.

Chaque drupe renferme, à l'intérieur d'un endocarpe coriace, une graine en croissant.

3° Écologie

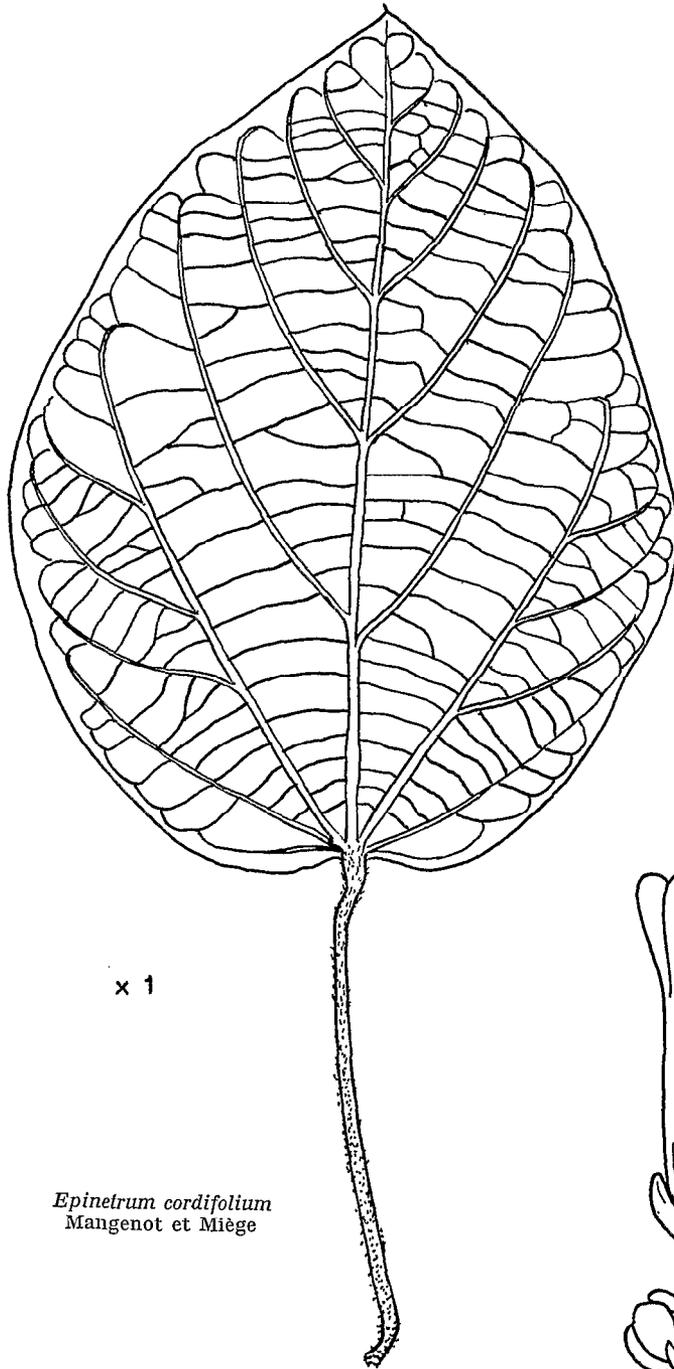
Décrit par MANGENOT et MIÈGE en 1951, l'*Epinetrum cordifolium* n'a jusqu'à présent été signalé qu'en Côte d'Ivoire. (Pl. 2)

Sa présence se localise à la forêt hygrophile, sur sables et grès tertiaires, qui, sous des formes plus ou moins dégradées, se situe principalement dans le Sud du pays, de part et d'autre du système lagunaire, qui du Bandama à la frontière du Ghana borde le littoral sur 250 km.

La répartition de cette espèce et son abondance relative ont conduit G. MANGENOT (76) à en faire un élément de son association à *Turreanthus* et *Heisteria*, caractéristique de ces sols pauvres en argile sous climat humide (plus de 1 700 mm de précipitation).

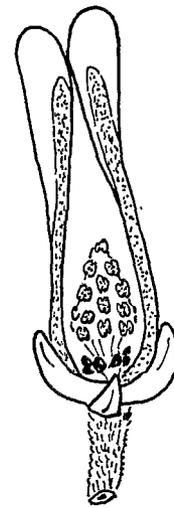
4° Utilisation locale

Les Ebriés, qui l'appellent « K'Bayapi », considèrent l'*Epinetrum cordifolium* comme toxique pour les moutons; ils utilisent cependant, en boisson ou en lavement, une macération de racines pour ses propriétés stimulantes et aphrodisiaques.



x 1

Epinetrum cordifolium
Mangenot et Miège



fleur ♂ (x 5)

Chez les Abourés qui le nomment « Eprènevi », on attribue à cette plante des propriétés sédatives qui la font prescrire en instillations nasales (pulpe de racines délayée dans un peu d'eau) pour calmer les agités. Elle est donnée en complément de traitements à base de racines de *Rauwolfia vomitoria* Afz. (Apocynacée).

Les femmes l'utilisent en lavement contre les règles douloureuses et comme hémostatique en cas d'hémorragies utérines.

Chez les hommes atteints de blennorragie, la pulpe de racines administrée par voie rectale serait un bon décongestif pelvien.

Ces différentes informations, assez contradictoires, sont dues, semble-t-il, à une différence de posologie. L'alcaloïde principal de la plante s'étant révélé excitant neuro-musculaire à faible dose et paralysant à forte dose (*).

B. — ÉTUDE DE L'EPINETRUM MANGENOTII. J. L. GUILLAUMET et M. M. DEBRAY.

1° Description originale

Epinetrum Mangenotii J. L. Guillaumet et M. M. Debray sp. nov.

Suffrutex 1 m altus, radix perpendicularis. Rami juveniles pullo-pubescentes cum pilis rufi (circa 2 mm longa), adulti cortice griseotecti et pubescentes. Petiolus pullo-pubescentis cum pilis rufi, circa 10 cm longus, utrisque extremis pulvinatus. Lamina papyracea, cinereo-virescens, supra glabra, infra glabrata cordiformis, ad basim cordiformis (5-12 cm longa, 4-8 cm lata), ad acumen apiculata, (15 mm longus), lanceolata-elliptica ad basim cuneata in foliis minoribus. Nervi tenuiter pubescentes, supra sulcati, infra prominentes, primarii basales 7-palmatas, secundarii 2-4, tertiarii sicut scalae gradus.

Inflorescentia ♂ in axillaribus cymulis, solitariis, ± congestis, 3-5 floris. Pedunculus dense, pullo-pubescentis, 0,5-1 cm longus, pedicelli 3-5 mm longi. Sepala 9, omnia extus setoso-pubescentia, 6 exteriora lanceolata (0,75-1 mm), 3 interiora carnulenta, in urnula apice breviter triloba connata, circa 4,5 mm longa. Petala 6, carnulenta, glabra, 0,75 mm longa. Stamina 20 in claviforme synandrio connata (3 mm longus et 1,5 mm latus). Loculi antherarum transverse dehiscentes.

Inflorescentia ♀ in axillaribus cymulis, plerumque 1-3 floris. Pedunculus circa 0,5 mm longus. Sepala 9, pubescentes, 6 exteriora lanceolata prope linearia, 3 interiora similia sepalarum floris ♂. Petala 3, triangularia, pilosa, 0,2 mm. Carpella 6, libera, lageniforma, dense pilosa. Styli subuliformes.

Fuctus in 1-6 drupis, drupae aurantiacae, ovatae, 2,5-3 cm longae, 1,5-2 cm latae. Exocarpium carnosum breviter hispidus.

2° Port

Jamais lianescente, toujours à l'état de sous-arbrisseau, cette espèce atteint 1,50 m dans les sous-bois de forêt; aux endroits où la luminosité est plus grande, sa taille diminue et se situe autour de 0,50 m.

Son port est caractéristique : elle présente au bout de deux à trois longues tiges un bouquet de feuilles. Si elle est recépée, le nombre des tiges augmente et la plante se présente plus feuillue et moins haute.

(*) Nous remercions M. M. BRUNAUD et Mme J. NAVARRO du Centre de Recherches des Établissements CLIN-BYLA de nous avoir fait part des résultats de leur étude physiologique sur la cycléanine.

3° Morphologie et anatomie des organes

a) RACINES :

De morphologie et de structure identiques à l'*Epinetrum cordifolium*, les racines présentent sous une assise de suber : un parenchyme cortical très réduit, un anneau de fibres péricycliques large et des faisceaux libéro-ligneux, distincts, séparés par de larges rayons parenchymateux qui sont celluloseux à la périphérie et sclérifiés vers la moelle.

Des faisceaux libéro-ligneux plus réduits mettent en évidence un fonctionnement ultérieur de l'assise cambiale entre les faisceaux déjà existants.

La moelle est relativement peu développée.

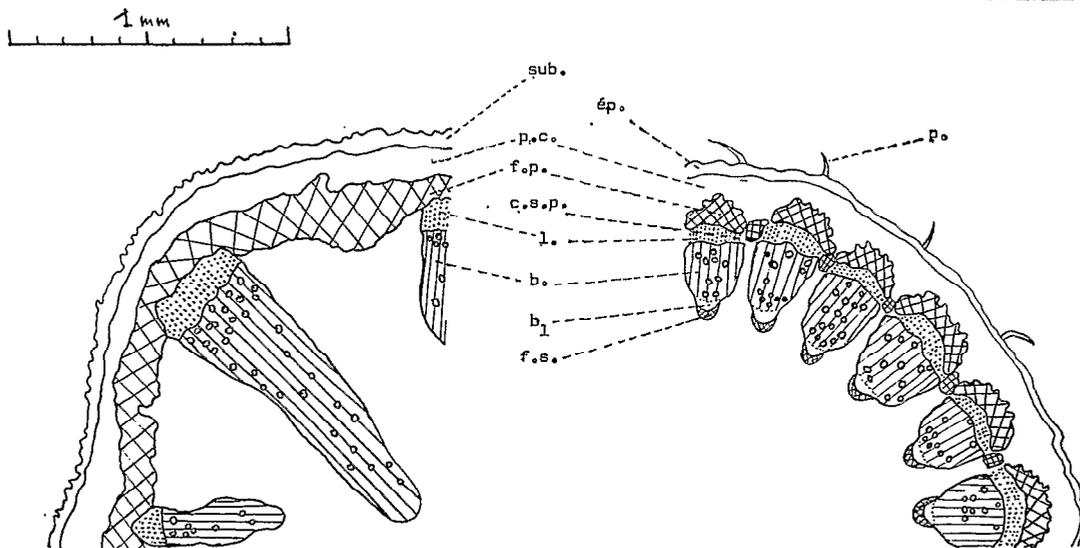
Il faut noter la présence d'un amidon abondant et d'inclusions huileuses dans les cellules de la moelle et des rayons médullaires.

b) TIGES :

Jamais lianescents, les rameaux sont droits, verticaux, rarement ramifiés, sauf par recépage accidentel. Ils portent à leur extrémité une touffe de feuilles; les jeunes tiges qui sont chlorophylliennes ont une pubescence courte formée de poils roux; les adultes présentent une écorce grisâtre légèrement pubescente.

La structure anatomique est identique à celle des tiges de l'*Epinetrum cordifolium*. L'épiderme est séparé de l'anneau discontinu des arcs de fibres péricycliques par un parenchyme cortical peu développé. Au-dessous se trouve un cercle périphérique formé de très nombreux faisceaux libéro-ligneux accolés les uns aux autres. Au centre, une moelle abondante occupant les deux-tiers du diamètre contient quelques grains d'amidon (Pl. 6).

PLANCHE 6



Racine

Epinetrum mangenotii
Guillaumet et Debray

Tige

sub., suber; ép., épiderme; p.c., parenchyme cortical; f.p., fibres péricycliques; c.s.p., cell. scléreuses péricycliques; l., liber; b., bois; b₁., bois primaire; f.s., fibres scléreuses pérимédullaires; p., poils.

c) FEUILLES :

Description :

Le pétiole, plus long et plus mince que dans l'*Epinetrum cordifolium*, atteint 10 cm de longueur; il est recouvert de poils courts, roussâtres et est épaissi aux deux extrémités (Pl. 7).

Le limbe papyracé, d'un vert sombre, glabre à la face supérieure, glabrescent à la face inférieure, est cordé à la base chez les feuilles adultes; il mesure 5 à 12 cm de long et 4 à 8 cm de large. Il est terminé par un acumen bien marqué, de 2 à 3 cm de longueur, légèrement mucroné à l'apex. Il est elliptique, lancéolé et cuné à la base chez les jeunes feuilles.

Les nervures recouvertes sur les deux faces de poils tecteurs bicellulaires, présentent des caractères bien marqués et constants qui sont un critère de différenciation avec l'*Epinetrum cordifolium*.

Les nervures primaires, au nombre de 5 à 7, sont basales et palmées; à la différence de l'*Epinetrum cordifolium*, elles ont tendance à se rejoindre toutes à l'apex de la feuille (type acrodrome).

Les nervures secondaires sont presque toujours implantées très haut sur la nervure principale et jamais dans la première moitié de cette nervure, ce qui limite des champs intersecondaires dressés le long de la nervure médiane (0°), alors que ces champs sont nettement divergents chez *Epinetrum cordifolium*.

Les nervures tertiaires sont disposées parallèlement dans chaque champ et imitent les barreaux d'une échelle.

Structure anatomique :

Ces feuilles diffèrent de celles de l'*Epinetrum cordifolium* par une texture plus fine quant à l'épaisseur du limbe et au diamètre des nervures (Pl. 4).

Sous un épiderme à grosses cellules, dont quelques-unes sont différenciées en poils tecteurs au niveau des nervures et sur les deux faces, se trouve une parenchyme homogène.

Au centre de la nervure et entouré d'un anneau de fibres péricycliques se trouvent 4 à 5 faisceaux libéro-ligneux, dont le bois présente de très gros vaisseaux.

d) FLEURS :

Voisines de l'*Epinetrum cordifolium*, les fleurs s'en différencient cependant par un synandre plus réduit comportant 15 à 20 étamines au lieu de 30 en moyenne chez le précédent.

Les sépales externes sont plus courts que ceux du verticille intermédiaire, eux-mêmes plus longs, plus grêles que ceux de l'*Epinetrum cordifolium* et quelquefois réfléchis à l'anthèse; les inflorescences mâles sont aussi moins diffuses et moins fleuries.

Les inflorescences ♂ sont en cymules axillaires, solitaires, plus ou moins condensées. Elles portent 3 à 5 fleurs.

Les pédoncules sont fortement pubescents, ont 0,5 à 1 cm de long; les pédicelles ont 3 à 5 mm.

Les sépales au nombre de 9, pubescents à l'extérieur sont disposés en 3 verticilles de 3, les 6 externes sont lancéolés (0,75 à 1 mm), les 3 internes sont charnus, soudés en forme d'urne courtement trilobée au sommet, d'environ 4,5 mm de long.

Les 6 pétales, charnus, sont poilus et ont 0,75 mm de long.

Une vingtaine d'étamines sont soudées en un synandre en forme de cône stipité de 3 mm de long et de 1,5 mm de large. Les loges des anthères sont à déhiscence transversale.

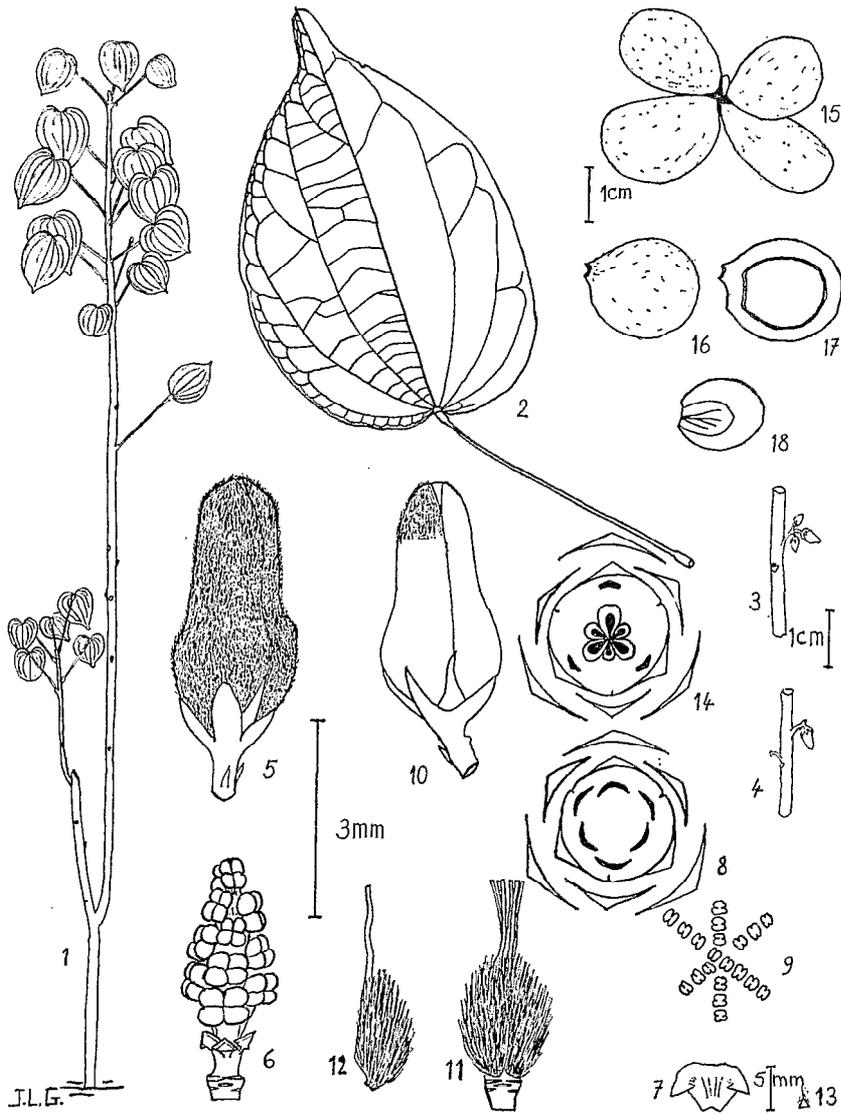
Les inflorescences ♀ sont aussi en cymule axillaire; en général, elles portent 1 à 3 fleurs ayant un pédoncule de 0,5 mm de longueur.

Les fleurs ont 9 sépales pubescents dont les 6 externes sont linéaires lancéolés et les 3 internes semblables à la fleur.

Les pétales au nombre de 3 sont triangulaires, poilus et mesurant 0,2 mm.

Le gynécée est composé de 6 carpelles libres, densément velus.

PLANCHE 7



Epinetrum Mangenotii J. L. Guillaumet et M. M. Debray : 1, port; 2, feuille; 3, inflorescence ♂; 4, inflorescence ♀; 5, fleur ♂; 6, synandre; 7, pétale de la fleur ♂; 8, diagramme de la fleur ♂; 9, disposition schématique des étamines; 10, fleur ♀; 11, gynécée; 12, carpelle vu latéralement; 13, pétale de la fleur ♀; 14, diagramme de la fleur ♀; 15, fruit; 16, drupe vue latéralement; 17, coupe longitudinale d'une drupe; 18, graine vue latéralement, tégument enlevé. — (1 à 14 : J. L. Guillaumet 1193, type : 15 à 18 : J. L. Guillaumet 1793).

e) FRUITS ET GRAINES

Les fruits sont composés de 1 à 6 drupes, oranges, ovées, de 2 à 2,5 cm de long et de 1,5 à 2 cm de large.

Le mésocarpe est charnu, l'épicarpe courtement hispide.

Ces fruits sont, en général, de taille plus petite et de couleur plus soutenue que ceux de *Epinetrum cordifolium*.

La graine, incluse dans l'endocarpe coriace, est retournée sur elle-même en forme de croissant, chaque drupe en contient une.

4^o Répartition et écologie

Cette plante fut trouvée pour la première fois en 1961, par J. L. GUILLAUMET et nous-même, au cours d'une prospection exceptionnelle qui n'a pu être effectuée qu'avec un important support logistique fourni par l'armée.

Cette marche de 120 km avait pour but de traverser en un large demi-cercle la forêt inexploree et inhabitée, qui s'étend au sud-ouest de la Côte d'Ivoire, au nord de la ville de Tabou.

Plus tard, de nouvelles stations de la plante furent trouvées dans des endroits plus accessibles, mais faisant partie, toujours, de la même région.

De ces différentes observations, il découle que :

- a) Cette plante est une endémique Bas-Cavaliennne; elle ne pousse que dans l'arrière-pays de Tabou, jusqu'à une distance de 80 km au nord de cette localité. Les prospections ont été limitées à l'Ouest par le fleuve Cavally, qui sépare la Côte d'Ivoire du Libéria, mais il est probable qu'elle se trouve aussi en territoire libérien.
- b) Dans cette région *Epinetrum cordifolium* n'a jamais été trouvé. Le plus proche spécimen signalé l'a été par E. ADJANOHOON entre Soubré et Taï (1), c'est-à-dire beaucoup plus au Nord, dans une forêt à faciès différent.
- c) La région du Sassandra a déjà fait l'objet d'études floristiques; de par la répartition de certaines espèces caractéristiques, G. MANGENOT (76) en a déduit un « faciès sassandrien ». Ce faciès a été retrouvé par E. ADJANOHOON et J. L. GUILLAUMET (2) de Soubré à Tabou. Mais ils ont pu déterminer entre Grabo et San Pedro un endémisme particulier, « centre d'endémisme explicable peut-être par un climat très particulier et l'histoire passée des flores ». *Epinetrum mangenotii* fait certainement partie de ce groupe restreint des « Sassandraiennes ».

5^o Utilisation locale

Se trouvant dans une région très peu peuplée et où les rares habitants sont beaucoup plus marins que terriens, les renseignements ethnobotaniques sont très rares sur cette plante.

Un seul guérisseur « Krou » nous l'a désignée pour être odontalgique.

C. — COMPARAISON DES DEUX ESPÈCES

Ces deux espèces possèdent un certain nombre de caractères communs qui les séparent des autres espèces du genre :

port en général suffrutescent,

grandes feuilles cordiformes longuement pétiolées,

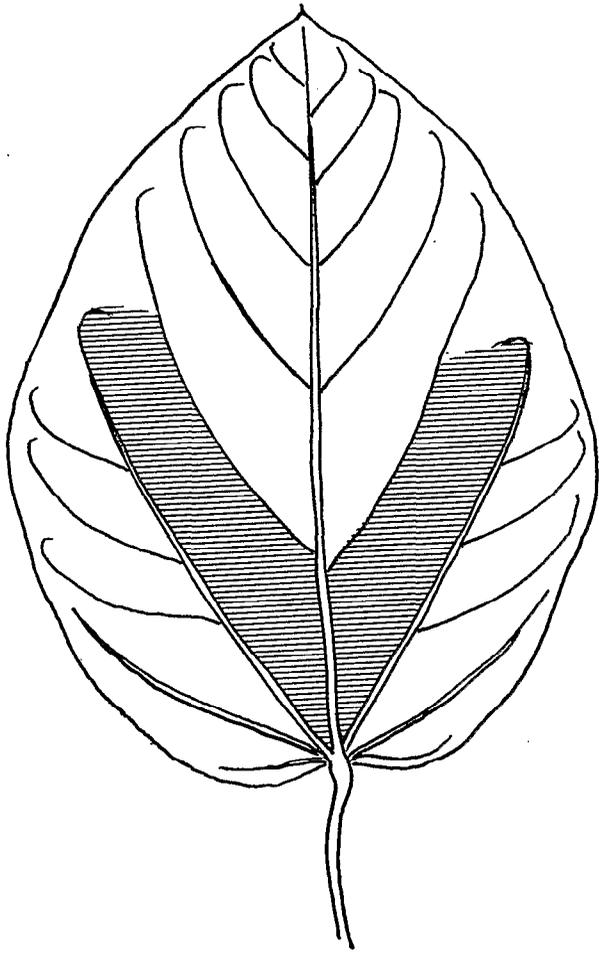
racine pivotante qui, lors de la germination, apparaît longtemps avant la tigelle, inflorescence en cymes lâches.



EPINETRUM CORDIFOLIUM
G. MANGENOT et J. MIEGE
Pied ♀

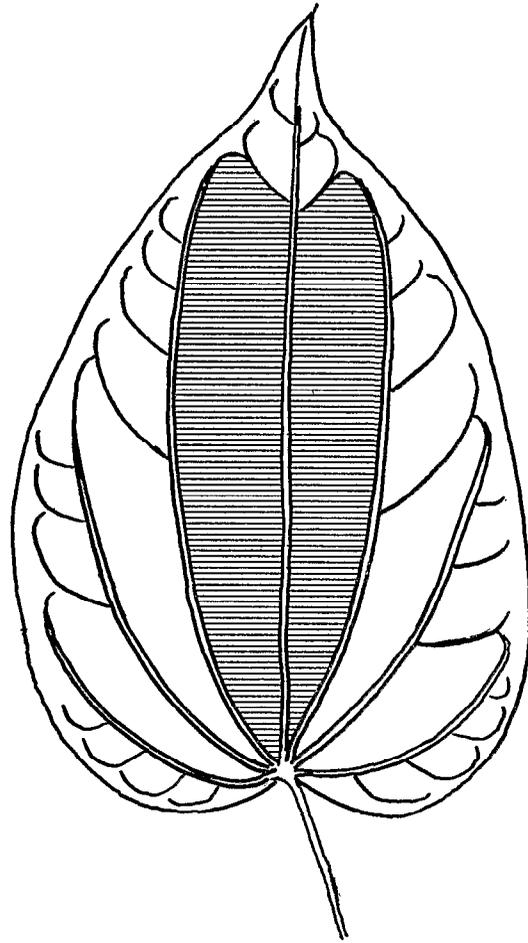


EPINETRUM MANGENOTII
J.-L. GUILLAUMET et M.-M. DEBRAY
Pied ♀



Epinetrum coraifolium
Mangenot et Miège

Nervation



Epinetrum mangenotii
Guillaumet et Debray

PLANCHE 9

Mais d'autres caractères les distinguent nettement :

| | E. cordifolium | E. mangenotii |
|----------|---|--|
| Port | Parfois lianescent. | Jamais lianescent dans les mêmes conditions. |
| Feuilles | — 5 nervures primaires brochidodromes. — champs intersecondaires divergents (60°). — acumen à peine marqué. | — 7 nervures primaires acrodromes. — champs intersecondaires dressés (0°). — franchement acuminées, pétiole plus grêle et plus long. |
| Fleurs | — environ 30 étamines. — sépales externes courts et trapus. | — Inflorescence moins diffuse, environ 20 étamines. — sépales externes plus longs, plus grêles et parfois réfléchis à l'anthèse. Sépales internes coalescents plus élancés. |
| Fruits | | en général plus petits. |

Des graines d'*Epinetrum mangenotii* plantées au Centre O.R.S.T.O.M. d'Adiopodoumé (Côte d'Ivoire), donc dans des conditions écologiques (sol, température, hygrométrie), différentes de son milieu d'origine, ont donné des sujets mâles et femelles qui ont fructifié dans de très bonnes conditions et ont conservé tous leurs caractères spécifiques depuis trois ans.

Il en est de même des plants transplantés dans les mêmes conditions.

Cependant, afin de pousser l'expérimentation jusqu'au bout et de s'assurer définitivement de l'individualité de cette plante, des essais d'hybridation avec l'*Epinetrum cordifolium* sont actuellement en cours.

ÉTUDE CHIMIQUE

Par les drogues qu'elle fournit à la Matière Médicale et par ses alcaloïdes curarisants, la famille des Ménispermacées a intéressé depuis longtemps les chimistes. Mais les alcaloïdes des plantes de cette famille n'ont été étudiés systématiquement, jusqu'à présent, qu'en Extrême-Orient et en Amérique du Sud.

L'école japonaise de H. KONDO et M. TOMITA en sont actuellement à près de 200 publications sur ce sujet et c'est à eux qu'on est redevable de la plupart des structures de ces alcaloïdes.

T. R. GOVINDACHARI et S. BHATTACHARJI aux Indes, M. KUPCHAN, J. D. DUTCHER et H. KING aux États-Unis ont, entre autres, grandement contribué, pour leur part, à la connaissance du contenu alcaloïdique des Ménispermacées indiennes et sud-américaines.

Les Ménispermacées africaines (y compris Madagascar) ont fait l'objet, jusqu'à maintenant, de peu de travaux suivis. Il faut citer cependant :

- E. HECKEL & F. SCHLAGDENHAUFEN sur les genres *Tinospora* et *Cocculus* (42).
- L. BEAUQUESNE sur les genres *Tinospora* et *Cocculus* (9).
- R. PARIS & J. LE MEN sur le *Stephania Dinklagei* Diels (87).
- A. RESPLANDY sur le *Burasaia madagascariensis* (90). (91).
- E. CASTAGNE sur le *Triclisia gillettii* (20).
- T. S. GITHENS sur le *Cissampelos torulosa*, le *Triclisia Saccleuxii* et le genre *Antizoma* (37).

Pour notre part, nous avons collaboré à la mise en évidence de phaéanthine dans le *Triclisia patens* de Côte d'Ivoire (17) et développons ici l'étude des alcaloïdes d'un genre africain pas encore étudié jusqu'à présent : le genre *Epinetrum*.

A. — PRINCIPE DES MÉTHODES DE RECHERCHE ET D'EXTRACTION DES ALCALOÏDES

1° Essais préliminaires.

Entrepris dans de nombreux pays tropicaux (*), pour la recherche des alcaloïdes, ces premiers essais consistent à effectuer une macération chlorhydrique des différentes parties de la plante fraîche, à filtrer et à faire agir les réactifs de MAYER et de DRAGENDORFF.

Dans les filtrats des organes de ces deux plantes, on observe un fort précipité, soluble à chaud ou en milieu éthanolique. Ces dernières réactions ont pour but d'éliminer toute action perturbatrice des albuminoïdes qui coagulent par la chaleur et qui sont insolubles dans l'éthanol.

Une confirmation de ces tests, entreprise au laboratoire, est réalisée par une extraction éthero-chloroformique (3-1 en volume) sur de la poudre de plante séchée et humectée d'ammoniaque, afin de déplacer les alcaloïdes sous leur forme, base qui est soluble dans les solvants organiques.

L'extraction de cette phase organique par une solution chlorhydrique et l'action des réactifs de MAYER et de DRAGENDORFF provoque un précipité volumineux.

Nous pouvons en déduire la présence dans les organes d'*Epinetrum cordifolium* et d'*Epinetrum mangenotii*, d'alcaloïdes sous forme de bases faibles, extractibles en milieu alcalin par des solvants organiques.

2° Techniques d'extractions des alcaloïdes totaux.

Deux méthodes ont été utilisées :

- extraction éthero-chloroformique dans un extracteur de Soxhlet,
- lixiviation alcoolique.

a) EXTRACTION ÉTHÉRO-CHLOROFORMIQUE

La poudre est tout d'abord épuisée par l'éther de pétrole. Les liqueurs extractives sont agitées avec une solution d'acide chlorhydrique à 5 %, qui enlève les alcaloïdes qu'elles ont pu avoir extraits.

Les marcs dégraissés sont essorés et séchés, puis humectés par de l'ammoniaque au 1/2, afin de déplacer les alcaloïdes bases, qui, sous cette forme, sont extractibles par les solvants organiques. Deux solvants sont utilisés successivement : l'éther, puis le chloroforme.

Après chaque extraction, les phases organiques sont épuisées par une solution chlorhydrique à 5 %; cette dernière est ensuite lavée à l'éther, puis neutralisée et alcalinisée à l'aide d'ammoniaque ou de carbonate de sodium, qui déplacent alors les alcaloïdes à l'état de bases insolubles. Les alcaloïdes sous cette forme sont dissous par de l'éther, puis par du chloroforme. Chacune des solutions est filtrée, desséchée sur du sulfate de sodium anhydre et évaporée à sec.

Il est à noter, qu'au cours de l'extraction étherée des poudres de racines, on remarque la formation de cristaux d'alcaloïdes sur les parois du ballon. Cette précipitation n'a pas lieu pour les feuilles.

(*) Entre autres, en Australie et Nouvelle-Guinée (105), (106); à Bornéo (5); aux États-Unis (104); à Madagascar (82); en Malaisie (51), (52); aux Philippines (38); aux Hawaii (92) et à Hong-Kong (6).

| Rendement de cette extraction en alcaloïdes | | Éther de pétrole | Éther | CHCl ₃ | Total |
|---|----------|------------------|-------|-------------------|-------|
| <i>E. cordifolium</i> | feuilles | 0 | 1,6 | 3,9 | 5,5 % |
| | racines | 0,1 | 2,0 | 4,7 | 6,8 % |
| <i>E. mangenotii</i> | feuilles | 0 | 1,8 | 3,2 | 5 % |
| | racines | traces | 1,7 | 3,7 | 5,4 % |

b) LIXIVIATION ALCOOLIQUE

Cette méthode a été expérimentée sur 1 000 g de racines d'*Epinetrum cordifolium* à titre de comparaison (tableau n° 1).

La lixiviation est réalisée, après macération préalable, avec de l'éthanol à 70° contenant 5 % d'acide acétique.

Après élimination de l'alcool par distillation, l'extrait acide obtenu est filtré sur « Hyfflosu-percel », lavé à l'éther et au chloroforme. Ce dernier solvant extrait une certaine quantité d'alcaloïdes (résidu L = 7,00 g).

La solution mère acide, lavée à l'éther et au chloroforme est alcalinisée au moyen d'ammoniaque pur à pH = 7-8.

Une première extraction est effectuée; une seconde est ensuite réalisée après alcalinisation à pH = 10 (résidu M = 13,7 g.). On termine l'extraction au même pH par du chloroforme (résidu N = 25,5 g).

Les eaux mères renferment encore une certaine quantité d'alcaloïdes (bases phénoliques), décelables au réactif de MAYER.

Le rendement en alcaloïdes totaux est de 4,7 %. Ce faible pourcentage est dû à la multiplicité et à la longueur des opérations qui favorisent les phénomènes d'oxydation et altèrent les alcaloïdes. Il est certain, aussi, qu'une quantité assez importante de bases est restée dans les eaux mères, alcaloïdes phénoliques en particulier.

Les extractums obtenus sont beaucoup moins propres que ceux provenant de l'extraction au Soxhlet et donnent des traînées à la chromatographie.

3° Étude en chromatographie sur couche mince.

La chromatographie en couche mince sur plaque de gel de silice nous a permis de connaître la physionomie générale de la composition alcaloïdique de chaque plante, de chaque partie de plante et de chaque fraction d'extraits obtenus.

a) ÉTUDE DES ALCALOÏDES TOTAUX EXTRAITS PAR MACÉRATION ÉTHÉRO-CHLOROFORMIQUE

Les macérations éthéro-chloroformiques, qui nous ont servi pour la confirmation des tests de présomption nous ont donné, après extraction de la phase chlorhydrique, des alcaloïdes totaux. Ces extraits reflètent assez bien, qualitativement, la composition du contenu alcaloïdique des différentes parties de la plante.

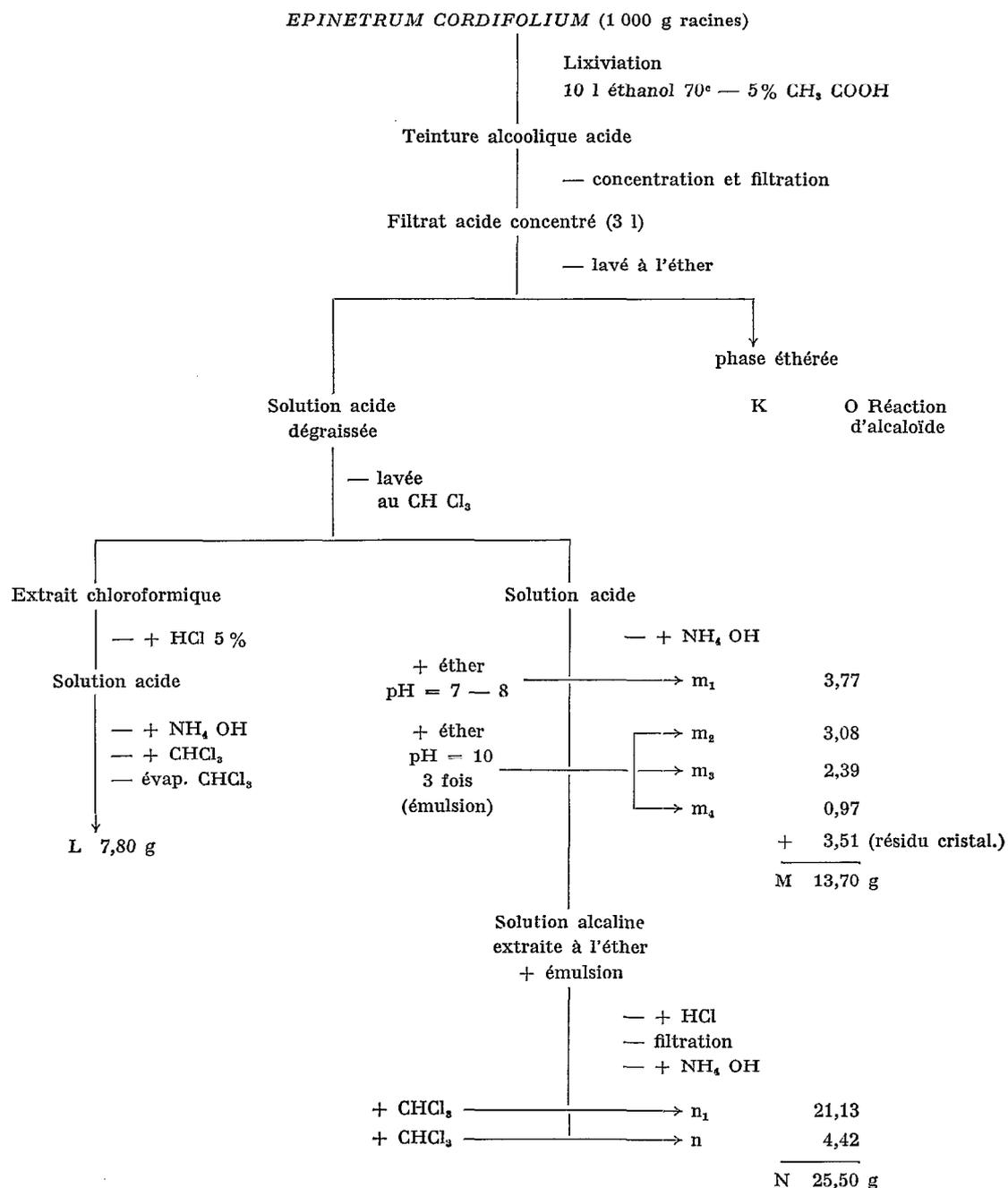


TABLEAU N° 1

Cette première chromatographie nous indique la présence de quatre bases dans les feuilles d'*Epinetrum cordifolium*, dont deux prédominantes, et de trois bases, en quantité variable, dans les racines d'*E. cordifolium* et dans les feuilles et les racines de *E. mangenotii* (voir tableau n° 2).

Si les racines des deux espèces d'*Epinetrum* semblent avoir la même composition alcaloïdique (base A + B + C, avec prédominance marquée de A et de C), par contre la base A est déficitaire dans les feuilles de *E. cordifolium* et la base C l'est dans les feuilles de *E. mangenotii*.

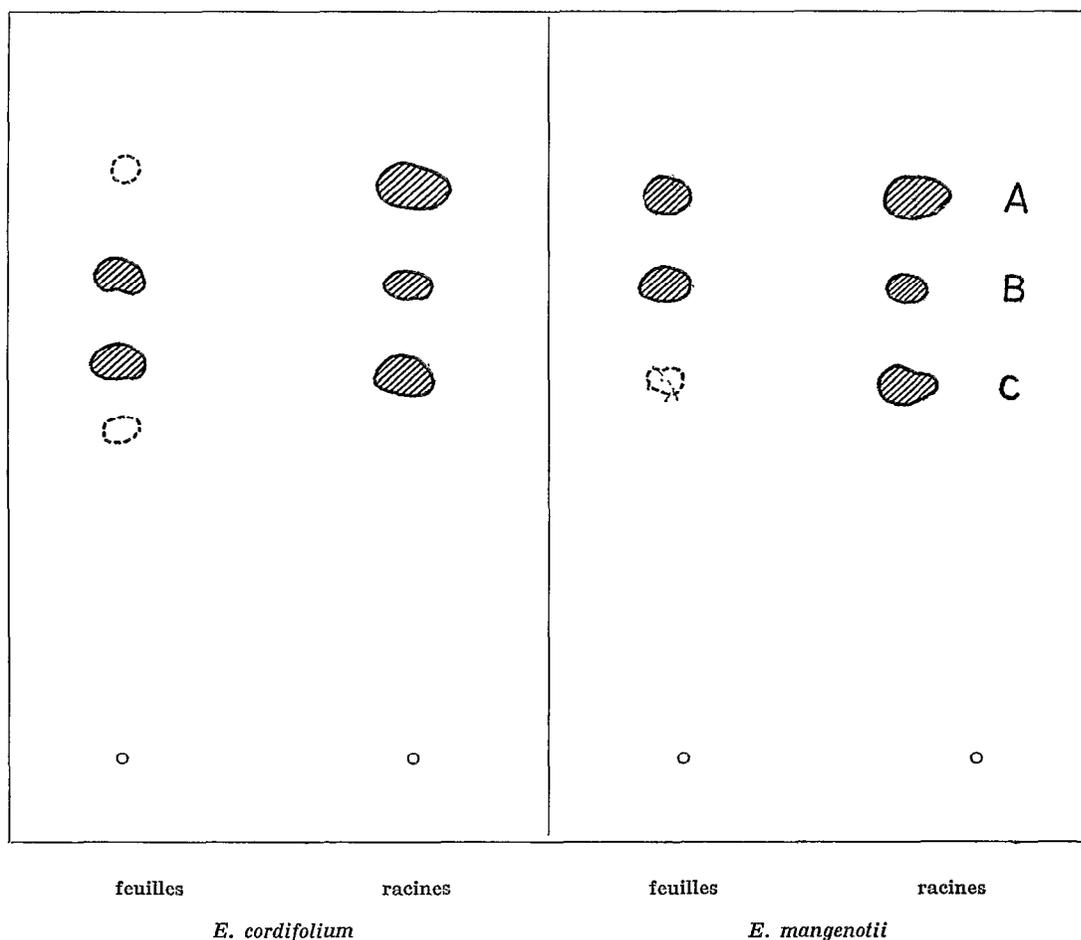


TABLEAU N° 2

Nous nommerons Base A l'alcaloïde qui correspond à la tache de R_F 0,75

Base B " " " " R_F 0,62

Base C " " " " R_F 0,53

dans les conditions opératoires.

b) ÉTUDE DES ALCALOÏDES EXTRAITS PAR L'ÉTHÉR ET LE CHLOROFORME
DANS L'APPAREIL DE SOXHLET

Toutes les extractions éthéro-pétroliques et éthérées, ainsi que les cristaux apparus sur les parois du ballon pendant l'opération, montrent à la chromatographie une tache importante de R_F 0,75 et quelques impuretés situées à un R_F plus bas.

Les extractions chloroformiques sont composées d'un mélange des trois bases A-B-C et de quelques traînées indéterminées à partir du point de départ de la chromatographie.

c) ÉTUDE DES ALCALOÏDES EXTRAITS PAR LIXIVIATION ALCOOLIQUE

Le déroulement de cette opération a permis d'isoler trois fractions L, M, N.

La fraction L, provenant de l'extraction par le chloroforme acide, présente une tache importante de $R_F = 0,74$ (base A); des traces de deux autres alcaloïdes de R_F plus faibles sont perceptibles.

La fraction M, provenant de l'extraction par l'éther en milieu neutre et alcalin, présente une tache importante de même R_F (base A), ainsi que des traces d'autres alcaloïdes d'importance variable, suivant le rang des extraits partiels obtenus.

La fraction N, de couleur brune, présente au contraire les trois taches de l'extrait total de la plante. Ces taches ont un R_F correspondant aux bases A, B et C.

La composition alcaloïdique de ces plantes étant maintenant située, il reste à effectuer l'isolement et la purification de ces bases en vue de leur identification chimique.

4° Séparation et cristallisation des bases A, B et C.

Le but de cette opération est d'obtenir, en quantité relativement importante, des échantillons purs d'alcaloïdes. Si l'extraction procure dans un état de pureté relative la base A, il n'en est pas de même pour les bases B et C qui se trouvent toujours en mélange. Mais l'emploi de la chromatographie sur colonne d'une part, et la mise à profit de différences de solubilité d'autre part, ont permis leur isolement.

Le principe et le déroulement des opérations ont été les mêmes pour toutes les extractions.

A titre d'exemple, nous traiterons :

- a) — La séparation par chromatographie sur colonne des Bases A, B et C des extraits chloroformiques des racines d'*Epinetrum cordifolium*.
- b) — La séparation directe de la base A.
- c) — La séparation directe de la base C.
- d) — Les essais d'obtention de la base B.

a) SÉPARATION PAR CHROMATOGRAPHIE SUR COLONNE DES BASES A, B ET C
DES EXTRAITS CHLOROFORMIQUES DES RACINES D'ÉPINETRUM CORDIFOLIUM

Les extraits chloroformiques, fraction N, qui contiennent les trois bases, sont repris à reflux par le benzène (tableau n° 3).

La partie soluble dans ce solvant est chromatographiée sur colonne d'oxyde d'aluminium « Merck » standardisé.

Les éluions successives sont effectuées à l'aide de benzène, d'éther, de méthanol et des mélanges intermédiaires de ces solvants.

Dans les fractions correspondant au mélange benzène-éther 50 % et à l'éther pur, passe la totalité de la base A seule.

La base B apparaît dans les fractions éluées au mélange éther-méthanol 2 %, mais elle est bientôt souillée de base C.

Au changement de pourcentage (éther-méthanol 5 %) une fraction de base C pure est isolée, mais la suite de la chromatographie ne donne plus qu'un mélange des bases B et C.

La partie de la fraction N insoluble dans le benzène est ensuite traitée par du méthanol à reflux, la faible quantité d'alcaloïdes dissoute dans ce solvant s'est révélée être de la base C presque pure.

EPINETRUM CORDIFOLIUM

FRACTION N (20 g)

— + C₆ H₆ reflux (1 l)

— filtration

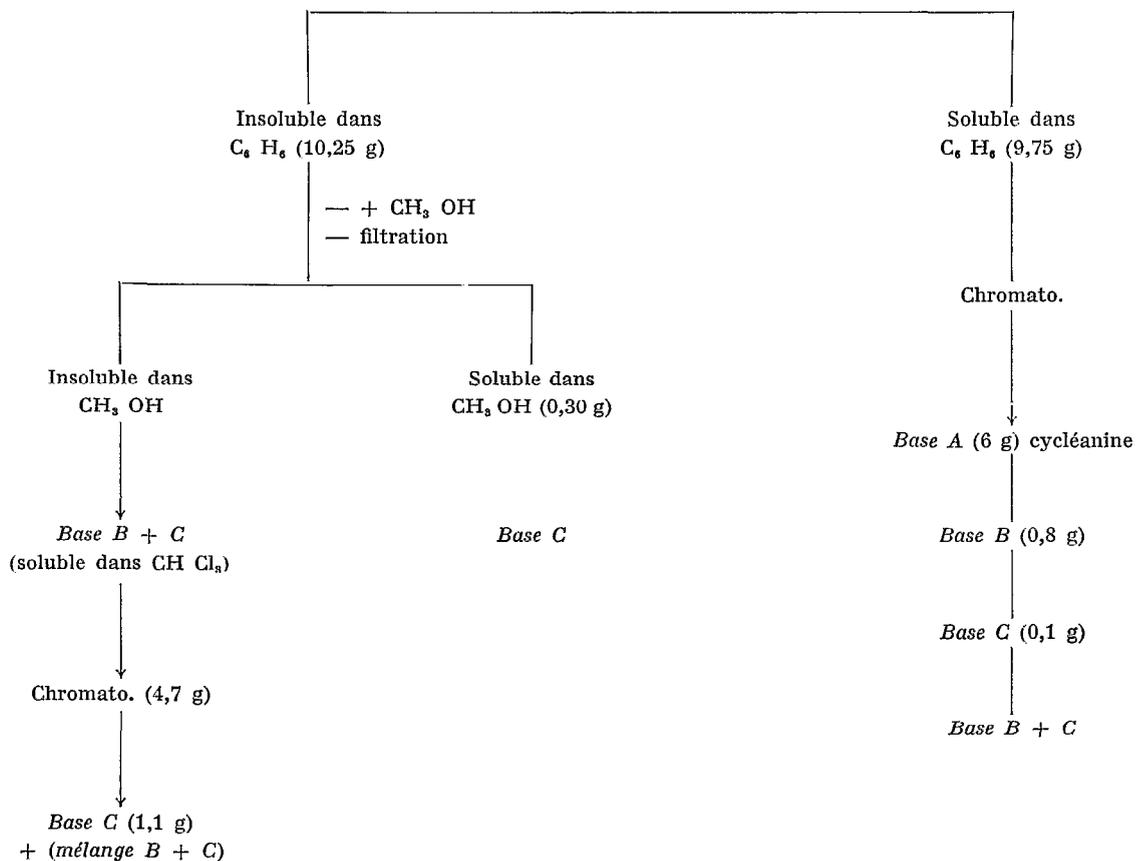


TABLEAU N° 3

Enfin, la fraction N insoluble dans le benzène et le méthanol est dissoute dans du chloroforme à l'ébullition, puis soumise à la chromatographie sur colonne d'alumine. Il passe dans les premières fractions éluées au chloroforme une importante quantité de base C pure; les autres fractions éluées par le chloroforme-méthanol étant constituées par un mélange de bases B et C.

b) SÉPARATION DE LA BASE A

Tous les extraits étherés des parties des plantes, dégraissées à l'éther de pétrole, abandonnent au cours de la concentration de grandes quantités de base A. Cette base a été purifiée par chromatographie sur colonne d'alumine après solubilisation dans le benzène.

Le produit obtenu est dissout dans le minimum d'acétone bouillant et filtré. La solution acétonique laisse déposer, par refroidissement, de longues aiguilles blanches qui sont séchées sous vide poussé à 100°. Ces cristaux chromatographiés en couche mince présentent une tache unique de $R_F = 0,75$.

c) SÉPARATION DE LA BASE C

Isolée difficilement à l'état pur, des chromatographies sur colonne, cette base a pu cependant être obtenue dans d'autres conditions :

- par épuisement méthanolique de l'extrait chloroformique N déjà épuisé par le benzène.
- par macération éthéro-chloroformique des feuilles d'*Epinetrum cordifolium*.

Nous avons effectué, en effet, au cours des essais préliminaires, une macération éthéro-chloroformique (3-1) de poudre de feuilles d'*Epinetrum cordifolium*. Les extraits organiques ont été épuisés par une solution chlorhydrique à 5 % et cette phase aqueuse, elle-même réextraite par une solution éthéro-chloroformique (3-1).

Tous les alcaloïdes s'y dissolvent aisément en deux extractions (contrôle par le réactif de MAYER), mais au bout de quelques minutes, cette phase organique se trouble, un louche blanc important se forme et des cristaux apparaissent et précipitent.

Ces cristaux, séparés par filtration, recristallisés dans le méthanol et séchés à 100° sous vide poussé, présentent une tache unique à la chromatographie sur couche mince et se sont confondus avec la tache de $R_F = 0,53$, correspondant à la base C des alcaloïdes totaux.

d) SÉPARATION DE LA BASE B

Seule la base B n'a pu être obtenue que par chromatographie sur colonne. Elle est éluee aux premières fractions contenant du méthanol, et encore d'une façon très fugace.

Nous avons essayé de séparer les quantités importantes de mélange A et B, en particulier par chromatographie en couche épaisse, sans résultats satisfaisants. Cependant, la petite quantité obtenue a été purifiée par cristallisation dans l'acétone. Elle correspond au spot de $R_F 0,62$, apparaissant sur les chromatoplaques en couche mince des alcaloïdes totaux.

Rendements.

Du fait de la séparation difficile des bases B et C, l'étude des rendements n'a pu se faire d'une façon stricte. Mais les racines des deux *Epinetrum* étudiés renferment en moyenne 6 % d'alcaloïdes totaux composés pour moitié au moins de base A.

L'autre moitié renferme la base B et la base C, avec prédominance nette de ce dernier alcaloïde.

| | | | |
|--------|---|---------|---|
| Base A | ≠ | 3 — 4 | % |
| Base B | ≠ | 0,5 — 1 | % |
| Base C | ≠ | 2 — 2,5 | % |

**B. — ÉTUDE CHIMIQUE DES BASES A, B ET C
DE L'EPINETRUM GORDIFOLIUM ET DE L'EPINETRUM MANGENOTII**

Base A.

La base A cristallisée de l'acétone se présente sous forme de longues aiguilles blanches F 262-263°, (α)_D²⁰ — 25° ($c = 0,8$ éthanol).

De formule brute $(C_{19}H_{21}O_3N)_n$, la molécule comporte pour $n = 1$, deux groupements méthoxy dosés par la méthode de Zeisel et un groupement méthylimino dosé par la méthode de Hertzig-Mayer, visibles à 2801 et 2857 cm^{-1} sur le spectre infra-rouge (Planche n° 10).

L'atome d'oxygène supplémentaire n'est pas engagé dans une fonction carbonylée, ni dans une fonction hydroxylée, comme l'indique l'absence de bandes dans le spectre infra-rouge, dans les régions 1750-1600 cm^{-1} et 3300-3600 cm^{-1} respectivement.

Ce spectre présente les caractéristiques d'une absorption benzénique (bandes — C=C — à 1580 et 1600 cm^{-1}), notamment celle d'un noyau 1-4 disubstitué à 807 cm^{-1} .

Elle présente un spectre ultra-violet λ max. $m \mu$ 227 (log. $\epsilon = 4,63$), 277 (log. $\epsilon = 3,69$) non modifié en milieu acide et alcalin (Planche n° 11).

Base B.

La base B, cristallisée dans l'acétone, est une poudre microcristalline blanche, F 245-246°; (α)_D²⁰ — 22°5 ($c = 1$ éthanol).

L'analyse centésimale concorde avec la formule brute $C_{37}H_{40}O_6N_2$ et la présence de deux groupements méthylimino et de trois groupements méthoxy y est mise en évidence par les techniques précitées.

Le spectre infra-rouge est très voisin de celui de la base A, ce qui laisse supposer une étroite parenté entre les deux alcaloïdes (Planche n° 10).

Le spectre ultra-violet λ max. $m \mu$ 229 (log. $\epsilon = 4,76$), 276 (log. $\epsilon = 3,84$), très voisin aussi du précédent en milieu neutre subit, en revanche, un important déplacement bathochrome en milieu alcalin (Planche n° 12), ce qui semble indiquer la présence d'une ou plusieurs fonctions phénoliques.

Base C.

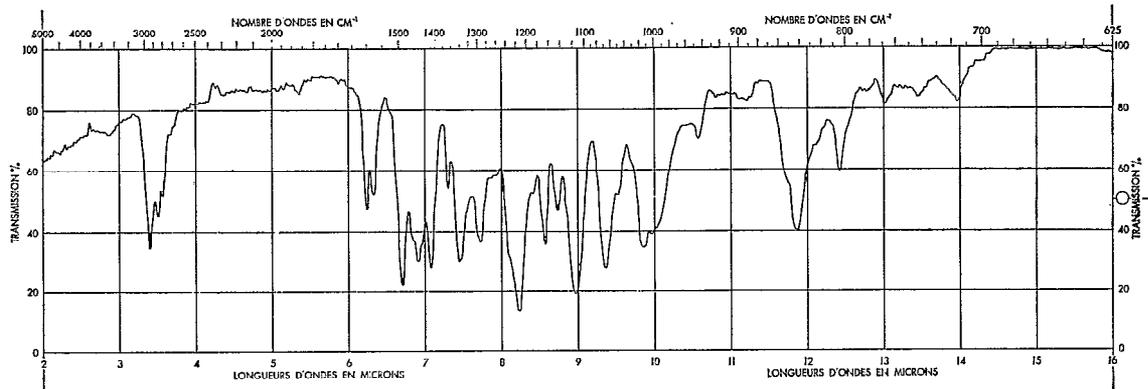
Cristallisée du méthanol, sous forme d'aiguilles microcristallines F 300° (déc.); (α)_D²⁵ + 114° (HCl 0,1 N $c = 0,25$), la base C répond à la formule brute $(C_{18}H_{19}O_3N)_n$.

Pour $n = 1$, elle comporte un groupement méthylimino et un groupement méthoxy.

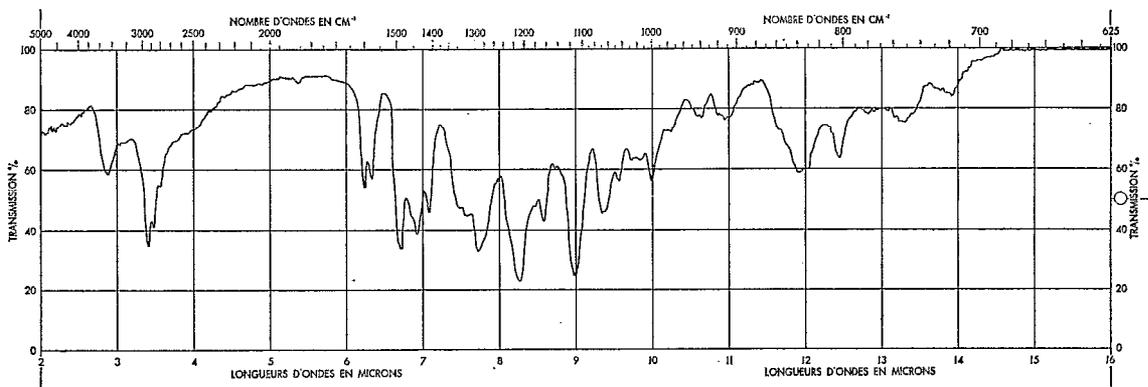
Le spectre ultra-violet λ max. $m \mu$ 230 (log. $\epsilon = 4,04$), 282 (log. $\epsilon = 3,22$) est encore ici fortement déplacé en milieu alcalin, dénotant ainsi la présence de fonctions phénoliques, en accord avec la présence sur le spectre infra-rouge d'une bande à 3550 cm^{-1} (phénol en 0 — d'un méthoxy) (36) (Planches n° 10 et 13).

Le spectre infra-rouge est très voisin de celui de la base B.

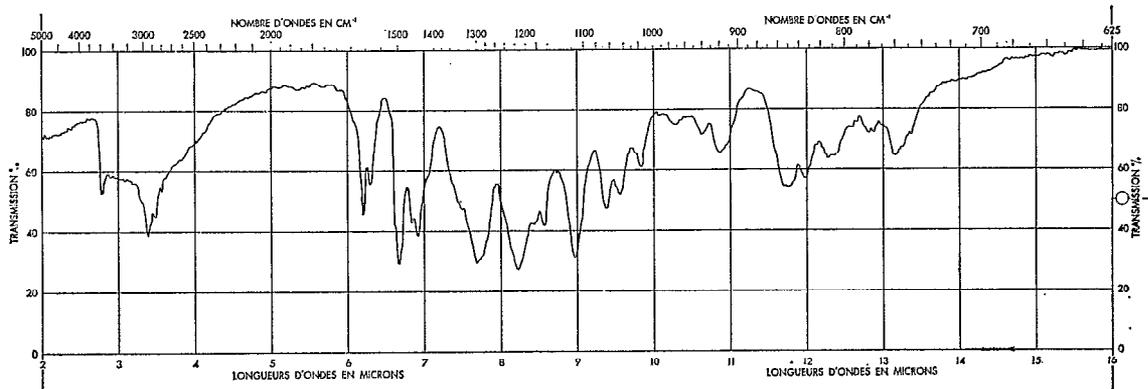
PLANCHE 10



CYCLÉANINE



NORCYCLÉANINE



ISOCHONDODENDRINE

Spectres I.R. (pastilles K Br)

PLANCHE 11

BASE A

cycléanine

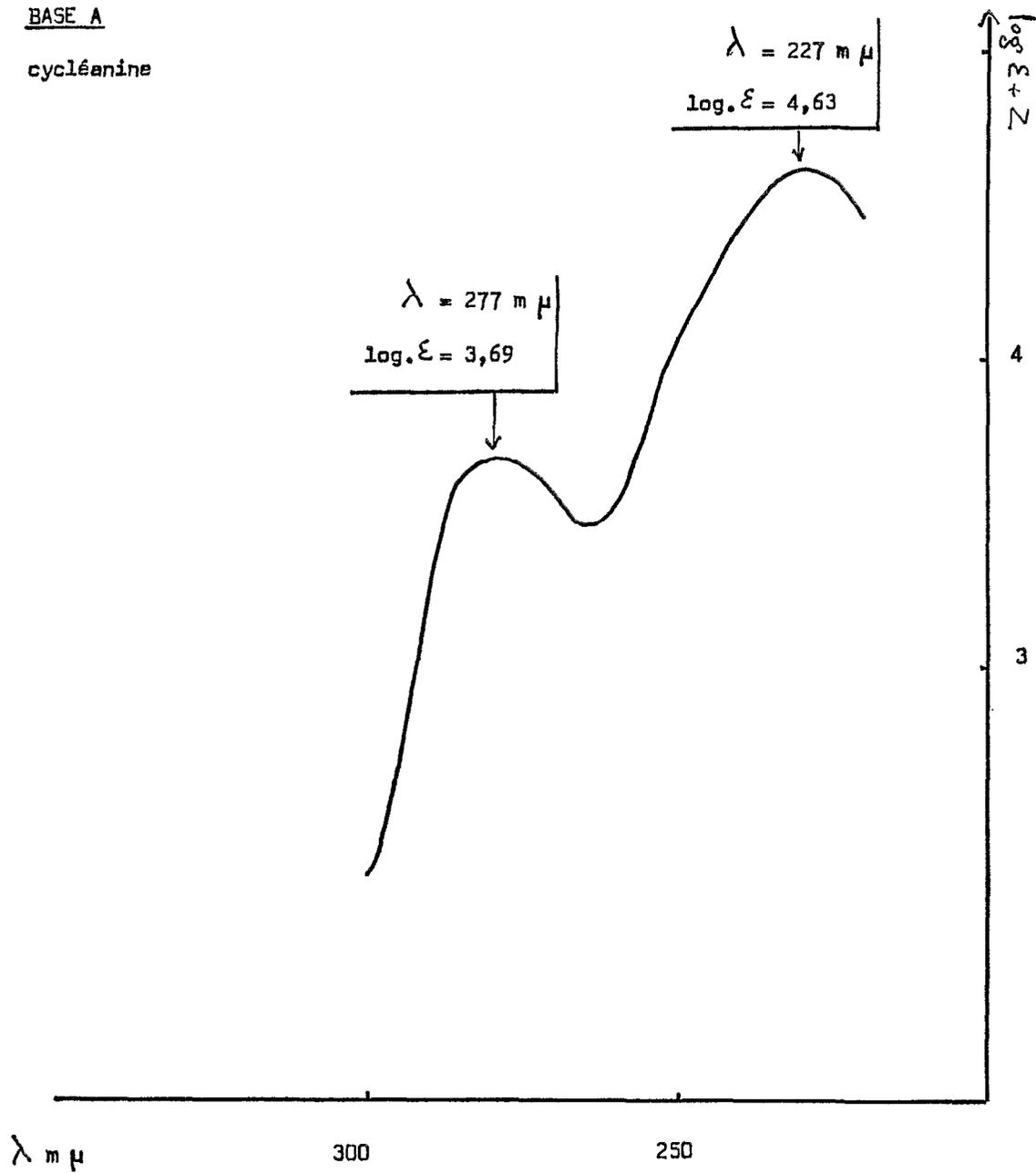


PLANCHE 12

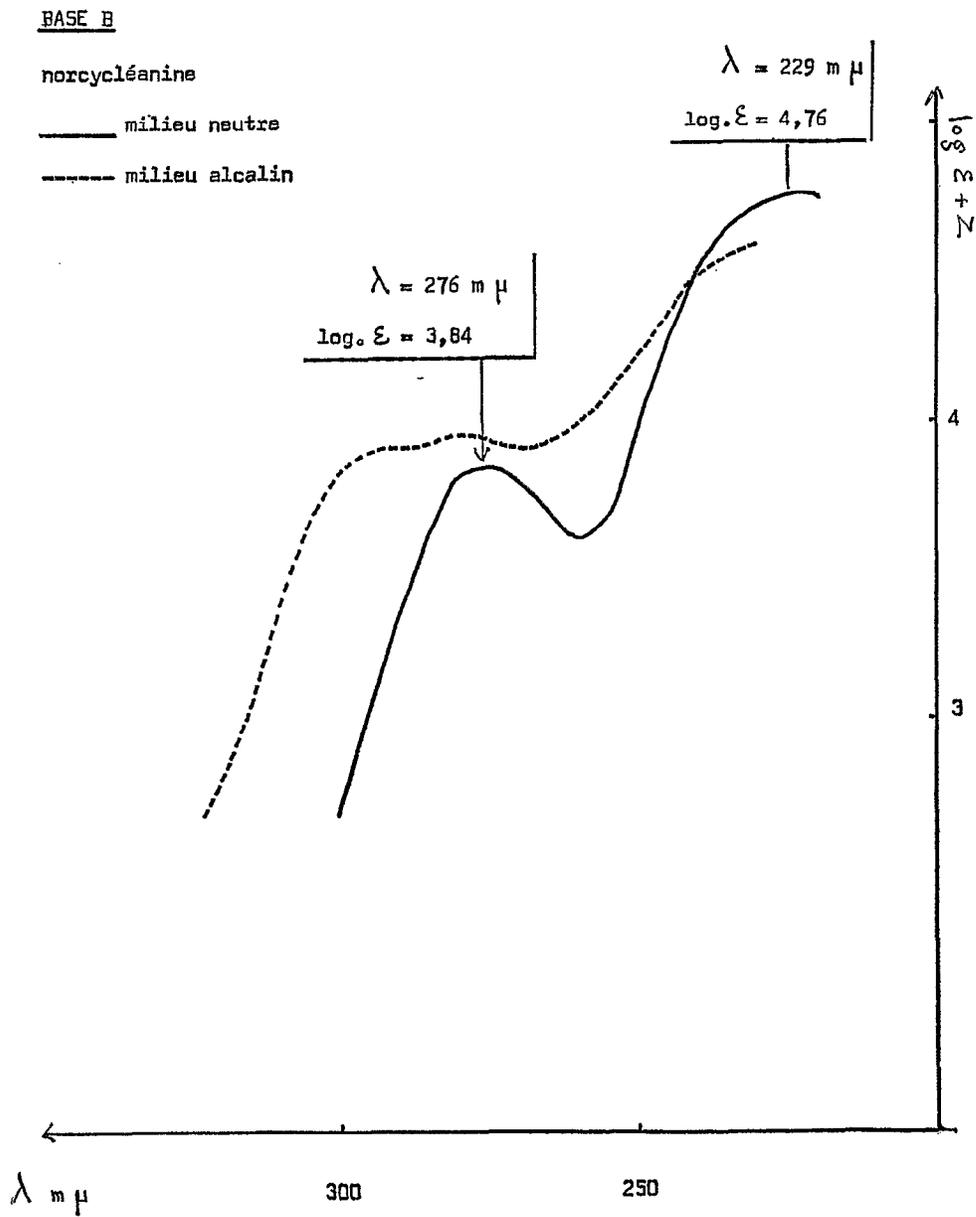
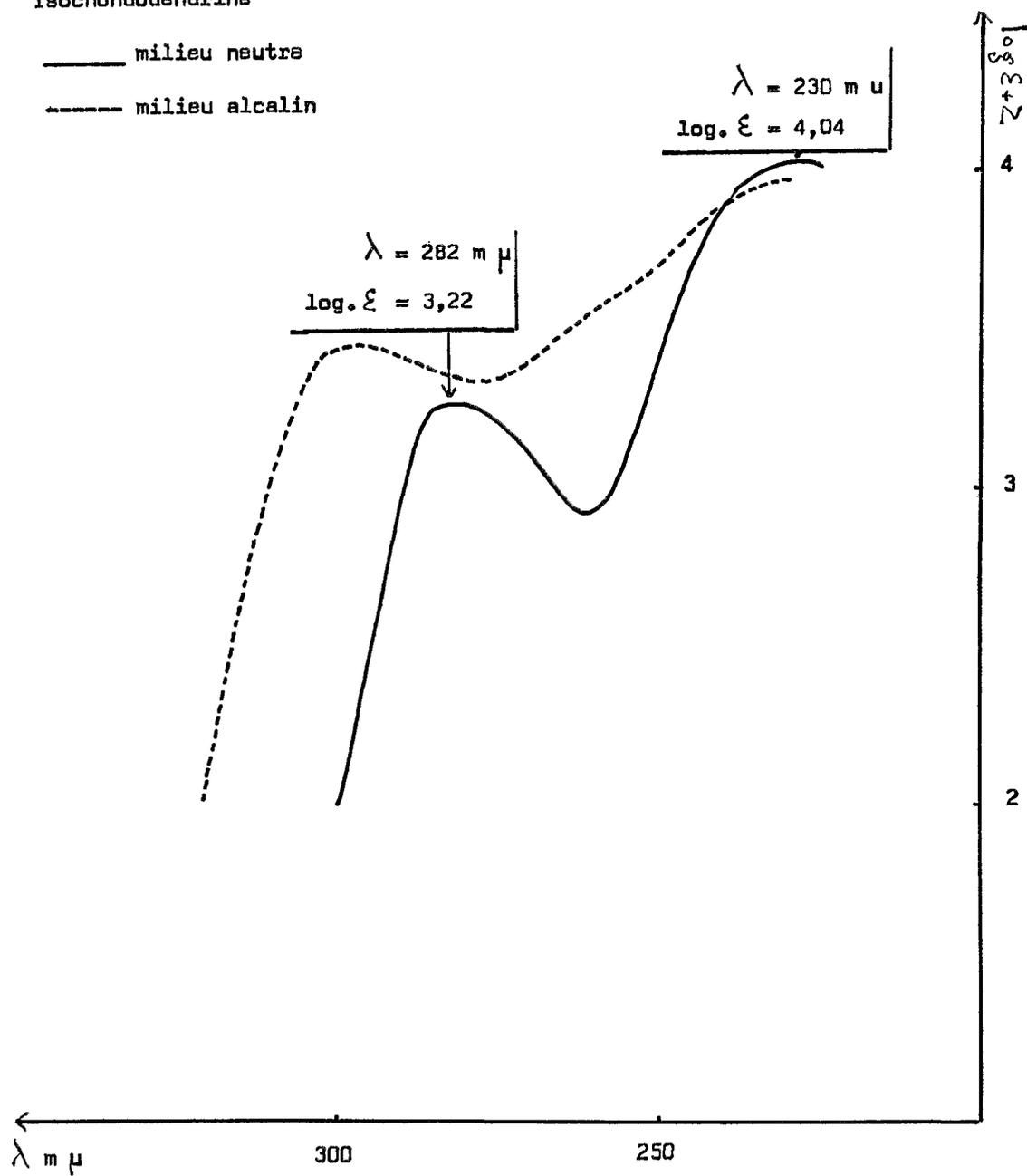


PLANCHE 13

BASE C

Isochondodendrine

—— milieu neutre
----- milieu alcalin



CORRÉLATIONS

La similitude des spectres ultra-violet et infra-rouge de ces trois alcaloïdes autorise à tenter une corrélation entre eux.

Par méthylation à froid au moyen du diazométhane dans l'éther, la base B et la base C conduisent toutes deux au même composé ($C_{10} H_{21} O_3 N$)_n F 263°; identifié, par ses constantes physiques (fusion du mélange, (α)_D), spectrales (I. R.) et sa mobilité en chromatographie en couche mince, à la base A.

Ce résultat indique :

1) que les bases A et C sont également doublées (les résultats analytiques de la base B ayant montré par l'analyse centésimale et surtout par le dosage des méthoxy que sa formule n'était compatible qu'avec une structure doublée.

2) que la base B ne diffère de la base A que par la présence d'une fonction phénol libre qui est méthylée dans A.

3) que la base C ne diffère de la base A que par la présence de deux fonctions phénols libres.

La détermination de la structure de la base A permettra donc d'en déduire celles des bases B et C.

| | formules | N-CH ₃ | — OCH ₃ | — OH |
|--------|---|-------------------|--------------------|------|
| Base A | C ₃₈ H ₄₂ O ₆ N ₂ | 1 | 4 | 0 |
| Base B | C ₃₇ H ₄₀ O ₆ N ₂ | 1 | 3 | 1 |
| Base C | C ₃₆ H ₃₈ O ₆ N ₂ | 1 | 2 | 2 |

La base A C₃₈ H₄₂ O₆ N₂, possède deux groupements méthylimino et quatre groupements méthoxy, les deux autres atomes d'oxygène ne faisant partie ni de fonction hydroxylée, ni de fonction carbonylée.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire de la base A dans le deutérochloroforme permet de mettre en évidence quelques caractéristiques structurales (planche n° 14)

A 2,5 δ : singulet de trois protons dû à un N-CH₃.

A 3,38 δ et à 3,75 on observe deux singulets dûs à deux groupements méthoxy différents.

A 6,08 δ , et 6,83 δ deux groupes de multiplets, symétriques à un axe passant par 6,45 δ et caractéristiques d'un noyau benzénique 1-4 disubstitué.

A 6,60 δ , un proton aromatique isolé dénote un cycle aromatique pentasubstitué.

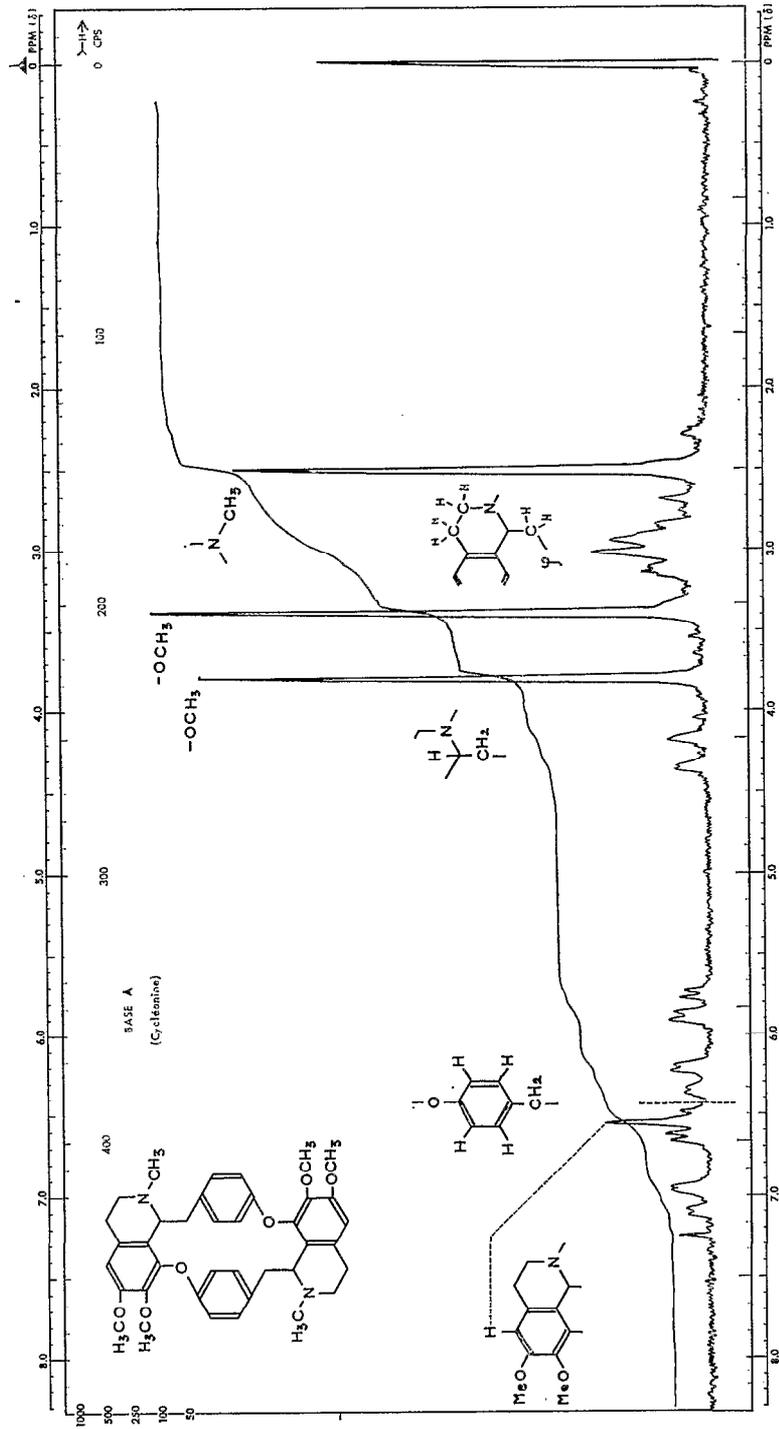
Puisque les quatre méthoxyles sont représentés par deux pics, et les deux groupements méthylimino par un seul pic, il s'ensuit que la molécule de l'alcaloïde A est symétrique et doit donc être formée de deux moitiés C₁₉ H₂₁ O₃ N comportant :

- un noyau benzénique paradisubstitué,
- un noyau benzénique pentasubstitué,
- deux OCH₃,
- un NCH₃.

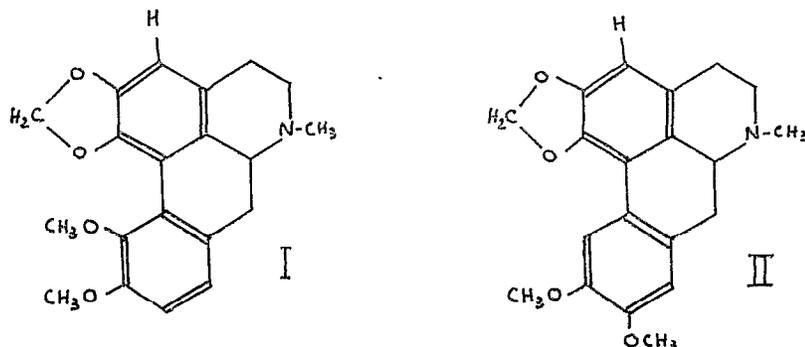
L'alcaloïde A n'est pas hydrogénable catalytiquement à la température et à la pression ordinaire.

La prise en considération de l'ensemble des données précitées et de la formule brute indiquent qu'en dehors des deux noyaux aromatiques, la demi molécule de l'alcaloïde A doit comporter un troisième cycle.

PLANCHE 14



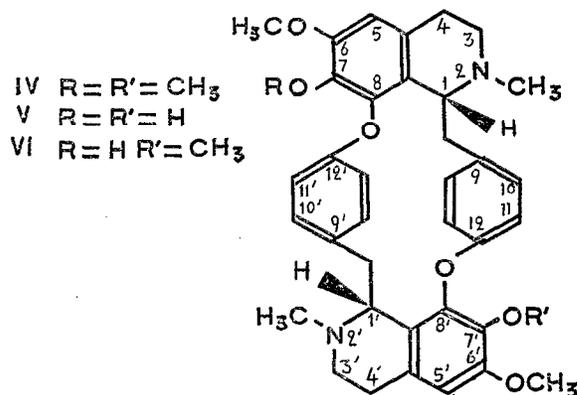
Par ailleurs, la région du spectre de résonance magnétique nucléaire située entre 2,30 et 33,8, porte la même « empreinte digitale » du noyau tétrahydro-isoquinoléique que la bulbocapnine (I) et la dicentrine (II) (39).



Cette région concerne les groupements méthylènes situés en α de l'azote et des cycles aromatiques.

De même, le spectre ultra-violet se révèle très voisin de celui de l'hydrocotarnine et de l'hayatine (73) (13).

Sur ces bases, une hypothèse de structure bis-benzylisoquinoléine est envisagée. Elle est compatible avec l'ensemble des données et des spectres. L'examen des constantes physiques des alcaloïdes de ce groupe indique que la base A pourrait être identique à la cycléanine (IV). Cette identification a pu être effectivement réalisée par comparaison directe avec un échantillon de cycléanine (*).



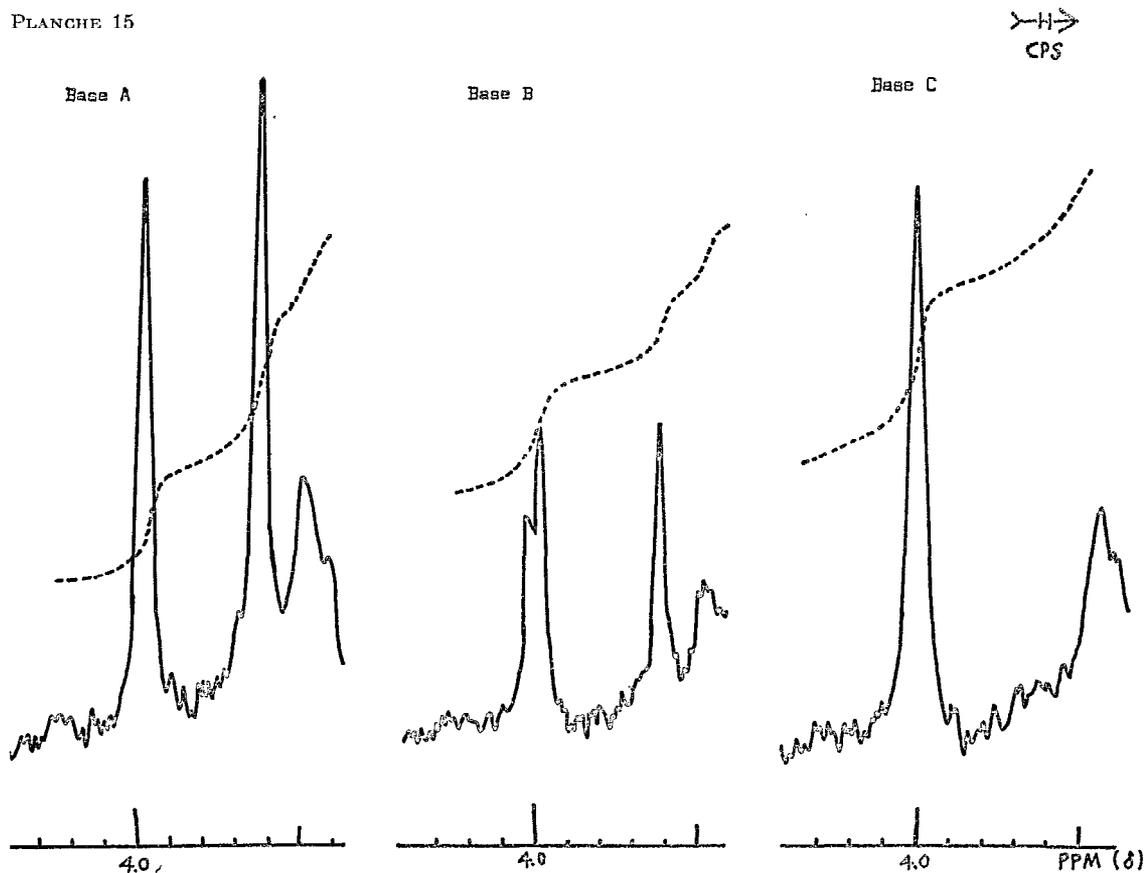
Il est important de noter que le spectre de résonance magnétique nucléaire de la cycléanine présente deux pics bien distincts de résonance pour les méthoxy en 6 et en 7. Cela tient à ce que le méthoxy en 7, voisin du volumineux groupement φ — O — n'est pas situé parfaitement dans le plan du noyau benzénique, à l'inverse du groupement OCH₃ en 6. Il résonne donc à des champs plus élevés (3,38 δ) que celui en 6 (3,78 δ) (15).

(*) Nous remercions M. le Professeur M. TOMITA de l'Université de Kyoto, de nous avoir aimablement procuré un échantillon de cycléanine, et d'avoir procédé à l'identification de la base C.

Pour établir les structures des bases C et B, ce caractère revêt une grande importance.

Pour des raisons de solubilité, (les bases B et C étant insolubles dans le deutérochloroforme) la comparaison des spectres R. M. N. des bases A, B et C a été réalisée en solution dans l'acide trifluoroacétique. (Planche 15). Dans ce solvant, la base C présente un pic (6 protons) à 4,00 δ dû aux méthoxyles en 6 et 6', tandis que la base A présente deux pics (6 protons chacun) à 3,97 δ et 3,61 δ dus aux méthoxyles en 6-6' et 7-7' respectivement.

PLANCHE 15



Enfin dans le cas de la base B, cette même partie du spectre de R. M. N. comporte deux singulets se recouvrant partiellement (6 protons en tout), l'un à 4,00 δ (méthoxyle en 6), l'autre à 3,97 δ (méthoxyle en 6'), ainsi qu'un singulet (3 protons seulement) à 3,61 δ (méthoxyle en 7').

Ce résultat indique qu'il est possible, par la mesure précise des δ , de savoir si un groupement éther méthylique de phénol est en α d'un autre groupement éther méthylique ou d'un phénol libre.

Dans le cas présent, par surcroît, il permet de situer sans ambiguïté en 7 la fonction phénol libre de la base B.

Cet alcaloïde répond donc à la structure VI. Au surplus ses constantes physiques correspondent à celles antérieurement données pour les alcaloïdes décrits sous les noms de « nor-cycléanine » ou de « mono O-méthylisochondodendrine ». (14), (55).

**C. — RÉPARTITION DE LA CYCLÉANINE, NORCYCLÉANINE
ET ISOCHONDODENDRINE DANS LE RÈGNE VÉGÉTAL**

CYCLÉANINE :

La cycléanine (diméthyl-0,0 isochondodendrine ou diméthyl-0,0 protocuridine) est formée théoriquement par déshydrogénation enzymatique entre deux molécules de (—) armépavine. En fait, ce composé a été obtenu par différents auteurs (53) (54), en clivant une molécule de cycléanine par du sodium dans l'ammoniaque liquide.

Elle a été mise en évidence dans les Ménispermacées suivantes :

- 1937 *Cissampelos insularis* Makino (65).
(= *Cyclea insularis* (Makino) Diels).
- 1937 *Stephania cepharantha* Hayata (63) (65).
- 1942 *Stephania capitata* Spring (96) de Malaisie.
- 1943 *Chondodendron tomentosum* Ruiz et Pavon (27) (59) (60) (109) du Pérou.
- 1964 *Epinetrum cordifolium* Mang. et Miège.
- 1964 *Epinetrum mangenotii* Guill. et Debray.

Il est à noter que le précurseur supposé, la (—) armépavine, n'a jamais été trouvé dans ces plantes (ni dans la famille des Ménispermacées). Jusqu'à présent, on ne l'a rencontré que dans deux espèces de *Papaver* (Papaveracées).

NORCYCLÉANINE :

Découverte plus récemment, la norcycléanine se transforme en cycléanine par méthylation (56). Son éthylation par le diazo-éthane et la scission de la molécule par action du sodium dans de l'ammoniaque liquide donne une molécule de (—) armépavine et une molécule de (—) méthyl-2 méthoxy-6 éthoxy-7 (hydroxy-4' benzyl)-1 tétrahydro-1, 2, 3, 4 isoquinoléine (56), ce qui établit sa formule.

Cet alcaloïde a été trouvé dans :

- 1958 *Cissampelos insularis* Makino (= *Cyclea insularis* Diels) (56).
- 1960 *Chondodendron tomentosum* Ruiz & Pavon (14).
- 1964 *Epinetrum cordifolium* Mang. & Miège.
- 1964 *Epinetrum mangenotii* Guill. & Debray.

ISOCHONDODENDRINE :

Étudiée pour la première fois en 1932 par V. F. FALTIS, S. WRANN et E. KUHAS (35) la structure de l'isochondodendrine ou isobébérine a été élucidée par A. D. JEFFREYS (47) et par M. TOMITA et T. KIKUCHI (95).

Ces auteurs traitent l'alcaloïde par le diazo-éthane; le diéthyl éther correspondant, scindé par du sodium dans de l'ammoniaque liquide, donne deux molécules identiques de (—) méthyl-2 méthoxy-6 éthoxy-7 (hydroxy-4' benzyl)-1 tétrahydro-1, 2, 3, 4 isoquinoléine.

Cet alcaloïde existe dans les Ménispermacées suivantes :

- 1940 *Chondodendron candicans* Sandwith (57).
- 1940 *Chondodendron microphyllum* (Eichl.) Moldenke (57).
- 1940 *Chondodendron platyphyllum* Miers (57).
- 1943 *Chondodendron tomentosum* Ruiz. & Pav. (28) (109).
- 1950 *Pleogyne cunninghamii* Miers (3).
- 1954 *Chondodendron limaciifolium* (Diels) Moldenke (8).
- 1957 *Cissampelos insularis* Makino (94).
- 1960 *Cissampelos pareira* L. (71) de Madras.
- 1961 *Cyclea peltata* Diels (72) de Madras.
- 1961 *Stephania hernandifolia* (Willd.) Walp. (70) des Indes.
- 1964 *Epinetrum cordifolium* Mang. & Miège.
- 1964 *Epinetrum mangenotii* Guill. & Debray.

L'isochondodendrine a été aussi trouvé dans le « *Radix Pareirae bravae* » (31), drogue de composition non déterminée, mais provenant, entre autres, de plusieurs espèces de *Chondodendron*.

Il découle de cette répartition que ces trois alcaloïdes coexistent dans :

- *Cissampelos insularis* (= *Cyclea insularis*)
- *Chondodendron tomentosum*.
- *Epinetrum cordifolium*.
- *Epinetrum mangenotii*.

Si les trois derniers appartiennent à la tribu des Triclisieae, le premier fait partie des Cissampelinae sous-tribu des Cocculeae.

Les *Epinetrum* sont africains, les *Chondodendron* américains et les *Cissampelos* cosmopolites tropicaux.

C'est la première fois, cependant, que ces alcaloïdes sont trouvés dans des Ménispermacées africaines.

Les *Stephania* de la tribu des *Cocculeae* ne contiennent, par contre, que le produit perméthylé, la cycléanine.

Il est intéressant de comparer les autres alcaloïdes que contiennent ces différentes espèces.

Chondodendron tomentosum Ruiz. & Pav.

l-curine (= *l*-bébéerine; *l*-chondodendrine) (109) (27).

chondocurine (109) (27).

d + *l* tubocurarine (27) (60) (109).

chondocurarine (28) (29).

tomentocurine (60).

N-benzyl phthalimide (14) — groupe phénylalkylamine.

A part la N. benzyl phtalimide, du groupe des Phénylalkylamine, tous ces alcaloïdes sont des bisbenzyl tetrahydro isoquinoléines, ayant leurs liaisons éther situées entre 12-8' d'une part et 7-11' (curine) ou 12'-8 (isochondodendrine) d'autre part.

Chondodendron candicans Sandwith.

d-curine (= *d*-bébéerine, *d*-chondodendrine) (57).

Chondodendron limaciifolium (Diels) Moldenke.

« Base B » groupe bisbenzyl isoquinoléine (8).

Chondodendron microphyllum (Eichl.) Moldenke.
d-curine (= *d*-bébéerine, *d*-chondodendrine) (57).

Chondodendron platyphyllum Miers.
 Chondrofoline (57).
l-curine (*l*-bébéerine, *l*-chondodendrine) (57).

Cissampelos insularis Makino.
 Insulanoline (55).
 Insularine (67).
 Magnoflorine (95) — groupe aporphine.
 Cyclanoline (95) — groupe protoberbéerine.

Cissampelos pareira L.
l-curine (*l*-bébéerine, *l*-chondodendrine) (12) (13).
 Hayatine (13).
 Hayatinine (11) (12) (13).

Cyclea peltata Diels (72).
d-tétrandrine.
dl-tétrandrine.
 fangchinoline.

Pleogyne cunninghamii Miers.
l-curine (*l*-bébéerine, *l*-chondodendrine) (3).

Stephania capitata Spreng.
 Stéphanine (96), groupe de l'aporphine.
 Phanostenine (96) (97), groupe de l'aporphine.
 Crebanine (96), groupe de l'aporphine.
 Dicentrine (96), groupe de l'aporphine.

Stephania cepharantha Hayata.
 Cépharanthine (66).
 Berbamine (63).
 Isotétrandrine (61).

Stephania hernandifolia (Willd.) Walp. (70).
d-l tétrandrine.
d tétrandrine.
 fangchinoline.

Si aucun alcaloïde monomère précurseur, du groupe de la benzyl tétrahydro isoquinoléine, n'existe jusqu'à présent dans ces plantes, par contre, nous y trouvons des représentants du groupe de la protoberbéerine (*cyclanoline* du *Cissampelos insularis*) et surtout du groupe de l'aporphine (chez *Stephania capitata* quatre alcaloïdes de ce groupe coexistent à côté de la cycléanine). L'espèce voisine, le *Stephania cepharantha*, ne renferme que des alcaloïdes du groupe bisbenzyl tétrahydro isoquinoléine.

Il apparaît donc, même au niveau du genre botanique, une différence d'orientation biochimique dans l'agencement des précurseurs. Les variations constatées sont peut-être influencées par les variations écologiques, mais elles résultent plus vraisemblablement d'un équipement enzymatique différent et caractéristique de chaque espèce botanique.

D. — LES ALCALOÏDES DE LA SÉRIE BIS BENZYL TÉTRAHYDRO ISOQUINOLÉINE

D'après FALTIS (33), la biogenèse des alcaloïdes de cette série résulterait d'un phénomène de déshydrogénation enzymatique entre deux molécules de coclaurine ou de norcoclaurine, suivi par la méthylation d'une partie ou de la totalité des fonctions OH et NH.

La déshydrogénation se ferait entre un hydroxyle phénolique de l'une des molécules et un hydrogène nucléaire, réactif, de l'autre molécule.

La coclaurine, comme la (—) armépavine, sont des alcaloïdes de la série benzyl tétrahydro isoquinoléine, eux-mêmes formés, dans la plante, par la perte d'une molécule d'eau entre la dihydroxyphénylamine d'une part, et l'hydroxyphénylacétaldehyde d'autre part.

Nous avons vu que la *l*-armépavine, produit de dégradation de la cycléanine, n'existe que dans les *Papaver* et non dans les Ménispermacées, ni dans les autres familles botaniques à alcaloïdes dimères. L'hypothèse de FALTIS n'en est pas pour cela infirmée et M. KULKA (68-69) lui trouve un soutien dans le fait qu'on a trouvé ensemble, dans une plante au moins, le précurseur et le dimère.

Coclaurine et trilobine dans le *Cocculus laurifolius*.

Magnocurarine et Phaeanthine dans le *Gypocarpus americanus*.

Il faudrait donc penser que dans la famille des Ménispermacées, la coclaurine est un stade transitoire et fugace de la biogenèse des molécules doublées; survient ensuite, ou avant, la phase de méthylation. Cette méthylation, suivant l'union de deux molécules de coclaurine, est suggérée par la présence d'alcaloïdes bisbenzyl isoquinoléines partiellement et complètement N-méthylés ensemble dans la même plante.

Trilobine + Isotrilobine dans *Cocculus trilobus* et *Cocculus sarmentosus*.

Daphnoline + Aromoline dans *Daphnandra aromatica*.

Tenuipine + N—CH₃ tenuipine *Daphnandra tenuipes*.

Dans tous les alcaloïdes bisbenzyl isoquinoléiques ou de la série biscoclaurine, les deux monomères sont unis par un, deux ou trois ponts éther.

La position et le nombre des ponts éther, d'une part, la position des différents substituants de la molécule, d'autre part, contribuent à individualiser ces alcaloïdes et à les classer.

Mais certaines règles se dégagent à l'examen de la structure de ces corps.

Les ponts éther interviennent principalement dans les positions 7, 8, 11 et 12, rarement en 6, jamais en 5.

En général, l'hétérocycle est complètement hydrogéné et l'atome d'azote est très souvent méthylé.

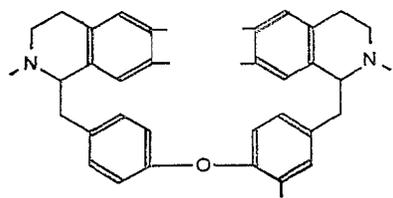
Dans de rares cas, l'atome d'azote devient tertiaire par établissement d'une double liaison entre les positions 1 et 2.

Enfin, ces molécules possèdent deux centres d'asymétrie en position 1 et 1', et de ce fait, quatre isomères optiques sont possibles; de tels isomères se rencontrent dans la nature, surtout dans la série oxyacanthine-berbamine.

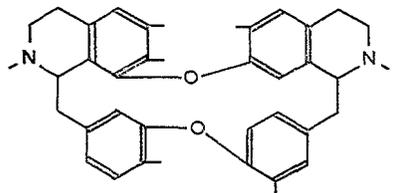
CLASSIFICATION

Le nombre des liaisons éther oxyde et leurs positions respectives ont conduit M. KULKA (68, 69) et H. G. BORR (18) à une classification identique de ces alcaloïdes.

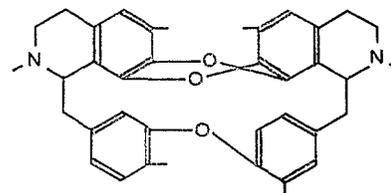
Nous numéroterons les deux molécules monomères constituantes de 1 à 14 d'une part, et de 1' à 14' d'autre part (planche n° 16-17).



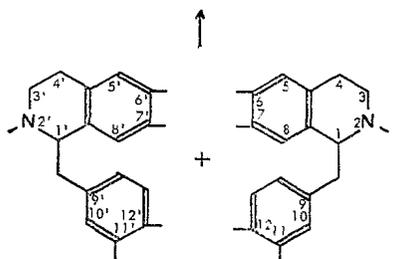
type AZTEQUINE



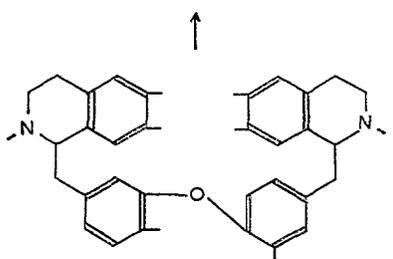
type BERBAMINE



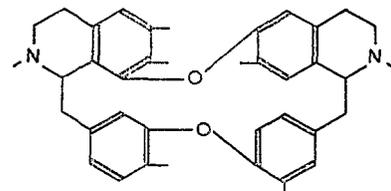
type MICRANTHINE



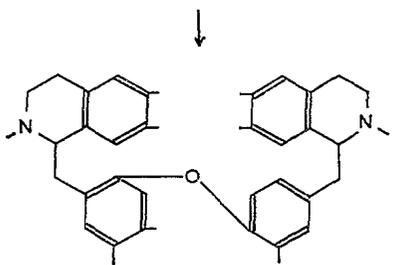
BENZYL TETRAHYDROISOQUINOLEINE
type COCLAURINE



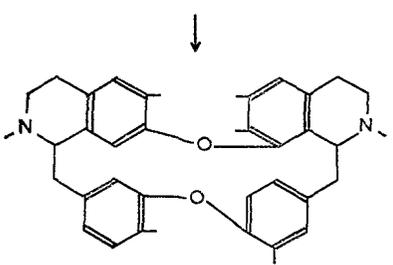
type DAURICINE



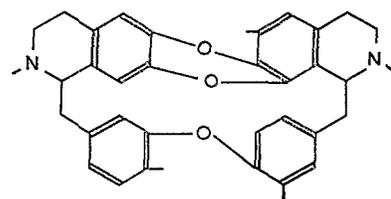
type THALICBERINE



type MAGNOLAMINE



type OXYACANTHINE



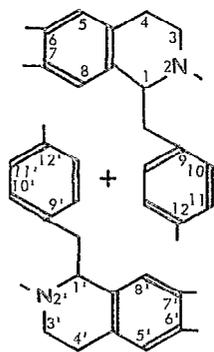
type TRILOBINE

TABLEAU N° 3

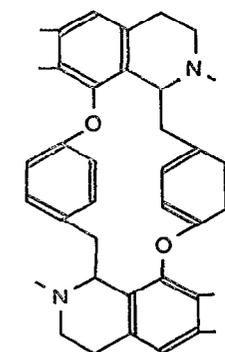
| Alcaloïde | 1 ^{er} pt éther oxyde | 2 ^e pt éther oxyde | 3 ^e pt éther oxyde | 6 | 7 | 11 | 12 | 6' | 7' | 11' | 12' | F | (α) D | Autres substitutions |
|------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------|------------------|----|------------------|----------------------|------------------|-----|------------------|------|--------------|-------------------------|
| AZTEQUINE | 12-12' | | | OCH ₃ | OH | | | OCH ₃ | OH | OH | | 176 | | |
| MAGNOLAMINE | 12-10' | | | OCH ₃ | OH | | | OCH ₃ | OH | | OH | 119 | + 112° (Et) | 1 - OH en 13' |
| DAURICINE | 12-11' | | | OCH ₃ | OCH ₃ | | | OCH ₃ | OCH ₃ | | OH | 115 | - 139° (M) | |
| BERBAMUNINE | 12-11' | | | OCH ₃ | OH | | | OCH ₃ | OH | | OH | 190 | + 87° | |
| MAGNOLINE | 12-11' | | | OCH ₃ | OH | | | OCH ₃ | OH | | OH | 179 | - 10° (Pyr.) | |
| THALICBERINE | 12-11' | 6-8' | | | OCH ₃ | | | OCH ₃ | OCH ₃ | | OH | 161 | | |
| O-methyl THALICBERINE | 12-11' | 6-8' | | | OCH ₃ | | | OCH ₃ | OCH ₃ | | OCH ₃ | 186 | + 266 (C) | |
| BERBAMINE | 12-11' | 7-8' | | OCH ₃ | | | | OCH ₃ | OCH ₃ | | OH | 172 | + 109 (C) | |
| FANGCHINOLINE | 12-11' | 7-8' | | OCH ₃ | | | | OCH ₃ | OH | | OCH ₃ | 237 | + 255 (C) | |
| ISOTETRANDRINE | 12-11' | 7-8' | | OCH ₃ | | | | OCH ₃ | OCH ₃ | | OCH ₃ | 182 | + 146 (C) | |
| (= O-Methyl Berbamine) | | | | | | | | | | | | | | |
| OBAMEGINE | 12-11' | 7-8' | | OCH ₃ | | | | OCH ₃ | OH | | OH | 165 | + 99 (M) | |
| PHAEANTHARINE (Chl) | 12-11' | 7-8' | | OCH ₃ | | | | OCH ₃ | OCH ₃ | | OCH ₃ | 215 | 0° | |
| PHAEANTHINE | 12-11' | 7-8' | | OCH ₃ | | | | OCH ₃ | OCH ₃ | | OCH ₃ | 217 | - 285 (C) | |
| (= O-Methyl Berbamine) | | | | | | | | | | | | | | |
| (= (-) Tetrandrine) | | | | | | | | | | | | | | |
| TETRANDRINE | 12-11' | 7-8' | | OCH ₃ | | | | OCH ₃ | OCH ₃ | | OCH ₃ | 217 | + 285 (C) | |
| (O-Methyl Berbamine). | | | | | | | | | | | | | | |
| MENISINE | 12-11' | 7-8' | | | | | | | | | | 152 | + 290 (C) | |
| MENISIDINE | 12-11' | 7-8' | | | | | | | | | | 176 | + 260 (C) | |
| AROMOLINE | 12-11' | 8-7' | | OCH ₃ | | | OH | OCH ₃ | OH | | | 175° | + 327 (C) | |
| CEPHARANTHINE | 12-11' | 8-7' | | OCH ₃ | | | OCH ₃ | O-CH ₂ -O | | | | 103 | + 300 (C) | |
| DAPHNANDRINE | 12-11' | 8-7' | | OCH ₃ | | | OCH ₃ | OCH ₃ | OH | | | 280 | + 475 (C) | |
| DAPHNOLINE | 12-11' | 8-7' | | OCH ₃ | | | OH | OCH ₃ | OH | | | 195 | + 459 (C) | |
| (= Trilobamine) | | | | | | | | | | | | | | |
| EPISTEPHANINE | 12-11' | 8-7' | | OCH ₃ | | | OCH ₃ | OCH ₃ | OCH ₃ | | | 202 | + 180 (C) | entre 1'-2' - N = C |
| HYPOEPISTEPHANINE | 12-11' | 8-7' | | OCH ₃ | | | OH | OCH ₃ | OCH ₃ | | | 257 | + 187 (C) | entre 1'-2' - N = C |
| (Pseudoepistephanine) | | | | | | | | | | | | | | |
| OXYACANTHINE | 12-11' | 8-7' | | OCH ₃ | | | OH | OCH ₃ | OCH ₃ | | | 216 | + 279 (C) | |
| REPANDINE | 12-11' | 8-7' | | OCH ₃ | | | OH | OCH ₃ | OCH ₃ | | | 255 | - 106 (C) | |
| O-Methyl REPANDINE | 12-11' | 8-7' | | OCH ₃ | | | OCH ₃ | OCH ₃ | OCH ₃ | | | 221 | - 73 (C) | |

| Alcaloïde | 1 ^{er} pt éther oxyde | 2 ^e pt éther oxyde | 3 ^e pt éther oxyde | 6 | 7 | 11 | 12 | 6' | 7' | 11' | 12' | F | (α) D | Autres substitutions |
|------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------|------------------|----|----|------------------|------------------|-----|------------------|--------|--------------------------|----------------------------|
| REPANDININE | 12-11' | 8-7' | | | | | | | | | | 243 | 0 | |
| (+ —) Tenuipine | | | | | | | | | | | | | | |
| REPANDULINE | 12-11' | 8-7' | | | | | | | | | | 215-32 | + 473 (C) | |
| SEPEERINE | 12-11' | 8-7' | | OCH ₃ | | | OH | OCH ₃ | OCH ₃ | | | 197 | + 391 | |
| TENUPIPINE | 12-11' | 8-7' | | OCH ₃ | | | | OCH ₃ | OCH ₃ | | | 140-5 | — 258 (C) | |
| Demethyl TENUPIPINE | 12-11' | 8-7' | | OCH ₃ | | | | OCH ₃ | OCH ₃ | | | 211 | — 218 (C) | |
| TRILOBAMINE | 12-11' | 8-7' | | | | | | | | | | | | |
| (= Daphnoline) | | | | | | | | | | | | | | |
| THALICBERINE | 12-11' | 6-8' | | | OCH ₃ | | | OCH ₃ | OCH ₃ | | OH | 161 | + 231 (C) | |
| O-Methyl THALICBERINE | 12-11' | 6-8' | | | OCH ₃ | | | OCH ₃ | OCH ₃ | | OHC ₃ | | | |
| CHONDODENDRINE | 12-8' | 7-11' | | OCH ₃ | | | | OCH ₃ | OH | | OH | 221 | + 332 (Pyr.) | |
| (+ Bébérine) | | | | | | | | | | | | | | |
| CHONDOCURARINE (Iod) | 12-8' | 7-11' | | OCH ₃ | | | | OH | OCH ₃ | | OH | 277 | + 150 (H ₂ O) | |
| CHONDOCURINE | 12-8' | 7-11' | | OCH ₃ | | | | OH | OCH ₃ | | OH | 232 | + 105 (Pyr.) | |
| CHONDROFOLINE | 12-8' | 7-11' | | OH | | | | OH | OCH ₃ | | OCH ₃ | 135 | — 281 (HCl) | |
| CURINE | 12-8' | 7-11' | | OCH ₃ | | | | OCH ₃ | OH | | OH | 213 | ± 331 (Pyr.) | |
| (= Chondodendrine = Bébérine) | | | | | | | | | | | | | | |
| TOBOCURARINE (Chl) | 12-8' | 7-11' | | OCH ₃ | | | | OCH ₃ | OH | | OH | 274 | ± 215 (H ₂ O) | |
| CYCLEANINE | 12-8' | 8-12' | | OCH ₃ | OCH ₃ | | | OCH ₃ | OCH ₃ | | | 272 | — 15 (C) | — 30° (E) |
| ISOCHONDODENDRINE | 12-8' | 8-12' | | OCH ₃ | OH | | | OCH ₃ | OH | | | 305 | + 50 (Pyr.) | — 29° (C) |
| (Isobébérine) | | | | | | | | | | | | | | |
| NORCYCLEANINE | 12-8' | 8-12' | | OCH ₃ | OCH ₃ | | | OCH ₃ | OH | | | 249 | — 27 (M) | |
| NEOPROTOCURIDINE | 12-8' | 8-12' | | OH | OCH ₃ | | | OH | OCH ₃ | | | 232 | — 0° | |
| PROTOCURIDINE | 12-8' | 8-12' | | OH | OCH ₃ | | | OCH ₃ | OH | | | 295 | + 8° (HCl) | |
| INSULANOLINE | 12-8' | 8-12' | | OCH ₃ | OH | | | OCH ₃ | | | | 195 | + 49° (M) | depside entre 7-11' |
| | | | | | | | | | | | | (Hyd.) | | |
| INSULARINE | 12-8' | 8-12' | | OCH ₃ | OCH ₃ | | | OCH ₃ | | | | 160 | + 28° (C) | depside entre 7-11' |
| MENISARINE | 12-11' | 7-8' | 8-7' | OCH ₃ | | | | OCH ₃ | | | OCH ₃ | 203 | + 149 (C) | |
| MICRANTHINE | 12-11' | 7-8' | 8-7' | OCH ₃ | | | | OH | | | OH | 196 | — 231 (C) | |
| NORMENISARINE | 12-11' | 7-8' | 8-7' | OH | | | | OH | | | OH | 223 | + 190 (C) | |
| ISOTRILOBINE | 12-11' | 8-7' | 7-6' | OCH ₃ | | | | | | | OCH ₃ | 215 | + 312 (C) | |
| (Homotrilobine) | | | | | | | | | | | | | | |
| TRILOBINE | 12-11' | 8-7' | 7-6' | OCH ₃ | | | | | | | OCH ₃ | 237 | + 308 (C) | |
| TILIACORINE | | 7-8' | 8-7' | | | | | | | | | 271-2 | + 133 (HCl) | liaison entre 11 et 11' |

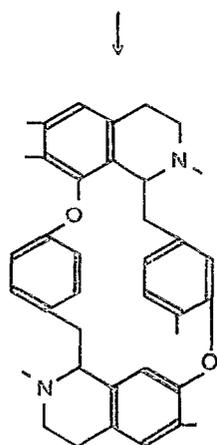
PLANCHE 17



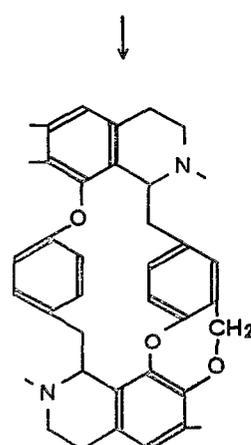
BENZYL TETRAHYDROISOQUINOLEINE
type COCLAURINE



type ISOCHONDODENDRINE



type CURINE



type INSULARINE

Cas d'une seule liaison éther oxyde.

Elle peut se former de trois manières différentes entre les carbones :

- 12 et 12' série de l'aztéquine,
- 12 et 10' série magnolamine,
- 12 et 11' série dauricine.

Cette dernière série, qui comprend trois alcaloïdes (dauricine, magnoline et berbamunine), va servir de base à la transformation des molécules à deux liaisons éther oxyde.

*Cas de deux liaisons éther oxyde.***1^{er} Cas :**

L'une des liaisons est toujours entre 12 et 11', la seconde peut se faire selon trois positions :

- 6 et 8' série de la thaliobérine (2 alcaloïdes),
- 7 et 8' série de la berbamine,
- 8 et 7' série de l'oxyacanthine.

2^e Cas :

Un certain nombre de composés à deux liaisons se situent en dehors de cette filiation. L'une des liaisons se situe toujours entre 12 et 8', et la seconde fait intervenir des atomes différents :

- 7 et 11' série de la curine,
- 8 et 12' série de l'isochondodendrine.

Une troisième série, celle de l'insularine, identique à cette dernière quant à ses liaisons éther oxyde, s'en distingue par un pont depside entre 7 et 11'.

Cas de trois liaisons éther oxyde.

Découlant directement de la série de la berbamine, la série de la micranthine se caractérise par un troisième pont entre les carbones 8 et 7' (12-11'; 7-8'; 8-7'). Elle comprend trois alcaloïdes (micranthine, ménisarine et norménisarine).

De même la série de la trilobine (trilobine et isotrilobine) pourrait avoir pour origine la série de l'oxyacanthine avec un pont éther oxyde supplémentaire entre 7 et 6' (12-11'; 8-7'; 7-6').

Un nouvel alcaloïde, la tiliacorine, ne peut rentrer dans aucun de ces cas : elle possède deux ponts éther oxyde entre 7 et 8' et 8 et 7' et une troisième liaison intervient pour réunir les deux monomères entre 11 et 11'.

Les alcaloïdes dimères dérivés de la benzyl isoquinoléine sont plutôt l'apanage de la famille des Ménispermacées, mais ils se rencontrent aussi dans les familles voisines composant l'ordre des Ranales ou Apocarpales : Magnoliacées, Berberidacées, Anonacées, Monimiacées, Lauracées et Renonculacées.

Ils ont cependant été signalés dans des familles plus éloignées telles que les Combretacées et les Buxacées.

Il est intéressant de noter que des alcaloïdes trimères, dérivés de l'isoquinoléine, sont synthétisés dans le règne végétal par la famille des Cactacées. La pilocereine dont la structure vient d'être déterminée avec précision (26), illustre cet exemple. Elle est formée par trois molécules de lophocereine réunies entre elles par deux liaisons éther oxyde.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les produits pour analyses ont été séchés à 100° plusieurs heures sous vide poussé.

Les points de fusion ont été mesurés sur un microscope à platine chauffante de KOFLER.

Les pouvoirs rotatoires ont été déterminés en tube de 2 dm., à l'aide d'un polarimètre type « SAVOIE » de JOBIN-YVON, pour la raie D du sodium.

Les spectres ultra-violet ont été effectués dans l'éthanol à 96°, à l'aide d'un spectrophotomètre JOBIN et YVON type « MAROC ».

Les spectres infra-rouge ont été exécutés à l'aide d'un appareil BAIRD à double faisceau ou d'un appareil PERKIN-ÉLMER TYPE INFRACORD, en utilisant une suspension du produit dans l'huile de paraffine, ou une solution dans le chloroforme, ou une inclusion dans une pastille de KBr.

Les spectres de résonance nucléaire ont été tracés sur un appareil VARIAN A-60, en solution dans le deutéro-chloroforme ou l'acide trifluoracétique. Les déplacements chimiques sont exprimés en (p. p. m.) par rapport au tétraméthylsilane (T. M. S.) utilisé comme étalon interne de référence (T. M. S. = 0).

Les chromatographies sur colonne ont été réalisées sur alumine d'activité I, standardisée selon BROCKMANN, de marque Merck, à raison de 30 g d'alumine pour 1 g d'alcaloïde.

Les chromatographies sur couche mince ont été effectuées à l'aide de l'appareil « C. DESAGA », de la façon suivante :

30 g de poudre de « kiesselgel G » Merck sont mélangés au mortier avec un mélange de 57 ml d'eau distillée et 3 ml de lessive de soude; l'étalement se fait sur des plaques de verre de 20 cm de côté, selon une épaisseur de 0,30 mm. Les plaques ainsi préparées sont alors abandonnées 12 heures à la température du laboratoire, puis activées à l'étude 2 heures à 100°. Elles sont conservées en armoire étanche, en présence de gel de silice déshydraté.

Le dépôt de la solution alcaloïdique est effectué au moyen de tubes capillaires en des points situés sur une ligne distante de 2 cm du bord inférieur de la plaque.

Le développement du chromatogramme est réalisé par voie ascendante, dans des cuves préalablement saturées de vapeurs du solvant, et est interrompu lorsque le front du solvant se situe à 12 cm du bas de la plaque.

Le solvant utilisé comme éluant fut du chlorure de méthylène renfermant 5 ou 10 % de méthanol.

Les alcaloïdes sont révélés au moyen du réactif de DRAGENDORFF, modifié par MUNIER et MACHEBEUF (81), dont la composition est la suivante :

| | |
|---|--------|
| — <i>Solution A</i> : Sous-nitrate de bismuth. | 1,70 g |
| Eau distillée | 80 ml |
| Acide acétique cristallisé | 20 ml |
| — <i>Solution B</i> : Iodure de potassium | 16 g |
| Eau distillée | 40 ml |
| — <i>Solution-mère</i> : mélanger les solutions A et B. | |
| — <i>Solution pulvérisée</i> : solution-mère | 10 ml |
| acide acétique. | 20 ml |
| eau q. s. p. | 100 ml |

L'extraction ayant été conduite, suivant la même technique, sur les deux plantes, nous exposerons seulement :

- l'extraction par macération éthérochloroformique des feuilles d'*Epinetrum cordifolium* et d'*Epinetrum mangenotii*.
- l'épuisement éthérochloroformique au Soxhlet des racines d'*Epinetrum cordifolium*.
- l'épuisement par lixiviation alcoolique des racines d'*Epinetrum cordifolium*.

EXTRACTION PRÉLIMINAIRE DES FEUILLES D'ÉPINETRUM.

30 g de feuilles séchées et pulvérisées sont placés dans une fiole conique, après avoir été humectés par 5 ml de solution d'ammoniaque au 1/2.

On verse dans la fiole 300 ml d'un mélange éther-chloroforme (3-1) et la préparation est mise à macérer quarante-huit heures avec agitations périodiques.

La solution organique est ensuite filtrée et les marcs lavés avec de l'éther-chloroforme (3-1) et essorés. L'extraction n'est pas complète : une macération chlorhydrique de la poudre donne encore lieu, sur le filtrant, à une légère réaction positive avec les réactifs des alcaloïdes. Les liqueurs éthérochloroformiques d'extraction et de lavage sont réunies et épuisées par une solution d'acide chlorhydrique à 5 % jusqu'à absence de précipité par le réactif de MAYER.

a) Cas de l'*Epinetrum cordifolium*

La solution chlorhydrique contenant les alcaloïdes des feuilles d'*Epinetrum cordifolium* est lavée à l'éther, alcalinisée au moyen d'ammoniaque (on observe un précipité blanc abondant) et extraite avec deux fois 100 ml de mélange éther-chloroforme (3-1), deux épuisements suffisent pour enlever toute trace d'alcaloïde dans la phase aqueuse.

Au bout de cinq minutes, la phase éthérochloroformique se trouble et des cristaux blancs précipitent au fond du récipient. Ces cristaux séparés par filtration, d'un poids de 0,34 g, représentent la base C presque pure. Le filtrat est alors séché sur sulfate de sodium anhydre et évaporé à sec sous vide après filtration. Le résidu est constitué par 0,39 g d'un mélange de base B et de base C et de légères traces de la base A.

b) Cas de l'*Epinetrum mangenotii*

Les liqueurs acides extractives des feuilles d'*Epinetrum mangenotii* sont lavées à l'éther, alcalinisées par l'ammoniaque (observation d'un précipité blanc) et extraites par le mélange éther-chloroforme (3-1).

La solution organique est séchée sur sulfate de sodium anhydre, sans aucune observation de louche ou de précipité, filtrée et distillée sur bain-marie sous vide.

Le résidu pèse 0,98 g. Il est constitué par un mélange où prédominent la base A et la base B; la base C étant en très faible proportion.

EXTRACTION DES RACINES D'ÉPINETRUM CORDIFOLIUM PAR ÉPUISEMENT ÉTHÉRO-CHLOROFORMIQUE.

Éther de pétrole.

155 g de poudre de racines, desséchées à une température ne dépassant pas 30°, sont placés dans un extracteur de Soxhlet et traités pendant dix heures à l'éther de pétrole. Le solvant est concentré sous vide sur bain-marie et épuisé par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 5 % (quatre fois), jusqu'à ce que la solution chlorhydrique ne donne plus de réaction au réactif de MAYER.

L'alcalinisation de la phase aqueuse extractive, par de l'ammoniaque, produit un précipité blanc très soluble dans l'éther (deux épuisements).

L'éther est ensuite desséché sur sulfate de sodium anhydre et distillé à sec. Le résidu alcaloïdique blanc qu'on obtient, pèse 0,10 g.

$$J = 0,10 \text{ g}$$

Éther éthylique.

Les marcs sont séchés à la température ordinaire, humectés par 25 ml d'ammoniaque au demi et épuisés au Soxhlet pendant dix heures par de l'éther éthylique.

On observe un abondant dépôt cristallisé sur les parois du ballon : ce dépôt, qui pèse 2 g, est mis de côté. La liqueur étherée extractive est épuisée par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 5 % jusqu'à absence de réaction positive au réactif de MAYER.

Les solutions aqueuses acides sont alcalinisées au moyen d'ammoniaque (abondant précipité blanc) et épuisées par de l'éther jusqu'à dissolution complète du précipité blanc. La solution étherée est lavée par de l'eau distillée jusqu'à neutralité, séchée sur sulfate de sodium anhydre, filtrée et distillée jusqu'à siccité. Le résidu, alcaloïdique, pèse 2,30 g.

$$M = 4,3 \text{ g}$$

Chloroforme.

Les marcs, de nouveau séchés et alcalinisés au moyen de 25 ml d'ammoniaque au demi, sont extraits par du chloroforme pendant douze heures.

Aucun précipité n'apparaît dans le ballon. La phase chloroformique prend une teinte rouge vineuse, elle est extraite après concentration par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 5 % : la coloration rouge passe dans cette phase acide avec les alcaloïdes.

Les solutions chlorhydriques extractives sont alors alcalinisées par de l'ammoniaque et extraites au chloroforme plusieurs fois.

La phase chloroformique, après avoir été séchée sur sulfate de sodium anhydre, est évaporée à sec et laisse un résidu alcaloïdique brun-rouge pesant 7,30 g.

$$N = 7,30 \text{ g}$$

EXTRACTION DE UN KILOGRAMME DE POUDRE DE RACINES D'EPINETRUM CORDIFOLIUM PAR LIXIVIATION A L'ÉTHANOL ACÉTIQUE.

1 000 g de poudre de racines sont : humectés avec de l'éthanol à 70° contenant 5 % d'acide acétique, placés dans un lixivateur et recouverts d'éthanol acétique de même composition (3 litres). Après une macération préalable de vingt-quatre heures, un litre de colature est soutiré et mis de côté. L'extraction est poursuivie jusqu'à l'obtention de huit nouveaux litres de teinture et l'absence de réaction positive au réactif de MAYER. Ces deux solutions (9 l), avant d'être rassemblées, sont distillées sous pression réduite jusqu'au départ complet de l'éthanol.

L'extractum acide ainsi recueilli (3 l) est additionné de 20 g d'Acticarbone C. V. S. et filtré sur un entonnoir de BÜCHNER garni de papier filtre et recouvert d'une mince couche d'hyflo-supercel (Tableau n° 1).

Éther acide.

Le filtrat acide limpide contenant les alcaloïdes est lavé quatre fois à l'éther (1,5 l). L'éther est séparé, séché sur sulfate de sodium anhydre et distillé à sec. Le résidu obtenu (K) ne donne aucune réaction positive aux réactifs de MAYER et de DRAGENDORFF.

$$K = 0 \text{ g}$$

Chloroforme acide.

La solution acide d'alcaloïdes est lavée ensuite au chloroforme quatre fois (1,5 l). Les phases chloroformiques sont soutirées, distillées à sec et le résidu est repris par une solution d'acide chlorhydrique à 5 %. La solution chlorhydrique est alcalinisée par de l'ammoniaque et épuisée de nouveau par du chloroforme qui est séché sur sulfate de sodium anhydre et évaporé à sec.

Le résidu obtenu (L) donne les réactions des alcaloïdes :

$$L = 7,83 \text{ g}$$

Éther alcalin.

— la solution mère acide, ainsi lavée à l'éther et au chloroforme, est saturée d'éther, alcalinisée par de l'ammoniaque à pH 7.

Une première extraction à l'éther (1,5 l) enlève, après évaporation du solvant, 3,77 g (m_1) d'une poudre alcaloïdique jaune clair. — $m_1 = 3,77$

— la solution mère neutre est alors alcalinisée franchement et réextraite trois fois par deux litres d'éther.

A chaque concentration des phases étherées, on observe une cristallisation d'alcaloïdes. Les cristaux obtenus, récupérés par filtration, pèsent respectivement :

- $m_2 = 3,08$,
- $m_3 = 2,39$,
- $m_4 = 0,97$.

Les eaux mères de ces trois cristallisations donnent un résidu de 3,51 g (C_5).

$$— m_5 = 3,51.$$

L'extraction par l'éther en milieu alcalin a fourni au total :

$$M = 13,72 \text{ g}$$

Chloroforme alcalin.

La solution mère alcaline est extraite ensuite au chloroforme. Cette extraction considérablement gênée par des émulsions donne, après séchage des solutions organiques sur sulfate de sodium anhydre, un résidu alcaloïdique brun (N).

$$N = 25,55 \text{ g}$$

ÉTUDE EN CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE DE CES DIFFÉRENTES FRACTIONS.

— Fraction K : Aucune réaction d'alcaloïdes.

— Fraction L : Environ 1 mg de cette fraction est dissoute dans 3 à 5 gouttes du solvant d'éluion (chlorure de méthylène + méthanol 5 %) et déposée en un point d'une plaque recouverte de « Kiesselgel G » alcalin, préparé suivant la technique décrite précédemment.

Le développement ascendant réalisé dans une cuve étanche est arrêté lorsque le front du solvant a parcouru 10 cm.

Le développement effectué avec le réactif de DRAGENDORFF, modifié par MUNIER et MACHEBŒUF, présente un spot unique de $R_F = 0,74$.

De légères traces de deux autres alcaloïdes de R_F , plus faibles, sont perceptibles.

— Fraction M : Les différentes fractions m_1 , m_2 , m_3 , m_4 et m_5 sont ainsi chromatographiées de la même manière. Elles offrent toutes un spot important, de même R_F que « B », et quelques traces d'autres alcaloïdes. Seul le m_5 (résidu de cristallisation) présente d'autres spots mineurs et quelques traînées, en plus de l'alcaloïde prédominant.

— Fraction N : La fraction N, de couleur brune, présente à la chromatographie sur couche mince, dans les mêmes conditions, trois taches importantes ayant respectivement :

$$R_F = 0,75 \quad R_F = 0,62 \quad R_F = 0,53$$

Une chromatographie de comparaison avec l'alcaloïde de la fraction C₂, presque pur, montre l'identité des deux taches supérieures de même R_F ≠ 0,75.

Nous appellerons Base « A » R_F = 0,75.

Base « B » R_F = 0,62.

Base « C » R_F = 0,53.

SÉPARATION ET CRISTALLISATION DE LA BASE « A » DES FRACTIONS L ET M.

Les fractions L, m₁, m₃, m₄ et m₅ présentant des impuretés, sont dissoutes dans du benzène et chromatographiées sur colonne d'alumine; par élution avec du benzène-éther 50 %, la base « A » est obtenue à l'état pur. Elle est reprise au reflux par de l'acétone en quantité suffisante pour la dissoudre; par refroidissement, la solution acétonique laisse déposer sur les parois de longs cristaux en aiguilles, de base « A ».

La fraction m₂ la plus pure est simplement reprise par de l'acétone bouillant à reflux et cristallisée. L'opération répétée deux fois abandonne des cristaux en aiguille de base « A » pure.

Ces différents cristaux sont ensuite séchés sous vide poussé à 100° pour éliminer toutes traces du solvant de cristallisation.

SÉPARATION ET CRISTALLISATION DES ALCALOÏDES DE LA FRACTION N.

La fraction N est constituée, d'après la chromatographie en couche mince, de trois alcaloïdes majeurs et de traces d'autres alcaloïdiques.

a) Traitement de la fraction N soluble dans le benzène

20 g de cette fraction sont portés à l'ébullition à reflux dans 500 ml de benzène pendant trente minutes, refroidis ensuite et filtrés.

Le benzène a dissous 9,75 g d'alcaloïdes qui sont chromatographiés sur une colonne de 5 cm de diamètre, chargée de 300 g d'oxyde d'aluminium « Merk » standardisé.

La colonne est développée par des éluations successives de divers solvants, chaque fraction est de 500 ml.

| Éluants | N° fractions | Poids bruts | Nature de l'alcaloïde |
|-------------------------|--------------|-------------|-----------------------|
| Benzène | 1 à 6 | — | — |
| Benzène + éther 50% | 7 à 14 | 4,68 | base « A » |
| Éther | 15 à 21 | 0,34 | base « A » |
| Éther + méthanol 1 % | 22 à 26 | 1,00 | base « A » |
| Éther + méthanol 2 % | 27 à 29 | 0,06 | trainées |
| | 30 à 38 | 0,81 | base « B » |

| Éluants | N° fractions | Poids bruts | Nature de l'alcaloïde |
|---------------------------|--------------|-------------|------------------------------------|
| Éther + méthano 15 % | 39 à 45 | 0,54 | base « B » + base « C » |
| | 46 à 47 | 0,11 | base « C » |
| | 48 à 50 | 0,06 | Mélange base « B » + base « C » |
| Éther + méthanol 10 % | 51 à 60 | 0,63 | |
| méthanol 20 %-50 % pur | 60 à 80 | 1,14 | |

b) Traitement de la fraction N insoluble dans le benzène et soluble dans le méthanol.

Les 10,25 g de la fraction D insoluble dans le benzène sont repris par le méthanol bouillant à reflux. Après filtration, la solution méthanolique, peu chargée, est concentrée et refroidie. Elle abandonne 0,30 g de cristaux, qui, analysés en chromatographie sur couche mince, présentent une tache unique de R_f identique à la base « C ». Le mélange de ces cristaux avec un échantillon de la fraction D d'origine augmente considérablement la valeur de la tache correspondant à la base « C ».

$$\text{base « C »} = 0,30 \text{ g}$$

Cette base est soumise à une deuxième cristallisation dans du méthanol.

c) Traitement de la fraction N insoluble dans le benzène et le méthanol et soluble dans le chloroforme

| Éluants | N° fractions | Poids bruts | Nature de l'alcaloïde |
|--------------------------------|--------------|-------------|--|
| Chloroforme | 1 - 2 | 0,020 | cireux, pas alcaloïde |
| | 3 - 4 | 1,10 | base « C » |
| | 5 - 12 | 1,06 | base « B » + base « C » |
| Chloroforme + méthanol 1 % | 13 - 24 | 1,60 | base « B » + base « C » |
| Chloroforme + méthanol 2 % | 25 - 30 | 0,30 | base « B » + base « C » |
| Chloroforme + méthanol 50 % | 30 - 40 | 0,35 | base « B » + base « C » + impuretés |

5 g de la fraction N, insolubles dans le benzène et dans le méthanol sont repris à reflux par du chloroforme à l'ébullition.

4,70 g sont solubilisés et chromatographiés sur une colonne contenant 150 g d'alumine Merck standardisée. Les fractions d'éluion sont de 150 ml.

CONSTANTES PHYSIQUES DES ALCALOÏDES

BASE A. — (cycléanine)

Le produit extrait est recristallisé dans l'acétone et séché sous vide à 100° pendant plusieurs heures.

— F = 262° — 3°

— (α)_D¹⁶ — 12°5 (chloroforme, c = 1 %).

— (α)_D²⁴ — 25° (éthanol 96°, c = 0,8 %).

— Analyse pour C₃₈ H₃₄ O₆ N₂ :

| | | | | | |
|-------------------|---------|-------|---------|-------|-----------------------|
| Calc. % | C 73,29 | H 6,8 | O 15,42 | N 4,5 | OCH ₃ 10,9 |
| Tr. % | 73,4 | 6,6 | 15,2 | 4,8 | 19,2 |

— Spectre U. V. : milieu éthanol 96°;

concentration : 0,02 g/l ;

λ max./m μ 227 (log. ϵ = 4,63),

m μ 277 (log. ϵ = 3,69),

milieu potasse alcoolique N : aucun changement.

— Spectre I. R. : Pic à 2 801 cm⁻¹ (—OCH₃) ;

2 857 cm⁻¹ (—N—CH₃) ;

1 580 et 1 600 cm⁻¹ benzénique ;

807 cm⁻¹ noyau aromatique 1-4 disubstitué.

— Spectre de R. M. N. : 2,5 δ singulet, 3 protons, N—CH₃ ;

3,38 δ et 3,75 δ 2 singulets dus à 2 — OCH₃ ;

6,08 δ et 6,83 δ multiplets symétriques à un axe 6,45 ;

noyau benzénique 1 — 4 disubstitué ;

6,60 δ 1 proton aromatique isolé : cycle aromatique pentasubstitué.

BASE B. — (norcycléanine)

Le produit extrait est recristallisé dans l'acétone et séché sous vide à 100° pendant plusieurs heures.

— F = 245 — 246° ;

— (α)_D²¹ — 22°5 (éthanol 96°, c = 1)

— Analyse pour $C_{37}H_{40}O_6N_2$.

| | | | | | |
|-------------------|-------|--------|---------|--------|--------------|
| Calc. % | C 73 | H 6,62 | O 15,77 | N 4,60 | OCH_3 15,2 |
| Tr. % | 72,66 | 6,67 | 15,51 | 4,72 | 13,8 |

— Spectre U. V. : *milieu éthanol 96°*

concentration : 0,008 g/l ;

λ max. $m\mu$ 229 (log. $\epsilon = 4,76$),

$m\mu$ 276 (log. $\epsilon = 3,84$).

milieu potasse alcoolique N

concentration : 0,008 g/l

λ max. $m\mu$ 280 (log. $\epsilon = 3,95$),

$m\mu$ 292 (log. $\epsilon = 3,90$).

— Spectre I. R. : Voisin de celui de la cycléanine, sauf un pic supplémentaire vers 3 550 cm^{-1} .

— Spectre de R. M. N. : Dans l'acide trifluoroacétique : voisin de celui de la cycléanine mais : »

(deux singulets à 4,00 et 3,97),

pic à 3,61 diminué de moitié (intégration).

BASE C. — (isochondodendrine)

Le produit extrait est recristallisé dans le méthanol et séché sous vide à 100° pendant plusieurs heures.

— $F = 300^\circ$ déc.

— $(\alpha)_D^{25} + 114$ (HCl 0,1 N, $C = 0,25$).

— Analyse pour $C_{36}H_{38}O_6N_2$.

| | | | | | |
|-------------------|--------|--------|---------|--------|--------------|
| Calc. % | C 72,7 | H 6,44 | O 16,14 | N 4,71 | OCH_3 9,14 |
| Tr. % | 72,8 | 6,8 | 15,8 | 4,6 | 9,4 |

— Spectre U. V. : *milieu éthanol 96°*

concentration : 0,016 g/l ;

λ max. $m\mu$ 230 (log. $\epsilon = 4,04$)

$m\mu$ 282 (log. $\epsilon = 3,22$).

milieu potasse alcoolique N

concentration : 0,016 g/l ;

λ max. $m\mu$ 300 (log. $\epsilon = 3,44$).

— Spectre I. R. : voisin de celui de la norcycléanine, pic à 3 550 cm^{-1} (phénol en Ortho d'un méthoxyl).

— Spectre de R. M. N. : Effectué dans l'acide trifluoroacétique, voisin de celui de la cycléanine, mais :

pic à 4,00 même amplitude,

pic à 3,61 a disparu.

MÉTHYLATION DE LA NORCYCLÉANINE ET DE L'ISOCHONDODENDRINE

50 mg du composé phénolique sont dissouts dans le minimum de méthanol; la solution, après avoir été refroidie, est versée par petite quantité dans une solution étherée froide de diazométhane préparée à partir de nitrosométhylurée, jusqu'à ce que le dégagement gazeux cesse et que la solution prenne une couleur jaune pâle.

On s'assure de la présence d'un excès de diazométhane dans la solution en en prélevant quelques gouttes dans un tube à essai et en introduisant un agitateur humecté avec de l'acide acétique. Un dégagement immédiat de gaz apparaît.

Après une période de douze heures au frigidaire, le solvant est distillé et le résidu est recristallisé dans l'éther.

Le point de fusion et le spectre I. R., d'une part, le point de fusion inchangé du mélange constitué avec de la cycléanine pure, d'autre part, et la chromatographie en couche mince, confirment la transformation de ces composés en cycléanine.

CONCLUSION

L'étude de la Pharmacopée africaine en République de Côte d'Ivoire, confiée aux soins de l'Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer (O.R.S.T.O.M.) depuis plusieurs années, nous a conduit à dresser l'inventaire des plantes médicinales utilisées par les guérisseurs locaux.

Une série d'investigations chimiques, propres à mettre en évidence des structures susceptibles d'avoir des propriétés physiologiques, ont été appliquées aux espèces végétales après une détermination botanique précise.

La recherche systématique des alcaloïdes nous a amené à étudier la famille des Ménispermacées particulièrement riche en ces composés.

Nous avons choisi de faire, dans cette famille, l'étude plus approfondie de deux espèces du genre EPINETRUM jusqu'à présent strictement ivoiriennes :

L'**Epinetrum cordifolium** décrit en 1951 par G. MANGENOT et J. MIÈGE et propre à la région lagunaire.

L'**Epinetrum Mangenotii**, espèce nouvelle que nous avons trouvée avec J. L. GUILLAUMET en 1961, au cours d'une marche dans la grande forêt inhabitée qui couvre tout le sud-ouest de la Côte d'Ivoire au nord de la ville de Tabou.

L'extraction des alcaloïdes des différents organes de ces deux espèces conduit à l'isolement de trois alcaloïdes en proportion variable.

Les corrélations chimiques réalisées et l'examen comparé des spectres, ont permis de les identifier à des alcaloïdes déjà trouvés dans les Ménispermacées :

- la cycléanine ou diméthyl-0,0 isochondodendrine,
- la norcycléanine ou monométhyl-0 isochondodendrine,
- l'isochondodendrine.

Ces trois alcaloïdes sont pour la première fois décelés dans le genre EPINETRUM et dans les plantes africaines.

La haute teneur en alcaloïdes totaux de ces deux Ménispermacées (plus de 5 %) en fait des matières premières intéressantes pour l'extraction et la préparation de la cycléanine.

BIBLIOGRAPHIE

1. — ADJANOHOON (E.) 1960 : Rapport préliminaire sur la mission Soubré-Taï; *Inédit O.R.S.T.O.M.*
2. — ADJANOHOON (E.), GUILLAUMET (J. L.) 1963 : Étude botanique entre Bas-Sassandra et Bas-Cavally. *O.R.S.T.O.M. - Adiopodoumé.*
3. — ANET (F. A. L.), HUGHES (G. K.), RITCHIE (E.) 1950 : The alkaloids of *Pleogyne cunninghamii*; *Australian J. Sci. Research A* **3**, 346-9.
4. — ANOMA-BONFUL (G.) : Nombres chromosomiques d'espèces végétales tropicales; (Note inédite).
5. — ARTHUR (H. R.) 1954 : A phytochemical survey of some plants of North Borneo; *J. Pharm. Pharmacol.*, **6**, 1, 66-72.
6. — ARTHUR (H. R.), CHEUNG (H. T.) 1960 : A phytochemical survey of the Hong-Kong medicinal plants; *J. Pharm. Pharmacol.*, **12**, 9, 567-70.
7. — Association pour l'étude taxonomique de la flore d'Afrique tropicale (A. E. T. F. A. T.); Index. **Bruxelles.**
8. — BARLTROP (J. A.), JEFFREYS (J. A. D.) 1954 : Curare and related topics. I. — A preliminary examination of *Chondodendron limacifolium*; *J. Chem. Soc.*, 159-64.
9. — BEAUQUESNE (L.) 1937 : Recherches sur quelques Ménispermacées médicinales des genres *Tinospora* et *Cocculus*. Thèse Pharmacie **Paris.**
10. — BENTHAM (G.), HOOKER (J. D.) 1862-1867 : Genera plantarum; Londini. **I**, 31-34.
11. — BHATTACHARJI (S.), SHARMA (V. N.), DHAR (M. L.) 1952 : Chemical examination of the roots of *Cissampelos pareira*; *J. Sci. Ind. Research.* **11 B**, 81-2.
12. — BHATTACHARJI (S.), SHARMA (V. N.), DHAR (M. L.) 1955 : Chemical constituents of the roots of *Cissampelos pareira*. *Bull. nat. Inst. Cci India*, **4**, 39-46.
13. — BHATTACHARJI (S.), SHARMA (V. N.), DHAR (M. L.) 1956 : Chemical examination of the roots of *Cissampelos pareira*. *J. Sci. Ind. Research*, **15 B**, 363-8.
14. — BICK (I. R. C.), CLÉZY (P. S.) 1960 : Tertiary bases from *Chondodendron tomentosum*. *J. Chem. Soc.*, 2402-7.
15. — BICK (I. R. C.), HARLEY-MASON (J.), SHEPPARD (N.), VERNENGO (M. J.) 1961 : Structural correlations in the nuclear magnetic resonance spectra of bisbenzyl isoquinoleine and aporphine alkaloids; *J. Chem. Soc.*, 1896-1903.
16. — BLOTTIÈRE (R.) 1886 : Étude anatomique de la famille des Ménispermacées; Thèse Pharm. **Paris.**
17. — BOISSIER (J. R.), BOUQUET (A.), COMBES (G.), DUMONT (C.), DEBRAY (M. M.) 1963 : Présence de phaeanthine dans une Ménispermacée africaine : *Triclisia patens* Oliver. Préparation et étude de quelques-uns de ses dérivés ammoniums quaternaires; *Ann. Pharm. Fr.*, **21**, n° 11, 767-772; n° 12, 829-842.
18. — BOIT (H. G.) 1961 : Ergebnisse der Alkaloid-Chemie bis 1960. **Berlin.**
19. — BOUQUET (A.) 1962 : Étude des Loganiacées de Côte d'Ivoire; *Rapport polycopié O.R.S.T.O.M.*
20. — CASTAGNE (E.) 1934 : Chemical examination of the liana « Efiri ». I. - Localization in the plant of a substance showing reactions of alkaloids. — II. - Presence of cyclohexanepentol in « Efiri » stems; Congo, 41-8 et 341-7.
21. — CHADEFAUD (M.), EMBERGER (L.) 1960 : Traité de botanique systématique. — II. Végétaux vasculaires, 47-50, **Paris**, Masson.
22. — DALZIEL (J. M.) 1937 : The useful plants of West Tropical Africa; **Londres.**
23. — DEBRAY (M. M.) : Recherches chimiques préliminaires sur les plantes de Côte d'Ivoire; *Rapport dactyl. O.R.S.T.O.M.*
24. — DELVAUX (E.) 1936 : The alkaloids of the « Efiri » liana; *Bull. agric. Congo Belge*, **27**, 1935-9.
25. — DIELS (L.) 1910 : Menispermaceae. In ENGLER (A.). *Das Pflanzenreich-Leipzig*, **46** (IV-94).
26. — DJERASSI (C.), BREWER (H. W.), CLARKE (C.), DURHAM (J.) 1962 : Alkaloid studies. — XXXVIII Pilocereine, a trimeric cactus alkaloid; *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 16, 3210-12.
27. — DUTCHER (J. D.) 1946 : Curare alkaloids from *Chondodendron tomentosum*. Ruiz and Pavon; *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 419-24.
28. — DUTCHER (J. D.) 1951 : The isolation and identification of additional physiologically active alkaloids in extracts of *Chondodendron tomentosum*. Ruiz and Pavon; *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **54**, 326-36.
29. — DUTCHER (J. D.) 1952 : Curare alkaloids. II. The purification of d-tubocurarine chloride and isolation of d-chondrocurarine; *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2221-5.
30. — ENGLER (A.) 1900 : Dans ENGLER et PRANTZ; *Naturl. Pflanzenf., Nachtr.*, **2-3**, 25.

31. — FALTIS (F.) 1912 : Alkaloids of pareira roots. Monatshefte für Chemie, **33**, 873-97.
32. — FALTIS (F.) 1932 : Über die Konstitution des Tetrandins und Trilobins. *Ann.*; **499**, 301-2.
33. — FALTIS (F.), HOLZINGER (L.), ITA (P.), SCHWARZ (R.) : Über bisocclaurin Alkaloïde : Die Konstitution des Chondodendrins und des Trilobins; *Ber.*, **74**, 79-97.
34. — FALTIS (F.), KADIERA (K.), DOBLHAMMER (F.) 1936 : Über die Konstitution des Chondodendrins; *Ber.*, **69 B**, 1269-81.
35. — FALTIS (V. F.), WRANN (S.), KUHAS (E.) 1932 : Constitution of isochondodendrine. *Ann.*; **497**, 69-90.
36. — FLETT (M. S. C.) 1963 : Characteristic frequencies of chemical groups in the Infra-Red. Elsevier, 66.
37. — GITHENS (T. S.) 1948 : Drug plants of Africa; *Philadelphia Univ. Press*.
38. — GOMEZ (L.), DA SILVA (P.), GARCIA (P. P.) 1954 : Preliminary findings on the phytochemistry of the leaves of certain Philippines plants. II. — *Nat. and Appl. Sci Bull.* Philippines, **14**, 4, 296-311.
39. — GOODWIN (S.), SHOOLEBY (J. N.), JOHNSON (L. F.) 1958 : Significance of methylene-dioxyhydrogen nuclei in the nuclear magnetic resonance spectra of aporphine alkaloids; *Proc. Chem. Soc.*, 306-7.
40. — GUILLAUMET (J. L.), DEBRAY (M. M.) 1964 : Une nouvelle espèce d'*Epinetrum* (Ménispermacées) en Côte d'Ivoire; *Adansonia*, **4**, 2, 315-19.
41. — GYSEL (H.) 1951 : Tables des compositions centisimales des combinaisons organiques; Verlag Birkhäuser, Basel, 1951.
42. — HECKEL (E.), SCHLAGDENHAUFEN 1895 : Sur le Bakis (*Tinospora bakis* Miers) et le Sangel (*Cocculus leaeba* G. P. de Rich) du Sénégal et du Soudan; *Ann. Inst. Colon.* Marseille, **2**, 51-57.
43. — HENRY (T. A.) 1949 : The plant alkaloids, Philadelphia, the Blakiston Co.
44. — HIERN (W.P.) 1896, : Cat. Afr. Welw. Pl. **1**, 21.
45. — HUTCHINSON (J.), DALZIEL (J. M.) 1954 : Flora of West Tropical Africa. Menispermaceae, vol. 1, part. 1.
46. — Index Kewensis plantarum phanerogamarum. Oxonii; 4 vol., 12 suppl., 1893-1955.
47. — JEFFREYS (J. A. D.) 1956 : Curare and related tropics. — II. - Structure and anomalous optical rotation of isochondrodendrine; *J. Chem. Soc.*, 4451-5.
48. — JUSSIEU (A. L. de) 1789 : Genera plantarum secundum ordines naturales disposita; Parisiis, 284-286.
49. — KERHARO (J.), BOUQUET (A.) 1950 : Plantes médicinales et toxiques de la Côte d'Ivoire-Haute-Volta, Paris, Vigot.
50. — KERHARO (J.), BOUQUET (A.), HEITZMANN (P.), SERO (I.) 1946 : Missions du Pharmacien-Colonel LAFFITE, la pharmacopée indigène en A. O. F. *Manuscrit déposé à l'O.R.S.T.O.M.* Paris.
51. — KIANG (A. K.), DOUGLAS (B.) 1957 : A phytochemical survey of Malaya, C. R. 3^e Congrès de la P.I.O.S.A. Tananarive, sec. G. p. 19-24.
52. — KIANG (A. K.), DOUGLAS (B.), MORSINGH (F.) 1961 : A phytochemical survey of Malaya. II. Alkaloids; *J. Pharm. Pharmacol. G. B.*, **13**, 2, 98-104.
53. — KIDD (D. A. A.), WALKER (J.) 1953 : The fission of pheanthine and bebeerine dimethyl ether with sodium in liquid ammonia; *Chem. and Ind.*, 243-4.
54. — KIDD (D. A. A.), WALKER (J.) 1954 : The action of sodium in liquid ammonia on phaeanthine, O,O'-dimethylcurine, and O,O'-dimethyl-isochondrodendrine; *J. Chem. Soc.*, 669-77.
55. — KIKUCHI (T.), BESSHO (K.) 1958 : Alkaloids of menispermaceous plants — CLXXI — Alkaloids of *Cyclea insularis*. 15. Isolation of two new tertiary alkaloids, insulanoline and norcycleanine; *J. Pharm. soc. Japan*, **78**, 1408-12.
56. — KIKUCHI (T.), BESSHO (K.) 1959 : Alkaloid of menispermaceous plants — CLXXXIII — Alkaloids of *Cyclea insularis*. 17. Structure of noreyleanine; *J. Pharm. Soc. Japan*, **79**, 262-5.
57. — KING (H.) 1940 : Curare alkaloids-V-Alkaloids of some *Chondrodendron* species and the origin of radix pareirae bravae; *J. Chem. Soc.*, 737-46.
58. — KING (H.) 1946 : Botanical origin of tube-curare. *Nature*, **158**, 515-16.
59. — KING (H.) 1947 : Curare alkaloids — VI — Alkaloids from *Chondrodendron tomentosum*; *J. Chem. Soc.*, 936-7.
60. — KING (H.) 1948 : Curare alkaloids — VIII — Examination of commercial curare; *Chondrodendron tomentosum* and *Anomospermum grandifolium*; *J. Chem. Soc.*, 1945-9.
61. — KONDO (H.), KEIMATSU (I.) 1935 : Alkaloids of Sinomenium and Cocculus-XL. Alkaloids of *Stephania cepharantha* Hayata 3; *J. Pharm. Soc. Japan*, **55**, 234-41.
62. — KONDO (H.), NOZUYE (T.) 1943 : Alkaloids of Menispermaceae-LXV-Alkaloids of *Stephania japonica*-9-Structure of hypoepistephanine (epistephanine); *J. Pharm. Soc. Japan*, **63**, 333-4.

63. — KONDO (H.), TOMITA (M.), SATOMI (M.), IDEDA (T.) 1938 : Alkaloids of *Sinomenium* and *Cocculus* — XLIX — Alkaloids of *Stephania cepharantha* Hayata 6. Systematic method of separation of the alkaloids; *J. Pharm. Soc. Japan*, **58**, 276-9.
64. — KONDO (H.), TOMITA (M.), UYEO (S.) 1937 : Über das Methyl-isochondodendrin (XLVI, Mitteil, über *Sinomenium* and *Cocculus* Alkaloide). *Ber.*, **70 B**, 1890-93.
65. — KONDO (H.), TOMITA (M.), UYEO (S.) 1942 : Alkaloids of Menispermaceae LVI. Alkaloids of *Cyclea insularis*; *J. Pharm. Soc. Japan*, **62**, 534-7.
66. — KONDO (H.), YAMASHITA (Y.), KEIMATSU (I.) 1934 : Alkaloids of *Sinomenium* and *Cocculus*. XXXVII. Alkaloids of *Stephania cepharantha*. Hayata; *J. Pharm. Soc. Japan*, **54**, 620-33.
67. — KONDO (H.), YANO (K.) 1927 : Über die Alkaloide von *Cissampelos insularis*; *J. Pharm. Soc. Japan*, **47**, 107 et 815.
68. — KULKA (M.) 1954 : Bisbenzylisoquinoline Alk. in MANSKE (R. H. F.) et HOLMES (H. L.); *The alkaloids* vol. IV.
69. — KULKA (M.) 1960 : Bisbenzylisoquinoline Alk. in MANSKE (R. H. F.). *The alkaloids*. Academic Press, New York-London.
70. — KUPCHAN (M.), ASBUN (W. L.), THYAGARAJAN (B. S.) 1961 : Menispermaceae alkaloids III, Alkaloids of *Stephania hernandifolia*; *J. of Pharm. Science*, **50**, 10, 819-22.
71. — KUPCHAN (M.), YOKOYAMA (N.), BEAL (J. L.) 1960 : Menispermaceae alkaloids. I. The alkaloids of *Cissampelos pareira* and the origin of radix pareirae bravae; *J. Amer. Pharm. Ass.*, **49**, 727-31.
72. — KUPCHAN (M.), YOKOYAMA (N.), THYAGARAJAN (B. S.) 1961 : Menispermaceae alkaloids. II. The alkaloids of *Cyclea peltata*; *J. Pharm. Sci.*, **50**, 164-7.
73. — LANG (L.) 1961 : Absorption spectra in the ultra violet and visible region. Tome IV, p. 245-6; *Hungarian Academy of Science*. Budapest.
74. — LEMÉE (G.) 1930 : Dict. descr. synonym. genres Phaner. **2**, 887.
75. — MAHEU (J.) 1906 : Sur les organes sécréteurs des Ménispermacées. *Bull. Soc. Bot. France*, **53**, 651-654.
76. — MANGENOT (G.) 1955 : Étude sur les forêts de plaines et plateaux de la Côte d'Ivoire. *Etudes Eburnéennes*. **4**, 5-61.
77. — MANGENOT (G.), MANGENOT (S.) 1962 : Enquête sur les nombres chromosomiques dans une collection d'espèces tropicales. *Rev. cyl. biol. vég.*, XXV, 3-4, 411-447.
78. — MANGENOT (G.), MIÈGE (J.), 1951 : Le genre *Epinetrum* en Afrique Occidentale : deux espèces nouvelles *Revue Générale de Botanique*, **58**, 441.
79. — MANSKE (R. H. F.), HOLMES (H. L.) 1954 : *The alkaloids*, vol. IV, Academic Press, New York.
80. — MERRILL (E. D.) 1922 : *J. of the straits br. of the Roy. Asiat. Soc.*, **85**, 170.
81. — METCALFE (C. R.), CHALK (L.) 1950 : *Anatomy of the Dicotyledons*; Oxford.
82. — MEYER (G.), PERNET (R.) 1957 : Les alcaloïdes dans les plantes malgaches. *Le Naturaliste Malgache*, **IX**, 2.
83. — MIERS (J.) 1851 : A few remarks on the Menispermaceae; *Ann. and Mag. of Nat. history*. **7**, 2, 33-45.
84. — MIERS (J.) 1864 : On the Menispermaceae; *Ann. and Mag. of Nat. history*, **13**, 315-323.
85. — MUNIER (R.), MACHEBŒUF (M.) 1951 : Microchromatographie de partage sur papier des alcaloïdes et des diverses bases azotées biologiques; *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **33**, 846-56.
86. — OBATON (M.) 1960 : Les lianes ligneuses à structure anormale des forêts denses d'Afrique Occidentale; *Thèse Sciences*; Paris, Masson.
87. — PARIS (R.), LE MEN (J.) 1955 : Sur un *Stephania* d'A. O. F. : le *Stephania dinklagei* Diels (Ménispermacées); *Ann. Pharm. franç.*, **13**, 200.
88. — PLAT (M.), KOCH (M.), BOUQUET (A.), LE MEN (J.), JANOT (M. M.) 1963 : Présence d'un hétéroside générateur de gentianine dans l'*Anthocleista procera* Leprieur ex Bureau (Loganiacées). Monoterpénoïdes I; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1302.
89. — RADLKOEFER (L.) 1858 : Ueber das anormale Wachstum des Stammes bei Menispermaceen; *Flora.*, **41**, 193-206.
90. — RESPLANDY (A.) 1957 : Recherche sur les alcaloïdes de *Burasaia madagascariensis*; obtention du nitrate naturel de burasaïne; *C. R. Ac. Sc.*, **245**, 6, 725-27.
91. — RESPLANDY (A.) 1958 : Sur les alcaloïdes de *Burasaia madagascariensis*; *C. R. Ac. Sc.*, **247**, 25, 2428-31.
92. — SWANHOLM (C. E.), ST. JOHN (H.), SCHEUER (P. J.) : A survey for alkaloids in Hawaiian plants. I. Pacific Science, Hawaii, 1959, **13**, 3, 295-305. — II. Pacific Science, Hawaii, 1960, **14**, 1, 68-74.
93. — TOMITA (M.), FUJITA (E.), MURAI (F.) 1951 : Alkaloids of Menispermaceae. LXXXIII. The structure of biscochlorine alkaloids 4. Cleavage of cycleanine by metallic sodium in liquid ammonia; *J. Pharm. Soc. Japan*, **71**, 1043-6.

94. — TOMITA (M.), KIKUCHI (T.) 1957 : Alkaloids of *Cycles insularis* 9. Isolation of bases; *J. Pharm. Soc. Japan*, **77**, 69-73.
95. — TOMITA (M.), KIKUCHI (T.) 1957 : Alkaloids of menispermaceous plants CXLIX. Alkaloids of *Cyclea insularis* 12. Structure of isochondodendrine; *J. Pharm. Soc. Japan*, **77**, 238-40.
96. — TOMITA (M.), SHIRAI (H.) 1942 : Alkaloids of Menispermaceae. LIV. Alkaloids of *Stephania capitata*; *J. Pharm. Soc. Japan*, **62**, 381-6.
97. — TOMITA (M.), SHIRAI (H.) 1943 : Alkaloids of Menispermaceae. LXII. Alkaloids of *Stephania sasakii*; *J. Pharm. Soc. Japan*, **63**, 233-5.
98. — TROUPIN (G.) 1935 : *Journ. Bot.*, **73**, suppl. 8.
99. — TROUPIN (G.) 1949 : Contribution à l'étude des Ménispermacées africaines; I. *Bull. J. B. Brux.*, **19**, 419, 426 et 430.
100. — TROUPIN (G.) 1951 : Flore Congo Belge et Ruanda-Urundi. Spermatophytes, **2**, 220.
101. — TROUPIN (G.) 1956 : *Fl. Trop. East. Afric.*, Menispermae. 4.
102. — TROUPIN (G.) 1960 : *Fl. Zambes*, **1**, 151.
103. — TROUPIN (G.) 1962 : Monographie des *Menispermaceae* africaines; *Ac. Roy. Sc. Outre-Mer; cl. Sc. Nat. et Méd.*, **13**, 2.
104. — WALL (M. E.), MERLE (M.), KRIDER, FREWSON (C. F.), ROLAND EDDY (C.), WILLAMAN (J. J.), CORELL (D. S.), GENTRY (H. S.) 1954 : Steroidal Sapogenins. VII. Survey of plants for Steroidal Sapogenins and other constituents; *J. of Amer. Ph. Ass.*, XLIII, **1**, 1-7.
105. — WEBB (L. J.) : Australian phytochemical survey. Part. II. *C. S. I. R. O. Melbourne, Bull.* n° 268.
106. — WEBB (L. J.) 1955 : A preliminary phytochemical survey of Papua-New-Guinea. *Pacific Sciences*, **9**, 4, 430-441.
107. — WATT (J. M.), BREYER-BRANDWIJK (M. G.) 1962 : The medicinal and poisonous plants of Southern and Eastern Africa; Edimbourg and London, E. S. Livingstone.
108. — WINTERSTEINER (O.) 1959 : Curare and curare like agents; Elsevier, **Amsterdam**.
109. — WINTERSTEINER (O.) DUTCHER (J. D.) 1943 : Curare alkaloids from *Chondodendron tomentosum*; *Sci.*, **97**, 467-70.

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|------------------------|---|
| INTRODUCTION | 1 |
|------------------------|---|

ÉTUDE BOTANIQUE

CHAPITRE PREMIER.

| | |
|---|----|
| A — La famille des Ménispermacées | 5 |
| B — La famille des Triclisieae africains et malgaches | 10 |
| C — Le genre <i>Epinetrum</i> | 11 |

CHAPITRE II.

| | |
|---|----|
| A — Étude de l' <i>Epinetrum cordifolium</i> G. Mang. & J. Miège. | 19 |
| B — Étude de l' <i>Epinetrum mangenotii</i> J. L. Guill. & M. M. Debray | 24 |
| C — Comparaison des deux espèces | 28 |

ÉTUDE CHIMIQUE

| | |
|---|----|
| A — Principes des méthodes de recherche et d'extraction des alcaloïdes. | 33 |
| B — Étude chimique des bases A, B et C. | 40 |
| C — Répartition de la cycléanine, norcycléanine et isochondodendrine dans le règne végétal. | 49 |
| D — Les alcaloïdes de la série bisbenzyl tetrahydro-isoquinoléines | 52 |

PARTIE EXPÉRIMENTALE

| | |
|-------------------------|----|
| CONCLUSION | 69 |
| BIBLIOGRAPHIE | 71 |

IV. MÉMOIRES O.R.S.T.O.M.
(format rogné : 21×27 cm, couverture grise)

N^{os}

1. KOECHLIN (J.). — *La végétation des savanes dans le sud de la République du Congo* (Capitale Brazzaville), 1961, 310 p., 1 carte hors texte (45 F).
2. PIAS (J.). — *Les sols du Moyen et Bas Logone, du Bas Chari, des régions riveraines du Lac Tchad et du Bahr-el-Ghazal*, 1963, 438 p., 15 cartes en couleurs 1/200 000^e hors texte (200 F).
3. x LÉVÊQUE (J.). — *Mémoire explicatif de la carte des sols des Terres Basses de Guyane Française*. 1962, 88 p., 2 cartes hors texte 1/100 000^e (65 F).
3. xx HIEZ (G.), DUBREUIL (P.). — *Les régimes hydrologiques en Guyane Française*. 1964, 120 p., 1 carte hors texte (70 F).
3. xxx HURAUULT (J.). — *La vie matérielle des Noirs réfugiés Boni et des Indiens Wayana du Haut-Maroni* (Guyane Française). Agriculture, Économie et Habitat. 1963, 142 p. (65 F).
4. BLACHE (J.), MITON (F.). Tome I. *Première contribution à la connaissance de la pêche dans le bassin hydrographique Logone-Chari-Lac Tchad*. 1963, 144 p.
BLACHE (J.). Tome II. *Les poissons du Bassin du Tchad et du Bassin adjacent du Mayo Kebbi*. Étude systématique et biologique. 1964, 485 p., 147 pl. Les deux volumes (75 F) (1).
5. COUTY (Ph.). — *Le commerce du poisson dans le Nord-Cameroun*. 1964, 225 p. (63 F).
6. RODIER (J.). — *Régimes hydrologiques de l'Afrique Noire à l'ouest du Congo*. 1964, 137 p. (55 F).
7. ADJANOHOUN (E.). — *Végétation des savanes et des rochers découverts en Côte-d'Ivoire Centrale*. 1964, 250 p. (90 F).
8. CABOT (J.). — *Le bassin du Moyen Logone*. 1965, 327 p. (100 F).
9. MOURARET (M.). — *Contribution à l'étude de l'activité des enzymes du sol. L'asparaginase*. 1965, 112 p. (50 F).
10. AUBRAT (J.). — *Ondes T dans la mer des Antilles* (sous presse).
11. GUILCHER (A.), BERTHOIS (L.), LE CALVEZ (Y.), BATTISTINI (R.), CROSNIER (A.). — *Les récifs coralliens et le lagon de l'île Mayotte* (Archipel des Comores, Océan Indien). 1965, 211 p. (100 F).
12. VEYRET (Y.). — *Embryogénie comparée et blastogénie chez les Orchidaceae-Monandreae*. 1965, 106 p. (60 F).

13. DELVIGNE (J.). — *Pédogenèse en zone tropicale. La formation des minéraux secondaires en milieu ferrallitique*. 1965, 178 p. (55 F).
14. DOUCET (J.). — *Contribution à l'étude anatomique, histologique et histochimique des Pentastomes* (Pentastomida). 1965, 150 p. (60 F).
15. STAUCH (A.). — *Le Bassin Camerounais de la Bénoué et sa pêche*. (Sous presse).
16. QUANTIN (P.). — *Les sols de la République Centrafricaine*. 1965, 114 p. (30 F).

**V. INITIATIONS/DOCUMENTATIONS
TECHNIQUES (couverture verte)**

Hors Série.

N^{os}

- HOUPEAU (J.-L.), LHOSTE (J.). — *Inventaire des appareils français pour l'épandage des pesticides*. O.R.S.T.O.M., 1961, 530 p., multigraphie. Cinq vol. (40 F).
1. BASCOULERGUE (P.). — *Notions d'hygiène alimentaire adaptées au Sud-Cameroun*. 1962, 31 p. (6 F).
 2. BASCOULERGUE (P.). — *Notions d'hygiène alimentaire adaptées au Nord-Cameroun*. 1963, 44 p. (6 F).
 3. BACHELIER (G.). — *La vie animale dans les sols*. 1963, 280 p. (16 F).
 4. SÉGALEN (P.). — *Le fer dans les sols*. 1964, 150 p. (21 F) (2).

**VI. L'HOMME D'OUTRE-MER
(volume broché : 13×22) (3)**

- DESCHAMPS (H.). — *Les migrations intérieures à Madagascar*. 1959, 284 p. (19,50 F).
- BOUTILLIER (J.-L.). — *Bongouanou, Côte-d'Ivoire*. 1960, 224 p. et phot. (19 F). Épuisé.
- CONDOMINAS (G.). — *Fokon'olona et collectivités rurales en Imerina*. 1960, 236 p., phot. (19 F).
- TARDITS (C.). — *Les Bamiléké de l'Ouest-Cameroun*. 1960, 136 p. (15 F).
- LE ROUVREUR (J.). — *Sahariens et Sahéliens du Tchad*. 1962, 468 p. (60 F).
- DESCHAMPS (H.). — *Traditions orales et archives au Gabon*. 1962, 176 p. (20 F). Épuisé.
- OTTINO (P.). — *Les économies paysannes malgaches du Bas-Mangoky*. 1963, 376 p. (65 F).

VII. CARTES THÉMATIQUES

Cartes imprimées en couleurs ou en noir, avec ou sans notice, à petites, moyennes et grandes échelles, concernant :
— L'Afrique du Nord, l'Afrique de l'Ouest, l'Afrique Centrale et Équatoriale, Madagascar, la Nouvelle-Calédonie, Saint-Pierre-et-Miquelon, la Guyane Française...

Dans les matières suivantes :

- Botanique.
- Entomologie Médicale.
- Géologie.
- Géophysique.

- Pédologie.
- Phytogéographie.
- Sciences Humaines.

(1) En vente chez Gauthier-Villars, 55, quai des Grands-Augustins, Paris (6^e).

(2) En vente chez Gauthier-Villars.

(3) En vente chez Berger-Levrault, 5, rue Auguste-Comte, Paris (6^e).

O. R. S. T. O. M.

Direction Générale :

24, rue Bayard, PARIS-8^e

Service Central de Documentation :

70 à 74, route d'Aulnay, 93 - BONDY