

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DU LEPIDIUM SATIVUM
(CRUCIFERES). STRUCTURE D'UN NOUVEAU COMPOSE
ISOLE DES GRAINES : LE LEPIDINE**

A. BAHROUN et M. DAMAK*

Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles
Ecole Nationale d'Ingénieurs
3038 Sfax (Tunisie)

RESUME

Quatre composés ont été isolés pour la première fois des graines du *Lepidium sativum* (crucifères) selon la méthode d'extraction des alcaloïdes : le sinapinate d'éthyle 1, la N-N' dibenzylthiourée 2, la N-N' dibenzylurée 3 et un nouveau produit que nous avons appelé le lépidine 4. Leur structure a été établie à l'aide de leurs caractéristiques spectrales.

I - INTRODUCTION

Dans le but de valoriser les plantes médicinales existantes en Tunisie, nous avons été amenés à étudier le *Lepidium sativum* (crucifères) communément appelé cresson alénois ou cresson des jardins ou passager des jardins et connu sous le nom vernaculaire "Hab Rchad".

La famille des crucifères est bien représentée en Tunisie (1) et vient après les composés, les légumineuses et les graminées.

Le *Lepidium sativum* est très anciennement cultivé en Iran, d'où semble-t-il est originaire. Dans l'antiquité, il a conquis l'Asie et l'Europe. Depuis les Grecs et les Romains, le cresson alénois était bien apprécié dans les mets épicés et les salades piquantes.

A côté de cette utilisation alimentaire, le *Lepidium sativum* jouit également de nombreuses vertus thérapeutiques. Il est réputé pour être une panacée de la médecine populaire arabe et jouit effectivement de nombreux emplois en médecine populaire décrits par plusieurs auteurs et notamment par A. TROTTER en 1915 (2), A.H. DUCROS en 1930 (3), H.J.P. RENAUD et G.S. COLIN en 1934 (4), J. BOUCHAT en 1956 (5), R. PARIS et H. MOYSE en 1965 (6), J. LARRIBAND en 1952 (7) et M. DOREAU en 1961 (8).

On attribue à la plante et plus particulièrement aux graines des propriétés névrotiques, antiscorbutiques, fébrifuges, toniques et diurétiques. Les graines sont également utilisées sous forme de poudre infusée dans l'eau contre la toux et l'asthme. Comme traitement extérieur, on en fait des cataplasmes pour cicatrifier les ulcères scrofuleux, pour murir les abcès et faciliter l'expectoration.

Du point de vue chimique, les premiers travaux sur le *Lepidium sativum* remontent à 1846 (9). Depuis, plusieurs travaux ont suivi et ont permis d'isoler des nitriles (10), des isocyanates et des thiocyanates (11) et d'une façon générale plusieurs composés volatils (12) qui semblent être le résultat d'une décomposition enzymatique des glycosinolates existants dans la plante (13,14).

* Responsable des travaux

Dans le cadre de notre enquête ethnobotanique sur les plantes locales, nous avons testé plusieurs plantes médicinales du point de vue alcaloïde grâce au test meyer (15). Le *Lepidium sativum* a donné un test positif confirmant ainsi ce qui a été publié par N.R. FARNSWORTH et coll. (16) sans toutefois avoir donné lieu à un travail relatif aux alcaloïdes.

II - RESULTATS ET DISCUSSIONS

L'extraction des composés a été faite selon la méthode utilisée pour isoler les alcaloïdes (voir partie expérimentale).

L'analyse de l'extrait brut par chromatographie sur couche mince (C.C.M.) a montré l'existence d'un grand nombre de produits en quantité plus ou moins faible.

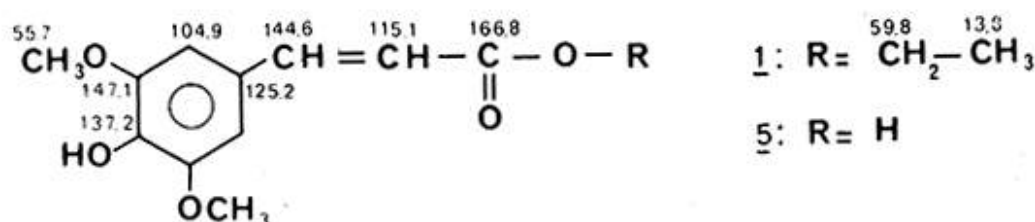
L'application de différentes méthodes chromatographiques nous a permis de séparer et de purifier jusqu'à présent quatre composés relativement majoritaires par rapport aux produits restants. Trois isolés pour la 1^{ère} fois du *Lepidium sativum* et identifiés à des produits connus non alcaloïques et un quatrième qui s'est avéré nouveau.

Composés connus

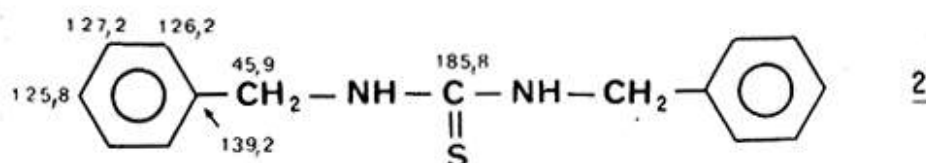
L'analyse structurale (UV, IR, masse, RMN du ^1H et RMN du ^{13}C) des trois composés connus a montré qu'il s'agit du sinapinate d'éthyle 1, de la N-N' dibenzylthiourée 2 et de la N-N' dibenzylurée 3.

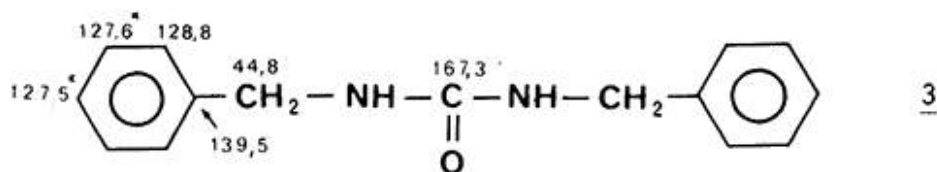
Le sinapinate d'éthyle 1 compte parmi les rares produits isolés à l'état naturel sous forme d'ester éthylique. Son comportement en solution mérite d'être pris en considération. En effet, en milieu acide, la solution est incolore, par contre en milieu basique il donne à la solution une couleur jaune intense. La zone de virage se situe entre 7,3 et 8,3 unités pH. Cette propriété peut faire de lui un indicateur coloré pour les dosages acido-basiques.

Par comparaison à l'acide sinapique 5 (18), et moyennant les spectres de RMN du ^{13}C par découplage total (BB) et par découplage partiel (OR) nous avons pu attribuer tous les déplacements chimiques aux carbones du sinapinate d'éthyle 1.



Les spectres de RMN du ^{13}C de la N-N' dibenzylthiourée 2 et de la N-N' dibenzylurée ont été étudiés conjointement vu l'analogie entre les 2 structures. Les résultats ont été consignés sur les formules 2 et 3.





Le lépidine 4

Le Lépidine 4 est le produit majoritaire de l'extrait brut. Le pourcentage varie beaucoup avec l'origine de la plante. Il cristallise du mélange (CH_2Cl_2 98%, MeOH 2%), P_F 208 – 210°C et possède un pouvoir rotatoire $[\alpha_D]^{20} \neq 0$ ($C = 0,76$).

Sa formule brute $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2$ ($M = 360, 1623$) a été établie grâce à son spectre de masse à haute résolution.

Son spectre UV dans l'éthanol présente de faibles absorptions à 268 et 277 nm et ne subit aucun changement ni en milieu acide ni en milieu basique.

Son spectre IR, réalisé sur pastilles de KBr montre une très large bande entre 3700 et 2300 cm^{-1} ainsi que des bandes à 1610 et à 1580 cm^{-1} .

Son spectre RMN du proton à 400 MHz montre un singulet à 3,71 ppm attribué à 1 CH_3O , deux singulets d'intensités voisines à 3,92 et à 3,96 ppm ; un doublet dédoublé à 6,60 ppm ($J_1 = 8 \text{ Hz}$, $J_2 \simeq 2 \text{ Hz}$) ; un signal à 6,70 ppm ; un singulet à 6,80 ppm ; un doublet à 6,87 ppm ($J \simeq 8 \text{ Hz}$) ; un doublet à 6,90 ppm ($J \simeq 8 \text{ Hz}$) ; un singulet à 6,92 ppm ; un doublet à 6,94 ppm ($J = 8 \text{ Hz}$) ; un pseudo triplet à 7,13 ppm ($J \simeq 8 \text{ Hz}$) ; un pseudo triplet à 7,20 ppm ($J \simeq 8 \text{ Hz}$).

La courbe d'intégration montre que les signaux situés entre 6,70 ppm et 7,20 ppm sont relatifs à 11 protons.

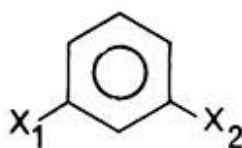
En effectuant des expériences de découplage au niveau des protons aromatiques, on s'aperçoit que :

- * l'irradiation des 2 singulets à 6,80 ppm et à 6,92 ppm, n'affecte aucun autre signal du spectre et de ce fait ces deux singulets seront attribués à des protons isolés.

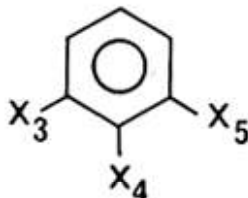
- * l'irradiation du signal à 6,7 ppm transforme le doublet dédoublé à 6,60 ppm en doublet ($J \simeq 8 \text{ Hz}$) et affine le doublet à 6,87 ppm ($J = 8 \text{ Hz}$) ; ce qui veut dire que le proton relatif à ce signal contracte probablement un couplage méta avec deux autres protons.

- * l'irradiation du doublet dédoublé à 6,60 ppm ($J_1 = 8 \text{ Hz}$; $J_2 \simeq 2 \text{ Hz}$) transforme le signal à 6,70 ppm en doublet ($J = 2 \text{ Hz}$) et le pseudo-triplet à 7,13 ppm en doublet ($J = 8 \text{ Hz}$) ; ce qui montre que le signal à 6,70 ppm est en réalité un pseudo-triplet mal résolu de faible constante de couplage ($J \simeq 2 \text{ Hz}$).

Ces expériences signifient que l'on est probablement en présence de quatre protons d'un noyau aromatique disubstitué en 1,3.



* l'irradiation du doublet à 6,94 ppm, transforme le pseudo-triplet à 7,20 ppm en doublet ($J \approx 8$ Hz) et le doublet à 6,90 ppm en singulet. Ce qui pourrait être en faveur de l'existence d'un autre noyau aromatique trisubstitué dont les protons sont portés par des carbones adjacents.



En conséquence, et suite à ces expériences de découplage, il est permis d'affirmer qu'il existe 7 protons portés par des carbones aromatiques ; et 4 protons éthyléniques équivalents deux à deux et sortant sous forme de singulets à 6,80 et à 6,92 ppm. De plus, il a été possible de constater que les doublets à 6,87, à 6,90 et à 6,94 ppm sont en fait des doublets tous légèrement dédoublés.

Le spectre RMN du ^{13}C par découplage total de 4, présente 19 pics relatifs à 21 carbones. Par découplage partiel des protons, on obtient un spectre montrant :

- 7 singulets attribués à 7 carbones quaternaires, résonnant respectivement à (δ en ppm). 158,1 ; 152,7 ; 147,0 ; 146,2 ; 141,2 ; 139,4 et 132,4.
- 11 doublets attribués à 11 CH résonnant respectivement à 129,8 ; 126,2 ; 122,7 ; 122,4 ; 121,7 ; 121,6 ; 115,4 ; 113,1 et 111,9.
- 2 triplets attribués à 2 CH_2 , résonnant à 34,6 et 29,3 ppm.
- 1 quadruplet attribué à 1 CH_3O , résonnant à 56,1 ppm.

Ainsi, on retrouve le radical méthoxyle apparu en RMN du proton sous forme de singulet à 3,71 ppm. De même que l'on peut attribuer maintenant les 2 singulets à 3,92 et à 3,96 ppm du spectre RMN du ^1H aux 2 CH_2 déduits à partir de la RMN du ^{13}C par découplage partiel.

Le spectre de masse à haute résolution a permis de relever les résultats du tableau I.

D'après ce spectre, le fragment de masse 188, de composition $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$, et celui de masse 172, de composition $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$, seraient le résultat d'une première coupure de la molécule en deux.

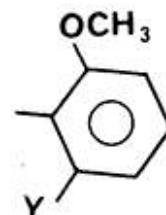
Tableau I

Fragments possibles	Masse	Abondance relative
$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}^+$	260,1022	25
$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}^+$	258,0904	11
$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}^+$	267,0973	100
$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}^+$	172,0635	11
$\text{C}_{11}\text{H}_{11}^+$	169,0854	6
$\text{C}_{11}\text{H}_9^+$	154,0685	3
$\text{C}_{10}\text{H}_7^+$	143,0610	1

Par perte d'un hydrogène, le fragment de masse 188, donne un nouveau fragment de masse 187 et de composition $C_{11}H_{11}N_2O$. Ce dernier est capable de perdre à son tour 1 CH_3O , pour donner l'ion radical de masse 156.

En considérant maintenant une coupure au niveau du fragment de masse 156 qui donne lieu aux pics à $m/z = 81$ et à $m/z = 75$; on est amené à supposer que le fragment de masse 75 n'est autre que le noyau aromatique trisubstitué, déjà signalé par la RMN du proton.

Ainsi, le fragment de masse 187 aurait une structure de la forme :

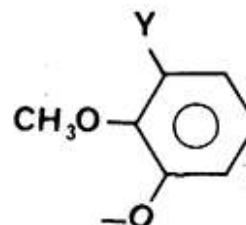
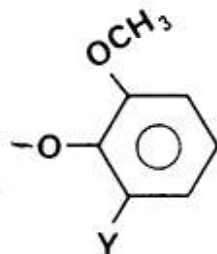


Y de masse 81 peut être en ortho ou en méta par rapport à CH_3O .

Il est à remarquer que le fragment de masse 106 peut être expliqué par le départ du substituant Y.

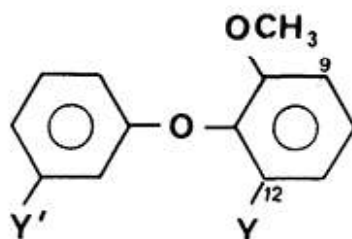
Une des premières conséquences de cette hypothèse consiste à dire que l'autre noyau aromatique disubstitué en 1,3 appartient à l'autre fragment de la molécule de masse 172.

Par ailleurs et du côté RMN de ^{13}C , la présence des pics à 147,0 et à 152,7 ppm peut être expliquée par le fait que chacun de ces deux carbones quaternaires est lié à un oxygène et subit l'effet ortho de l'autre groupement oxygéné. Ce qui revient à dire que ces carbones font partie d'un même noyau aromatique et sont adjacents. Soit en tenant compte des données précédentes, on peut proposer l'une des structures partielles suivantes :



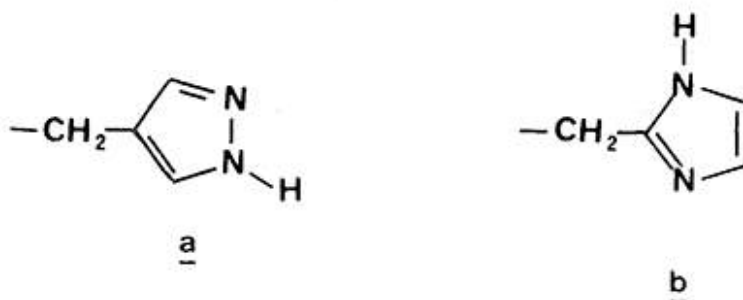
Quant au carbone quaternaire, résonnant à 158,1 ppm ; on peut supposer qu'il est directement lié à un oxygène, et qu'il ne subit pas d'effets (ortho, méta ou para) d'autres substituants. De ce fait, ce carbone, se trouve sur l'autre noyau aromatique.

Comme, on n'a que deux oxygènes dans la molécule, la substitution au niveau des carbones aromatiques, ne peut s'effectuer que de la façon suivante :



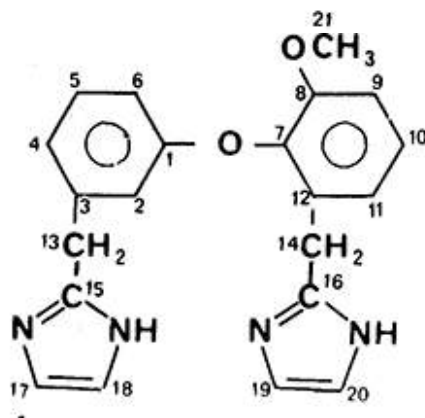
Y, pouvant être porté soit par le C₉ soit par le C₁₂.

La fragmentation donnée par le spectre de masse montre que les substitutions Y et Y' sont de même masse 81. Chacun d'eux renferme 1 CH₂, 2 CH éthyléniques, un carbone quaternaire et deux azotes dont 1 HN. L'identité des CH éthyléniques deux à deux aussi bien par RMN du ¹H que par ¹³C montre que les deux substituants Y et Y' sont identiques et peuvent avoir les structures (a) ou (b).



La RMN du ¹³C permet de choisir entre les 2 structures. En effet, les CH du cycle pyrazolique résonnent vers 134,5 ppm quant à ceux du cycle imidazole, ils résonnent vers 122,0 ppm. Or, nous n'avons pas sur le spectre des CH qui résonnent à un déplacement chimique supérieur à 129,8 ppm par contre nous avons 4 CH qui résonnent à 121,6 et à 121,7 ppm, ce qui permet d'attribuer sans ambiguïté au substituant Y la structure (b) sachant bien que les protons éthyléniques ne contractent pas de couplage entre eux (19).

Sur cette base la formule suivante est proposée :



Le groupement Y pouvant être en 9 ou en 12.

L'attribution des déplacements chimiques aux différents carbones de la molécule est possible.

En effet, outre les carbones C₁, C₇ et C₈ auxquels, on a déjà attribué respectivement les signaux à 158,1 ; à 147,0 et à 152,7 ppm ; le C₃, qui ne subit que l'effet ipso (+ 10 ppm) du groupement Y, ne peut résonner qu'à 139,4 ppm ; quant au dernier carbone aromatique quaternaire qui ne peut être que C₉ ou C₁₂ selon que le groupement Y est porté par C₉ ou C₁₂, il y a lieu d'envisager les deux possibilités.

Si le C₉ est quaternaire, il subirait l'effet ipso de Y (+ 10ppm) et l'effet ortho de OCH₃ (- 15 ppm), et résonnerait vers 123 ppm environ, déplacement chimique inexistant sur le spectre.

Si le C_{12} est quaternaire, il subirait l'effet ipso de Y et l'effet ortho de $Y - C_6H_4 - O$ (-10 ppm) et devrait résonner vers 128 ppm ; on ne peut lui attribuer que le pic à 132,4 ppm et montrer par la même occasion que le groupement Y est bien portée par le C_{12} .

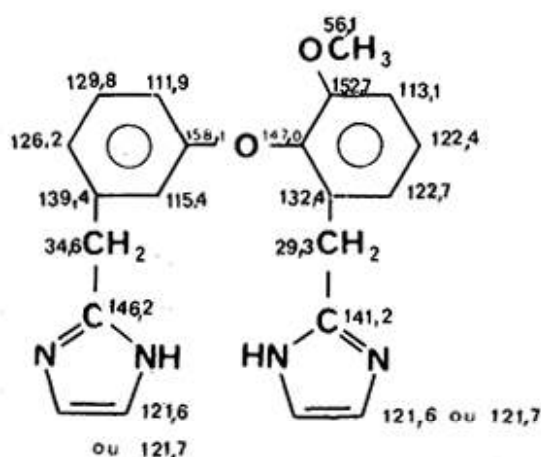
En tenant compte des effets (ortho, para et méta) des différents substituants, les déplacements chimiques des carbones aromatiques restant, sont indiqués sur la molécule.

Le C_{14} en position ortho par rapport à l'autre moitié de la molécule est le siège d'un encombrement stérique plus important que le C_{13} et résonne de ce fait à champ plus fort que C_{13} . On attribue par conséquent à C_{14} le signal à 29,3 ppm et à C_{13} le signal à 34,6 ppm. Il en sera de même pour les carbones C_{15} et C_{16} qui auront respectivement pour déplacements chimiques 146,2 ppm et 141,2 ppm.

Quant aux carbones C_{17} , C_{18} , C_{19} et C_{20} qui sont pratiquement tous équivalents, on leur attribuera les signaux à 121,6 et à 121,7 ppm.

Pour compléter l'étude de RMN du proton, nous pouvons facilement attribuer :

- le pseudo-triplet à 6,70 ppm au proton porté par C_2
- le doublet dédoublé à 6,60 ppm au proton porté par C_4 ou C_6
- le doublet dédoublé à 6,87 ppm au proton porté par C_4 ou C_6
- le pseudo-triplet à 7,13 ppm au proton porté par C_5
- le doublet à 6,90 ppm au proton porté par C_9 ou C_{11}
- le doublet à 6,94 ppm au proton porté par C_{11} ou C_9
- le pseudo-triplet à 7,20 ppm au proton porté par C_{10}



4

Par ailleurs, une étude aux RX a été tentée dans le but de confirmer cette structure, malheureusement cette étude n'a pas abouti. Toutefois elle a permis de relever les paramètres suivants :

maille triclinique $P\bar{1}$ ou $P1$
4 molécules par maille ($Z = 4$)
 $a = 14,268 \text{ \AA}$; $b = 12,758 \text{ \AA}$; $c = 10,807 \text{ \AA}$
 $\alpha = 95,79^\circ$; $\beta = 94,25^\circ$; $\gamma = 108,32^\circ$
 $V = 1840 \text{ \AA}^3$

Partie expérimentale :

Appareillage utilisé

Les spectres de masse ont été effectués sur spectrographe AEI type MS9 ou MS 50 à 70 eV, sous une tension de 8 KV.

Les spectres UV ont été enregistrés sur appareil Beckmann type 125 en solution dans l'éthanol.

Les spectres IR ont été enregistrés sur appareil Perkin Elmer, type 177 en solution ou en film dans CHCl_3 ou en pastille de KBr.

Les spectres RMN du proton ont été enregistrés en solution dans CDCl_3 sauf indication contraire avec le T.M.S. comme référence interne ($\delta = 0$), sur appareil Varian T 60 ou sur prototype à 400 MHz de l'institut d'électronique d'Orsay. Quant aux spectres de ^{13}C , ils ont été enregistrés sur appareil Bruker WP 80 DS à 20,115 MHz. On désigne les singulets par s, les doublets par d, les triplets par t et les quadruplets par q.

Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés en solution dans CHCl_3 à l'aide d'un polarimètre électronique Perkin Elmer type 141 MC pour la raie D du sodium.

Les points de fusion ont été mesurés sur Banc Kofler. Les chromatographies analytiques sur couches minces (C.C.M.) ont été effectués soit sur plaques Merck 60 F254 soit sur plaques d'alumine Merck F254 type E.

Les plaques préparatives (C.C.E.) ont été préparées avec du gel de silice Merck 60 PF254.

La révélation des C.C.M. a été réalisée par des vapeurs d'iode ou par le réactif de Dragendorff.

Extraction et séparation :

La plante a été cultivée et récoltée à Sfax la même année.

Les graines séchées et broyées en poudre fine sont dégraissées par lixiviation avec l'éther de pétrole pendant 3 à 4 jours. La graisse extraite représente 20% environ de la masse des graines. Le marc obtenu est séché à l'air libre puis humecté par la moitié de son poids en NH_4OH à 25%, puis lixivié par le dichlorométhane jusqu'à épuisement de la plante (test Meyer faible). Cette opération a duré 2 à 3 jours. La solution obtenue est concentrée puis épuisée par une solution aqueuse de HCl à 2%. Les solutions aqueuses acides sont lavées par de l'éther puis alcalinisées par NH_4OH à 25% puis extraites par CH_2Cl_2 . L'extrait obtenu est lavé par de l'eau, concentré puis séché sur Na_2SO_4 anhydre puis évaporé.

Le totum obtenu représente 4% environ des graines.

Les séparations et les purifications ont été réalisées par chromatographie classique sur colonne d'alumine ou de gel de silice Kiesgel Merck 60 Krongroße 0,063 - 0,200 ASTM activité (II - III). L'éluant utilisé est formé d'un mélange de CH_2Cl_2 , MeOH de polarités croissantes.

Les différentes fractions sont rassemblées après contrôle par C.C.M. en lots, puis sont purifiées soit par colonne, soit par C.C.M.

Sinapinate d'éthyle 1 représente 4,5% de l'extrait brut, cristallise du CH_2Cl_2 , $P_F = 80.81^\circ\text{C}$, $R_f(\text{CHCl}_3) = 0.53$. UV λ_{max} (nm) : 240 et 327, en milieu basique 255 et 392,5. IR (cm^{-1}) : 3520 (OH), 1700 (C = O). SM. i.e : m/z 252 (M^+ 100), 238, 237, 224, 223, 207, 180, 175, 161, 147, 121, 105, 91 et 77. RMN du ^1H à 60 MHz (δ en ppm) 1,4 (t, $J = 6$ Hz ; $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 -$), 4,3 (q, $J = 6$ Hz ; $\text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{O}$) ; 3,93 (s, 2 MeO) 5,2 (signal large disparaissant par deutériation, OH phénolique). 6,3 et 7,6 (système AB, de protons éthyléniques trans, $J = 15$ Hz) ; 6,74 (s, 2 protons aromatiques équivalents).

RMN du ^{13}C à 20,115 MHz (δ en ppm) : spectre de découplage total : 13,8 ; 55,7 ; 59,8 ; 104,9 ; 115,1 ; 125,2 ; 137,2 ; 144,6 ; 147,1 et 166,8. Spectre de découplage partiel : 4s attribués à 5 carbones (166,8 ; 147,1 ; 137,2 et 125,2), 3d attribués à 2 CH éthyléniques et 2 CH aromatiques, 1t attribué à CH_2O (59,8) et 2q attribués à 3 CH_3 dont 2 OMe.

N-N' dibenzylthiourée 2 représente 1% de l'extrait brut cristallise du dioxanne $P_F = 148^\circ\text{C}$.

Microanalyse : valeurs expérimentales (valeurs calculées) C : 69,95 (70,29) ; H : 6,69 (6,29) ; N : 10,33 (10,93) et S : 12,40 (12,49) formule brute $\text{C}_{15}\text{N}_2\text{S}$.

S.M. en i.e $\frac{m}{z}$ ($^{\circ}$) : 256 (M^+ 100) (85) ; 223 (4) ; 182 (3) ; 165 (32) ; 123 (5) ; 106 (100) ; 91 (69) ; 77 (16) ; 65 (32).

IR $\tilde{\nu}$ en cm^{-1} : 3690 ; 3625 (NH) ; 1525 ; 1480. RMN du proton à 60 MHz (δ en ppm) : 4,6 et 4,7 (2s, 2CH_2) 7,3 (signal large 10 protons aromatiques) et 7,9 (signal large, 2 NH)

RMN du ^{13}C à 20,115 MHz (δ en ppm) : spectre de découplage total (BB) : 45,9 ; 125,8 ; 126,2 ; 127,2 ; 139,2 et 185,8, attribués à 15 carbones. Spectre de découplage partiel : 1t à 45,9 attribué à 2 CH_2 ; 3d attribués à 10 CH aromatiques ; 1s à 139,2 attribué à 2 carbones quaternaires aromatiques et 1s à 185,8 ppm attribué à C = S.

N-N' dibenzylurée 3 : représente 3,5% de l'extrait brut, cristallise du dichlorométhane $P_F = 170^\circ\text{C}$. S.M. par i.e $\frac{m}{z}$ ($^{\circ}$) : 240 (M^+ 100) (100) ; 167 (2) ; 149 (54) ; 134 (4) ; 106 (100) ; 91 (100) ; 79 (53) ; 77 (40) ; 65 (48).

IR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) : 1679 (C = O conjuguée), 3440 (NH).

RMN du proton à 60 MHz : (δ en ppm) : 4,25 et 4,32 (2s, 2CH_2) ; 7,25 (signal large attribué aux 10 protons aromatiques) ; 4,75 (massif large disparaissant par deutériation, 2NH).

RMN du ^{13}C à 20,115 MHz (δ en ppm) : spectre de découplage total : 1s à 44,8 attribué à 2CH_2 , 3s (127,5 ; 127,6 et 128,8) attribués aux CH aromatiques, 1s à 139,5 attribué à 2 carbones quaternaires aromatiques et 1s à 167,3 attribué à C = O.

Lépidine 4 représente 30% de l'extrait brut cristallise du mélange (CH_2Cl_2 : 98, MeOH : 2) $P_F = 208 - 210^\circ\text{C}$ [α_D^{20}] $\neq 0$ (C = 0,76).

UV (éthanol) λ_{max} nm : 268 et 277 faibles et sans changement en milieu acide ou basique.

I. R. ($\tilde{\nu}$ en cm^{-1}) : 3700 - 2300 large (NH), 1610 et 1580

S.M. à haute résolution : $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2$ (M = 360, 1623) voir tableau partie théorique.

S.M. par i.e : $\frac{m}{z}$ ($^{\circ}$) 360 (M^+ 100) (27) ; 345 (4) ; 342 (6) ; 317 (3) ; 188 (14) ; 187 (100) ; 172 (14) ; 156 (6) ; 143 (7) ; 106 (3) ; 91 (5) ; 81 (15) et 77 (4).

RMN du proton à 400 MHz (δ en ppm) : 3,71 (s, OCH_3) 3,92 et 3,96 (2s, 2CH_2) 6,60 (dd, $J_1 = 8$; $J_2 = 2,1\text{H}$) ; 6,70 (signal, 1H) ; 6,80 (s, 2H) ; 6,87 (d, $J = 8,1\text{H}$) ; 6,90 (d, $J = 1\text{H}$) ; 6,92 (s, 2H) ; 6,94 (d, $J = 8\text{ Hz}$, 1H) 7,13 (pseudo t, $J = 8\text{ Hz}$, 1H) ; 7,20 (pseudo t, $J = 8,1\text{H}$).

RMN du ^{13}C à 20,115 MHz (δ en ppm) spectre de découplage total (BB) : 19 pics relatifs à 21 carbones : 29,3 ; 34,6 ; 56,1 ; 111,9 ; 113,1 ; 115,4 ; 121,6 ; 121,7 ; 122,4 ; 122,7 ; 126,2 ; 129,8 ; 132,4 ; 139,4 ; 141,2 ; 144,2 ; 147,0 ; 152,7 et 158,1. Spectre par découplage partiel (OR) : 7s attribués à 7 carbones quaternaires 158,1 ; 152,7 ; 147,0 ; 146,2 ; 141,2 ; 139,4 et 132,4 - 11 doublets attribués à 11CH, 2 triplets attribués à 2CH_2 (34,6 et 29,3) et 1 quadruplet attribué à OCH_3 .

Remerciements :

Ce travail a été soutenu matériellement par la Fondation Internationale pour la Science (F.I.S., GREVUREGATAN 19, S-11438 STOKHOLM. SUEDE) que nous tenons à remercier vivement.

Nous tenons également à remercier, M^{lle} C. POUPAT et MM. A. AHOND P. POTIER, J. GUILHEM et M^{me} C. PASCARD de l'Institut de Chimie des Substances Naturelles de GIF sur YVETTE, pour nous avoir aidé à réaliser ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - EDOUARD LE FLOC'H, Contribution à une étude ethnobotanique de la flore de Tunisie. Imprimerie Officielle de la République Tunisienne Tunis 1983.
- 2 - A. TROTTER, Flora economica della Libia, Pubblicati a cura del Ministero delle colonie Roma 1915 p. 375.
- 3 - A.H DUCROS, Essai sur le droguier populaire arabe de l'Inspectorat des Pharmacies du Caire Mem. Inst. d'Egypte 1930, 15, 166
- 4 - H.J.P. RENAUD et G.S. COLIN, Tuhfat al ahhbab. Glossaire de matière médicale marocaine. Publication de l'Inst. Htes études marocaines 1934, 24, 300, Guethner Paris 1934.
- 5 - J. BOUCHAT, Beni Ounif-Etude historique, géographique et médicale Arch. Inst. Pasteur, Alger 1956, 34 (4), p. 575 - 671.
- 6 - R. PARIS et M. MOYSE, Matière médicale 1965, 1 416 idem 1967, 2, 511 idem 1971, 3, 509.
- 7 - J. LARRIBAUD, Tindouf et le Sahara Occidental Arch. Inst. Pasteur Alger 1952, 30 (3) 244-318
- 8 - M. DOREAU, Considérations actuelles sur l'alimentation ainsi que sur la pharmacopée et la thérapeutique traditionnelle au Sahara, Thèse, Faculté de Pharmacie Strasbourg 1961.
- 9 - F. FLESS, Ann. 1846, 58, 36.
- 10 - A.W. HOFMANN, Ber. dt. Chem. Berl. 1899, 237, 508
- 11 - R. GMELIN, A.I. VIRTANEN, Acta. Chem. Scand. 1959, 13, 1474.
- 12 - A.J. MAC LEOD and Rashida ISLAM, J. Sci. Fd. Agric. 1976, 27, 909-912.
- 13 - V. GIL and A.J. MAC LEOD, Phytochemistry 1980, 19, 1369 - 74.
- 14 - A. KJAER, A. SCHUSTER and R.J. PARK, Phytochemistry 1971, 10, 455
- 15 - Réactif de Meyer :
- solution A : 13,5 g HgCl₂ + 20 ml H₂O
- solution B : 49,8 g KI + 20 ml H₂O
Les deux solutions sont mélangées et diluées avec de l'eau à un litre.
- 16 - S.J. SMOLENSKI, H. SILINIS, N.R. FARNSWORTH, Lloydia 1974, 37, 506.
- 17 - J.B. STOTHERS, Carbon - 13 NMR Spectroscopy, Academic Press 1972.
- 18 - Data Bank Bruker 1976.
- 19 - Aldrich Catalog/Handbook of NMR Spectra, volume 8, p. 27.