

LA SAÛLATINE, ALCALOÏDE ISOQUINOLÉIQUE ORIGINAL ISOLÉ DE *ABUTA BULLATA*

R. HOCQUEMILLER, A. CAVÉ,

Laboratoire de Pharmacognosie, ERA 317 CNRS, Faculté de Pharmacie,
 92290 Chatenay-Malabry, France

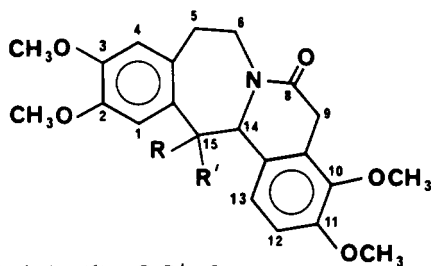
et A. FOURNET

Centre ORSTOM, BP 165, Cayenne, Guyane

Des racines d'une Ménispermacée guyanaise, *Abuta bullata* Moldenke ont été isolés, à côté d'une quantité importante de palmatine, un alcaloïde nouveau dénommé saülatine, **1**, et de la trichlorométhyl-8 dihydropalmatine qui peut être considérée comme un artefact provenant de l'extraction des alcaloïdes par le CHCl_3 en milieu ammoniacal (1).

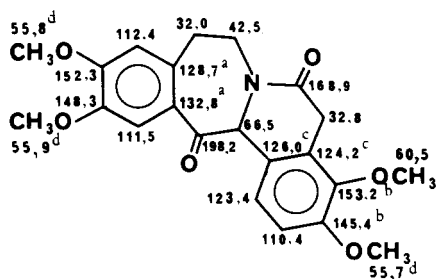
La saülatine, **1**, répond à la formule brute $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_6$, déduite de l'analyse centésimale et confirmée par spectrométrie de masse à haute résolution. Le spectre ir est caractérisé par la présence de deux bandes à 1685 et 1645 cm^{-1} attribuables respectivement à une cétone conjuguée et à une fonction amide. Ce dernier élément fait penser à l'oxy-8 palmatine déjà isolée en même temps que la palmatine et la trichlorométhyl-8 dihydropalmatine (1, 2). Toutefois, la formule brute montre que la saülatine, par rapport à la palmatine, possède 1 carbone, 1 hydrogène et 2 oxygènes supplémentaires. Ceci permet d'envisager pour la saülatine une structure du même type que celle de la puntarenine récemment isolée de *Berberis empetrifolia*, à côté de la berbérine (3). Le spectre de ^1H -rmn de la saülatine est en effet très proche de celui de la puntarenine; il présente deux doublets de un proton chacun à 3,90 et 3,03 ppm ($J=19$ Hz) attribuables aux protons en 9 et un singulet à 5,23 ppm correspondant au proton en 14, particulièrement déblindé en raison de la proximité du groupe carbonyle. La seule différence est la présence de deux groupes méthoxyle en 2 et 3 chez la saülatine au lieu du groupe méthylènedioxyde de la puntarenine.

L'action du borohydrure de sodium sur **1** conduit à une seule dihydrosäulatine, **2**, qui a gagné deux unités de masse atomique et dont le spectre ir indique la disparition de la fonction cétone conjuguée et la conservation du groupe amide. Sur le spectre de ^1H -rmn (CDCl_3) de **2**, on note un important blindage de 0,56 ppm du signal correspondant au H-14. Le proton en 15 résonne à 4,67 ppm tout comme le H-14. L'enregistrement du spectre de ^1H -rmn dans $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ permet de différencier les deux protons, à 4,83 ppm (H-14) et 5,02 ppm (H-15); ces deux protons, bien que portés par deux carbones adjacents, apparaissent sous forme de singulet ce qui s'explique, comme le montre l'examen du modèle moléculaire, par l'angle dièdre H-14,



Saülatine (1): R, R' = O

Dihydrosäulatine (2): R = H, R' = OH



^{13}C -rmn de la saülatine

a, b, c, d ces valeurs peuvent être inversées.

H-15 de 90° impliquant une constante de couplage nulle (3). Le spectre de ^{13}C -rmn de la dihydrosäulatine, **2**, confirme la présence du carbonyle en 8 (170,3 ppm) et la disparition du carbonyle conjugué en 15 (198,2 ppm pour le C-15 de la säulatine) remplacé par un alcool secondaire (C-15 à 83,8 ppm).

Deuxième exemple de ce nouveau type structural après la puntarenine, la säulatine pose un problème quant à son origine. Si les berbines sont connues comme étant assez réactives et donnant lieu à la formation d'artefacts lors de leur extraction, la säulatine doit être considérée comme un dérivé biogénétique naturel de la palmatine, résultant d'une extension du cycle B par un mécanisme d'homologation qu'il serait intéressant d'élucider.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

MATÉRIEL VÉGÉTAL.—Les racines d'*A. bul-lata* ont été récoltées en Guyane, à Saül, en Février 1981; herbier n° AF 66; échantillon déposé au centre ORSTOM de Cayenne.

Säulatine (1): $f = 226\text{--}228^\circ$ (MeOH); $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_6$ (smhr: calcd 397,1518 tr. 397,1525) (Analyse: calcd C, 66,49; H, 5,83; N, 3,50; tr. C, 66,35; H, 5,69; N, 3,49) $[\alpha]^{20}_{\text{D}} = 0$ (CHCl_3); uv EtOH (log ϵ) 229 (4,40), 269 (4,04), 294 (3,94) nm; sm m/z (%) 397 (M^+)

(87), 368 M-CO-H) $^+$ (100), 354 (28), 338 (83), 310 (11), 205 (18), 191 (36), 190 (13), 164 (18); ^1H -rmn (60 MHz, CDCl_3 , TMS) $\delta = 7,29$ (1 H, s, H-1), 7,06 (1 H, d, $J = 8$ Hz, H-13), 6,85 (1 H, d, $J = 8$ Hz, H-12), 6,71 (1 H, s, H-4), 5,23 (1 H, s, H-14), 3,90 et 3,03 (2×1 H, 2 d, $J_{\text{gem}} = 19$ Hz, H-9), 3,97, 3,91, 3,87 et 3,84 (4×3 H, 4 s, OCH_3 en 2, 3, 10 et 11); ^{13}C -rmn: voir formule.

Dihydrosäulatine (2): non cristallisée; $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{NO}_6$; sm m/z (%) 399 (M^+) (39), 220 (9), 207 (33), 206 (50), 205 (25), 194 (19), 193 (34), 192 (100), 191 (16), 176 (13), 164 (40); ^1H -rmn (90 MHz, CDCl_3 , TMS) 7,00 (1 H, d, $J = 8$ Hz, H-13), 6,86 (1 H, d, $J = 8$ Hz, H-12), 6,76 (1 H, s, H-1), 6,69 (1 H, s, H-4), 4,67 (2 H, s, H-14 et H-15), 3,88 (12 H, s, OCH_3 en 2, 3, 10 et 11); (90 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, TMS) 5,02 (1 H, s, H-15), 4,83 (1 H, s, H-14), 3,76, 3,72, 3,69 et 3,66 (4×3 H, 4 s, OCH_3 en 2, 3, 10 et 11) ^{13}C -rmn C-1: 114,3; C-1a: 133,1^a; C-2: 146,6^b; C-3: 148,3^b; C-4: 114,7; C-4a: 132,9^a; C-5: 35,0; C-6: 47,0; C-8: 170,3; C-9: 31,6; C-9a: 127,2^c; C-10: 151,6^b; C-11: 145,4^b; C-12: 110,9; C-13: 120,9; C-13a: 127,7^c; C-14: 66,4; C-15: 83,8.

BIBLIOGRAPHIE

1. A. Jossang, M. Leboeuf et A. Cavé, *Planta Med.*, **32**, 249 (1977).
2. A. Cavé, M. Leboeuf, R. Hocquemiller, A. Bouquet et A. Fournet, *Planta Med.*, **35**, 31 (1979).
3. V. Fajardo, V. Elango, S. Chattopadhyay, L.M. Jackman et M. Shamma, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 155 (1983).

Received 29 July 1983