

PLANTES DE NOUVELLE-CALÉDONIE, XCII,¹ ALCALOÏDES DE SARCOMELICOPE LEIOCARPA

GENEVIEVE BAUDOUIN, FRANÇOIS TILLEQUIN, MICHEL KOCH,

*Département de Pharmacognosie de l'Université René Descartes, ERA au CNRS no. 950, Faculté des Sciences
Pharmaceutiques et Biologiques, 4 avenue de l'Observatoire, F. 75006 Paris, France*

MARIE-ELISE TRAN HUU DAU, JEAN GUILHEM,

Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, 91190 Gif-sur-Yvette, France

JACQUES PUSSET et GÉRARD CHAUVIERE

Laboratoire des Plantes Médicinales du CNRS, Montravail, Noumea, Nouvelle-Calédonie

ABSTRACT.—Two new acridone alkaloids, 1-hydroxy-3,4-dimethoxy-10-methylacridan-9-one (**11**) and 1-hydroxy-3-geranyloxy-4-methoxy-10-methylacridan-9-one (**12**), have been isolated from *Sarcomelicope leiocarpa* wood and bark. Their structures have been elucidated by spectral analysis and confirmed by chemical correlation for compound **11**, and by X-ray diffraction analysis for compound **12**. In addition, eight other acridones (**3-10**) and two furo[2,3b]quinolines (**1, 2**) have been isolated from the leaves, wood, and bark of the same species.

Le genre *Sarcomelicope* Engler a été récemment revu par Hartley (1) qui y rattache désormais, outre l'espèce-type *Sarcomelicope sarcococca* (Baillon) Engler (2-4) et *Sarcomelicope argyrophylla* Guill. (4, 5), deux espèces nouvellement décrites: *Sarcomelicope glauca* Hartley et *Sarcomelicope dogniensis* Hartley ainsi que les deux espèces qu'il avait antérieurement rattachées au genre *Bauerella* Borzi (6) par scission du genre *Acronychia* J.R. et G. Forst (7, 8): *Sarcomelicope leiocarpa* (P.S. Green) Hartley et *Sarcomelicope simplicifolia* (Endl.) Hartley, ce dernier comportant trois sous-espèces. Il en exclut par contre *Sarcomelicope amosensis* Guill. (9) désormais rattaché au genre *Dutailleya* Baillon. Le genre *Sarcomelicope* Engler comporte donc actuellement six espèces dont cinq endémiques de Nouvelle-Calédonie.

Seule dans ce genre, l'espèce *Sarcomelicope simplicifolia* (Endl.) Hartley a fait l'objet d'études chimiques antérieures.

En effet, sa sous-espèce australienne: *Sarcomelicope simplicifolia* (Endl.) Hartley ssp. *simplicifolia* [= *Bauerella simplicifolia* (Endl.) Hartley ssp. *simplicifolia* = *Acronychia baueri* Schott] a vu sa composition chimique élucidée par des études réalisées en Australie (10-13) puis aux Etats-Unis (14, 15). Très récemment, Funayama et Cordell (16), ne tenant pas compte des révisions botaniques successives de Hartley (6, 8), ont publié la structure des alcaloïdes mineurs de cette sous-espèce désormais improprement nommée *Acronychia baueri* Schott. Ces auteurs décrivent de ce fait comme "nouveaux pour le genre *Acronychia*" des alcaloïdes qui étaient antérieurement connus chez ces plantes, telle la triméthoxy-1,2,3 méthyl-10 acridanone-9 (17). De plus, leur discussion phytochimique qui porte sur cinq espèces d' "*Acronychia*" semble en réalité sans objet. En effet, trois des espèces citées sont désormais exclues de ce genre: *Acronychia baueri* Schott, rattaché au genre *Sarcomelicope*, *Acronychia haplophylla* (F. Muell.) Engl. appartenant au genre *Euodia* (= *Euodia haplophylla* F. Muell.) et *Acronychia muelleri* (Engl.) W.D. Francis inclus dans le genre *Evodiella* [= *Evodiella muelleri* (Engl.) Linden.]. Il est à remarquer que sur les deux espèces mentionnées comme renfermant des acridones aucune n'appartient réellement au genre *Acronychia* J.R. et G. Forst. sensu Hartley (8).

¹Plantes de Nouvelle-Calédonie, 91: Alkaloids Isolated from the Leaves of *Phelline* sp. aff. *P. lucida* (Phellinaceae), by N. Langlois, J. Razafimbelo, R.Z. Andriamialisoa, J. Pusset, and G. Chauvière, *Heterocycles*, **22**, 2453 (1984).

Par ailleurs, la sous-espèce néo-calédonienne, *Sarcomelicope simplicifolia* (Endl.) Hartley ssp. *neo-scotica* [= *Bauerella simplicifolia* (Endl.) Hartley ssp. *neo-scotica* = *Acronychia simplicifolia* (Endl.) McGillivray et Green ssp. *neo-scotica*] a vu sa composition chimique élucidée (17-19).

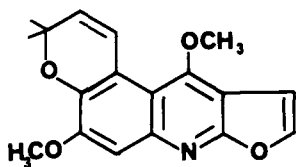
Les deux sous-espèces étudiées se caractérisent par la présence d'acridones non substituées en 5 et 6 et de furo[2,3b]quinoléïnes.

Poursuivant notre étude systématique des alcaloïdes des Rutacées néo-calédoniennes, nous décrivons dans la présente publication la composition alcaloïdique des feuilles, des écorces de tronc et du bois de *Sarcomelicope leiocarpa* (P.S. Green) Hartley [= *Bauerella leiocarpa* (P.S. Green) Hartley = *Acronychia leiocarpa* P.S. Green] (1, 6, 7).

RÉSULTATS

Les feuilles de *S. leiocarpa* renferment 2% d'alcaloïdes totaux. Après chromatographies successives, huit alcaloïdes ont été isolés et identifiés par leurs constantes physiques, leurs caractéristiques spectrales et par comparaison avec des échantillons authentiques. Il s'agit de deux furo[2,3b]quinoléïnes (20): acronyidine (**1**) et acronycidine (**2**) et de six acridones (20): mélicopine (**3**), mélicopidine (**4**), mélicopicine (**5**), tétraméthoxy-1,2,3,4 acridanone-9 (**6**), xanthévodine (**7**) et triméthoxy-1,2,3 méthyl-10 acridanone-9 (**8**).

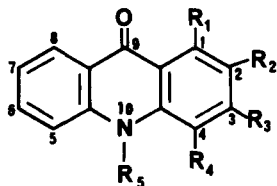
Les écorces de tronc renferment 3% et le bois 1% d'alcaloïdes totaux. Un examen préliminaire en c.c.m. a montré une complète identité de la composition alcaloïdique de ces deux organes, tant du point de vue qualitatif que quantitatif. Après chromatographies successives, dix alcaloïdes ont été isolés et huit identifiés à des composés connus par leurs caractéristiques physiques et spectrales et par comparaison avec des échantillons authentiques. Il s'agit d'une furo[2,3b]quinoléïne, l'acronycidine (**2**) et de sept acridones: mélicopine (**3**), mélicopidine (**4**), mélicopicine (**5**), tétraméthoxy-1,2,3,4 ac-



1



2



3	$R_1 = R_2 = \text{OCH}_3$	$R_5 = R_4 = \text{O-CH}_2\text{-O}$	$R_5 = \text{CH}_3$
4	$R_1 = R_4 = \text{OCH}_3$	$R_2 = R_3 = \text{O-CH}_2\text{-O}$	$R_5 = \text{CH}_3$
5	$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{OCH}_3$		$R_5 = \text{CH}_3$
6	$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{OCH}_3$		$R_5 = \text{H}$
7	$R_1 = R_4 = \text{OCH}_3$	$R_2 = R_3 = \text{O-CH}_2\text{-O}$	$R_5 = \text{H}$
8	$R_1 = R_2 = R_3 = \text{OCH}_3$	$R_4 = \text{H}$	$R_5 = \text{CH}_3$
9	$R_1 = R_3 = R_4 = \text{OCH}_3$	$R_2 = \text{H}$	$R_5 = \text{CH}_3$
10	$R_1 = \text{OH}$	$R_2 = R_3 = R_4 = \text{OCH}_3$	$R_5 = \text{CH}_3$
11	$R_1 = \text{OH} \quad R_2 = \text{H}$	$R_3 = R_4 = \text{OCH}_3$	$R_5 = \text{CH}_3$
12	$R_1 = \text{OH} \quad R_2 = \text{H}$	$R_3 = \text{O-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_3$	$R_4 = \text{OCH}_3 \quad R_5 = \text{CH}_3$

ridanone-9 (**6**), triméthoxy-1,2,3 méthyl-10 acridanone-9 (**8**), triméthoxy-1,3,4-méthyl-10 acridanone-9 (**9**) et normélicopicine (**10**).

Le neuvième alcaloïde isolé est un produit nouveau. Il cristallise du CH_2Cl_2 en prismes jaune-vif, $f=129-131^\circ$. Son spectre de masse présente un ion moléculaire $M^+=285$ dont l'analyse à haute résolution correspond à la formule brute $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_4$ et seulement un important ion de fragmentation à $m/z=270$ ce qui laisse présager une structure fortement conjuguée. Le spectre uv qui présente des maximums d'absorption à 250, 269(ép.), 274, 307, 327(ép.), et 405 nm suggère une structure d'acridone porteuse de trois substituants oxygénés en 1, 3 et 4 (21). Le spectre de rmn du ^1H , enregistré dans CDCl_3 , présente à 14,55 ppm un signal élargi, échangeable contre D_2O , caractérisant l'hydroxyle chélaté en position 1 d'une acridone. En zone aromatique, apparaissent, à 8,32 ppm un doublet de doublets ($J=9\text{ Hz}, J'=2\text{ Hz}$) attribuable au proton en 8 d'une acridone non substituée en position 6 et 7, à 7,64 et 7,19 ppm deux triplets de doublets ($J=9\text{ Hz}, J'=2\text{ Hz}$) respectivement attribuables aux protons 6 et 7, à 7,42 ppm un doublet de doublets ($J=9\text{ Hz}, J'=2\text{ Hz}$) attribuable au proton en 5 et à 6,34 ppm un singulet caractérisant un proton aromatique isolé. Enfin, à 4,03, 3,94 et 3,69 ppm, apparaissent trois singulets de trois protons chacun caractérisant deux groupements méthoxyle et un groupement *N*-méthyle. L'ensemble de ces données conduit à attribuer à cet alcaloïde nouveau une structure d'hydroxy-1 diméthoxy-3,4 méthyl-10 acridanone-9 (**11**). Cette identification est confirmée par corrélation chimique. La méthylation de cet alcaloïde par le sulfate de méthyle en présence d'hydruire de sodium dans le DMF conduit à la triméthoxy-1,3,4-méthyl-10-acridanone-9 (**9**) identique à un échantillon authentique de synthèse (21).

Le dixième alcaloïde isolé est également un produit nouveau. Il cristallise de CHCl_3 en prismes jaune-vif, $f=114^\circ$. Son spectre de masse présente un ion moléculaire $M^+=407$ dont l'analyse à haute résolution correspond à la formule brute $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{NO}_4$ et d'importants ions de fragmentation à $m/z=271$, 256, et 228, le premier d'entre-eux suggérant l'existence d'un groupement géranyloxy dans la molécule. Le spectre uv présente des maximums à 250, 269(ép.), 274, 307, 327(ép.), et 405 nm, identiques à ceux du spectre de l'hydroxy-1 diméthoxy-3,4 méthyl-10 acridanone-9 (**11**) et caractéristiques d'une structure d'hydroxy-1 acridone porteuse de substituants oxygénés en 3 et 4. Le spectre de rmn du ^1H , enregistré dans CDCl_3 , présente à 14,53 ppm un signal, échangeable contre D_2O , caractérisant, l'hydroxyle chélaté en position 1 d'une acridone. En zone aromatique, apparaissent à 8,35 et 7,44 ppm deux doublets de doublets ($J=9\text{ Hz}, J'=2\text{ Hz}$), à 7,71 et 7,27 ppm, deux triplets de doublets ($J=9\text{ Hz}, J'=2\text{ Hz}$), et à 6,39 ppm un singulet correspondant respectivement aux protons en 8, 5, 6, 7, et 2 d'une acridone trisubstituée en 1, 3, et 4. Deux singulets de trois protons chacun, à 4,04 et 3,71 ppm caractérisent un groupement méthoxyle et un groupement *N*-méthyle. Enfin, les signaux caractéristiques d'un groupement géranyloxy apparaissent sous forme d'un triplet ($J=7\text{ Hz}$) d'un proton oléfinique, à 5,53 ppm, d'un multiplet d'un proton oléfinique à 5,10 ppm, d'un doublet ($J=7\text{ Hz}$) de deux protons à 4,70 ppm, d'un massif mal résolu de quatre protons centré sur 2,13 ppm et de trois singulets de trois protons chacun à 1,78, 1,68 et 1,61 ppm. L'ensemble de ces données conduit à attribuer à cet alcaloïde nouveau soit une structure d'hydroxy-1 géranyloxy-4 méthoxy-3 méthyl-10 acridanone-9, soit une structure d'hydroxy-1 géranyloxy-3 méthoxy-4 méthyl-10 acridanone-9 (**12**). Cette dernière paraît cependant plus compatible avec la présence d'ions de fragmentation à $m/z=271$ et 256 et l'absence d'ion de fragmentation à $m/z=270$ sur le spectre de masse (22) (Figure 1).

Cette dernière hypothèse a été établie par la résolution de la structure cristalline. Les données expérimentales ont été collectées avec un diffractomètre à quatre cercles Philips, en utilisant la raie $\text{K}\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,5418\text{ \AA}$), isolée par un monochromateur

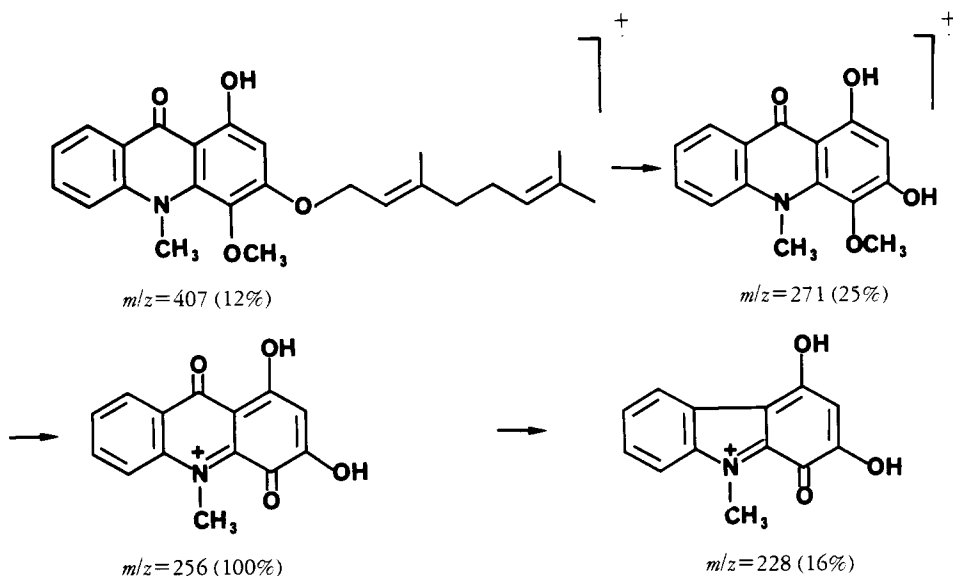


FIGURE 1

au graphite. Les principales données cristallographiques sont les suivantes: Système triclinique, $P\bar{1}$, $a=12,518(6)$, $b=9,914(5)$, $c=8,854(5)$ Å, $\alpha=98,17(6)$, $\beta=89,53(5)$ et $\gamma=98,95(6)^\circ$. $V=1074$ Å³, $Z=2$, $d_x=1,26$, $F(000)=436$ é. Parmi les 3939 réflexions mesurées, 2941 ont été utilisées ($I > 3\sigma(I)$). La résolution de la structure a été effectuée par les méthodes directes (23). L'affinement des paramètres atomiques par grands blocs (24) a conduit à un facteur d'accord de 4,8%, les atomes d'hydrogène ayant été localisés à l'aide de séries de Fourier différence et affinés. La géométrie de la molécule est montrée sur la Figure 2.

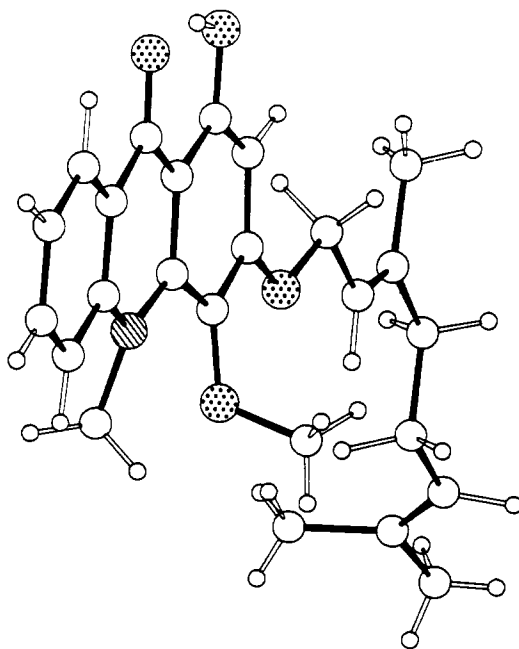


FIGURE 2

DISCUSSION

L'hydroxy-1-géranxyloxy-3-méthoxy-4-méthyl-10-acridanone-9 (**12**) constitue, à notre connaissance, le premier exemple connu de géranxyloxyacridone naturelle.

D'un point de vue chimiotaxonomique, tous les alcaloïdes isolés de *S. leiocarpa* dérivent biogénétiquement de l'acide anthranilique. Les deux furo[2,3b]quinoléines isolées acronyidine (**1**) et acronycidine (**2**) avaient été antérieurement caractérisées chez *S. simplicifolia* (11, 12, 15, 17). Il en est de même de huit des dix acridones isolées de *S. leiocarpa*. Enfin, les deux acridones nouvelles isolées de cette espèce possèdent des substituants oxygénés en 1, 3 et 4 et sont donc très comparables, d'un point de vue biogénétique, à la triméthoxy-1,3,4 méthyl-10 acridanone-9 (**9**) présente aussi bien chez *S. leiocarpa* que chez *S. simplicifolia* (16). Ces éléments mettent en relief la grande parenté alcaloïdique des deux espèces et conforte donc pleinement leur regroupement au sein du genre *Sarcomelicope* par Hartley (1).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les points de fusion sont mesurés sur un microscope Reichert et ne sont pas corrigés. Les spectres uv sont enregistrés sur un spectrophotomètre Unicam SP 800. Les spectres ir sont effectués sur un spectrophotomètre Beckman 4250. Les spectres de masse sont réalisés à l'aide d'un spectrographe VG 30F. Les spectres de rmn du ^1H sont enregistrés sur des appareils Bruker WP 80 ou HX 270.

MATÉRIEL VÉGÉTAL.—Les échantillons de *S. leiocarpa* (feuilles: 500 g, écorces de tronc: 500 g et bois: 1,6 kg) étudiés, ont été récoltés en mars 1982 à la Baie Tina (Nouvelle-Calédonie) dans une forêt en bord de mer sur périodites. Un échantillon d'herbier est déposé au Centre ORSTOM de Nouméa sous le numéro Pusset-Chauvière 234.

EXTRACTION ET ISOLEMENT DES ALCALOÏDES.—Les échantillons pulvérisés et alcalinisés par l'ammoniaque à 10% sont lixiviés par Et_2O . Les alcaloïdes totaux (A. T.) sont ensuite purifiés par passages successifs à l'état des chlorhydrates puis de bases. On obtient ainsi 2% d'alcaloïdes totaux à partir des feuilles, 3% à partir des écorces de tronc et 1% à partir du bois.

Des chromatographies successives sur colonnes de silice permettent d'isoler: à partir des feuilles: l'acronyidine (3% des A. T.), la mélécopicine (7% des A. T.), la mélécopine (2% des A. T.), la mélécopidine (4% des A. T.), la tétraméthoxy-1,2,3,4 acridanone-9 (35% des A. T.), l'acronycidine (9% des A. T.), la xanthévodine (37% des A. T.) et la triméthoxy-1,2,3 méthyl-10 acridanone-9 (3% des A. T.); à partir des écorces de tronc et du bois: l'hydroxy-1 géranxyloxy-3 méthoxy-4 méthyl-10 acridanone-9 (0,5% des A. T.), l'hydroxy-1 diméthoxy-3,4 méthyl-10 acridanone-9 (4,5% des A. T.), la normélécopicine (3% des A. T.), la mélécopicine (71% des A. T.), la mélécopine (12,5% des A. T.), l'aronycidine (4% des A. T.), la triméthoxy-1,3,4 méthyl-10 acridanone-9 (1% des A. T.), la triméthoxy-1,2,3 méthyl-10 acridanone-9 (0,5% des A. T.), la mélécopidine (1% des A. T.) et la tétraméthoxy-1,2,3,4 acridanone-9 (2% des A. T.).

Les caractéristiques physiques et spectrales des composés **1** à **10** sont conformes à celles précédemment décrites. Ces composés ont, de plus, été identifiés par comparaison avec des échantillons authentiques.

DESCRIPTION DES PRODUITS NOUVEAUX.—*Hydroxy-1 diméthoxy-3,4 méthyl-10 acridanone-9* (**11**).—Cristallise du CH_2Cl_2 en prismes jaune-vif, $f = 129-131^\circ$; $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_4$ (smhr: tr. 285, 1005; calc. 285, 1001); uv λ max (EtOH) nm (log ϵ) 250 (4,34), 269 (ép.) (4,46), 274 (4,48), 307 (4,03), 327 (ép.) (3,72), 405 (3,65); ir KBr ν max cm^{-1} 2958, 2880, 1650, 1600, 1475, 1450, 1400, 775; sm m/z (%) 285 (M^+) (24), 270 (100), 242 (3), 227 (6), 199 (6), 182 (3), 170 (5), 158 (5), 143 (9); rmn ^1H (80 MHz, CDCl_3 , TMS) δ ppm 14,55 (1H, s large, éch. D_2O , OH-1); 8,32 (1H, dd, $J = 9$ Hz, $J' = 2$ Hz, H-8); 7,64 (1H, td, $J = 9$ Hz, $J' = 2$ Hz, H-6); 7,42 (1H, dd, $J = 9$ Hz, $J' = 2$ Hz, H-5); 7,19 (1H, td, $J = 9$ Hz, $J' = 2$ Hz, H-7); 6,34 (1H, s, H-2); 4,03 (3H, s); 3,94 (3H, s); 3,69 (3H, s).

Hydroxy-1 géranxyloxy-3 méthoxy-4 méthyl-10 acridanone-9 (**12**).—Cristallise du CHCl_3 en prismes jaune-vif, $f = 114^\circ$; $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{NO}_4$ (smhr: tr. 407, 2093; calc. 407, 2096); uv λ max (EtOH) nm (log ϵ) 250 (4,41), 269 (ép.) (4,53), 274 (4,58), 307 (4,13), 327 (ép.) (3,82), 405 (3,71); ir KBr ν max cm^{-1} 2975, 2940, 2870, 2840, 1630, 1595, 1480, 1460, 1405, 890, 815, 760; sm m/z (%) 407 (M^+) (12), 338 (2), 271 (26), 256 (100), 242 (10), 228 (16), 199 (2), 143 (3), 69 (17); rmn ^1H (270 MHz, CDCl_3 , TMS) δ ppm 14,53 (1H, s, éch. D_2O , OH-1); 8,35 (1H, dd, $J = 9$ Hz, $J' = 2$ Hz, H-8); 7,71 (1H, td, $J = 9$ Hz, $J' = 2$ Hz, H-6); 7,44 (1H, dd, $J = 9$ Hz, $J' = 2$ Hz, H-5); 7,27 (1H, td, $J = 9$ Hz, $J' = 2$ Hz, H-7); 6,39 (1H, s, H-2); 5,53 (1H, t, $J =$ Hz, H-2'); 5,10 (1H, m, H-6'); 4,70 (2H, d, $J = 7$ Hz, CH_2 -1'); 4,04 (3H, s); 3,71 (3H, s); 2,13 (4H, m, CH_2 -5', CH_2 -6'); 1,78 (3H, s); 1,68 (3H, s); 1,61 (3H, s).

CORRÉLATION CHIMIQUE.—*Méthylation de l'hydroxy-1 diméthoxy-3,4 méthyl-10 acridanone-9 (11)*.—Une solution de 58 mg d'hydroxy-1 diméthoxy-3,4 méthyl-10 acridanone-9 (**11**) dans 2 ml de DMF anhydre est additionnée de 200 mg de suspension de NaH à 50% dans l'huile de paraffine et de 0,1 ml de Me₂SO₄, puis chauffée à 70° pendant 2 h. Après refroidissement et dilution à l'eau glacée, le milieu est extrait par 3×20 ml de CH₂Cl₂. La solution organique est séchée sur Na₂SO₄ anhydre puis évaporée sous pression réduite. Le résidu obtenu fournit, après chromatographie sur colonne de silice (solvant: CH₂Cl₂), 30 mg de triméthoxy-1,3,4 méthyl-10 acridanone-9 (**9**), identique à un échantillon authentique de synthèse (21) (f, uv, ir, sm, ¹H rmn).

REMERCIEMENTS

Nous exprimons nos remerciements au Pr. J. Vaquette (Laboratoire de Pharmacognosie, Université de Franche-Comté Besançon, France) pour le don d'un témoin authentique de triméthoxy-1,3,4 méthyl-10 acridanone-9 de synthèse et au Pr. T.G. Hartley (CSIRO, Division of Plant Industry, Herbarium Australiense, Canberra, Australie) pour l'identification du matériel végétal.

BIBLIOGRAPHIE

1. T.G. Hartley, *Aust. J. Bot.*, **30**, 359 (1982).
2. H. Baillon, *Adansonia*, **11**, 301 (1875).
3. A. Engler, "Rutaceae," in: A. Engler et K. Prantl, "Die natürlichen Pflanzenfamilien," III/4, 122, Leipzig: Wilhelm Engelmann, 1896.
4. A. Guillaumin, "Flore analytique et synoptique de la Nouvelle-Calédonie: Phanérogames," Paris: ORSC, 1948.
5. A. Guillaumin, *Bull. Mus. Hist. Nat. Paris*, **26**, 260 (1920).
6. T.G. Hartley, *J. Arnold Arbor.*, **56**, 164 (1975).
7. P.S. Green, *J. Arnold Arbor.*, **51**, 204 (1970).
8. T.G. Hartley, *J. Arnold Arbor.*, **55**, 469 (1974).
9. A. Guillaumin, *J. Agric. Trop. Bot. Appliq.*, **11**, 94 (1964).
10. G.K. Hughes, F.N. Lahey, J.R. Price et L.J. Webb, *Nature*, **162**, 223 (1948).
11. F.N. Lahey et W.C. Thomas, *Aust. J. Sci. Res.*, **2A**, 423 (1949).
12. J.A. Lamberton et J.R. Price, *Aust. J. Chem.*, **6**, 66 (1953).
13. J.A. Lamberton, *Aust. J. Chem.*, **19**, 1995 (1966).
14. G.H. Svoboda, G.A. Poore, P.J. Simpson, et G.B. Boder, *J. Pharm. Sci.*, **55**, 758 (1966).
15. G.H. Svoboda, *Lloydia*, **29**, 206 (1966).
16. S. Funayama et G.A. Cordell, *J. Nat. Prod.*, **47**, 285 (1984).
17. B. Couge, F. Tillequin, M. Koch, et T. Sevenet, *Plant. Med. Phytother.*, **14**, 208 (1980).
18. M. Bert, M. Koch et M. Plat, *Phytochemistry*, **13**, 301 (1974).
19. F. Tillequin, G. Baudouin, M. Koch et T. Sevenet, *J. Nat. Prod.*, **43**, 498 (1980).
20. I. Mester, "Structural diversity and distribution of alkaloids in the Rutales," in: P.G. Waterman et M.F. Grundon, "Chemistry and chemical taxonomy of the Rutales," London: Academic Press, 1983, pp. 31-96 et références citées.
21. J. Vaquette, R. Hocquemiller, J.L. Pousset et A. Cave, *Planta Med.*, **33**, 78 (1978).
22. J.H. Bowie, R.G. Cooks, R.H. Prager et H.M. Thredgold, *Aust. J. Chem.*, **20**, 1179 (1967).
23. C. Riche, 7th European Crystallographic Meeting, Collected Abstracts, 1982, p. 25.
24. G.M. Sheldrick, Shelx76, Program for crystal structure determination. University of Cambridge, England, 1976.

Received 1 August 1984