

PLANTES DE NOUVELLE-CALÉDONIÉ, CXXI.<sup>1</sup> IRIDOÏDES ET  
ALCALOÏDES DE *PLECTRONIA ODORATA*

DIMITRIS GOURNELIS, ALEXIOS-LEANDROS SKALTSOUNIS, FRANÇOIS TILLEQUIN, MICHEL KOCH,\*

Département de Pharmacognosie de l'Université René Descartes, U.A. au C.N.R.S. n° 484, Faculté des Sciences  
Pharmaceutiques et Biologiques, 4 avenue de l'Observatoire, F-75006 Paris, France

JACQUES PUSSET,

I.C.S.N. du C.N.R.S., F-91190 Gif-sur-Yvette, France

et STEPHANE LABARRE

Laboratoire des Plantes Médicinales du C.N.R.S., Montravail, Nouméa, Nouvelle-Calédonie

ABSTRACT.—Four novel iridoïds, 6-O-benzoylshanzhiside methyl ester [3], 8-O-benzoylshanzhiside methyl ester [9], 6-O-benzoyl-6'-O-acetylshanzhiside methyl ester [13], and 6,6'-O-O-dibenzoylshanzhiside methyl ester [14], have been isolated from the aerial parts of *Plectronia odorata*. Two novel monoterpene alkaloids, plectrodorine [17] and isoplectrodorine [18] and one novel cyclopeptide alkaloid, N-desmethylmyrianthine C [30] have also been isolated. The structures of these new compounds have been deduced from their spectral data and confirmed by chemical correlations.

Le genre *Plectronia* L., créé en 1767 par Linné, comprend environ deux cents espèces de Rubiacées buissonnantes, arbustives ou arborescentes (1-4), originaires des régions tropicales d'Afrique, d'Asie, et d'Océanie. Certains botanistes tel Merrill (5) considèrent *Plectronia* comme un nomen ambiguum pouvant également s'appliquer au genre *Olinia* Thunb. (Oliniacées) et proposent de substituer le nom de genre *Plectronia* L. par *Canthium* Lam. pour désigner les Rubiacées appartenant à ce genre.

*Plectronia odorata* Benth. et Hook. (= *Canthium odoratum* Seem) est un arbuste à feuilles oblongues-elliptiques, à stipules mucronés et à fleurs odorantes blanc-crème, largement réparti dans les îles de l'Océan Pacifique: Hawaii, Polynésie, Gambier, Vanatu (= Nouvelles Hébrides), et Nouvelle-Calédonie (6,7).

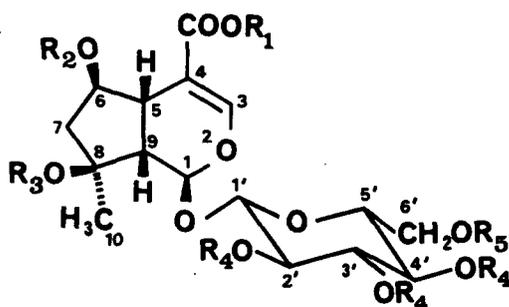
Cette espèce n'a fait, à notre connaissance, l'objet d'aucune étude chimique antérieure. Des essais préliminaires réalisés sur les parties aériennes par deux d'entre-nous (J.P. et S.L.) ayant montré la présence d'iridoïdes et d'alcaloïdes que l'extraction soit ou non réalisée en présence d'ammoniaque, il nous a paru intéressant d'entreprendre l'étude de ces constituants.

## RÉSULTATS

Les parties aériennes de *P. odorata* renferment 0,6% d'iridoïdes. Après chromatographies successives, huit iridoïdes ont été isolés et quatre identifiés à des composés connus (8-14) par leurs constantes physiques, leurs caractéristiques spectrales, et celles de leurs dérivés acétylés et par comparaison avec des échantillons authentiques. Il s'agit du shanzhiside [1], du shanzhiside méthylester [2], du géniposide, et de l'acide géniposidique. Les quatre autres iridoïdes sont des produits nouveaux, tous apparentés au shanzhiside méthylester [2].

Le premier d'entre-eux a été isolé sous forme d'une poudre amorphe,  $[\alpha]^{20}_D -96^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ,  $c = 1$ ). Son spectre de masse en désorption-ionisation chimique (gaz réactant  $\text{NH}_3$ ) montre deux ions pseudo-moléculaires,  $[\text{M} + \text{NH}_4]^+ 528$  et  $[\text{M} + \text{H}]^+ 511$ , indiquant une masse moléculaire 510 compatible avec la formule brute  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_{12}$ . Par

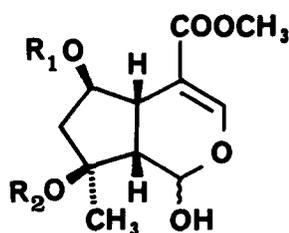
<sup>1</sup>Plantes de Nouvelle-Calédonie CXX: A.-L. Skaltsounis, F. Tillequin, M. Koch, J. Pusset, and G. Chauvière, "Iridoids from *Scaevola racemigera*", *Planta Med.*, sous presse.



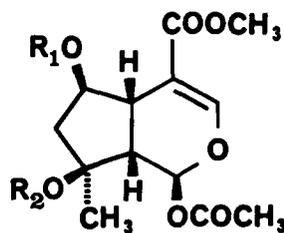
- 1  $R_1=R_2=R_3=R_4=R_5=H$
- 2  $R_1=Me, R_2=R_3=R_4=R_5=H$
- 3  $R_1=Me, R_2=COC_6H_5, R_3=R_4=R_5=H$
- 4  $R_1=Me, R_2=COC_6H_5, R_3=H, R_4=R_5=Ac$
- 5  $R_1=Me, R_2=COC_6H_5, R_3=R_4=R_5=Ac$
- 9  $R_1=Me, R_3=COC_6H_5, R_2=R_4=R_5=H$
- 11  $R_1=Me, R_3=COC_6H_5, R_2=R_4=R_5=Ac$
- 13  $R_1=Me, R_2=COC_6H_5, R_3=R_4=H, R_5=Ac$
- 14  $R_1=Me, R_2=R_5=COC_6H_5, R_3=R_4=H$
- 15  $R_1=Me, R_2=R_5=COC_6H_5, R_3=H, R_4=Ac$
- 16  $R_1=Me, R_2=R_5=COC_6H_5, R_3=R_4=Ac$

ailleurs, un ion de fragmentation à  $m/z = 105$  suggère la présence d'un radical benzoyle. En accord avec cette hypothèse, le spectre uv montre deux maxima à 275 et 281 nm et le spectre ir des bandes ester benzoïque à 1725 et 725  $cm^{-1}$ . Le spectre de rmn du  $^1H$  (Tableau 1) est très voisin de celui du shanzhiside méthylester [2] mais s'en différencie par l'apparition d'une série de signaux caractérisant un ester benzoïque et par le déplacement chimique du signal de H-6 qui apparaît à 5,49 ppm, fortement déplacé vers les champs faibles. L'ensemble de ces données conduit à attribuer à cet iridoïde la structure du 6-O-benzoyl shanzhiside méthylester [3], en bon accord avec les données de rmn du  $^{13}C$  (Tableau 2) et avec l'acétylation pyridinée à froid qui conduit à un mélange de dérivés tétraacétylé 4 et pentaacétylé 5 en raison de la faible réactivité de l'hydroxyle tertiaire en C-8 (11). La génine 6, obtenue par hydrolyse enzymatique de 3, conduit également par acétylation à deux dérivés, monoacétylé 7 et diacétylé 8. La configuration absolue de 3 est déduite de sa méthanolyse qui conduit au shanzhiside méthylester [2].

Le second iridoïde nouveau a été isolé sous forme d'une poudre amorphe,  $[\alpha]^{20}_D = -34^\circ$  ( $CHCl_3, c = 1$ ). Son spectre de masse en dic présente, comme celui de l'iridoïde précédent, un ion pseudo-moléculaire  $[M + NH_4]^+$  528, et ses spectres uv et ir caractérisent un ester benzoïque. Son spectre de rmn du  $^1H$ , proche de ceux de 2 et 3, s'en distingue par les déplacements chimiques des signaux de Me-10 et de H-1 qui apparaissent respectivement à 1,60 et 5,93 ppm (Tableau 1). L'ensemble de ces données suggère une structure de 8-O-benzoyl shanzhiside méthylester [9]. Cette structure est



- 6  $R_1=COC_6H_5, R_2=H$
- 10  $R_1=H, R_2=COC_6H_5$



- 7  $R_1=COC_6H_5, R_2=H$
- 8  $R_1=COC_6H_5, R_2=Ac$
- 12  $R_1=Ac, R_2=COC_6H_5$

TABLEAU 1. Spectres de rmn du <sup>1</sup>H des composés 3, 4, 5, 9, 11, 13, 14, 15, et 16 [270 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, δ ppm, J (Hz)].

Proton	Composé									
	3	4	5	9	11	13	14	15	16	
1	5,49 d(1,5)	5,50 d(1,5)	5,97 d(1,5)	5,93 d(1,5)	6,07 d(1,5)	5,34 d(1,5)	5,36 d(1,5)	5,42 d(1,5)	5,96 d(2)	
3	7,38 s	7,49 s	7,49 s	7,43 s	7,48 s	7,45 s	7,48 s	7,45 s	7,48 s	
4-COOCH <sub>3</sub>	4,00 s	3,66 s	3,74 s	3,52 s	3,74 s	3,57 s	3,61 s	3,62 s	3,72 s	
5		3,41 dd(9;1)	3,32 dd(9;1)	*	3,18 dd(9;1)	3,53 dd(9;4,5)	3,54 dd(9;2)	3,37 dd(10;1)	3,32 dd(9;1)	
6	5,49 m	5,50 m	5,62 dt	*	5,40 dt	5,36 ddd	5,36 m	5,42 m	5,59 dt	
7α	*	2,24 dd(16;5)	(5;1;1)	*	(5;1;1)	(7;4;5;1)			(5;1;1)	
7β	*	2,08 dd(16;5)	2,11 dd(16;5)	*	2,11 dd(16;5)	2,23 dd(16;7)	2,26 dd(16;7)	2,30 dd(15;5)	2,09 dd(16;5)	
8-Me	*	2,12 dd(16;1)	2,50 dd(16;1)	*	2,64 dd(16;1)	1,99 dd(16;1)	2,00 dd(16;1)	2,12 dd(15;1)	2,49 dd(16;1)	
9	1,35 s	1,40 s	1,55 s	1,60 s	1,69 s	1,38 s	1,35 s	1,31 s	1,54 s	
1'	4,74 d(9)	4,92 d(9)	4,75 d(9)	4,72 d(9)	3,26 dd(9;1,5)	2,63 dd(9;1,5)	2,66 dd(9;1,5)	2,71 dd(10;2)	3,19 dd(9;2)	
2'		5,02 t(9)	5,02 t(9)	6H	4,93 d(9)	4,74 d(9)	4,74 d(9)	4,91 d(9)	4,93 d(9)	
3'	6H	5,25 t(9)	5,25 t(9)	massif	5,02 t(9)	4H	4H	5,00 t(9)	5,03 t(9)	
4'	massif	5,13 t(9)	5,12 t(9)	massif	5,26 t(9)	massif	massif	5,28 t(9)	5,30 t(9)	
5'		3,79 ddd	3,81 ddd	massif	3,83 ddd	complexe	complexe	3,89 ddd	3,94 ddd	
6a'	complexe	(9;7;2)	(9;7;2)	complexe	(9;5;2)	3,30-4,00	3,50-4,40	(9;5;2)	(9;7;2)	
6b'	3,30-4,40	4,32 dd(13;7)	4,44 dd(13;7)	3,20-3,90	4,42 dd(13;5)	4,41 dd(12;6,5)	4,74 dd(13;7)	4,38 dd(13;5)	4,45 dd(13;7)	
OCOCH <sub>3</sub>		4,20 dd(13;2)	4,17 dd(13;2)	—	4,21 dd(13;2)	4,27 dd(12;2)	4,61 dd(13;2)	4,56 dd(13;2)	4,63 dd(13;2)	
		2,15;2,07;	2,15;2,06;	—	2,15;2,08;	2,10	—	2,03;1,99;	2,04;2,01;	
		2,04;1,94	2,03;1,91;	—	2,02;1,96;			1,92	1,91;1,82	
2", 6"	2H, 8,02 d(8)	2H, 8,07 d(8)	2H, 8,04 d(8)	2H, 7,99 d(8)	2H, 7,96 d(8)	2H, 8,03 d(8)	4H, 8,08 d(8)	4H, 8,03 d(8)	2H, 8,13, 2H, 8,03 2 × d(8)	
3", 5"	2H, 7,38 t(8)	2H, 7,49 t(8)	2H, 7,47 t(8)	2H, 7,39 t(8)	2H, 7,43 t(8)	2H, 7,40 t(8)	4H, 7,48 t(8)	4H, 7,40-7,50 2 × t(8)	4H, 7,45 t(8)	
4"	7,52 t(8)	7,61 t(8)	7,60 t(8)	1H, 7,52 t(8)	1H, 7,55 t(8)	1H, 7,52 t(8)	2H, 7,58 t(8)	2H, 7,56 t(8)	2H, 7,58 t(8)	

\*Signaux non clairement individualisés.

TABLEAU 2. Spectre de rmn du  $^{13}\text{C}$  des composés **3**, **5**, **9**, **13**, et **16**  
(125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS, écho de spin,  $\delta$  ppm)

Carbone	Composé				
	3	5	9	13	16
1 . . . . .	93,6	94,0	94,5	94,1	93,9
3 . . . . .	151,8	152,1	152,2	152,0	152,0
4 . . . . .	108,6	108,2	108,8	108,6	108,3
5 . . . . .	36,9	38,6	40,8	38,5	38,5
6 . . . . .	78,2	77,4	76,3	78,7 <sup>a</sup>	77,2
7 . . . . .	46,7	44,9	46,8	46,4	44,7
8 . . . . .	77,6	86,9	88,5	78,8 <sup>a</sup>	87,0
9 . . . . .	50,0	48,8	48,4	50,7	48,9
1-OCH <sub>3</sub> . . . . .	24,3	21,8 <sup>a</sup>	21,7	24,9	21,8 <sup>a</sup>
4-COOMe . . . . .	167,2	166,2	168,1	171,6	166,3 <sup>b</sup>
4-COOCH <sub>3</sub> . . . . .	51,0	51,5	51,6	51,5	51,5
1' . . . . .	98,4	95,9	99,0	98,3	96,0
2' . . . . .	73,0	70,6	73,0	73,2	70,7
3' . . . . .	76,3	72,2 <sup>b</sup>	76,1	76,0	72,3 <sup>c</sup>
4' . . . . .	70,0	68,3	69,8	69,9	68,9
5' . . . . .	76,3	72,5 <sup>b</sup>	75,4	74,2	72,6 <sup>c</sup>
6' . . . . .	61,5	61,8	61,7	63,1	62,7
OCOMe . . . . .	—	170,6; 170,5; 170,1; 169,3; 168,8	—	—	170,4; 170,1; 169,3; 168,8
OCOCH <sub>3</sub> . . . . .	—	21,7 <sup>a</sup> ; 20,7; 20,6(2C); 20,1	—	—	21,6 <sup>a</sup> ; 20,6(2C); 20,1
OCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> . . . . .	166,1	165,5	166,3	165,9	165,5; 166,1 <sup>b</sup>
1'' . . . . .	130,1	130,3	130,9	130,2	130,2(2C)
2'', 6'' . . . . .	129,3(2C)	129,6(2C)	129,6(2C)	129,6(2C)	129,6(2C)
3'', 5'' . . . . .	128,1(2C)	128,3(2C)	128,4(2C)	128,4(2C)	128,3(2C)
4'' . . . . .	132,7	133,0	133,0	133,0	128,4(2C) 133,0; 133,2

<sup>a,b,c</sup>Attributions interchangeables dans une même colonne.

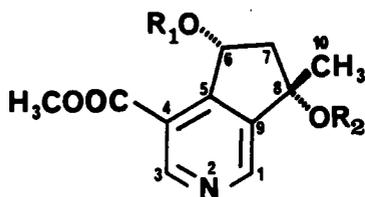
confirmée par les déplacements chimiques des signaux observés en rmn du  $^{13}\text{C}$  (Tableau 2), en bon accord avec ceux antérieurement publiés pour d'autres esters en C-8 du shanzhiside (15), et par les acétylations de l'iridoïde **9** et de sa génine **10** qui ne conduisent chacune qu'à un seul dérivé acétylé, respectivement **11** et **12**. La configuration absolue de **9** est établie par sa méthanolyse qui conduit au shanzhiside méthylester [2].

Les structures des deux autres iridoïdes nouveaux, le 6-O-benzoyl 6'-O-acétyl shanzhiside méthylester [13] et le 6,6'-di-O-benzoyl shanzhiside méthylester [14] ont été, comme celles des dérivés précédents, déduites de l'examen de leurs caractéristiques spectrales (en particulier du déplacement vers les champs faibles des signaux attribuables aux protons en 6') et de celles de leurs dérivés acétylés (4, 5 et 15, 16) et de leur génine **6** obtenue par hydrolyse enzymatique (voir Partie Expérimentale et Tableaux 1 et 2). Leurs configurations absolues ont été établies par méthanolyse alcaline.

Les parties aériennes de *P. odorata* ont permis par ailleurs l'obtention de 0,05% d'alcaloïdes totaux après extraction classique. Des chromatographies successives sur colonnes de silice ont permis l'isolement de cinq alcaloïdes; trois sont de nature monoterpénique et deux de nature cyclopeptidique.

Le premier alcaloïde monoterpénique a été identifié à un produit connu, la scaevoline racémique, par ses constantes physiques, ses caractéristiques spectrales et par

comparaison avec un échantillon authentique (16). Les deux autres alcaloïdes monoterpéniques sont des produits nouveaux, présentant des  $R_f$  distincts en ccm mais montrant des caractéristiques pratiquement identiques en sm, uv, et ir. Il s'agit de deux produits isomères pour lesquels nous proposons les noms de plectrodorine [17] et d'isoplectrodorine [18]. Leurs spectres de masse, en ie, montrent de faibles ions moléculaires  $[M]^+$  223 dont l'analyse à haute résolution correspond, dans les deux cas, à la formule brute  $C_{11}H_{13}NO_4$  et des ions de fragmentation à  $m/z$  205 et 190. Leurs spectres uv présentent des maxima à 232 et 272 nm, mettant en évidence un chromophore pyridinique (17, 18) et leurs spectres ir des bandes d'absorption à 1725 et  $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$  caractérisant respectivement des groupements ester et hydroxyle. Leurs spectres de rmn du  $^1H$  sont également très proches l'un de l'autre et montrent les signaux de deux protons  $\alpha$ -pyridiniques, d'un carbométhoxyle, et de deux protons homobenzyls gémés. Ils se distinguent toutefois d'une part par le déplacement chimique du signal d'un proton gémé à un alcool secondaire qui apparaît à 5,42 ppm pour 17 et à 5,67 ppm pour 18, d'autre part par le déplacement chimique d'un singulet attribuable à un méthyle tertiaire: 1,60 ppm pour 17, 1,80 ppm pour 18. L'ensemble de ces données et l'absence



(Configuration relative)

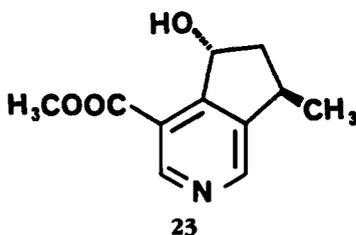
- 17  $R_1=R_2=H$   
 19  $R_1=Ac, R_2=H$   
 21  $R_1=R_2=Ac$   
 24  $R_1=R_2=COC_6H_5$   
 27  $R_1=COC_6H_5, R_2=H$



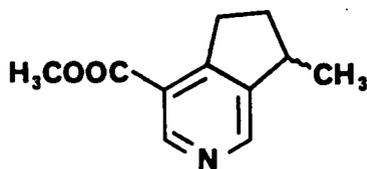
(Configuration relative)

- 18  $R_1=R_2=H$   
 20  $R_1=Ac, R_2=H$   
 22  $R_1=R_2=Ac$   
 25  $R_1=R_2=COC_6H_5$   
 28  $R_1=COC_6H_5, R_2=H$

de pouvoir rotatoire pour chacun de ces deux alcaloïdes conduit à les considérer comme deux diastéréoisomères racémiques présentant l'un les deux hydroxyles en position 6 et 8 en configuration relative *cis*, l'autre en configuration relative *trans*. L'examen des spectres des deux alcaloïdes et de ceux de leurs dérivés monoacétylés 19 et 20 et diacétylés 21 et 22 ne permet cependant pas la détermination de la stéréochimie relative. L'approche la plus simple pour déterminer celle-ci semblait une désoxygénation sélective de l'hydroxyle tertiaire qui devait conduire, à partir de l'un des deux alcaloïdes, à un composé de stéréochimie connue, la rhexifoline [23] (18). L'action de l'hydruire de tributylétraïn sur les dérivés benzoylés permettant la désoxygénation radicalaire sélective des alcools tertiaires (19), les deux alcaloïdes 17 et 18 ont été transformés en diesters benzoylés 24 et 25 par action de l'anhydride benzoïque dans la pyridine. Cependant, la réduction de 24 n'a pas conduit au produit escompté mais au dérivé bis-désoxygéné 26, identique à la desoxyrhexifoline précédemment isolée de



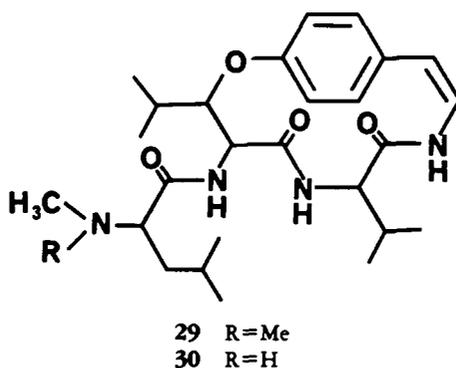
23



26

*Castilleja rhexifolia* (18). Ce résultat indique des réactivités très proches pour les deux fonctions ester secondaire et tertiaire, situées toutes deux en position benzylique, et a conduit à l'abandon de cette approche. Les stéréochimies relatives des alcaloïdes **17** et **18** ont finalement pu être déterminées par corrélation chimique avec un iridoïde de série shanzhiside. La fragilité prévisible de la fonction alcool secondaire en C-6 a conduit au choix du 6-O-benzoyl shanzhiside méthylester [**3**] comme matière première de départ. Le traitement de **3**, en solution aqueuse, par la  $\beta$ -glucosidase et l'acétate ou le chlorure d'ammonium (20,21) a conduit à l'alcaloïde monobenzoylé **27**. Ses données spectrales sont identiques à celles du dérivé monobenzoylé obtenu par benzylation ménagée de **17** et différentes de celles du dérivé **28** obtenu par benzylation partielle de **18**. Cependant, l'alcaloïde **27** obtenu par hémisynthèse à partir de **3** se caractérise par la possession d'un pouvoir rotatoire,  $[\alpha]^{20}_D = -16^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ,  $c = 0,1$ ). La plectrodorine [**17**] possède donc les deux hydroxyles en C-6 et C-8 en configuration relative *cis*, l'isoplectrodorine [**18**] en configuration *trans*.

L'un des alcaloïdes cyclopeptidiques isolé de *P. odorata* a été identifié par ses constantes physiques et ses caractéristiques spectrales à la myrianthine C [**29**] (22-28). L'autre est un produit nouveau, isolé en faible quantité sous forme d'une poudre amorphe,  $[\alpha]^{20}_D = -103^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ,  $c = 1$ ). Ses spectres uv et ir sont très voisins de ceux de la myrianthine C. Son spectre de masse en dic présente un ion pseudo-moléculaire  $[M + H]^+$  473, indiquant une masse moléculaire 472, soit une perte de 14 unités de masse atomique, correspondant à un groupement méthyle, par rapport à la myrianthine C [**29**]. Son spectre de rmn du  $^1\text{H}$  est également très proche de celui de la myrianthine C mais s'en distingue nettement par la disparition du singulet de six protons à 2,21 ppm caractérisant le groupe  $\text{NMe}_2$  et l'apparition d'un singulet de trois protons à 2,12 ppm. Ces données conduisent à attribuer à cet alcaloïde nouveau une structure de *N*-desméthyl myrianthine C [**30**], en parfait accord avec la fragmentation observée en sm par ie où l'ion de base apparait à  $m/z$  100 au lieu de 114 pour la myrianthine C (22,25). La très faible quantité d'alcaloïde isolé n'ayant pas permis de procéder à des expériences de dégradation ou de corrélation chimique, la configuration absolue de cette molécule demeure indéterminée.



Par ailleurs, au cours de l'isolement des iridoïdes et des alcaloïdes, sept composés aromatiques ont été isolés et identifiés. Il s'agit du bergaptène, de l'ester méthylique de l'acide 4-hydroxybenzoïque, de l'acide vanillique, de l'acide benzoïque, de la benzamide, de la 4-hydroxybenzamide, et de la 2-hydroxy 5-méthoxybenzamide.

## DISCUSSION

Les iridoïdes nouveaux isolés de *P. odorata* sont tous des esters du shanzhiside méthylester, également présent dans la plante. D'un point de vue chimiotaxonomique,

leur présence n'est pas surprenante car des dérivés possédant la même génine ont été antérieurement isolés de *Canthium subcordatum* (= *Plectronia subcordata*) (11,29).

La plectrodorine et l'isoplectrodorine, alcaloïdes monoterpéniques, peuvent être considérés comme des artéfacts résultant de l'amination d'iridoïdes précurseurs de série shanzhiside. Leur caractère racémique peut trouver son origine dans une suite complexe de réactions d'hydratation-déshydratation pouvant se produire dans les conditions de l'extraction. L'isolement de la scaevolone, produit déshydraté au niveau de l'alcool secondaire, est d'ailleurs en accord avec cette hypothèse.

La présence d'alcaloïdes cyclopeptidiques est assez rare chez les Rubiacées. Un alcaloïde de ce type, la canthiumine, a cependant été isolé de l'espèce connexe *Canthium eyroides* (30). Par ailleurs, la coexistence d'alcaloïdes cyclopeptidiques *N*-diméthylés et *N*-monométhylés a été antérieurement décrite chez une autre Rubiacée, *Feretia apodanthera*, d'où a été isolé le couple adouétine *Z*-féréatine (31).

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

**GÉNÉRALITÉS.**—Les pouvoirs rotatoires sont déterminés avec un polarimètre électronique Perkin-Elmer 141. Les différents spectres sont enregistrés sur les appareils suivants: uv, Unicam SP 800; ir, Beckman 4250; sm, Nermag R-10-10C en ie ou en dic (gaz réactant NH<sub>3</sub>) ou AEI MS-902 (haute résolution); rmn <sup>1</sup>H, Bruker HX270; rmn <sup>13</sup>C, Bruker HX 500.

**MATÉRIEL VÉGÉTAL.**—Les parties aériennes de *P. odorata* étudiées ont été récoltées en mars 1983, près de la Dorthio (Nouvelle-Calédonie), à une altitude de 100 m. Des échantillons d'herbier sont déposés au centre ORSTOM de Nouméa et au Muséum d'Histoire Naturelle de Paris sous la référence Puset-Chauvière 534.

**EXTRACTION ET ISOLEMENT DES IRIDOÏDES.**—Les parties aériennes séchées et pulvérisées (550 g) sont lixiviées par CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 × 2 litres) puis MeOH (3 × 2 litres). Un fractionnement par chromatographies successives sur colonnes de silice de l'extrait CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> permet d'isoler successivement le 6,6'-di-*O*-benzoyl shanzhiside méthylester (9 mg), le 6-*O*-benzoyl 6'-*O*-acétyl shanzhiside méthylester (60 mg), le 8-*O*-benzoyl shanzhiside méthylester (70 mg), le 6-*O*-benzoyl shanzhiside méthylester (610 mg) et une petite quantité de shanzhiside méthylester (10 mg). Le fractionnement chromatographique de l'extrait MeOH fournit successivement le géniposide (20 mg), le shanzhiside méthylester (1100 mg), l'acide géniposidique (445 mg) et le shanzhiside (900 mg).

**DESCRIPTION DES IRIDOÏDES NOUVEAUX ET DE LEURS DÉRIVÉS.**—6-*O*-benzoyl shanzhiside méthylester [3].—Non obtenu à l'état cristallisé, [α]<sup>20</sup><sub>D</sub> -96° (CHCl<sub>3</sub>, *c* = 1); uv λ max (MeOH) nm (log ε) 241 (3,80), 275 (3,08), 281 (3,02); ir KBr ν cm<sup>-1</sup> 3600-3200, 1725, 1660, 1640, 1300, 1125, 1080, 725; sm (dic NH<sub>3</sub>) *m/z* (%) [M + NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup> 528 (45), [M + H]<sup>+</sup> 511 (35), 371 (6), 226 (21), 209 (100), 191 (60), 180 (100), 105 (20); rmn <sup>1</sup>H voir Tableau 1; rmn <sup>13</sup>C voir Tableau 2.

**Acétylation de 3.**—Une solution de 20 mg de 3 dans 0,5 ml de pyridine anhydre est additionnée de 0,5 ml d'Ac<sub>2</sub>O puis abandonnée 48 h à 20°. L'évaporation des réactifs donne un résidu qui fournit, après chromatographie sur colonne de silice [solvant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-MeOH (98:2)] le dérivé pentaacétylé 5 (18 mg, 64%) puis le dérivé tetraacétylé 4 (9,5 mg, 36%). La même réaction poursuivie 5 jours à 20° conduit quantitativement au seul dérivé 5.

**Tetraacétyl-6-*O*-benzoyl shanzhiside méthylester [4].**—[α]<sup>20</sup><sub>D</sub> -95° (CHCl<sub>3</sub>, *c* = 0,2); sm (dic NH<sub>3</sub>) *m/z* [M + NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup> 696, [M + H]<sup>+</sup> 679, 331, 105; rmn <sup>1</sup>H voir Tableau 1.

**Pentaacétyl 6-*O*-benzoyl shanzhiside méthylester [5].**—[α]<sup>20</sup><sub>D</sub> -60° (CHCl<sub>3</sub>, *c* = 0,2); sm (dic NH<sub>3</sub>) *m/z* [M + NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup> 738, [M + H]<sup>+</sup> 721, 331, 105; rmn <sup>1</sup>H voir Tableau 1; rmn <sup>13</sup>C voir Tableau 2.

**Hydrolyse enzymatique de 3.**—Une solution de 26 mg de 3 dans 5 ml d'H<sub>2</sub>O est additionnée de 30 mg de β-glucosidase puis maintenue 24 h à 37°. Le milieu est extrait par 3 × 10 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et la solution organique est séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhydre puis évaporée sous pression réduite. Le résidu obtenu est constitué de génine 6 pure (17 mg, 96%): sm (dic NH<sub>3</sub>) *m/z* [M + NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup> 366, [M + H]<sup>+</sup> 349; rmn <sup>1</sup>H (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS) δ ppm 8,09 (2H, d, *J* = 8 Hz, H-2', H-6'), 7,59 (1H, t, *J* = 8 Hz, H-4'), 7,51 (1H, s, H-3), 7,47 (2H, d, *J* = 8 Hz, H-3', H-5'), 5,57 (1H, d, *J* = 3 Hz, H-1), 5,42 (1H, m, H-6), 3,73 (1H, dd, *J* = 8 Hz, *J*' = 1 Hz, H-5), 3,52 (3H, s, COOCH<sub>3</sub>), 2,66 (1H, dd, *J* = 16 Hz, *J*' = 9 Hz, H-7a), 2,39 (1H, dd, *J* = 8 Hz, *J*' = 3 Hz, H-9), 1,86 (1H, dd, *J* = 16 Hz, *J*' = 1 Hz, H-7b), 1,50 (3H, s, Me-10). Pour le composé 6, le spectre de rmn du <sup>1</sup>H décrit correspond à celui de l'anomère majoritaire de con-

figuration en C-1 identique à celle de l'hétéroside correspondant. Ce produit est accompagné d'une faible quantité (environ 25%) de l'autre anomère.

**Acétylation de 6.**—L'acétylation de **6** (8 mg) selon le procédé décrit pour celle de **3** conduit en 48 h aux dérivés monoacétylé **7** (2,5 mg, 30%) et diacétylé **8** (7 mg, 70%).

**Génine monoacétylée 7.**—Sm (dic NH<sub>3</sub>) *m/z* [M + NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup> 408, [M + H]<sup>+</sup> 391; rmn <sup>1</sup>H (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS) δ ppm 8,10 (2H, d, *J* = 8 Hz, H-2', H-6'), 7,60 (1H, t, *J* = 8 Hz, H-4'), 7,50 (1H, s, H-3), 7,47 (2H, t, *J* = 8 Hz, H-3', H-5'), 6,33 (1H, d, *J* = 3,5 Hz, H-1), 5,51 (1H, ddd, *J* = 6 Hz, *J*' = 3 Hz, *J*'' = 1 Hz, H-6), 3,68 (1H, s, COOCH<sub>3</sub>), 3,52 (1H, dd, *J* = 9 Hz, *J*' = 1 Hz, H-5), 2,77 (1H, dd, *J* = 9 Hz, *J*' = 3,5 Hz, H-9), 2,29 (1H, dd, *J* = 15 Hz, *J*' = 6 Hz, H-7a), 2,14 (3H, s, OAc), 2,07 (1H, dd, *J* = 15 Hz, *J*' = 3 Hz, H-7b), 1,40 (3H, s, Me-10).

**Génine diacétylée 8.**—Sm (dic NH<sub>3</sub>) [M + NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup> 450, [M + H]<sup>+</sup> 433; rmn <sup>1</sup>H (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS) δ ppm 8,05 (2H, d, *J* = 8 Hz, H-2', H-6'), 7,60 (1H, t, *J* = 8 Hz, H-4'), 7,49 (1H, s, H-3), 7,46 (2H, t, *J* = 8 Hz, H-3', H-5'), 6,78 (1H, d, *J* = 1,5 Hz, H-1), 5,67 (1H, m, H-6), 3,75 (3H, s, COOCH<sub>3</sub>), 3,43 (1H, dd, *J* = 8 Hz, *J*' = 1 Hz, H-5), 3,13 (1H, dd, *J* = 8 Hz, *J*' = 1,5 Hz, H-9), 2,50 (1H, dd, *J* = 15 Hz, *J*' = 1 Hz, H-7b), 2,14 (1H, dd, *J* = 15 Hz, *J*' = 5 Hz, H-7a), 2,11 (3H, s, OAc), 1,90 (3H, s, OAc), 1,50 (3H, s, Me-10).

**Méthanolyse de 3.**—Une solution de 15 mg de **3** dans 5 ml d'une solution 0,1 N de MeONa dans MeOH est maintenue sous agitation pendant 4 h à 20° puis neutralisée par addition de résine Amberlite IRC 50 H<sup>+</sup> et filtrée. L'évaporation du solvant suivie d'une purification par chromatographie sur colonne de silice conduit au shanzhiside méthylester [**2**] (11 mg, 92%), identique à un échantillon authentique ([α]<sub>D</sub><sup>20</sup>, uv, ir, sm, rmn, ccm).

**8-O-Benzoyl shanzhiside méthylester [9].**—Non obtenu à l'état cristallisé, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> -34° (CHCl<sub>3</sub>, *c* = 1); uv λ max (MeOH) nm (log ε) 243 (3,83), 275 (3,12), 280 (3,13); ir KBr ν cm<sup>-1</sup> 3600-3200, 1720, 1640, 1290, 1120, 1075, 720; sm (dic NH<sub>3</sub>) *m/z* (%) [M + NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup> 528 (80), [M + H]<sup>+</sup> 511 (4), 406 (54), 371 (56), 226 (100), 209 (50), 191 (60), 105 (20); rmn <sup>1</sup>H voir Tableau 1; rmn <sup>13</sup>C voir Tableau 2.

**Acétylation de 9.**—L'acétylation de **9** (10 mg) selon le procédé décrit pour celle de **3** conduit en 48 h, au seul dérivé **11** (13,5 mg, 96%).

**Pentaacétyl 8-O-benzoyl shanzhiside méthylester [11].**—Sm (dic NH<sub>3</sub>) *m/z* [M + NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup> 738, [M + H]<sup>+</sup> 721, 331, 191, 105; rmn <sup>1</sup>H voir Tableau 1.

**Hydrolyse enzymatique de 9.**—Une solution de 30 mg de **9** dans 5 ml d'H<sub>2</sub>O est additionnée de 30 mg de β-glucosidase puis maintenue 4 jours à 37° en ajoutant chaque jour 20 mg de β-glucosidase dans le milieu. Après extraction par CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 10 ml) puis chromatographie sur colonne de silice [solvant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-MeOH (95:5)], on obtient l'iridoïde **9** non hydrolysé (28 mg) et la génine **10** (1 mg, 5%): sm (dic NH<sub>3</sub>) *m/z* [M + NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup> 366, 244, 227, 209.

**Acétylation de 10.**—L'acétylation de **10** (1 mg) selon le procédé décrit pour celle de **3** conduit quantitativement, en 48 h, au dérivé **12**: sm (dic NH<sub>3</sub>) *m/z* [M + NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup> 450, [M + H]<sup>+</sup> 433, 390, 311, 191, 105; rmn <sup>1</sup>H (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS) δ ppm 8,00 (2H, d, *J* = 8 Hz, H-2', H-6'), 7,58 (1H, t, *J* = 8 Hz, H-4'), 7,49 (1H, s, H-3), 7,44 (2H, t, *J* = 8 Hz, H-3', H-5'), 6,89 (1H, d, *J* = 2 Hz, H-1), 5,43 (1H, m, H-6), 3,79 (3H, s, COOCH<sub>3</sub>), 3,32 (1H, dd, *J* = 10 Hz, *J*' = 2 Hz, H-9), 3,21 (1H, dd, *J* = 10 Hz, *J*' = 1 Hz, H-5), 2,60 (1H, dd, *J* = 15 Hz, *J*' = 1 Hz, H-7b), 2,17 (1H, dd, *J* = 15 Hz, *J*' = 4,5 Hz, H-7a), 2,13 (3H, s, OAc), 2,00 (3H, s, OAc), 1,72 (3H, s, Me-10).

**Méthanolyse de 9.**—Une solution de 15 mg de **9** dans 5 ml d'une solution 0,25 N de MeONa dans MeOH est maintenue sous agitation pendant 48 h à 20° puis neutralisée par addition de résine Amberlite IRC 50 H<sup>+</sup> et filtrée. L'évaporation du solvant suivie d'une purification par chromatographie sur colonne de silice [solvant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-MeOH (90:10)] conduit au shanzhiside méthylester [**2**] (5 mg, 45%), identique à un échantillon authentique.

**6-O-Benzoyl 6'-O-acétyl shanzhiside méthylester [13].**—Non obtenu à l'état cristallisé, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> -78° (CHCl<sub>3</sub>, *c* = 0,2); uv λ max (MeOH) nm (log ε) 242 (3,87), 275 (3,18), 281 (3,15); ir KBr ν cm<sup>-1</sup> 3600-3200, 1725, 1650, 1300, 1135, 1090, 730; sm (dic NH<sub>3</sub>) *m/z* (%) [M + NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup> 570 (2), [M + H]<sup>+</sup> 553 (15), 227 (12), 226 (63), 209 (100), 191 (94), 105 (48); rmn <sup>1</sup>H voir Tableau 1; rmn <sup>13</sup>C voir Tableau 2.

**Acétylation de 13.**—L'acétylation de **13** (20 mg) selon le procédé décrit pour celle de **3** conduit, en 48 h, aux dérivés **4** (8,5 mg, 35%) et **5** (17 mg, 65%).

**Hydrolyse enzymatique de 13.**—L'hydrolyse enzymatique de **13** (32 mg), selon le procédé décrit pour celle de **9**, conduit, en 96 h, à la génine **6** (15 mg, 74%) accompagnée de 7 mg d'iridoïde **13** non hydrolysé.

**Méthanolyse de 13.**—La méthanolyse de **13** (15 mg), selon le procédé décrit pour celle de **3**, conduit en 4 h à **2** (10 mg, 91%), identique à un échantillon authentique.

**6,6'-Di-O-benzoyl shanzhiside méthylester [14].**—Non obtenu à l'état cristallisé,  $[\alpha]^{20}_D -68^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ,  $c = 0,1$ ); uv  $\lambda$  max (MeOH) nm (log  $\epsilon$ ) 243 (3,75), 275 (3,22), 281 (3,16); ir KBr  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  3600–3200, 2980, 1740, 1670, 1640, 1310, 1275, 1115, 745; sm (dic  $\text{NH}_3$ )  $m/z$  (%)  $[\text{M} + \text{NH}_4]^+$  632 (5),  $[\text{M} + \text{H}]^+$  615 (8), 475 (19), 331 (6), 267 (19), 227 (44), 226 (12), 209 (76), 191 (100), 180 (7), 105 (70); rnm  $^1\text{H}$  voir Tableau 1.

**Acétylation de 14.**—L'acétylation de **14** (4 mg) selon le protocole décrit pour celle de **3** conduit, en 48 h, aux dérivés triacétylé **15** (1,5 mg, 30%) et tétraacétylé **16** (3,5 mg, 70%) séparés après chromatographie sur colonne de silice [solvant  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -MeOH (99:1)].

**Triacétylé 6,6'-di-O-benzoyl shanzhiside méthylester [15].**—Sm (dic  $\text{NH}_3$ )  $m/z$   $[\text{M} + \text{NH}_4]^+$  758, 393, 180, 105; rnm  $^1\text{H}$  voir Tableau 1.

**Tétraacétylé 6,6'-di-O-benzoyl shanzhiside méthylester [16].**—Sm (dic  $\text{NH}_3$ )  $m/z$   $[\text{M} + \text{NH}_4]^+$  800,  $[\text{M} + \text{H}]^+$  783, 393, 105; rnm  $^1\text{H}$  voir Tableau 1; rnm  $^{13}\text{C}$  voir Tableau 2.

**Hydrolyse enzymatique de 14.**—L'hydrolyse enzymatique de **14** (2 mg), selon le procédé décrit pour celle de **9**, conduit en 96 h à la génine **6** (1 mg, 70%).

**Méthanolyse de 14.**—La méthanolyse de **14** (2 mg), selon le procédé décrit pour celle de **3**, conduit en 4 h à **2** (1 mg, 76%), identique à un échantillon authentique.

**EXTRACTION ET ISOLEMENT DES ALCALOÏDES.**—Les parties aériennes (5 kg) séchées, pulvérisées et alcalinisées par  $\text{NH}_4\text{OH}$  à 10% sont lixiviées par  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Les alcaloïdes totaux sont ensuite purifiés par passages successifs à l'état de chlorhydrates puis de bases. On obtient un résidu de 2,5 g d'alcaloïdes totaux (Rdt = 0,05%). Des chromatographies successives sur colonnes de silice permettent d'isoler successivement la myrianthine C (50% des A.T.), la N-desméthyl myrianthine C (2% des A.T.), la scaevoline (10% des A.T.), la plectrodorine (35% des A.T.) et l'isoplectrodorine (3% des A.T.).

**DESCRIPTION DES ALCALOÏDES NOUVEAUX ET LEURS DÉRIVÉS.**—**Plectrodorine [17].**—Non obtenue à l'état cristallisé,  $[\alpha]^{20}_D 0^\circ$  (MeOH,  $c = 1$ );  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_4$  (sm hr tr. 223,0843; calc. 223,0844); uv  $\lambda$  max (MeOH) nm (log  $\epsilon$ ) 232 (3,48), 272 (3,36); ir KBr  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  3600–3200, 2970, 2930, 2860, 1725, 1590, 1440, 1380, 1310, 1285, 1220, 1150, 1120, 1090, 785; sm (ie)  $m/z$  (%)  $[\text{M}]^+$  223 (9), 208 (39), 205 (50), 190 (100), 176 (83); rnm  $^1\text{H}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  ppm 9,10 (1H, s, H-1), 8,84 (1H, s, H-3), 5,42 (1H, dd,  $J = 7$  Hz,  $J' = 5$  Hz, H-6), 4,01 (3H, s,  $\text{COOCH}_3$ ), 2,62 (1H, dd,  $J = 14$  Hz,  $J' = 7$  Hz, H-7a), 2,29 (1H, dd,  $J = 14$  Hz,  $J' = 5$  Hz, H-7b), 1,60 (3H, s, Me-10).

**Isoplectrodorine [18].**—Non obtenue à l'état cristallisé,  $[\alpha]^{20}_D 0^\circ$  (MeOH,  $c = 1$ );  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_4$  (sm hr tr. 223,0842; calc. 223,0844); uv  $\lambda$  max (MeOH) nm (log  $\epsilon$ ) 232 (3,47), 272 (3,36); ir KBr  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  3600–3200, 2970, 2930, 2860, 1725, 1590, 1440, 1380, 1320, 1300, 1260, 1150, 1110, 1090, 790; sm (ie)  $m/z$  (%)  $[\text{M}]^+$  223 (5), 208 (44), 205 (54), 190 (66), 176 (100); rnm  $^1\text{H}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  ppm 9,10 (1H, s, H-1), 8,80 (1H, s, H-3), 5,67 (1H, dd,  $J = 7$  Hz,  $J' = 5$  Hz, H-6), 4,04 (3H, s,  $\text{COOCH}_3$ ), 2,67 (1H, dd,  $J = 14$  Hz,  $J' = 7$  Hz, H-7a), 2,29 (1H, dd,  $J = 14$  Hz,  $J' = 5$  Hz, H-7b), 1,80 (3H, s, Me-10).

**6-O-Acétylplectrodorine [19].**—Une solution de 12 mg de **17** dans 0,5 ml de pyridine anhydre est additionnée de 0,5 ml de  $\text{Ac}_2\text{O}$  puis maintenue 3 h à  $0^\circ$  sous agitation. L'évaporation des réactifs sous pression réduite à basse température donne un résidu qui fournit, après chromatographie sur colonne de silice [solvant  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -MeOH (98:2)] la 6-O-acétyl plectrodorine **[19]** (13 mg, 91%): sm (ie)  $m/z$  (%)  $[\text{M}]^+$  265 (3), 222 (10), 205 (95), 190 (100), 174 (35), 145 (40); rnm  $^1\text{H}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  ppm 9,17 (1H, s, H-1), 8,89 (1H, s, H-3), 6,56 (1H, dd,  $J = 7$  Hz,  $J' = 3$  Hz, H-6), 3,95 (3H, s,  $\text{COOCH}_3$ ), 2,69 (1H, dd,  $J = 15$  Hz,  $J' = 7$  Hz, H-7a), 2,29 (1H, dd,  $J = 15$  Hz,  $J' = 3$  Hz, H-7b), 2,08 (3H, s, OAc), 1,72 (3H, s, Me-10).

**6,8-Di-O-acétylplectrodorine [21].**—Une solution de 8 mg de **17** dans 0,5 ml de pyridine anhydre est additionnée de 0,5 ml de  $\text{Ac}_2\text{O}$  puis abandonnée 48 h à  $20^\circ$ . Après évaporation des réactifs, on obtient la 6,8-di-O-acétylplectrodorine **[21]** (11 mg, 98%): sm (dic  $\text{NH}_3$ )  $m/z$  (%)  $[\text{M} + \text{H}]^+$  308 (100); sm (ie) 205 (100), 204 (34), 190 (25), 174 (10); rnm  $^1\text{H}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  ppm 9,22 (1H, s, H-1), 9,03 (1H, s, H-3), 6,58 (1H, dd,  $J = 7$  Hz,  $J' = 5$  Hz, H-6), 3,93 (3H, s,  $\text{COOCH}_3$ ), 2,84 (1H, dd,  $J = 14$  Hz,  $J' = 7$  Hz, H-7a), 2,67 (1H, dd,  $J = 14$  Hz,  $J' = 5$  Hz, H-7b), 2,09 (3H, s, OAc), 2,03 (3H, s, OAc), 1,87 (3H, s, Me-10).

**6-O-Acétilylplectrodorine [20].**—L'acétylation pyridinée ménagée de **18** (4 mg) selon la technique décrite pour la préparation de **19** conduit à la 6-O-acétilylplectrodorine **[20]** (4,5 mg, 94%): sm (ie)  $m/z$  (%)  $[\text{M}]^+$  265 (5), 247 (18), 205 (20), 190 (100); rnm  $^1\text{H}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  ppm 9,00–9,20

(2H, s large, H-1, H-3), 6,77 (1H, dd,  $J = 7$  Hz,  $J' = 2$  Hz, H-6), 3,98 (3H, s, COOCH<sub>3</sub>), 2,73 (1H, dd,  $J = 14$  Hz,  $J' = 7$  Hz, H-7a), 2,43 (1H, dd,  $J = 14$  Hz,  $J' = 2$  Hz, H-7b), 2,09 (3H, s, OAc), 1,80 (3H, s, Me-10).

**6,8-Di-O-acétylisoplectrodorine [22].**—L'acétylation pyridinée de **18** (4 mg) selon la technique décrite pour la préparation de **21** conduit à la 6,8-di-O-acétylisoplectrodorine (5 mg, 90%): sm (dic NH<sub>3</sub>)  $m/z$  [M + H]<sup>+</sup> 308 (100); rmn <sup>1</sup>H (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS) δ ppm 9,19 (1H, s, H-1), 8,90 (1H, s, H-3), 6,74 (1H, dd,  $J = 7$  Hz,  $J' = 4$  Hz, H-6), 3,94 (1H, s, COOCH<sub>3</sub>), 3,03 (1H, dd,  $J = 15$  Hz,  $J' = 7$  Hz, H-7a), 2,39 (1H, dd,  $J = 15$  Hz,  $J' = 4$  Hz, H-7b), 2,07 (3H, s, OAc), 2,02 (3H, s, OAc), 1,90 (3H, s, Me-10).

**Benzoylation de la plectrodorine [17].**—Une solution de plectrodorine [17] (20 mg) dans 3 ml de pyridine anhydre est additionnée d'anhydride benzoïque (40 mg) et de 4-diméthylaminopyridine (15 mg) puis abandonnée 72 h à 20°. Après évaporation du milieu réactionnel puis chromatographie sur colonne de silice [solvant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-MeOH (99:1)], on obtient la 6-O-benzoylisoplectrodorine [27] (20 mg, 68%) et la 6,8-di-O-benzoylisoplectrodorine [24] (11 mg, 28%).

**6-O-Benzoylisoplectrodorine [27].**—Sm (dic NH<sub>3</sub>)  $m/z$  (%) [M + H]<sup>+</sup> 328 (100); rmn <sup>1</sup>H (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS) δ ppm 9,22 (1H, s, H-1), 8,98 (1H, s, H-3), 7,99 (2H, d,  $J = 8$  Hz, H-2', H-6'), 7,59 (1H, t,  $J = 8$  Hz, H-4'), 7,45 (2H, t,  $J = 8$  Hz, H-3', H-5'), 6,78 (1H, dd,  $J = 7$  Hz,  $J' = 5$  Hz, H-6), 3,78 (3H, s, COOCH<sub>3</sub>), 2,87 (1H, dd,  $J = 14$  Hz,  $J' = 7$  Hz, H-7a), 2,42 (1H, dd,  $J = 14$  Hz,  $J' = 5$  Hz, H-7b), 1,75 (3H, s, Me-10).

**6,8-Di-O-benzoylisoplectrodorine [24].**—Sm (dic NH<sub>3</sub>)  $m/z$  (%) [M + H]<sup>+</sup> 432 (100); rmn <sup>1</sup>H (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS) δ ppm 9,10–9,30 (2H, s large, H-1, H-3), 7,96 (4H, d,  $J = 8$  Hz, 2H-2', 2H-6'), 7,53 (2H, t,  $J = 8$  Hz, 2H-4'), 7,36 (4H, d,  $J = 8$  Hz, 2H-3', 2H-5'), 6,91 (1H, dd,  $J = 7$  Hz,  $J' = 5$  Hz, H-6), 3,77 (3H, s, COOCH<sub>3</sub>), 2,95 (2H, m, H-7a, H-7b), 2,10 (3H, s, Me-10).

**Benzoylation de l'isoplectrodorine [18].**—La benzoylation de **18** (6 mg) selon la méthode décrite pour celle de **17** conduit en 96 h, à la 6-O-benzoylisoplectrodorine [28] (5,5 mg, 65%) et à la 6,8-di-O-benzoylisoplectrodorine [25] (4 mg, 35%).

**6-O-Benzoylisoplectrodorine [28].**—Sm (dic NH<sub>3</sub>)  $m/z$  (%) [M + H]<sup>+</sup> 328 (100); rmn <sup>1</sup>H (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS) δ ppm 9,10–9,30 (2H, s large, H-1, H-3), 7,96 (2H, d,  $J = 8$  Hz, H-2', H-6'), 7,60 (1H, t,  $J = 8$  Hz, H-4'), 7,45 (2H, t,  $J = 8$  Hz, H-3', H-5'), 7,07 (1H, dd,  $J = 7$  Hz,  $J' = 2$  Hz, H-6), 3,86 (3H, s, COOMe), 2,92 (1H, dd,  $J = 15$  Hz,  $J' = 7$  Hz, H-7a), 2,48 (1H, dd,  $J = 15$  Hz,  $J' = 2$  Hz, H-7b), 1,90 (3H, s, Me-10).

**6,8-Di-O-benzoylisoplectrodorine [25].**—Sm (dic NH<sub>3</sub>)  $m/z$  (%) [M + H]<sup>+</sup> 432 (100); rmn <sup>1</sup>H (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS) δ ppm 9,25 (1H, s, H-1), 9,07 (1H, s, H-3), 7,98 (4H, d,  $J = 8$  Hz, 2H-2', 2H-6'), 7,58 (2H, t,  $J = 8$  Hz, 2H-4'), 7,44 (4H, d,  $J = 8$  Hz, 2H-3', 2H-5'), 7,08 (1H, dd,  $J = 7$  Hz,  $J' = 3$  Hz, H-6), 3,77 (3H, s, COOCH<sub>3</sub>), 3,33 (1H, dd,  $J = 15$  Hz,  $J' = 7$  Hz, H-7a), 2,63 (1H, dd,  $J = 15$  Hz,  $J' = 3$  Hz, H-7b), 2,09 (3H, s, Me-10).

**Myriansbine C [29].**—Caractéristiques identiques (f, [α]<sup>20</sup><sub>D</sub>, uv, ir, sm) à celles antérieurement publiées (22); rmn <sup>1</sup>H, (270 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, TMS) δ ppm 8,20 (1H, d,  $J = 10$  Hz, éch. D<sub>2</sub>O, NH-hyleu), 7,78 (1H, d,  $J = 4$  Hz, éch. D<sub>2</sub>O, NH-hydroxysty), 7,16 (1H, d,  $J = 9$  Hz, éch. D<sub>2</sub>O, NH-Val), 6,90 (4H, m, 4Ar-H hydroxysty), 6,56 (1H, d,  $J = 8$  Hz, H-β hydroxysty), 6,14 (1H, dd,  $J = 8$  Hz,  $J' = 4$  Hz, H-α hydroxysty), 4,81 (1H, dd,  $J = 8$  Hz,  $J' = 2$  Hz, H-β hyleu), 4,38 (1H, dd,  $J = 10$  Hz,  $J' = 8$  Hz, H-α hyleu), 3,73 (1H, t,  $J = 9$  Hz, H-α val), 3,03 (1H, t,  $J = 7$  Hz, H-α Me<sub>2</sub>leu), 2,23 (1H, m, H-γ hyleu), 2,21 (6H, s, NMe<sub>2</sub> Me<sub>2</sub>leu), 1,70 (1H, m, H-β val), 1,44 (1H, m, H-γ Me<sub>2</sub>leu), 1,30 (2H, t,  $J = 7$  Hz, Hβ Me<sub>2</sub>leu), 1,12 (3H, d,  $J = 7$  Hz, Me hyleu), 0,94 (3H, d,  $J = 7$  Hz, Me hyleu), 0,82 (3H, d,  $J = 7$  Hz, Me Me<sub>2</sub>leu), 0,79 (3H, d,  $J = 7$  Hz, Me Me<sub>2</sub>leu), 0,70 (3H, d,  $J = 7$  Hz, Me val), 0,65 (3H, d,  $J = 7$  Hz, Me val).

**N-Desméthylmyriansbine C [30].**—Non obtenue à l'état cristallisé, [α]<sup>20</sup><sub>D</sub> -103° (CHCl<sub>3</sub>, *c* = 1); uv λ max (MeOH) nm (log ε) 232 (3,95), 276 (ep.) (3,58); ir KBr ν cm<sup>-1</sup> 3275, 3030, 2960, 2920, 2880, 1680, 1630, 1510, 1385, 1375, 1285, 1245, 1185, 1175, 990, 880, 830, 795, 700; sm (ic NH<sub>3</sub>)  $m/z$  (%) [M + H]<sup>+</sup> 473 (95), 330 (12), 135 (23), 100 (100); sm (ie)  $m/z$  (%) 330 (18), 135 (50), 100 (100), 97 (9), 72 (6), 71 (6), 58 (8); rmn <sup>1</sup>H (270 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, TMS) δ ppm 8,21 (1H, d,  $J = 10$  Hz, éch. D<sub>2</sub>O, NH-hyleu), 7,68 (1H, d,  $J = 4$  Hz, éch. D<sub>2</sub>O, NH-hydroxysty), 7,18 (1H, d,  $J = 9$  Hz, éch. D<sub>2</sub>O, NH-val), 6,95 (4H, m, 4Ar-H hydroxysty), 6,62 (1H, d,  $J = 8$  Hz, H-β hydroxysty), 6,19 (1H, dd,  $J = 8$  Hz,  $J' = 4$  Hz, H-α hydroxysty), 4,82 (1H, dd,  $J = 8$  Hz,  $J' = 2$  Hz, H-β hyleu), 4,46 (1H, dd,  $J = 10$  Hz,  $J' = 8$  Hz, H-α hyleu), 3,75 (1H, t,  $J = 9$  Hz, H-α val), 2,93 (1H, t,  $J = 7$  Hz, H-α Me<sub>2</sub>leu), 2,14 (1H, m, H-γ hyleu), 2,12 (3H, s, NMe Me<sub>2</sub>leu), 1,68 (2H, m, H-β Val, H-γ Me<sub>2</sub>leu), 1,22 (2H, t,  $J = 7$  Hz, H-β Me<sub>2</sub>leu), 1,13 (3H, d,  $J = 7$  Hz, Me hyleu), 0,88 (3H, d,  $J = 7$  Hz, Me hyleu), 0,81 (3H, d,  $J = 7$  Hz,

Me Meleu), 0,79 (3H, d,  $J = 7$  Hz, Me Meleu), 0,68 (3H, d,  $J = 7$  Hz, Me val), 0,63 (3H, d,  $J = 7$  Hz, Me val).

**CORRÉLATIONS CHIMIQUES.**—*Désoxygénation de 24.*—A une solution de **24** (51 mg) dans 5 ml de toluène, est ajoutée goutte à goutte une solution de 0,6 ml de  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  et de 50 mg de 2,2'-azobis-(2-méthylpropionitrile) dans 10 ml de toluène. Le milieu est ensuite chauffé 2 h à reflux sous argon. L'évaporation du solvant suivie d'une chromatographie sur colonne de silice [solvant hexane-EtOAc (70:30)] permet l'obtention de la deoxyrhexifoline [**26**] (18 mg, 80%), de caractéristiques spectrales identiques à celles précédemment publiées (18).

*Hémisynthèse de 27 à partir de 3.*—A 8 ml d'une solution aqueuse à 10% de  $\text{NH}_4\text{OAc}$ , sont ajoutés 106 mg de **3** et 30 mg de  $\beta$ -glucosidase. Le milieu est maintenu 20 h à  $37^\circ$  puis extrait par  $5 \times 10$  ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La solution organique est évaporée et le résidu obtenu fournit, après chromatographie sur colonne de silice, la génine **6** (13 mg, 18%) et la 6-O-benzoylplectrodorine [**27**] (6 mg, 9%),  $[\alpha]_D^{20} - 16^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ,  $c = 0,1$ ).

#### REMERCIEMENTS

Nous exprimons nos remerciements au Pr. F. Bailleul, Département de Pharmacognosie, Université de Lille II, France, pour un témoin authentique de géniposide et au Pr. F.R. Stermitz, Department of Chemistry, Colorado State University, Fort Collins, pour la communication des spectres de la deoxyrhexifoline naturelle.

#### BIBLIOGRAPHIE

1. K. Schumann, in: "Die natürlichen Pflanzenfamilien". Ed. par A. Engler et K. Prantl, W. Engelmann, Leipzig, 1891, Vol. IV/4, pp. 90–92.
2. K. Schumann, in: "Die Pflanzenwelt Ost-Afrikas und der Nachbargebiete." Ed. par A. Engler, Geographische Verlagshandlung Dietrich Reimer, Berlin, 1895, Theil C, pp. 384–386.
3. G. Wagenitz, in: "Syllabus der Pflanzenfamilien." Ed. par A. Engler, Bornstraesser, Berlin, 1964, Vol. 2, p. 420.
4. J.C. Willis "A Dictionary of the Flowering Plants and Ferns", 8 ed., Cambridge University Press, Cambridge, 1973.
5. E.D. Merrill, *Phillip. J. Sci.*, **35**, 1 (1928).
6. A. Guillaumin et R. Viriot, *Mem. Mus. Natl. Hist. Nat., Ser. B, Paris*, **4**, 38 (1953).
7. W. Hillebrand: "Flora of the Hawaiian Islands", Reeves, London, 1888, pp. 175–176.
8. L.J. El-Naggar et J. Beal, *J. Nat. Prod.*, **43**, 649 (1980).
9. H. Inouye, S. Saito, et T. Shingu, *Tetrahedron Lett.*, 3581 (1970).
10. D.R. Gardner, J. Narum, D. Zook, et F.R. Stermitz, *J. Nat. Prod.*, **50**, 485 (1987).
11. H. Achenbach, R. Waibel, B. Raffelsberger, et I. Adde-Mensah, *Phytochemistry*, **20**, 1591 (1981).
12. T. Endo et H. Tagushi, *Chem. Pharm. Bull.*, **21**, 2684 (1973).
13. R. Guarnaccia, K.M. Madyastaha, E. Tegtmeyer, et C.J. Coscia, *Tetrahedron Lett.*, 5125 (1972).
14. D.W. Cameron, G.I. Feurill, P. Perlmutter, et J.M. Sasse, *Phytochemistry*, **23**, 533 (1984).
15. M. Nicolerti, W.A. Chapya, I. Messana, C. Galeffi, M. Sperandei, et G.B. Marini-Bettolo, *Gazz. Chim. Ital.*, **114**, 49 (1984).
16. A.-L. Skaltsounis, S. Michel, F. Tillequin, M. Koch, J. Pusset, et G. Chauvière, *Helv. Chim. Acta*, **68**, 1679 (1985).
17. T. Sévenet, B.C. Das, J. Parello, et P. Potier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3120 (1970).
18. M.R. Roby et F.R. Stermitz, *J. Nat. Prod.*, **47**, 846 (1984).
19. H. Redlich, H.-J. Neumann, et H. Paulsen, *Chem. Ber.*, **110**, 2911 (1977).
20. R.T. Brown et J. Leonard, *Tetrahedron Lett.*, 1605 (1978).
21. R.T. Brown et J. Leonard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 725 (1978).
22. J. Marchand, X. Monsieur, et M. Pais, *Ann. Pharm. Fr.*, **26**, 771 (1968).
23. M.M. Joullié et R.F. Nutt, in: "Alkaloids: Chemical and Biological Perspectives." Ed. par S.W. Pelletier, Wiley, New York, 1985, Vol. 3, pp. 113–168.
24. R. Tschesche et E.V. Kaussmann, in: "The Alkaloids." Ed. par R.H.F. Manske, Academic Press, New York, 1975, Vol. 15, pp. 165–205.
25. R. Tschesche, J. Rheingans, H.W. Fehlhaber, et G. Legler, *Chem. Ber.*, **100**, 323 (1967).
26. M. Gonzalez-Sierra, O.A. Mascaretti, F.J. Diaz, et E.A. Ruveda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 915 (1972).
27. C.-J. Chang, E.W. Hagaman, et E. Wenkert, *Phytochemistry*, **13**, 1273 (1974).
28. J. Marchand, F. Rocchiccioli, M. Pais, et F.X. Jarreau, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4699 (1972).
29. H. Achenbach, R. Waibel, et I. Adde-Mensah, *Tetrahedron Lett.*, **21**, 3677 (1980).
30. G. Boulvin, R. Orttinger, M. Pais, et G. Chiurdoglu, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **78**, 583 (1969).
31. F. Bailleul et P. Delaveau, *C.R. Hebd. Seances. Acad. Sci., Ser. C*, **279**, 949 (1974).