

## ANGIOSPERMAE DICOTYLEDONAE

## APOCYNACEAE

ISOLEMENT D'ALCALOÏDES OXINDOLIQUES DES PARTIES AÉRIENNES  
DE *CABUCALA MADAGASCARIENSIS*

CHRISTIANE KAN-FAN, PIERRE BOITEAU et PIERRE POTIER

Institut de Chimie des Substances Naturelles du C N R S , 91-Gif s/Yvette, France

et

JEAN-LOUIS POUSSET

Laboratoire de Matière Médicale, Faculté de Pharmacie de Paris, France

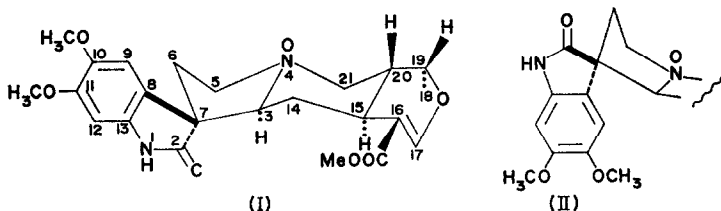
(Reçu le 24 juin 1971)

**Résumé**—Des parties aériennes de *Cabucala madagascariensis* (DC) Mgf, var *amygdalifolia* Mgf ont été isolés deux alcaloïdes oxindoliques déjà connus carapanaubine et rauvoxinine et un alcaloïde oxindolique nouveau la diméthoxy-10,11 isomitraphylline (I), ce dernier est aisément isomérisé en diméthoxy-10,11 mitraphylline (II), nouveau

**Abstract**—Two known oxindole alkaloids carapanaubine and rauvoxinine, and a new one, 10,11-dimethoxy-iso-mitraphylline (I), were isolated from aerial parts of *Cabucala madagascariensis* (DC) I can be easily isomerized to 10,11-dimethoxymitraphylline, (II)

**Description botanique** Le genre *Cabucala*, créé par Pichon en 1948,<sup>1</sup> est endémique de Madagascar. Il comprend dix-sept espèces dont certaines contiennent elles-mêmes un certain nombre de variétés. Des confusions dans l'identification botanique des espèces de ce genre très polymorphe subsistent malgré une mise au point récente <sup>2</sup>

L'un de nous (P B) a, en particulier, consacré un article aux confusions regrettables existant entre *Cabucala madagascariensis* (A DC) Pichon et *Cabucala erythrocarpa* (Vatke) Markgraf <sup>3</sup>



**Extraction.** 1 kg de parties aériennes séchées et broyées sont alcalinisées par l'ammoniaque au quart et extraites par le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dans un appareil type Soxhlet jusqu'à réaction de Mayer négative. Les solutions  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sont extraites par une solution aqueuse d'acide sulfurique à 2% et les solutions aqueuses acides obtenues sont alcalinisées par de l'ammoniaque et extraites par du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Les phases  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  réunies sont lavées par de l'eau, séchées sur sulfate de sodium anhydre et distillées. On obtient 2 g d'alcaloïdes totaux.

**Séparation des alcaloïdes** 29 g d'alcaloïdes totaux sont mis en solution dans 1 l de  $\text{CHCl}_3$  et la solution  $\text{CHCl}_3$  est extraite par une solution aqueuse d'HCl à 2%. Les solutions aqueuses acides alcalinisées par de l'ammoniaque et extraites par de l'éther fournissent 3,464 g d'alcaloïdes qui sont chromatographiés sur alumine Merck d'activité II–III.

<sup>1</sup> M. PICHON, *Notulae systematicae* (Paris), XIII, No 3, 202 (1948)

<sup>2</sup> F. MARKGRAF, *Adansonia* (Paris) Serie 2, X, 512 (1970)

<sup>3</sup> P. BOITEAU, à paraître dans *Adansonia* (Paris) (1971)

*Carapanaubine*<sup>4</sup> Éluée par un mélange benzène-CHCl<sub>3</sub>; cristallisée dans l'éther C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (M<sup>+</sup> 428), F 218–219°, [α]<sub>D</sub> = –115°, identifiée avec un échantillon de référence

*Rauvoxinine*<sup>4</sup> Éluée par le CHCl<sub>3</sub>, C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (M<sup>+</sup> 428), F 199°, [α]<sub>D</sub> = +64°, identifiée avec un échantillon de référence

*Diméthoxy-10,11 isomitraphylline (I)* Éluée par le CHCl<sub>3</sub>, (M<sup>+</sup> 428), F 142°, [α]<sub>D</sub> +15° UV nm (log ε) 218 (4,44), 280 (3,71), épaulements à 245 et 300 IR ν cm<sup>-1</sup> (KBr) 1710 (double bande) et 1620 système oxindolique RMN (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) 1,13 (d 3 H, J = 6,5 Hz) méthyle 18, 3,58 (s, 3H) ester méthylique, 3,85 et 3,86 (2s de 3H) méthoxyles aromatiques, 4,35 (octet, 1H, J<sub>1</sub> = 6,5 Hz et J<sub>2</sub> = 2,5 Hz) hydrogène en 19, 6,52 et 6,92 (s, 1H) protons aromatiques respectivement en 12 et en 9, 7,38 (d, 1H, J = 1 Hz) H en 17, 8,7 (singulet élargi disparaissant par deutériation, 1H) NH indolique

Ces données sont compatibles avec la structure I la position du signal de résonance du méthyle 18 dans le spectre de RMN de I jointe à la valeur de la constante de couplage J<sub>H19-H20</sub> = 2,5 Hz indiquent une jonction *trans* des cycles D/E 15α,20β et une configuration α pour le méthyle 18, ces données permettent ainsi de placer ce nouvel alcaloïde dans le groupe V de la classification des oxindoles publiée par l'un de nous<sup>5</sup> (J-L P)

Le déblindage important du proton aromatique en 9 (6,92 ppm) et l'apparition d'un signal centré à 0,8 ppm, attribuable à l'un des protons portés par le carbone 14, situé dans le champ du cycle benzénique, permet de classer cet alcaloïde dans le groupe V<sub>A</sub><sup>5</sup> où la liaison C<sub>2</sub>–C<sub>7</sub> est 'anti' par rapport au doublet de l'azote Nb

*Isomérisation de I→II (diméthoxy-10,11 mitraphylline)*<sup>5</sup> 130 mg de I sont dissous à l'ébullition dans une solution aqueuse d'acide acétique à 5% et chauffés pendant 4 hr Après alcalinisation du milieu par l'ammoniaque et extraction par du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> on obtient 120 mg d'un produit, cristallisé dans l'éther (90 mg) C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (M<sup>+</sup> 428) F 181°, [α]<sub>D</sub> –28° UV nm (log ε) 218 (4,44), 280 (3,70), IR (KBr) ν cm<sup>-1</sup> 1710 et 1610, RMN (CDCl<sub>3</sub>) par rapport au spectre de I<sup>+</sup> plus de proton en C<sub>14</sub> vers 0,8 ppm, protons H<sub>12</sub> et H<sub>9</sub> respectivement à 6,62 et 6,76 δ

<sup>4</sup> M HESSE, *Indolalkaloïde in Tabellen*, p 134 et supplément 1968, p 143, Springer-Verlag, Berlin (1964)

<sup>5</sup> J-L POUSSET, J POISSON, R J SHINE et M SHAMMA, *Bull Soc Chim. Fr.* 2766 (1967)

**Key Word Index**—*Cabucala madagascarensis*, Apocynaceae, oxindole alkaloids, 10,11-dimethoxy isomitraphylline

## ASCLEPIADACEAE

### IDENTIFICATION OF THE ALKANES IN SIX *ASCLEPIAS* SPECIES\*

DAVID M. PIATAK and LARRY S EICHMEIER

Department of Chemistry, Northern Illinois University, DeKalb, Ill. 60115, U S A

(Received 3 June 1971, in revised form 20 July 1971)

\* Part III in the series "Plant Investigations". For Part II see D M. PIATAK and L. S. EICHMEIER *Trans. Ill. Acad Sci* 64 (Dec. 1971)