

Phytochemistry, 1972, Vol 11, pp 435 to 436 Pergamon Press Printed in England

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

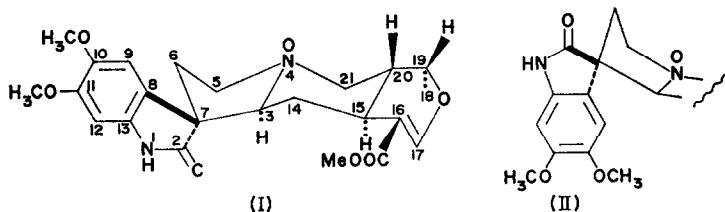
(Reçu le 24 juin 1971)

Résumé—Des parties aériennes de *Cabucala madagascariensis* (DC) Mg f., var *amygdalifolia* Mg f. ont été isolés deux alcaloïdes oxindoliques déjà connus carapanaubine et rauvoxinine et un alcaloïde oxindolique nouveau la diméthoxy-10,11 isométraphylline (**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-dimethoxyiso-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 1948,¹ 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 récente²

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) Markgraf³



Extraction. 1 kg de parties aériennes séchées et broyées sont alcalinisées par l'ammoniaque au quart et extraites par le CH_2Cl_2 dans un appareil type Soxhlet jusqu'à réaction de Mayer négative. Les solutions CH_2Cl_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 CH_2Cl_2 . Les phases CH_2Cl_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 CHCl₃ et la solution CHCl₃ 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.

¹ M PICHON, *Notulae systematica* (Paris), XIII, No 3, 202 (1948)

² F MARKGRAF, *Adansonia* (Paris) Serie 2, X, 512 (1970).

³ P BOITEAU, à paraître dans *Adansonia (Paris)* (1971).

*Carapanaubine*⁴ Éluée par un mélange benzène-CHCl₃; cristallisée dans l'éther C₂₃H₂₈O₆N₂ (M⁺ 428), F 218-219°, [α]_D = -115°, identifiée avec un échantillon de référence

*Rauvoxinine*⁴ Éluée par le CHCl₃, C₂₃H₂₈O₆N₂ (M⁺ 428), F 199°, [α]_D = +64°, identifiée avec un échantillon de référence

Diméthoxy-10,11 isomitraphylline (I) Éluée par le CHCl₃, (M⁺ 428), F 142°, [α]_D +15° UV nm (log ε) 218 (4,44), 280 (3,71), épaulements à 245 et 300 IR ν cm⁻¹ (KBr) 1710 (double bande) et 1620 système oxindolique RMN (CDCl₃, 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, J₁ = 6,5 Hz et J₂ = 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 deutérialion, 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_{H19-H20} = 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 nous⁵ (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_A⁵ où la liaison C₂-C₇ est 'anti' par rapport au doublet de l'azote Nb

*Isomérisation de I→II (diméthoxy-10,11 mitraphylline)*⁵ 130 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 CH₂Cl₂ on obtient 120 mg d'un produit, cristallisé dans l'éther (90 mg) C₂₃H₂₈O₆N₂ (M⁺ 428) F 181°, [α]_D -28° UV nm (log E) 218 (4,44), 280 (3,70), IR (KBr) ν cm⁻¹ 1710 et 1610, RMN (CDCl₃) par rapport au spectre de I plus de proton en C₁₄ vers 0,8 ppm, protons H₁₂ et H₉, respectivement à 6,62 et 6,76 δ

⁴ M HESSE, *Indolalkaloide in Tabellen*, p 134 et supplément 1968, p 143, Springer-Verlag, Berlin (1964)

⁵ J-L POUSET, 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)