

GLC showed caryophyllene oxide increased and caryophyllene decreased. It was possible that caryophyllene oxide was an artifact and produced by autoxidation of caryophyllene. The steam nonvolatile parts were chromatographed on silica gel column. Sitosterol (m.p. 134.5–136.5) was isolated and identified by IR, NMR and m.m.p. The mother liquors from sitosterol crystallization showed the presence of cholesterol and stigmasterol (GLC on SE-30 and QF-1 column).

*Acknowledgement*—We are grateful to Chemical Research Center, National Science Council of China, for the financial support.

*Key Word Index*—*Cunninghamia konishii*; Taxodiaceae; monoterpenes; caryophyllene;  $\alpha$ -cedrene; sterols.

---

Phytochemistry, 1972, Vol. 11, pp. 2109 to 2111. Pergamon Press. Printed in England.

## ANGIOSPERMAE DICOTYLEDONAE

### APOCYNACEAE

#### ALCALOÏDES DES ÉCORCES D'*OCHROSIA OPPOSITIFOLIA*\*

N. PEUBE-LOCOU, M. KOCH et M. PLAT

Laboratoire de Pharmacie Galénique, U.E.R. de Chimie Thérapeutique, Université Paris XI, France

et

P. POTIER

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

(Reçu le 11 janvier 1972)

L'extraction des écorces d'*Ochrosia oppositifolia* a permis d'isoler huit alcaloïdes:<sup>1</sup> quatre d'entre eux ont déjà été isolés d'autres espèces d'*Ochrosia*: réserpine I<sup>2a,b</sup> isoréserpine II,<sup>2a,b, 3a-f</sup> méthoxy-10 dihydrocorynanthéol III<sup>3e</sup> et ochrolifuanine A, IV.<sup>4a,b</sup> Deux autres l'ont été d'autres Apocynacées: réserpine V et isoréserpine VI.<sup>5</sup> Les deux derniers sont des alcaloïdes nouveaux que nous avons nommés ochropposine et ochropposinine.

\* Partie XV dans la série "Plantes de Nouvelle-Calédonie". Pour Partie XIV voyez Ref. 1.

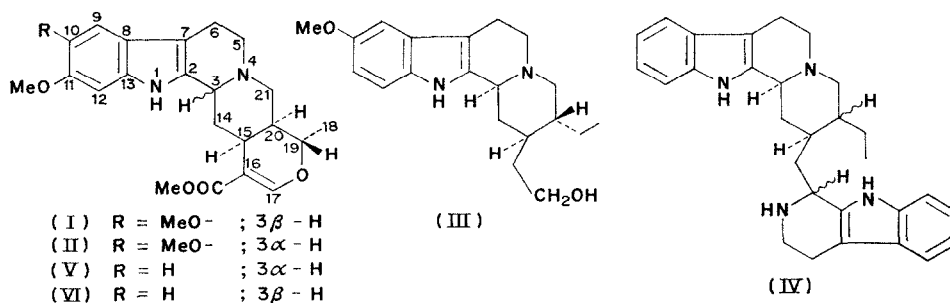
<sup>1</sup> N. PEUBE-LOCOU, M. KOCH, M. PLAT et P. POTIER, *Ann. Pharm. Fr.* à paraître.

<sup>2</sup> (a) J. BRUNETON et A. CAVÉ, *Phytochem.* (1971) (sous presse); (b) J. BRUNETON et A. CAVÉ, *Ann. Pharm. Fr.* (à paraître).

<sup>3</sup> (a) S. GOODWIN, A. F. SMITH et E. C. HORNING, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 1903 (1959); (b) F. A. DOY et B. P. MOORE, *Austral. J. Chem.* **15**, 548 (1962); (c) B. DOUGLAS, J. L. KIRKPATRICK, B. P. MOORE et J. A. WEISBACH, *Austral. J. Chem.* **17**, 246 (1964); (d) W. C. JORDAN et P. J. SCHEUER, *Tetrahedron* **21**, 3731 (1965); (e) C. KAN-FAN, B. C. DAS, P. POTIER et M. SCHMID, *Phytochem.* **9**, 1351 (1970); (f) J. P. COSSON et M. SCHMID, *Phytochem.* **9**, 1353 (1970).

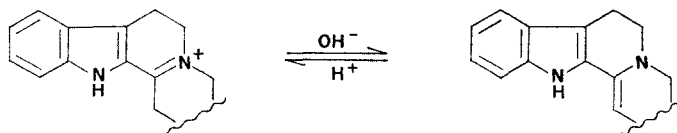
<sup>4</sup> (a) N. PEUBE-LOCOU, M. KOCH, M. PLAT et P. POTIER, *Ann. Pharm. Fr.* (à paraître); (b) N. PEUBE-LOCOU, M. KOCH, M. PLAT et P. POTIER, *Compt. Rend.* **273**, C 905 (1971).

<sup>5</sup> M. HESS, *Indolalkaloid in Tabellen*, Springer-Verlag, Berlin (1964 et 1968).



L'ochroposine est un alcaloïde instable extactable par les solvants organiques en milieu alcalin. Il donne des sels cristallisés et stables, de couleur jaune. chlorure:  $C_{23}H_{27}O_5 \cdot N_2Cl$ , perchlorate ( $C_{23}H_{27}O_9N_2Cl$ ), F. (déc.): 312–314°, micro-Kofler. Le spectre UV du perchlorate traduit l'existence d'un chromophore indolique conjugué à une double liaison:  $\lambda_{max}nm$  (log  $\epsilon$ ): 222 (4,44), 401 (4,43); il est profondément modifié en milieu alcalin, avec déplacement hypsochrome de la bande à grande longueur d'onde:  $\lambda_{max}nm$  (log  $\epsilon$ ) 236 (4,41), 322 (4,39), 337 (4,40).

Ces caractères suggèrent une fonction immonium quaternaire, conjuguée au chromophore indolique et présentant la tautomérie imine-énamine. La présence de cette fonction est confirmée par le spectre de masse du chlorure sur lequel l'espèce prédominante est l'ion de  $m/e$  410; cet ion correspond à l'élimination de HCl par dégradation thermique de type Hofmann intéressant l'un des atomes d'hydrogène en  $\beta$  de l'azote quaternaire.<sup>6</sup> L'existence des ions de  $m/e$  36 et 38 (dont le rapport des intensités, 3/1, est celui des isotopes du chlore) corrobore l'existence de cette dégradation.



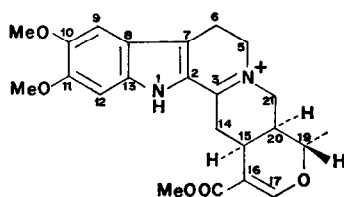
Le spectre IR (Nujol) montre des bandes à  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ): 3290 (NH), 1700 et 1635 (carbo-méthoxy conjugué) et 1545 (double liaison C=N intracyclique conjuguée).

Le spectre de RMN du chlorure (DMSO) se rapproche beaucoup de ceux des chlorhydrates de réserpine et d'isoréserpine: 1 singulet (1 proton) à 7,60  $\delta$  ( $H_{17}$ ), 2 singulets (1 proton chacun) à 6,84 et 7,09  $\delta$  ( $H_9$  et  $H_{12}$ ), 2 singulets (3 protons chacun) à 3,77 et 3,82  $\delta$  (méthoxyes en 10 et 11), 1 singulet (3 protons) à 3,63  $\delta$  (carbo-méthoxy conjugué en 16), 1 doublet (3 protons,  $J = 6,5$  Hz) à 1,35  $\delta$  (méthyle 18). Un singulet (1 proton) à 11,93  $\delta$  disparaissant du spectre après deutériation, correspond au NH indolique (les spectres des chlorhydrates de réserpine et d'isoréserpine présentent de plus dans cette région le signal d'un second hydrogène échangeable, attribuable au proton de l'acide). La région comprise entre 1,50 et 3,50  $\delta$ , correspondant à la partie alicyclique du squelette, est identique pour les trois alcaloïdes. La seule différence notable est l'absence, vers 4,50  $\delta$ , du multiplet attribué dans la réserpine et l'isoréserpine au proton  $H_3$ .

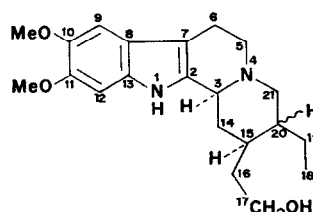
<sup>6</sup> M. HESSE, *Fortschrit. Chem. Forsch.* **8**, 608 (1967).

L'ensemble de ces arguments permet d'attribuer à l'ochropposine la structure (VII) de la déhydro-3 réserpine, en accord avec la fragmentation observée en spectrométrie de masse où l'on retrouve une majorité de pics communs à la réserpine et à l'isorésérpine, la première étape de la fragmentation de ces alcaloïdes dérivés de l'hétéroyohimbane étant précisément l'obtention de l'ion VII.<sup>7</sup>

Cette structure est confirmée par corrélation chimique: l'oxydation par l'acétate mercurique, selon la technique de Wenkert et Roychaudhuri,<sup>8</sup> de la réserpine ou de l'isorésérpine, déjà réalisée par Poisson *et al.*,<sup>9</sup> conduit à l'ochropposine.



Ochropposine (VII)



Ochropposinine (VIII)

L'ochropposinine est un alcaloïde de formule brute  $C_{21}H_{30}O_3N_2$ ,  $[\alpha]_{D}^{20} -18^\circ$  ( $CHCl_3$ ,  $c = 1$ ). Son spectre UV:  $\lambda_{max}$  nm (log  $\epsilon$ ) 228 (4,37), 284 (3,76), 292 (3,79) et 296 (3,80), très voisin de celui de la sérédine (10) suggère la présence d'un chromophore diméthoxy-5,6 indole, en accord avec le spectre de RMN ( $CDCl_3$ ) où l'on observe 2 singulets (3 protons chacun) à 3,87 et 3,98  $\delta$  (2 groupements  $OCH_3$ ), un singulet (1 proton) à 8,43  $\delta$ , disparaissant du spectre après échange contre  $D_2O$  (NH indolique) et 2 singulets (1 proton chacun) à 6,98 et 7,08  $\delta$  (2 protons aromatiques en position para). Le spectre de RMN présente également un triplet mal résolu (3 protons) centré sur 0,88  $\delta$  (groupement méthyle d'une chaîne éthyle), 1 singulet (1 proton) à 2,87  $\delta$  disparaissant du spectre après échange contre  $D_2O$  (OH) et un multiplet (2 protons) vers 3,65  $\delta$  qui peut être attribué à un enchaînement  $-CH_2-CH_2-OH-$ . Le spectre de masse présente une fragmentation identique à celle du méthoxy 10 dihydrocorynanthéol III,<sup>11</sup> avec un déplacement de 30 unités de masse des pics qui apparaissent à  $m/e$  (% pic principal): 358 (90)  $[M^+]$ , 357 (100)  $[M-1]$ , 327  $[M-31]$ , 313 (12), 285 (18), 230 (33), 229 (12), 216 (12).

Ces preuves permettent d'attribuer à l'ochropposinine la structure VIII, dans laquelle peut être précisée la configuration 3 $\alpha$ H en raison du pouvoir rotatoire négatif et de la présence, sur le spectre IR, ( $CHCl_3$ ) de bandes de Bohlmann à  $\nu$   $cm^{-1}$  2840, 2810 et 2760, ainsi que la configuration 15 $\alpha$ H par hypothèse biogénétique; la configuration de l'atome de carbone 20 demeure indéterminée.

<sup>7</sup> L. O. ANTONIACCIO, V. A. PEREIRA, B. GILBERT, H. VORBRUEGGEN, H. BUDZIKIEWICZ, J. M. WILSON, L. J. DURHAM et C. DJERASSI, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2161 (1962).

<sup>8</sup> E. WENKERT et D. K. ROYCHAUDHURI, *J. Org. Chem.* **21**, 1315 (1956).

<sup>9</sup> J. POISSON, R. BERGOING, N. CHAUVEAU, M. SHAMMA et R. GOUTAREL, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2853 (1964).

<sup>10</sup> J. POISSON, N. NEUSS, R. GOUTAREL et M.-M. JANOT, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1195 (1958).

<sup>11</sup> N. J. DASTOOR, A. A. GORMAN et H. SCHMID, *Helv. Chim. Acta* **50**, 213 (1967).

*Key Word Index*—*Ochrosia oppositifolia*; Apocynaceae; indole alkaloids; ochropposine; ochropposinine.