

cathovaline),[†] plusieurs composés ressortissant à divers squelettes, ont été séparés et caractérisés: vénalstonine⁴ vénalstonidine,⁵ vindolinine⁶ et serpentine.

Dans la plupart des cas, la comparaison des constantes physiques (F et $[\alpha]_D$) et des données spectroscopiques (fragmentation en MS, UV, IR et de RMN) avec ceux de la littérature est suffisante pour l'identification de ces alcaloïdes. Pour certains un point de fusion du mélange avec un échantillon authentique et la comparaison des R_f en CCM (silice et alumine avec trois systèmes éluants différents) s'ajoutent aux critères précédents. La serpentine a été caractérisée après réduction par le borohydrure de sodium et identification de l'ajmalicine ainsi formée.⁷

Quelques alcaloïdes 'bis-indoliques' ont également été isolés parmi lesquels la vindolinine,⁸ la vincalécoblastine, la leurosine⁹ et la catharine.¹⁰ Tous les alcaloïdes mentionnés ci-dessus ne représentent pas le totum alcaloïdique de *C. ovalis*. L'isolement et l'analyse structurale d'autres composés seront décrits ultérieurement.

⁴ B. DAS, K. BIEMANN, A. CHATTERJEE, A. B. RAY et P. L. MAJUMDER, *Tetrahedron Letters* 2239 (1965).

⁵ H. H. A. LINDE, *Helv. Chim. Acta* **48**, 1822 (1965).

⁶ M. PLAT, Thèse d'Etat, Paris (Juin 1962).

⁷ J. KECK, *Naturwissenschaften* **42**, 391 (1955).

⁸ M. GORMAN et J. SWEENEY, *Abstracts, IUPAC Symposium*, p. 99, Kyoto, Japan (1964).

⁹ Nous remercions très vivement les Dr. G. H. SVOBODA et N. NEUSS pour la fourniture d'échantillons de catharine et de sulfate de leurosine.

¹⁰ D. J. ABRAHAM, N. R. FARNSWORTH, R. N. BLOMSTER et R. E. RHODES, *J. Pharm. Sci.* **56**, 401 (1967).

Phytochemistry, 1972, Vol. 11, pp. 2618 to 2620. Pergamon Press. Printed in England.

ALCALOÏDES D'*OCHROSIA CONFUSA**

J. BRUNETON et A. CAVÉ

Laboratoire de Matière Médicale, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris-Sud,
4 avenue de l'Observatoire, Paris VIe, France

(Reçu le 24 mars 1972)

Key Word Index—*Ochrosia confusa*; Apocynaceae; alkaloids; ellipticine; rauvoxine; carapanaubine; ochrolifuanine; dihydroochrolifuanine; 10-methoxy-dihydrocorynantheol.

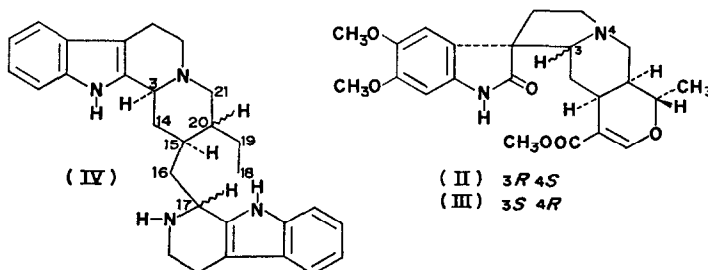
Ochrosia cf. *confusa* Pichon¹ est un arbre de 10–15 m à feuilles verticillées, à limbe arrondi au sommet. Il ressemble beaucoup à l'*Ochrosia lifuana* Guill. par l'appareil végétatif, mais en diffère par la fleur. Chez *Ochrosia confusa* Pichon, le tube de la corolle n'est pas épaissi au-dessous des étamines et les lobes sont de la même longueur que le tube, alors que chez *Ochrosia lifuana* Guill., l'épaississement sous staminal est très important et les lobes plus courts que le tube. On note également la présence d'un manchon basal sur la clavonule de l'*Ochrosia confusa* et son absence chez *Ochrosia lifuana*.

L'échantillon étudié a été récolté en septembre 1970 sur la côte est de la Nouvelle Calédonie, près de la rivière Tipindjé sur terrain de roches calcaires. Un échantillon botanique a été déposé au Muséum d'Histoire Naturelle de Paris, sous le numéro McKee 18141.

* Partie XVI dans la série "Plantes de Nouvelle Calédonie". Pour Partie XV voir N. PEUBE-LOCOU, M. KOCH, M. PLAT et P. POTIER, *Phytochem.* **11**, 2109 (1972).

¹ M. PICHON, *Bull. Mus. Hist. Nat.* **XIX**, 208 (1947).

Les écorces de tronc d'*Ochrosia confusa* ont fourni 0,39% d'alcaloïdes totaux dont la composition est fort complexe. Par filtration sur colonne d'alumine, chromatographie sur colonne de silice, puis chromatographie préparative sur couche mince de silice, six alcaloïdes ont été isolés et identifiés: ellipticine I, rauvoxine II, carapanaubine III, ochrolifuanine IV, déhydroochrolifuanine V et 10-méthoxy dihydrocorynanthéol VI.



La proximité botanique¹ avec *Ochrosia lifuana*, *O. miana* et *O. bodenheimerum*² est confirmée par la présence, dans ces trois espèces, d'alcaloïdes identiques du groupe de l'ochrolifuanine.^{3,4}

On note toutefois dans *O. cf. confusa* la présence d'ellipticine en faible pourcentage alors que les trois espèces ci-dessus n'en contiennent pas. Ce caractère permettrait de classer *O. cf. confusa* à la limite des deux sections décrites par Pichon,¹ *Lactaria* et *Echynocaryon*, l'ellipticine étant à une exception près^{5,6} constante dans la section *Lactaria*.

Il faut remarquer par ailleurs que si le 10 méthoxy dihydrocorynanthéol a déjà été retrouvé dans le genre *Ochrosia*,⁷ c'est par contre la première fois qu'y sont mis en évidence la carapanaubine et la rauvoxine, isolées précédemment de l'*Aspidosperma carapanauba* et du *Rauwolfia vomitoria*.^{8,9}

EXPERIMENTALE

Les alcaloïdes totaux sont obtenus par le procédé habituel: extraction des écorces pulvérisées en appareil de type Soxhlet, par un solvant organique (CH_2Cl_2), après alcalinisation (NH_4OH), purification de l'extractum par un passage acide base (H_2SO_4 , 2%, v/v). Les alcaloïdes totaux sont filtrés sur 10 fois leur poids d'alumine (Merck II-III), ce qui permet de séparer trois fractions: fraction A: (benzène): impuretés; fraction B: (éther); fraction C: (méthanol): produits polaires non étudiés.

La fraction B est chromatographiée sur 30 fois son poids de silice (Merck 0,05–0,2 mm) désactivée par addition de 10% d'eau. L'élution par solvants de polarités croissantes conduit à recueillir des fractions de composition encore trop complexe pour que des produits purs puissent être séparés, à l'exception de l'ellipticine qui cristallise dans le benzène, $F = 310\text{--}315^\circ$. A côté de l'ellipticine, les fractions Et_2O –MeOH (99:1) fournissent l'alcaloïde II obtenu pur par chromatographie préparative sur couche mince (silice neutre, CHCl_3 –MeOH 23:2, $e = 0,25$ mm). L'alcaloïde II cristallise dans le MeOH, $F = 210^\circ$, $[\alpha]_{578}^{20} + 98^\circ$ (CHCl_3 , $c = 1,34$); il est identifié à la rauvoxine par comparaison avec un échantillon authentique (R_f en CCM; spectres IR et MS).

Des fractions Et_2O –MeOH (19:1), sont séparées par la même méthode la carapanaubine III, $F 218\text{--}219^\circ$, $[\alpha]_{578}^{20} + 115^\circ$ (CHCl_3 , $c = 1,05$), et l'ochrolifuanine A IV, base amorphe $M^+ 438$, $[\alpha]_{578}^{20} + 15^\circ$ (EtOH,

² J. BRUNETON et A. CAVÉ, travaux non publiés.

³ N. PEUBE LOCOU, M. KOCH, M. PLAT et P. POTIER, *Compt. Rend.* **273**, 905 (1971).

⁴ N. PEUBE LOCOU, M. KOCH, M. PLAT et P. POTIER, *Ann. Pharm. Fr.* (1972), à paraître.

⁵ F. A. DOY et B. P. MOORE, *Austral. J. Chem.* **15**, 548 (1962).

⁶ B. DOUGLAS, J. L. KIRKPATRICK, B. P. MOORE et J. A. WEISBACH, *Austral. J. Chem.* **17**, 246 (1964).

⁷ C. KAN-FAN, B. C. DAS, P. POTIER et M. SCHMID, *Phytochem.* **1351** (1970).

⁸ B. GILBERT, J. A. BRISSELESE, N. FINCH, W. I. TAYLOR, H. BUDZIKIEWICZ, J. M. WILSON et C. DJERASSI, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1523 (1963).

⁹ J. L. POUSSET et J. POISSON, *Compt. Rend.* **259**, 597 (1964).

$c = 1$). Pour ces deux alcaloïdes, les identifications ont été faites par comparaison de spectres IR, UV et MS avec ceux d'échantillons de référence.

Les fractions Et₂O-MeOH (9:1) contiennent au moins quatre alcaloïdes. Deux ont été isolés par chromatographie préparative: 3 déhydrochrolifuanine V, M^+ 436, spectre UV: 227, 283 (e), 290, 315 nm, identifiée par comparaison avec un échantillon authentique (R_f en CCM, spectre MS); 10 méthoxy dihydro corynanthéol VI, $F = 166-167^\circ$, $[\alpha]_D -8^\circ$ (CHCl₃, $c = 1$), identique à un échantillon de référence (CCM, RMN, spectre MS).

Remerciements—Nous remercions Drs. T. Sevenet pour la récolte du matériel végétal; M. Schmid (O.R.S.T.O.M.) et M. Corbasson (C.T.F.T.) pour leur aide dans l'identification botanique des échantillons récoltés; la Ligue Nationale Française contre le Cancer pour la subvention qui a rendu possible ce travail; P. Potier, J. L. Pousset et M. Plat qui nous ont fourni les échantillons de référence.

Phytochemistry, 1972, Vol. 11, pp. 2620 to 2621. Pergamon Press. Printed in England.

ALKALOIDS OF *PICRALIMA NITIDA*

B. L. MØLLER, L. SEEDORFF and F. NARTEY

Department of Plant Physiology, University of Copenhagen, Denmark

(Received 7 March 1972)

Key Word Index—*Picralima nitida*; Apocynaceae; alkaloids; akuammicine; picraline.

Plant. *Picralima nitida* (Stapf) Th. et H. Durand. *Source.* J. Brookman-Amissah, Silviculturist, Department of Forestry, Kumasi, Ghana. *Uses.* Medicinal.¹ *Previous work.* Rootbark², stembark,² leaves² and mature seeds.^{2,3}

TABLE 1. ALKALOIDS OF DIFFERENT TISSUES OF *Picralima nitida*

Plant part examined	Alkaloids identified	Plant part examined	Alkaloids identified
Root bark	Akuammicine Akuammigine* Picracine*	Mature seeds	Akuammicine† Akuammidine*† Akuammigine*† Akuammine*† Picraline† Pseudo-akuammigine†
Stem bark	Akuammicine Akuammidine Akuammigine† Akuammine† Picracine* Picraline Pseudo-akuammigine	Immature seeds	Akuammicine Akuammidine* Akuammigine* Akuammine* Picraline Pseudo-akuammigine
Fruit pods	Akuammicine Akuammidine Akuammigine Picraline Pseudo-akuammigine		

* Indicates isolation.

† Previously reported:²⁻⁵ In addition, deacetyl picraline was obtained from root bark and mature seeds, and akuammiline, and pseudo-akuammicine from the latter tissue. Leaves were reported to contain:² akuammigine; akuammine, melinonine A and picraphylline.

¹ F. R. IRVINE, *Woody Plants of Ghana*, p. 624, Oxford University Press, London (1961).

² G. LEDOUBLE, Thesis à la Faculté de Pharmacie de l'Université de Paris (1964).

³ T. A. HENRY, *J. Chem. Soc.* 2759 (1932).

⁴ T. A. HENRY and T. M. SHARP, *J. Chem. Soc.* 1950 (1927).

⁵ A. F. THOMAS, D.Phil. Thesis, Oxford University (1954).