

product was identical with an authentic sample of erithrodiol (III). Light petrol.-Et₂O (17:3) gave oleanolic aldehyde (III g) (170 mg) m.p. 169–172°, [α]_D +71° (c 1) whose LiAlH₄ reduction yielded erithrodiol (III). Light petrol.-Et₂O (8:2) eluted 28-hydroxy-β-amyrene (IIIh) (60 mg) m.p. 189–192°, [α]_D +85° (c 0.9) which was compared with an authentic sample. Elution with light petrol.-Et₂O (7:3) gave a mixture of two diols. The mixture, by acetylation (Ac₂O-pyridine at r.t. over night), gave a crude product whose chromatography afforded both oily a mono- and di-acetate. Alkaline hydrolysis (KOH-MeOH, 10%) of the former led to dammarenediol (150 mg) m.p. 142–144°, [α]_D +27° (c 1) compared with an authentic sample; the hydrolysis of the latter gave erithrodiol (IIIi) (120 mg) m.p. 231–235°, [α]_D +27° (c 1.2). Finally, elution with light petrol.-Et₂O (6:4) gave masticadienediol (Id) (110 mg) m.p. 186–187° (from C₆H₆), [α]_D –50° (c 1.4) found identical with the LiAlH₄ reduction product of (Ia).

Acknowledgements—This work has been supported by the C.N.R. The authors thank Mr. A. Cantilena and Mr. I. Giudicianni for technical assistance.

Phytochemistry, 1973, Vol. 12, pp. 2537 to 2539. Pergamon Press. Printed in England.

ISOLEMENT DE LA DEHYDRO-14 ISOEBURNAMINE DE *MELODINUS CELASTROIDES**

ALAIN RABARON et MICHEL PLAT

Laboratoire de Pharmacie Galénique, U.E.R. de Chimie Thérapeutique, 4 Avenue de l'Observatoire,
75006-Paris, France

et

PIERRE POTIER

Institut de Chimie des Substances Naturelles du C.N.R.S., 91190-Gif-sur-Yvette, France

(Reçu le 5 avril 1973. Accepté le 7 mai 1973)

Key Word Index—*Melodinus celastroides*; Apocynaceae; indole alkaloids; Δ¹⁴-eburnamine.

Melodinus celastroides H. Baillon (Apocynacées—Plumérioidées) est un arbrisseau rameux, lianescents, croissant dans les régions littorales de la Nouvelle-Calédonie. L'espèce étudiée ici provient d'une zone humide adjacente à une mangrove; un spécimen de référence est conservé à l'Herbier du Muséum de Paris, sous le numéro Sévenet 287 S. Aucune étude chimique n'a été publiée jusqu'ici sur cette espèce.

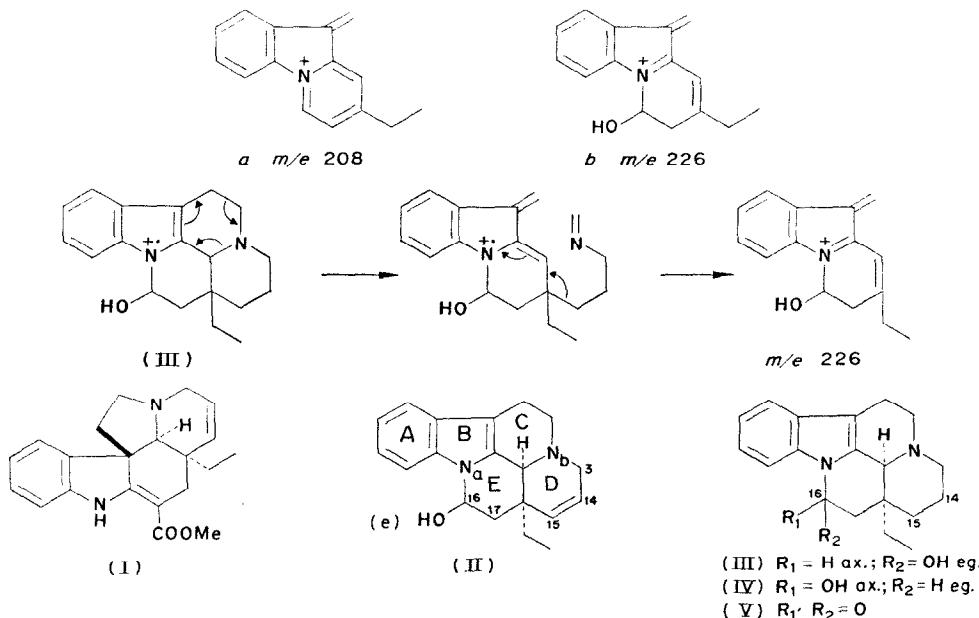
Les alcaloïdes sont extraits de manière classique: les tiges feuillées pulvérisées sont épuisées par Et₂O après alcalinisation par NH₃. Le rendement est de 0,58 g % en alcaloïdes totaux.

La chromatographie sur silice (élution par le mélange C₆H₆-Et₂O 80-20) permet de séparer successivement la (–)-tabersonine¹ I et un alcaloïde nouveau (0,07 % des alcaloïdes totaux), amorphe, donnant une belle coloration jaune au réactif cérique.⁹ Le poids moléculaire (294), déterminé par SM est compatible avec la formule brute: C₁₉H₂₂ON₂. Le

* Partie XXVII dans la série "Plantes de Nouvelle Calédonie". Pour Partie XXVI voir RABARON, A., PLAT, M. et POTIER, P. (1973) *Phytochemistry*, à paraître.

¹ JANOT, M.-M., POURRAT, H. et LE MEN, J. (1954) *Bull. Soc. Chim. Fr.* 705.

spectre UV: λ_{max} nm (log ϵ) 229(4,35); 275(3,79); 282(3,80); 290(3,70), de type indolique, subit en milieu acide fort un faible déplacement hypsochrome qui suggère la présence d'une fonction carbinolamine jouxtant le chromophore. Le spectre IR, enregistré en solution CHCl_3 , montre effectivement à 3560 cm^{-1} une bande hydroxyle libre et présente une certaine analogie avec le spectre IR de l'éburnamine III.^{2,3} Cette analogie se retrouve dans les SM.



En effet, le SM de II est très comparable à ceux de l'éburnamine III et de l'isoéburnamine IV;²⁻⁴ on note cependant un défaut de deux unités de masse dans le pic moléculaire de II et certains ions de son spectre. Cette différence est attribuable à la présence, dans II, d'une double liaison éthylénique qui se reflète dans le spectre de rmn: multiplet à 5,75 ppm (2H). On note, d'autre part, un triplet (1H) dont la position à champ faible (5,85 ppm) est compatible avec celle d'un proton porté par un atome de carbone adjacent à la fois à un atome oxygène et à un atome d'azote,^{4,5} tel que H_{16} ; la valeur de la constante de couplage ($J_{16-17a} = J_{16-17e} = 3 \text{ Hz}$) indique que la liaison $C_{16}-\text{H}$ est quasi-équatoriale.⁶ L'hydrogénéation catalytique (Pt Adams/EtOH) de II conduit à un mélange de deux produits séparés par C.C.E. et indentifiés à l'isoéburnamine IV et à l'éburnamonine V. On sait que cette dernière se forme aisément par oxydation à l'air de III ou de IV.³

Le composé II correspond donc à une déhydro-isoéburnamine. La position exacte de la double liaison est déduite de l'examen comparatif des SM de II et de IV. Tandis que certains fragments M^+ , M^+-29 , M^+-18 , $M^+-(18 + 29)$] sont plus lourds de deux unités de masse dans IV, d'autres ont un *m/e* identique (*a*: *m/e*: 208; *b*: *m/e* 226).^{4,5} Ceci montre que

² BARTLETT, M. F., TAYLOR, W. I. et RAYMOND-HAMET, (1959) *Compt. Rend.* **249**, 1259.

³ BARTLETT, M. F. et TAYLOR, W. I. (1960) *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 5941.

⁴ PLAT, M. (1963) Thèse Doct. ès Sci., Paris.

⁵ PLAT, M., MANN, D. D., LE MEN, J., JANOT, M.-M., BUDZIKIEWICZ, H., WILSON, J. M., DURHAM, L. J. et DJERASSI, C. (1962) *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1082.

⁶ MOKRÝ, J., SHAMMA, M. et SOYSTER, H. E. (1963) *Tetrahedron Letters* 999.

l'ouverture du cycle C de II se produit, comme dans III et IV, selon un mécanisme de type retro-Diels-Alder. La double liaison de II ne peut donc se trouver que dans le cycle D. D'autre part, la faible intensité du fragment à m/e : 208 dans le SM de II par rapport aux spectres de III et IV, suggère que la double liaison n'est pas en $\Delta^{(3-14)}$ car cette position, favorisant un clivage allylique, augmenterait l'intensité relative de ce pic. D'autre part, cette structure énamine devrait laisser prévoir une réduction facile de II par les borohydrides de sodium ou de potassium qui n'est pas observée. La double liaison de II doit donc être placée en Δ^{14-15} .

Plusieurs alcaloïdes à squelette éburnane et possédant une double liaison en Δ^{14} , comme dans la tabersonine dont ils doivent biogénétiquement dériver, ont déjà été rencontrés.^{7,8}

⁷ KAN-FAN, C., BESELÈVRE, R., CAVE, A., DAS, B. C. et POTIER, P. (1971) *Compt. Rend.* **272**, 1431.

⁸ CAVÉ, A., BOUQUET, A. et DAS, B. C. (1971) *Compt. Rend.* **272**, 1367.

⁹ FARNSWORTH, N. R., BLOMSTER, R. N., DAMRATOSKI, D., MEER, W. A. et CAMMARATO, L. V. (1964) *Lloydia* **27**, 302.

Phytochemistry, 1973, Vol. 12, pp. 2539 to 2540. Pergamon Press. Printed in England.

FLAVONOLS AND OTHER COMPONENTS OF THE LEAVES OF *CALYCOPTERIS FLORIBUNDA*

SRI RAM GUPTA, TIRUVENKATA RAJENDRA SESHADRI and GULSHAN RAI SOOD

Department of Chemistry, University of Delhi, Delhi-110007, India

(Received 13 April 1973. Accepted 15 May 1973)

Plant. *Calycopteris floribunda* (N.O. Combretaceae). *Uses.* Leaves as anthelmintic and in cholic and dyspepsia. Juice from young twigs for diarrhoea and dysentery. Fruits in jaundice.

Previous work. Calycopterin (5,4'-dihydroxy-3,6,7,8-tetramethoxyflavone) was isolated,¹ its constitution established^{2,3} and it was synthesized.⁴ Recently Mabry *et al.*⁵ felt that there was some ambiguity about the free 5-hydroxyl and therefore confirmed the structure by NMR, UV and MS data, although the presence of this 5-hydroxyl had been earlier proved by ethylation³ experiments and by synthesis.⁴

Present work. Air-dried leaves (0.5 kg) were obtained from Kerala State, India. (a) Light petrol. (b.p. 60–80°) extract when chromatographed on silica gel column yielded n-octacosanol (0.005%), m.p. 82–83° and confirmed by comparison with an authentic sample (m.m.p., TLC and IR); sitosterol (0.020%), flakes from CHCl₃–MeOH, m.p.

¹ RATNAGIRISWARAN, A. N., SEHRA, K. R. and VENKATARAMAN, K. (1934) *Biochem. J.* **28**, 1964.

² SHAH, R. C., VIRKAR, V. V. and VENKATARAMAN, K. (1942) *J. Indian Chem. Soc.* **19**, 135.

³ SESHADRI, T. R. and VENKATESWARLU, V. (1946) *Proc. Indian Acad. Sci.* **23A**, 209.

⁴ SESHADRI, T. R. and VENKATESWARLU, V. (1946) *Proc. Indian Acad. Sci.* **24A**, 349.

⁵ ROGRIDUEZ, E., VANDER VELDE, G., MABRY, T. J., SANKARA SUBRAMANIAN S. and NAIR, A. G. R. (1972) *Phytochemistry* **11**, 2311.