

ALCALDOÏES DE *TABERNAEMONTANA BRACHYANTHA*

M. B. PATEL, L. THOMPSON*, C. MIET et J. POISSON

Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, 4, avenue de l'Observatoire, Paris 6ème, France

(Reçu le 20 juillet 1972. Accepté le 1 septembre 1972)

Key Word Index—*Tabernaemontana brachyantha*; Apocynaceae; bisindol alkaloids; nor-macusine B; anhydrovobasine diol.

Résumé—Des écorces de troncs de *Tabernaemontana brachyantha* ont été isolés quatre alcaloïdes: nor-macusine B, voacorine, anhydrovobasinediol, et un isomère de la voacorine, ainsi qu'un triterpène du groupe amyrine.

Abstract—From the trunk bark of *Tabernaemontana brachyantha* four alkaloids were isolated (nor-macusine B, voacorine, anhydrovobasinediol and an isomer of voacorine) and also a triterpene of the amyrin group.

INTRODUCTION

A L'OCCASION d'une étude chimiotaxinomique de quelques espèces africaines du genre *Tabernaemontana*, nous avions examiné *T. pachysiphon* Stapf, *T. brachyantha* Stapf, *T. contorta* Stapf, *T. penduliflora* K. Sch. et *T. eglandulosa* Stapf.¹ Une étude détaillée de la première espèce a été publiée² et notre propos est ici de rapporter une analyse des constituants des écorces de tronc de la seconde.

RESULTATS ET DISCUSSION

A partir d'échantillons d'écorces de tronc de *T. brachyantha* Stapf récoltés au Cameroun, il a été procédé à un épuisement par l'alcool, suivi d'une reprise du résidu de l'extrait par de l'acide chlorhydrique et de plusieurs extractions successives par l'éther et le chloroforme après alcalinisation à l'ammoniaque. On a obtenu de la sorte les bases A et B. Par des chromatographies répétées des bases A sur colonnes d'alumine et de silice, les produits No. 1-5 ont été séparés. Une opération analogue sur des écorces de racines de même provenance a donné les bases C et D. Une chromatographie des bases C a permis d'isoler deux produits non étudiés ici. La constitution des cinq produits retenus ou de certains de leurs dérivés a été abordée essentiellement par analyse spectrale.

Produit 1

De formule $C_{19}H_{22}ON_2$, il donne un spectre UV à chromophore indolique simple, confirmé par le spectre IR (bandes à 1600 et 1630 cm^{-1}) lequel, en outre, montre des bandes CH-NH vers 3300-3400 cm^{-1} , mais est vide dans la région des vibrations > C=O. Le spectre de RMN dans DMSO présente à δ 1,6 ppm un doublet de 3 protons et à 5,2 un quadruplet de 1 proton (pour les deux, J_{HH} 7 Hz), caractéristiques d'un groupe éthylidène $\text{CH}_3-\text{CH}=$. On constate également que l'addition de D_2O modifie un signal complexe vers 4 ppm et élimine un singulette de 10,7 ppm, attribuable au NH indolique. Enfin, le SM présente des signaux notables à m/e 294 (M^+), 293 (M^+-1), 279 ($M^+-\text{Me}$), 277 ($M^+-\text{OH}$), 263 ($M^+-\text{CH}_2\text{OH}$), ainsi qu'à m/e 249, 182 et surtout 169. Ces signaux orientent vers une

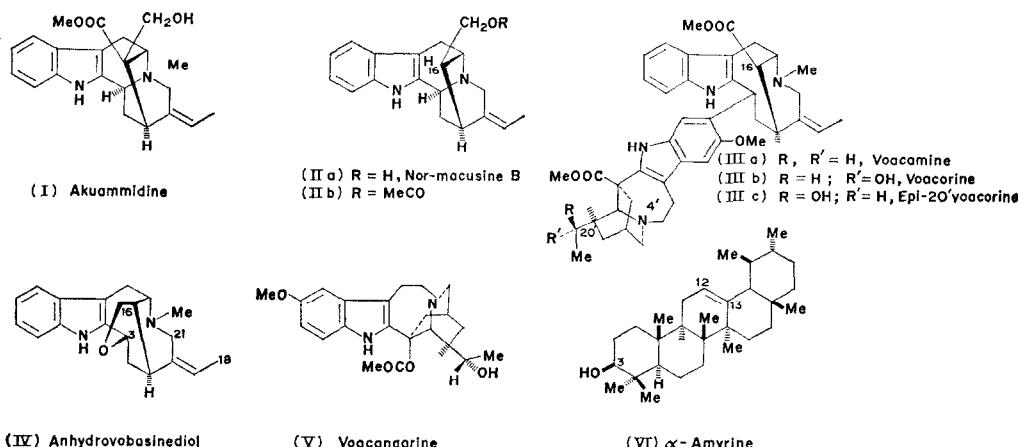
* Adresse présente: Faculty of Pharmacy, University of Khartoum, Khartoum, Sudan.

¹ M. B. PATEL, C. MIET et J. POISSON, *Ann. Pharm. Fr.* 25, 379 (1967).

² M. B. PATEL et J. POISSON, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 427 (1966).

structure du type sarpagine-akuammidine I³ et l'ensemble des données ci-dessus concorde pour envisager une formule IIa qui est celle d'une base déjà connue sous plusieurs synonymies: nor-macusine B,⁴ desformo-akuammidinol,⁵ tombozine,⁶⁻⁸ vellosiminol,⁹ désoxy-sarpagine. La stéréochimie en 16 découle de la présence d'un pic M-17 dans le spectre de masse (ion M-OH), trouvé chez les alcaloïdes ayant le groupe CH₂OH 'exo' (ex. akuammidine I), l'orientation 'endo' (ex. polyneuridine) donnant lieu à la formation d'un ion M⁺-H₂O.³

Les constantes publiées des divers alcaloïdes IIa étant un peu différentes, le produit 1 a été acétylé et identifié ainsi à l'*o*-acétyl desformoakuammidinol IIb.*



Produit 2

Le SM montre qu'il s'agit d'un alcaloïde 'bis-indolique' du type 'voacamidine'^{10,11} donnant un ion moléculaire à *m/e* 720 devant correspondre à une formule C₄₃H₅₂O₆N₄.† La partie du spectre en dessous de *m/e* 200 est très voisine de celle de la voacamidine IIIa et cette analogie se retrouve dans les spectres UV, IR (voir Expérimentale) et RMN (Tableau 1). Cependant, la comparaison avec la formule de la voacamidine C₄₃H₅₂O₆N₄ (*M* = 704) montre l'existence d'un atome d'oxygène supplémentaire que l'IR (bande large vers 3410 cm⁻¹) et le SM (*pic*-M-H₂O à *m/e* 702) attribuent à une fonction alcool. En fait cette base se révèle identique à la voacorine IIIb, une hydroxy 18'-voacamidine.^{11,12}

* Nous remercions vivement le Professeur J. Levy de nous avoir fourni ce dérivé.

† Il n'a pas été possible de confirmer cette formule par analyse de l'ion M⁺ en haute résolution, mais l'analyse par combustion donne un résultat concordant.

³ M. OHASHI, M. BUDZIKIEWICZ, J. M. WILSON, C. DJERASSI, J. LEVY, J. GOSSET, J. LE MEN et M.-M. JANOT, *Tetrahedron* **19**, 2241 (1963).

⁴ A. R. BATTERSBY et D. A. YEOWELL, *Proc. Chem. Soc.* 17 (1961).

⁵ J. LEVY, J. LE MEN et M.-M. JANOT, *Compt. Rend.* **253**, 131 (1961).

⁶ X. MONSEUR, Thèse Doct. Sci., Paris (1963).

⁷ R. GOUTAREL, X. MONSEUR et J. LE MEN, *Compt. Rend.* **253**, 485 (1961).

⁸ D. STAUFFACHER, *Helv. Chim. Acta* **44**, 2006 (1961).

⁹ H. RAPOPORT et R. E. MOORE, *J. Org. Chem.* **27**, 2981 (1962).

¹⁰ G. BÜCHI, R. E. MANNING et S. A. MONTI, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 4631 (1964).

¹¹ H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI, F. PUISIEUX, F. PERCHERON et J. POISSON, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1899 (1963).

¹² J. POISSON, F. PUISIEUX, C. MIET et M. B. PATEL, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3549 (1965).

Produit 3

De formule $C_{20}H_{24}ON_2$, et doué d'un pouvoir rotatoire élevé ($[\alpha]_{D}^{25} -277^{\circ}$) il présente un spectre UV indolique non substitué. Le spectre IR révèle des bandes OH-NH à 3280 cm^{-1} , mais pas de bande carbonyle. Le spectre RMN à 60 MHz* permet d'affirmer la présence d'une chaîne éthylidène avec couplage à distance (d de 3 protons à δ 1,69 ppm, J_{HH} 6 Hz, dd J_{HH} 2 Hz; quadruplet à bandes larges de 1 proton à δ 5,4 ppm, J_{HH} 6 Hz; l'irradiation à 390 Hz réduit ces signaux respectifs à un doublet et un quadruplet net). On y trouve aussi un doublet à 5,15 ppm attribuable à un proton benzylique déplacé par la proximité d'un groupe oxygéné,[†] un singulet N-CH₃ résonant à 2,54 ppm et, à l'extrémité du spectre, 4 protons aromatiques et le signal d'un NH indolique (8,2 ppm). L'absence d'hydroxyle échangeable par D₂O indique que l'oxygène est inclus dans un cycle qui s'ajoute aux quatre autres prévus par la formule et les données spectrales.

TABLEAU 1. SPECTRES RMN (δ ppm, 60 MHz, solutions dans CDCl₃, référence interne TMS)

Attributions	Produit 4	Produit 2	Voacorine	<i>epi</i> -20' Voacorine	Voacamine
CH ₃ -CH(OH)-	1,00 (+)	1,07 (+)	1,07 (+)	1,22 (+)	0,88 (tr., 3 p.)
CH ₂ -CH=C<	1,67 (++)	1,66 (++)	1,67 (++)	1,66 (++)	1,65 (++)
-COOCH ₃ (16')	2,55 (x)	2,47 (x)	2,48 (x)	2,47 (x)	2,44 (x)
-COOCH ₃ (16')	3,74 (x)	3,70 (x)	3,68 (x)	3,63 (x)	3,62 (x)
> N-CH ₃	2,64 (x)	2,61 (x)	2,60 (x)	2,58 (x)	2,57 (x)
Ar-OCH ₃	4,0 (x)	3,98 (x)	3,99 (x)	3,98 (x)	3,98 (x)
Me-CH=C<	5,35 (xx)	5,18 (xx)	5,16 (xx)	5,15 (xx)	5,15 (xx)
Protons aromatiques	6,75-7,9	6,75-7,9	6,7-7,9	6,7-7,9	6,7-7,9
Ind-NH	7,7	7,7	7,7	7,7	7,7

Légende. (+) d 3 protons J_{HH} 6,5 Hz; (++) d 3 protons J_{HH} 6,5 Hz; (x) s de 3 protons; (xx) m de 1 proton.

On est ainsi orienté vers une structure IV qui est compatible avec le SM [ions M⁺ à *m/e* 308, M⁺-CH₃ à 293, M⁺-CHO à 279, M⁺-OMe à 277, fragments 'indoliques' à *m/e* 144, 143, 130]. Elle explique aussi le couplage homoallylique cité plus haut, entre le méthyle-18 et un des protons H-21 résonant vers 4 ppm.

La formule IV se trouve être celle d'un anhydrovobasine-diol. Deux produits ayant cette constitution ont été isolés sous les noms de conomicine du *Conopharyngia durissima* Staph^{15,16} et de taberpsychine du *Tabernaemontana psychotrifolia* HBK.¹⁷ La comparaison des constantes montre que l'on doit avoir affaire à la même substance mais l'absence de produit de référence n'a pas permis de confirmer cette identité. On peut constater que cette base est étroitement apparentée à la nor-macusine B IIa (produit 1).

* Nous remercions le Dr. Wehrli (Varian AG-Zürich) qui a tracé ce spectre avec découplage sur un appareil XL-100.

† Voir par exemple les protons H-6 de la déhydrovoachalotine¹³ ou H-3 de la corymine.¹⁴

¹³ G. TIRIONS, M. KAISIN, J. C. BRAEKMAN, J. PECHER ET R. H. MARTIN, *Chimia* **22**, 87 (1968).

¹⁴ C. W. L. BEVAN, M. B. PATEL, A. H. REES ET A. G. LOUDON, *Tetrahedron* **23**, 3809 (1967).

¹⁵ C. HOOTELE, Thèse de Doctorat-ès Sciences, Bruxelles (1968).

¹⁶ H. SCHMID ET J. J. DUGAN, Non publié.

¹⁷ P. R. BENOIN, R. H. BURNELL ET J. D. MEDINA, *Tetrahedron Letters* 807 (1968).

Produit 4

Le SM indique d'emblée que cet alcaloïde est une autre molécule bis-indolique, et, de même que les autres spectres (IR, RMN, cf. Tableau 1), il montre un tracé proche de celui de la voacorine $C_{43}H_{52}O_6N_4$ IIIb, avec le même pic parent (m/e 720). On peut donc admettre que l'on a affaire à un stéréoisomère de la voacorine, à la fois différent de cette dernière et de l'*épi*-20' voacorine.¹² Toutefois, la faible quantité de produit disponible ne permet pas de préciser davantage la formule ni le lieu de l'isoméries. Une différence au niveau de la chaîne latérale méthylcarbinol est exclue par le spectre RMN (Tableau 1) et par le pK .* Il en est de même pour la position du méthoxyle sur le noyau indolique de la moitié 'ibogamine' de la molécule, car la soustraction entre le spectre UV de la base 4 et celui de IV fournit un tracé superposable à celui de la voacangarine V, une des moitiés de la voacorine. D'autre part, la partie aromatique du spectre IR (750–900 cm^{-1}) est identique à celle de la voacorine. Une isomérie en 16, sur la partie 'vobasinol' est également exclue par la position du signal RMN du COOMe, caractéristique de l'orientation '*endo*' de ce groupement¹⁰ (Tableau 1).

Produit 5

Cette substance, F. 147°, $[\alpha]_{578} +54^\circ$, de formule $C_{32}H_{52}O_2$ ($M = 468$) n'est pas alcaloïdique. Son spectre UV ne montre aucune absorption au delà de 220 nm et le spectre IR recèle deux bandes caractéristiques d'un groupe acétate à 1740 et 1245 cm^{-1} , confirmé par le MS (ion $M^+ \text{-MeCOOH}$ à m/e 408) et par le spectre RMN (s à δ 2,05 ppm). Ce dernier spectre présente en outre un important massif de 21 protons de 0,7 à 1,1 ppm, attribuable à 7 groupes méthyle, ainsi qu'un singulet d'un autre méthyle décalé à 1,27 ppm, et un multiplet très aplati d'un proton oléfinique vers 4,4 ppm. Tous ces éléments analytiques permettent de postuler que l'on a affaire à un acétate triterpénique. Par saponification, on peut séparer l'alcool correspondant $C_{30}H_{50}O$, F. 174°, $[\alpha]_{578} +78^\circ$, bandes IR à ν 3600 (OH) et 1640 cm^{-1} (oléfine). Le MS (M^+ m/e 426) possède certains pics caractéristiques des triterpènes pentacycliques Δ12–13, ol-3 (ex. α -amyrine VI) à m/e 218, 203 et 189.¹⁹ Les constantes de l'alcool et de son acétate naturel ne paraissent pas correspondre à celles d'un produit décrit jusqu'ici.

En résumé, des écorces de *Tabernaemontana brachyantha* ont été isolés cinq produits dont un acétate d'alcool triterpénique du type amyrine et quatre alcaloïdes. Deux de ceux-ci sont des bases bis-indoliques du type voacaminc, identifiées à la voacorine et à un de ses stéréoisomères. L'étude structurale des deux autres conduit à leur attribuer la constitution de la nor-macusine B et de l'anhydrovobasinediol. Ces structures ne diffèrent pas sensiblement de celles rencontrées chez les autres représentants du genre *Tabernaemontana*,²⁰ mais on remarquera qu'elles sont étroitement apparentées du point de vue stéréochimique.

EXPERIMENTALE

Sauf indication contraire, les points de fusion ont été mesurés au microscope Kofler (K), ou en capillaire scellé sous vide (C). Les pouvoirs rotatoires ont été déterminés à 578 nm (polarimètre électronique Zeiss) dans le CHCl_3 à 0,5% d'EtOH. Les spectres UV ont été mesurés dans l'EtOH et sous 1 cm, les spectres

* On sait que cette chaîne, suivant son orientation, encombre, plus ou moins le voisinage de l'azote N-4' et, par voie de conséquence, sa basicité.¹⁸ Or les pK de la voacorine et du produit 4 sont pratiquement identiques.

¹⁸ M. SHAMMA et H. E. SOYSTER, *Experientia* **20**, 36 (1964).

¹⁹ H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI et D. H. WILLIAMS, *Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectroscopy*, Vol. 2, Holden Day, New York (1964).

²⁰ M. J. HOIZLEY, F. QUIRIN et L. OLIVIER, *Plant. Méd. Phytothér.* **5**, 99 (1971).

RMN dans le CDCl_3 , avec le TMS comme référence interne, sur un appareil Varian A-60 (par Mme Zuber que nous remercions), et les MS sur un spectrographe AEI MS-9 à 70 eV (avec le concours du Dr. B. C. Das à l'ICSN du CNRS à Gif que nous remercions également). Pour les chromatographies en couche mince (CCM), des plaques de 0,25 mm de Kieselgel-G ou -F 254²¹ Merck ont été utilisées. Les valeurs de pK^* MCS ont été déterminées dans le méthylcellosolve et sont dues à l'obligeance du Prof. Dr. W. Simon (ETH, Zürich).

Les échantillons de plantes ont été récoltés par l'un de nous (M.B.P.) en Avril 1964 au Cameroun, à environ 120 km de Mamfe, sur la route de Mamfe à Kumba. La présence de fleurs a permis leur identification d'après la flore d'Hutchinson²¹ et la comparaison avec des spécimens d'herbier du Forest Herbarium d'Ibadan (Nigéria).

Extraction des alcaloïdes totaux. Ecorces de tronc. 3 kg d'écorces pulvérisées ont été extraits par l' EtOH au Soxhlet et l'extrait concentré sous pression réduite jusqu'à obtention d'un résidu sirupeux. Celui-ci a été repris par HCl 2 N et filtré, l'insoluble étant traité plusieurs fois par de petites portions du même acide. Les solutions acides ont été lavées par de l'éther de pétrole léger pour enlever les produits non alcaloïdiques, puis alcalinisées par de l'ammoniaque et épousées à plusieurs reprises, successivement par l' Et_2O et le CHCl_3 . L'éther a enlevé les bases A (30 g) et le CHCl_3 les bases B (15 g). La phase alcaline ne contenait alors plus d'alcaloïdes. Ecorces de racines. Un lot de 700 g d'écorces, traité de la même façon que ci-dessus a donné 14 g de bases C éthérosolubles et 0,8 g de bases D chloroformosolubles.

Isolation des constituants des bases brutes éthérosolubles A. Les bases A (30 g) dissoutes dans le mélange $\text{CHCl}_3-\text{C}_6\text{H}_6$ (1:1), ont été chromatographiées sur 1 kg d'alumine BDH, en éluant successivement par C_6H_6 , CHCl_3 , $\text{CHCl}_3-\text{MeOH}$ (4:1) et MeOH . On a obtenu les fractions A1 à A11. Les fractions A7 et A8 ont été réunies (5,74 g), décolorées au charbon en solution acétique, puis filtrées sur alumine (25 g). Le premier tiers élut a constitué la sous-fraction B (3,51 g). Une chromatographie de B sur 125 g d'alumine en développant par Me_2CO , $\text{Me}_2\text{CO}-\text{MeOH}$ (4:1) et MeOH a donné les fractions B1 à B17. De B3 (0,30 g) a cristallisé dans le benzène le produit 5 (0,177 g). Les fractions B4 à B11 réunies ont constitué la sous-fraction C (1,6 g). Une nouvelle chromatographie de C sur 50 g d'alumine (éluants: $\text{C}_6\text{H}_6-\text{CHCl}_3$ 1:1, CHCl_3 , MeOH) a abouti aux fractions C1 à C12. La réunion de C8 et C9 (0,8 g), successivement décolorées au charbon dans le mélange $\text{C}_6\text{H}_6-\text{Me}_2\text{CO}$ (1:1) et filtrées sur alumine, permet d'obtenir un résidu d'où cristallise le produit 1 (0,204 g). Les fractions A1 à A6 et les fractions C2 à C4 précédemment séparées ont été réunies pour constituer la sous-fraction D (14 g). Celle-ci a été chromatographiée de nouveau sur 425 g d'alumine (éluants: C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_6-\text{CHCl}_3$ 1:1, CHCl_3 , MeOH) pour aboutir aux fractions D1 à D30. De celles-ci D15 à D17 (3 g) ont été réunies en une sous-fraction E et passées sur colonne de silice (100 g), donnant E1 à E11. E7 (0,628) a été de nouveau purifiée sur colonne de silice (20 g, éluant CHCl_3), de même que E9. On obtient ainsi 5 fractions F et 4 fractions G. La réunion de E8 (0,97 g), F4, F5 (0,12 g) et G2 (0,08 g) donne un mélange d'où a cristallisé dans le benzène, après passage sur charbon, le produit 2 (0,197 g). La fraction F2 fournit par reprise au méthanol des cristaux du produit 6 (0,037 g). Des bases D6 à D14 réunies pour former la sous-fraction H (2,5 g) et chromatographiées sur 75 g de silice, on a obtenu les fractions H1 à H20. Par reprise de H10 et H11 (0,807 g) par l'acétone, on a séparé une partie soluble qui a été décolorée au charbon et d'où a cristallisé dans MeOH le produit 7 (0,074 g). Le même traitement appliqué à H15-H17 (0,417 g) a donné le produit 4 (0,107 g). Le produit 6 s'est identique au produit 5. Le produit 7 n'a pas été étudié ici.

Isolation des constituants des bases brutes C. Les bases C (14 g) ont été chromatographiées sur 250 g d'alumine (éluants: $\text{C}_6\text{H}_6-\text{CHCl}_3$ 100:3, $\text{C}_6\text{H}_6-\text{CHCl}_3$ 1:1 et CHCl_3), conduisant à 21 fractions. La reprise par MeOH du résidu des fractions 5 (0,253 g) et 11 (0,493 g) a donné des cristaux respectivement des produits 8 (0,020 g) et 9 (0,050 g). Ceux-ci n'ont pas été étudiés ici.

Caractéristiques des produits étudiés. Après recristallisation, la pureté en a été vérifiée par chromatographie en couche mince avec divers systèmes de solvants. Les analyses centésimales ont donné des résultats satisfaisants pour les produits 1, 2, 3 et 5, et leurs dérivés.

Produit 1. $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{ON}_2$. F. 255° (C) $-[\alpha]_{578} +16^\circ$ (EtOH 96°, c , 0,73). Spectre UV: λ_{\max} nm ($\log \epsilon$) 233 (4,50), 281 (3,83), 290 (3,75). Spectre IR (KBr): ν cm⁻¹ 3390, 3300, 1630 et 1600 (petites bandes). Spectre RMN (DMSO): 8 ppm 1,60 (t , 3 pr. J_{HH} 7 Hz); 4,07 (m , 2 pr.); 5,20 (q , 1 pr. J_{HH} 7 Hz); 6,8-7,5 (m , 4 pr.); 10,7 (s , 1 pr.). MS: m/e (abondance %) 294 (100), 293 (84), 279 (11), 277 (14), 263 (40), 249 (12), 182 (15) 169 (100), 168 (78), 156 (14), 154 (10), 143 (11), 130 (10), 115 (14). *Acétylation.* La base 1 est acétylée selon la méthode habituelle. Par recristallisation dans l' Et_2O , on obtient de petits cristaux prismatiques F 205-212° (K), $[\alpha]_{578} +12^\circ$ (MeOH , c , 0,33%), IR ν cm⁻¹ 3390, 1740, 1230. Le produit est en tous points identique à un échantillon de *O*-acétyl-desformoauquammidinol (PF, CCM, IR). *Produit 2.* $\text{C}_{43}\text{H}_{52}\text{O}_7\text{N}_4$. Purifié par chromatographie sur plaque préparative (Kieselgel G, e = 0,25 mm, $\text{CH}_2\text{Cl}_2-\text{MeOH}$, 9:1) en séparant le produit de R_f supérieur. F. 240° (C)- $[\alpha]_{578} -42^\circ$ (CHCl_3 , c , 0,95). Spectre UV: λ_{\max} nm ($\log \epsilon$) 230 (4,45), 285 (3,90), 295 (3,93). Spectre IR (KBr): ν cm⁻¹ 3410, 1730, 1640. Spectre RMN: Voir Tableau 1. MS. m/e (abondance %) 720 (23), 702 (23), 676 (9), 661 (10), 643 (6), 522 (10), 509 (13), 279 (35), 194 (31), 182 (84),

²¹ J. HUTCHINSON et J. M. DALZIEL, *Flora of West Tropical Africa*, 2nd Edn, Vol. 2, pp. 52-66, Crown Agents for Oversea Governments and Administration, Milbank, London (1963).

181 (75), 180 (94), 167 (34), 122 (100). La base est identifiée à la voacorine par comparaison des spectres IR, RMN et de MS. *Produit 3.* $C_{20}H_{24}ON_2$. F 200° (C)- $[\alpha]_{578} -277^\circ$ (CHCl_3 , c , 1,08). Spectre UV: λ_{\max} nm ($\log \epsilon$) 227 (4,31), 283 (3,87) 292 (3,81). Spectre IR (KBr): ν cm⁻¹ 3280, 1625 et 1590 (petites bandes). Spectre RMN (100 MHz, CDCl_3) δ ppm 1,69 (*q*, 3 pr., J_{HH} 6 et 2 Hz); 2,54 (*s*, 3 pr.); 5,15 (*d*, 1 pr.); 5,40 (*m*, 1 pr.); 7,0–7,7 (*m*, 4 pr.); 8,20 (*s*, 1 pr.). Par irradiation à 390 Hz, le multiplet à 5,40 devient un quadruplet (J_{HH} 6 Hz) et le quadruplet à 1,69 un doublet (J_{HH} 6 Hz). MS: *m/e* (abondance %) 308 (100), 293 (19), 279 (7), 277 (5), 154 (12), 144 (5), 143 (4), 130 (9), 122 (75), 121 (52), 107 (13). *Produit 4.* F vers 260° (K, décomposition). $[\alpha]_{578} -80^\circ$ (CHCl_3 , c , 0,8). Spectre UV: λ_{\max} nm ($\log \epsilon$) 232 (4,52), 285 (4,10), 293 (4,09). Spectre IR (KBr): ν cm⁻¹ 3360, 3250 (épaulement), 1735, 1625. Spectre RMN: voir Tableau 1. MS: *m/e* (abondance %) 720 (34), 702 (23), 689 (3), 687 (3), 676 (3), 671 (3), 661 (3), 643 (3), 522 (24), 509 (25), 507 (11), 194 (23), 182 (33), 181 (98), 180 (100), 144 (8), 136 (22), 134 (14), 122 (97), 108 (10). Le R_f en CCM (CHCl_3 –MeOH, 94:6) est légèrement supérieur à celui de la voacorine. *Produit 5.* $C_{32}H_{52}O_2$ Après purification par sublimation sous 0,01 mm à 170°, F. 142–147° (K); $[\alpha]_{578} +54^\circ$ (CHCl_3 , c , 0,75). Spectre UV: λ_{\max} 209 nm ($\log \epsilon$ 3,27). Spectre IR (KBr): ν cm⁻¹ 3440, 1740, 1650, 1245. Spectre RMN: δ ppm: 0,70–1,1 (*m*, 21 pr.); 1,27 (*s*, 3 pr.); 2,05 (*s*, 3 pr.); 4,30–4,75 (*m*, 1 pr.). MS: *m/e* (abondance %) 468 (16), 453 (3), 408 (2), 218 (100), 203 (18), 189 (23), 135 (19). *Saponification.* Le produit 5 (28 mg) est traité par 8 ml de potasse méthanolique à 2% pendant 110 mn. Après élimination du MeOH sous vide et reprise par l'H₂O, on extrait deux fois à l'Et₂O. Les extraits éthéris séchés et évaporés laissent un produit cireux qu'on purifie par distillation sous vide poussé (0,5 torr, 140°). Il se dépose des cristaux en rosettes, F. 168–174°, $C_{30}H_{50}O$, $[\alpha]_{578} +78^\circ$ (CHCl_3 , c , 0,23). I.R. (KBr) ν cm⁻¹ 3600, 1640, 1025, 995. MS: *m/e* (abondance %) 426 (8), 411 (2), 218 (100), 207 (13), 189 (15), 135 (34), 133 (24), 123 (24), 121 (35), 119 (35), 109 (41), 107 (43), 105 (35), 95 (65), 93 (53), 81 (71).