

EXPERIMENTAL

Serjanic acid bromolactone (III). M.p. 254° (Found: C, 62.4; H, 8.3; Br, 13.7% MW 579 (MS). Calc. for $C_{31}H_{47}O_5Br$: C, 64.2; H, 8.1; Br, 13.8%). The IR had a strong band at 1770 cm^{-1} (γ lactone). MS m/e 580 (17) 578 (16) 579, 562 (43) 560 (49) 561, 499 (M-80, 49), 291 (9.7) 246 (55), 207 (100).

Jones' oxidation of the dimethyl ester spergulagenic acid. The oxidation product (IV) m.p. 298° was crystallized from acetone. It gave a positive Zimmermann test and the ORD curve was a positive curve with a positive Cotton effect whereas the ORD curve of the dimethyl ester of spergulagenic acid was a positive plain curve with no Cotton effect. MS: m/e 512 (Parent 44%) 452 (100), 306 (71), 256 (71), 233 (50), 205 (21) 187 (86). A chromium trioxide-pyridine oxidation gave the same oxidation product.

Selenium dioxide oxidation of the acetyl dimethyl ester of spergulagenic acid (V). Yielded from MeOH a white crystalline solid. M.p. 229–230°, MW 554 (MS). The UV shows absorption maxima at 242, 250 and 260 nm ($\log \epsilon$ 4.26, 4.32 and 4.13 respectively).

Spergulagenic acid (II). M.p. 320–322°, $[\alpha]_D^{21} + 116$ (pyridine). Found C, 73.2; H, 9.5%, MW 486 (MS). Mass spec. m/e 486 (6%), 468 (9), 453 (5), 440 (17), 425 (6), 330 (12), 278 (100), 232 (100), 207 (100), 187 (100). The IR had a broad absorption band at 3525 cm^{-1} (OH) stretch, intense bands in the C–O stretching region 1050 , 1030 and 1000 cm^{-1} (3β equatorial OH) and 1685 cm^{-1} (carboxyl). Since the acid was not sufficiently soluble in deuteriochloroform the NMR was run in pentadeuteropyridine and exhibited signals at δ 0.87, 0.73, 0.79, 0.80 (all 3H), 1.00 (6H), in all six tertiary methyl groups, 3.44 (OH), 5.68 (H at tri-substituted Δ).

The sugars. The sugars were identified by PC by running them against known sugars.

Acknowledgements—I am indebted to the late Dr. G. K. Hughes and Dr. M. Howden for their generous assistance and supervision of this project. I also thank the University of Sydney and the University of New South Wales for spectroscopic and ORD determinations, and Dr. A. K. Barua of the Bose Institute, Calcutta for a small sample of acetyl dimethyl spergulagenate.

Phytochemistry, 1973, Vol. 12, pp. 2308 to 2310. Pergamon Press. Printed in England.

LA BORRERINE: NOUVEL ALCALOÏDE ISOLÉ DU *BORRERIA VERTICILLATA**

JEAN-LOUIS POUSSET,‡ JOSEPH KERHARO,† GUY MAYNART†, XAVIER MONSEUR,§
ANDRE CAVÉ‡ et ROBERT GOUTAREL||

(Reçu le 11 avril 1973. Accepté le 24 avril 1973)

Key Word Index—*Borreria verticillata*; Rubiaceae; indole alkaloids; borrerine; borreverine.

Abstract—*Borreria verticillata* has been found to contain two new tetrahydro- β -carboline alkaloids, borrerine and an apparent dimer, borreverine. The structure of the former has been determined.

* Partie XCIX dans la série "Alcaloïdes indolique". Pour partie XCVIII voir Ref 1.

† Faculté de Médecine et de Pharmacie, Université de Dakar, Sénégal.

‡ Université Paris-Sud, U.E.R. de Chimie Thérapeutique, rue J. B. Clément, 92290, Chatenay-Malabry, France.

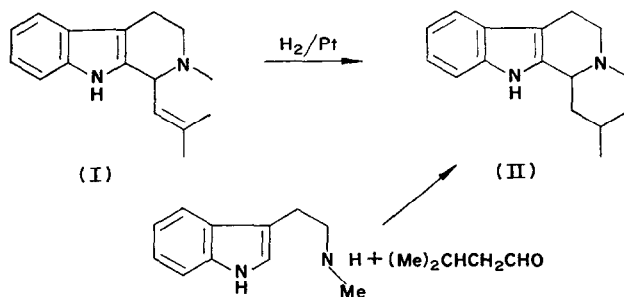
§ Institut de Recherches Chimiques, Molenstraat 5, Tervuren, Belgique.

|| Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS 91190, Gif-sur-Yvette, France.

Les *Borreria* sont des Rubiacées largement répandues dans les régions tropicales et utilisées en médecine populaire, aussi bien en Afrique² qu'en Amérique du-Sud. Le *Borreria verticillata* (L.) Mey., ayant en Amérique du Sud la réputation d'être un émétique, différents groupes de chercheurs ont cru pouvoir attribuer cette propriété à la présence de céphéline et d'émétine^{3,4} ou d'alcaloïdes voisins⁵ dans les racines, les feuilles et les tiges de cette plante, les alcaloïdes étant identifiés par chromatographie sur papier.⁴

Les plantes à émétine présentant un certain intérêt thérapeutique, nous avons étudié trois échantillons de *Borreria verticillata* récoltés en Guinée, en Côte d'Ivoire et au Sénégal, et obtenu, dans les trois cas, environ 0,2% d'alcaloïdes totaux. Les méthodes habituelles de chromatographie sur colonne d'alumine ont conduit à l'isolement de deux nouveaux alcaloïdes auxquels nous donnons les noms de borrerine et de borreverine. La détermination de la structure de la borrerine fait l'objet de la présente communication.

La borrerine, élue par le benzène/éther 98/2, cristallise de l'hexane et répond à la formule brute $C_{16}H_{20}N_2$, $F\ 73^\circ$, $[\alpha]_D = 0^\circ$ ($CHCl_3$). Le SM est caractérisé par les pics $M^+ = 240$, et m/e 143, 144 et 168 d'une tétrahydro β -carboline. Le spectre UV: λ_{max} nm (log ϵ), 226 (4,69) et 283 (4,01) est celui d'un alcaloïde indolique. Le spectre de RMN est caractérisé par 2 s à 1,88 et 1,90 (2 Me sur double liaison), un s de N-Me, un AB à 4,10 et 5,25, J 10 Hz, le signal à 5,25 pouvant être attribué à un proton éthylénique et par un massif complexe entre 7 et 7,60 correspondant à 4 protons aromatiques. L'hydrogénation catalytique (Pt Adams/éthanol) de la borrerine I conduit à la dihydroborrerine II, $C_{16}H_{22}N_2$, $F\ 92^\circ$, $[\alpha]_D = 0^\circ$ ($CHCl_3$), cristallisant dans l'éther; UV indolique, λ_{max} nm (log. ϵ) 226 (4,67), 284 (3,92); SM: $M^+ = 242$ et fragmentations caractéristiques des tétrahydro β -carbolines. Le RMN est fortement modifié: 2 d à 0,95 et 1,05, J 6,5 Hz (2 Me sur CH-), absence de AB et m à 3,60 d'un proton en α de N_b . Ces informations permettent de postuler pour la borrerine la formule I, confirmée par la synthèse de la dihydroborrerine II, par condensation de la N_b -méthyltryptamine avec l'isovaléraldéhyde, dans un mélange d'EtOH et H_2O , en milieu acide.



La borreverine, $C_{32}H_{40}N_4 = 480,67$, $F\ 193^\circ$, $[\alpha]_D = 0^\circ$ ($CHCl_3$), SM $M^+ = 480,3254$ apparaît comme étant formé par le doublement de deux molécules de borrerine et l'établissement de sa structure est en cours.

¹ JANOT, M.-M., DJAKOURE, L. JARREAU, F.-X. et GOUTAREL, R. (1972) *Compt. Rend.* **274C**, 2077.

² KERHARO, J. (1968) *Plantes Méd. Phytothér.* **2**, 108.

³ MOREIRA, E. A. (1964) *Tribuna Farm.* **32**, 9.

⁴ ARAZI, O. O. (1944) Thèse, Facultad de química y farmacia, La Plata.

⁵ ESCALANTE, M. G. (1963) *Revista Farmac. (Buenos-Aires)* **105**, 3.

⁶ O'DONOVAN, D. G. et HORAN, H. (1968) *J. Chem. Soc. C*, 2791.

Les résultats obtenus à partir du *B. verticillata* africain contredisent donc formellement ceux concernant l'espèce sud-américaine et rendent nécessaire une nouvelle étude de celle-ci. On doit noter l'intérêt présenté par la condensation d'une unité tryptaminique et d'une unité isoprénoïde pour former un alcaloïde indolique, qui est à rapprocher de celle d'une unité de phényléthylamine et d'une unité en C₅ dans la biosynthèse de certains alcaloïdes des cactus tels que la lophocerine⁶ et la pilocerine.⁷

EXPÉRIMENTALE

Les spectres de masse ont été mesurés sur le spectromètre MS9 et les spectres de RMN sur Varian A-60A; les produits étant en solution dans CDCl₃, les déplacements chimiques sont exprimés en ppm, référence zéro, tétraméthylsilane.

Remerciements—Nous remercions le Professeur M.-M. Janot pour l'intérêt qu'il porte à ces recherches.

⁷ O'DONOVAN, D. G. et HORAN, H. (1969) *J. Chem. Soc. C*, 1737.

Phytochemistry, 1973 Vol. 12, pp. 2310 to 2312. Pergamon Press. Printed in England.

COUMARINS AND OTHER COMPONENTS OF *AFRAEGLE PANICULATA*

EZEKIEL KAYODE ADESOGAN

Department of Chemistry, University of Ibadan, Ibadan, Nigeria

(Received 13 April 1973. Accepted 1 May 1973)

Key Word Index—*Afraegle paniculata*; Rutaceae; imperatorin, heraclenin, aurapten; marmesin; 6,7-dimethoxycoumarin; dictamine; sitosterol; hydroquinone.

Afraegle paniculata Schum and Thonn (Rutaceae) is found in West Africa from Senegal to Nigeria. Earlier work^{1,2} revealed that the chemical composition of the species varied considerably depending on the locality from which collection was made. Torto *et al.*¹ isolated three furocoumarins, imperatorin (I), heraclenin (II) and xanthotoxin (III), and two chromenocoumarins, xanthyletin (IV), xanthoxyletin (V) from a Ghanian plant while Abe² isolated imperatorin, sitosterol and the alkaloid dictamine (VI) from a specimen collected from Fiditi in Nigeria. We now report the isolation and characterization of the crystalline products from the stem. Two plant materials were collected from Fiditi and Akure in Nigeria, both towns are about 150 miles (225 km) apart. In each case the ground stem of *A. paniculata* was successively extracted with light petrol. (60–80°), and isopropyl ether. The residue from each extract was separated on a silica gel or deactivated alumina column. (The alumina was deactivated by shaking with 5% by volume of 10% HOAc.)

Fiditi sample. Light petrol. extract. Light petrol. extracted an oil and sitosterol, yield 30 mg/kg. Light petrol.: Et₂O (9:1) eluted white needle-like crystals, yield 2.3 mg/kg, m.p. 113–114°, [α]_D²⁵ +24° (CHCl₃), M⁺ 286, and which analysed for C₁₆H₁₄O₅. Detailed study of the NMR, IR, UV, MS showed the compound to be (+)-heraclenin. *isoPropyl*

¹ ADJANGBA, M. S. TORTO, F. G., ASOMANING, W. A. and SEFCOVIC, P. (1969) *J. West Afr. Sci. Ass.* **14**, 9.

² ABE, M. O. (1970) Ph.D. Thesis, Ibadan.