

Neutral fraction Chromatography over silicic acid and elution with light petrol gave an alkane fraction which crystallized from MeOH (75 mg), m p 65–65.5°, ν_{\max}^{KBr} 2930, 2860, 1460, 725 and 715 cm^{-1} GLC on a 160 cm column of 0.8% OV-17 on Gas Chrom Q (80–100 mesh) showed the mixture to be composed primarily of C_{25} to C_{35} *n*-alkanes, C_{25} (1%), C_{26} (2), C_{27} (6), C_{28} (4), C_{29} (20), C_{30} (5), C_{31} (25), C_{32} (4), C_{33} (19), C_{34} (2), C_{35} (1) The identity was confirmed by GC-MS Elution with light petrol– C_6H_6 (2/3) gave a sterol mixture which crystallized from MeOH (400 mg), m p 136–137° ν_{\max}^{KBr} 3450, 2960, 1460, 1375 and 1060 cm^{-1} GLC on a 160 cm column of 0.8% OV-17 on Gas Chrom Q (80–100 mesh) showed the mixture to be composed of *sitosterol* (55%), *campesterol* (32), *stigmasterol* (9) and *cholesterol* (4) The identity was confirmed by GC-MS The spectra were consistent with those of authentic samples

Basic fraction Refrigeration of the acidic solution gave an alkaloidal precipitate (157 g) Chromatography over silicic acid and elution with CHCl_3 –MeOH afforded an alkaloid fraction (1.2 g) Treatment with saturated methanolic KI gave *palmatine iodide* (60 mg), m p 228–229° $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ 227 nm ($\log \epsilon$ 4.58), 270 (4.42), 350 (4.41) and 439 (3.71) ν_{\max}^{KBr} 1600, 1360, 1270 and 1020 cm^{-1} MS M^+ *m/e* 352 (8%), 351 (17), 337 (95) and 142 (100) Reduction with NaBH_4 gave *tetrahydropalmatine* m p 142° (MeOH) $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ 209 ($\log \epsilon$ 4.02) and 282 (3.78) MS M^+ 355 (40%), 339 (40), 164 (100) and 149 (50) Direct comparison (m p, m m p, IR, MS) with an authentic sample of the compound and derivative confirmed the identity The previously isolated compounds, *jatrorrhizine*,² *oxyacanthine*³ and *obamegine*³ were re-isolated and identified by m p, m m p, IR, MS and optical rotation

Acknowledgements—The authors are grateful to Professor Jack L. Beal, Division of Pharmacognosy and Natural Products, College of Pharmacy, The Ohio State University for the gift of the plant material and authentic samples of palmatine, jatrorrhizine, obamegine and oxyacanthine, Professor H. H. S. Fong, Department of Pharmacognosy and Pharmacology, College of Pharmacy, University of Illinois at the Medical Center, for the sample of ursolic acid, Mr. John Naworal, Graduate School of Public Health, University of Pittsburgh for determining the MS This investigation was supported in part by Research Grant 5SOIRRO5455-10 from the National Institutes of Health, Education and Welfare, Bethesda, MD 20014, U.S.A. The mass spectrometer facility was supported by Research Grant RR-00273 to the University of Pittsburgh from the National Institutes of Health

Phytochemistry 1974 Vol. 13 pp. 301 to 302 Pergamon Press Printed in England

ALCALOIDES DE *BAUERELLA BAUERI*

MARYSE BERT, MICHEL KOCH et MICHEL PLAT

Laboratoire des matières premières et médicaments naturels, U.E.R. des Sciences Pharmaceutiques, 1 rue Vaubenard, 14000-Caen-F et Laboratoire de Pharmacie Galénique, U.E.R. de Chimie Thérapeutique, 4, Ave de l'Observatoire, 75006-Paris-F, France

(Reçu le 22 juillet 1973 Accepté le 20 août 1973)

Key Word Index—*Bauerella baueri*, Rutaceae, acridones, acronycine, melicopidine

La plante Bauerella baueri (Schott) Engler Cette espèce a été récoltée le 10 septembre 1968 à Pouembout (Nouvelle Calédonie) par Sevenet et McKee Elle fait encore l'objet

d'une incertitude botanique qui présente deux aspects. L'un concerne la réalité d'une distinction entre les genres *Bauerella* et *Acronychia*, selon Engler il n'existerait qu'un seul et même genre, le genre *Acronychia*.¹ l'autre l'identité des espèces neo-calédonienne et australienne, aucune étude de morphologie comparée n'ayant été effectuée.

Travaux antérieurs Aucun sur *Bauerella baueri* (Shott) Engler. Nombreux alcaloïdes du groupe de l'acridone, dont l'acronycine et la mélicopidine isolés de *Acronychia baueri* Schott²⁻⁷

Travaux personnels Les écorces de tige et de tronc pulvérisées (274 g) sont alcalinisées par NH_3 et épuisées par Et_2O . Les alcaloïdes totaux sont obtenus après purification à l'état de chlorhydrates solubles dans l'eau puis de bases solubles dans CHCl_3 , selon la méthode habituelle (3,020 g, $R_{dt} = 1,1^\circ$). L'examen par chromatographie sur couche mince (support = kieselgel G, Solvant = C_6H_6 49,5– EtOAc 49,5– MeOH 1, révélateur = réactif de Dragendorff ou UV) révèle la présence de deux alcaloïdes principaux (R_f 0,34 et 0,40), accompagnés de deux autres à l'état de traces (R_f 0,31 et 0,42). Les deux alcaloïdes principaux sont isolés par chromatographie préparative sur couche mince, dans les conditions décrites.

Le premier (R_f 0,40, $R_{dt} = 0,29^\circ$), de formule brute $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}_5$ déduite de son SM ($M^+ = 313$), F 121–122°, $[\alpha]_D = 0^\circ$ a été identifié à la mélicopidine, F 121–122°, $[\alpha]_D = 0^\circ$,^{8,9} par ses caractéristiques spectrales (UV de type *N*-méthylacridone¹⁰ RMN 2 singulets (3 protons chacun) à 3,82 et 3,84 δ (N–Me et O–Me en 4), 1 singulet (3 protons) à 4,05 δ (O–Me en 1), 1 singulet (2 protons) à 6,02 δ (CH_2 en 11), multiplets (3 protons) entre 6,90 et 7,70 δ (H_5 , H_6 , H_7), doublet de doublets (1 proton) à 8,25 δ (H_8). SM pics *m/e* 313 (M^+) 298 ($M-15 = M-\text{CH}_3$), 285 ($M-28 = M-\text{CO}$) et 270 [$(M-43 = M-(\text{Me} + \text{CO}))$]

Le second (R_f 0,34, $R_{dt} = 0,34^\circ$), de formule brute $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ déduite de son SM ($M^+ = 321$) F 174–176°, $[\alpha] = 0^\circ$ a été identifié à l'acronycine (F mélange = 172–175°, chromatogramme sur couche mince d'un mélange unitaire, spectres IR superposables).

Ce travail permet de résoudre partiellement l'incertitude précitée car il montre qu'il existe en réalité une différence marquée entre l'espèce australienne précédemment décrite²⁻⁷ et celle ici étudiée, en effet si la première est d'une composition alcaloïdique très variée, la seconde ne contient que quatre alcaloïdes dont deux majoritaires et surtout une très forte proportion d'acronycine. Ces différences observées dans la composition alcaloïdique laisseraient supposer que le *Bauerella baueri* néo-calédonien est bien une espèce distincte de l'*Acronychia baueri* australien, à moins qu'il ne s'agisse simplement de races chimiques différentes.

Remerciements—Nous exprimons nos remerciements au Dr P. Potier qui nous a fourni le matériel végétal étudié, et au Dr G. H. Svoboda à qui nous sommes redevables d'un échantillon authentique d'acronycine.

¹ ENGLER, A. (1931) *Die Natürlichen Pflanzenfamilien* (ENGLMANN, W., ed.) pp 211–309–310.

² LAHEY, F. N. et THOMAS, W. C. (1949) *Australian J. Sci. Res.* **A2**, 423.

³ SVOBODA, G. H., POORE, G. A., SIMPSON, P. J. et BODER, G. B. (1966) *J. Pharm. Sci.* **55**, 758.

⁴ SVOBODA, G. H. (1966) *Lloydia* **29**, 206.

⁵ SVOBODA, G. H. et KATTAU, R. W. (1967) *Lloydia* **30**, 364.

⁶ FONG, H. H. S., FARNSWORTH, N. R. et SVOBODA, G. H. (1969) *Lloydia* **32**, 110.

⁷ SVOBODA, G. H., SWFENEY, M. J. et WALKING, W. D. (1971) *J. Pharm. Sci.* **60**, 333.

⁸ PRICE, J. R. (1952) dans *The Alkaloids* (MANSKI, R. H. F. et HOLMES, H. L., eds.) tome II, p. 354, Academic Press, New York.

⁹ RAFFAUF, R. F. (1970) *A Handbook of Alkaloids and Alkaloid containing Plants*, Wiley-Interscience, New York.

¹⁰ SANGSTER, A. W. et STUART, K. L. (1965) *Chem. Rev.* **65**, 69.