

Hz; sec-Me), δ 0.87 (3H, s; tert-Me), δ 4.17 (2H, quartet of triplets, J 13, J 2, J 2 Hz; $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$), δ 4.42 and δ 4.72 ppm (each 1H, each t , J 2, J 2 Hz; $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2-$), identical with a genuine sample in all respects (m.p., m.m.p., $[\alpha]_D$, IR, PMR, MS). Successive elution with light petrol.-Et₂O (20:3) gave 10 mg of eremophileno-
lide,⁵ m.p. 124°, C₁₅H₂₂O₂ (M^+ at m/e 234), $[\alpha]_D + 202^\circ$ (MeOH). UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ 221 nm (ϵ 19 900). IR: (Nujol) 1750, 1693 cm⁻¹. PMR: (CDCl₃) δ 0.80 (3H, d , J 6 Hz; sec-Me), δ 1.05 (3H, s; tert-Me), δ 1.81 (3H, s; $=\text{C}=\text{C}=\text{Me}$), δ 4.63 ppm (1H, m ; $=\text{CH}-\text{O}-\text{CO}-$). Identification with the authentic specimen was effected on m.p., m.m.p. and IR.

Acknowledgements—The authors wish to thank Dr. H. Ishii (Shionogi Research Laboratory, Osaka, Japan) for a generous supply of the spectra of authentic furanoeremophilane, Professor Y. Kitahara (Tohoku University, Sendai, Japan) for a kind gift of a genuine sample of bakkenolide A, and Dr. L. Novotný (Czechoslovak Academy of Science, Prague, Czechoslovakia) for a kind supply of authentic eremophileno-
lide.

* The reported $[\alpha]_D$ value $+16.6^\circ$ (CHCl₃)⁵ seems to be erroneous. The authentic sample supplied by Dr. Novotný showed $[\alpha]_D + 177^\circ$ (CHCl₃).

³ ABE, N., ONODA, R., SHIRAHATA, K., KATO, T., WOODS, M. C. and KITAHARA, Y. (1968) *Tetrahedron Letters* 368; SHIRAHATA, K., KATO, T., KITAHARA, Y. and ABE, N. (1969) *Tetrahedron* **25**, 3179.

⁴ NAYA, K., TAKAGI, I., HAYASHI, M., NAKAMURA, S., KOBAYASHI, M. and KATSUMURA, S. (1968) *Chem. Ind. (London)* 318.

⁵ NOVOTNÝ, L., JIZBA, J., HEROUT, V. and SÖRM, F. (1962) *Coll. Czech. Chem. Commun.* **27**, 1393; NOVOTNÝ, L., JIZBA, J., HEROUT, V., SÖRM, F., ZALKOW, L. H., HU, S. and DJERASSI, C. (1963) *Tetrahedron* **19**, 1101; HORÁK, M., MOTL, O., PLIVA, J. and SÖRM, F. (1963) *Terpenspektren*, Teil II, S I 28, Akademie, Berlin; KABUTO, C., TAKEDA, N., MAEDA, S. and KITAHARA, Y. (1973) *Chemistry Letters* 371.

Phytochemistry, 1974, Vol. 13, pp. 675 to 676. Pergamon Press. Printed in England.

LA CANADALINE: NOUVEL ALCALOÏDE D'HYDRASTIS CANADENSIS

JACQUELINE GLEYE, ALAIN AHOND* et EDOUARD STANISLAS

U.E.R. des Sciences Pharmaceutiques, 31, allées Jules Guesde, 31400-Toulouse, France

(Received 3 August 1973. Accepted 10 August 1973)

Key Word Index—*Hydrastis canadensis*; Hydrastidaceae; new benzylisoquinoline; canadaline.

La canadaline est l'un des plus abondants des alcaloïdes mineurs d'*Hydrastis canadensis* à structures encore indéterminées: C₂₁H₂₃NO₅ (M^+ 369); F (éther): 117–118°; $[\alpha]_D + 43^\circ$ (c 0.5, CHCl₃). Le pic moléculaire du spectre de masse est d'intensité très faible (1%); cependant le pic de base (m/e : 190) suggère un enchaînement de type dihydrohydrastinine.¹

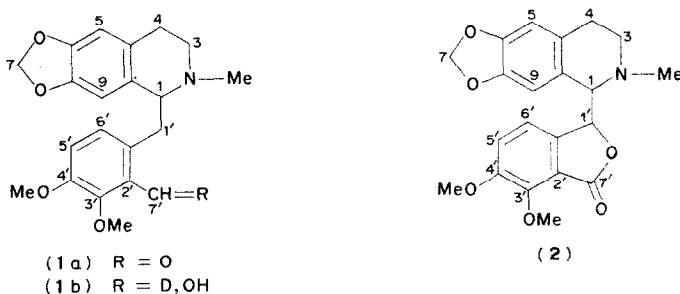


* Presente address: Institut de Chimie des Substances Naturelles du C.N.R.S. 91190-Gif-sur-Yvette, France.

¹ HABERMEHL, G. et SCHUNCK, J. (1971) *J. L. Ann. Chem.* **750**, 120.

Le spectre de RMN (60 MHz, CDCl_3 , ppm) est compatible avec la structure **1a**: 2,35, *s* (N-Me); 3,91 et 3,97, *s* (OMe); 5,85, *s* (méthylène-dioxy); 6,50, *s* ($\text{C}_{(5)}\text{-H}$ et $\text{C}_{(9)}\text{-H}$); 6,77 et 7,05, *d* (J 8 Hz), ($\text{H-C}_{(5)}\text{-C}_{(6)}\text{-H}$); 10,5 *s* (H-C=O). La présence du groupe aldéhyde aromatique est confirmée par le spectre IR ($\nu \text{ cm}^{-1}$ 1680).

Spectre UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$: 288 nm, $\epsilon = 78000$. La sommation de toutes ces données conduit ainsi à attribuer à la canadaline la structure **1a**.



La canadaline est réductible par le NaBH_4 ou le borodéutérure de sodium; dans ce dernier cas, on obtient un produit amorphe, monodéutérié (après isolement en présence d'eau), qui est purifié par chromatographie sur couche de Kieselgel (hexane-acétate d'éthyle, 1:1; R_f : 0,50). Le SM présente un pic de base à m/e 190 (comme la canadaline), un pic moléculaire à m/e 372 et un pic à m/e 371, ces deux derniers étant d'intensités identiques ($< 1\%$). Le spectre de RMN s'accorde avec la structure **1b** (60 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 2,24, *s* (N-Me); 3,86 et 3,92, *s* (O-Me); 4,48 et 4,78, *t* ($\text{C}_{(7)}\text{-H}$); 5,47, *m*, échangeable avec D_2O , ($\text{C}_{(7)}\text{-OH}$); 5,95, *s* ($\text{C}_{(7)}\text{-H}_2$); 6,05 et 6,67, *s* ($\text{C}_{(5)}\text{-H}$ et $\text{C}_{(9)}\text{-H}$); 6,84, *d* (J 8 Hz), ($\text{H-C}_{(5)}\text{-C}_{(6)}\text{-H}$). Des parties souterraines d'*H. canadensis*, a également été isolée la 1- α -hydrastine,² déjà connue et qui représente un état d'oxydation supérieur à celui de la canadaline.

EXPÉRIMENTAL

Isolement de la canadaline. Les parties souterraines séchées et broyées d'*H. canadensis* (1 kg) sont extraites par de l'EtOH à 95°; après distillation sous pression réduite de l'alcool, le résidu est repris par une soln aq. d'HOAc à 3% laquelle est extraite par l'Et₂O; les alcaloïdes extraits par l'Et₂O ont déjà fait l'objet d'une publication.²

La phase aqueuse acide est alcalinisée par l'ammoniaque jusqu'à pH 8 puis extraite par l'Et₂O; le résidu étheré est chromatographié sur gel de silice (éluant: $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-MeOH}$ 100-0 à 93-7). CCM des 6 fractions (98-2, 97-3, 96-4, 95-5, 94-6, 93-7) révèle la présence de 8 alcaloïdes, dont la 1- β -hydrastine (98-2). La fraction 93-7 contient 2 alcaloïdes, d'après CCM ($\text{CHCl}_3\text{-MeOH}$, 9:1). R_f : 0,24 et 0,40. La canadaline correspond à ce dernier R_f et est isolée par chromatographie du mélange sur colonne de silice (éluant: Et₂O saturé d'ammoniaque).

² GLEYE, J. et STANISLAS, E. (1972) *Plantes Méd. Phyto*, **6**, 306.