

ALCALOÏDES DU *CABUCALA FASCICULATA*

F. TITEUX, M. MANSOUR, M.-M. DEBRAY*, L. LE MEN-OLIVIER, et J. LE MEN

Faculté de Pharmacie, E.R.A. C.N.R.S. 319, 51 rue Cognacq-Jay-51096 Reims Cedex, France

(Reçu le 8 Janvier 1974)

Key Word Index—*Cabucala fasciculata*, Apocynaceae, indole and oxindole alkaloids: lochnerimine, carapanaubine, 10,11-dimethoxy-isomitraphylline, rauvoxinine, cabucine, cabucimine, cabérine, cabucraline, *O*-méthylakuummine, new alkaloids

Introduction. Dans le cadre de l'étude chimiotaxinomique du genre *Cabucala*,^{1,2} la présente note décrit les alcaloïdes présents dans les feuilles, tiges et écorces de tige, racines et écorces de racine du *C. fasciculata*.

Plante. Les échantillons ayant servi à ce travail ont été récoltés par l'un de nous (M.-M.D) à Manakara et à Vohipeno dans l'île de Madagascar. Les herbiers correspondants (1251 et 1254 M.-M.D) soumis pour identification à F. Markgraf[†] ont montré qu'il s'agissait du *Cabucala fasciculata* Pichon.³

Isolement des alcaloïdes. Les alcaloïdes totaux (A.T) ont été isolés des divers organes par le procédé usuel et avec les rendements suivants (g/kg): feuilles 25, tiges 15, écorces de tige 25,7, racines 54, écorces de racine 109. La solution benzénique d'alcaloïdes totaux est filtrée sur alumine. L'élution progressive par C_6H_6 , Et_2O , MeOH conduit à des fractions qui sont regroupées en fonction de leur composition qualitative semblable, contrôlée par CCM. Les alcaloïdes purs sont isolés de ces fractions, soit par une seconde chromatographie sur colonne d'alumine, soit par chromatographie sur plaques préparatives. Ils sont ensuite éventuellement purifiés par cristallisation. Sont ainsi isolés, avec les pourcentages indiqués par rapport aux A.T, et par ordre de polarité croissante, à partir des feuilles, sept alcaloïdes: A (0,1%), B (10%), C (3%), D (10%), E (12%), F (10%), G (40%) et à partir des tiges, écorces de tige, racines et écorces de racine qui présentent des compositions qualitatives et quantitatives semblables, huit alcaloïdes: H et I (chacun 0,1%), J (40%), K (1%), L (20%), M (1%), N et O (inférieurs à 0,5%). Un alcaloïde est présent dans les trois organes: 1 = H. Neuf alcaloïdes ont été identifiés à des alcaloïdes connus par comparaison directe [CCM, UV, IR, MS. (α)_D] avec des échantillons de référence: A = H = (–) lochnerimine, D = (–) carapanaubine, E = (+) dimethoxy-10,11 isomitraphylline, G = (+) rauvoxinine, J = (–) cabucine, L = cabucimine, M = (–) cabérine, N = (–) *O*-méthylakuummine,⁴ O = (–) cabucraline. Les cinq autres alcaloïdes apparemment nouveaux, sont décrits ci-dessous.

Caractères des nouveaux alcaloïdes B caboxine-A: $C_{22}H_{26}O_5N_2$ (M^+ 398), F 195–210°, (α)_D –68° ($CHCl_3$), UV (MeOH) λ_{max} 224, 244, 286, 294 nm, IR ν_{CO} ester conjugué et lactame 1700–1640 cm^{-1} , RMN[‡]: d (3H) 1.39 (J 6 Hz), deux s (3H chacun) à 3.60 et 3.79, o (1H) 4.36 (J 10 Hz, J' 6 Hz), d (1H) 7.15 (J 9 Hz), d (1H) 6.52 (J 2 Hz), q (1H) 6.62 (J 2 Hz).

* Centre O.R.S.T.O.M. B.P. 434-Tananarive, Madagascar

† Nous remercions le Professeur F. Markgraf pour cette identification

‡ RMN déterminé dans $CDCl_3$, déplacements indiqués en ppm par rapport au TMS servant d'indicateur interne

¹ DOUZOUA, L., DEBRAY, M.-M., BELLÉ, P., OLIVIER, L. et LE MEN, J. (1972) *Ann. Pharm. Fr.* **30**, 199

² DOUZOUA, L., MANSOUR, M., DEBRAY, M.-M., LE MEN-OLIVIER, L. et LE MEN, J. (1973) *Phytochemistry* **12**,

³ PICHON, M. (1948) *Notulae Systematicae* **13**, 3, 204

⁴ JOLLE, J. A. et SMITH, G. F. (1962) *J. Chem. Soc.* 312

J' 9 Hz), s (1H) 7,42; MS: M^+ 398, principaux pics à m/e 223 et 69. *C isocaboxine-B*: $C_{22}H_{26}O_5N_2$ (M^+ 398); amorphe; $(\alpha)_D + 53^\circ$ ($CHCl_3$); UV λ_{max} 224, 244, 286 et 294 nm; IR ν_{CO} ester conjugué et lactame 1720 et 1620 cm^{-1} ; RMN: d (3H) 1,21 (J 6 Hz), deux s (3H chacun) 3,62 et 3,80, o . (1H) 4,20 (J o Hz, J' 6 Hz), d (1H) 7,28 (J 9 Hz), d (1H) 6,48 (J 2 Hz), q (1H) 6,52 (J 2 Hz, J' 9 Hz), s (1H) 7,42; MS: M^+ 398, principaux pics à m/e 223 et 69. *F isocaboxine-A*: $C_{22}H_{26}O_5N_2$ (M^+ 398); F (130) 188° ; $(\alpha)_D + 31,7^\circ$ ($CHCl_3$); UV λ_{max} 222, 244, 286 et 294 nm; IR ν_{CO} ester conjugué et lactame 1725–1640 cm^{-1} ; RMN: d (3H) 1,25 (J 6 Hz), deux s (3H chacun) 3,43 et 3,80; o . (1H) 4,21 (J 3 Hz, J' 6 Hz), d (1H) 7,01 (J 9 Hz), d (1H) 6,55 (J 2 Hz), q (1H) 6,50 (J 2 Hz, J' 9 Hz), s (1H) 7,40; MS: M^+ 398, principaux pics à m/e 223 et 69. *I cabulatine*: $C_{22}H_{26}O_4N_2$ (M^+ 382); F 238–240°; $(\alpha)_D - 68^\circ$ ($CHCl_3$); UV λ_{max} 232 et 298 nm; IR ν_{CO} ester conjugué 1690 et 1630 cm^{-1} ; RMN: s (1H) 1,28, d (3H) 1,38 (J 6 Hz), deux s (3H chacun) 3,76 et 3,80; o . (1H) 4,48 (J 10 Hz, J' 6 Hz), d (1H) 7,30 (J 10 Hz), d (1H) 6,68 (J 2 Hz), q (1H) 6,72 (J 2 Hz, J' 10 Hz), s (1H) 7,56; MS: M^+ 382, principaux pics à m/e : 381, 367, 351, 323, 281, 253, 214, 200, 199, 186. *K monométhoxyoxindole*: $C_{22}H_{26}O_5N_2$ (M^+ 396); F 212, $(\alpha)_D + 234$ ($CHCl_3$); UV λ_{max} 230, 280 et 310 nm; IR ν_{CO} ester conjugué et lactame 1620 et 1700 cm^{-1} ; RMN: d (3H) 1,12 (J 6 Hz) deux s (3H chacun) 3,70 et 3,78; o . (1H) 4,30 p.p.m. (J 3 Hz, J' 6 Hz), d (1H) 7,30 (J 9 Hz), d (1H) 6,98 (J 2 Hz), q (1H) 6,82 (J 2 Hz, J' 9 Hz), s (1H) 7,45; MS: M^+ 398, principaux pics à m/e : 223 et 69.

Tout comme dans le cas du *C. erythrocarpa*^{1,2} l'alcaloïde majeur, contenu dans les tiges et racines est la cabucine (= méthoxy-10 ajmalicine) qui apparaît constituer l'alcaloïde le plus typique du genre *Cabucala*. Mais dans les feuilles, les alcaloïdes les plus abondants sont du type diméthoxyoxindole (carapanaubine et diméthoxy-10,11 isomitraphylline); les hétéroyohimbines correspondant aux deux diméthoxyoxindoles des feuilles ne semblent présents dans aucun organe de cette plante.

Phytochemistry, 1974 Vol 13, pp 1621 to 1622 Pergamon Press Printed in England

ALKALOIDS OF *TABERNAEMONTANA DIVARICATA**

KANWAL RAJ, ABOO SHOEB, RANDHIR S. KAPIL and SATYA P. POPLI

Central Drug Research Institute, Lucknow, India

(Received 8 November 1973)

Key Word Index—*Tabernaemontana divaricata*, *Apocynaceae*, varietal differences, coronaridine, voacangine, voaphylline, tabernaemontanine, lochnericine

THE PLANTS of genus *Tabernaemontana* are fairly widely distributed constituting one of the most abundant groups of *Apocynaceae* and have extensively been examined for their alkaloidal constituents.^{1–3} *T. divaricata* R. Br. ex Roem and Schult is grown throughout India in gardens as an ornamental shrub. This species is represented by two varieties; one

* Communication No 1858 from Central Drug Research Institute, Lucknow

¹ GORMAN, M., NEUSS, N., CONE, N. J. and DEYRUP, J. A. (1960) *J. Am. Chem. Soc.* **8**, 1142

² HUQ, M. E., ZAKIRULLAH, S. M. and WARS, S. A. (1967) *Sci. Res., Dacca* **4**, 165

³ DELLE MONACHE, G., D'ALBUQUERQUE, I. L., DELLE MONACHE, F. and MARINI-BETTOLO, G. B. (1972) *Atti Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis. Mat. Natur. Rend.* **52**, 375