

ALCALOÏDES DU *CABUCALA ERYTHROCARPA* VAR. *ERYTHROCARPA*

L. DOUZOUA, M. MANSOUR, M.-M. DEBRAY*, L. LE MEN-OLIVER et J. LE MEN

Faculté de Pharmacie, 51 rue Cognacq-Jay, 51096 Reims Cedex, France

(Reçu le 8 janvier 1974)

Key Word Index—*Cabucala erythrocarpa* var. *erythrocarpa*; Apocynaceae; indole and dihydroindole alkaloids; aricine; akuammicine; akuammine; cabucine; cabucinine; minovincine; ochropamine; quebrachidine; réserpine; vellosimine; new alkaloids.

Isolément des alcaloïdes: Les alcaloïdes totaux (A.T) ont été isolés par le procédé déjà des écorces de racine du *Cabucala erythrocarpa* (Vatke) Mgf. de trois alcaloïdes: cabucine, cabucinine et réserpine. La présente étude complémentaire porte sur les feuilles et écorces de tige de la même espèce.

Plante: Les échantillons de plantes ayant servi à ce travail ont été récoltés à Madagascar par l'un de nous (M.-M.D). L'herbier correspondant (1256 M.-M.D), soumis pour identification à F. Markgraf†, montre qu'il s'agit du *C. erythrocarpa* (Vatke) comb. nov. Mgf. var. *erythrocarpa*.²

Isolément des alcaloïdes: Les alcaloïdes totaux (A.T) ont été isolés par le procédé déjà décrit.¹ Les rendements sont les suivants: feuilles 30 g/kg, écorces de tige 24 g/kg. La solution benzénique d'alcaloïdes totaux est chromatographiée sur alumine. L'élution progressive par: C₆H₆, mélanges C₆H₆-Et₂O en proportions croissantes d'Et₂O (1 à 10%), Et₂O pur, mélanges Et₂O-MeOH en proportions croissantes de MeOH (0.5 à 5%) conduit à des fractions qui sont regroupées en fonction de leur compositions qualitative semblable, contrôlée par CCM. Les alcaloïdes purs sont isolés de ces fractions par le procédé de chromatographie préparative sur plaque et éventuellement purifiés par cristallisation.

Sont ainsi isolés, selon les pourcentages indiqués par rapport aux alcaloïdes totaux et par ordre de polarité croissante, à partir des feuilles, huit alcaloïdes: A (16%), B- (13%), C-, D-, E- et F-environ 1% chacun, G et H (0,3%) et à partir des écorces de tige, neuf alcaloïdes: I (6%), J, K, L et M (0,3 à 0,1%), N, O, P, et Q (environ 0,05%). Deux alcaloïdes sont présents dans les deux organes: A- = N et B = I. Dix alcaloïdes ont été identifiés à des alcaloïdes connus par comparaison directe [CCM, UV, IR, MS, (x)_D] avec des échantillons de référence: A = N = (-) quebrachidine; B = I = (-) cabucine, C = (-) ochropamine, D = (-) akuammicine, E = (-) akuammine, F = (-) lochnérinine, J = cabucinine, L = (-) aricine, M = (-) minovincine, O = (+) vellosimine. Les cinq autres, apparemment nouveaux, sont ci-dessous décrits.

Caractères des cinq nouveaux alcaloïdes: H = *Cabumamine*: C₂₃H₃₀O₄N₂ (M⁺ 398), F 245-248°; [α]_D - 110° (CHCl₃); UV (MeOH) λ_{max} 252-330 nm; IR νCO 1720 cm⁻¹; RMN: q dissymétrique (3H) 1,72 (J 7 Hz, J' 2 Hz), trois s (3H chacun) à 2,62, 3,72 et 3,82.

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

† Nous remercions le Professeur F. Markgraf pour cette identification.

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

² MARKGRAF, F. (1971) *Adansonia* **10**, 511.

syst. AB 2s (1H) 4,02 et 4,21, *q* (1H) 5,37, ainsi que 3 protons situés dans la zone aromatique sous les signaux suivants: *d* (1H) 6,14 (*J* 9 Hz), *q* (1H) 6,60 (*J* 9 Hz, *J'* 2,5 Hz) et *d* (1H) 6,92 (*J* 2,5 Hz); MS: M^+ 398, principaux pics à *m/e*: 382, 367, 352, 339, 324, 295, 293, 279, 243, 201, 188, 187, 174 et 156. Par chauffage modéré en milieu alcalin la cabuamine se transforme, avec perte des éléments du formal, en l'alkaloïde *G*. *G* = *Desformo-carbuamine*: $C_{22}H_{28}O_3N_2$ (M^+ 368); amorphe; $[\alpha]_D - 112^\circ$ ($CHCl_3$); UV (MeOH) λ_{max} 252 et 325 nm; IR ν_{CO} 1740 cm^{-1} ; RMN: *q* dissymétrique (3H) 1,60 (*J* 7 Hz, *J'* 2 Hz); trois *s* (3H chacun) à 2,59, 3,72, et 3,79, *q* (1H) 5,38, ainsi que 3 protons situés dans la zone aromatique apparaissant sous des signaux analogues à ceux de la cabuamine; MS: M^+ 368, principaux pics à *m/e* 353–352, 340, 309, 245, 201, 188, 187, 184, 174, et 156. *K* = *Caberine*: $C_{22}H_{28}O_4N_2$ (M^+ 384); F 182°; $[\alpha]_D - 37^\circ$ ($CHCl_3$); UV (MeOH) λ_{max} 250–298 nm; IR ν_{CO} 1725 cm^{-1} ; RMN: trois *s* (3 H chacun) à 2,78, 3,76 et 3,78, *d* (3 H) 1,28 (*J* 7 Hz) ainsi que trois protons situés dans la zone aromatique: *d* (1 H) 6,95 (*J* 8 Hz), *q* (1 H) 6,26 (*J* 8 Hz, *J'* 2 Hz) et *d* (1 H) 6,22 (*J* 2 Hz); MS: M^+ 384, principaux pics à *m/e* 369, 352, 341, 325, 200 et 160. Par chauffage au reflux dans le méthanol anhydre saturé de gaz chlorhydrique sec, la cabérine se transforme en l'alkaloïde *Q*. *Q* = *Caberoiline*: $C_{21}H_{26}O_4N_2$ (M^+ 370); $[\alpha]_D - 35^\circ$ ($CHCl_3$); UV (MeOH) λ_{max} 245 et 295 nm; IR ν_{CO} 1750 cm^{-1} ; RMN tout à fait analogue à celui de la cabérine, ne comporte plus de singulet à 3,78; MS: M^+ 370, principaux pics à 365, 342, 340, 325, 314, 243, 196, 188–187, 174. *P* = *Cabucraline*: $C_{22}H_{28}O_3N_2$ (M^+ 368); amorphe; $[\alpha]_D - 46^\circ$ ($CHCl_3$); UV (MeOH) λ_{max} 250 et 298 nm; IR ν_{CO} 1730 cm^{-1} ; RMN: *s* (3H) 2,77, *s* (6H) 3,74 *q* (3H) 1,50 (*J* 7,5 Hz, *J'* 2 Hz), *q* (1H) 5,48 (*J* 7,5, *J'* 2 Hz), ainsi que trois protons situés dans la zone aromatique: *d* (1 H) 6,83 (*J* 9 Hz), *q* (1 H) (*J* 9 Hz, *J'* 2 Hz) et *d* (1 H) 6,18 (*J'* 2 Hz); MS: M^+ 368, principaux pics à *m/e* 309, 295, 194, 188, 187, 139 et 122.

Discussion. Si la cabucine (= méthoxy-10 ajmalicine) est l'alkaloïde le plus caractéristique du *C. erythrocarpa*, les feuilles de cette espèce sont riches en québrachidine.

Phytochemistry, 1974, Vol. 13, pp. 1995 to 1996. Pergamon Press. Printed in England.

ALCALOÏDES DU *PANDACA CALCAREA* ET *PANDACA DEBRAYI*

M. J. HOIZEY, M.-M. DEBRAY*, L. LE MEN-OLIVIER et J. LE MEN

Faculté de Pharmacie 51 rue Cognacq-Jay, 51096 Reims Cedex, France

(Reçu le 8 janvier 1974)

Key Word Index—*Pandaca calcarea* and *P. debrayi*; Apocynaceae; indole alkaloids; dregamine; apparicine; new alkaloids; chemotaxonomy.

Plantes. Les échantillons de plantes utilisés pour ce travail ont été récoltés à Madagascar: le *Pandaca calcarea* (Pichon) Mgf.¹ (syn. *Tabernaemontana calcarea* Pichon²), par

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

¹ MARKGRAF, F. (1970) *Adansonia* **10**, 23.

² PICHON, M. (1948) *Notulea Systematica* **13**, 230.