

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'alcaloïde *G*. *G* = *Desformo-carbuamine*:  $C_{22}H_{28}O_3N_2$  ( $M^+$  368); amorphe;  $[\alpha]_D$  =  $-112^\circ$  ( $CHCl_3$ ); UV ( $MeOH$ )  $\lambda_{max}$  252 et 325 nm; IR  $\nu CO$   $1740\text{ cm}^{-1}$ ; 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*  $182^\circ$ ;  $[\alpha]_D$  =  $-37^\circ$  ( $CHCl_3$ ); UV ( $MeOH$ )  $\lambda_{max}$  250–298 nm; IR  $\nu CO$   $1725\text{ cm}^{-1}$ ; RMN: trois *s* (3H chacun) à 2,78, 3,76 et 3,78, *d* (3H) 1,28 (*J* 7 Hz) ainsi que trois protons situés dans la zone aromatique: *d* (1H) 6,95 (*J* 8 Hz), *q* (1H) 6,26 (*J* 8 Hz, *J'* 2 Hz) et *d* (1H) 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'alcaloïde *Q*. *Q* = *Caberoline*:  $C_{21}H_{26}O_4N_2$  ( $M^+$  370);  $[\alpha]_D$  =  $-35^\circ$  ( $CHCl_3$ ); UV ( $MeOH$ )  $\lambda_{max}$  245 et 295 nm; IR  $\nu CO$   $1750\text{ cm}^{-1}$ ; 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 ( $MeOH$ )  $\lambda_{max}$  250 et 298 nm; IR  $\nu CO$   $1730\text{ cm}^{-1}$ ; 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* (1H) 6,83 (*J* 9 Hz), *q* (1H) (*J* 9 Hz, *J'* 2 Hz) et *d* (1H) 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'alcaloïde 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.<sup>1</sup> (syn. *Tabernaemontana calcarea* Pichon<sup>2</sup>), par

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

<sup>1</sup> MARKGRAF, F. (1970) *Adansonia* **10**, 23.

<sup>2</sup> PICHON, M. (1948) *Notulae Systematica* **13**, 230.

Henri Jacquemin, à Andipatra, au nord de Vohemar et le *P. debrayi* par l'un de nous (M.-M. D) à Sambava, au nord-est de Vohemar. Les échantillons d'herbier respectifs: 255 H.J., pour la première espèce, et 458 M.M.D, 1637 M.M.D, pour la seconde, ont été soumis pour identification à F. Markgraf\*.

*Isollement des alcaloïdes.* Une même technique a été utilisée pour chacun des organes des deux espèces. Les alcaloïdes totaux (A.T.), isolés par le procédé déjà décrit,<sup>3</sup> à l'occasion de l'étude préliminaire du *P. calcarea*, sont d'abord soumis à une cristallisation dans l'acétone en vue d'en séparer, par filtration, la majeure partie de la drégamine présente. Les alcaloïdes secondaires, restant dans les solutions mères, sont, après élimination de l'acétone, repris par le C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> et chromatographiés sur alumine. Sont ainsi élusés, par ordre de polarité croissante, les alcaloïdes *A B C* et *D*. A l'aide du réactif cérique (sulfate cérique ammoniacal en solution dans l'acide phosphorique concentré) *A* et *B* donnent une franche coloration bleue, *D* une coloration grise alors que *C* ne se colore pas. Chacun de ces quatre alcaloïdes est ensuite purifié par le procédé usuel de CCM préparative sur silice (solvants: C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>—Et<sub>2</sub>O—MeOH (4:4:1). Les alcaloïdes *D* et *C* ont respectivement été identifiés à la (—)apparicine et à la (—)drégamine. Les alcaloïdes *A* et *B*, apparemment nouveaux, ont respectivement reçu les noms de pandoline et pandine. Les rendements suivants sont observés dans le cas du *P. calcarea*; écorces de racine et écorces de tige: A.T. 48 à 50 g/kg, dont 75% de drégamine; feuilles: A.T. 35 g/kg constitués de drégamine (50%), pandine (3%), pandoline (0,3%) et apparicine (0,7%); dans le cas d'un *P. debrayi*; écorces de racine: A.T. 101 g/kg et écorces de tige: A.T. 46 g/kg constitués essentiellement par la drégamine; feuilles A.T. 30 g/kg, renfermant: drégamine (13%), pandine (13%) et pandoline (3%).

*Principaux caractères de la pandoline et de la pandine.* *Pandoline:* amorphe,  $[\alpha]_D + 417^\circ$  (MeOH); C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (M<sup>+</sup> 354); UV (MeOH neutre)  $\lambda_{\max}$  nm (log  $\epsilon$ ) 225 (3,85), 298 (3,80) et 328 (3,92); IR: νCO ester conjugué 1680 et 1620 cm<sup>-1</sup>; RMN (CDCl<sub>3</sub>): *t* (3H) 0,95 ppm, *s* (3H) 3,95 ppm; *m* (4H aromatiques) entre 6,9 et 7,3 ppm; MS: M<sup>+</sup> 354, principaux pics à *m/e* 323, 295, 264, 239, 214, 140 et 122.

*Pandine:* *F* 108–113°;  $[\alpha]_D + 273^\circ$  (MeOH); C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (M<sup>+</sup> 352); UV (MeOH neutre)  $\lambda_{\max}$  nm (log  $\epsilon$ ) 220 (3,04), 295 (2,93) et 325 (3,15); IR: CO ester conjugué 1670–1610 cm<sup>-1</sup>; RMN (CDCl<sub>3</sub>): *t* (3H) 1,0 ppm, *s* (3H) 3,76 ppm; *m* (4H aromatiques) entre 6,9 et 7,3 ppm; MS: M<sup>+</sup> 352, principaux pics à *m/e* 295, 239, 238, 206, 193, 180, 167, 165, 144.

*Discussion: chimiotaxinomie.* Bien que morphologiquement très distincts, le *P. calcarea* et le *P. debrayi* sont très semblables du point de vue de leurs constituants alcaloïdiques. Par leur richesse en alcaloïde du type  $\alpha$ -acyl indole (drégamine), ces deux espèces s'apparentent au *P. mauritiana*,<sup>4</sup> riche en vobasine et drégamine. Elles se distinguent par contre nettement des quatre espèces suivantes *P. eusepaloïdes*,<sup>3</sup> *P. crassifolia*,<sup>3</sup> *P. stellata*<sup>3</sup> et *P. retusa*<sup>3,5,6</sup> renfermant essentiellement des alcaloïdes du type *iboga*. Sous réserve d'études ultérieures, les espèces malgaches du genre *Pandaca* semblent ainsi se diviser, du point de vue chimique, en deux taxons nettement différenciés par la nature des alcaloïdes présents.

\* Nous remercions le Professeur F. Markgraf pour ces identifications.

<sup>3</sup> HOIZY, M. J., OLIVIER, L., DEBRAY, M.-M., QUIRIN, M. et LE MEN, J. (1970) *Ann. Pharm. fr.* **28**, 127.

<sup>4</sup> PICOT, F., LALLEMAND, F., BOITEAU, P. et POTIER, P. (1974) *Phytochemistry* **13**, in press.

<sup>5</sup> LE MEN-OLIVIER, L., RICHARD, B. et LE MEN, J. (1974) *Phytochemistry* **13**, 280.

<sup>6</sup> PICOT, F., BOITEAU, P., DAS, G. B., POTIER, P. et ANDRIANTSIFERANA, M. (1973) *Phytochemistry* **12**, 2517.