

*Phytochemistry*, 1975, Vol. 14, p. 1648. Pergamon Press. Printed in England.

## ALCALOIDES DU *CABUCALA TORULOSA*

F. TITEUX, B. RICHARD, 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 11 décembre 1974)

**Key Word Index**—*Cabucala torulosa*; Apocynaceae; indole and dihydroindole alkaloids: tetrahydroalstonine, aricine, cabucine, vincamajine, quebrachidine, cabucraline.

**Introduction.** Poursuivant l'étude chimiotaxinomique du genre *Cabucala* [1-3], nous décrivons dans cette note les alcaloïdes présents dans les feuilles, les écorces de tige et de racine du *C. torulosa*.

**Plante.** Les échantillons ayant servi à ce travail ont été récoltés dans la réserve forestière de Mandana près de Fort-Dauphin dans l'île de Madagascar par Razafindrambao. Il s'agit du *Cabucala torulosa* Pichon [4], espèce très rare, récolté jusqu'à présent dans deux localités fort éloignées: à Sambarino et dans la vallée du Mangore, situées respectivement au nord-ouest et au centre-est de cette même île.

**Isolement des alcaloïdes.** Les alcaloïdes totaux (A.T.) ont été isolés par le procédé usuel avec les rendements suivants (g/kg): feuilles 2, écorces de tige 1, écorces de racine 43. Les A.T. issus des écorces de tige sont séparés par chromatographie sur plaques préparatives tandis que les solutions benzéniques des A.T. des écorces de racine et des feuilles sont filtrées sur alumine. L'élution progressive par  $C_6H_6$ ,  $Et_2O$ , MeOH conduit à des

fractions regroupées selon leur composition qualitative semblable (CCM). Les alcaloïdes sont isolés de ces fractions, soit par chromatographie sur colonne d'alumine, soit par chromatographie sur plaques préparatives. On isole ainsi, avec les pourcentages par rapport aux A.T., et par ordre de polarité croissante à partir des feuilles: un alcaloïde *A* (10%) et à partir des écorces de tige et des écorces de racine qui présentent des compositions qualitatives semblables: 5 alcaloïdes *B* (19%), *C* (7%), *D* (15%), *E* (11%), *F* (1%). Tous ces alcaloïdes ont été identifiés à des alcaloïdes connus par comparaison directe [CCM, UV, IR, SM, ( $\alpha$ )<sub>D</sub>] avec des échantillons de référence: *A* = (−)tétrahydroalstonine, *B* = (−)aricine, *C* = (−)cabucine, *D* = (−)vincamajine, *E* = (+)québrachidine, *F* = (−)cabucraline.

## REFERENCES

1. Douzoua, L., Debray, M.-M., Bellet, 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**, 1994.
3. Titeux, F., Mansour, M., Debray, M.-M., Le Men-Olivier, L. et Le Men, J. (1974) *Phytochemistry* **13**, 1620.
4. Pichon, M. (1948) *Notulae Systematicae* **13**, 3, 204.

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

*Phytochemistry*, 1975, Vol. 14, pp. 1648-1649. Pergamon Press. Printed in England.

## ALCALOIDES DES FEUILLES DU *PANDACA MINUTIFLORA*

N. PETITFRERE, A. M. MORFAUX, M. M. DEBRAY,\* L. LE MEN-OLIVIER et J. LE MEN

Faculté de Pharmacie, E.R.A., C.N.R.S. No. 319, 51 rue Cognacq-Jay, 51096 Reims Cedex, France

(Reçu le 1 janvier 1975)

**Key Word Index**—*Pandaca minutiflora*; Apocynaceae, indole alkaloids: (−)vobasine, (−)coronaridine, (+)vincadifformine, (+)stemmadénine, (+)condylocarpine, (+)5,6,5',6'tetrahydropréscamine, (+)tubotaiwine.

**Introduction.** Dans le cadre de notre étude chimiotaxinomique du genre *Pandaca* [1], la

présente note décrit les alcaloïdes présents dans les feuilles du *Pandaca minutiflora* Mgf [2].

**Plante.** L'échantillon ayant servi à ce travail (herbier no. 1521 M.M.D.), récolté par l'un de

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

nous (M.-M.D) dans la région de DIEGO dans l'île de Madagascar a été identifié par F. Markgraf.†

*Isolement et caractérisation des alcaloïdes.* Les alcaloïdes totaux (A.T.) ont été isolés par le procédé usuel avec un rendement de 19,2 g/kg de feuilles. L'analyse des A.T., par ccm révèle l'existence d'une dizaine d'alcaloïdes. Les pourcentages de chacun d'eux, indiqués par rapport aux A.T., sont évalués par fluorodensitométrie directement sur plaque. Neuf alcaloïdes sont ainsi décelés par ordre de polarité croissante: A (2%), B (3%), C (11%), D (14%), E (4%), F (12,5%), G (6%), H (6%), I (9%).

Les A.T. en solution dans le mélange benzène-cyclohexane (1:1), sont filtrés sur une colonne d'alumine. L'élution progressive par C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, Et<sub>2</sub>O, MeOH, conduit à des fractions regroupées selon leur composition qualitative semblable (ccm). Sept alcaloïdes purs sont isolés de ces fractions, soit par chromatographie sur colonne d'alumine, soit par chromatographie sur plaques préparatives. Cinq d'entre eux ont été identifiés à des alcaloïdes connus par comparaison directe (ccm, UV, IR, SM, ( $\alpha$ )<sub>D</sub>) avec des échantillons de référence: C: (+)tubotaïwine;‡ D: (+)condylocarpine; G: (–)vobasine; H: (–)coronaridine; I: (+)vincadifformine. La confrontation des constantes [UV, IR, RMN, SM, ( $\alpha$ )<sub>D</sub>] avec celles publiées [3] a permis

d'identifier B à la (+)stemmadénine. Si les caractéristiques spectrales de E-UV:  $\lambda_{\max}$  (MeOH) 227, 287, 295, 330 nm; IR: trois bandes intenses à 1730, 1680, 1610 cm<sup>-1</sup>; SM: absence du pic M<sup>+</sup> à *m/e* 680, principaux pics à *m/e*, 340, (PM/2), 309, 281, 229, 214, 168, 167, 154, 126 (100%) et 124; RMN: 2 singulets de 3 protons correspondant à 2 carbométhoxy à 3,77 et 3,58 ppm.—sont identiques à celles de la (–)5,6,5',6'tétrahydro-*représécamine* [( $\alpha$ )<sub>D</sub> –1,9° (EtOH)] isolée de *Rhazia orientalis* par Cordell *et al.*, [4] le pouvoir rotatoire trouvé ( $\alpha$ )<sub>D</sub> +57° (EtOH) semble indiquer que E correspond à l'un des nombreux autres stéréoisomères possibles possédant un tel squelette.

*Conclusion.* Par la nature très variée des alcaloïdes présents, le *Pandaca minutiflora* apparaît, tout comme le *Pandaca ochracea*, une espèce très évoluée du genre *Pandaca*. Ces deux espèces constituent avec les *Catharanthus* et le *Conopharyngia durissima*, les rares apocynacées à renfermer simultanément des alcaloïdes indoliques des trois types fondamentaux.

#### BIBLIOGRAPHIE

1. Zeches, M., Debray, M.-M., Ledouble, G., Le Men-Olivier, L. et Le Men, J. (1975) *Phytochemistry* **14**, 1122 et références citées.
2. Markgraf, F. (1970) *Adansonia* **10**, 23.
3. Sandoval, A., Walls, F., Shoolery, J. N., Wilson, J. M., Budzikiewicz, H. et Djerassi, C. (1962) *Tetrahedron Letters* **10**, 409.
4. Cordell, G. A., Smith, G. F. et Smith, G. N. (1970) *Chem. Commun.* **4**, 191.

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

‡ Nous remercions Monsieur S. Mamatas pour la fourniture d'un échantillon authentique de tubotaïwine.

### ALCALOÏDES DU *PANDACA MOCQUERYSII* var. *PENDULA*

M. DE BELLEFON, M.-M. DEBRAY,\* L. LE MEN-OLIVIER et J. LE MEN

Faculté de Pharmacie, E.R.A. au C.N.R.S. no. 319, 51 rue Cognacq-Jay, 51096 Reims Cedex, France

(Reçu 4 January 1975)

**Key Word Index**—*Pandaca mocquersii*; Apocynaceae; (–)coronaridine; (–)voacangine; (–)voacangarine; (–)19-epivoacangarine; (–)heyneanine; one new alkaloid: (–)19-epiheyneanine.

*Introduction.* Dans le cadre de l'étude chimio-taxinomique du genre *Pandaca* (Apocynacées)

nous présentons ici l'isolement et l'étude des alcaloïdes présents dans les différents organes du *P. mocquersii* (Aug. DC.) Mgf. var. *pendula* Mgf. [1].

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