

CINNAMOYLHISTAMINE ET HORDENINE, ALCALOÏDES D'ACACIA SPIRORBIS*

CHRISTIANE POUPAT

Institut de Chimie des Substances Naturelles du C.N.R.S., 91190 Gif/Yvette, France

et

THIERRY SÉVENET

Laboratoire des Plantes Médicinales du C.N.R.S., B.P. 1264, Nouméa, Nouvelle-Calédonie

(Reçu le 30 juillet 1974)

Key Word Index—*Acacia spirorbis*; Leguminosae; N_x -cinnamoylhistamine; hordenine.

Le genre *Acacia* (Légumineuses–Mimosoïdées) regroupe de très nombreuses espèces, 700 à 900 suivant les auteurs [1], largement répandues dans toutes les régions tropicales et subtropicales, en particulier en Australie. Un certain nombre de ces espèces ont été étudiées pour y rechercher la présence éventuelle d'alcaloïdes.

Les alcaloïdes isolés sont des bases simples: β -phényléthylamine et N -méthyl- β -phényléthylamine [2–8], tryptamine et ses dérivés N -méthylé et N,N diméthylé [5,9–13], tyramine et N -méthyltyramine [8,14,15], hordenine [7,15], tétrahydroharmane et N -méthyltétrahydroharmane [13,16], N_x cinnamoylhistamine [17], nicotine [18,19] et calycotomine [19]. Les taux d'alcaloïdes sont variables d'une espèce à l'autre et, pour une même espèce, connaissent des variations saisonnières.

L'espèce que nous avons étudiée, *Acacia spirorbis* Labill. (série des Phyllodiniées), appelée localement "Gaïac" ("hmu" en langue de Lifou), provient de Nouvelle-Calédonie (Montravel). C'est un arbuste très commun, de 1 à 2 m de haut, rencontré aussi bien sur péridotites que sur terrains calcaires, dans les groupements secondaires. Aux Nouvelles-Hébrides, la plante est un véritable arbre de 8 à 10 m de haut. Les feuilles sont très réduites, et même le plus souvent inexistantes. Les tiges se transforment en phyllodes étroites, falciformes. L'inflorescence est un épi de fleurs jaunes, le fruit

une gousse spirallée caractéristique. La plante possède de nombreux usages en Nouvelle-Calédonie, tant domestiques (bois imputrescible très recherché pour la fabrication de poteaux de barrière) que médicaux (feuilles en usage externe pour soigner le paludisme,† écorces de tronc ou de racines en macération contre les rhumatismes).

Le matériel végétal étudié‡ (stade végétatif stérile) a été récolté en mars 1974 pour les écorces de racines et de tronc, en mai 1974 pour les tiges feuillées. Un seul composé a été identifié dans l'extrait des écorces de racines fraîches et dans celui des tiges feuillées, la N_x -trans cinnamoylhistamine. De l'extrait des écorces de tronc fraîches a été isolée, en plus de la N_x -trans cinnamoylhistamine, l'hordenine.

PARTIE EXPERIMENTALE

Dans les trois cas, l'extraction a été faite en continu par CH_2Cl_2 , après macération en milieu ammoniacal pendant 12 hr. Le produit brut obtenu a été traité par HCl à 5%: après lavage, les phases aqueuses ont été alcalinisées puis extraites par CH_2Cl_2 . A partir des écorces de racines fraîches, nous avons obtenu 0,15% d'extrait brut, des tiges feuillées, 0,02% et des écorces de tronc fraîches, 0,06%.

Les produits purs ont été séparés par CCE (gel de silice CHCl_3 -MeOH, 4:1): les écorces de racines contiennent 0,024% de N_x -cinnamoylhistamine, celles de tronc 0,025% de N_x -cinnamoylhistamine et 0,007% d'hordenine et les tiges feuillées 0,019% de N_x -cinnamoylhistamine. La N_x -cinnamoylhistamine a été cristallisée sous forme de base, du MeOH, l'hordenine sous forme de chlorhydrate du mélange EtOH-Et₂O. Les données spectrales des deux composés (IR, RMN, Masse) et leurs points de fusion sont en accord avec les données déjà publiées [7,17].

Remerciements—Nous remercions vivement Monsieur M. Schmid (Centre Orstom, Nouméa) pour les renseignements particulièrement précieux qu'il nous a apportés.

BIBLIOGRAPHIE

1. Hutchinson, J. (1964) *The Genera of Flowering Plants*, Oxford University Press.

* Partie 34 dans la série "Plantes de Nouvelle-Calédonie". Pour partie 33, voir M. Lounasmaa, Alcaloïdes mineurs de *Knightsia Deplanchei*, à paraître.

† Communication personnelle de A. Surleau.

‡ Un échantillon botanique a été déposé au Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris sous le numéro Sévenet 608.

2. White, E. P. (1954) *N.Z. J. Sci. Technol.* **35B**, 451.
3. Camp, B. J. et Lyman, C. M. (1956) *J. Am. Pharm. Assoc.* **45**, 719.
4. Camp, B. J. et Lyman, C. M. (1957) *Southwestern Vet.* **10**, 133.
5. White, E. P. (1957) *N.Z. J. Sci. Technol.* **38B**, 718.
6. Camp, B. J. et Moore, J. A. (1960) *J. Am. Pharm. Assoc.* **49**, 158.
7. Fitzgerald, J. S. (1964) *Australian J. Chem.* **17**, 160.
8. Camp, B. J. et Norwell, M. J. (1966) *Econ. Botany* **20**, 274.
9. Fitzgerald, J. S. et Sioumis, A. A. (1965) *Australian J. Chem.* **18**, 433.
10. Lou, V., Koo, W.-Y. et Ramstad, E. (1965) *Lloydia* **28**, 207.
11. Rovelli, B. et Vaughan, G. N. (1967) *Australian J. Chem.* **20**, 1299.
12. Arthur, H. R., Loo, S. N. et Lamberton, J. A. (1967) *Australian J. Chem.* **20**, 811.
13. Repke, D. B., Mandell, D. M. et Thomas, J. H. (1973) *Lloydia* **36**, 211.
14. Camp, B. J., Adams, R. et Dollahite, J. W. (1964) *Ann. N.Y. Acad. Soc.*, **111**, 744.
15. Adams, H. R. et Camp, B. J. (1966) *Toxicon* **4**, 85.
16. Johns, S. R., Lamberton, J. A. et Sioumis, A. A. (1966) *Australian J. Chem.* **19**, 1539.
17. Fitzgerald, J. S. (1964) *Australian J. Chem.* **17**, 375.
18. Fikenscher, L. H. (1960) *Pharm. Weekblad* **95**, 233.
19. Gupta, G. L. et Nigam, S. S. (1971) *Planta Med.* **19**, 55.

Phytochemistry, 1975, Vol. 14, pp. 1882-1883, Pergamon Press. Printed in England.

DITERPENES IN THE BARK OF *HYMENEAE COUBARIL*

ANITA J. MARSAIOLI*, HERMOGENES DE FREITAS LEITÃO FILHO†
and JAYR DE PAIVA CAMPELLO*

*Instituto de Química and †Instituto de Biologia, Universidade Estadual de Campinas, C.P. 1170,
Campinas, São Paulo, Brasil

(Received 26 February 1975)

Key Word Index—*Hymeneae coubaril*; Leguminosae; eperua-7,13 dien-15-oic acid; lab-13-en-8β-ol-15-oic acid (enantio); labdan-8β-ol-15-oic acid (enantio); sitosterol.

Plant. *Hymeneae coubaril* L. *Source.* Campinas, São Paulo, Brazil. *Uses.* The trunk resin has been used in the manufacture of varnish. It is also used in a syrup recommended for the treatment of bronchitis and an infusion of the bark is used for stomach troubles. *Previous work.* On resin [1-7]. *Present work.* Bark. A C₆H₆ extract of dried and finely ground leaves subjected to various chromatographic separations yielded a series of resin acids, three of which are listed below; and sitosterol identified by mp and mmp. The acids have been isolated previously from *Trachylobium verrucosum* Oliv. [8] and *Oxystigma oxiphyllum* Harms [9]; but not from other parts of the *Hymeneae coubaril* so far studied.

Eperua-7,13-dien-15-oic acid, eluted from a silica column with hexane-Et₂O, 8:2 and crystallized from EtOAc, had mp 116-117°, [α]_D²² -32 (c, 1.5, CHCl₃); δ (CDCl₃) 0.75 (s, -Me), 0.85 (s, -Me), 0.86 (s, -Me), 1.65 (s, C=C-CH₃), 2.15 (d, J 1 Hz, C=C-CH₃ conj.), 5.36 (m, C=C-H), 5.63 (m, C=C-H conj.), 11.90 (COOH). The IR spectrum showed strong absorptions at $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ 3500-2500 (COOH), 1700 (α,β unsat. C=O), 1645 (C=C conj.). M⁺ at m/e 304. These data suggested the

compound was a resin acid. When treated with CH₂N₂, it yielded an oily methyl ester, the spectral data of which were in accordance with those reported for eperua-7,13-dien-15-oate methyl ester [9].

Lab-13-en-8β-ol-15-oic acid (enantio), eluted from a silica column with hexane-Et₂O 4:6 and crystallized from Et₂O-limonene, had mp 147-148°, [α]_D²² -34 (c 3, CHCl₃). The IR spectrum had strong absorptions at $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ 3420 (-OH), 3250 (-OH), 1700 (C=O), 1650 (C=C, conj.). The PMR spectrum showed δ (CDCl₃) 0.83 (s, -Me), 0.86 (s, -Me), 0.95 (s, -Me) 1.13 (s, -Me), 2.16 (d, J 1 Hz, C=C-CH₃ conj.), 5.66 (m, C=C-H conj.). M⁺ at m/e 322. The structure was elucidated through the methyl ester and the product of its reduction with LiAlH₄. These compounds had physical data identical with those reported for the lab-13-en-8β-ol-15-oic acid (enantio) derivatives [8].

Labdan-8β-ol-15-oic acid (enantio) was eluted from a silica column with hexane-Et₂O 1:1, and then treated with CH₂N₂. The product, crystallized from Et₂O, had mp 82°, [α]_D²⁵ -4.0; M⁺ at m/e 338. The PMR spectrum was identical with that reported [8]. Reduction of the methyl ester