

genated derivative. However, the presence of M^{+} -70 (5%), M^{+} -98 (4%), M^{+} -112 (4%) and M^{+} -135 (5%) peaks supported the presence of one double bond in the structure (1).

Oxidation of the alkaloid with $KMnO_4$ in Me_2CO gave two acid spots on TLC, one of which was identified as piperonylic acid by comparison with an authentic sample of piperonylic acid obtained by the oxidation of piperine.

EXPERIMENTAL

Extraction and isolation. Air-dried coarsely powdered stems (1.25 kg) of *P. trichostachyon* were extracted (Soxhlet) with petrol (60–80°) for 70 hr. Residue (20 g) after the removal of the solvent was dissolved in C_6H_6 and chromatographed on a column of neutral Al_2O_3 . Late C_6H_6 and early $CHCl_3$ eluates after the removal of the solvent yielded a waxy crystalline material. This on rechromatography over neutral Al_2O_3 and elution with petrol–EtOAc yielded 1-piperetylpyrrolidine [1] and the compound (1) as a brownish waxy substance (0.535 g), repurified by PLC over Si gel, R_f 0.52 (EtOAc– C_6H_6 , 1:1).

Hydrolysis. Compound (1) (150 mg) in 10% alcoholic HCl (10 ml) was heated at 100° in a sealed ampoule for about 70 hr. The solvent was removed *in vacuo* and residue dissolved in H_2O and filtered to give insoluble residue (A) and filtrate (B). Residue (A) was dissolved in alcoholic KOH (5%, 10 ml) and acidified with dil HCl to give a ppt. which was extracted with $CHCl_3$. After removal of solvent the acid was obtained as a brownish waxy substance (72 mg); R_f 0.82 (n -BuOH–HOAc– H_2O , 4:1:1). It analysed for $C_{16}H_{20}O_4$ (M^+ 276). λ_{max}^{MeOH} 214 nm ($\epsilon = 23500$), 269 nm ($\epsilon = 12400$) and 286 nm ($\epsilon = 7200$); PMR (60 MHz, $CDCl_3$): δ 1.24 (s, 8H, $(-CH_2)_4$),

δ 1.56–2.10 (m, 4H, $=C-CH_2-$ and $-CH_2-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-$), δ 5.9 (s, 2H, $-O-CH_2-O-$), δ 6.0–6.22 (m, 2H olefinic) and δ 6.58–6.82 (m, 3H, Aromatic H).

Hydrogenation. Compound (1) (70 mg) in EtOAc (20 ml) was hydrogenated using Pt black (20 mg) at ordinary temp and pres. After completion of the reaction the catalyst was removed by filtration and the filtrate distilled *in vacuo* to give a yellowish waxy residue (50 mg) which could not be crystallized, R_f 0.45 (C_6H_6 –EtOAc, 4:1; IR (neat): 1635 cm^{-1} ($>N-C=O$), 1500 cm^{-1} , 1490 cm^{-1} (Aromatic), 2950 cm^{-1} , 1030 cm^{-1} and 930 cm^{-1} ($-O-CH_2-O-$); PMR (60 MHz, $CDCl_3$): δ 1.26 (s, 12H, $(-CH_2)_6$), δ 1.78 (m, 4H, $-CH_2-CH_2-$), δ 2.18–3.3 (m, 4H, CH_2-Ar and $-C-CH_2-$), δ 3.55 (t, 4H, $-CH_2-N-CH_2-$), δ 5.85 (s, 2H, $-O-CH_2-O-$) and δ 6.59–7.25 (m, 3H, Aromatic H); MS described in the text.

Oxidation. Compound (1) (200 mg) was dissolved in Me_2CO (10 ml), oxidised with $KMnO_4$, and processed by usual methods. Residue was dissolved in H_2O , acidified with dil HCl and extracted with $CHCl_3$. $CHCl_3$ extract after removal of solvent gave a crystalline material on recrystallization from EtOH, mp 228–29° identified as piperonylic acid by mmp and co-TLC with an authentic sample of piperonylic acid. The aq fraction on evaporation gave a solid, R_f 0.05 (EtOH (96%)– H_2O – NH_4OH (25%), 5:6:8 which could not be crystallized and identified.

Acknowledgements—Prof. B. M. Mithal for encouragement and to Dr. S. S. Mathur, Head of Pharmacy Department and the B.I.T.S. authorities for providing the necessary laboratory facilities. Thanks are also due to Drs T. R. Govindachari, Director CIBA Research Centre, Bombay and Nityanand, Director, CDRI, Lucknow for the spectral data.

REFERENCES

1. Singh, J., Potdar, M. A., Atal, C. K. and Dhar, K. L. (1974) *Phytochemistry* 13, 677.
2. Grewe, R., Freist, W., Newmann, H. and Kersten, S. (1970) *Chem. Ber.* 103, 3752.

Phytochemistry, 1976, Vol. 15, pp. 2019–2020. Pergamon Press. Printed in England.

ALCALOIDES DE *ACACIA SIMPLICIFOLIA**

CHRISTIANE POUPAT†, ALAIN AHOND† et THIERRY SÉVENET‡

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

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

(Received 4 May 1976)

Key Word Index—*Acacia simplicifolia*; Leguminosae; N_b -methyltryptamine; N_b -dimethyltryptamine; 2-methyl 1,2,3,4-tetrahydro- β -carboline; N_b -formylmethyltryptamine; ^{13}C NMR.

Dans le cadre d'études systématiques entreprises sur les plantes à alcaloïdes de Nouvelle-Calédonie, deux espèces du genre *Acacia*: *A. spirorbis* Labill. [1] et *A. simplicifolia* Druce ont été étudiées. *Acacia simplicifolia*

Druce (série des Phyllodiniées) est une espèce sabulicole croissant en bord de plage sur calcaire; c'est un arbre de 6–12 m, à phyllodes entières, ovales, très élargies. Les fleurs, jaunes, sont groupées en capitules globuleux. Les fruits sont des gousses non arquées, à étranglements. Le matériel végétal étudié (plante en fruits) a été récolté en mai 1974 au Mont Dore (Nouvelle-Calédonie).

Trois alcaloïdes ont été identifiés dans l'extrait obtenu à partir des écorces de tronc: la N_b -methyltryptamine 1, la N_bN_b -dimethyltryptamine 2 et la méthyl-2 tétrahydro-1,2,3,4 β -carboline 3; si les deux premiers ont déjà

* Partie 38 dans la série "Plantes de Nouvelle-Calédonie". Pour partie 37, voir B. C. Das *et al.*, *Alcaloïdes de *Alstonia veillardii**, (à paraître).

§ Un échantillon botanique a été déposé au Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris sous le numéro Sévenet 660.

été isolés d'autres espèces d'*Acacia* [2-6], il semble que le troisième, synthétisé par divers auteurs [7], n'ait été signalé à l'état naturel que dans quelques plantes [8-14] n'appartenant pas à l'ordre des Légumineuses [15,16].

De l'extrait des tiges feuillées ont été isolés cinq alcaloïdes: les trois alcaloïdes déjà séparés de l'extrait d'écorces de tronc, la N_bN_b -formylméthyltryptamine **4** et un composé présent seulement en très faible quantité, dont la structure n'a pas été entièrement élucidée.

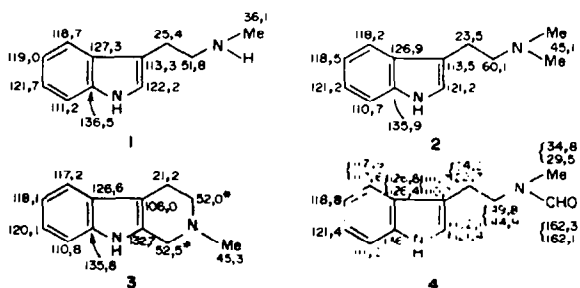
Quatre amides naturels de la tryptamine ont été récemment isolés: la N_b -béhénoyltryptamine de la Noix de Coco [17], la $N_b(p$ -coumaryl) tryptamine et la N_b -fêrulyltryptamine, en quantités infimes, des grains de Maïs [18] et la N -acétyltryptamine de *Prosopis nigra* (Légumineuses) [19]; mais, à notre connaissance, c'est la première fois que la N_bN_b -formylméthyltryptamine est isolée à l'état naturel.

La présence simultanée de méthyl-2 tétrahydro-1,2,3,4- β -carboline et de la N_bN_b -formylméthyltryptamine biogénétiquement si proches, est à remarquer.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les divers alcaloïdes ont été extraits selon un procédé déjà décrit [1]. Les écorces de tronc contiennent 3,6% d'alcaloïdes totaux, les tiges feuillées seulement 0,11%. Les produits purs ont été séparés par C.C.E.: gel de silice imprégné de soude pour la N_b -méthyltryptamine (CHCl_3 -MeOH, 9:1), neutre pour les autres composés (CHCl_3 -MeOH, 4:1).

La N_b -méthyltryptamine représente 40% des alcaloïdes totaux extraits des écorces de tronc, la N_bN_b -diméthyltryptamine 22,5% et la méthyl-2 tétrahydro-1,2,3,4- β -carboline 12,7%. Ces trois alcaloïdes représentent respectivement 26,3%, 6,2%, 5,8% des alcaloïdes totaux extraits des tiges feuillées, la N_bN_b -formyl méthyltryptamine 1,6%. Les constantes physiques et les données spectrales des trois premiers composés sont en accord avec celles déjà publiées [1,7-14]. La N_bN_b -formylméthyltryptamine n'a pu être cristallisée; IR, ν_{max} (CHCl_3) 3470 et 1665 cm^{-1} ; RMN (60 MHz, CDCl_3 , TMS): δ 8,31 (1H, m, NH indolique deutériable), 8,13 et 7,83 (1H, 2s élargis, CHO), 6,96 à 7,80 (5H, m, protons aromatiques), 3,45 à 3,86 (2H, m), 2,9 et 2,95 (3H, 2s, N-Me, correspondant aux 2 formes possibles de l'amide); SM: m/e 202 (M^+), 130 (100), 143, 77, 44, 103, 115 et 72. Les méthyl-2 tétrahydro-1,2,3,4- β -carboline et N_bN_b -formylméthyltryptamine ont été comparés et identifiés aux composés de synthèse correspondants. Aux données de RMN ^{13}C connues dans la série indolique [20] il nous paraît nécessaire d'ajouter les déplacements chimiques [21] des différents carbones des composés décrits ci-dessus:



Nous remercions Francisco Reis pour la fourniture de l'échantillon de méthyl-2 tétrahydro-1,2,3,4- β -carboline de synthèse.

Le cinquième alcaloïde, extrait en quantité infime des tiges feuillées, présente un spectre UV de type indolique: IR ν_{max} (CHCl_3) 1665 et 3460 cm^{-1} ; RMN (90 MHz, CDCl_3 , TMS) δ 9,15, 7,86 et 5,57 (3H, 3m, disparaissant par deutériation), 7,00 à 7,50 (4H, m), 3,84 (1H, m), 2,65 à 3,30 (7H, m), 2,55 (3H, s); SM: m/e 243 (M^+) 228, 185 (100), 156. La structure exacte de ce composé n'a pu être déterminée.

BIBLIOGRAPHIE

1. Poupat, C. and Sevenet, T. (1975) *Phytochemistry* **14**, 1881.
2. Fitzgerald, J. S. and Sioumis, A. A. (1965) *Australian J. Chem.* **18**, 433.
3. Lou, V., Koo, W. Y. and Ramstad, E. (1965) *Lloydia* **28**, 207.
4. Arthur, H. R., Loo, S. N. and Lamberton, J. A. (1967) *Australian J. Chem.* **20**, 811.
5. Rovelli B. and Vaughan G. N. (1967) *Australian J. Chem.* **20**, 1299.
6. Wahba Khalil S. K. and Elkheir Y. M. (1975) *Lloydia* **38**, 177.
7. Boekelheide, V. and Ainsworth, C. (1950) *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 2132. Yurashevskii N. K. (1954) *Zhur. Obshchei Khim.* **24**, 729 (1955, *Chem. Abstr.* **49**, 6271).
8. Platonowa T. F., Kusowskow A. D. Massagetow P. S. (1958) *J. All. Chem. UdSSR* **28**, 3128 (1959, *Chem. Abstr.* 7506).
9. Orazkuliev I. K., Otroshchenko O. S., Sadyov A. S. (1964) *Kh. Prikl. Khim.* **37**, (6), 1394 (1964, *Chem. Abstr.* 11014b).
10. Pecher J., Symposium über die Chemie und Stereochemie der Steroid und Indolalkaloide, Smolenice (ČSSR) 1965, 14.
11. Johns, S. R., Lamberton, J. A., Ocolowitz, J. L. (1967) *Australian J. Chem.* **20**, 1737.
12. Agurell, S., Holmstedt, B., Lindgren, J. E. (1968) *Am. J. Pharm.* **140**, 148.
13. Agurell, S., Holmstedt, B., Lindgren, J. E. (1969) *Acta Chem. Scand.* **23**, 903.
14. Frahn, J. L. and O'Keefe, D. F. (1971) *Australian J. Chem.* **24**, 2189.
15. Deulofeu, V. (1973) *Ciência e cultura*, **25**, 649.
16. Mears J. A. and Mabry T. J. (1971) dans *Chemotaxonomy of the Leguminosae* édité par J. B. Harborne, D. Boulter et B. L. Turner pp. 73-178. Academic Press, New York.
17. Sacher, H., (1965) *Z. Lebens. Untersuch. Forsch.* **128**, 264, (*Chem. Abstr.* **64**, 11767h).
18. Ehmann, A. (1974) *Phytochemistry* **13**, 1979.
19. Moro, G. A., Graziano, M. N., Coussio J. D. (1975) *Phytochemistry* **14**, 827.
20. Parker, R. G., Roberts, J. D. (1970) *J. Org. Chem.* **35**, 966; Wenkert, E., Bindra J. S., Chang C. J., Cochran D. W., Schell, F. M. (1974) *Accounts Chem. Res.* **7**, 46; Gribble, G. W., Nelson, R. N., Thomson, J. L., Levy, G. C. (1975) *J. Org. Chem.* **40**, 3720.
21. Les spectres de découplage total et partiel des protons ont été enregistrés sur un spectromètre HX 90 Bruker fonctionnant avec transformée de Fourier à 22, 63 MHz (CDCl_3 , **1**, **2** et **4**; DMSO-d_6 , **3**, TMS).