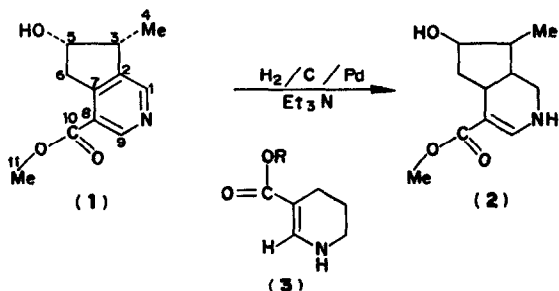


loïdes artefact isolés des écorces de tronc de plantes récoltées par l'un de nous (T.S.) en Haute Ouïnné (Nouvelle-Calédonie).

L'extraction, en présence d'ammoniaque, permet d'isoler 1 g/kg d'alcaloïdes totaux. Par contre, après alcalinisation par une solution aqueuse de carbonate disodique, il n'est pas possible de mettre en évidence de fraction alcaloïdique. Ce fait montre que les alcaloïdes isolés ne préexistent pas dans la plante et sont des artefact. La purification des alcaloïdes totaux effectuée sur couche épaisse de silice permet d'isoler la cantleyine 1 (1) et un dérivé nouveau plus polaire, la tétrahydrocantleyine 2.

La tétrahydrocantleyine est amorphe (sublimation à 130° sous 0,01 mm Hg): $[\alpha]_D^{20}$: +108° (CHCl₃, C: 1,01%). Elle répond à l'analyse centésimale C₁₁H₁₇NO₃ et présente en spectrométrie de masse le pic moléculaire à *m/e* 211 (97%) accompagné de pics importants à *m/e* 168 (100%): M - 'CH₂-CHO, 152 (62%): M - CO₂Me et 138 (85%). Le spectre IR (CHCl₃) est caractérisé par des bandes à 3700, 3620, 3480 cm⁻¹ (OH et NH) 1690 et 1630 cm⁻¹ (ester α, β insaturé). Le spectre UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ à 284 nm (log ε: 4,27) ne subit pas de modification en milieu acide ou alcalin.



Dans le spectre de résonance magnétique nucléaire (CDCl₃, TMS, δ = 0), on observe un méthyle doublet à 1,14 ppm (*J* 7 Hz), un proton hydroxylique à 1,90 ppm disparaissant par deutériation, un méthyle de carbométhoxyle singulet à 3,78 ppm, un proton multiplet à 4,20 ppm (H en C₅), un proton deutériable à 4,40 ppm (NH), un proton doublet à 7,55 ppm (*J* 6,5 Hz) devenant singulet par deutériation. Ce signal est en tous points identique à celui observé pour le proton oléfinique en α de l'atome d'azote des tétrahydropyridines de type 3 [3].

L'hydrogénation de la cantleyine 1 selon Wenkert [3] conduit à une tétrahydrocantleyine épimère du produit, naturel 2 (même fragmentation en spectrométrie de masse, spectres de R.M.N. et IR voisins).

Cette corrélation indirecte permet de fixer la structure plane de la tétrahydrocantleyine 2. L'étude de la configuration relative des atomes de carbone C₍₂₎, C₍₃₎, C₍₅₎ et C₍₇₎ n'a pu être déterminée du fait de l'instabilité de la tétrahydrocantleyine et des faibles quantités disponibles.

La tétrahydrocantleyine 2, qui provient vraisemblablement comme la cantleyine 1, de l'action de l'ammoniaque sur un précurseur hétérosidique, est à un degré d'oxydation tel que sa genèse ne peut s'expliquer que par dismutation d'une dihydropyridine intermédiaire.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

900 g d'écorces de tronc fraîches broyées sont alcalinisées par de l'ammoniaque. L'extraction est effectuée dans un Soxhlet avec de l'Et₂O. La solution organique est ensuite extraite par de l'HCl aqueux à 5%. Les phases aqueuses acides sont lavées par l'éther puis alcalinisées par de l'ammoniaque. L'extraction par de l'éther donne un résidu de 0,840 g d'un résidu brun foncé (Rdt 0,1 g %). Les deux constituants majoritaires de cet extrait, la cantleyine 1 et la tétrahydrocantleyine 2, ont été séparés et purifiés par chromatographies successives sur plaques épaisses de silice neutre en effectuant deux migrations, en atmosphère saturée d'ammoniac avec le chloroforme contenant 5% de méthanol. 70 mg de cantleyine pure 1 (1) et 50 mg de tétrahydrocantleyine pure 2 ont été isolés. La cantleyine 1 présente un *R_f* de 0,9 et la tétrahydrocantleyine 2 un *R_f* de 0,7 sur plaque neutre de silice en éluant avec le CHCl₃ pur en atmosphère d'ammoniac.

Hydrogénation de la cantleyine 1 en une tétrahydrocantleyine. 20 mg cantleyine 1 en solution dans 5 cm³ MeOH contenant 1% NEt₃ sont hydrogénés sous pression (4,5 bars) en présence de charbon palladié à 10% pendant 8 hr. Après élimination du catalyseur, le produit majoritaire de la réaction est séparé sur plaque de silice. Le produit amorphe obtenu présente en C.C.M. un *R_f* différent de la tétrahydrocantleyine naturelle 2 mais a la même fragmentation en spectrométrie de masse. De plus, les spectres IR et de RMN sont très voisins de ceux du produit naturel.

Remerciements—Les auteurs remercient vivement Monsieur P. Potier, Directeur de l'Institut de Chimie des Substances Naturelles, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- Sevenet, T., Das, B. C., Parelo, J. et Potier, P. (1970) *Bull. Soc. Chim.* 3120.
- Sevenet, T. (1972), Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay.
- Wenkert, E., Dave, K. G., Haglid, F., Lewis, R. G., Oishi, T., Stevens, R. V. et Terashima, M. (1968) *J. Org. Chem.* 33, 747.

ALKALOIDS FROM *PTERIDOPHYLLUM RACEMOSUM*

AKIRA IKUTA and HIDEJI ITOKAWA

Tokyo College of Pharmacy, Shinjuku-ku, Tokyo, Japan

(Received 29 May 1975)

Key Word Index—*Pteridophyllum racemosum*; Papaveraceae; corydalispirone; norsanguinarine; isocorydine; β-allocriptopine.

Plant. *Pteridophyllum racemosum* Sieb. et Zucc. (Osabagusa in Japan), the only species of this genus in Japan.

Previous work. Protopine, allocriptopine [1].

Present work. The plant material used was collected

late in June, 1974. The fresh aerial parts and root respectively, were exhaustively extracted with MeOH, hot MeOH and benzene.

The concentrated extract was separated into basic,

neutral and acidic fraction and the basic CHCl_3 -soluble fraction separated into individual constituents by a combination of column chromatography with benzene, benzene-EtOAc, CHCl_3 and CHCl_3 -MeOH.

Elution with CHCl_3 afforded a compound *A*, 4.8 mg (0.0006% root, fresh wt. not present in the aerial parts) mp 200–201° from EtOH (lit. [2] 196–198° from CHCl_3 -MeOH), M^+ m/e 367, 111 ($\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_6$, found 367, 106) UV λ_{max} (EtOH) (log ϵ): 207 nm (4.56), 239 (4.46), 290 (4.38), 317 (4.35), UV λ_{max} (EtOH + 1N HCl) 245 nm, 297.5, 337, 380 (Sh). IR (KBr) ν_{max} cm^{-1} , 2945, 2880, 1685, 1625, 1590. NMR (CDCl_3 , δ ppm) 2.39 (3H, s, N-Me), 2.50–3.50 (4H, m, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 4.76, 5.16 (2H, each ABq, J 16 Hz, Ar- CH_2 -O), 5.85 (2H, s, O- CH_2 -O), 6.08 (2H, s, O- CH_2 -O), 6.50, 6.60 (each 1H, s, aromatic proton), 6.83 (1H, d, J 8 Hz, aromatic proton) and 7.76 (1H, d, J 8 Hz, aromatic proton). Mass fragmentation: M^+ m/e 367 (7%), 352 (5%), 205 (5%), 190 (85%), 188 (77%), 178 (86%), 162 (78%), 151 (100%). R_f 0.52 (C_6H_6 -EtOAc = 2:1), 0.73 (CHCl_3 -MeOH = 20:1) on silica gel H. These physical data showed *A* was identical with the isoquinoline alkaloid, corydalispirone* [2] and was confirmed by its identity with an authentic sample. This alkaloid has been previously reported only from *Corydalis incisa*.

Elution with benzene afforded pale yellow crystals, *B*, (aerial part 1.5 mg 0.00018% of fr. wt., root 15 mg 0.0018% of fr. wt.) mp 278–280° (decomp. from CHCl_3 -EtOH), M^+ m/e 317, 067 ($\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$ found 317, 069), UV λ_{max} (EtOH) nm 215, 244, 282, 296, 329, IR (KBr) ν_{max} 2890, 1640, 1590, 1500, 1450, NMR (CF_3COOD , δ ppm), 6.22, 6.49 (2H, each s, O- CH_2 -O), 7.41, 7.94 (1H, each s), 7.92 and 8.44 (1H, each d, J 8 Hz), 8.14 and 8.44 (1H, each d, J 8 Hz) and 9.50 (1H, d, J 8 Hz). Mass fragmentation; M^+ 317 (100%), 259 (7.1%), 202 (11.5%), 174 (5.3%), 158 (11.5%). These physical data for *B* agreed with those of authentic norsanguinarine isolated from the callus [3], and this base was identified by comparison with an authentic sample. Later this base has been isolated from a papaveraceous plant, *Argemone albiflora* [4].

Elution with CHCl_3 afforded plates, *C*, 4.5 mg (0.00054% fr. wt aerial part, not identified in root) mp 184–185.5° (from EtOH), NMR spectrum (CDCl_3 , δ ppm), 2.54 (3H, s, N-Me), 3.70 (3H, s, OMe), 3.92 (6H, s, OMe), 6.70 (1H, s, aromatic), 6.84 (2H, s, aromatic) and 8.80 (1H, s, OH, disappeared after D_2O exchange),

* Corydalispirone was reported recently by G. Nonaka and I. Nishioka [2].

these values were almost same with authentic isocorydine [5]. Mass fragmentation M^+ 341 (60%), 326 ($M^+ - 15$, 100%), 310 ($M^+ - 31$, 49%), 298 ($M^+ - 43$, 4.4%) were identical with those of an authentic sample.

The CHCl_3 -MeOH fraction was purified by preparative TLC (Si gel, benzene-MeOH = 3:2), followed by recrystallization from EtOH affording colorless prisms, *D*, mp 166–168° (macro) (172–173° micro, lit. [6] 169–171°). A mixed melting point with an authentic sample of α -allocryptopine mp 155–157° (macro) (161–163° micro) gave 164–166° (macro). The IR absorption spectrum of the base *D*, showed some minor differences to that of α -allocryptopine in KBr preparation, but gave identical spectra in CHCl_3 . The NMR and mass fragmentation pattern were identical with α -allocryptopine, on the basis of the above results therefore *D* may be the so-called β -allocryptopine [6].

In addition, protopine, α -allocryptopine, dihydrosanguinarine, sanguinarine, oxysanguinarine and chelerythrine, and megnoflorine (from the quaternary base fraction) were identified by direct comparison (NMR, MS, TLC etc.) with authentic samples in a similar manner as reported previously [3, 7]. These alkaloids were identified in both parts of the plant.

The isolation and identification of all these alkaloids, except protopine and α -allocryptopine are first report from this species.

Acknowledgements—We thank Prof T. Furuya, Kitasato University for kind encouragement, Prof I. Nishioka and Dr. G. Nonaka, Kyushu University, Prof H. Ishii, Chiba University, Dr. S. Naruto, Research Laboratories, Dainippon Pharmaceutical Co., Ltd. for kind supply of samples. Thanks are also due to the members of Central Analytical Laboratory of this University for NMR and MS measurements.

REFERENCES

1. Kojima, K. and Ando, Y. (1951) *J. Pharm. Soc. Jap.* **71**, 625.
2. Nonaka, G. and Nishioka, I. (1975) *Chem. Pharm. Bull.* **23**, 294.
3. Furuya, T., Ikuta, A. and Syono, K. (1972) *Phytochemistry* **11**, 3041.
4. Haisova, K., Slavik, J. and Dolejs, L. (1973) *Coll. Czech. Chem. Commun.* **38**, 3312.
5. Edwards, O. E. and Handa, K. L. (1961) *Can. J. Chem.* **39**, 1801.
6. Soine, T. O. and Willette, R. E. (1960) *J. Am. Pharm. Assoc.* **49**, 368.
7. Ikuta, A., Syono, K. and Furuya, T. (1974) *Phytochemistry* **13**, 2175.

ALKALOIDS AND COUMARINS FROM *ZANTHOXYLUM FLAVUM*: DIHYDRORUTAECARPINE, A NOVEL β -INDOLOQUINAZOLINE ALKALOID*

PETER G. WATERMAN

Department of Pharmaceutical Chemistry, University of Strathclyde, Glasgow G1 1XW, Scotland

(Received 26 September 1975)

Key Word Index—*Zanthoxylum flavum*; Rutaceae; alkaloids; β -indoloquinazoline, dihydrorutaecarpine, canthin-6-one; benzophenanthridine; chelerythrine; nitidine; furanocoumarin; imperatorin; chemotaxonomy.

Plant. *Zanthoxylum flavum* Vahl. (syn. *Fagara flava* Krug. et Urb.) [1]. *Voucher*. Jimenez 5980 has been de-

posited at the herbarium of the Royal Botanic Garden, Edinburgh. *Source*. Hill sides above La Cuesta, Santiago