

ALKALOIDS OF THE SEEDS OF *PAGIANTHA MACROCARPA*

C. MIET and J. POISSON

Centre d'Etudes Pharmaceutiques de Châtenay-Malabry, France*

(Received 24 June 1976)

Key Word Index—*Pagianta macrocarpa*; Apocynaceae; indole alkaloids.

The powdered seeds (1150 g) were exhausted in a Soxhlet by petrol and the alkaloids recovered from extract by HCl 0,2 N (1.8 l). Acid solution was extracted at pH 9 (NH₄OH) by Et₂O (1.8 l) giving weak bases (8.67 g). By dissolution of the latter in a small amount of MeOH, crystals (3.47 g) of voacangine [1] are formed. The product was identified by comparison with authentic sample, after recrystallization in the same solvent (PF, [α]_D, UV, IR and MS). The mother liquors were chromatographed over a column of Sigel (Merck) (C₆H₁₀-Me₂CO) giving several alkaloids. Further separation on TLC plates (C₆H₁₀-Me₂CO 9:1) yielded voaphylline [2], coronaridine [3] and voacangine, identified by direct comparison with authentic samples (UV, IR and MS). A fourth product, [mp 131–33° (Kofler); UV λ_{max} nm (log ε) 227 (3.94), 272 (3.57), 286 (3.59); IR (CCl₄) ν cm⁻¹ 3470, 1750, 1695, 1600; MS m/e (ab. %) 384 (100) (M⁺), 367 (60) (M-OH)⁺, 325 (9) (M-COOCH₃)⁺] showed the physical constants of voacangine-hydroxy indolenine [4] (7-hydroxy-1-dehydrovoacangine).

* Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S., n° 317.
Address: Rue J. B. Clément, F 92290 Châtenay-Malabry, France.

This identification was confirmed by comparison (mp, TLC, IR, MS) with a product obtained by oxidation of voacangine with H₂O₂ [4].

Plant material. *Pagianta macrocarpa* (Jack) Markgr. (*Ervatamia macrocarpa* Merrill; *Tabernaemontana macrocarpa* Jack). Apocynaceae from North Borneo. Sample collected by N. G. Bisset (C.N.R.S. Expedition, 1963–64) on 12.7.1964 in Pulan Selalo, Sibul, Sarawak, Eastern Malaysia. Herbarium material deposited in the Herbarium of the Forestry Department in Kuching, Sarawak. No previous chemical work.

Acknowledgements—To Dr. N. H. Bisset (London) for supplying the plant.

REFERENCES

1. Janot, M.-M. and Goutarel, R. (1955) *C.R. Acad. Sci.* **240**, 1800.
2. Kunesch, N., Das, B. C. and Poisson, J. (1967) *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2155.
3. Goutarel, R., Poisson, J., Croquelois, G., Rolland, Y. and Miet, C. (1974) *Ann. Pharm. Fr.* **32**, 521.
4. Thomas, D. W. and Biemann, K. (1968) *Tetrahedron* **24**, 4223.

ALCALOIDES DES FEUILLES DE *RAUWOLFIA VOMITORIA*: IDENTITE DE LA VOMIFOLINE AVEC LA PERAKSINE

J.-L. POUSSET, M. DEBRAY et J. POISSON

Centre d'Etudes Pharmaceutiques de Châtenay-Malabry.

1 Rue J.B. Clément-F92290—Châtenay-Malabry, France

(Received 24 June 1976)

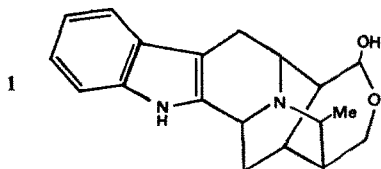
Key Word Index—*Rauwolfia vomitoria*; Apocynaceae; vomifoline; peraksine.

La composition des feuilles de *R. vomitoria* varie suivant l'origine [1]: hétéroyohimbines et oxindoles [2, 3], α-yohimbine et geissoschizol (*vide infra*) dans des échantillons du Nigéria et de Guinée; vomifoline, rauvoxinine, des acétyl-desformopicaline et desacétyl-desformoakuumiline [4, 5] dans les échantillons de Côte d'Ivoire; vomilénine dans des feuilles de même provenance [6]. La nature chimique de la vomifoline [4] n'a pas été encore précisée.

L'extraction de la vomifoline a été déjà décrite [4]. En

même temps, on a isolé, des fractions moyennement polaires de la chromatographie sur Al₂O₃ des alcaloïdes, deux bases non signalées dans les feuilles de *R. vomitoria* [7]: l'α-yohimbine et le geissoschizol [8]. Constantes de la vomifoline 1: C₂₂H₂₂O₂N₂ 0,5 H₂O; F. 184° (Kofler); [α]_D²⁰ + 44° (EtOH, c = 0.86); pK 7.65 (MCS); UV λ_{max} nm (log ε) 227 (4.42), 280 (3.75), 290 (3.68) (épaulement); IR ν_{KBr} cm⁻¹ 3400, 1630; RMN ¹H (60 MHz, (CD₃)₂CO, TMS) δ ppm 1.34 (d 3 H, CH₃-CH-O-);

S.M. m/e (abond. %) 310 (70) (M^+), 309 (100), 292 (30), 281 (30), 209 (30), 207 (34), 195 (23), 182 (25), 169 (81), 168 (56), 156 (50). Dérivé mono-O-Ac (Ac_2O , 100° , 2 h.) 2: F. 142° ; S.M. m/e 352 (M^+), 293, 249, 207, 169, 168.



Par réduction de 1 avec $LiAlH_4$ dans THF, on obtient un diol 3a: $C_{19}H_{24}O_2N_2$; F. $273-75^\circ$; UV identique à celui de 1; S.M. m/e (ab. %) 312 (95), 311 (89), 295 (10), 293 (7), 281 (60), 239 (30), 169 (100), 168 (72). Le diol 3a donne un dérivé diacétylé (Ac_2O + Py, 20°) amorphe 4: R.M.N. 1H ($CDCl_3$) δ ppm 2,00 (s, 3 H), 2,05 (s, 3 H), 4,12 (t, 2 H). 1 réduit avec LAD donne un diol monodéutérié 3b présentant, en spectrométrie de masse, une unité de masse en plus que 3a pour les ions $m/e > 200$. La deshydratation de 1 par TsOH dans C_6H_6 aboutit à un dérivé désoxy 5: $C_{19}H_{22}ON_2$; F. 246° ; $[\alpha]_D^{20} + 18^\circ 5$ ($CHCl_3$, $c = 1$); S.M. m/e (ab. %) 294 (58) (M^+), 293 (100), 207 (25), 182 (8), 169 (17), 168 (18); UV spectre identique à celui de 1.

Tous ces résultats conduisent à envisager pour 1

une structure indolique hexacyclique avec une fonction hémicétal et un méthyle en α de Nb. Les constantes et la réactivité chimique de la vomifoline s'avèrent identiques à celles de la péraksine isolée de l'espèce asiatique *Rauwolfia perakensis* [9] et l'identité des deux produits a été prouvée par comparaison de leurs P.F., R.F. en C.C.M. et spectres I.R.

Plante: *Rauwolfia vomitoria* Afz (Apocynacées). Feuilles récoltées en Côte d'Ivoire à Adiopodoumé (Mission DEBRAY, O.R.S.T.O.M.—12.1966).

Remerciements—Ils s'adressent au Dr. A. K. Kiang pour l'envoi

BIBLIOGRAPHIE

1. Pousset, J.-L. Thèse de Doctorat-ès-Sciences. Paris, 1967.
2. Patel, M. B. Poisson, J., Pousset, J.-L. et Rowson, J.-M. (1964) *J. Pharm. Pharmacol.* **16**, (Suppl.) 163 T.
3. Pousset, J.-L. et Poisson, J. (1964) *C.R. Acad. Sci.* **259**, 597.
4. Pousset, J.-L. et Poisson, J. (1965) *Ann. Pharm. Fr.* **23**, 733.
5. Pousset, J.-L., Poisson, J., Olivier, L., Le Men, J. et Janot, M.-M. (1965) *C.R. Acad. Sci.* **261**, 5538.
6. Lewin, G.—Résultat inédit.
7. Identifiés par comparaison avec des produits de référence (P.F., IR, $[\alpha]_D$).
8. Puisieux, F., Goutarel, R., Janot, M.-M., et Le Hir, A. (1959) *C.R. Acad. Sci.* **249**, 1369.
9. Kiang, A. K., Loh, S. K., Demanzyk, M., Gemenden, G. W., Papariello, G. J. et Taylor, W. I. (1966) *Tetrahedron* **22**, 3293.

Phytochemistry, 1977, Vol 16, pp. 154-155. Pergamon Press. Printed in England.

NOUVEAU GLUCO-ALCALOÏDE DE *STRYCHNOS DECUSSATA*

ALAIN PETITJEAN, PHILIPPE RASOANAIVO et JEAN MARTIN RAZAFINTSALAMA

Laboratoire de Chimie Organique Structurale de l'E.E.S.S. BP. 906—Tananarive

(Received 26 July 1976)

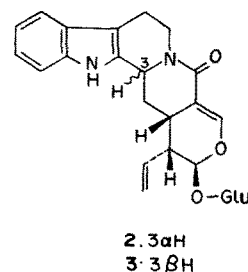
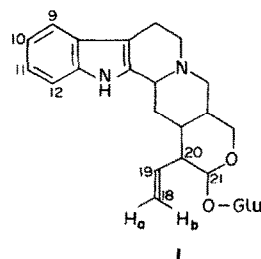
Key Word Index—*Strychnos decussata*; Loganiaceae; glucoalkaloids; indole alkaloids.

Des feuilles de *Strychnos decussata* (Pappe) Gil a été isolé un nouveau gluco-alcaloïde; l'isolement et la détermination de la structure de ce composé font l'objet de la présente note.

Après élimination des bases tertiaires ($R_{dt} = 0,04\%$) par extraction classique, les feuilles sont mises à macérer dans du méthanol. La solution méthanolique évaporée sous pression réduite laisse un résidu visqueux ($R_{dt} = 5,9\%$) qu'on chromatographie sur colonne de silice. L'élution par le méthanol pur permet d'isoler le gluco-alcaloïde 1 ($R_{dt} = 0,5\%$). Il donne un test positif avec la liqueur de Fehling et le réactif de Tollens. Il cristallise en fines aiguilles dans le méthanol et présente les constantes physiques suivantes: F = 201° (microscope Kofler); $[\alpha]_D^{25} = -134^\circ$ ($C = 0,6$, méthanol). Les arguments spectraux et les considérations biogénétiques [1] permettent d'attribuer la structure plane 1 à ce gluco-alcaloïde.

Son spectre UV, caractéristique d'un chromophore indolique présente les maxima d'absorption suivants λ_{max} (log ϵ): 272 (3,80), 280 (3,79), 289 (3,67). Sur son

spectre de masse, on note la présence du pic moléculaire à m/e 486 (34%), $C_{26}H_{34}O_7N_2$. Les pics à m/e 323 (13%) et 307 (33%) correspondent à la perte d'une molécule d'hexose. Les pics à m/e 171 (51%), 169 (37%), 156 (79%)



sont caractéristiques d'un squelette de type tétrahydro- β -carboline [2]. L'enregistrement de son spectre de RMN (d_6 -DMSO) à 240 MHz [3] permet de repérer les signaux des principaux groupements fonctionnels: