

l'attribution de tous les carbones de la molécule a été faite en tenant compte de la théorie des déplacements chimiques [9] après enregistrement des spectres de découplage par bruit (B.B.) et hors résonance (O.R.). Une étude des déplacements des trois carbones des méthoxyles en présence d'Eu (fod)₃ et une série de découplages sélectifs des C₂-H, C₃-H et C₅-H ont confirmé les attributions des carbones protonés de la molécule. L'ensemble de ces résultats figure sur la formule 1.

Mélicopidine 2. Une étude en RM¹³C des composés 2 et 3 et de dérivés voisins naturels ou synthétiques est actuellement en cours; nous ne donnerons ici que les valeurs de la partie commune aux composés cités ci-dessus: (22,63 MHz, CDCl₃ ± CD₄O, TMS): C₅ (d, 115,6–117,5), C₆ (d, 132,6–133,2), C₇ (d, 121,3–122,2), C₈ (d, 126,7–126,5), C_{8a} (s, 124,3–122,2), C₉ (s, 177,4–178,3), CH₃-N₁₀ (q, 41,9), C_{10a} (s, 144,5–141,8).

Xanthévodine 3. IR, ν_{max} 1600 et 1640 cm⁻¹; UV, λ_{max} (log ε) (EtOH, $c = 5 \cdot 10^{-3}$ g/l.): 217 (4,33), 278 (4,74), 395 (3,59); RM¹H (60 MHz, CDCl₃, TMS): δ ppm 4,06 (3H, s, CH₃O), 4,15 (3H, s, CH₃O), 6,00 (2H, s, OCH₂O), 7,33 (3H, m, C₅-H, C₆-H, C₇-H), 8,31 (1H, dd, C₈-H).

Triméthoxy-1,2,3 méthyl-10 acridanone-9 4. IR, ν_{max} 1615 et 1645 cm⁻¹; UV, λ_{max} (log ε) (EtOH, $c = 2,7 \cdot 10^{-3}$ g/l.): 213 (4,52), 270 (4,77), 403 (3,94); SM (impact électronique, 70 eV): m/e 299 (M⁺), 284 (100%); RM¹H (60 MHz, CDCl₃, TMS): δ 3,80 (3H, s, CH₃-N), 3,95 (3H, s, CH₃-O), 4,05 (3H, s, CH₃-O), 4,08 (3H, s,

CH₃-O), 6,56 (1H, s, C₄-H), 7,30 (3H, m, C₅-H, C₆-H, C₇-H), 8,50 (1H, dd, C₈-H).

Remerciements—Nous remercions Mr. C. Mérienne du Centre de Spectroscopie d'Orsay et Mr. G. Bérenger, du service de RMN de l'I.C.S.N. pour l'enregistrement des spectres.

REFERENCES

1. Hughes, G. K., Lahey, F. N., Price, J. R. et Webb, L. J. (1948) *Nature* **162**, 223.
2. Crow, W. D. et Price, J. R. (1949) *Australian J. Sci. Res.* **2A**, 255.
3. Yang, T.-H., Lu, S.-T., Wang, S.-J., Wang, T.-W., Lin, J.-H. et Chen, I.-S. (1971) *Yakugaku Zasshi* **91**, 782.
4. Murphy, S. T., Ritchie, E. et Taylor, W. C. (1974) *Australian J. Chem.* **27**, 187.
5. Cannon, J. R., Hughes, G. K., Neill, K. G. et Ritchie, E. (1952) *Australian J. Sci. Res.* **5A**, 406.
6. Hughes, G. K. et Ritchie, E. (1951) *Australian J. Sci. Res.* **4A**, 423.
7. Gell, R. J., Hughes, G. K. et Ritchie, E. (1955) *Australian J. Chem.* **8**, 114.
8. Poupat, C. et Sévenet, T. (1975) *Phytochemistry* **14**, 1881.
9. Breitmaier, E. et Voelter, W. (1974) *¹³C-NMR Spectroscopy*. Verlag Chemie, Berlin.

ALCALOIDES DES FEUILLES DE L'*HUNTERIA ELLIOTTII*

ANNE-MARIE MORFAUX, JOSEPH VERCAUTEREN, JOSEPH KERHARO, LOUISETTE LE MEN-OLIVIER et JEAN LE MEN
Faculté de Pharmacie (E.R.A. au C.N.R.S. N° 319), 51, rue Cognacq-Jay, 51096 Reims Cedex, France

(Reçu le 17 Juin 1977)

Key Word Index—*Hunteria elliotii*; Apocynaceae; leaf alkaloids; épi-3-dihydrocorymine.

INTRODUCTION

La publication récente de Sondergaard et Nartey [1] sur les alcaloïdes de *Hunteria elliotii* (Stapf) Pichon nous incite à publier nos travaux sur les feuilles de la même espèce botanique qui s'inscrivent dans le cadre de notre étude chimiotaxinomique du genre *Hunteria* [2–5]: échantillon (N°254) récolté (le 21.02.1972) sur les berges du Nieri-Ko à Tambacounda au Sénégal oriental et identifié par l'un de nous (J.K.); plante appelée 'diague' en dialecte Mandingue.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les alcaloïdes totaux (A.T.) ont été isolés par le procédé usuel avec un rendement de 9,3 g/kg feuilles. L'analyse qualitative par ccm révèle l'existence d'une quinzaine d'alcaloïdes. Les A.T. ont été chromatographiés sur colonne d'alumine: éluant successifs C₆H₆, Et₂O, MeOH. Les fractions sont regroupées par similitude de composition qualitative repérée par ccm. Treize alcaloïdes purs classés par ordre de polarité croissante ont été isolés soit par cristallisation (l et m) soit par chromatographie sur plaque préparative. Dix ont été identifiés à des alcaloïdes

connus par comparaison directe (ccm, UV, IR, SM, RMN, $[\alpha]_D$) avec des échantillons de référence: (a) quebrachamine, (b) (–) vincadifformine, (c) (–) Δ_1 aspidospermidine, (e) tetrahydroalstonine, (f) (–) akuammicine, (g) acetyl corymine, (h) desformocorymine, (i) tetrahydro-présécamine, (j) éburnamine et (l) corymine. La confrontation des caractéristiques (UV, IR, SM, RMN, $[\alpha]_D$) avec celles publiées [6, 7] a permis d'identifier (d) à la (–) kopsinine et (k) à la (–) méthoxy-12 $\Delta_{14,15}$ vincamine. Le treizième alcaloïde (m) est nouveau. Sa structure 1 est établie par corrélation chimique avec la dihydrocorymine 2.

Structure de l'alcaloïde m: épi-3 dihydrocorymine 1. L'alcaloïde m, cristallisé dans l'acétone (aiguilles) F 148° (227°), $[\alpha]_D = 70^\circ$ ($c = 1$, MeOH), répond à formule C₂₂H₂₈O₄N₂ déterminée par spectrométrie de masse (M⁺ 384) et présente les caractères suivants: UV λ_{max} (MeOH neutre: 213, 255, et 315 nm, avec un net effet hypsochrome en milieu acide (MeOH, HCl) 213, 248 et 303 nm caractéristique [8] du chromophore Ph—N—C—N; IR ν_{CO} 1730 cm⁻¹ (COOMe) et 3500 cm⁻¹ (OH) RMN: d (3H) à 1,7 ppm et q (1H) 5,3 ppm (chaîne éthylidène); s (3H) 2,75 ppm (N-Me); s (3H) 3,65 ppm (COOMe); son spectre de masse—principaux ions à m/e 367, 353, 340, 325,

310, 281, 250, 185, 171, 158, 144, 130—est pratiquement superposable à celui de la dihydrocorymine **2**, F 222°, $[\alpha]_D -151^\circ$ ($c = 1$, MeOH), préparée selon [9], à partir de la corymine.

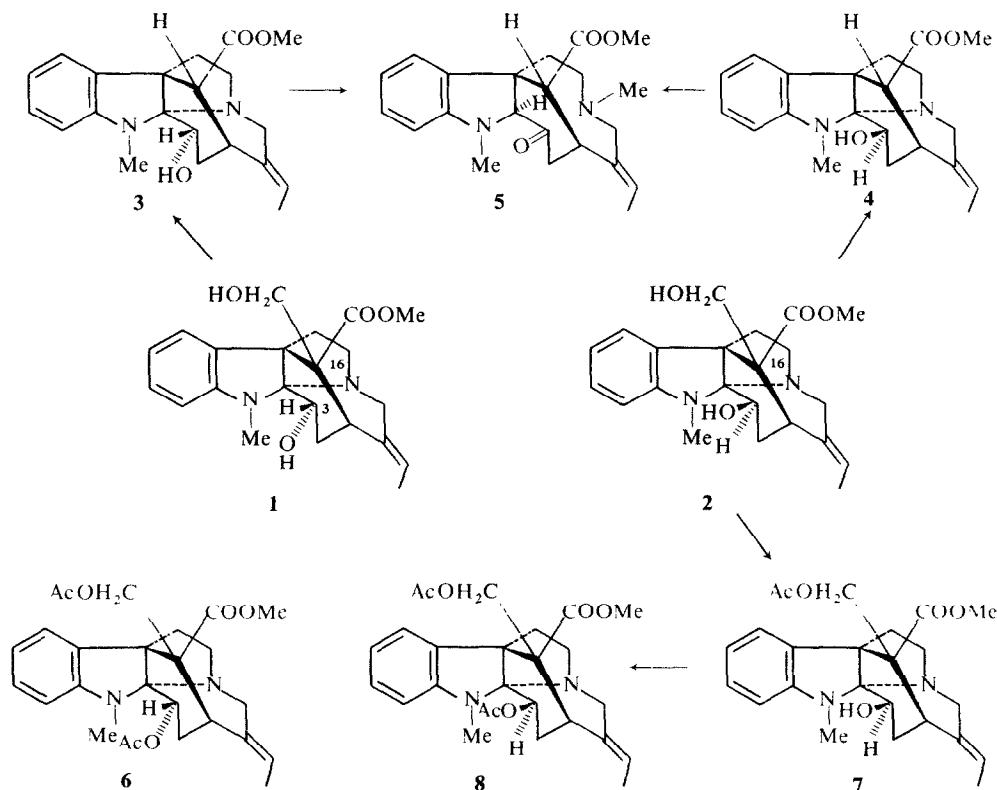
Cette dernière similitude spectrale laisse supposer une identité de squelette qui se trouve confirmée par la corrélation chimique suivante; par traitement selon [9] à l'ébullition avec de la potasse méthanolique l'alcaloïde **m** 1 subit une desformylation et donne le dérivé **3** $C_{21}H_{26}O_3N_2$ non cristallisé; $[\alpha]_D -76^\circ$ ($c = 0,50$, $CHCl_3$); UV identique à celui de **1**; IR: ν^{CO} 1730 cm^{-1} ; SM: M^+ 354, principaux ions à m/e 337, 323, 310, 185, 171, 149, 130. Ce dérivé **3** est différent de la desformocorymine **4**: $[\alpha]_D -161^\circ$ ($c = 0,5$, $CHCl_3$), mais **3** et **4** transformés en iodométhylate, par ébullition prolongée au sein du benzène avec 1Me, fournissent, après passage en milieu alcalin, une seule et même base méthine tertiaire **5**, $C_{22}H_{28}O_3N_2$ caractérisée notamment par la présence en IR d'une bande ν^{CO} à 1690 cm^{-1} . Cette corrélation chimique prouve que **3** et **4** ne diffèrent que par la configuration du C₃, établit l'identité des squelettes et de la configuration absolue de l'alcaloïde **m** et de la corymine.

Par traitement à froid avec Ac_2O , l'alcaloïde **m** est aisément et entièrement transformé en dérivé di-acétylé **6** $C_{26}H_{32}O_6N_2$; F 192°; $[\alpha]_D -48^\circ$ ($c = 0,5$, $CHCl_3$); UV identique à celui de **1**; IR: ν^{CO} 1750 et 1670 cm^{-1} ; SM: M^+ 468, principaux ions à m/e 425, 409, 382, 171, 158, 144 et 130; RMN: s (3H) 2,72 (N-Me), s (3H) 3,75 (COOMe), s (3H) 2,03 (—CH₂—O—COMe), s (3H) 2,15 (>CH—OCOMe), deux *d* de 1H chacun $J_{A-B} = 10$ Hz à 4,15 et 5,05 (CH₂—OAc); *q* (1H) 5,30 (CH—O—Ac).

Par contre, dans les mêmes conditions opératoires la dihydrocorymine **2** fournit le dérivé mono *O*-acétylé **7** $C_{24}H_{30}O_5N_2$, F 140°; $[\alpha]_D -146^\circ$ ($c = 1$, $CHCl_3$);

UV inchangé; IR ν^{CO} 1740 et 1720 cm^{-1} et 3500 cm^{-1} (OH); SM: M^+ 426, principaux ions à m/e 409, 382, 367, 310, 171, 158, 144 et dont le spectre de RMN-*s* (3H) 2,03 (—CH₂—O—COMe), deux *d* de chacun 1H, $J_{A-B} = 10$ Hz à 4,60 et 5,05—indique clairement que l'acétylation a porté sur le groupement alcool primaire. Pour acétyler le second groupement hydroxyle porté par le C₃, orienté en *β* et encombré par sa position *cis* avec le plan du noyau indoline, il est nécessaire de chauffer **7** pendant 3 hr avec Ac_2 —Py. Le dérivé diacétylé obtenu **8**, isomère de **6**, $C_{26}H_{32}O_6N_2$, présente les caractères suivants: non cristallisé; $[\alpha]_D -94^\circ$ ($c = 1$, $CHCl_3$); UV inchangé; IR ν^{CO} à 1745 et 1670 cm^{-1} ; SM: M^+ 468, principaux ions à m/e 425, 409, 382, 367, 171, 158, 144, 130; RMN: s (3H) 2,56 (N-Me); s (3H) 3,80 (COOMe), s (3H) 2,03 (—CH₂—O—COMe); s (3H) 1,85 (>CH—O—COMe), 2*d*, de 1H chacun $J_{A-B} = 10$ Hz à 4,35 et 5,03 (—CH₂—OAc); un *q* (1H) 5,55 (>CH—OAc). Les grandes similitudes entre les signaux des groupements portés par le C₁₆ dans **6** et **8** orientent vers une configuration identique de ce carbone dans les deux produits. Comme il fallait s'y attendre, par contre le signal du méthyl du groupement acétyle porté par C₃ est très déplacé dans **8** (1,85 ppm) par rapport à sa position dans **6** (2,15 ppm). Les produits **6** et **8**, ainsi que les alcaloïdes **1** et **2** dont ils dérivent sont donc des paires de diastéréoisomères se différenciant par la configuration du C₃ et comme la configuration du C₃ de la dihydrocorymine **2** est bien connue il en résulte que l'alcaloïde **m** possède la structure **1**.

Nos résultats ici rapportés se distinguent assez nettement de ceux publiés (éburnamine, pleiocarpamine, yohimbol N-Me) sur la même espèce originaire du Ghana [1]. Au plan de la chimiotaxinomie, la corymine apparaît



être l'alcaloïde le plus typique des feuilles des représentants du genre *Hunteria*. Les diverses espèces se distinguent assez nettement par la nature des autres alcaloïdes présents dans les feuilles *H. corymbosa* [9], *H. umbellata* [10, 11] et *H. eburnea* [3].

REFERENCES

1. Sondergaard, I. et Nartey, F. (1976) *Phytochemistry* **15**, 1322.
2. Olivier, L., Quirin, F., Das, B. C., Lévy, J. et Le Men, J. (1968) *Ann. Pharm. Franc.* **26**, 105.
3. Morfaux, A. M., Olivier, L., Lévy, J. et Le Men, J. (1969) *Ann. Pharm. Franc.* **27**, 679.
4. Olivier, L., Quirin, F., Mauperin, P., Lévy, J. et Le Men, J. (1970) *Compt. Rend.* **270**, 1667.
5. Morfaux, A. M., Olivier, L. et Le Men, J. (1971) *Bull. Soc. Chim.* **11**, 3967.
6. Kump, W. G., Lecount, D. J., Battersby, A. R. et Schmid, H. (1962) *Helv. Chim. Acta* **45**, 854.
7. Bruneton, J., Cavé, A. et Cavé, A. (1973) *Tetrahedron* **29**, 1131.
8. Hodson, H. F. et Smith, G. F. (1957) *J. Chem. Soc.* 1877.
9. Kiang, A. K. et Smith, G. F. (1962) *Proc. Chem. Soc.* 298.
10. Kump, C., Patel, M. B., Rowson, J. M., Hesse, M. et Schmid, H. (1965) *Pharm. Acta Helv.* **40**, 586.
11. Morita, Y., Hesse, M. et Schmid, H. (1968) *Helv. Chim. Acta* **51**, 1438.

Phytochemistry, 1978, Vol. 17, pp. 169-170. Pergamon Press Printed in England

THE CO-OCCURRENCE OF RUTACRIDONE AND NORACRONYCINE IN THE ROOTS OF *BOENNINGHAUSENIA ALBIFLORA*

Zs. RÓZSA, K. SZENDREI, Z. KOVACS, I. NOVÁK, E. MINKER and J. REISCH

Department of Pharmacognosy and Department of Pharmacodynamics, Medical University, Szeged, Hungary and Institute of Pharmaceutical Chemistry, Westfalian Wilhelm University, Münster, FRG

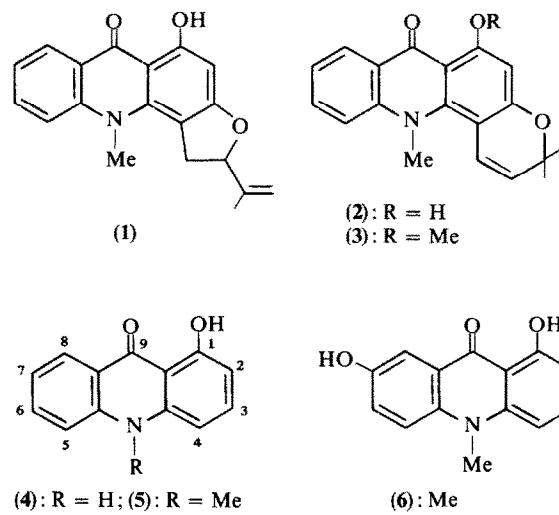
(Received 10 June 1977)

Key Word Index—*Boenninghausenia albiflora*; Rutaceae; acridone alkaloids; rutacridone; 1-hydroxyacridone; 1-hydroxy-*N*-methylacridone; 1,7-dihydroxy-*N*-methylacridone; acridone glycoside.

TLC analysis of the methanolic extracts of *Boenninghausenia albiflora* Reichb. revealed the presence of several acridone alkaloids in the roots [1, 2]. Since no acridone alkaloids have been reported from this plant before, solvent-solvent fractionation was undertaken for the separation of these compounds [3]. In a preliminary communication [4] the isolation of three of these yellow alkaloids was described. One of them (*Br*₃) was identified as 1-hydroxy-*N*-methylacridone (5), the two, remaining one were tentatively designated *Br*₂ and *Br*₄. In the present paper we report on the characterisation of these two compounds and on three further compounds isolated from the same extract. Two of them (*Br*₅ and *Br*₆) were isolated from the benzene soluble fraction of the extract (see Experimental), the third one (*Br*₇) was separated from the ethyl acetate soluble fraction.

Two (*Br*₅ and *Br*₆) were identified by direct comparison with authentic samples as rutacridone (1) and noracronycine (2) respectively. The alkaloid *Br*₂, C₁₃H₉O₂N (M⁺ at *m/e* 211), in its NMR spectrum indicates the presence of a chelated C-1-OH group and of seven aromatic protons. This region shows a striking similarity to that of *N*-methylacridone. Thus structure 4 (1-hydroxyacridone) can be formulated and this is confirmed by the conversion of 4 to 1-hydroxy-*N*-methylacridone (5) via methylation.

The molecular ion of *Br*₄ (*m/e* 241) indicates a molecular formula C₁₄H₁₁O₃N. The NMR spectrum exhibits two singlets at 3.93 and 14 (C-1-OH) ppm. The assignment of the first mentioned signal to a methyl-imino-group is deducible from its downfield shift in



trifluoroacetic acid. The brown colour reaction of *Br*₄ with alcoholic ferric chloride [4] is characteristic for a free phenolic OH-group. An ABX-system analogous to those of *Br*₂ and *Br*₃ shows three adjacent protons in position 2, 3 and 4. The remaining signals of the other three protons must be assigned to the second benzene ring. On this basis, structure 6 is favoured. This structural proposal was confirmed by synthesis [5].

Compound *Br*₇ is slightly water-soluble. Its IR spectrum exhibits very intense OH bands at 3400 and 1060 cm⁻¹ indicating its polyhydroxylated nature. Acidic