

PARTIE EXPERIMENTALE

(-) Vénalstonine **1** F 140°; $[\alpha]_{580}^{22} - 80^\circ$ (CHCl₃); UV $\lambda_{\max}$ (log ϵ): 244 (3.87), 293 (3.44); SM principaux pics à m/e 336, 321, 308, 305, 229, 216, 156, 154, 135, 122, 121.

(-) Vénalstonidine **2** F 210–214°; $[\alpha]_{580}^{22} - 85^\circ$ (CHCl₃); UV $\lambda_{\max}$ (log ϵ): 244 (3.87), 293 (3.46); SM principaux pics à m/e 352, 336, 324, 321, 309, 216, 214, 196, 156, 138, 123, 108.

(+) Ajmaline **3** F 156–159°; $[\alpha]_{580}^{22} + 117^\circ$ (CHCl₃); UV $\lambda_{\max}$ (log ϵ) 248 (4.01), 293 (3.49); SM principaux pics à m/e 326, 311, 297, 222, 200, 183, 182, 158, 157, 144.

N₆-oxy réserpine **4** F 235–238°; $[\alpha]_{580}^{22} + 96^\circ$ (CHCl₃); UV $\lambda_{\max}$ (log ϵ) 216 (4.80), 265 (4.23), 293 (4.04); SM principaux pics à m/e 624, 608, 593, 572, 448, 413, 395, 381, 265, 254, 251, 238, 227, 214, 203, 195, 149, 121.

Paucivénine **5**. Amorphe; UV $\lambda_{\max}$ (log ϵ) 233 (3.52), 295 (2.98) SM principaux pics à m/e 616, 587, 557, 546, 416, 387, 336, 323, 308, 292, 280, 251, 186, 174, 156, 134, 124, 121, 109, 107.

REFERENCES

- Boiteau, P., Allorge, L. et Sevenet, T. (1976) *Adansonia* **15**, 397.
- Das, B., Biemann, K., Chatterjee, A., Ray, A. B. et Majumder, P. L. (1965) *Tetrahedron Letters* 2239
- Linde, H. (1965) *Helv. Chim. Acta* **48**, 1822.
- Anet, F. A. L., Chakravarti, D., Robinson, R. et Schlittler, E. (1954) *J. Chem. Soc.* 1242.
- Ulshafer, P. L., Taylor, W. I. et Nugent, R. H. (1957) *Compt Rend. Acad. Sci. Paris* **244**, 2989.
- Plat, M. (1963) Thèse Doct. Sci. Univ. Paris.
- Thomas, D. W., Achenbach, H. et Biemann, K. (1966) *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1537.
- Budzikiewicz, H., Djerassi, C. et Williams, D. H. (1964) *Structure Eluciation of Natural Products by Mass Spectroscopy* Vol. 1. Holden Day, San Francisco.

ALCALOÏDES DE *MELODINUS CELASTROIDES**

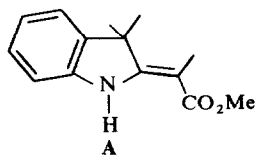
A. RABARON†, M. H. MEHRI†, T. SEVENET‡ et M. M. PLAT†

† U.E.R. de Chimie Thérapeutique (E.R.A. 317), Rue J.B. Clément, 92290 Châtenay-Malabry, France; ‡ Laboratoire du C.N.R.S., Colline de Montravail, Nouméa, Nouvelle Calédonie

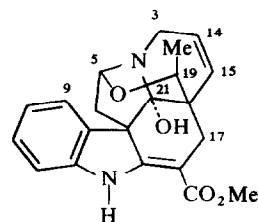
(Reçu le 23 Août 1977)

Key Word Index—*Melodinus celastroides*; Apocynaceae; indole alkaloids

Récoltée par l'un de nous (TS) sous le numéro 287S dans les maquis arbustifs du Sud de la Nouvelle Calédonie, cette espèce se distingue de sa forme juvénile décrite sous le nom de *Melodinus buxifolius* Baill. [1] par la taille et la forme de ses feuilles. Certains rameaux porteurs des deux types de feuilles démontrent l'unicité de l'espèce. La méthode d'extraction usuelle des alcaloïdes appliquée aux tiges et aux feuilles de la plante conduit à l'obtention d'alcaloïdes totaux (AT) avec les rendements: feuilles 7.0 g/kg, tiges 5.8 g/kg. Le fractionnement des AT



est réalisé par chromatographie sur colonne d'alumine d'activité II/III, puis chromatographie préparative sur couche mince de silice F 254. Douze alcaloïdes ont été ainsi isolés; leur répartition dans les organes étudiés et les rendements ont été consignés dans le Tableau 1. De ces douze alcaloïdes, 7 ont été identifiés par comparaison directe (F, $[\alpha]_D$, UV, IR, RMN, SM) à des alcaloïdes déjà décrits chez d'autres espèces et de structure connue: (+) akuammidine **1** [2], épi-19 vindolinine **3** [3], hydroxy-19R et 19S tabersonine **8** et **9** [4], (-) tabersonine **10** [5], (-) vénalstonine **11** [6] et (-) vindolinine **12** [7]. Les cinq autres décrits ci-dessous sont des bases originales: la $\Delta 14$ isoëburnamine **4** dont la description et l'étude structurale ont fait l'objet d'une publication



antérieure [8], la mélonine **5**, son dérivé N₆oxy **6**, la méthylène bis-1,1' mélonine **7** dont les structures nouvelles seront exposées dans une publication séparée et la buxoméline **2**.

Tableau 1

Nom	Présence	Feuilles R*	F	Présence	Tiges R*	F
(+) Akuammidine 1	+	3.1	248	—	—	—
(-) Buxoméline 2	+	0.2	—	—	—	—
(-) Epi-19 vindolinine 3	+	0.1	—	—	—	—
$\Delta 14$ Isoëburnamine 4	—	—	—	+	0.1	—
(+) Mélonine 5	+	4.7	262° (HCl)	+	4.3	262°
(+) N ₆ -Oxy mélonine 6	+	1.4	—	+	3.4	—
(+) Méthylène bis-1,1' mélonine 7	+	2	—	+	2.7	—
Hydroxy-19R tabersonine 8	+	0.05	—	—	—	—
Hydroxy-19S tabersonine 9	+	0.05	—	—	—	—
(-) Tabersonine 10	+	0.1	195° (HCl)	+	0.05	195°
(-) Vénalstonine 11	+	0.4	142°	—	—	—
(-) Vindolinine 12	+	0.1	218° (HCl)	—	—	—

* Plantes de Nouvelle Calédonie. Partie 50.

* En % des AT.

PARTIE EXPERIMENTALE

Alcaloïde 4 $\Delta 14$ isoéburnamine $C_{19}H_{22}ON_2$. Non cristallisé; UV $\lambda_{\max}$ (log ϵ) 229 (4.35), 275 (3.79), 282 (3.80), 290 (3.70); RMN ($CDCl_3$): t (3H) 1.0, q (2H) 1.70, s (OH) 2.93, s H21 4.07, m (2H) 5.75, t H16 5.85; SM: M^+ 294, principaux pics à m/e 265, 247, 226, 208, 180, 170, 144, 143, 122, 121.

Alcaloïde 5 mélonine $C_{19}H_{26}N_2$. Cristallisation du chlorhydrate F 262°; base $[\alpha]_{580}^{22} + 82^\circ$ ($CHCl_3$); UV $\lambda_{\max}$ (log ϵ) 248 (3.80), 298 (3.45); RMN ($CDCl_3$): t (3H) 0.85, q (2H) 1.33, s N_a -H 4.26, d (H) 6.62 t (H) 6.78, m (2H) 7.0; SM: M^+ 282, principaux pics à m/e 281, 254, 253, 225, 210, 152, 144, 143, 138, 130, 124, 110; DC (EtOH) 298 (-1.10), 248 ($+3.22$).

Alcaloïde 6 N_p -oxy mélonine $C_{19}H_{26}ON_2$. Cristallisé dans l'acétone; UV $\lambda_{\max}$ (log ϵ) 247 (3.82), 298 (3.31); RMN ($CDCl_3$): t (3H) 0.83, q (2H) 1.27, s N_a -H 4.21, d (H) 6.58, t (H) 6.73, m (2H) 7.00; SM: M^+ 298, principaux pics à m/e 282, 281, 249, 224, 210, 170, 157, 156, 152, 144, 143, 138, 124, 110.

Alcaloïde 7 Méthylène bis-1,1' mélonine. Cristallisé à l'état de dichlorhydrate $C_{39}H_{54}N_4Cl_2$ dans l'acétone: $[\alpha]_{580}^{22} + 71^\circ$ ($CHCl_3$); UV $\lambda_{\max}$ (log ϵ) 248 (3.82), 298 (3.37); RMN (D_2O): t (3H) 0.87, système AB 5.08 et 5.15 (11 Hz), m (8H) 6.5 à 7.2; SM: M^+ 576, principaux pics à m/e 547, 543, 518, 504, 295, 281, 249, 224, 210, 170, 152, 144, 143, 138, 130, 124, 110.

L'alcaloïde 7. Baptisé buxoméline $[\alpha]_{580}^{22} - 240^\circ$ ($CHCl_3$) obtenu à l'état amorphe a pour formule brute $C_{21}H_{22}O_4N_2$; son spectre UV (EtOH) présente des maxima d'absorption à $\lambda_{\max}$ (log ϵ) 297 (4.95) et 330 (4.21) caractéristiques du chromophore carbométhoxy α -méthylène indoline et la présence du pic de base à m/e 214 sur le spectre de masse caractérise l'enchaînement A non substitué.

O

La séquence $Me-CH^{18}-CH^{19}-C^{20}$ est mise en évidence par l'existence d'un doublet à 1.05 ppm. et d'un quadruplet à 3.98 ppm. sur le spectre de RMN du proton ainsi que par la présence des fragments $(M-28)^+$ et $(M-44)^+$ en SM. L'enchaînement $N-CH_2-CH^{15}-CH^{14}-C^{20}$ est établi grâce à l'irradiation des quatre protons et l'observation des découplages qui en résultent; ces expériences ayant permis l'élucidation complète de cette

partie du spectre: H14 ddd 5.72 ppm. J_{14-15} 9.5 Hz, $J_{3\alpha-14}$ 3 Hz, $J_{3\beta-14}$ 0.5 Hz; H15 ddd 6.15 ppm. J_{14-15} 9.5 Hz, $J_{3\alpha-15}$ 1.5 Hz, $J_{3\beta-15}$ 1 Hz; H3 α ddd 3.73 ppm. J_{gem} 15 Hz, $J_{3\alpha-14}$ 3 Hz, $J_{3\alpha-15}$ 1.5 Hz; H3 β ddd 3.34 ppm. J_{gem} 15 Hz, $J_{3\beta-15}$ 1 Hz, $J_{3\beta-14}$ 0.5 Hz. Un système AB ($J = 16$ Hz) à 2.29 ppm et 2.86 comparable au système observé sur le spectre de la tabersonine et de la vincoline [9] est attribué aux deux protons H17. La fonction alcool tertiaire est déduite de la présence à 3.70 ppm. d'un signal disparaissant après addition de D_2O , de la présence d'une bande IR à 3450 cm^{-1} et de l'impossibilité d'obtenir un dérivé acétylé. Dès lors il apparaît que la fonction oxygénée portée par la chaîne latérale ne peut être qu'une fonction éther. Celle-ci ne peut s'établir qu'en 5, le pic m/e 214 indiquant que C6 n'est pas substitué. Quant à la fonction alcool tertiaire, sa localisation en 21 est corroborée par l'absence de signal singulet vers 2.50 ppm correspondant à H21 chez tous les alcaloïdes de ce type. Sur ces bases, la formule 2 est compatible avec l'ensemble des données spectroscopiques obtenues pour la buxoméline. La construction des modèles de Dreiding montre que la chaîne en 20 doit posséder la configuration β .

REFERENCES

- Boiteau, P., Allorge, L. et Sevenet, T. (1976) *Adansonia* 15, 397.
- Levy, J., Le Men, J. et Janot, M.-M. (1961) *Compt. Rend.* 253, 131.
- Mehri, H., Koch, M., Plat, M. et Potier, P. (1972) *Ann. Pharm. Fr.* 30, 643.
- Diatta, L., Langlois, N. et Potier, P., travaux non publiés.
- Plat, M., Le Men, J., Janot, M.-M., Wilson, J. M., Budzikiewicz, H., Durham, L. J., Nakagawa, Y. et Djerassi, C. (1962) *Tetrahedron Letters* 271.
- Linde, H. (1965) *Helv. Chim. Acta* 48, 1882.
- Ahond, A., Janot, M.-M., Langlois, N., Lukacs, G., Potier, P., Rasoanaivo, P., Sangaré, M., Neuss, N. et Plat, M. (1974) *J. Am. Chem. Soc.* 96, 633.
- Rabaron, A., Plat, M. et Potier, P. (1973) *Phytochemistry* 12, 2537.
- Andriamialisoa, R. Z., Langlois, N. et Potier, P. (1976) *Tetrahedron Letters* 163.

THE ALKALOIDS OF *DELPHINIUM BROWNII*

V. NAMBI AIYAR*, MICHAEL BENN*, YAN YAN HUANG*, JOHN M. JACYNO* and ALAN J. JONES†

* Department of Chemistry, The University, Calgary, Alberta, Canada T2N 1N4; † The National NMR Centre, Australian National University, Canberra, A.C.T., Australia 2600

(Received 21 October 1977)

Key Word Index—*Delphinium brownii*; *D. glaucum*; Ranunculaceae; browniine, browniine acetate; methyllycaconitine; magnoflorine.

Delphinium brownii Rydb. is a tall larkspur native to the foothills of Alberta. Although preserved at the species level by Ewan [1] in his synopsis of the North American *Delphinium*, *D. brownii* is probably better regarded [2] as a local form of *D. glaucum* S. Wats. The plant is notorious among ranchers as a stock poison. The toxic principles are alkaloidal and previous investigations established the presence of the diterpenoid tertiary bases methyllycaconitine (1) [3, 4] and browniine (2) [4]. We have re-examined the alkaloids of *D. brownii*

and now report that, in addition to 1 and 2, browniine 14-*O*-acetate (3) occurs in the bases extracted from aerial portions of the plant (both early shoots, and mature flowering stages). Although this acetate has been known [4] as a synthetic derivative of browniine, this isolation demonstrates its natural occurrence [5]. The spectroscopic data which led to our identification of 3, are outlined in the Experimental, and the identity of the alkaloid was clinched by direct comparison with semi-synthetic material.