

Table 1. The eight most prominent peaks in the MS of the major volatiles from leaves of *Adenocalymma alliaceae*, arranged in the order of increasing retention times

Peak no. in GLC	m/e (% relative intensity)							
1*	57 (100)	29 (17)	43 (15)	72 (14)	41 (11)	27 (9)	55 (7)	85 (6)
2†	41 (100)	39 (25)	81 (12)	45 (12)	146‡ (7)	73 (5)	105 (5)	113 (2)
3§	41 (100)	73 (86)	45 (44)	39 (41)	113 (38)	29 (10)	72 (8)	47 (8)
4	41 (100)	39 (35)	73 (29)	105 (18)	45 (17)	146 (16)	64 (15)	29 (11)

* Not observable in flower distillates

† A published MS of diallyl disulphide [2], containing noticeable peaks at m/e 114, 67, and 54 in addition to those here reported, was obviously recorded on a non-homogeneous specimen.

‡ Molecular ion.

§ Molecular ion observable, m/e 178 (2.3%).

|| Molecular ion observable, m/e 210 (2.9%).

EXPERIMENTAL

Leaves and flowers were collected from specimens of *A. alliaceae* grown as ornamentals in the Botanical Garden of Andhra University, Waltair, India. The fresh materials were cut into small pieces and subjected to steam distillation. The distillates were saturated with NaCl and extracted with several

portions of Et₂O. The dried extracts were carefully concentrated to small vols before being subjected to GC-MS.

These were performed on a VG MM 70-70 instrument, interfaced to a glass column (1.5 m × 2 mm i.d.), packed with 5% OV-101, through a glass jet separator. The operating conditions were: column temp. 70–250° at 8°/min; injector 250°; transfer lines and separator 250°; carrier gas He 20 ml/min; ionization energy 70 eV; ion source temp. 240°.

Acknowledgements—The authors are grateful to Dr P. Narasimha Rao, Nagarjuna University, for identification of the plant material, to Mr K. Somanadham for help in its collection, and to The Danish Technical Science Research Council for supplying the equipment used for the MS analyses.

REFERENCES

1. Peckolt, T. (1911) *Ber. Dtsch. Pharm. Ges.* **21**, 346.
2. Bowie, J. H., Lawesson, S.-O., Madsen, J. Ø., Nolde, C., Schroll, G. and Williams, D. H. (1966) *J. Chem. Soc. (B)*, 946.
3. Schreyen, L., Dirinck, P., Van Wassenhove, F. and Schamp, F. (1976) *J. Agric. Food. Chem.* **24**, 1147.
4. Semmler, F. W. (1892) *Arch. Pharm.* **230**, 434.
5. Schultz, O.-E. and Mohrmann, H. L. (1965) *Pharmazie* **20**, 441.
6. Brodnitz, M. H., Pascale, J. V. and Van Derslice, L. (1971) *J. Agric. Food. Chem.* **19**, 273.
7. Mahran, G. H., ElAlfy, T. S. M. A. and Ahmed, A. M. (1973) *Bull. Fac. Pharm. Cairo Univ.* **12**, 101; *C. A.* (1976) **85**, 43702c.
8. Kjær, A., Sponholtz, M., Abraham, K. O., Shankaranarayana, M. L., Raghavan, R. and Natarajan, C. P. (1976) *Acta Chem. Scand. B* **30**, 137.
9. Baslas, K. K. (1960) *J. Indian Chem. Soc.* **37**, 317.

COMPOSES HALOGENES D'UNE ALGUE ROUGE, *FALKENBERGIA RUFOLANOSA* TETRASPOROPHYTE D'*ASPARAGOPSIS ARMATA*

GEORGES COMBAUT†, YVES BRUNEAU†, JEAN TESTE† et LOUIS CODOMIER‡

† Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles Marines, Centre Universitaire de Perpignan, ‡ Laboratoire de Botanique, Centre Universitaire de Perpignan, France

(Reçu le 3 février 1978)

Key Word Index—*Asparagopsis armata*; gametophyte; *Falkenbergia rufolanosa*; tetrasporophyte; red alga; Rhodophyceae; halomethanes; haloacetones.

Abstract—Water extraction of fresh *Falkenbergia rufolanosa* followed by water-ether partition, yielded halo-methanes, polyhalo ethyl and methyl acetates and especially polyhalo acetones. It is the first example of polyhalo compounds extracted from a tetrasporophyte in the Bonnemaisoniaceae.

INTRODUCTION

La plupart des algues rouges appartenant à la famille des Bonnemaisoniaceae possèdent des cellules sécrétrices spéciales qui jouent probablement un rôle important dans le métabolisme des halogènes et dont la présence semble en relation avec certaines propriétés antibactériennes [1, 2]. Deux espèces particulières, *Aspara-*

gopsis taxiformis et *A. armata*, ont donné lieu ces toutes dernières années à des inventaires chimiques détaillés [1–7]. Nous avons nous-mêmes rendu compte récemment [8] de propriétés d'autoconservation exceptionnelles d'*A. armata* à l'état broyé dans l'eau de mer. Les premiers résultats d'une étude de la composition chimique du broyat de l'algue en milieu aqueux nous ont permis de constater des analogies de composition entre

le gamétophyte *A. armata* et le tétrasporophyte connu sous le nom de *Falkenbergia rufolanosa* [9].

Nous décrivons ici l'analyse par CG-SM d'un extrait organique obtenu à partir du broyat de *Falkenbergia rufolanosa* dans l'eau de mer, adoptant ainsi la même méthode de traitement que lors d'analyses effectuées précédemment sur ces deux algues [8, 9].

RESULTATS ET DISCUSSION

L'algue récoltée en décembre 1976 à Banyuls-sur-Mer sur la côte méditerranéenne, est broyée dans l'eau de mer. Après essorage et centrifugation, la partie aqueuse est épuisée à l'éther; après évaporation du solvant sous pression réduite, on obtient un résidu qui représente 1.2% du poids évalué de l'algue sèche. Par chromatographie sur colonne de Si gel, on isole d'une fraction éluee au benzène, la tétrabromo-1,1,3,3 propanone-2 identique au produit de synthèse obtenu par bromation de l'acétone [10]. L'analyse des autres composés a été effectuée par CG-SM sur l'extrait étheré brut dans un solvant peu volatil le laurate de méthyle; les constituants les plus volatils ont pu être élués à 50° pendant les 5 premières minutes (fraction A); une fraction B est éluee ensuite à température plus élevée (voir Tableau 1).

La fraction A (10% du mélange analysé) contient les aldéhydes bromés **1** et **3** ainsi que la propanone monobromée **2**, le bromoforme **5**, les mono-iodo et dibromo-acétates de méthyle **4** et **6**, et la dibromopropanone **7**. Certains de ces composés comme le bromoforme sont très volatils, les pourcentages trouvés ne rendent donc pas compte de leur taux réel dans la solution étherée (et *a fortiori* dans l'algue): d'ailleurs le spectre de RMN dans l'éther (avant évaporation du solvant) montre que le bromoforme ($\delta = 7.36$ ppm) est aussi abondant dans cette solution que la tétrabromo-1,1,3,3 propanone-2 **20** ($\delta = 6.75$ ppm) qui, comme nous le verrons plus loin, est le composé majoritaire dans l'extrait analysé.

Dans la fraction B on identifie un haloforme, le dibromiodo-méthane **9** ainsi que deux acétates d'éthyle dihalogénés **12** et **15** représentant 8% de l'échantillon analysé; les autres composés identifiés soit 72% du mélange (1% du poids évalué de l'algue sèche) sont des propanones polyhalogénées: les cétones **11**, **17** et **20** sont nettement majoritaires et représentent à elles trois environ la moitié de l'ensemble de ces cétones (38%).

CONCLUSION

L'analyse que nous venons d'effectuer montre en

premier lieu l'extrême richesse de *Falkenbergia rufolanosa* en composés halogénés et en particulier en propanones halogénées qui atteignent 1% du poids de l'algue sèche. Ces résultats sont en contradiction avec ceux de R. E. Moore *et coll.* [4, 5]: ces auteurs après avoir identifié dans *Asparagopsis taxiformis* de nombreux composés organiques polyhalogénés, font état de l'absence de ceux-ci dans *Falkenbergia rufolanosa*; il est vrai cependant que la méthode d'extraction utilisée par ces auteurs pour ces deux algues diffère de celle que nous avons adoptée; mais nous ne voyons pas là de raison suffisante pour expliquer cette divergence. Quoiqu'il en soit, nous pensons qu'il serait intéressant d'examiner comparative-ment par notre méthode *Asparagopsis taxiformis* (Delile) Collins et Hervey et son tétrasporophyte *Falkenbergia hillebrandii* (Bornet) Falkenberg [11] dont le cycle de reproduction a été étudié par Chihara [12].

Nous venons donc de mettre en évidence pour la première fois des composés polyhalogénés principalement cétoniques chez l'un des deux tétrasporophytes connus d'*Asparagopsis* ce qui représente une indication chimiotaxonomique très intéressante. En effet, faute de renseignements biologiques ou cytologiques suffisants, ces deux tétrasporophytes (*Falkenbergia rufolanosa* et *F. hillebrandii*) morphologiquement semblables sont-ils chimiquement différents, sous le rapport du contenu en composés polyhalogénés?

PARTIE EXPERIMENTALE

Extraction. 578 g d'algue fraîche sont broyées en 3× dans 2000 ml d'eau de mer. Après essorage et centrifugation, la partie aqueuse est épuisée à Et₂O et après évapn du solvant sous pression réduite on obtient 1189 mg d'une huile (1.2% du poids en algue sèche évalué par lyophilisation d'une partie aliquote de l'algue fraîche et séchage une nuit à 110°).

Isolement de la tétrabromopropanone **20 naturelle.** L'extrait étheré est chromatographié sur colonne de Si gel; une fraction éluee au C₆H₆ donne des aiguilles incolores F 50° (EtOH-pétrole), il s'agit de la tétrabromo-1,1,3,3 propanone-2 **20**. IR $\nu_{C=O}^{Cl_4}$: 1740 cm⁻¹–1755 cm⁻¹. RMN (CCl₄): δ 6.40 ppm. Masse: 370 [M⁺] (1,4 Br), 199 (29, 2 Br), 171 (23, 2 Br), 120 (100, 1 Br), 92 (16, 1 Br), 79 (19, 1 Br).

CG-SM. L'analyse du mélange naturel (extrait étheré) est effectué sur un ensemble Hewlett-Packard type HP 5992 A. Remplissage de la colonne: OV-17 à 2% longueur 2 m, dia 2 mm. Conditions: isotherme à 50° pendant 5 min puis programmation de température à raison de 10°/min jusqu'à 250°. Débit d'azote 30 ml/min.

CG. Les produits de synthèse sont analysés puis comparés au mélange naturel. Remplissage de la colonne: OV-1 à 5%;

Tableau 1. Composés halogénés de *Falkenbergia rufolanosa*

Composés identifiés		% dans l'extrait éthéré	Tr (mm)	Composés identifiés		% dans l'extrait éthéré	Tr (mm)
BrCH ₂ CHO	1	1	0.9	BrCH ₂ COCHCl ₂	11	12	8.8
BrCH ₂ COCH ₃	2	1	1.7	Br ₂ CHCOOC ₂ H ₅	12	7	9.8
Br ₂ CHCHO	3	3	2.3	Cl ₂ CHCOCHBrCl	13	5	10.8
ICH ₂ COOCH ₃	4	1	2.8	BrCH ₂ COCHBrCl	14	5	10.8
Br ₃ CH	5	1	3.8	BrICHCOOC ₂ H ₅	15	1	11.9
Br ₂ CHCOOCH ₃	6	1	4.1	Br ₂ CHCOCHCl ₂	16	3	12.4
Br ₂ CHCOCH ₃	7	1	4.6	Br ₂ CHCOCH ₂ Br	17	12	12.4
ClCH ₂ COCHCl ₂	8	1	6.3	BrClCHCOCHBrCl	18	7	12.6
CHBr ₂ I	9	3	7.6	Br ₂ CHCOCHBrCl	19	8	14.0
BrCH ₂ COCH ₂ Br	10	5	8.0	Br ₂ CHCOCHBr ₂	20	14	15.4

longueur 5 m dia 2 mm. Conditions: isotherme à 120°. Débit d'azote 40 ml/min; temps de rétention: 10: 2.88 min; 17: 6.55 min; 14: 3.58 min; 19: 9.32 min; 20: 11.90 min.

Acknowledgements—Ce travail a été effectué dans le cadre du programme du Groupe de Recherches en Biologie et Chimie Végétales Marines du Centre Universitaire de Perpignan. Il constitue une participation à l'A.T.P. 'Océanographie chimique' du Centre National de la Recherche Scientifique pour 1977.

Les auteurs remercient le Dr James W. Serum, de la Société Hewlett-Packard, à Orsay, qui a bien voulu déterminer ces spectres.

BIBLIOGRAPHIE

1. Fenical, W. (1975) *J. Phycol.* **11**, 245.
2. McConnell, O. et Fenical, W. (1977) *Phytochemistry* **16**, 367.

3. Burrenson, B. J. et Moore, R. E. (1975) *Tetrahedron Letters* 473.
4. Burrenson B. J., Moore, R. E. et Roller, P. P. (1976) *J. Agric. Food Chem.* **24** (4), 856.
5. Moore, R. E. (1977) *Accounts of Chemical Research* **10**, 40.
6. Fenical, W. (1974) *Tetrahedron Letters*, 4463.
7. Woolard, F. X., Moore, R. E. et Roller, P. P. (1976) *Tetrahedron* **32**, 2843.
8. Codomier, L., Bruneau, Y., Combaut, G. et Teste, J. (1977) *C. R. Acad. Sci. Paris, Série D* **284**, 1163.
9. Codomier, L., Segot, M., Bruneau, Y., Combaut, G. et Teste, J. Manuscrit en préparation.
10. Rappe, C. (1963) *Ark. Kemi* **21**, 503.
11. Chihara, M. *Science Reports of the Tokyo Kyoiku Daigaku 1961, Section B* **10**, 145.
12. Chihara, M. *Science reports of the Tokyo Kyoiku Daigaku 1961, Section B* **10**, 1.

Phytochemistry, 1978, Vol 17, pp 1663-1664 © Pergamon Press Ltd. Printed in England

0031-9422/78/0901-1633 \$02 00/0

UMBELACTONE (4-HYDROXYMETHYL-3-METHYL-BUT-2-ENE-4,1-OLIDE) NEW CONSTITUENT OF *MEMYCELON UMBELATUM**

S. K. AGARWAL and R. P. RASTOGI

Central Drug Research Institute, Lucknow, India

(Received 29 November 1977)

Key Word Index—*Memycelon umbelatum*; Melastomaceae; umbelactone; β -amyrin, sitosterol; oleanolic acid; ursolic acid; sitosterol- β -D-glucoside.

INTRODUCTION

Memycelon umbelatum Burm. is reported to be effective in various ailments [1]. The crude plant extract showed activity against Ranikhe disease virus and exhibited spasmolytic and antiamphetamine activities [2]. This communication describes the results of a detailed chemical examination on this plant.

RESULTS AND DISCUSSION

The alcoholic extract of *M. umbelatum* was defatted with petrol and the residual portion was fractionated into CHCl_3 and BuOH-soluble fractions. Purification of the petrol and the CHCl_3 soluble fractions by various chromatographic procedures led to the isolation of substances A, B, C, D, E and F. The new substance E has been named as umbelactone.

Umbelactone, mp 65°, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$, $(\alpha)_D^{25} + 5.2^\circ$ was very hygroscopic and gave a positive colour test for α , β -unsaturated lactone. The absorption bands at both 3435 and 1745 cm^{-1} in the IR spectrum of umbelactone indicated the presence of OH and a five membered lactone ring in the molecule respectively. The PMR spectrum showed signals at δ 2.08 for a vinylic Me, a broad singlet at 3.38 (D_2O exchangeable) for one OH proton, an octet at 3.80 ($J_{gem} = 21$, $J_{vic}(\text{trans}) = 12.5$ and $J_{vic}(\text{cis}) = 3.5$ Hz) for a methylene bearing oxygen

function, and a multiplet centred at 5.84 ppm for an olefinic proton. The vinylic nature of the Me was confirmed by the solvent-induced upfield shift of the signal in benzene- d_6 .

The ^{13}C NMR spectrum of umbelactone indicated six single lines for six carbons at 14.0, 63.6, 90.5, 123.5, 176.5 and 183.5 ppm. The intensities of the last two of these lines were much reduced due to lack of NOE. The off resonance ^{13}C NMR spectrum showed a quartet due to a Me, a triplet for a methylene group, two pairs of doublets for two methine groups and two singlets for two quaternary carbons. The quaternary carbons could be assigned readily as the one at lowest field position (183.5) belonging to the lactone carbonyl and that at 176.5 ppm to the vinylic methyl bearing carbon of an α , β -unsaturated lactone system.

Umbelactone formed a monoacetate as a viscous oil, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$ (M^+ , m/e 170), whose PMR spectrum displayed signals for one acetoxy Me at 2.07 ppm. The spectrum further exhibited the octet shifted downfield at 4.4 ppm confirming the presence of a primary OH in the molecule. Catalytic hydrogenation of umbelactone gave a dihydro product which although TLC pure, was indicated by its PMR spectrum to be a mixture of two isomers.

Thus, the structure of umbelactone has been assigned as 4-hydroxymethyl-3-methyl-but-2-ene-4,1-olide (I).

Substance A was obtained as colourless needles, mp 196-198° and identified as β -amyrin (mp, mmp, TLC, IR, PMR).

* CDRI Communication No. 2373.