

ÉTUDE CHIMIOTAXONOMIQUE DE DEUX ESPÈCES NOUVELLES DE *HAZUNTA* (APOCYNACEAE)*

ANNE-MARIE BUI†, PIERRE POTIER†, MIGUEL URREA†, ALAIN CLASTRES‡,
DOMINIQUE LAURENT‡ et MAURICE-MARIE DEBRAY‡

† Institut de Chimie des Substances Naturelles du C.N.R.S., 91190—Gif-sur-Yvette, France;

‡ Centre ORSTOM, B.P. No. 5, Nouméa, Nouvelle-Calédonie, France

(Révisé reçu le 20 janvier 1979)

Key Word Index—*Hazunta*; Apocynaceae: alkaloids; acylindoles; chemotaxonomy.

Abstract—Twenty-two indole alkaloids have been isolated from two new *Hazunta* species (Apocynaceae). Apparently, five of them are bis-indoles of a previously unknown structure.

Le genre *Hazunta* a été décrit par Pichon en 1948 [1] et revu par Markgraf en 1972 [2, 3a]. Ce genre compte, à ce jour, huit espèces; deux taxons font l'objet de la présente étude: les échantillons botaniques ont été récoltés sous les numéros d'herbier: H. 1580 D et TI 119 et sont conservés à l'herbier général du Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris. L'échantillon H 1580 D, récolté à Nosy-Bé (Madagascar) a été déterminé comme étant *H. membranacea* Mgf. Toutefois, la composition alcaloïdique des feuilles étant très différente de celle d'autres échantillons de *H. membranacea* récoltés et étudiés précédemment [6, 7] un nouvel examen botanique a été effectué; il s'agit, en fait, de *H. modesta modesta* var. *divaricata* Mgf.

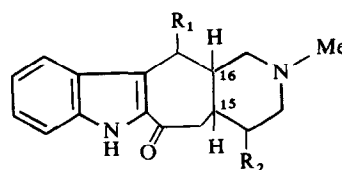
L'échantillon TI 119 a été récolté à Vohémar (Madagascar) et déterminé par F. Markgraf comme étant *H. modesta modesta* var. *brevituba* Mgf.

Examen chimique des échantillons

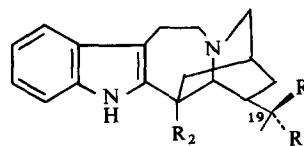
Notre attention s'est portée exclusivement sur les alcaloïdes. Les résultats obtenus figurent dans le Tableau 1 suivant: les pourcentages indiqués entre parenthèses représentent l'abondance de chacun des alcaloïdes par rapport aux alcaloïdes totaux. Les pourcentages ne sont pas indiqués dans les cas où les alcaloïdes étaient présents en très faible proportion.

Parmi les alcaloïdes isolés de ces deux taxons, beaucoup sont déjà connus et étaient présents dans les espèces étudiées précédemment [6, 7]. Ce sont: la vobasine 1a,

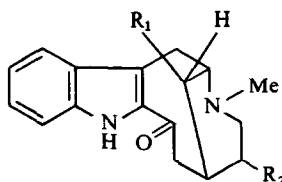
la tabernaemontanine 1b, la drégamine 1c, la silicine 2c, l'ibogamine 3, la dihydro-ellipticine 6, la voacarpine 9. D'autres sont connus mais n'avaient jamais été isolés d'un *Hazunta* [4a, 4b]. Ce sont: l'heynéanine 3b, l'épi-heynéanine 3c, la voaphylline 4, la polyneuridine 5a, l'akuammidine 5b et l'apparicine 7. Enfin, ceux qui ont été isolés pour la première fois d'un *Hazunta* sont: la méthuénine 2a, le produit M 2b, l'oxo-6 silicine 2d, l'hydroxy-méthoxy-tabersonine 8.



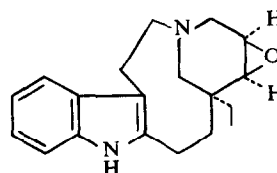
- 2a $R_1 = H$; $R_2 =$ éthylidène $H_{15}, H_{16}\beta$
 2b $R_1 = H$; $R_2 =$ éthylidène $H_{15}\beta$; $H_{16}\alpha$
 2c $R_1 = H$; $R_2 =$ éthyle- α ; $H_{15}, H_{16}\beta$
 2d $R_1 = O$; $R_2 =$ éthyle- α ; $H_{15}, H_{16}\beta$

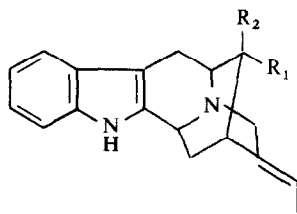


- 3a $R = R_1 = R_2 = H$
 3b $R = H$; $R_1 = OH$; $R_2 = CO_2Me$
 3c $R = OH$; $R_1 = H$; $R_2 = CO_2Me$



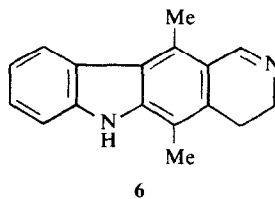
- 1a $R_1 = CO_2Me$; $R_2 =$ éthylidène
 1b $R_1 = CO_2Me$; $R_2 =$ éthyle- β
 1c $R_1 = CO_2Me$; $R_2 =$ éthyle- α



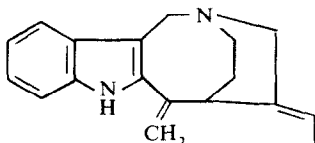


5a $R_1 = \text{CO}_2\text{Me}$; $R_2 = \text{CH}_2\text{OH}$

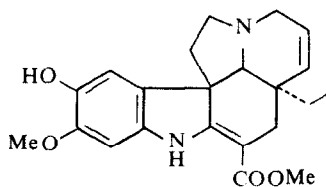
5b $R_1 = \text{CH}_2\text{OH}$; $R_2 = \text{CO}_2\text{Me}$



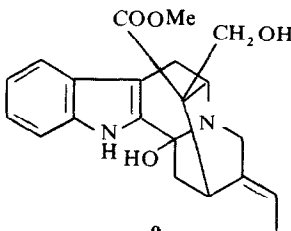
6



7



8



9

Tableau 1. Alcaloïdes de deux espèces de *Hazunta*

Espèces étudiées	Part.	Rdt	Produits isolés*
H 1580 D	F	13,5	1a (4%); 3b (10%); 3c; 4 (5%); 5a (5%)
	ET	26	1b; 1c; 2a (50%); 2b (10%); 2c; 2d; 3a; 6; 7
	ER	35	1b; 1c; 2a (37%); 2b (7%); 2c (6%); 2d (2%); 3a; 6 (1%); 7
TI 119	F	3,3	5b (8%); 8 (11%); 9 (7%)
	ET	25	1a; 1b; 1c (15%); 2a (15%); 2b (4%); 2c (50%); 2d; 3a; 6
	ER	63	1a; 1b; 1c (15%); 2a (15%); 2b (4%); 2c (50%); 2d; 3a; 6

F = feuilles; ET = écorces de tiges; ER = écorces de racines; Rdt = g/kg.

Key: 1a = vobasine, 1b = tabernaemontanine, 1c = dréga-mine, 2a = méthuénine, 2b = isométhuénine, 2c = silicine, 2d = oxo-6 silicine, 3b = heyneanine, 4 = voaphylline, 5a = polyneuridine, 5b = akuamidine, 6 = dihydro-ellipticine, 8 = hydroxy-méthoxy-tabersonine, 9 = voacarpine.

Quelques alcaloïdes apparemment nouveaux ont été isolés des feuilles de H 1580 D: produit AY (PM: 378, $\text{UV}_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 228, 285, 294) et cinq molécules 'bis-indoliques' possédant un squelette de type vobtusine ou voafoline [8] dont l'étude structurale n'a pas pu être effectuée faute de matière première suffisante. L'étude par RMN du carbone 13 de ces produits sera entreprise ultérieurement.

Analyse des résultats

On peut considérer le genre *Hazunta* comme un genre chimiquement évolué parmi les *Tabernaemontanoidées*, au même titre que le genre *Ervatamia* qui lui est très proche. Le genre *Hazunta* est caractérisé par la présence d'alcaloïdes indoliques appartenant aux trois principaux groupes biogénétiques: I (vobasine, ervatamine), II (ibogane), III (aspidospermane). *Tabernaemontanoidées*,

Toutefois, la caractéristique chimique essentielle est, dans les deux taxons étudiés la présence de quantités importantes d'alcaloïdes α -acyl indoliques du groupe de la vobasine (1a, 1b, 1c) ou de l'ervatamine (2a, 2b, 2c, 2d). On sait que les alcaloïdes du groupe de l'ervatamine dérivent très probablement de ceux du groupe de la vobasine par une réaction d'oxydo-réduction impliquant un réarrangement du squelette [9]. Les oxo-silicine et dihydro-ellipticine peuvent être considérés comme encore plus évolués. Il est curieux de constater que les alcaloïdes α -acyl indoliques 'évolusés' sont présents dans les écorces de tronc et, surtout, dans les écorces de racines alors que les alcaloïdes des type II et III sont surtout présents dans les feuilles.

CONCLUSION

Les travaux rapportés dans cette communication démontrent, à nouveau, la grande homogénéité chimio-taxonomique du genre *Hazunta*. On distingue, toutefois, des lignées évolutives qui font que certains taxons apparaissent comme plus 'modernes' que d'autres. Les études en cours d'achèvement dans notre laboratoire et portant sur d'autres synthons non encore étudiés du genre *Hazunta* devraient nous permettre de revoir

l'ensemble du problème de la chimiotaxonomie de ce genre et de plusieurs autres genres de *Tabernaemontanoïdées*.

Remerciements—Nous remercions tout particulièrement M. Thierry Imbert pour la récolte d'échantillons et MM. les Drs. B. C. Das et A. Ahond pour leur contribution en spectrométrie de masse et en résonance magnétique nucléaire.

BIBLIOGRAPHIE

1. Pichon, M. (1948) *Not. Syst.* **XIII**, 208.
2. Markgraf, F. (1970) *Adansonia Sér. 2*, **X**, 27.
- 3a. Markgraf, F. et Boiteau, P. (1976) in *Flore de Madagascar et des Comores: Apocynacées* (Humbert H., éd.).
- 3b. Boiteau, P., communication personnelle.
- 4a. Hesse, M. (1964) (1968) *Indolalkaloïde in Tabellen*. Springer, Berlin.
- 4b. Gabetta, B. et Mustich, G. (1975) *Spectral Data of Indole Alkaloids*. Inverni della Beffa, Milan, Italy.
5. Potier, P., Bui, A.-M., Das, B. C., Le Men, J. et Boiteau, P. (1968) *Ann. Pharm. Fr.* **26**, 170.
6. Bui, A.-M. (1970) Diplôme d'Etudes Supérieures, Université de Paris-Sud (Orsay).
7. Bui, A.-M., Debray, M.-M., Boiteau, P. et Potier, P. (1977) *Phytochemistry* **16**, 703.
8. Rolland, Y., Kunesch, N., Poisson, J., Hagaman, E. W., Schell, F. M. and Wenkert, E. (1976) *J. Org. Chem.* **41**,
9. Husson, A., Langlois, Y., Riche, C., Husson, H.-P. et Potier, P. (1973) *Tetrahedron* **29**, 3095.