

mmp with authentic fulvinic acid undepressed. The acidic aq. layer was evapd to dryness in a vacuum desiccator, the residue extracted with EtOH and crystallized from EtOH and Et₂O to give colourless crystals, mp 115°.

Hydrolysis of isocrocardine. The alkaloid (0.15 g) was dissolved in 18% HCl (5 ml) and hydrolysed by heating at 100° for 30 hr. Processing of the hydrolysis mixture, using the methods described for crocardine, afforded a necic acid, mp 136–137° and necine HCl, mp 115°, mmp with necine HCl obtained from crocardine undepressed.

Acknowledgements—Our thanks are due to Dr. B. K. Saikia, Head, Analytical Section, RRL, Jorhat, for MS. One of us (M. A. S) is thankful to the C.S.I.R. for financial assistance through a fellowship.

REFERENCES

1. Camble, J. S. (1957) *Flora of the Presidency of Madras*, Vol. I, pp. 204 and 211. P. C. Ray, Calcutta.
2. Atal, C. K. and Sawhney, R. S. (1973) *Indian J. Pharm.* **35**, 1.
3. Culvenor, C. C. J., Smith, L. W. and Willing, R. I. (1970) *Chem. Commun.* 65.
4. Rao, P. G., Sawhney, R. S. and Atal, C. K. (1975) *Indian J. Chem.* **13**, 835.
5. Rao, P. G., Sawhney, R. S. and Atal, C. K. (1975) *Experientia* **31**, 878.
6. Habib, A. A. M., Saleh, M. R. I. and Farag, M. A. (1971) *Lloydia* **34**, 455.
7. Bognar, R., Bruckner, V. and Szantay, C. (1975) *Recent Developments in the Chemistry of Natural Carbon Compounds*, Vol. VI, p. 48. Academy of Sciences, Budapest.
8. Aasen, A. J., Culvenor, C. C. J. and Smith, L. W. (1969) *J. Org. Chem.* **34**, 4137.
9. Culvenor, C. C. J. and Smith, L. W. (1957) *Aust. J. Chem.* **10**, 464.
10. Atal, C. K., Sharma, R. K., Culvenor, C. C. J. and Smith, L. W. (1966) *Aust. J. Chem.* **19**, 2189.
11. Menshikov, G. P., Densisova, S. O. and Massagetov, P. S. (1945) *Zh. Obshch. Khim.* **15**, 326.
12. Manske, R. H. F. (1970) *The Alkaloids*, p. 283. Academic Press, New York.
13. Matsumoto, T., Fukui, K. and Edwards, J. D., Jr. (1973) *Chem. Letters* 283.
14. Sawhney, R. S. and Atal, C. K. (1968) *J. Indian Chem. Soc.* **45**, 1052.

GEIBALANSINE ET *O*-ACÉTYLGEIBALANSINE, NOUVEAUX ALCALOÏDES ISOLÉS DE *GEIJERA BALANSAE**†

ALAIN AHOND‡, CHRISTIANE POUPAT‡ et JACQUES PUSSET§

‡ Institut de Chimie des Substances Naturelles du C.N.R.S., 91190-Gif/Yvette, France;

§ Laboratoire des Plantes Médicinales du C.N.R.S., Parc de Montralé, B.P. 643, Nouméa, Nouvelle Calédonie

(Reçu le 20 novembre 1978)

Key Word Index—*Geijera balansae*; Rutaceae; skimmianine; geibalansine; *O*-acetylgeibalansine; hordenine; 3-methoxy-4-hydroxy-*N,N*-dimethyl phenylethylamine.

Des sept espèces connues de *Geijera*, originaires de Nouvelle-Guinée, Australie orientale, Nouvelle-Calédonie ou îles Loyauté, deux seulement ont fait, à ce jour, l'objet d'une étude chimique; de ces deux espèces ont été isolés des coumarines, des terpénoïdes et cinq alcaloïdes quinoléiques, déjà trouvés dans d'autres Rutaceae [1] (platydesmine et son acétate, γ -fagarine, skimmianine, flindersine). L'espèce que nous avons étudiée, *Geijera balansae* Schintz. et Guill.†, a été récoltée à Port-Boisé, dans le Sud de la Nouvelle-Calédonie. Des feuilles, cinq alcaloïdes ont été isolés: la skimmianine, présente dans de nombreuses Rutaceae [2] et quatre composés séparés

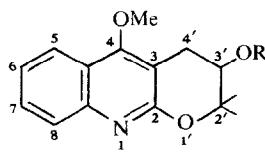
pour la première fois d'une plante de cette famille: l'hordenine, la methoxy-3 hydroxy-4 *NN* diméthyl-phenylethylamine, la geibalansine 1 et son dérivé *O*-acétyle 2.

Les dérivés de la phénylethylamine ont été assez rarement trouvés chez les Rutaceae [3, 4] et si l'hordenine a été isolée à plusieurs reprises de Leguminosae et de Cactaceae, la méthoxy-3 hydroxy-4 *NN* diméthyl-phenylethylamine ne l'a été que de deux espèces mexicaines de 'peyotl' [5, 6]. Les dérivés pyranoquinoléiques sont, par contre, plus couramment rencontrés chez les Rutaceae. La geibalansine 1 et son acétate 2, isolés ici, ont été identifiés par les méthodes spectrales classiques. Traité par l'iode de méthyle, la geibalansine 1 a été transformée en ribalinine 3 [7]. L'application de la méthode des largeurs de bande en RMN [8] au signal du proton en 3' (voir Partie Expérimentale) nous a fait proposer pour la geibalansine une configuration équatoriale de l'OH en 3'. Comme la ribalinine, la geibalansine avait été synthétisée avant d'être connue à l'état naturel [7, 9].

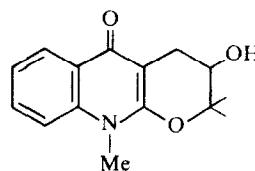
* Cette note est dédiée à la mémoire de Monsieur le Professeur Jean Le Men, décédé le 4 Octobre 1978.

† Partie 54 dans la série "Plantes de Nouvelle-Calédonie". Pour la Partie 53, voir référence [11].

‡ Un échantillon botanique a été déposé au Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris sous le No. Sévenet-Pusset 1300.



1 R = H
2 R = OAc



3

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les alcaloïdes totaux (0.2 g %) ont été extraits selon un procédé déjà décrit [10]: les produits ont été séparés par chromatographie d'adsorption sur silice et purifiés par CCE sur gel de silice. Les constantes physiques et les caractéristiques spectrales des skimmianine, hordénine et méthoxy-3 hydroxy-4 *NN*-diméthylphénylethylamine sont conformes à celles déjà publiées: de plus, les trois composés ont été comparés à des échantillons de référence.

Geibalansine 1. PF = 179° (MeOH-CH₂Cl₂, litt. 175-176° [7]. $[\alpha]_D = -2^\circ$ (EtOH); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3} \text{ cm}^{-1}$: 3200, 1625: SM: M⁺ 259 (C₁₅H₁₇NO₃): *m/e* 244, 226, 216, 200, 189, 188, 174, 130; UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (log ε): 230 (4.54), ép. 237 (4.52), ép. 257 (3.59), 265 (3.70), 275 (3.74) 287 (3.68), ép. 301 (3.47), 313 (3.71), 3.26 (3.78); UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH} + \text{HCl}}$ nm (log ε): 215 (4.43), 239 (4.51), 300 (4.03), ép. 310 (3.99), ép. 322 (3.81); UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH} + \text{NaOH}}$ —le spectre n'est pas modifié; RMN (240 MHz, DMSO-*d*₆, TMS): 2 Me (2s, 6p) à 1.30 et 1.34 ppm; 1H en 4' (dd, 1p, *J* = 17 et 6 Hz) à 2.85 ppm; 1H en 4' (dd, 1p, *J* = 17 et 4 Hz) à 3.12 ppm; 1H en 3' (*m*, 1p, largeur à mi-hauteur = 14 Hz) à 3.77 ppm: l'irradiation de ce signal transforme les deux doublets de doublets précédents en doublets et le doublet de l'OH en singulet; 1 Me (s, 3p, OMe en 4) à 3.96 ppm; 1H en 3' (*d*, 1p, *J* = 4 Hz) à 5.35 ppm disparaissant par deutérialion: l'irradiation de ce signal transforme le massif à 3.77 ppm en pseudotriplett: 4H aromatiques (*3m* correspondant à 1p, 2p et 1p) à 7.4, 7.64 et 7.91 ppm.

O-Acetylgeibalansine 2. Produit amorphe. SM: M⁺ 301 (C₁₇H₁₉NO₄): *m/e* 259, 258, 241, 227, 226 (100%), 200, 188, 174, 172, 159, 158, 130; UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ —le spectre est identique à celui de la geibalansine; RMN (240 MHz, CDCl₃, TMS): 2 Me (2s, 6p) à 1.45 et 1.48 ppm; 1 Me (s, 3p, OCOCH₃ en 3') à 2.06 ppm; 1H en 4' (dd, 1p, *J* = 17 et 5 Hz) à 3.08 ppm; 1H en 4' (dd, 1p, *J* = 17 et 6 Hz) à 3.26 ppm; 1 Me (s, 3p, OMe en 4) à 4.0 ppm; 1H en 3' (*m*, 1p) à 5.15 ppm; l'irradiation de ce signal transforme les doublets de doublets à 3.08 et 3.26 ppm en deux doublets: 4H

aromatiques (*3m* correspondant à 1p, 1p et 2p) à 7.36, 7.42 et 7.88 ppm.

Remerciements—Nous remercions vivement le Dr. J. Lundström et le Professeur A. Cavé pour la fourniture d'échantillons authentiques de méthoxy-3 hydroxy-4 *NN*-diméthylphénylethylamine et de ribalinine et Monsieur P. Potier pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

1. Johns, S. R. et Lamberton, J. A. (1966) *Aust. J. Chem.* **19**, 1991.
2. Mester, I. (1973) *Fitoterapia* **123**.
3. Udenfriend, S., Lovenberg, W. et Sjoersma, A. (1959) *Arch. Biochem. Biophys.* **85**, 487; Badger, G. M., Christie, B. J. et Rodda, H. J. (1963) *Aust. J. Chem.* **16**, 734.
4. Fish, F., McShal, I. A. et Waterman, P. G. (1977) *Fitoterapia* **48**, 170.
5. Lundström, J. (1971) *Acta Chem. Scand.* **25**, 3489.
6. Bruhn, J. G. et Bruhn, C. (1973) *Econ. Botany* **27**, 241.
7. Bowman, R. M. et Grundon, M. F. (1966) *J. Chem. Soc. C* 1504.
8. Pavia, A., Winternitz, F. et Wylde, R. (1966) *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2506.
9. Faizutdinova, Z. Sh., Bessonova, I. A. et Yunusov, S. Yu. (1967) *Khim. Prir. Soedin.* **3**, 257; Sorral, P. A. et Orazi, O. O. (1967) *Tetrahedron Letters* 583; Vaquette, J., Hifnawy, M. S., Pousset, J.-L., Fournet, A., Bouquet, A. et Cavé, A. (1976) *Phytochemistry* **15**, 743.
10. Poupat, C. et Sévenet, T. (1975) *Phytochemistry* **14**, 1881.
11. Vaquette, J., Cavé, A. et Waterman, P. G. (1979) *Planta Med.* sous presse.