

BENZYL-2 TROPANES ET γ -PYRANOTROPANES, ALCALOÏDES DE *KNIGHTIA STROBILINA**

MAURI LOUNASMAA,[†] JACQUES PUSSET[‡] et THIERRY SÉVENET[‡]

[†] Institut de Chimie des Substances Naturelles du C.N.R.S., 91190 Gif-sur-Yvette, France; [‡] Laboratoire des Plantes Médicinales, Parc Forestier, Montravel, B.P. 643, Nouméa, Nouvelle-Calédonie

(Reçu le 8 mai 1979)

Key Word Index—*Knightia strobilina*; Proteaceae; new 2-benzyltropanes; new γ -pyranotropanes; new tropane-3 α ,6 β -diol monoesters.

Abstract—Twelve new tropane alkaloids have been isolated from the leaves of the endemic New Caledonian plant *Knightia strobilina* Labill. (Proteaceae). The structure of seven of them, elucidated by spectroscopic methods, are described here.

INTRODUCTION

Le genre *Knightia* de la famille des Protéacées (sous-famille des Grévilleoïdées, tribu des Embothriées) comprend trois espèces, dont deux sont endémiques en Nouvelle-Calédonie (*K. deplanchei* et *K. strobilina*) et une en Nouvelle-Zélande (*K. excelsa*) [1, 2]. Des feuilles de *K. deplanchei* ont été isolés plusieurs alcaloïdes tropaniques [3, 4].

L'étude de *Knightia strobilina* Labill. a conduit à l'isolement de douze alcaloïdes nouveaux (produits A-L) à partir des feuilles, dont deux (produits D et E) sont aussi les constituants des écorces de tronc. Dans le présent mémoire nous décrivons la structure des sept alcaloïdes (produits A, D, E, F, G, H et I).

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Le produit A, pour lequel nous proposons le nom d'acétylknightinol et la structure **1** fut isolé sous forme de cristaux blancs, F. 118-120°, $[\alpha]_D^{20} -18^\circ$. L'acétylknightinol fait partie du petit groupe des hydroxybenzyltropanes, dont les premiers représentants furent récemment isolé à partir de *Knightia deplanchei* [4]. Cependant, l'acétylknightinol est le premier possédant un groupement hydroxybenzylique estérifié.

Le spectre de masse (cf. Partie expérimentale) montre le pic moléculaire à *m/e* 331 correspondant à $C_{19}H_{25}NO_4$ à l'analyse centésimale. Le pic de base à *m/e* 272 est attribuable à l'ion $(M-59)^+$ provenant de la perte du groupement acétyloxy sous forme de $MeCOO^+$. Le fait que ce pic corresponde bien à l'ion $(M-59)^+$ est confirmé par la présence d'un pic métastable à *m/e* 223,5. Les pics à *m/e* 288, 212, 182, 96, 94, 83, 82, et 43 sont bien en accord avec la structure proposée.[‡]

Le spectre IR confirme la présence de deux fonctions ester; $\nu_{C=O}$ à 1735 et 1725 cm^{-1} . Le spectre de RMN du 1H montre 25 protons qui sont tous identifiés. Les déplacements chimiques et les constantes de couplage trouvés principalement par les expériences de double résonance (cf. Partie expérimentale), confirment la structure proposée.[§]

Le produit D (produit majoritaire), pour lequel nous proposons le nom de strobiline et la structure **2**, fut isolé sous forme de cristaux incolores, F. 108-109°, $[\alpha]_D^{20} +60^\circ$. La strobiline peut être considérée comme le composé de base d'un petit groupe de γ -pyranotropanes, dont les autres membres récemment trouvés sont la bellendine, l'isobellendine et la darlingine, isolées de Protéacées australiennes: *Bellendena montana* et *Darlingia darlingiana* ([6-10]; Bick, I. R. C., communication personnelle).

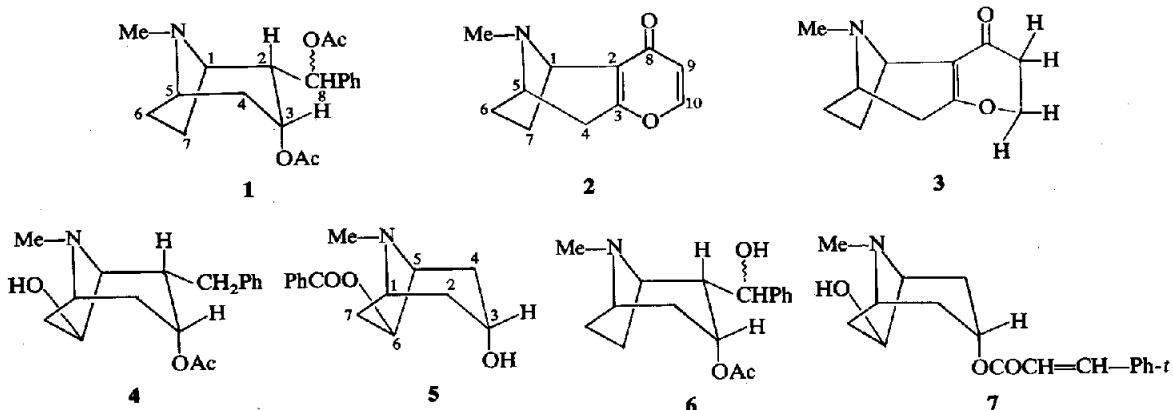
Le spectre de masse (cf. Partie expérimentale) montre le pic moléculaire à *m/e* 191 ($C_{11}H_{13}NO_2$). Les pics à *m/e* 163 et 162 (pic de base) s'expliquent par le clivage du cycle pyrrolidinique suivi par la perte d'un atome d'hydrogène (cf. refs. [1, 2]). Une fragmentation analogue a été indiquée pour la bellendine [6].

Le spectre IR $\nu_{C=O}$ 1650 cm^{-1} et le spectre UV λ_{max} 253 (10 400) suggèrent la présence d'un groupement carbonyle conjugué. Le spectre de RMN du 1H (cf. Partie expérimentale) montre 13 protons qui sont tous identifiés et qui confirment la structure proposée. Le spectre de RMN du ^{13}C montre, en excellent accord avec la structure proposée, les signaux suivants: 29,2

* Plantes de Nouvelle-Calédonie. Partie 57. Pour Partie 56, voir Vercauteren, J., Massiot, G., Sévenet, T., Lévy, J., LeMen-Oliver, L. et LeMen, J., (1979) *Phytochemistry* **18**, 1729.

‡ Pour une discussion plus détaillée concernant la fragmentation des benzyltropanes du présent type, voir refs. [3, 4].

§ Pour une discussion plus détaillée concernant l'analyse des spectres de RMN du 1H des composés similaires, voir réf. [5].



(t) C-4, 33,4 (t) C-6^a, 33,7 (t) C-7^a, 37,2 (q) CH₃-N, 55,6 (d) C-5, 58,2 (d) C-1, 116,7 (d) C-9, 127,8 (s) C-2, 154,8 (d) C-10, 161,6 (s) C-3, 176,9 (s) C-8. La valeur trouvée pour C-5 (55,6 ppm), comparée avec les valeurs moyennes (60 ppm) des carbones correspondants (C-5) des benzyltropanes récemment étudiés [11] est due à un effet homoallylique endocyclique [12, 13].

Le produit E, pour lequel nous proposons le nom de dihydrostrobiline et la structure 3, fut isolé sous forme d'une huile visqueuse, $[\alpha]_D^{20} -30^\circ$. Excepté un cas récent ([8, 10]; Bick, I. R. C., communication personnelle), concernant la dihydropbellendine, isolé de *Bellendena montana*, c'est la première fois qu'un alcaloïde de type dihydro γ -pyranotropane a été trouvé.

Le spectre de masse (cf. Partie expérimentale) montre le pic moléculaire à *m/e* 193 ($C_{11}H_{15}NO_2$). Le clivage du cycle pyrrolidinique suivi par la perte d'un atome d'hydrogène, conduit aux ions *m/e* 165 et 164 (pic de base). Le processus rétro-Diels-Alder à partir des ions *m/e* 165 et 164 conduit aux ions *m/e* 137 et 136, respectivement. Le processus rétro-Diels-Alder peut également précéder le clivage du cycle pyrrolidinique.

Le spectre IR ($\nu_{C=O}$ 1660 cm⁻¹) et le spectre UV (λ_{max} 272 (7000 nm) suggèrent la présence d'un groupement carbonyle conjugué. Cependant, comparé avec le spectre de la strobiline, l'intensité de l'absorption UV est plus compatible avec le chromophore dihydropyridine. Le spectre de RMN du ¹H (cf. Partie expérimentale) montre 15 protons qui sont tous identifiés et qui confirment la structure proposée.

Le produit F, pour lequel nous proposons le nom de knightoline et la structure 4, fut isolé sous forme de cristaux blancs, F. 191–192°, $[\alpha]_D^{20} +10^\circ$. Le spectre de masse (cf. Partie expérimentale) montre le pic moléculaire à *m/e* 289 ($C_{17}H_{23}NO_3$). La fragmentation est typique à celle des alcaloïdes tropaniques [3, 4]. Ainsi le clivage du cycle pyrrolidinique conduit-il après la perte d'une molécule de HO—CH=CH₂ à l'ion *m/e* 245, qui indique la présence du groupement hydroxyle dans le cycle pyrrolidinique. Le pic à *m/e* 230 résulte du clivage de MeCOO[·] à partir de l'ion moléculaire.

Le spectre IR confirme la présence d'une fonction ester; $\nu_{C=O}$ à 1740 cm⁻¹. Le spectre de RMN du ¹H (cf. Partie expérimentale) montre 22 protons (mis à part l'OH) qui sont tous identifiés et qui confirment la structure proposée.

Le produit G, pour lequel nous proposons la structure 5 (hydroxy-3 α benzyloxy-6 β tropane), fut isolé sous forme amorphe, $[\alpha]_D^{20} +8^\circ$. Il s'agit donc d'un monoester du tropane-3 α , 6 β -diol. Le groupeustralien a isolé à partir de *Bellendena montana* trois autres esters du tropane-3 α , 6 β -diol ([10]; Bick, I. R. C., communication personnelle).

Le spectre de masse (cf. Partie expérimentale) montre le pic moléculaire à *m/e* 261 ($C_{15}H_{19}NO_3$). Le pic de base à *m/e* 113 résulte du clivage de $C_6H_5COO—CH=CH_2$ à partir de l'ion moléculaire et indique que le groupement benzyloxy se trouve attaché au cycle pyrrolidinique. L'ensemble de la fragmentation est typique des alcaloïdes tropaniques [3, 4]. La présence d'une fonction hydroxyle et d'une fonction ester est confirmée par le spectre IR; ν_{OH} 3400, $\nu_{C=O}$ 1715 cm⁻¹. Le spectre de RMN du ¹H (cf. Partie expérimentale) montre 18 protons (mis à part l'OH) qui sont tous identifiés et qui confirment la structure proposée.

Le produit H, pour lequel nous proposons le nom de knightolinol et la structure 6, fut isolé sous forme de cristaux blancs, F. 153–154°, $[\alpha]_D^{20} +24^\circ$. Le spectre de masse montre le pic moléculaire à *m/e* 289 ($C_{17}H_{23}NO_3$). Le pic de base à *m/e* 230 est attribuable à l'ion (*m* – 59)⁺ provenant de la perte du groupement acétyloxy sous forme Me—COO[·]. Les pics à *m/e* 96, 94, 83 et 82 sont caractéristiques à la fragmentation des tropanes [3, 4]. L'ion *m/e* 182 résulte du clivage du groupement benzylique hydroxylé à partir de l'ion moléculaire. Le spectre IR confirme la présence d'une fonction hydroxyle et d'une fonction ester; ν_{OH} 3460, $\nu_{C=O}$ 1715 cm⁻¹. Le spectre de RMN du ¹H (cf. Partie expérimentale) montre 22 protons (mis à part l'OH) qui sont tous identifiés et qui confirment la structure proposée.

Le produit I, pour lequel nous proposons la structure 7 (cinnamoyloxy-3 α hydroxy-6 β tropane), fut isolé sous forme d'une huile visqueuse, $[\alpha]_D^{20} +16^\circ$. Comme dans le cas du produit G (vide supra), il s'agit d'un monoester du tropane-3 α , 6 β -diol.

Le spectre de masse (cf. Partie expérimentale) montre le pic moléculaire à *m/e* 287 ($C_{17}H_{21}NO_3$). Le pic à *m/e* 243 résulte du clivage de HO—CH=CH₂ à partir de l'ion moléculaire et indique que le groupement hydroxyle se trouve attaché au cycle pyrrolidinique. Quant aux pics à *m/e* 140 et 156, ils résultent des clivages de PhCH=CH—COO[·] et de PhCH=CH—CO[·], respectivement, à partir de l'ion moléculaire. En général, le mode de fragmentation est celui des

alcaloïdes tropaniques [3, 4]. Le spectre IR confirme la présence d'une fonction hydroxyle et d'une fonction ester; ν_{OH} 3360, $\nu_{\text{C=O}}$ 1710 cm^{-1} . Le spectre de RMN du ^1H (cf. Partie expérimentale) montre 20 protons (mis à part l'OH) qui sont tous identifiés et qui confirmant la structure proposée.

La stéréochimie absolue des produits décrits n'a pas encore été déterminée. Par souci d'homogénéité avec la représentation des structures de la bellidine et ses dérivés [6–10], nous avons choisi de présenter nos produits selon les formules 1–7. Cela nous a paru fort justifié d'autant plus qu'il est bien probable que tous ces alcaloïdes ont une origine biogénétique similaire.

La présence d'alcaloïdes à squelette tropane dans cette autre Protacée inventoriée est particulièrement intéressante en raison du caractère primitif de cette famille. En fonction des données actuelles de la Paléobotanique, et aussi en tenant compte des indicateurs morphologiques de phylogénie (évolution des caractères floraux...), de nombreux botanistes systématiciens admettent que la sous-classe des Apétales, à laquelle appartient la famille des Protacées, a précédé au cours de l'évolution les Dialypétales (Erythroxylacées) et les Gamopétales (Solanacées) [14, 15], sous-classes où l'on connaît déjà de nombreux alcaloïdes à squelette tropane [10].

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Le spectre de RMN du ^{13}C a été enregistré sur l'appareil Bruker HX 90E. Les spectres de masse ont été mesurés utilisant l'introduction directe de l'échantillon dans la chambre de l'ionisation (70 eV, T 150–160°). Les points de fusion ne sont pas corrigés. Les analyses, élémentaires ont été effectuées dans le Service Central de Microanalyse du CNRS, Thiais.

Extraction et isolement des alcaloïdes. Le matériel végétal utilisé fut récolté le 7 Juin 1977 en Nouvelle-Calédonie, Plateau de Dogny (Alt. 700 m). Un échantillon d'herbier a été déposé au Muséum d'Histoire Naturelle à Paris sous le numéro Sévenet-Pusset 1252. 2 kg de feuilles sèches pulvérisées de *Knightia strobilina* sont humectées par une solution aqueuse ammoniacale (10%), puis extraites par le CH_2Cl_2 dans un appareil de Soxhlet. La solution de CH_2Cl_2 est extraite par une solution aqueuse d'HCl (5%), qui est ensuite alcalinisée par de l'ammoniaque. Les alcaloïdes sont enfin extraits par du CH_2Cl_2 . Les solutions du CH_2Cl_2 sont lavées par de l'eau, séchées et évaporées sous vide. On obtient ainsi 3,2 g d'alcaloïdes totaux contenant les produits A–L. Les alcaloïdes bruts sont chromatographiés sur l'alumine (Merck; activité II–III). Elution successive: hexane– C_6H_6 (1:4), C_6H_6 –Et₂O (3:1, 1:1, 1:3), Et₂O, CH_2Cl_2 –MeOH (17:3). Les produits sont ensuite fractionnés par chromatographie sous pression sur colonne Lobar B (Merck, Fertigsäule Kieselgel 60), suivie de chromatographie sur couches préparatives de silice alcaline (CHCl_3 –MeOH (9:1)). 500 g d'écorces de tronc séchées et pulvérisées de *Knightia strobilina* permettent, par un processus analogue d'obtenir 600 mg d'alcaloïdes totaux, composés principalement des produits D et E.

Acétylknightinol (produit A) (1). Cristaux blancs, qui, après une recristallisation dans l'éther de pétrole, présentent les constantes suivantes: F. 118–120°. $[\alpha]_D^{20}$ –18° (CHCl_3). IR(KBr) cm^{-1} : C=O 1735 (F), 1725 (F), C=C 1600 (f), 1575 (f). ^1H RMN (CDCl_3): δ 1,72 (1H, d, ép., J_{4e-4a} =14

Hz, J_{4e-5} =2 Hz, H-4e), 1,80 (2H, m, H-6x, H-7x), 1,86 (1H, m, H-4a), 1,94 (3H, s, Me—COO—), 2,00 (1H, m, H-7n), 2,04 (3H, s, Me—COO—), 2,12 (3H, s, Me—N<), 2,15 (1H, m, H-6n), 2,44 (1H, d, ép., J_{1-7x} =7 Hz, H-1), 2,58 (1H, d, ép., J_{2-8} =10 Hz, J_{2-3} =4 Hz, H-2), 3,10 (1H, s, ép., $W_{1/2}$ =14 Hz, H-5), 5,32 (1H, t, ép., J_{3-2} = J_{3-4a} =4 Hz, J_{3-4e} =1 Hz, H-3), 5,75 (1H, d, J_{8-2} =10 Hz, H-8), 7,32 (5H, m, ét., protons aromatiques). SM M⁺ à m/e 331 (20%) ($\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{NO}_4$). Autres pics importants à m/e 288 (6%), 272 (100%), 212 (12%), 182 (6%), 96 (10%), 94 (14%), 83 (16%), 82 (40%), 43 (18%). ($\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{NO}_4$). Calc. C, 68,86; H, 7,60; N, 4,23. Trouvé: C, 69,09; H, 7,56; N, 4,24%.)

Strobiline (produit D) (2). Cristaux blancs, qui, après une recristallisation dans l'éther de pétrole, présentent les constantes suivantes: F. 108–109°. $[\alpha]_D^{20}$ +60° (CHCl_3). UV (EtOH abs. (ε)) λ_{max} nm: 213 (7640), 253 (10 400). λ_{min} 229. IR(KBr) cm^{-1} : C=O 1650 (F), C=C 1612 (F), 1575 (m). ^1H RMN (CDCl_3): δ 1,56 (1H, ddd, J_{6n-6x} =12 Hz, J_{6n-7n} =8 Hz, J_{6n-7x} <2 Hz, H-6n), 1,87 (1H, ddd, J_{7n-7x} =12 Hz, J_{7n-6n} =8 Hz, J_{7n-6x} <2 Hz, H-7n), 2,18 (1H, d, J_{4a-4e} =16 Hz, H-4a), 2,25 (2H, m, $W_{1/2}$ =12 Hz, H-6x, H-7x), 2,37 (3H, s, Me—N<), 3,04 (1H, dd, J_{4e-4a} =16 Hz, J_{4e-5} =3 Hz, H-4e), 3,50 (1H, m, $W_{1/2}$ =12 Hz, H-5), 4,18 (1H, dd, J_{1-7x} =5 Hz, J_{1-7n} <1 Hz, H-1), 6,27 (1H, d, J_{9-10} =Hz, H-9), 7,62 (1H, d, J_{10-9} =7 Hz, H-10). SM M⁺ à m/e 191 (44%) ($\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_2$). Autres pics importants à m/e 176 (10%), 163 (32%), 162 (100%), 136 (8%), 135 (7%), 82 (6%). ($\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_2$). Calc. C, 69,09; H, 6,85; N, 7,33. Trouvé: C, 68,75; H, 6,81; N, 7,10%.)

Dihydrostrobiline (produit E) (3). Huile visqueuse, qui présente les constantes suivantes: $[\alpha]_D^{20}$ –30° (CHCl_3). UV (EtOH abs. (ε)) λ_{max} nm: 272 (7000); λ_{min} 228. IR (film) cm^{-1} : C=O 1660 (F), C=C 1610 (F). ^1H RMN (CDCl_3): δ 1,50 (1H, ddd, J_{6n-6x} =12 Hz, J_{6n-7n} =8 Hz, J_{6n-7x} <2 Hz, H-6n), 1,70 (1H, ddd, J_{7n-7x} =12 Hz, J_{7n-6n} =8 Hz, J_{7n-6x} <2 Hz, H-7n), 1,90 (1H, d, J_{4a-4e} =16 Hz, H-4a), 2,20 (2H, m, $W_{1/2}$ =14 Hz, H-6x, H-7x), 2,33 (3H, s, Me—N<), 2,52 (1H, ddd, J_{9e-9a} =16 Hz, J_{9e-10a} =4 Hz, J_{9e-10a} =3 Hz, H-9e), 2,56 (1H, ddd, J_{9a-9e} =16 Hz, J_{9a-10a} =10 Hz, J_{9a-10e} =3 Hz, H-9a), 2,75 (1H, dd, J_{4e-4a} =16 Hz, J_{4e-5} =4 Hz, H-4e), 3,33 (1H, m, $W_{1/2}$ =14 Hz, H-5), 3,98 (1H, dd, J_{1-7x} =5 Hz, J_{1-7n} <1 Hz, H-1), 4,42 (1H, ddd, $J_{10a-10e}$ =16 Hz, J_{10a-9e} =3 Hz, H-10a), 4,44 (1H, ddd, $J_{10e-10a}$ =16 Hz, J_{10e-9e} =3 Hz, J_{10e-9a} =3 Hz, H-10e). SM M⁺ à m/e 193 (28%) ($\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_2$). Autres pics importants à m/e 178 (8%), 165 (24%), 164 (100%), 137 (6%), 136 (12%). ($\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_2$). Calc: C, 68,37; H, 7,82; N, 7,25. Trouvé: C, 68,42; H, 7,74; N, 7,08%.)

Nightoline (produit F) (4). Cristaux blancs, qui, après une recristallisation dans l'acétone, présentent les constantes suivantes: F. 191–192°. $[\alpha]_D^{20}$ +10° (CHCl_3). IR (KBr) cm^{-1} : OH 3120 (m), C=O 1740 (F), C=C 1605 (f). ^1H RMN (CDCl_3): δ 1,50 (1H, d, ép., J_{4e-4a} =14 Hz, J_{4e-5} =2 Hz, H-4e), 1,94 (1H, ddd, J_{4a-4e} =14 Hz, J_{4a-3} = J_{4a-5} =4 Hz, H-4a), 2,04 (1H, m, J_{6x-6n} =14 Hz, H-6x), 2,10 (3H, s, Me—COO—), 2,36 (1H, m, $W_{1/2}$ =12 Hz, H-2), 2,46 (1H, dd, J_{6n-6x} =14 Hz, J_{6n-7x} =7 Hz, H-6n), 2,48 (3H, s, Me—N<), 2,66 (1H, dd, $J_{8-8'}$ =14 Hz, J_{8-2} =7 Hz, H-8), 2,68 (1H, dd, $J_{8'-8}$ =14 Hz, $J_{8'-2}$ =7 Hz, H-8'), 2,86 (1H, d, ép., J_{1-2} =3 Hz, H-1), 3,26 (1H, s, ép., $W_{1/2}$ =14 Hz, H-5), 4,82 (1H, dd, J_{7n-6n} =7 Hz, J_{7n-6x} =2 Hz, H-7n), 4,88 (1H, t, ép., J_{3-2} = J_{3-4a} =4 Hz, J_{3-4e} =1 Hz, H-3), 7,10–7,35 (5H, m, protons aromatiques). SM M⁺ à m/e 289 (42%) ($\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_3$). Autres pics importants à m/e 245 (36%), 230 (64%), 202 (6%), 200 (8%), 185 (10%), 184 (12%), 154 (16%), 98 (20%), 95 (18%), 94 (100%), 91 (40%), 82

(18%), 43 (18%), 42 (24%) ($C_{17}H_{23}NO_3$). Calc.: C, 70,56; H, 8,01; N, 4,84. Trouvé: C, 70,36; H, 7,75; N, 4,66%).

Hydroxy-3 α benzoxyloxy-6 β tropane (produit G) (5). Produit amorphe, qui présente les constantes suivantes: $[\alpha]_D^{20} + 8^\circ$ ($CHCl_3$). IR (KBr) cm^{-1} OH 3400 (*m*), $C=O$ 1715 (*F*), $C=C$ 1605 (*f*), 1585 (*f*). 1H RMN ($CDCl_3$): δ 1,64 (1*H*, d.*ép.*, $J_{2e-2a} = 14$ Hz, $J_{2e-3} = 1$ Hz, H-2*e*), 1,90 (1*H*, d.*ép.*, $J_{4e-4a} = 14$ Hz, $J_{4e-5} = 3$ Hz, $J_{4e-3} = 1$ Hz, H-4*e*), 2,10 (1*H*, d.*t.*, $J_{4a-4e} = 14$ Hz, $J_{4a-3} = J_{4a-5} = 3$ Hz, H-4*a*), 2,14 (1*H*, ddd $J_{2a-2c} = 14$ Hz, $J_{2a-3} = 3$ Hz, $J_{2a-1} = 2$ Hz, H-2*a*), 2,27 (1*H*, ddd, $J_{7x-7n} = 14$ Hz, $J_{7x-1} = 7$ Hz, $J_{7x-6n} = 2$ Hz, H-7*x*), 2,50 (3*H*, s, Me—N \leq), 2,78 (1*H*, dd, $J_{7n-7x} = 14$ Hz, $J_{7n-6n} = 8$ Hz, H-7*n*), 3,26 (1*H*, s.*ép.*, $W_{1/2} = 8$ Hz, H-5), 3,34 (1*H*, d.*ép.*, $J_{1-7x} = 7$ Hz, $J_{1-2a} = 2$ Hz, $J_{1-2e} = 2$ Hz, H-1), 4,08 (1*H*, t.*ép.*, $J_{3-2a} = J_{3-4a} = 3$ Hz, $J_{3-2e} = J_{3-4e} = 1$ Hz, H-3), 5,84 (1*H*, dd, $J_{6n-7n} = 8$ Hz, $J_{6n-7x} = 2$ Hz, H-6*n*), 7,37 (2*H*, t, protons aromatiques *m*), 7,50 (1*H*, t, proton aromatique *p*), 7,98 (2*H*, d, protons aromatiques *o*). SM M $^+$ à *m/e* 261 (30%) ($C_{15}H_{19}NO_3$). Autres pics importants à *m/e* 244 (6%), 156 (10%), 140 (8%), 122 (14%), 113 (100%), 112 (16%), 105 (16%), 96 (20%), 94 (16%), 82 (12%), 77 (16%). ($C_{15}H_{19}NO_3$). Calc.: C, 68,94; H, 7,33; N, 5,36. Trouvé: C, 68,70; H, 7,15; N, 5,10%.)

Knightinol (produit H) (6). Cristaux blancs, qui, après une recristallisation dans l'acétone, présentent les constantes suivantes: *F*, 153–154°. $[\alpha]_D^{20} + 24^\circ$ ($CHCl_3$). IR (KBr) cm^{-1} OH 3460 (*m*), $C=O$ 1715 (*F*), $C=C$ 1625 (*f*). 1H RMN (CD_2Cl_2): δ 1,54 (1*H*, d.*ép.*, $J_{4e-4a} = 14$ Hz, $J_{4e-3} = 1$ Hz, H-4*e*), 1,80 (2*H*, m, $W_{1/2} = 14$ Hz, H-6*x*, H-7*x*), 1,84 (1*H*, dd, $J_{4a-4e} = 14$ Hz, $J_{4a-3} = 3$ Hz, H-4*a*), 1,96 (3*H*, s, Me—COO \leq), 2,00 (1*H*, m, $W_{1/2} = 14$ Hz, H-7*n*), 2,15 (1*H*, m, $W_{1/2} = 14$ Hz, H-6*n*), 2,28 (3*H*, s Me—N \leq), 2,37 (1*H*, d.*ép.*, $J_{2-8} = 8$ Hz, H-2), 3,01 (1*H*, s.*ép.*, $W_{1/2} = 12$ Hz, H-5), 3,55 (1*H*, s.*ép.*, $W_{1/2} = 12$ Hz, H-1), 4,17 (1*H*, t.*ép.*, $J_{3-2} = J_{3-4a} = 3$ Hz, $J_{3-4e} = 1$ Hz, H-3), 4,60 (1*H*, d, $J_{8-2} = 8$ Hz, H-8), 7,28 (5*H*, m, protons aromatiques). SM M $^+$ à *m/e* 289 (30%) ($C_{17}H_{23}NO_3$). Autres pics importants à *m/e* 272 (5%), 230 (100%), 182 (16%), 96 (18%), 94 (16%), 83 (26%), 82 (32%), 42 (15%). ($C_{17}H_{23}NO_3$). Calc.: C, 70,56; H, 8,01; N, 4,84. Trouvé: C, 70,64; H, 8,07; N, 4,92%).

Cinnamoyloxy-3 α hydroxy-6 β tropane (produit I) (7). Huile visqueuse, qui présente les constantes suivantes: $[\alpha]_D^{20} + 16^\circ$ ($CHCl_3$). IR (film) cm^{-1} : OH 3360 (*m*), $C=O$ 1710 (*F*), $C=C$ 1640 (*m*), 1580 (*f*). 1H RMN ($CDCl_3$): δ 1,54 (1*H*, d.*ép.*, $J_{2e-2a} = 14$ Hz, $J_{2e-1} = 2$ Hz, $J_{2e-3} = 1$ Hz, H-2*e*), 1,70 (1*H*, d.*ép.*, $J_{4e-4a} = 14$ Hz, $J_{4e-5} = 3$ Hz, $J_{4e-3} = 1$ Hz, H-4*e*), 2,20 (1*H*, m, $J_{4a-4e} = 14$ Hz, $J_{4a-3} = J_{4a-5} = 3$ Hz, H-4*a*), 2,24 (1*H*, m, $J_{2a-2e} = 14$ Hz, $J_{2a-3} = 3$ Hz, $J_{2a-1} = 2$ Hz, H-2*a*), 2,34 (1*H*, d.*ép.*, $J_{7x-7n} = 14$ Hz, $J_{7x-1} = 7$ Hz, $J_{7x-6n} = 2$ Hz, H-7*x*), 2,54 (3*H*, s, Me—N \leq), 2,65 (1*H*, dd, $J_{7n-7x} = 14$ Hz, $J_{7n-6n} = 8$ Hz, H-7*n*), 3,07 (1*H*, d.*ép.*, $J_{1-7x} = 7$ Hz, $J_{1-2a} = J_{1-2e} = 2$ Hz, H-1), 3,33 (1*H*, s.*ép.*,

$W_{1/2} = 10$ Hz, H-5), 4,64 (1*H*, dd, $J_{6n-7n} = 8$ Hz, $J_{6n-7x} = 2$ Hz, H-6*n*), 5,14 (1*H*, t.*ép.*, $J_{3-2a} = J_{3-4a} = 3$ Hz, $J_{3-2e} = J_{3-4e} = 1$ Hz, H-3), 6,42 (1*H*, d, $J = 16$ Hz, —CH=CH—COO \leq), 7,20–7,60 (5*H*, m, protons aromatiques), 7,66 (1*H*, d, $J = 16$ Hz, —CH=CH—COO \leq). SM M $^+$ à *m/e* 287 (50%) ($C_{17}H_{21}NO_3$). Autres pics importants à *m/e* 243 (16%), 156 (10%), 140 (60%), 139 (18%), 131 (28%), 103 (30%), 96 (32%), 95 (96%), 94 (100%), 83 (24%), 82 (32%), 77 (28%), 42 (30%). ($C_{17}H_{21}NO_3$). Calc.: C, 71,05; H, 7,37; N, 4,87. Trouvé: C, 70,95; H, 7,24; N, 4,80%).

Remerciements—Nous remercions le Dr. S. K. Kan à l'Institut d'Electronique Fondamentale, Université de Paris-Sud, Orsay, qui nous a donné l'accès à l'appareil de RMN I.E.F. (240 MHz). Les spectres de RMN.

RÉFÉRENCES

- Guillaumin, A. (1948) Flore Analytique et Synoptique de la Nouvelle Calédonie, p. 105. Phanérogrammes. Office de la Recherche Scientifique Coloniale, Paris.
- Cheeseman, T. F. (1906) Manual of the New Zealand Flora, p. 606. John Mackay, Wellington.
- Kan-Fan, C. et Lounasmaa, M. (1973) Acta Chem. Scand. **27**, 1039.
- Lounasmaa, M. (1975) Planta Med. **27**, 83.
- Lounasmaa, M. et Massiot, G. (1978) Planta Med. **34**, 66.
- Motherwell, W. D. S., Isaacs, N. W., Kennard, O., Bick, I. R. C., Bremner, J. B. et Gillard, J. (1971) Chem. Commun. **133**.
- Bick, I. R. C., Bremner, J. B. et Gillard, J. (1971) Phytochemistry **10**, 475.
- Gillard, J. (1975) Ph.D. Thesis, Université de Tasmanie, Hobart.
- Bick, I. R. C., Gillard, J. et Woodruff, M. (1975) Chem. Ind. (London) 794.
- Clarke, R. L. (1977) in The Alkaloids (Manske, R. H. F. éd.) Vol. XVI, Chap. 2, pp. 84–180. Academic Press, New York.
- Lounasmaa, M., Wovkulich, P. M. et Wenkert, E. (1975) J. Org. Chem. **40**, 3694.
- Wenkert, E., Cochran, D. W., Hagaman, E. W., Schell, F. M., Neuss, N., Katner, A. S., Potier, P., Kan, C., Plat, M., Koch, M., Mehri, H., Poisson, J., Kunesch, N. et Rolland, Y. (1973) J. Am. Chem. Soc. **95**, 4990.
- Wenkert, E., Bindra, J. S., Chang, C.-J., Cochran, D. W. et Schell, F. M. (1974) Acc. Chem. Res. **7**, 46.
- Virot, R. (1968) Flore de la Nouvelle-Calédonie et Dépendances: Protéacées, p. 5. Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris.
- Crête, P. (1959) Précis de Botanique. Masson, Paris.