

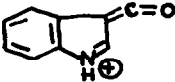
STRUCTURE DE LA BORRELINE, NOUVEL ALCALOÏDE INDOLIQUE

A. JÖSSANG \*, H. JACQUEMIN \*\*, J.L. POUSSET \*, A. CAVÉ \*, M. DAMAK \*\*\*, et C. RICHE \*\*\*

\* U.E.R. de Chimie Thérapeutique, Centre d'Etudes Pharmaceutiques, 92290 Chatenay Malabry, France. \*\* Centre ORSTOM de Cayenne, B.P. N° 165, Cayenne, Guyane. \*\*\* Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S., 91190 Gif sur Yvette, France.

(Received in France 31 January 1977; received in UK for publication 28 February 1977)

Des parties aériennes d'un *Borreria* sp. de Guyane (Echantillon ORSTOM, Herbar H.J. 1489, en cours d'identification, récolté dans la presqu'île de Cayenne en janvier 1975) a été isolé l'alcaloïde principal avec un rendement de 0,3 %. Sa structure s'avère nouvelle et il a été dénommé Borréline.

La Borréline, I, F 215-216°,  $[\alpha]_D - 235^\circ$  (MeOH, C = 0,7), répond à la formule brute  $C_{17}H_{18}N_2O$  (M<sup>+</sup> 266,1420). Le spectre UV (EtOH,  $\lambda_{nm}^{max}$  (log  $\epsilon$ )) 216 (4,22), 245 (3,95), 262 (3,83), 304 (3,95), (EtOH + NaOH,  $\lambda_{nm}^{max}$ ) 226, 270, 338, suggère la présence d'un groupement 3-carbonyle indole (1). Ce chromophore est confirmé par la présence d'une absorption à 1660  $cm^{-1}$  dans le spectre IR et par une fragmentation importante à m/e 144 (pic de base) (2) en spectrométrie de masse, correspondant à l'ion  (3).

Le spectre de masse montre également une fragmentation à m/e 123 (14 %) correspondant à l'autre partie de la molécule :  $C_8H_{13}N$ . Le spectre de RMN (DMSO- $d_6$ ) indique la présence de : un méthyle quaternaire (s 0,89 ppm) ; un méthyle oléfinique (d 2,08 ppm, J = 1 Hz) ; un méthylène (m 2,53 ppm) ; un groupement vinylique (dd 4,93 ppm, J = 18 et 1,5 Hz, 4,98 ppm J = 10 et 1,5 Hz, 6,18 ppm, J = 10 et 18 Hz) ; un proton fortement déplacé vers les champs faibles (d 5,17 ppm, J = 1 Hz) ; quatre protons aromatiques (m 7,30 ppm (3 protons), m 8,20 ppm (1 proton) et un proton en  $\alpha$  du NH indolique (s 8,30 ppm).

L'ensemble de ces résultats indique pour la borréline une structure d'un 3-carbonyle indole relié par le carbone 10 à une diméthylvinylpyrrolidine.

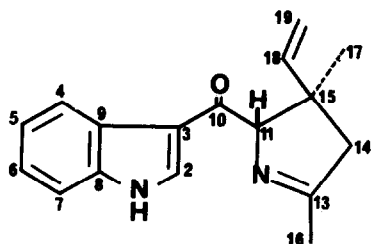
Par réduction de I au borohydrure de potassium on obtient une dihydroborréline cristallisant dans le méthanol, F 216°, à spectre UV inchangé et dont le spectre de masse montre un pic à m/e 124 (pic de base). Le spectre RMN ( $CDCl_3 + CD_3OD$ , 250 MHz) (expériences de découplage) indique l'apparition de l'enchaînement - NH - CH ( $CH_3$ ) -  $CH_2$  -  $\overset{\cdot}{C}$  - : méthyle porté par un CH (d 1,36 ppm, J = 6,5 Hz) ; - CH - (m 3,26 ppm devenant triplet (J = 7 Hz) par irradiation à 1,36 ppm) ; méthylène ((partie AB d'un système ABX) : 2 m à 1,22 et 2,0 ppm J = 7 Hz, J' = 13 Hz). On note d'autre part le déplacement à 3,40 ppm du singulet résonnant à 5,17 ppm dans la borréline, singulet qui peut donc être attribué au proton porté par le carbone situé entre le 3-carbonyle indole et l'azote pyrrolidinique.

Par hydrogénation catalytique ( $PtO_2$ ) en milieu éthanolique on obtient une tétrahydroborréline, F 211 - 213°. L'examen du spectre de RMN (250 MHz, irradiation) de ce produit

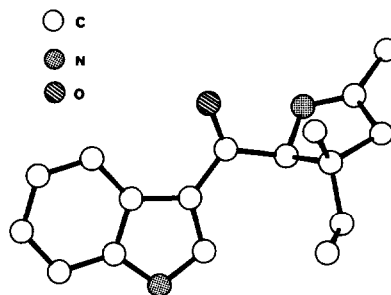
confirme les résultats obtenus précédemment et le spectre de masse présente une fragmentation à  $m/e$  126 (pic de base) correspondant au noyau diméthyléthylpyrrolidine.

La structure I peut donc être proposée pour la Borréline. L'examen du spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  est tout à fait en accord (4) avec cette structure :

C - 2	134,5	C - 3	116,8	C - 4	121,5	C - 5	122,9	C - 6	121,7
C - 7	112,0	C - 8	136,5	C - 9	125,7	C - 10	192,3	C - 11	83,4
C - 13	175,2	C - 14	52,0	C - 15	48,6	C - 16	19,6	C - 17	20,6
C - 18	145,8	C - 19	111,3						



I



La formule plane de la Borréline a été confirmée par la détermination de sa structure cristalline qui a permis de plus de fixer la stéréochimie.

Les cristaux appartiennent au système orthorhombique, groupe spatial  $P 2_1 2_1 2_1$ . Les paramètres de la maille sont :  $a = 8.072$ ,  $b = 10.803$ ,  $c = 16.939$  Å. Les intensités des réflexions ont été mesurées sur un diffractomètre Philips PW 1100 avec la radiation  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 1.5418$  Å). La structure, résolue par les méthodes directes, a été affinée jusqu'à un facteur R de 0.05 avec 1304 réflexions observées.

La Borréline possède une structure originale parmi les alcaloïdes indoliques et il faut remarquer que c'est jusqu'à présent le troisième alcaloïde isolé d'un *Borreria* (5,6) d'un type structural nouveau faisant appel à une biogénèse non classique.

#### REFERENCES :

1. M.F. Bartlett, B.F. Lambert et W.I. Taylor, J. Amer. Chem. Soc., 1964, 86, 729.
2. Spectre de masse de la Borréline :  $M^+$  266,1420,  $m/e$  : 266 (16 %), 198 (29 %), 144 (100 %), 123 (14 %), 116 (12 %), 108 (9 %), 89 (9 %).
3. J.C. Powers, J. Org. Chem., 1968, 33, 2044.
4. Nous remercions Mmes J. Mahuteau et N. Kunesch pour l'enregistrement et l'interprétation du spectre de RMN de  $^{13}\text{C}$ .
5. J.L. Pousset, J. Kerharo, G. Maynard, X. Monseur, A. Cavé et R. Goutarel, Phytochemistry, 1973, 12, 2308.
6. J.L. Pousset, A. Cavé, A. Chiaroni et C. Riche, Chem. Comm., 1977 à paraître.