

ALCALOÏDES DES GRAINES DU *PANDACA RETUSA*

L LE MEN-OLIVIER B RICHARD et JEAN LE MEN

Laboratoire de Chimie Extractive et Structurale, E R A No 319 C N R S
Faculté de Pharmacie 51 rue Cognacq-Jay 51096 Reims Cedex France

(Reçu le 20 juin 1973 - Accepté le 9 juillet 1973)

Key Word Index *Pandaca retusa*, Apocynaceae, indole alkaloids

Selon f Markgraf¹ les diverses espèces malgaches antérieurement rangées dans le genre *Tabernaemontana* doivent être à présent rattachées au genre *Pandaca*. En particulier le *T retusa* (Lam.) Pichon² devient le *P retusa* (Lam.) Mgf. Cet arbre très commun à Madagascar se rencontre fréquemment en bordure de mer. Il porte en automne et en hiver des fruits groupés en méricarpes bien détachés, sphériques de 6 à 8 cm de diamètre renfermant de nombreuses graines ressemblant à de gros pepins de raisin.

À la suite de l'étude des feuilles, écorces de tige et racine de cette espèce ayant fait l'objet d'une note antérieure (sous le nom de *T retusa*)³ nous avons analysé les graines. 450 g de graines broyées et triturées avec 0,27 l d'ammoniaque à 10% sont lixivées avec 9 l Et₂O. Le lixiviat étheré est épuisé par deux fois 1 l H₂SO₄ à 2%, puis les solutions aqueuses décantées sont alcalinisées par de l'ammoniaque et extraites par 3 l Et₂O. Après lavage à H₂O, séchage et distillation, cette dernière phase étherée fournit des alcaloïdes totaux 6,5 g soit un rendement d'environ 14 g/kg de graines.

Mis en solution dans 0,2 l C₆H₆, 6,2 g d'alcaloïdes totaux sont chromatographiés sur une colonne de 190 g d'alumine. L'élution est réalisée au moyen du C₆H₆ puis de Et₂O. Les premières fractions éluées par le C₆H₆ (3,6 g) sont constituées de deux alcaloïdes. Ces 3,6 g sont solubilisés dans 50 ml MeOH et la solution est agitée avec 20 ml d'une N HCl, le précipité cristallin formé après avoir ajouté 20 ml Et₂O sec est isolé par filtration et pèse 0,925 g. Après concentration, on obtient un second jet pesant 0,582 g. Ces deux jets successifs sont identifiés au chlorhydrate de coronaridine. Des eaux mères acides, on isole ensuite après alcalinisation et extraction, la (-)-tabersonine base qui cristallise dans EtOH à -15°. 1^{er} jet 0,425 g. Les eaux mères mises à sec fournissent un mélange riche en (-)-tabersonine avec des traces de coronaridine. Les fractions suivantes éluées par le C₆H₆ (2,1 g) fournissent par cristallisation dans MeOH 1,4 g de voacangine. Les premières fractions éluées par Et₂O, pesant ensemble 0,2 g fournissent après purification par cristallisation dans MeOH 0,15 g de voaphylline. Les dernières fractions, éluées par Et₂O et la première fraction éluée par le MeOH, pesant ensemble 0,160 g, fournissent par chromatographie sur plaques préparatives 60 mg d'un alcaloïde identifié à la (-)-pachysphine.

Les quatre premiers alcaloïdes précités ont été identifiés par comparaison directe avec des échantillons authentiques de référence. Le dernier alcaloïde a été identifié à la

¹ MARKGRAF F (1970) *Adansonia* Ser 2 10, 23² PICHON M E (1948) *Notulae Systematicae* 13, 230³ HOLZY M J OLIVIER L DEBRAY M QUIRIN M et LE MEN J (1970) *Ann Pharm Fr* 28 127

(-)-pachysiphine par comparaison de ses constantes physiques ($[\alpha]_D$, UV, MS, RMN) avec celles publiées⁴

DISCUSSION

Les graines de *P. retusa* renferment essentiellement, comme les feuilles, tiges et racines de cette espèce³ des alcaloïdes de type *Iboga*. La présence en abondance de (-)-tabersonine dans cet organe de reproduction et de réserve, comme c'est le cas dans beaucoup d'autres graines d'Apocynacées appartenant aux genres *Amsonia*,⁵ *Tabernaemontana*, *Ervatamia*⁶ et *Conopharyngia*⁷ s'accorde avec le rôle prépondérant reconnu à cet alcaloïde dans la filiation biogénétique pouvant conduire à la fois à des alcaloïdes de type aspidospermine et de type ibogaine^{8,9}

⁴ PATEL, M. B. et POISSON, J. (1966) *Bull. Soc. Chim. Fr.* 427

⁵ JANOT, M.-M., POURRAT, H. et LE MEN, J. (1954) *Bull. Soc. Chim. Fr.* 707

⁶ COLLERA, O., WALLS, F., SANDOVAL, A., GARCIA, F., HERRAN, J. et PEREZAMADOR, M. C. (1962) *Bol. Inst. Quimica Mexico* 14, 3

⁷ DAS, B. C., FELLION, E. et PLAT, M. (1967) *Compt. Rend.* 264, 1765

⁸ SCOTT, A. I. (1970) *Accounts Chem. Res.* 3, 151

⁹ KUTNEY, J. P. (1972) *J. Heterocyclic Chem.* 9 (suppl. S-1)

Phytochemistry 1974 Vol 13 pp 281 to 282 Pergamon Press Printed in England

ALKALOIDS OF *RAUWOLFIA MACROPHYLLA*

PETER TIMMINS and WILLIAM E. COURT

Postgraduate School of Studies in Pharmacy, University of Bradford,
Bradford BD7 1DP

(Received 25 July 1973 Accepted 24 August 1973)

Key Word Index—*Rauwolfia macrophylla*, Apocynaceae, root bark, indole alkaloids ajmalicine ajmaline norajmaline reserpine rescinnamine serpentine yohimbine

Plant Rauwolfia macrophylla Stapf *Plant part* Root bark *Source* Yaounde, Cameroun (voucher No. RAU 107-691, deposited with the Collection of Materia Medica and Herbaria, University of Bradford) *Previous work* Reserpine reported¹

Present work Seven alkaloids were isolated, ajmalicine, ajmaline, norajmaline, rescinnamine, serpentine and yohimbine have not previously been reported from *R. macrophylla*

EXPERIMENTAL

Extraction and fractionation 200 g powdered root bark was extracted 3 × with ammoniated MeOH. The bulked extracts were fractionated into weakly and strongly basic fractions as described earlier.² The resultant

¹ PARIS, R. A., DILLEMANN, G. and CHAUMELLE, P. (1957) *Ann. Pharm. Fr.* 15, 360

² COURT, W. E. (1966) *Can. J. Pharm. Sci.* 1, 76