



Alcaloïdes du *Borreria capitata*

Alkaloids of *Borreria capitata*

A. Jossang*, H. Jacquemin**, J. L. Pousset* et A. Cavé* **ORSTOM.**

* ERA 317, Faculté de Pharmacie, Chatenay Malabry, France

** Centre ORSTOM de Cayenne, Cayenne, Guyane

Fonds Documentaire

N°

2198 ex 1

Clé

B

Key Word Index: *Borreria capitata*; Rubiaceae; Indole
DehydroborreCAPINE; BorreCOXINE.

Date 129 DEC. 1982

Two new indolic alkaloids, dehydroborreCAPINE and borreCOXINE were isolated from Borreria capitata. Their structure were determined by spectroscopic (¹H and ¹³CNMR, UV, IR and MS) and chemical means.

Les parties aériennes (fleurs, feuilles, jeunes branches) broyées, ont été extraites au chloroforme après dégraissage préalable et alcalinisation. Les alcaloïdes ont été obtenus, après purification à l'état de phosphates, avec rende-

et celles de ses dérivés déhydrogénés et tétrahydrogénés, a été définitivement confirmée par détermination de sa structure cristalline par les rayons X [3].

La structure de la borrécapine, 2, a été prouvée par analyse des spectres de masse, de RMN de proton et de ^{13}C , en relation avec les données de la borréline [4]. La structure des deux autres alcaloïdes nouveaux a été déterminée par examen des données spectrales et corrélation chimique avec la borrécapine.

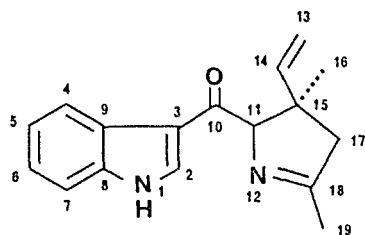
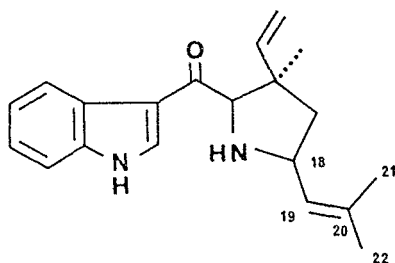
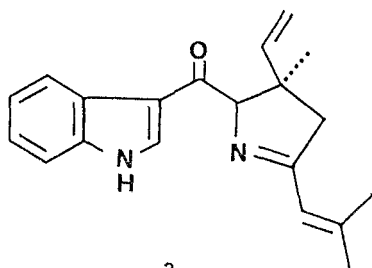
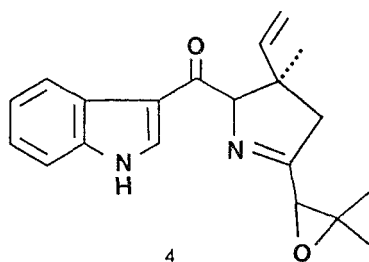
La déhydroborrécapine, 3, F 179°–181° (MeOH), répond à la formule brute $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{ON}_2$. Il s'agit d'un alcaloïde assez instable dont le spectre UV est celui d'un indole 3-carbonyle [5], ce qui est confirmé par la présence dans le spectre infrarouge d'une bande à 1635 cm^{-1} correspondant à un carbonyle conjugué et en spectrométrie de masse par un fragment très important à m/z 144 [6]. Le

spectre de masse montre des fragmentations importantes à m/z 306 (M^+) (70 %), 238 (85 %), 163 (100 %), 148 (90 %), 144 (98 %) et 116 (60 %). Le fragment à 163 correspond à la partie de la molécule liée à l'indole 3-carbonyle et rapproche cet alcaloïde de la borrécapine précédemment isolée. L'examen du spectre RMN confirme la parenté avec la borrécapine.

Le spectre enregistré à 270 MHz dans le CDCl_3 indique la présence d'un méthyle quaternaire (s: 0,94 ppm), de deux méthyles oléfiniques portés par un même carbone (2s: 1,83 et 1,96 ppm), un méthylène entre deux carbones quaternaires (s: 2,70 ppm) un groupement vinylique (d: 4,88, J = 10; d: 4,86, J = 18; dd: 5,96 ppm J = 10, J' = 18), deux protons isolés (s: 5,00 et s: 6,07 ppm). L'ensemble de ces données permet de postuler la formule 3 pour ce nouvel alcaloïde, l'azote B se trouvant sous

Tableau I
RMN ^{13}C

	1 Borréline	2 Borrécapine	3 Déhydroborrécapine	4 Borrécoxine
C-2	134,5	134,9	134,8	134,8
C-3	116,8	115,5	116,5	116,8

1234

forme imine, ce qui est en accord avec le déblindage à 5 ppm du proton en 11, comme dans la borréline. Le spectre de RMN du ^{13}C (voir tableau) étudié comparativement à celui de la borrécapine et de la borréline est en parfait accord avec cette structure.

Pour confirmer, l'alcaloïde 3 a été réduit par KBH_4 en milieu méthanolique. Cette réaction conduit à un mélange de deux produits en proportion 2-1 ayant respectivement gagné 2 et 4 unités de masse. Le premier, M^+ 308, pics à m/z 164 (100 %), 144 et 116 a été identifié à la borrécapine, 2; le second, M^+ 310, pics à m/z 166, 144 et 116 résulte de la réduction simultanée de l'imine et de la double liaison conjuguée, ce que permet de mettre en

évidence le spectre de RMN (disparition des

très pur. De point de fusion F 193° (méthanol), il répond à la formule brute $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ déduite du spectre de masse (M^+ 322, pics à m/z 178, 144 (100 %)). Son spectre UV est caractéristique d'un indole 3-carbonyle, ce que confirme le fragment à m/z 144 en spectrométrie de masse. L'examen du spectre de RMN indique la parenté de la borrécoxine et de la déhydroborrécapine, les seules différences étant liées à la présence de l'oxygène supplémentaire sur la chaîne en 18, sous forme d'un époxyde 19-20. Spectre RMN (CDCl_3 à 270 MHz): méthyle-16 (s: 1,05 ppm) méthyles-21 et 22 (2s: 1,40 et 1,43 ppm) méthylène-17 (s: 2,63 ppm) groupement vinylique-13, 14 (d: 4,88, $J = 18$; d: 4,86, $J = 10$; dd: 5,96 ppm, $J = 10$, $J' = 18$) 2 protons isolés portés par les

La borrécoxine se réduit par le KBH_4 en mentation au niveau des carbones-19, 20. Elle explique également la très grande instabilité