

Phytochemistry, 1974, Vol. 13, pp. 1995 to 1996. Pergamon Press. Printed in England.

ALCALOÏDES DU *PANDACA CALCAREA* ET *PANDACA DEBRAYI*

M. J. HOIZEY, M.-M. DEBRAY*, L. LE MEN-OLIVIER et J. LE MEN

Faculté de Pharmacie 51 rue Cognacq-Jay, 51096 Reims Cedex, France

(Reçu le 8 janvier 1974)

Key Word Index—*Pandaca calcarea* and *P. debrayi*; Apocynaceae; indole alkaloids; dregamine; apparicine; new alkaloids; chemotaxonomy.

Plantes. Les échantillons de plantes utilisés pour ce travail ont été récoltés à Madagascar: le *Pandaca calcarea* (Pichon) Mgf.¹ (syn. *Tabernaemontana calcarea* Pichon²), par

* Centre O.R.S.T.O.M., B.P. 434, Tananarive, Madagascar.

¹ MARKGRAF, F. (1970) *Adansonia* 10, 23.

² PICHON, M. (1948) *Notulea Systematica* 13, 230.

13 JUIN 1975
M O. R. S. T. O. M. Ex 1
Collection de Référence
70 m^p 7578 Bot.

Henri Jacquemin, à Andipatra, au nord de Vohemar et le *P. debrayi* par l'un de nous (M.-M. D) à Sambava, au nord-est de Vohemar. Les échantillons d'herbier respectifs: 255 H.J., pour la première espèce, et 458 M.M.D, 1637 M.M.D, pour la seconde, ont été soumis pour identification à F. Markgraf*.

Isolement des alcaloïdes. Une même technique a été utilisée pour chacun des organes des deux espèces. Les alcaloïdes totaux (A.T.), isolés par le procédé déjà décrit,³ à l'occasion de l'étude préliminaire du *P. calcarea*, sont d'abord soumis à une cristallisation dans l'acétone en vue d'en séparer, par filtration, la majeure partie de la drégamine présente. Les alcaloïdes secondaires, restant dans les solutions mères, sont, après élimination de l'acétone, repris par le C_6H_6 et chromatographiés sur alumine. Sont ainsi élués, par ordre de polarité croissante, les alcaloïdes A B C et D. A l'aide du réactif cérique (sulfate cérique ammoniacal en solution dans l'acide phosphorique concentré) A et B donnent une franche coloration bleue, D une coloration grise alors que C ne se colore pas. Chacun de ces quatre alcaloïdes est ensuite purifié par le procédé usuel de CCM préparative sur silice (solvants: C_6H_6 -Et₂O-MeOH (4:4:1)). Les alcaloïdes D et C ont respectivement été identifiés à la (-) apparicine et à la (-) drégamine. Les alcaloïdes A et B, apparemment nouveaux, ont respectivement reçu les noms de pandoline et pandine. Les rendements suivants sont observés dans le cas du *P. calcarea*; écorces de racine et écorces de tige: A.T. 48 à 50 g/kg, dont 75% de drégamine; feuilles: A.T. 35 g/kg constitués de drégamine (50%), pandine (3%), pandoline (0,3%) et apparicine (0,7%); dans le cas d'un *P. debrayi*; écorces de racine: A.T. 101 g/kg et écorces de tige: A.T. 46 g/kg constitués essentiellement par la drégamine; feuilles A.T. 30 g/kg, renfermant: drégamine (13%), pandine (13%) et pandoline (3%).

Principaux caractères de la pandoline et de la pandine. Pandoline: amorphe, $[\alpha]_D + 417^\circ$ (MeOH); $C_{21}H_{26}O_3N_2$ (M^+ 354); UV (MeOH neutre) λ_{max} nm (log ϵ) 225 (3,85), 298 (3,80) et 328 (3,92); IR: ν_{CO} ester conjugué 1680 et 1620 cm^{-1} ; RMN ($CDCl_3$): t (3H) 0,95 ppm, s (3H) 3,95 ppm; m (4H aromatiques) entre 6,9 et 7,3 ppm; MS: M^+ 354, principaux pics à m/e 323, 295, 264, 239, 214, 140 et 122.

Pandine: F 108-113°; $[\alpha]_D + 273^\circ$ (MeOH); $C_{21}H_{24}O_3N_2$ (M^+ 352); UV (MeOH neutre) λ_{max} nm (log ϵ) 220 (3,04), 295 (2,93) et 325 (3,15); IR: ν_{CO} ester conjugué 1670-1610 cm^{-1} ; RMN ($CDCl_3$): t (3 H) 1,0 ppm, s (3 H) 3,76 ppm; m (4 H aromatiques) entre 6,9 et 7,3 ppm; MS: M^+ 352, principaux pics à m/e 295, 239, 238, 206, 193, 180, 167, 165, 144.

Discussion: chimiotaxinomie. Bien que morphologiquement très distincts, le *P. calcarea* et le *P. debrayi* sont très semblables du point de vue de leurs constituants alcaloïdiques. Par leur richesse en alcaloïde du type α -acyl indole (drégamine), ces deux espèces s'apparentent au *P. mauritiana*,⁴ riche en vobasine et drégamine. Elles se distinguent par contre nettement des quatre espèces suivantes *P. eusenaloïdes*,³ *P. crassifolia*,³ *P. stellata*³ et *P.*