

Sur les Alcaloïdes de *Knightia deplanchei* Vieill. ex Brongn. et Gris (Protéacées)*[†]**

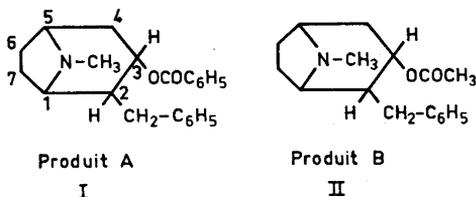
CHRISTIANE KAN-FAN et MAURI LOUNASMAA***

Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, 91-Gif-sur-Yvette, France

La composition alcaloïdique de *Knightia deplanchei* Vieill. ex Brongn. et Gris (Protéacées) a été étudiée. Quatre alcaloïdes nouveaux ont été isolés et leurs structures planes (I à IV) ont été déterminées principalement par spectrométrie de masse. Il s'agit des benzyl-2 tropanes qui forment un nouveau groupe d'alcaloïdes tropaniques.

Le genre *Knightia* (Protéacées) comprend trois espèces, dont deux sont endémiques en Nouvelle-Calédonie (*K. deplanchei* et *K. strobilina*)¹ et l'une en Nouvelle-Zélande (*K. excelsa*).² Parmi ces plantes, nous avons étudié *K. deplanchei* Vieill. ex Brongn. et Gris, à partir des feuilles duquel nous avons isolé plusieurs produits alcaloïdiques, dont quatre font l'objet du présent mémoire. Excepté un cas récent,³ concernant la bellendine (et deux autres bases, pas encore caractérisées[†]), isolés de *Bellendena montana*, c'est la première fois que des alcaloïdes sont isolés d'une plante appartenant à la famille Protéacées.

Pour les quatre produits, nommés provisoirement par les lettres A, B, C et D, nous proposons, en nous basant principalement sur les données des spectres de masse, les structures planes suivantes (I à IV).

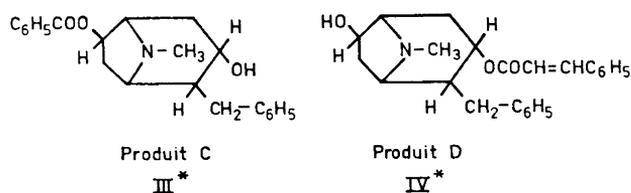


* Plantes de Nouvelle-Calédonie. Partie XXIV. Pour partie XXIII, voir M. Païs, R. Sarfati, F. X. Jarreau et R. Goutarel, *Tetrahedron* 29 (1973) 1001.

** Le présent mémoire a fait l'objet d'une communication le 13 septembre 1972 aux Journées de Chimie Organique d'Orsay, organisées par la Société Chimique de France.

*** Adresse actuelle: Centre National de la Recherche Technique (VTT), Laboratoire Chimico-Technique, SF-02150 Otaniemi, Finlande.

[†] Note ajoutée à l'épreuve: Dans une lettre datée du 17 janvier 1973 le Professeur Bick nous a indiqué que l'une de ces deux bases a été caractérisée comme une méthylbellendine.



La fragmentation des alcaloïdes tropaniques en spectrométrie de masse est bien connue,^{4,5} et peut être présentée de la façon suivante (Schéma 1):

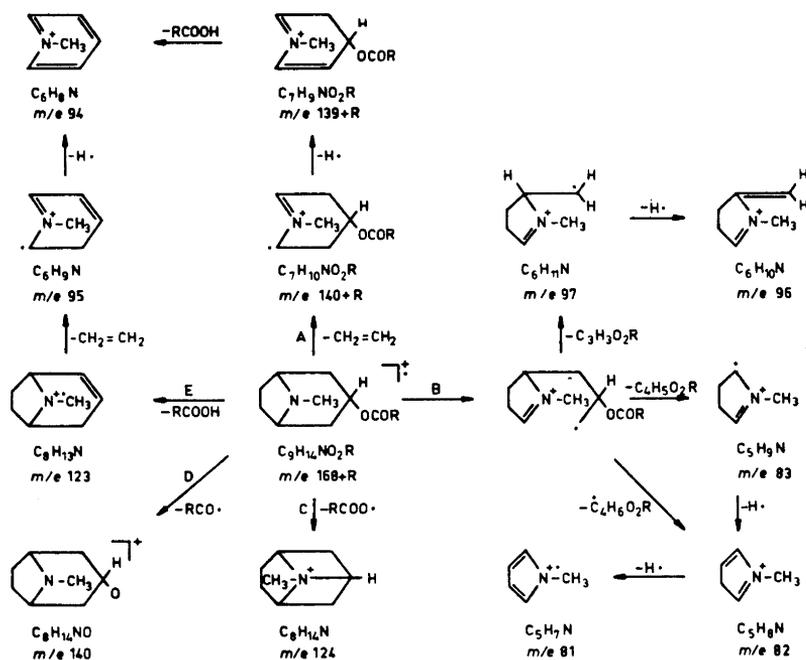


Schéma 1.

Les spectres de masse des produits A, B, C et D (Fig. 1, 2, 3 et 4), ainsi que ceux de leurs dérivés d'hydrolyse (Fig. 5 et 6 (identiques), 7 et 8) montrent une fragmentation analogue, qui rend compte des structures proposées (I à IV).

Pour le spectre de masse du produit A (Fig. 1) nous proposons l'interprétation suivante (Schéma 2). Les transitions marquées par un m^* s'appuient sur l'examen des pics métastables présents dans le spectre.

Le pic moléculaire à m/e 335 correspond à la formule $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{NO}_2$ conformément à la structure proposée (I). La supposition que le produit A contient un groupement acyle en position 3, est en accord avec le fait qu'on ne décèle qu'un pic très faible, dû à la perte d'éthylène à partir de l'ion moléculaire ($\text{M}^+ - 28$) (Voie A). Cette conclusion est également en accord avec les résultats antérieurs.^{4,5}

* Le groupement fonctionnel, placé arbitrairement en position 6, peut se trouver également en position 7 (cf. plus loin).

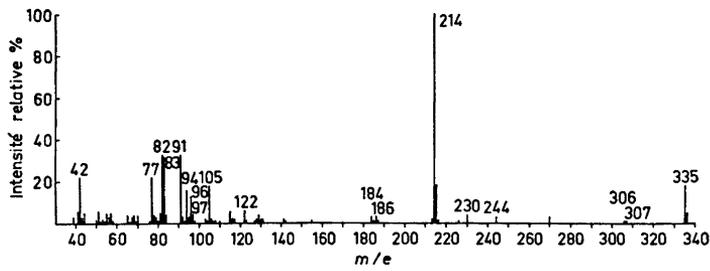


Fig. 1. Spectre de masse du produit A.

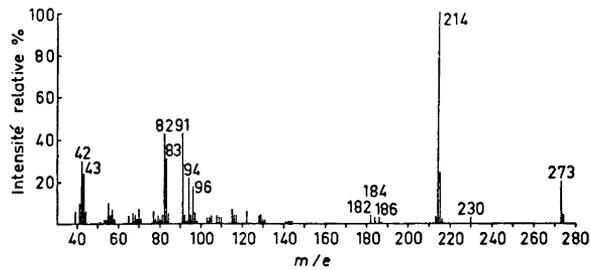


Fig. 2. Spectre de masse du produit B.

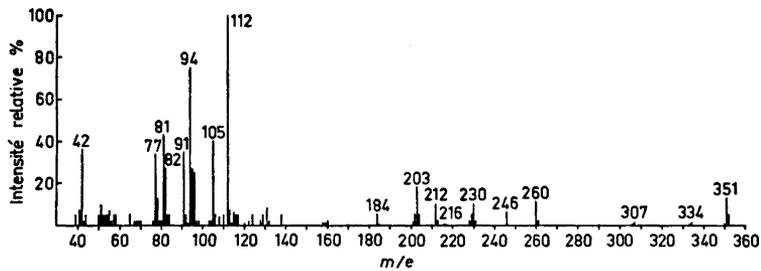


Fig. 3. Spectre de masse du produit C.

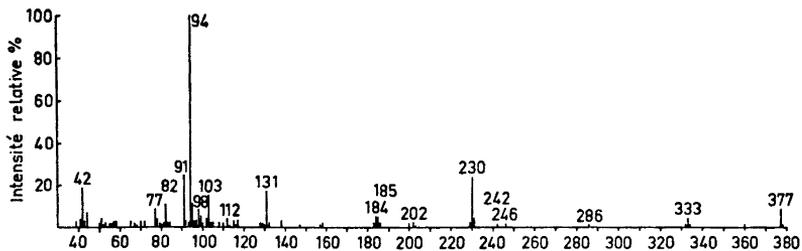


Fig. 4. Spectre de masse du produit D.

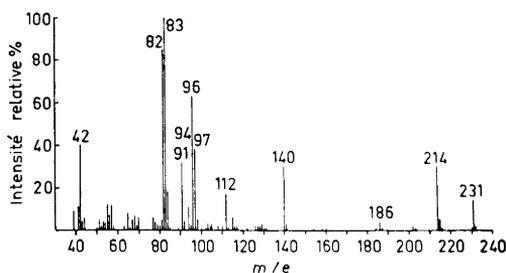


Fig. 5 (et 6). Spectre de masse du produit d'hydrolyse de A (et de B).

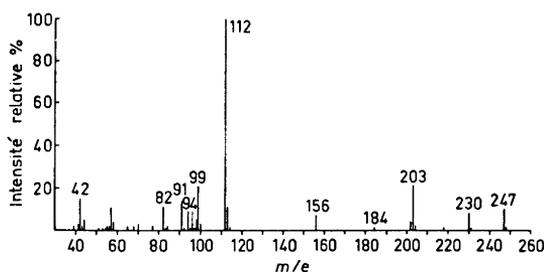


Fig. 7. Spectre de masse du produit d'hydrolyse de C.

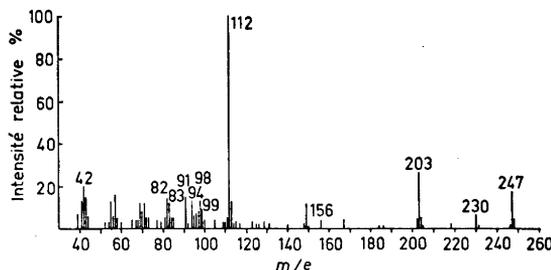


Fig. 8. Spectre de masse du produit d'hydrolyse de D.

Les pics à m/e 97, 96, 83, 82 et 81 peuvent être expliqués par les clivages selon la Voie B_1 où la rupture initiale du cycle pipéridinique a eu lieu en 1-2. Ces clivages, importants dans les spectres des tropanols acylés en position 3,4,5 sont vérifiés grâce à la présence des pics métastables (Schéma 2), et sont bien en accord avec la structure proposée (I). La rupture initiale du cycle pipéridinique en 4-5 (Voie B_2), moins favorable que la rupture en 1-2, conduit aux ions m/e 187, 186, 83, 82 et 81.

Le pic de base à m/e 214 est attribuable à l'ion $(M-121)^+$ provenant de la perte du groupement benzoyloxy sous forme de $C_6H_5-COO\cdot$ (Voie C). Le fait que ce pic correspond bien à l'ion $(M-121)^+$ est confirmé par la présence d'un pic métastable à m/e 137.

Le pic à m/e 230 peut être rapporté au clivage de $C_8H_5-CO\cdot$ à partir de l'ion moléculaire (Voie D).

La fragmentation selon la Voie E, importante dans les cas des tropanols acylés en position 3,^{4,5} conduit à l'ion m/e 213. La perte d'une molécule d'éthylène amène la formation de l'ion m/e 185 qui peut, à son tour, perdre soit un atome d'hydrogène conduisant à l'ion m/e 184, soit un radical benzylique conduisant à l'ion m/e 94. Les pics métastables indiqués dans le Schéma 2 viennent à l'appui de cette interprétation.

La présence du groupement benzylique ressort également de la présence d'un pic intense à m/e 91, dû à l'ion $C_7H_7^+$, apparemment présent sous forme de l'ion tropylium. Cet ion, ainsi que l'ion correspondant à $(M-91)^+$, sont présents dans tous les spectres examinés. Le pic à m/e 42, également omniprésent dans les spectres des composés étudiés, peut être représenté, selon Djerrassi,⁴ par $CH_3-N\equiv CH$. Les pics à m/e 122, 105 et 77 sont en accord avec le fait que le produit A est un ester benzoïque.

Le spectre de RMN ($CDCl_3$) du produit A montre deux multiplets à τ 1,8–2,0 (2H) et à τ 2,3–2,65 (3H), qui présentent toutes les caractéristiques d'un groupement benzoyloxy,⁶ un multiplet étroit, centré à τ 2,83 (5H), qui peut être attribué aux protons aromatiques du groupement benzylique et un groupe de raies mal définies entre τ 6,8 et τ 8,2 (14H), dont la seule raie bien définie, attribuable aux protons de $>N-CH_3$, se trouve à τ 7,72 (3H). De plus, le spectre montre une raie de résonance d'un proton à τ 4,81, qui a l'allure d'un triplet (étalé sur 12 cps).

Le spectre IR du produit A confirme la présence d'une fonction ester; $\nu C=O$ à 1705 cm^{-1} .

Le spectre de masse du produit d'hydrolyse de A (Fig. 5) montre un pic moléculaire à m/e 231 correspondant à la formule $C_{15}H_{21}NO$. Ce fait, ainsi que la fragmentation très similaire à celle du produit A, est en accord avec la structure proposée. Il est à noter que, dans ce cas, la fragmentation selon la Voie A est plus nette que dans le cas précédent, ce qui est en accord avec les résultats antérieurs.^{4,5}

Le spectre de RMN ($CDCl_3$) du produit d'hydrolyse de A montre un groupe de raies mal définies entre τ 6,8 et 8,6 (15H), dont la seule raie identifiée est à τ 7,80 (3H) ($>N-CH_3$). De plus, le spectre montre un multiplet étroit, centré à τ 2,80 (5H) (protons aromatiques du groupement benzylique) et une raie de résonance d'un proton à τ 6,29, qui a l'allure d'un triplet (étalé sur 13 cps) (proton en position 3).

Le produit B, pour lequel nous proposons la structure plane (II), se présente sous forme d'une huile visqueuse. Le spectre de masse (Fig. 2) montre un pic moléculaire à m/e 273, qui correspond à la formule $C_{17}H_{23}NO_2$. Le pic de base à m/e 214, qui résulte du clivage du groupement acétyloxy sous forme de $CH_3-COO\cdot$, ainsi que les autres pics, montrent une fragmentation analogue à celle du produit A (*cf.* plus haut) en accord avec la structure proposée (II). La présence du groupement acétyloxy est également indiquée par un pic à m/e 43 dû à l'ion CH_3CO^+ .

Le spectre de RMN ($CDCl_3$) du produit B montre un groupe de raies mal définies entre τ 6,8 et 8,3 (17H). Les seules raies identifiées sont à τ 7,78 (3H)

($>N-CH_3$) et à τ 7,93 (3H) ($-O-CO-CH_3$). De plus, le spectre montre un multiplet étroit, centré à τ 2,81 (protons aromatiques du groupement benzylique) et une raie de résonance d'un proton à τ 5,12, qui a l'allure d'un triplet (étalé sur 13 cps) (proton en position 3).

Le spectre IR du produit B indique la présence d'une fonction ester: ν C=O à 1740 cm^{-1} .

Le fait que les produits A et B conduisent, par hydrolyse, à un dérivé commun apparaît en faveur de ce que les produits A et B ne diffèrent que par la nature de l'acide qui les estérifie et, qu'en particulier, ils ont la même stéréochimie.

Le produit C, pour lequel nous proposons la structure plane (III), fond, après deux cristallisations dans le benzène, à $168-170^\circ\text{C}$. Par analogie avec la fragmentation générale des alcaloïdes tropaniques,^{4,5} on peut présenter le Schéma 3 pour un produit ayant la structure (III).

Le spectre de masse obtenu (Fig. 3) correspond bien, en effet, à la structure supposée (III). Ainsi le spectre montre-t-il un pic moléculaire à m/e 351 correspondant à la formule $C_{22}H_{25}NO_3$. Le pic de base à m/e 112 est formé principalement par la perte de $C_6H_5-CH_2\cdot$ à partir de l'ion m/e 203 ($C_{13}H_{17}NO$)⁺ (Voie A₁). Un fort pic métastable à m/e 61,9 vient à l'appui de cette interprétation. Quant au pic à m/e 203 ($C_{13}H_{17}NO$)⁺, il résulte du clivage de $C_6H_5COO-CH=CH_2$ à partir de l'ion moléculaire et indique que le groupement benzoyloxy se situe soit en position 6 soit en position 7. La perte d'un atome d'hydrogène à partir de l'ion m/e 203 ($C_{13}H_{17}NO$)⁺ conduit à l'ion m/e 202 ($C_{13}H_{16}NO$)⁺, lequel peut subir une deshydratation en donnant naissance à l'ion *N*-méthyl-benzylpyridinium (m/e 184), stabilisé par résonance. Une deshydratation de l'ion m/e 112 conduit à l'ion m/e 94, également stabilisé par résonance.

L'existence des pics à m/e 203 ($C_{12}H_{13}NO_2$)⁺, 202 ($C_{12}H_{12}NO_2$)⁺, 82 et 81 peut s'expliquer par les clivages selon la Voie B, où la rupture initiale du cycle pipéridinique a eu lieu soit en 1-2 (Voie B₁) soit en 4-5 (Voie B₂), et confirme ainsi la présence du groupement benzoyloxy dans le cycle pyrrolidinique. Considérant le cas théorique où la rupture initiale a eu lieu en 1-2 et le groupement benzoyloxy se trouve en position 7, on constate que ce mode de fragmentation ne conduit pas à l'ion m/e 82. La même chose est valable dans le cas où la rupture initiale a eu lieu en 4-5 et le groupement benzoyloxy se trouve en position 6. Pourtant les résultats disponibles ne permettent pas de déterminer avec certitude la position exacte du groupement benzoyloxy; il est à noter, en particulier, que les pics à m/e 307, 306, 217 et 216 sont à peine visibles.

Le pic à m/e 334 résulte du clivage de $OH\cdot$ à partir de l'ion moléculaire (Voie C).

La fragmentation du produit C, qui possède un groupement hydroxyle en position 3, semble suivre très légèrement les Voies D et E. Ce comportement est bien en accord avec les résultats antérieurs.^{4,5}

Le spectre de masse du produit C montre, en plus, plusieurs pics, non représentés sur le Schéma 3. Les pics à m/e 246, 230 et 229 peuvent être attribués à la perte de la fonction ester sous formes de $C_6H_5-CO\cdot$, $C_6H_5-COO\cdot$ et C_6H_5-COOH , respectivement. Le pic à m/e 229 peut aussi se former partiellement.

ment par perte d'un atome d'hydrogène à partir de l'ion m/e 230. La présence des pics à m/e M-91, 91 et 42, dans tous les spectres des composés étudiés, à déjà été commentée.

Le spectre de RMN (CDCl_3) du produit C montre deux multiplets à τ 1,95-2,15 (2H) et 2,5-2,75 (3H), qui présentent toutes les caractéristiques d'un groupement benzoyloxy.⁶ En plus le spectre montre un singulet à τ 2,84 (5H), attribuable aux protons aromatiques du groupement benzylique, un groupe de raies mal définies entre τ 6,7 et 8,15 (13H), dont la seule raie identifiée est à τ 7,49 (3H) ($>\text{N}-\text{CH}_3$), ainsi qu'un quadruplet à τ 4,19 (1H) ($J_1=8$ cps; $J_2=3$ cps), attribuable au proton géminé au groupement ester (soit en 6 soit en 7), et un massif d'un proton, centré à τ 6,21 (étalé sur 15 cps), dû au proton en position 3.

La présence d'une fonction ester est confirmée par le spectre IR: ν C=O à 1715 cm^{-1} .

Le spectre de masse du produit d'hydrolyse de C (Fig. 7) montre un pic moléculaire à m/e 247 correspondant à la formule $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_2$. Le pic de base à m/e 112, ainsi que les autres pics, montrent une fragmentation analogue à celle du produit C et sont en accord avec la structure proposée.

Le spectre de RMN ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) du produit d'hydrolyse de C montre un groupe de raies mal définies entre τ 5,3 et 8,7 (16H), dont la seule raie identifiée est à τ 7,66 (3H) ($>\text{N}-\text{CH}_3$). De plus, le spectre montre un multiplet étroit, centré à τ 2,80 (5H) (protons aromatiques du groupement benzylique).

Le produit D, pour lequel nous proposons la structure plane (IV), se présente sous forme de cristaux blancs, qui, après deux cristallisations dans un mélange de benzène et d'héxane, fondent à 174-175°C.

Le spectre de masse montre un pic moléculaire à m/e 377 répondant à la formule $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{NO}_3$. Dans ce cas également la fragmentation semble typique de celle des alcaloïdes tropaniques et peut être représentée de la façon suivante (Schéma 4).

La rupture du cycle pyrrolidinique en 5-6, suivie du clivage en 1-7, conduit après perte d'une molécule de $\text{HO}-\text{CH}=\text{CH}_2$, à l'ion m/e 333 ($\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_2$) (Voie A₁). Un processus analogue, commençant par la rupture du cycle pyrrolidinique en 1-7, conduit également à un ion de même formule brute (Voie A₂). Ces ions, qui indiquent la présence du groupement hydroxyle dans le cycle pyrrolidinique, peuvent donner naissance aux ions m/e 332, 242, 184 et 94 selon de Schéma 4.

La rupture initiale du cycle pipéridinique en 1-2 peut conduire aux ions m/e 113, 112, 99, 98, 97, 82 et 81 (Voie B₁) et la rupture du cycle pipéridinique en 4-5 (Voie B₂) aux ions m/e 203, 202, 99, 98, 97, 82 et 81. L'existence de ces pics est en accord avec la présence du groupement hydroxyle dans le cycle pyrrolidinique. Par analogie avec le produit C, il est à noter que le cas théorique où la rupture initiale a eu lieu en 1-2 et où le groupement hydroxyle se trouve en position 7, ne conduit pas, selon le mode de fragmentation présenté (Voie B), aux ions m/e 98 et 82. Ceci est également valable dans le cas où la rupture initiale a eu lieu en 4-5 et où le groupement hydroxyle se trouve en position 6. Pourtant, les résultats disponibles ne permettent, non plus dans ce cas, de choisir entre les positions 6 ou 7 comme emplacement du groupement hydroxyle.

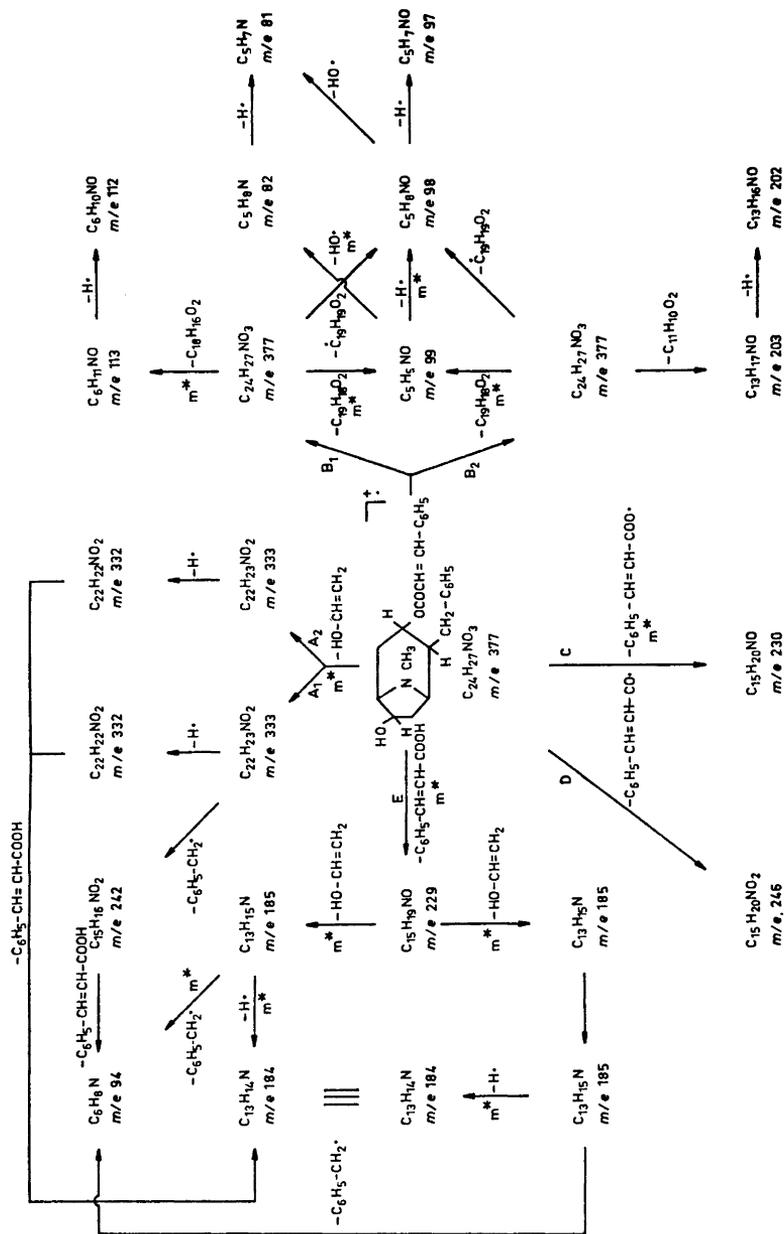


Schéma 4.

Le pic à m/e 230 résulte du clivage de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}\cdot$ et celui à m/e 246 du clivage $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}\cdot$ à partir de l'ion moléculaire (Voies C et D).

La fragmentation selon la Voie E, bien visible, conduit à l'ion m/e 229, qui, par perte d'une molécule de $\text{HO}-\text{CH}=\text{CH}_2$, conduit à la formation de l'ion m/e 185. Celui-ci peut, à son tour, perdre soit un atome d'hydrogène, donnant la naissance à l'ion m/e 184, soit un radical benzylique conduisant à l'ion m/e 94.

L'existence des pics à m/e $M-91$, 91 et 42 a déjà été interprétée et la présence des pics à m/e 131 et 103 confirme que le produit D est un ester d'acide cinnamique.

Le spectre de RMN (CDCl_3) du produit D montre un multiplet à τ 2,5–2,85 (5H), attribuable aux protons aromatiques du groupement cinnamoyloxy, un multiplet étroit, centré à τ 2,90 (5H), dû aux protons aromatiques du groupement benzylique et deux doublets d'un proton à τ 2,36 ($J=16$ cps) et à τ 3,61 ($J=16$ cps), qui sont en accord avec le fait que le produit D est un ester de l'acide *trans*-cinnamique. De plus, le spectre montre un multiplet de deux protons entre τ 4,95 et τ 5,25, attribuable au proton attaché au même atome de carbone que le groupement hydroxyle (soit en 6 soit en 7) et au proton en position 3. Dans le spectre il se trouve un groupe de raies mal définies entre τ 6,6 et τ 8,7 (13H), dont la seule raie identifiée est à τ 7,52 (3H) ($>\text{N}-\text{CH}_3$).

La fonction ester du produit D est également indiquée par le spectre IR: ν $\text{C}=\text{O}$ à 1705 cm^{-1} .

Le spectre de masse du produit d'hydrolyse de D (Fig. 8) est bien en accord avec les prévisions montrant un pic moléculaire à m/e 247 ($\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_2$). Le pic de base se trouve à m/e 112 et la fragmentation suit un schéma analogue à ceux que nous venons de présenter.

Le spectre de RMN (CDCl_3) du produit d'hydrolyse de D montre un groupe de raies entre τ 6,6 et τ 8,8 (14H), dont la seule raie identifiée est à τ 7,49 (3H) ($>\text{N}-\text{CH}_3$). Le multiplet étroit, centré à τ 2,73 (5H), peut être attribué aux protons aromatiques du groupement benzylique. De plus, le spectre montre deux multiplets d'un proton, centrés à τ 5,12 et à τ 6,24, dont celui-là a l'allure d'un quadruplet (étalé sur 12 cps) et celui-ci l'allure d'un triplet (étalé sur 16 cps). Ces multiplets sont attribuables aux protons attachés aux mêmes atomes de carbones que les groupements hydroxyles.

Il est à noter, en particulier, que les produits C et D ne donnent pas le même produit d'hydrolyse.

Dans les cas des produits A, C et D, les acides libérés par l'hydrolyse furent identifiés par la spectrométrie de masse ainsi que par la chromatographie gazeuse (sous forme d'esters méthyliques).

Le fait que les produits décrits ne montrent pas d'activité optique apparait en faveur de ce que les produits existent sous forme des mélanges *d,l*. Pourtant une racémisation ne peut pas être totalement exclue. Une étude plus détaillée de la stéréochimie des produits décrits est en progrès.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les spectres IR ont été enregistrés sur appareil Perkin-Elmer Infracord type 137 E, les spectres UV en solution éthanolique sur appareil Perkin-Elmer 137 UV et les pouvoirs rotatoires, en solution chloroformique, à l'aide d'un polarimètre Perkin-Elmer 141.

Les spectres de RMN ont été obtenus avec un appareil Varian A 60 en utilisant le tétraméthylsilane comme référence interne. Les spectres de masse ont été mesurés sur spectromètre AEI MS 9.

Les points de fusion pris en tube capillaire ne sont pas corrigés.

Les analyses élémentaires ont été effectuées dans le service du Docteur A. Bernhardt, Laboratoire de Microanalyse, Elbach-sur-Engelskirchen, République Fédérale Allemande.

Extraction des alcaloïdes

8 kg de feuilles sèches pulvérisées de *Knightia deplanchei* Vieill. ex Brongn. et Gris* sont humectées par une solution aqueuse ammoniacale (6–7 %), puis épuisées par de l'éther dans un appareil de percolation jusqu'à réaction de Meyer négative. La solution étherée est extraite par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (2 %), qui est ensuite alcalinisée par de l'ammoniaque. Les alcaloïdes sont enfin extraits par de l'éther. Les solutions étherées sont lavées par de l'eau, séchées sur sulfate de sodium et évaporées sous vide. On obtient ainsi 59,8 g d'alcaloïdes totaux.

Séparation des alcaloïdes

Les alcaloïdes bruts sont chromatographiés sur 1,5 kg d'alumine (Merck; activité II–III). La composition des fractions (Tableau 1) est suivie par chromatographie sur couche mince.

Tableau 1.

Fraction	Eluant	Poids	Composition
1	Benzène	29,3 g	Mélange contenant prod. A (en majorité), prod. B et autres produits alcaloïdiques.
2	Ether	11,4 g	Mélange contenant prod. A (un peu), prod. B (un peu) et prod. C (en majorité).
3	Chloroforme	13,6 g	Mélange contenant prod. C (un peu), prod. D et autres produits alcaloïdiques.
4	Chloroforme/ méthanol; 90/10	5,4 g	Mélange contenant prod. D et autres produits alcaloïdiques.

Les produits A et B sont isolés d'une partie de la fraction 1 par chromatographie sur couches préparatives de silice alcaline (chloroforme/méthanol; 90/10). Le produit C est isolé de la fraction 2 par deux cristallisations successives dans le benzène et le produit D de la fraction 3 par deux cristallisations successives dans un mélange de benzène et hexane.

Produit A. Huile visqueuse, qui présente les constantes suivantes: Analyse $C_{22}H_{25}NO_2$. Calculé C 78,77; H 7,51; N 4,18. Trouvé C 79,01; H 7,71; N 4,10. $[\alpha]_D \pm 0^\circ$. Spectre UV: λ_{max} 205 nm ($\epsilon = 26\ 000$), 275 nm ($\epsilon = 24\ 500$). Spectre IR (film): $\nu_{C=O}$ 1705 cm^{-1} . Spectre de RMN ($CDCl_3$): voir partie théorique. Spectre de masse: voir partie théorique.

Saponification du produit A. 150 mg de produit A chauffés à reflux pendant 24 heures dans une solution diluée de KOH, contenant un peu de méthanol, donnent 100 mg de produit d'hydrolyse de A et 40 mg d'acide, isolés à la manière habituelle.

* Echantillon d'herbier; Sévenet 161 S.

Produit d'hydrolyse de A. Cristaux blancs, qui, après une recristallisation dans l'acétone, présentent les constantes suivantes: Analyse $C_{15}H_{21}NO$. Calculé C 77,88; H 9,15; N 6,05. Trouvé C 77,48; H 9,03; N 6,19. F. 123–124°. $[\alpha]_D \pm 0^\circ$. Spectre UV: λ_{\max} 211 nm ($\epsilon = 21\,500$). Spectre IR (KBr): ν OH 3160 cm^{-1} . Spectre de RMN ($CDCl_3$): voir partie théorique. Spectre de masse: voir partie théorique.

Acide benzoïque. Identifié par la spectrométrie de masse, ainsi que par la chromatographie gaz-liquide (sous forme d'ester méthylique).

Produit B. Huile visqueuse, qui présente les constantes suivantes: Analyse $C_{17}H_{23}NO_2$. Calculé C 74,69; H 8,48; N 5,12. Trouvé C 74,69; H 8,39; N 5,08. $[\alpha]_D \pm 0^\circ$. Spectre UV: λ_{\max} 208 nm ($\epsilon = 11\,450$). Spectre IR (film): ν C=O 1740 cm^{-1} . Spectre de RMN ($CDCl_3$): voir partie théorique. Spectre de masse: voir partie théorique.

Saponification du produit B. 80 mg de produit B chauffés à reflux pendant 6 heures dans une solution diluée de KOH, contenant un peu de méthanol, donnent 60 mg de produit d'hydrolyse de B, isolés à la manière habituelle. Cristaux blancs, qui sont identiques au produit d'hydrolyse de A.

Produit C. Cristaux blancs, qui, après deux recristallisations dans le benzène, présentent les constantes suivantes: Analyse $C_{22}H_{25}NO_3$. Calculé C 75,18; H 7,17; N 3,99. Trouvé C 75,15; H 7,16; N 4,05. F. 168–170°. $[\alpha]_D \pm 0^\circ$. Spectre UV: λ_{\max} 207 nm ($\epsilon = 12\,500$), 217 nm ($\epsilon = 11\,600$), 229 nm ($\epsilon = 12\,200$), 268 nm ($\epsilon = 2600$), 273 nm ($\epsilon = 2680$), 280 nm ($\epsilon = 2550$). Spectre IR ($CHCl_3$): ν C=O 1715 cm^{-1} . Spectre de RMN ($CDCl_3$): voir partie théorique. Spectre de masse: voir partie théorique.

Saponification du produit C. 400 mg de produit C chauffés à reflux pendant 3 heures dans une solution diluée de KOH, contenant un peu de méthanol, donnent 290 mg de produit d'hydrolyse de C et 90 mg d'acide, isolés à la manière habituelle.

Produit d'hydrolyse de C. Cristaux blancs, qui, après une recristallisation dans l'acétone, présentent les constantes suivantes: Analyse $C_{15}H_{21}NO_2$. Calculé C 72,84; H 8,56; N 5,66. Trouvé C 72,43; H 8,75; N 5,56. F. 170–172°. $[\alpha]_D \pm 0^\circ$. Spectre UV: λ_{\max} 211 nm ($\epsilon = 23\,700$). Spectre IR (KBr): ν OH 3330 cm^{-1} , 3080 (épaulement) cm^{-1} . Spectre de RMN ($(CD_3)_2SO$): voir partie théorique. Spectre de masse: voir partie théorique.

Acide benzoïque. Identifié par la spectrométrie de masse, ainsi que par la chromatographie gaz-liquide (sous forme d'ester méthylique).

Produit D. Cristaux blancs, qui, après deux recristallisations dans un mélange benzène/héxane, présentent les constantes suivantes: Analyse $C_{24}H_{27}NO_3$. Calculé C 76,36; H 7,21; N 3,71. Trouvé C 75,83; H 7,07; N 3,82. F. 174–175°. $[\alpha]_D \pm 0^\circ$. Spectre UV: λ_{\max} 208 nm ($\epsilon = 19\,600$), 216 nm ($\epsilon = 19\,800$), 222 nm ($\epsilon = 14\,150$), 279 nm ($\epsilon = 23\,550$). Spectre IR ($CHCl_3$): ν C=O 1705 cm^{-1} . Spectre de RMN ($CDCl_3$): voir partie théorique. Spectre de masse: voir partie théorique.

Saponification du produit D. 50 mg de produit D chauffés à reflux pendant 3 heures dans une solution diluée de KOH, contenant un peu de méthanol, donnent 30 mg de produit d'hydrolyse de D et 15 mg d'acide, isolés à la manière habituelle.

Produit d'hydrolyse de D. Cristaux blancs, qui, après une recristallisation dans l'acétone, présentent les constantes suivantes: Analyse $C_{15}H_{21}NO_2$. Calculé C 72,84; H 8,56; N 5,66. Trouvé C 72,61; H 8,83; N 5,44. F. 192–195°. $[\alpha]_D \pm 0^\circ$. Spectre UV: λ_{\max} 211 nm ($\epsilon = 19\,500$). Spectre IR (KBr): ν OH 3280 cm^{-1} . Spectre de RMN ($CDCl_3$): voir partie théorique. Spectre de masse: voir partie théorique.

Acide cinnamique. Identifié par la spectrométrie de masse, ainsi que par la chromatographie gaz-liquide (sous forme d'ester méthylique).

Nous remercions vivement MM. les Docteurs P. Potier et B. C. Das de toute leur aide amicale au long de la réalisation du présent travail.

Nos remerciements vont également à M. T. Sévenet pour la récolte de la matière première, effectuée en Nouvelle-Calédonie (Plateau de Thio) en mars 1968, ainsi qu'à toute l'équipe du Docteur Potier à l'Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS à Gif-sur-Yvette.

BIBLIOGRAPHIE

1. Guillaumin, A. *Flore analytique et synoptique de la Nouvelle Calédonie*, Phanérogames, Office de la Recherche Scientifique Coloniale, Paris 1948, p. 105.
2. Cheeseman, T. F. *Manual of the New Zealand Flora*, John Mackay, Wellington 1906, p. 606.
3. Motherwell, W. D. S., Isaacs, N. W., Kennard, O., Bick, I. R. C., Bremner, J. B. et Gillard, J. *Chem. Commun.* **1971** 133; voir aussi, Bick, I. R. C., Bremner, J. B. et Gillard, J. W. *Phytochemistry* **10** (1971) 475.
4. Blosssey, E. C., Budzikiewicz, H., Ohashi, M., Fodor, G. et Djerassi, C. *Tetrahedron* **20** (1964) 585.
5. Parello, J., Longevialle, P., Vetter, W. et McCloskey, J. A. *Bull. Soc. Chim. France* **1963** 2787.
6. *Varian Catalog Vol. 2.*, Spectrum No. 627, Varian Associates, Palo Alto 1963.

Reçu le 9 octobre 1972.