

PRÉSENCE DE STÉROÏDES CÉTONIQUES DANS LES FEUILLES
DU PARAVALLARIS MÍCROPHYLLA, PÍTARD. (APOCYNACÉES)

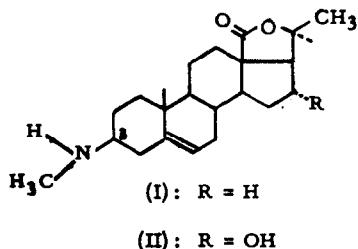
Pierre POTIER, Christiane KAN et Jean LE MEN

Institut de Chimie des Substances Naturelles du C.N.R.S.

(Gif-sur-Yvette, S. & O.)

(Received 8 May 1964)

Différents alcaloïdes stéroïdiques ont déjà été isolés des feuilles du Paravallaris microphylla; les structures de deux d'entre eux : la paravallarine (I) et la paravallaridine (II) ont été élucidées (1, 2).



Il est raisonnable de penser que les alcaloïdes stéroïdiques, en général, dérivent de précurseurs comportant des fonctions oxygénées en lieu et place des atomes d'azote ; il n'est pas non plus exclu que ces

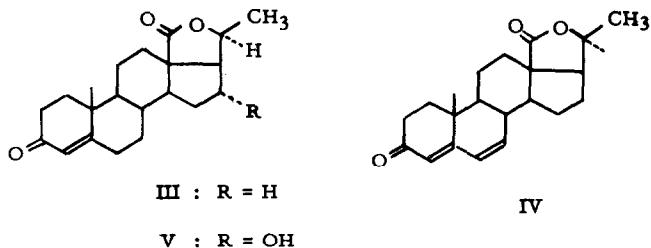
alcaloïdes stéroïdiques, une fois formés, puissent subir une désamination oxydative conduisant ainsi aux mêmes composés oxygénés. Dans cette optique, il était donc intéressant de rechercher de tels produits, qu'ils soient les précurseurs ou les produits de transformation des alcaloïdes stéroïdiques ou les deux à la fois. Le cas des stéroïdes aminés du *P. microphylla* décrits jusqu'ici est celui de composés azotés sur la seule position 3 du squelette ; le remplacement de cet unique atome d'azote par une fonction oxygénée, alcool ou cétone, fournit donc des produits "neutres". Si les alcools sont difficiles à extraire (glucosides ?), il est par contre relativement aisé d'isoler les substances cétoniques au moyen du réactif "T" de Girard et Sandulesco. Cette technique, appliquée aux feuilles du *P. microphylla*, fournit, avec un rendement de 0,5 g./Kg., un totum cétonique brut dont la chromatographie sur alumine permet de séparer successivement :

1°) - L'oxo-3 hydroxy-20(S) oïque-18 lactone ($\rightarrow 20$) prégnène-4 (III) : F: 198° ; $[\alpha]_D^{20} + 92^\circ$, C = 0,8 ; $\lambda_{\text{max.}}$: 240m μ , $\epsilon = 16.200$; $\nu_{\text{nujol}} : 1750 (\gamma\text{-lactone}), 1670 (\text{cétone conjuguée}) \text{ et } 1615 \text{ cm}^{-1}$ (double liaison). Ce produit a été identifié par comparaison à un échantillon de référence (1).

2°) - L'oxo-3 hydroxy-20(S) oïque-18 lactone ($\rightarrow 20$) prégnène-4,6 (IV) : F: 238° ; $[\alpha]_D^{20} + 32^\circ$, C = 0,5 ; $\lambda_{\text{max.}}$: 286m μ , $\epsilon = 28.000$; $\nu_{\text{nujol}} : 1750 (\gamma\text{-lactone}), 1670 (\text{cétone conjuguée}),$

1615 et 1680 cm^{-1} (doubles liaisons). Cette cétone, non décrite jusqu'ici, a pu être préparée par déshydrogénéation de la cétone (II) au moyen du chloranile dans le dioxane bouillant.

3°) - L'oxo-3 dihydroxy-16 α , 20(S) oïque-18 lactone (\rightarrow 20) prégénèn-4 (V) : F: 242° ; $[\alpha]_D^{20} + 44^\circ$, C = 0,8 ; $\lambda_{\text{max.}}$: 240m μ , $\epsilon = 15.800$; γ nujol : 3330 (hydroxyle), 1750 (γ -lactone), 1670 (cétone conjuguée), 1615 cm^{-1} (double liaison). Ce produit a pu être identifié par comparaison à un échantillon authentique (3).



L'étude des autres produits cétoniques isolés est en cours ; mais, il est très probable que de telles substances oxygénées devraient être trouvées dans d'autres plantes réputées contenir des stéroïdes aminés. Récemment, d'ailleurs, TSCHESCHE et coll. (4) ont isolé, de *Holarrhena antidyserterica*, l'*holadysone* ou *oxo-3 dihydroxy-11 α 20 β oxydo-18 \rightarrow 20 prégénadiène-1,4.*

Tous les points de fusion sont pris en tube capillaire et sont corrigés ; les pouvoirs rotatoires sont mesurés en solution chloroformique ; les spectres U.V. en solution éthanolique. Par ailleurs, tous les composés décrits ont fourni des résultats analytiques satisfaisants.

REMERCIEMENTS

Nous remercions le Pr. M.-M. JANOT pour l'intérêt qu'il a bien voulu témoigner à ces recherches et le Dr. R. BEUGELMANS pour la détermination des spectres de masse.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J. LE MEN, Bull. Soc. Chim. Fr., 860, (1960)
- (2) J. LE MEN, C. KAN et R. BEUGELMANS, ibid°, 597, (1963)
- (3) R. BEUGELMANS, C. KAN et J. LE MEN, ibid°, 1306, (1963)
- (4) R. TSCHESCHE, I. MORNER et G. SNATZKE, Ann., 670, 103, (1963)