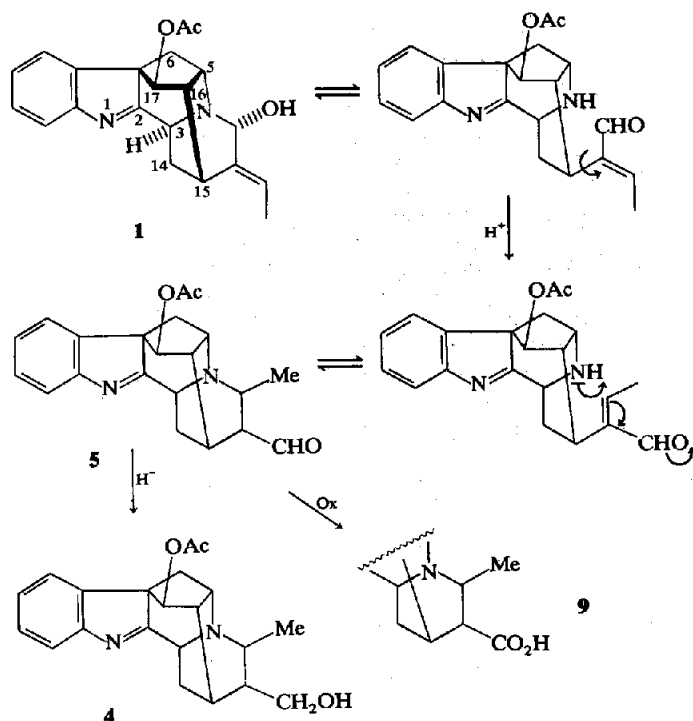


- 0031-9422/80/0501-0989 \$02.00/0

## 7 Configurations inverses en 20. 21

Tableau 1. Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  des alcaloïdes 1-7\*

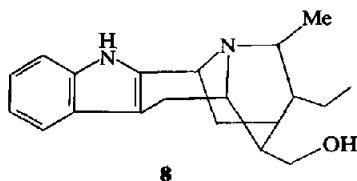
	1 ( $\text{CDCl}_3$ )	3 ( $\text{CDCl}_3$ )	4 ( $\text{CDCl}_3$ )	6 ( $\text{DMSO}-d_6$ )	7 ( $\text{DMSO}-d_6$ )
2	183,6	183,0	183,6	79,4	79,3
3	54,3†	54,8	57,2	44,6†	47,8†
5	50,9†	49,8†	51,2†	52,5†	53,1†
6	36,4	37,4	37,5	35,3	34,7
7	65,1	65,1	65,0	55,5	55,5
8	136,1	136,1	136,5	134,5	134,4
9	123,9	123,7	123,8	123,1	123,1
10	125,8	125,4	125,4	118,5	118,5
11	128,9	128,7	128,6	126,7	126,6
12	121,1	121,1	120,9	109,1	109,0
13	156,3	156,6	156,5	154,0	153,0
14	26,3	27,8	21,7	31,6	25,1
15	28,2	27,5	26,6	28,4	29,5
16	49,0†	47,2†	49,7†	48,7†	47,0†
17	77,5	78,7	78,2	76,3	78,9
18	13,0	11,9	18,3	12,3	12,4
19	119,4	26,0	53,2†	25,5	22,2
20	131,0	42,0	45,7	42,2	45,3
21	82,5	87,5	61,7	87,6	75,7
N-CH <sub>3</sub>				34,3	34,2
-CO- (ester)	169,7	169,8	169,9		
-O-CH <sub>3</sub>	21,1	21,1			

\*8 ppm par rapport au TMS Appareil Varian CFT-20. Mesures personnelles sauf pour 6. La multiplicité des signaux en mode 'off resonance' est conforme à la substitution des noyaux correspondants.

†Les valeurs signalées peuvent être permutées dans chaque colonne.

La vomilénine **1** ayant été elle-même reliée à l'ajmaline **6**, dont la configuration absolue est connue [8], il ne reste que la stéréochimie des centres 19 et 20 à préciser, tant pour la pérakine **5** que pour la raucaffrinoline **4**.

A cet effet, les spectres de RMN  $^{13}\text{C}$  des indolénines **1** et **3** ont été analysés par référence à ceux de l'ajmaline **6** et d'alkaloïdes du même type [9, 10]. Les attributions des résonances des différents carbones figurent au Tableau 1 où l'on notera surtout les différences relatives au cycle B et celles des centres proches de l'azote indolique, en relation avec la présence ou non de la double liaison N(-1)-C(2). En particulier, des deux méthylènes C-6 et C-14, le second présente un déplacement identique dans les indolénines **1** et **3** mais se trouve déplacé vers les hauts champs dans la raucaffrinoline **4**. Afin d'élucider la raison de cet écart, on a comparé les spectres de l'ajmaline **6** [9] et de son épimère en 20 et 21, l'isoajmaline **7** [11], et observé le même déplacement vers des hauts champs dans **7** par rapport à **6**. La chaîne éthyle en 20 étant  $\alpha$  dans **7** [12] doit exercer par sa liaison 19-20 un effet  $\gamma$  sur le C-14 dans ce composé, ce qui conduit à adopter la même orientation pour le groupe  $\text{CH}_2\text{OH}$  en 20 de la raucaffrinoline **4** ( $\alpha$  donc R). On trouve là confirmation de l'hypothèse avancée par Taylor *et al.* [5] qui s'appuyait sur l'impossibilité de cycliser le diol **8** issu de l'ouverture de **4**.



Par contre les résonances des méthines 3, 5, 16, 19 et 20 ont des valeurs voisines dans la raucaffrinoline **4** ce qui ne permet pas de les attribuer avec certitude, ni de savoir si la présence du méthyle 18 provoque un effet  $\gamma$  dû à une interaction 1, 3 diaxiale au niveau de C-3 ou C-5.

La configuration du carbone 19 porteur du Me-18 a donc été recherchée à l'aide d'une autre méthode, la mesure d'Effet Overhauser Nucléaire en RMN  $^1\text{H}$  (NOE) à 240 MHz [12]. En effet, dans le spectre de la raucaffrinoline **4**, le proton H-3 est bien détaché à 4,11 ppm, H-5 étant confondu à 3,6 ppm avec l'hydroxyméthylène 21, alors que dans le spectre de l'acétyl-21 raucaffrinoline **4B** le proton H-5 est isolé à 3,68 ppm. Dans ces conditions, l'irradiation de Me-18 dans **4** met en évidence un Effet Overhauser de 11% sur le signal à 3,6 ppm (H-5) mais non sur celui à 4,11 ppm (H-3). La même expérience sur **4B** confirme ce

résultat et permet de conclure à une orientation  $\beta$  du groupe méthyle 18 (C-19 S) et à la formule **4A** pour la raucaffrinoline. La stéréochimie de la pérakine **5** se trouve ainsi simultanément fixée.

On peut ici observer que la raucaffrinoline et la pérakine présentent la même orientation *trans* des substituants du cycle D que l'isoajmaline **7** [8]. Cette configuration de moindre encombrement doit s'établir préférentiellement lors de la transposition de la vomilénine **1** en pérakine **5** (Schéma 1). Une telle réaction étant d'ailleurs spontanée en milieu acide, il est admis maintenant que la pérakine n'est pas un composé naturel [5].

La raucaffrinoline **4**, bien qu'étant à un degré d'oxydation inférieur à la pérakine **5**, pourrait également être un 'artefact' formé spontanément à partir de cette dernière au moment de son apparition aux dépens de la vomilénine, par une réaction de Cannizzaro qui donnerait également l'acide **9**.

**Remerciements**—Les mesures d'Effet Overhauser ont été effectuées à l'Institut d'Electronique de la Faculté des Sciences d'Orsay, sur un appareil CAMECA 250, par Mr. Mérianne que nous remercions.

#### REFERENCES

- Boiteau, P., Allorge, L. et Sevenet, T., (1976) *Adansonia Ser.* **2** **16**, 54.
- Libot, F., Kunesch, N., Sevenet, T., Pusset, J. et Poisson, J., Inédit.
- Taylor, W. I., Frey, A. J. et Hofmann, A., (1962) *Helv. Chim. Acta* **45**, 611.
- Ulshafer, P. R., Bartlett, M. F., Dorfman, L., Gillen, M. A., Schlittler, E. et Wenkert, E. (1961) *Tetrahedron Letters* 363.
- Kiang, A. K., Loh, S. K., Demanczyk, M., Gemenden, C. W., Papariello, C. J. et Taylor, W. I. (1966) *Tetrahedron* **22**, 3293.
- Bartlett, M. F., Lambert, B. F. et Taylor, W. I. (1964) *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 729.
- Ataullah Khan, M. et Siddiqui, S. (1972) *Experientia* **28**, 127.
- Bartlett, M. F., Sklar, R., Taylor, W. I., Schlittler, E., Amai, R. L. S., Beak, P., Bringi, N. V. et Wenkert, E. (1962) *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 622.
- Chatterjee, A., Chakrabarty, M., Kumar Ghosh, A., Hagaman, E. W. et Wenkert, E. (1978) *Tetrahedron Letters* 3879.
- Kunesch, N., Wang, N., Hagaman, E. W. et Wenkert E. (1979) *Heterocycles* **12**, 1439.
- Anet F. A. L., Chakravarti D., Robinson R. et Schlittler E., (1954) *J. Chem. Soc.* 1242.
- Kan, S. K., Gonord, P., Duret, C., Salset, J. et Vibert, C. (1973) *Rev. Sci. Instr.* **44**, 1725.