

VOMIFOLIOL : ALCOL TERPENIQUE ISOLE DES FEUILLES DU *RAUWOLFIA VOMITORIA* Afz

Jean-Louis Pousset et Jacques Poisson

Laboratoire de Pharmacie Galénique, Faculté de Pharmacie, Paris.

(Received in France 4 February 1969; received in UK for publication 24 February 1969)

Durant l'extraction des alcaloïdes des feuilles du *Rauwolfia vomitoria* Afz (Apocynacées) en provenance de Côte d'Ivoire, et récoltées en décembre (1), nous avons pu isoler par chromatographie des bases brutes totales sur silice, un produit cristallisé en fines aiguilles blanches : $F = 115^\circ$ (Kofler) ; $[\alpha]_{578} + 233^\circ$ (CHCl_3 ; $c = 1$) de formule brute $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (établie par microanalyse et spectrométrie de masse : $M^+ = 224$).

Le spectre ultra-violet dans l'éthanol présente une forte absorption à 237 nm ($\log \epsilon = 4,05$) et le spectre infra-rouge (nujol) un pic à $\nu 1665 \text{ cm}^{-1}$, caractéristiques d'un chromophore cétone conjuguée. De plus, on note dans le spectre infra-rouge une forte bande à 3350 cm^{-1} correspondant à des groupes hydroxyles.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire (appareil Varian A-60, réf. TMS, CDCl_3 , δ ppm) montre :

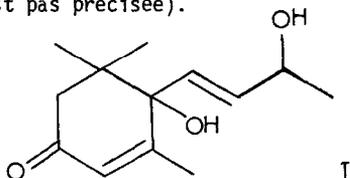
- Deux singulets chacun de 3 protons à 1,01 et 1,08 ppm révélant deux groupes méthyle portés par un carbone entièrement substitué.
- Un doublet à 1,28 ppm (3 pr. ; $J_{\text{HH}} = 6,5 \text{ Hz}$) et un multiplet à 4,40 ppm (1 pr.) correspondant respectivement au groupe méthyle et au proton géminé à un hydroxyle secondaire d'un enchaînement $\text{CH}_3 - \text{CHOH} -$
- Un doublet à 1,90 ppm (3 pr. ; $J_{\text{HH}} = 1 \text{ Hz}$) attribuable à un méthyle allylique.
- Un groupe de quatre pics formant un système AB géminé, centré sur 2,33 ppm ($J_{\text{HH}} = 17 \text{ Hz}$), et correspondant aux deux protons d'un groupement méthylénique en α d'une cétone.
- Un multiplet de trois protons éthyléniques vers 6,15 ppm dont l'un doit être couplé au méthyle allylique ci-dessus.
- Enfin, un singulet de deux protons à 2,22 ppm, disparaissant par addition de D_2O , attribuable à deux hydroxyles.

Dans le diméthylsulfoxyde - d_6 , ce signal se dédouble en un singulet et un

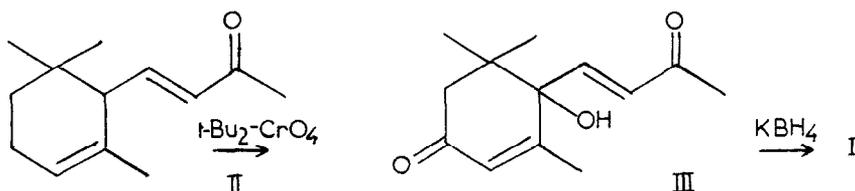
doublet, relatifs respectivement à un alcool tertiaire et un alcool secondaire.

Le spectre de masse (AEI MS-9, 70 eV) présente en particulier, à côté d'un pic parent M^+ très faible, un pic M^+ -56 (m/e 158, 30 %) important, caractéristique de la perte d'un groupement isobutylène porté sur une cyclohexènone conjuguée (2).

L'étude spectrale précédente permet d'attribuer la formule I au vomifoliol (la stéréochimie n'est pas précisée).



Cette structure est confirmée par hémisynthèse en partant de la cétone III préparée par oxydation de l' α -ionone II par le chromate de ter-butyle (3).



La réduction de III par le borohydrure de potassium à froid dans le méthanol permet d'obtenir quantitativement un produit : $F = 108-112^\circ$; $[\alpha]_{578}^{20} 0^\circ$ (CHCl_3 ; $c = 1$) dont les spectres U.V., I.R. et R.M.N. sont identiques à ceux du vomifoliol.

Cette structure est très proche de celle de l'acide abscissique (4) mais l'action du vomifoliol sur l'élongation des coléoptiles de blé est nulle (5).

REFERENCES

1. J.L. Pousset et J. Poisson, Ann. Pharm. Fr., 23, 733 (1965)
2. H. Budzikiewicz, C. Djerassi et D.H. Williams, Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds, p. 156. Holden-Day, Inc., San Francisco (1964).
3. D.L. Roberts, R.A. Heckman, B.P. Hege et S.A. Bellin, J. Org. Chem., 33, 3566 (1968)
4. K. Ohkuma, F.T. Addicott, O.E. Smith et W.E. Thiessen, Tetrahedron Letters, 2529 (1965)
5. Nous tenons à remercier Mr. J.P. Nitsch pour l'étude de l'action du vomifoliol, et le Professeur M. Plat pour des discussions sur les spectres R.M.N.