

ALCALOÏDES IMIDAZOLIQUES IV⁽¹⁾. SYNTHÈSE DE LA
 DL-ISOANANTINE ET DE LA DL-ANANTINE.

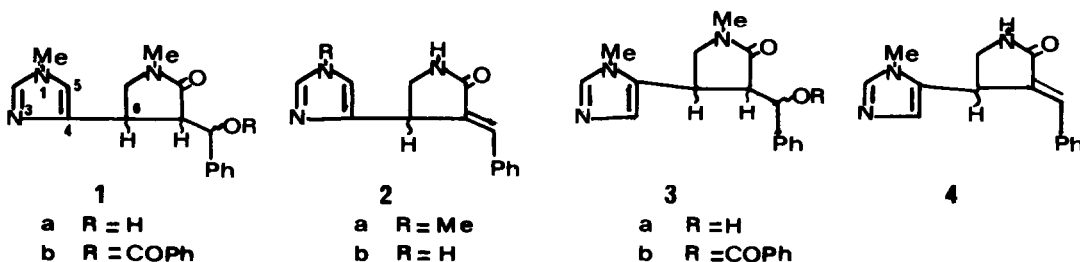
Laurent Tchissambou^{**}, Michel Bénèche^{*} et Françoise Khuong-Huu^{*}

^{*}CNRS, Institut de Chimie des Substances Naturelles, 91190 Gif/Yvette, FRANCE

^{**}Faculté des Sciences, Université Marien Ngouabi, Brazzaville, CONGO

(Received in France 27 February 1978; received in UK for publication 30 March 1978)

Des alcaloïdes imidazoliques ont été isolés des écorces de deux *Cynometra* africains : la cynodine 1b, la cynométrine 1a et l'anantine 2a du *Cynometra ananta*¹ ; l'isocynodine 3b, l'isocynométrine 3a, la cynométrine 1a, l'anantine 2a, l'isoanantine 4 et la nor-anantine 2b du *Cynometra lujae*².


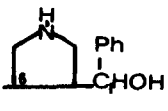
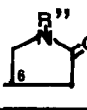
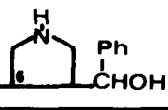


Les structures de ces alcaloïdes ont été déduites de leurs propriétés physico-chimiques et la détermination des diverses configurations est en cours d'étude.

Le présent travail rapporte la synthèse de la dl-isoanantine 4 et de la dl-anantine 2a.

La synthèse de la dl-isoanantine 4 a été réalisée à partir du méthyl-1 formyl-5 imidazole 5, préparé à partir de la sarcosine selon la méthode de Jones³. Cet aldéhyde 5 condensé avec le carboéthoxydiéthyl-méthyl phosphonate 4 dans les conditions d'une réaction de Wittig-Horner fournit l'ester α, β insaturé trans 6, (RMN^1H : 6,16 et 7,40, AB J = 15 Hz, 2H éthyléniques trans)⁵. L'addition du nitrométhane sur 6 effectuée en présence de tétraméthylguanidine⁶ conduit au dérivé nitré 7 (M^+ 241, IR : 1560, 1380 cm^{-1} C-NO₂) qui est réduit en lactame 8a (F 197°, C₈H₁₁N₃O, M^+ 165, IR : 1692 cm^{-1} lactame) par hydrogénation catalytique en présence de charbon palladié en milieu acide ou par transfert d'hydrogène (cyclohexène, charbon palladié)⁷. La lactame 8a, acylée en 8b, condensée avec le benzaldéhyde dans le DMF à -5° en présence d'hydrure de sodium⁸ fournit essentiellement un mélange de deux alcools 2 deshydratés par POCl₃ dans la pyridine ou par l'acide

polyphosphorique en dl-isoanantine 4 (F 201°, C₁₅H₁₅ON₃, M⁺ 253, UV_(EtOH) λ_{max} 280 nm, ε = 30.000; IR: 1700 cm⁻¹ (lactame); RMN¹H: s 3,53 NCH₃, d, J = 8 Hz, 4,63 H-6; t, J = 1 Hz, 6,80 H-4; 7,26 - 7,83, 7H aromatiques et éthylénique) dont les données spectrales sont identiques à celles de la (-)-isoanantine naturelle.

	5	6	7	8	9
R	CHO	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}=\text{C}-\text{CO}_2\text{Et} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{NO}_2 \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et} \end{array}$	 a R''=H b R''=Ac	
R'	H	H	H	H	H
R	10	11	12	13	14
	H	H	H	H	H
R'	CHO	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}=\text{C}-\text{CO}_2\text{Et} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{NO}_2 \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et} \end{array}$	 a R''=H b R''=Ac	

La même série de réactions réalisée à partir du méthyl-1 formyl-4 imidazole 10 ⁹ fournit la dl-anantine 2a (F 179°, C₁₅H₁₅ON₃, M⁺ 253, UV_(EtOH) λ_{max} 277 nm, ε = 30.000; IR: 1700 cm⁻¹ (C=O); RMN¹H: s 3,53 NCH₃; d, J = 7 Hz, 4,6 H-6; t, J = 1 Hz, 6,58 H-5; 7 - 7,7 7H aromatiques et éthylénique) dont les caractéristiques spectrales sont identiques à celles de la (-)-anantine naturelle ¹. Cette synthèse est réalisée par l'intermédiaire des dérivés 11 (RMN¹H: 6,1 et 7,4, AB J = 15 Hz, 2H éthyléniques trans), 12 (M⁺ 241, IR: 1550, 1380 cm⁻¹ C-NO₂) 13a (F 71°, C₈H₁₁N₃O, IR: 1690 cm⁻¹ lactame), 13b et 14.

Nous tenons à remercier MM. R. GOUTAREL et P. POTIER pour l'intérêt porté à ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) F. Khuong-Huu, X. Monseur, G. Ratle, G. Lukacs et R. Goutarel, Tetrahedron Letters, 1757 (1973).
- (2) L. Tchissambou et F. Khuong-Huu, résultats non publiés.
- (3) R.G. Jones, J. Am. Chem. Soc., 71, 644 (1949).
- (4) W.S. Wadsworth Jr. et W.D. Emmons, J. Am. Chem. Soc., 83, 1733 (1961).
- (5) Les données spectrales des différents composés préparés sont en accord avec les structures proposées. Les produits caractérisés par leur formule centésimale ont donné des résultats microanalytiques à ± 0,3 % de la théorie.
- (6) G. Pallini, A. Barco et G. de Giuli, Synthesis, 44 (1972).
- (7) I.D. Entwistle, R.A.W. Johnstone et T.J. Povall, J. Chem. Soc. Perkin I, 1300 (1975).
- (8) H. Zimmer, D.C. Arbusteter et L.J. Tranth, J. Heterocycl. Chem., 2, 171 (1965).
- (9) P.K. Martin, H.R. Matthews, H. Rapoport et G. Thyagarajan, J. Org. Chem., 33, 3758 (1968).