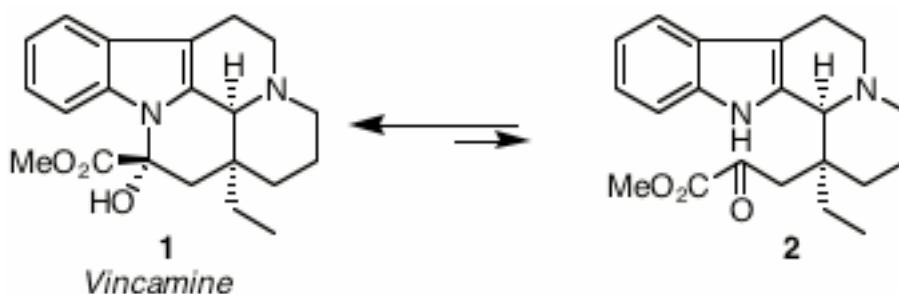


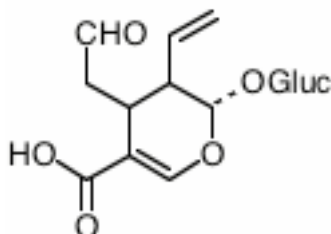
**EXAMEN CO4**  
**ANNÉE 2002-2003**  
**Chimie des Alcaloïdes**

Les deux questions sont indépendantes

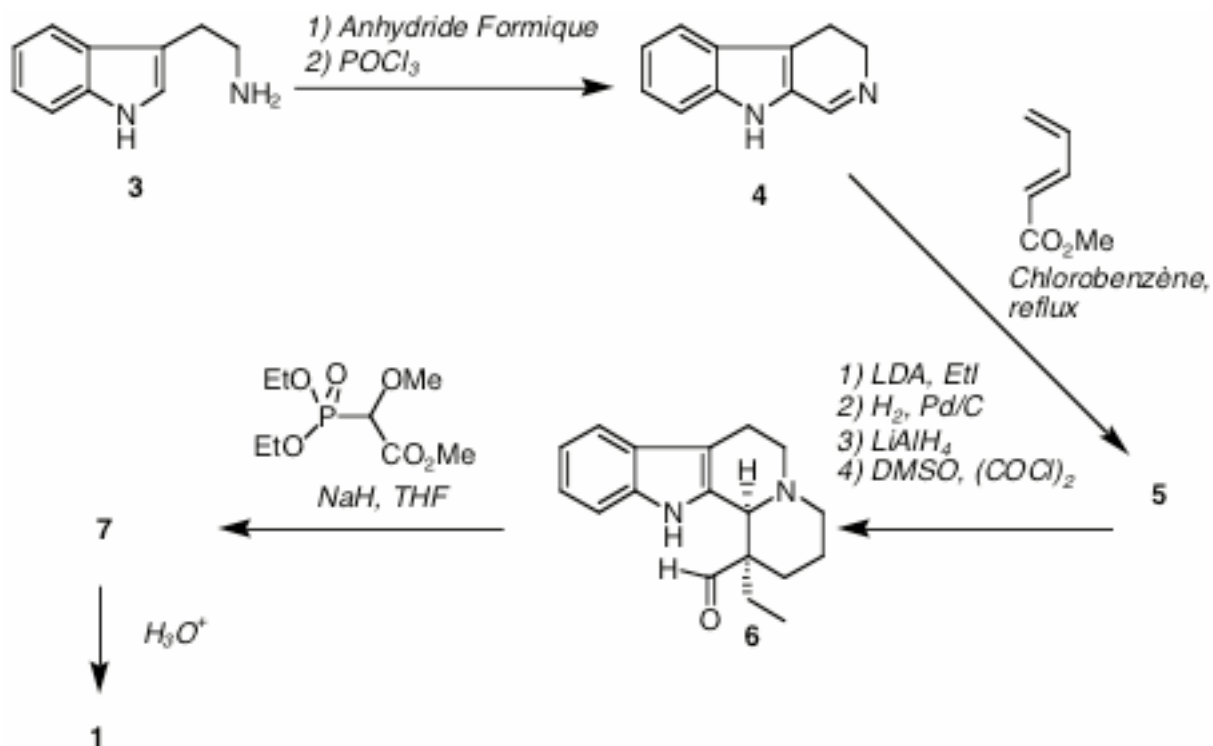
I) La Vincamine **1** est un alcaloïde extrait de la petite pervenche (*Vinca Minor*) et est utilisée comme vasodilatateur cérébral. Son squelette carboné est celui de la famille des éburnanes. La vincamine **1** est en équilibre (très déplacé vers **1**) avec sa forme ouverte **2**.



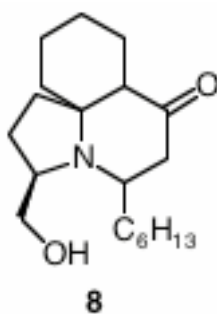
- (4 points) Retrouver les unités carbonées de la sécologanine dans la vincamine **1**.  
Le squelette sécologanine est-il transposé? On rappelle la structure de la sécologanine:



- (6 points) Détailler la synthèse de la vincamine **1** représentée ci-dessous. Quelles sont les structures des intermédiaires **5** et **7**? (on rappelle que le système DMSO/(COCl)<sub>2</sub> oxyde les alcools en aldéhydes). Quel est le mécanisme permettant de passer de l'intermédiaire **7** au produit final?

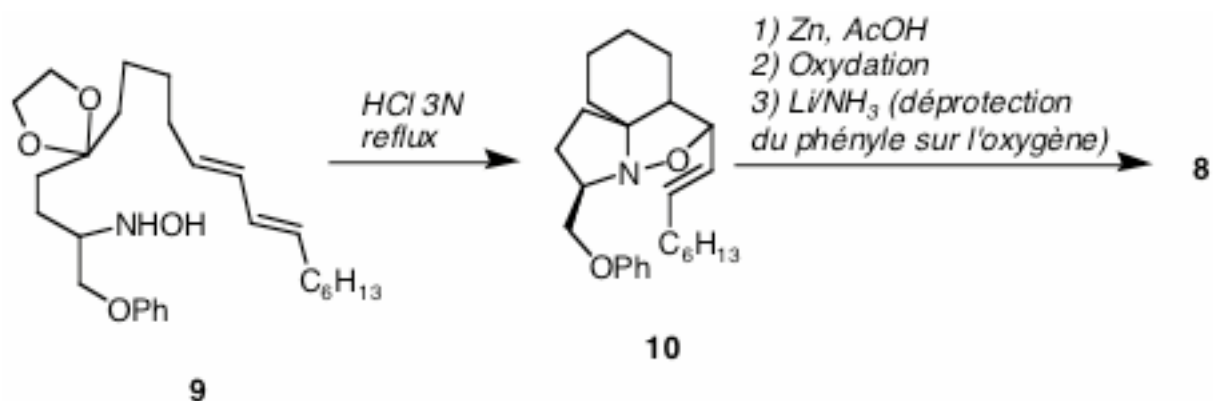


II) La Cyclindricine A **8** fait partie d'une famille d'alcaloïdes d'origine marine aux propriétés cytotoxiques intéressantes.



**Cyclindricine A**

Une synthèse de la cyclindricine utilise comme précurseur le composé **9**, lequel par chauffage en milieu acide conduit au produit **10**. Ce produit est ensuite traité par le zinc en milieu acide, puis oxydé. On obtient, après coupure du groupement phényle de l'alcool primaire, la cyclindricine **8**.



- (4 points) Quel est le type de réaction permettant d'obtenir le composé **10** et quel est l'intermédiaire réactionnel?

- (3 points) Détailler les étapes permettant de d'obtenir la cylindricine **8** à partir du composé **10**.

- (4 points) On pourrait envisager de synthétiser la cylindricine **8** à partir de l'intermédiaire **11** selon le schéma représenté ci-dessous. Quels sont le nom et le mécanisme de la réaction permettant la transformation directe de **11** à **8**?

