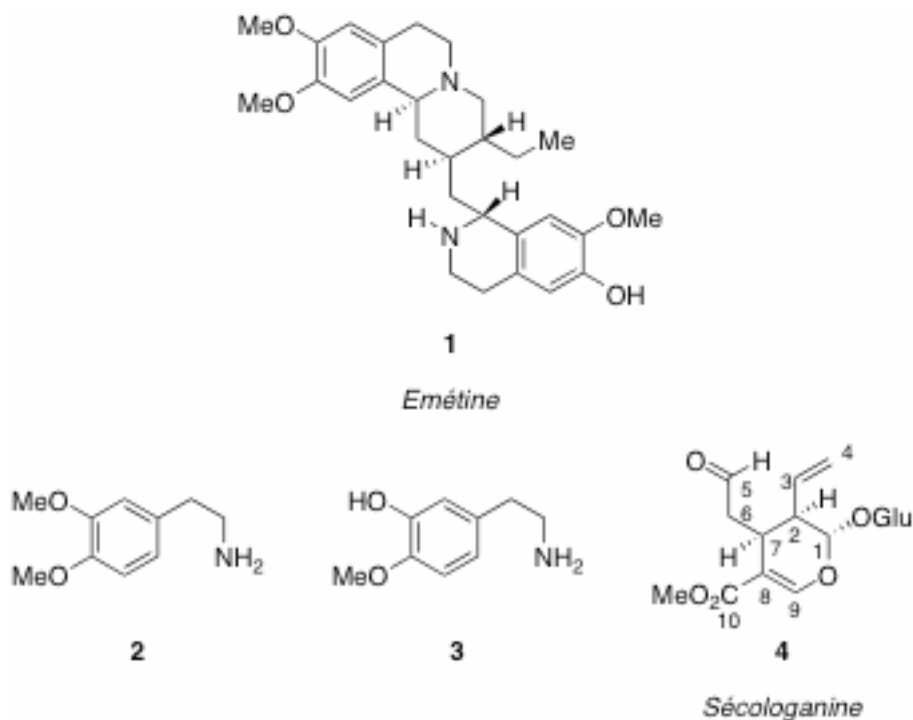


CO4-MAITRISE DE BIOCHIMIE

Chimie des Alcaloïdes

Année 2003-2004

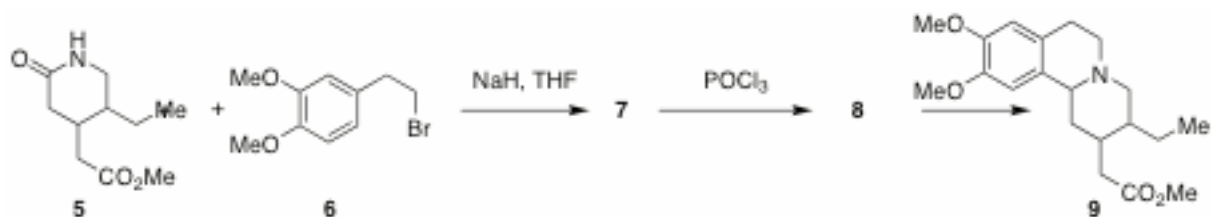
L'émétine **1** est un alcaloïde extrait d'une plante de la famille des rubiacées. Sa biogénèse implique l'incorporation des amines **2** et **3** et de la sécologanine **4**.



I>Retrouvez le squelette de la sécologanine dans l'émétine **1**. Préciser si ce squelette est transposé et/ou décarboxylé. (2 pts)

II>Reconstituer la biogénèse de l'émétine à partir des trois produits de départ **2**, **3** et **4** (on utilisera l'équivalent réactionnel de la sécologanine); la dernière étape est la réduction d'une double liaison (4 pts).

III>Soit une synthèse d'un fragment de l'émétine **9** à partir des composés **5** et **6** selon le schéma représenté ci-dessous :

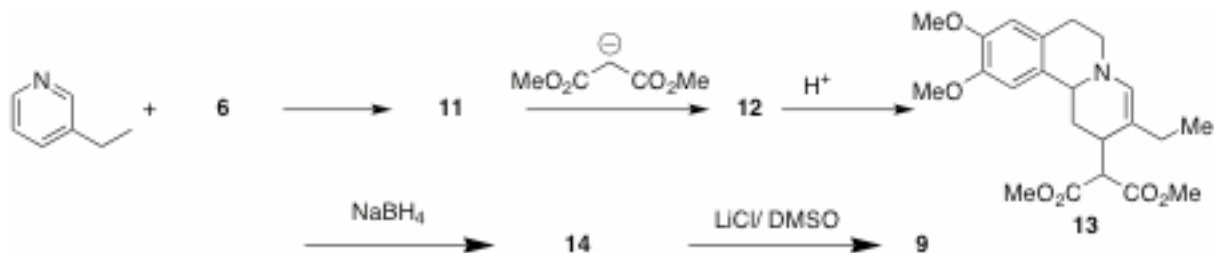


- Quels sont les intermédiaires **7** et **8** (ne pas tenir compte des configurations) (4 pts)

- Quel est le nom de la réaction permettant de passer de **7** à **8** ? (1 pt)

- Quel réactif permet de passer de **8** à **9** ? (2 pts)

IV>Une autre synthèse du même fragment **9** peut utiliser comme précurseur la pyridine **10**. Le schéma de synthèse est alors le suivant :



- Identifier les intermédiaires **11** (très soluble dans l'eau), **12**, et **14**. On rappelle que le système LiCl/DMSO permet de transformer le diesters en monoesters (décarboxylation) (5 pts).

- Expliquer la régiosélectivité d'addition de l'anion du malonate ($^-\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$) sur le composé **11**, sachant que cet anion est un nucléophile mou. (2pts)