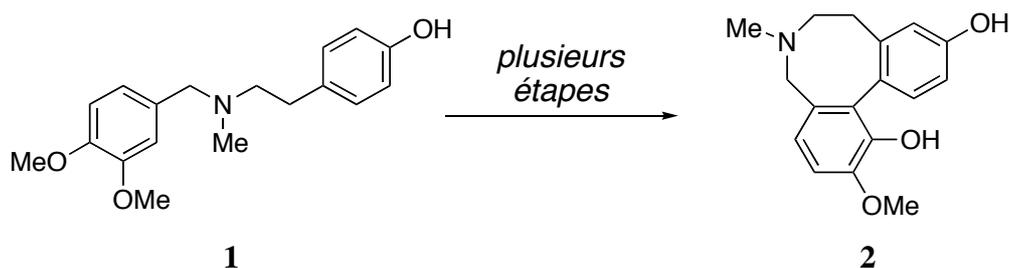


**MASTER 1ERE ANNEE DE CHIMIE**  
**MODULE CHIM 438**  
**CHIMIE DES ALCALOÏDES**  
**EXAMEN 2004-2005**

**I. Biogénèse d'alcaloïdes par couplage oxydatif et transposition diénone-phénol** (8 pts)

Le couplage phénolique, suivi d'une transposition diénone-phénol est rencontré lors de la biogénèse de divers alcaloïdes. On se propose d'étudier le schéma biogénétique pour la molécule **2**, de la famille des apogalathamines, à partir du précurseur **1**.

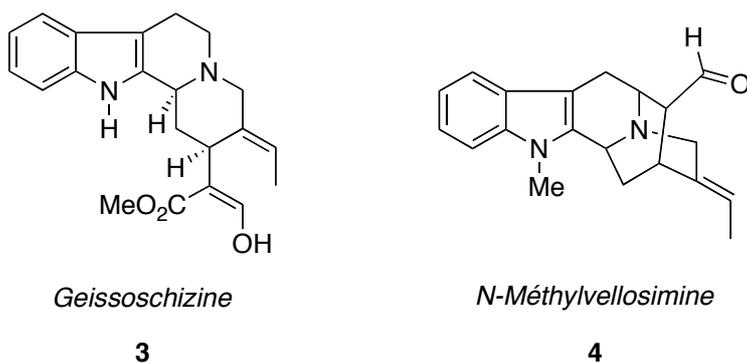


\* Quels sont les acides aminés précurseurs de **1** et **2** ?

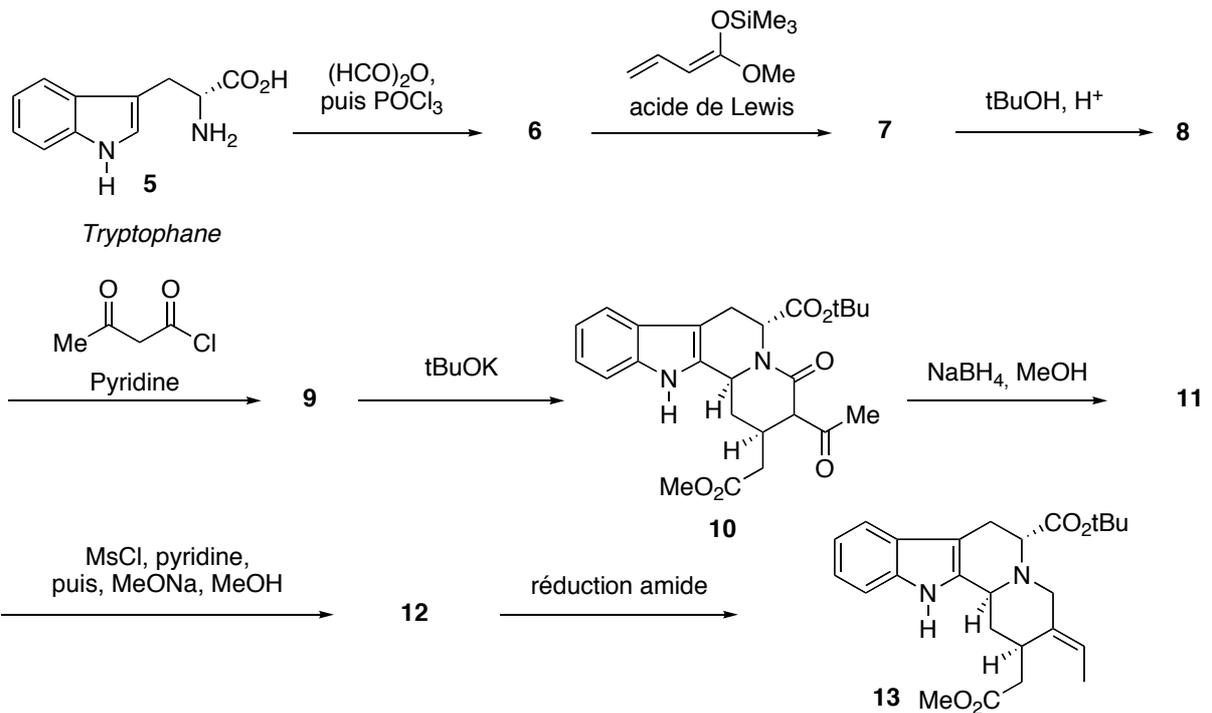
\* Décrire la biogénèse de **2** à partir de **1** en impliquant les réactions citées-ci dessus. Représenter les intermédiaires

**II. Synthèse d'un alcaloïde indolique** la *N*-méthylvellosimine (12 pts)

La *N*-méthylvellosimine **4** est un alcaloïde indolique biogénétiquement relié à la geissoschizine **3**



Un synthèse de **4** est réalisée à partir du tryptophane **5** selon la séquence synthétique suivante



Commentaires

- La première réaction à lieu sur l'azote

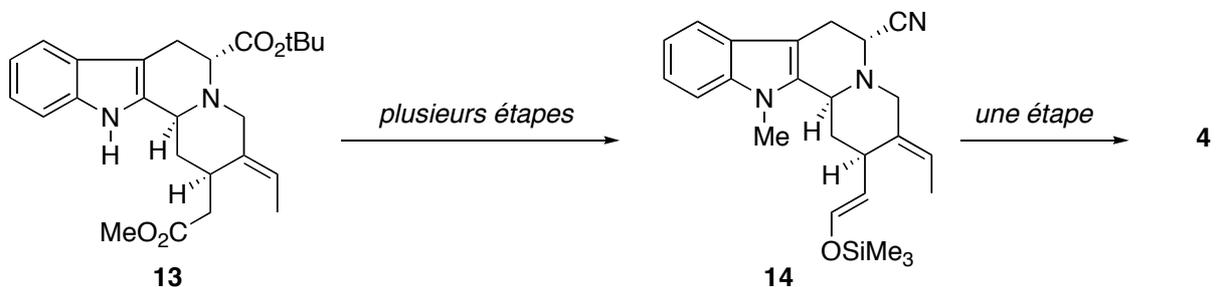
- Le composé 7 comprend un ester  $\alpha,\beta$ -insaturé de configuration E

- Quels sont les composés 6 à 12

- Quelle est la réaction qui permet d'obtenir le composé 6

- Quelle est la stéréochimie complète de 10 sachant que la réaction avec  $\text{tBuOK}$  a lieu sous contrôle thermodynamique

La N-méthylvellosimine est obtenue en une étape à partir du composé 14, lui-même obtenu à partir de 13



- Quelle est le nom de la réaction permettant de passer de 14 à 4  Quel est le mécanisme   
 Quel est l'intermédiaire réactionnel  Quel réactif proposeriez-vous pour réaliser cette réaction

