

LA VINOXINE, ALCALOÏDE INDOLIQUE D'UN TYPE NOUVEAU

Z. Voticky<sup>+</sup>, E. Grossmann<sup>+</sup>, J. Tomko<sup>\*</sup>

<sup>+</sup> Institut de Chimie, Académie Slovaque des Sciences,  
809 33 Bratislava (Tchécoslovaquie)

<sup>\*</sup> Département de Pharmacognosie et de Botanique, Faculté de Pharmacie,  
880 34 Bratislava (Tchécoslovaquie)

G. Massiot \*\*, A. Ahond \*\* and P. Potier \*\*

<sup>\*\*</sup> Institut de Chimie des Substances Naturelles du C.N.R.S.,  
91190 - Gif/Yvette (France)

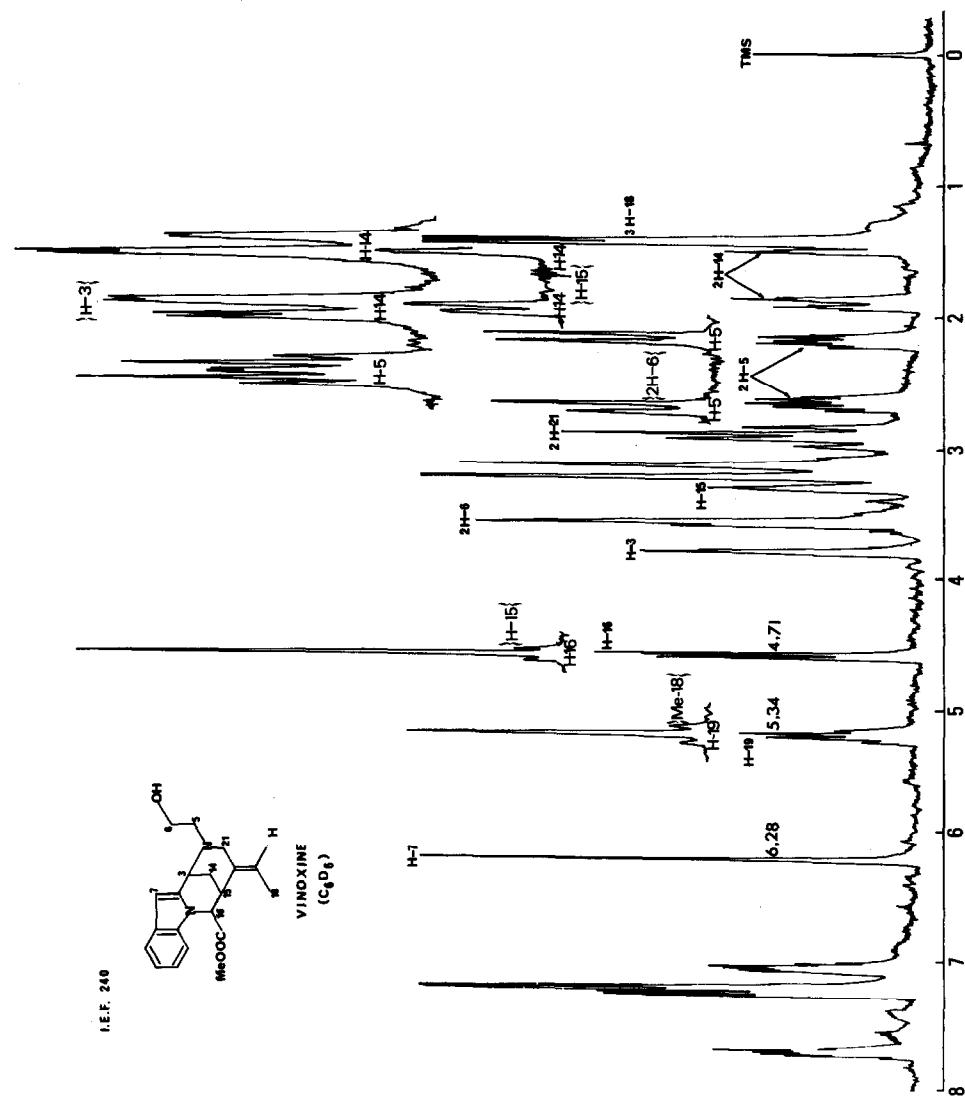
(Received in France 4 September 1974; received in UK for publication 1 October 1974)

L'isolement et la détermination de l'analyse centésimale d'un alcaloïde amorphe extrait de Vinca minor L. (Apocynacées), la vinoxine, 1, ont été publiés<sup>(1)</sup>. Dans le présent article, nous décrivons l'élucidation de sa structure plane.

Le spectre UV de la vinoxine, 1, révélait la présence d'un chromophore indolique<sup>(1)</sup>. Le spectre infra-rouge, mesuré en solution dans le chloroforme, montre en particulier une "double" bande carbonyle à 1760 et 1735 cm<sup>-1</sup> et une bande large à 3440 cm<sup>-1</sup>, attribuables respectivement à une fonction ester d'une part et à une fonction hydroxyle d'autre part. La présence de cette dernière est confirmée par l'acétylation rapide de la vinoxine en un dérivé monoacétylé, 2. La facilité de l'acétylation et la présence d'un ion à m/e 309 dans les spectres de masse des composés 1 ( $M^+ \cdot 340-31$ )<sup>(2)</sup> et 2 ( $M^+ \cdot 382-73$ )<sup>(3)</sup> confirment la présence d'une fonction alcool primaire. Une fragmentation de même type est également trouvée dans le spectre de masse de la dihydro-19,20-vinoxine, 3, ( $M^+ \cdot 342-31$ )<sup>(4)</sup>.

La "double" bande carbonyle dans le spectre IR et l'allure générale du spectre de RMN-<sup>1</sup>H de la vinoxine 1 (Figure 1) rappellent la structure d'un alcaloïde de type voisin, l'épi-16 pléiocarpamine 4<sup>(5)</sup>.

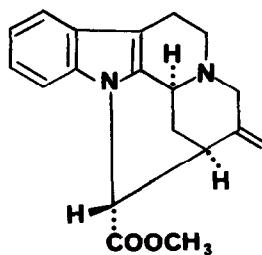
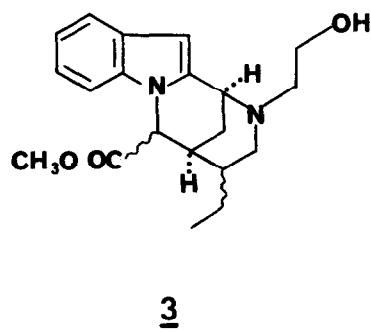
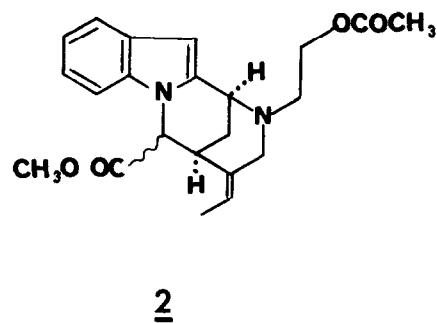
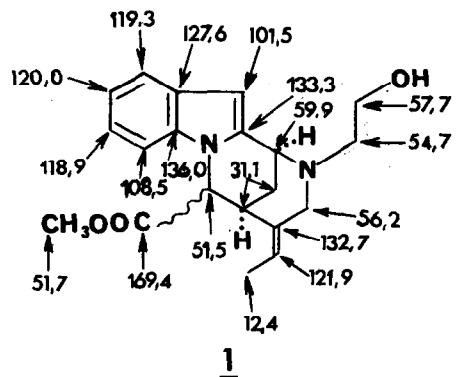
Le spectre de RMN-<sup>13</sup>C<sup>(6)</sup> de la vinoxine 1 est en faveur de la présence d'un noyau indolique disubstitué en 1 et 2, possédant un atome de carbone C<sub>7</sub> porteur d'un atome d'hydrogène<sup>(7)</sup> et d'un chainon RR'N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH<sup>(7)(8)</sup>.



I.E.F. 240

Le proton en 7 apparaît dans le spectre de RMN enregistré à 240 MHz<sup>(9)</sup> sous la forme d'un singulet à 6,28 ppm. L'étude des spectres de découplage des protons conduit finalement à proposer la formule plane 1 pour la vinoxine.

Ce travail a fait l'objet de la part de l'un d'entre nous (Pierre POTIER) d'une communication orale au 9ème Symposium International sur la Chimie des Produits Naturels, Ottawa, 28 juin 1974.



RÉFÉRENCES

- (1) J. Mokry, I. Kompis, G. Spitteler, Coll. Czech. Chem. Comm., 1967, 32, 2523.
- (2) 1 : amorphe,  $(\alpha)_D^{24}$  - 18,6 ( $\text{CHCl}_3$ ) ;  $C_{20}H_{24}N_2O_3$  - m/e 340 ( $M^+$ . 63%), 325 (4%), 309 (100%), 281 (25%), 220 (34%), 168 (23%), 167 (42%), 134 (16%), 125 (16%), 57 (17%).
- (3) 2 : amorphe,  $(\alpha)_D^{24}$  - 30,8 ( $\text{CHCl}_3$ ) ;  $C_{22}H_{26}N_2O_4$  - m/e 382 ( $M^+$ . 89%), 367 (7%), 323 (63%), 309 (100%), 220 (79%), 167 (92%), 87 (27%).
- (4) 3 : amorphe,  $(\alpha)_D^{21}$  - 12,8 ( $\text{CHCl}_3$ ) ;  $C_{20}H_{26}N_2O_3$  - m/e 342 ( $M^+$ . 19%), 326 (3%), 311 (88%), 168 (52%), 167 (100%), 57 (31%).
- (5) M. Hesse, W. von Philipsborn, D. Schumann, G. Spitteler, M. Spitteller-Friedmann, W.I. Taylor, H. Schmid, P. Parker, Helv. Chim. Acta, 1964, 47, 878.
- (6) Enregistré sur un spectromètre Bruker HX 90 E, avec transformée de Fourier ( $\text{CDCl}_3$ , TMS).
- (7) R.G. Parker, J.D. Roberts, J. Org. Chem., 1970, 35, 996.
- (8) Déplacements en ppm ( $\text{CDCl}_3$ , TMS) des carbones de :  

$$(\text{CH}_3 - \text{CH}_2 -)_2 - \text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$$

11,7	47,1	55,0	59,0
------	------	------	------
- (9) Nous remercions l'Equipe de Mr. S.K. KAN de l'Institut d'Electronique Fondamentale d'Orsay qui nous a permis d'enregistrer ces spectres. Une description du prototype I.E.F. 240 se trouve dans l'article de S.K. KAN, P. GONORD, C. DURET, J. SALSET et C. VIBET, Rev. Sci. Instr., 1973, 44, 1725.