

Note

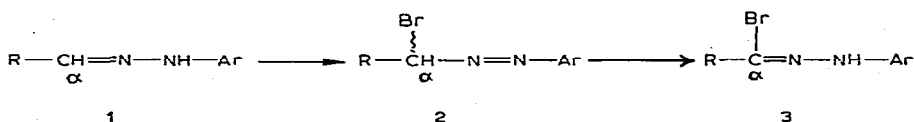
Un nouveau type de sucres azotés : les dérivés *gem*-dibromo-azo*

JEAN M. J. TRONCHET†, BRUNO BAEHLER, JOËLLE PONCET, FRANÇOISE PERRET ET ARMAND JOTTERAND

Institut de Chimie Pharmaceutique, 30, Quai Ernest Ansermet, 1211 Genève 4 (Suisse)

(Reçu le 31 janvier 1974, accepté le 7 mars 1974)

Dans des communications antérieures^{1,2}, nous avons prouvé, par la mise en évidence et même, dans certain cas, l'isolement à l'état pur des dérivés *gem*-bromo-azo intermédiaires, que la réaction de bromation des hydrazones avait bien lieu par un mécanisme S_E2' conformément à l'hypothèse classique³.

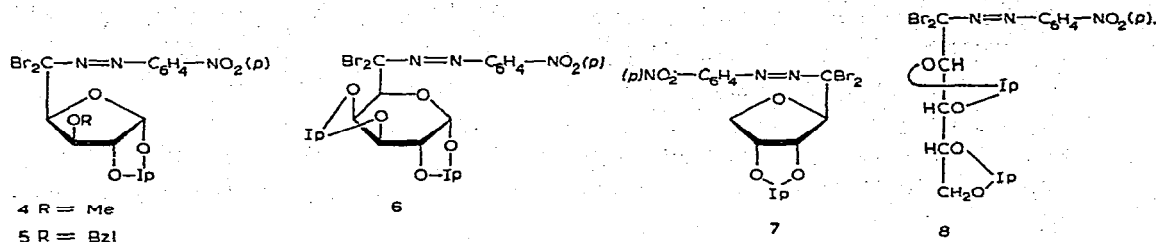


Lors de la bromation d'arylhydrazones d'aldéhydo-sucres **1** nous avons observé la formation, à partir d'une même hydrazone, de deux dérivés *gem*-bromo-azo isomères **2**. De nombreuses observations indiquaient que les deux isomères obtenus étaient des épimères en C-α et non des isomères *cis-trans* au niveau du groupement azo. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons fait disparaître l'asymétrie du carbone α en préparant les dérivés dibromo-azo **4-8** et l'analyse du milieu réactionnel a effectivement montré qu'il ne se formait qu'un seul dérivé *gem*-dibromo-azo auquel nous attribuons la configuration *trans* (*E*) habituellement la plus stable.

Les composés dibromo-azo **4-8** peuvent être préparés par bromation des dérivés monobromés (**2** ou **3**) ou des hydrazones **1** correspondants. La meilleure technique consiste à traiter une hydrazone **1** par deux équivalents de brome en milieu acétique tamponné à une température voisine de 40°. Le choix des conditions de la réaction (solvant, température et quantité de brome) est important, les dérivés monobromés étant obtenus sélectivement en traitant à 0° les hydrazones **1** par un équivalent de brome en milieu acétique non tamponné ou en milieu dichlorométhane.

*Dérivés C-glycosyliques. Partie XVII. Pour la 16^{me} communication, voir Réf. 1. Recherche subventionnée par le Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique (Subsides n° 2479-71 et 8450-73).

†Auteur auquel doit être adressée la correspondance relative à cet article.



La structure des dérivés dibromo-azo préparés est établie sur la base de l'analyse élémentaire, du spectre de masse, du spectre u.v. (bande d'absorption à 285–289 nm) et du spectre de r.m.n. (absence de H- α , aspect caractéristique du système *p*-nitro-phénylazo).

Les propriétés chimiques de ces composés et leur intérêt comme intermédiaires de synthèse en chimie des sucres sont actuellement à l'étude.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

*Méthodes générales*¹. — Le solvant de c.c.m. était hexane-acétate d'éthyle 2:1 (v/v).

Bromation des hydrazones (1). — À une solution préparée à 40° d'une mmole d'hydrazone (1) dans 50 ml d'acide acétique aqueux à 80% on ajoute 0,15 g (1,1 mmole) d'acétate de sodium, puis, à 35°, 0,1 ml (2 mmoles) de brome. On abandonne à 20° pendant 30 min, puis porte le milieu réactionnel à 0°. On ajoute alors 62,5 ml (0,38 mole) d'une solution aqueuse glacée d'hydroxyde de sodium à 25% à une vitesse telle que la température du milieu réactionnel ne dépasse pas 30°. On extrait à 0° au dichlorométhane (3 \times 50 ml) et la phase organique lavée à 0° (2 \times 50 ml d'une solution aqueuse saturée d'hydrogénocarbonate de sodium), séchée (sulfate de magnésium), filtrée et concentrée est soumise à une chromatographie sur colonne sèche (solvant hexane-acétate d'éthyle 2:1). Les produits suivants ont été obtenus par cette méthode :

5-Désoxy-5,5-dibromo-1,2-O-isopropylidène-3-O-méthyl-5-p-nitrophénylazo- α -D-xylofuranose (4). — Rendement de 44%, amorphe; $[\alpha]_D^{20} +246,2^\circ$ (c 1,4, chloroforme); c.c.m. : R_F 0,55; spectre u.v. : $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 287 (16 800); spectre i.r. : $\lambda_{\max}^{\text{film}}$ 6,56 et 7,45 (NO_2), 7,25 et 7,30 μm (CMe_2); données de r.m.n. (90 MHz) : τ 1,65 et 2,08 (2 m, 2 \times 2 p, *p*-nitrophénylazo), 3,90 (d, 1 p, $J_{1,2}$ 3,5 Hz, H-1), 4,86 (d, 1 p, $J_{3,4}$ 3,5 Hz, H-4), 5,40 (d, 1 p, H-2), 5,84 (d, 1 p, H-3), 6,73 (s, 3 p, OMe), 8,42 et 8,63 (2 s, 2 \times 3 p, CMe_2); s.m. : 150 (100), 122 (38), 87 (13,2), 115 (12,6), 85 (8,2), 245 (6,7), 134 (6,7), 160 (5,1), 243 (4), 247 (3,9) ... 414 (1,7) et 416 (1,9) ($\text{M}^+ - \text{Br}$).

Anal. Calc. pour $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}_6$ (495,14) : C, 36,39; H, 3,46; Br, 32,28; N, 8,49. Trouvé : C, 36,58; H, 3,66; Br, 32,22; N, 8,38.

3-O-Benzyl-5-désoxy-5,5-dibromo-1,2-O-isopropylidène-5-p-nitrophénylazo- α -D-xylofuranose (5). — Rendement de 30,3%, p.f. 111–112,4°; $[\alpha]_D^{20} +276^\circ$ (c, 1,25,

chloroforme); c.c.m. : R_F 0,65; spectre u.v. : $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 288 (15 000); spectre i.r. : $\lambda_{\max}^{\text{KBr}}$ 6,57 et 7,47 (NO_2), 7,27 et 7,31 μm (CMe_2); données de r.m.n. : τ 1,89 et 2,38 (2 m, 2×2 p, *p*-nitrophénylazo), 2,92 (s, 5 p, Ph), 3,88 (d, 1 p, $J_{1,2}$ 3,5 Hz, H-1), 4,78 (d, 1 p, $J_{3,4}$ 3,5 Hz, H-4), 5,34 (d, 1 p, H-2), 5,49 et 5,58 (système AB, 2 p, $J_{A,B}$ 10,5 Hz, $\text{CH}_2\text{-Ph}$), 5,57 (d, 1 p, H-3), 8,39 et 8,60 (2 s, 2×3 p, CMe_2); s.m. : 91 (100), 105 (35), 160 (28,3), 82 (27,5), 150 (26,7), 122 (18,5), 106 (17,7), 129 (15), 158 (13,3), 162 (13) ... 490 (4,7) et 492 (4,5) ($\text{M}^+ - \text{Br}$).

Anal. Calc. pour $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}_6$ (571,24) : C, 44,16; H, 3,71; Br, 27,98; N, 7,36. Trouvé : C, 44,40; H, 3,69; Br, 28,02; N, 7,35.

6-Désoxy-6,6-dibromo-1,2:3,4-di-O-isopropylidène-6-p-nitrophénylazo- α -D-galactopyranose (6). — Rendement de 52%, p.f. 50,2–53,6°; $[\alpha]_D^{22} + 53,3^\circ$ (c 1,5, chloroforme); c.c.m. : R_F 0,70; spectre u.v. : $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 285 (21 400); spectre i.r. : $\lambda_{\max}^{\text{KBr}}$ 6,56 et 7,43 (NO_2), 7,25 et 7,30 μm (CMe_2); données de r.m.n. (90 MHz) : τ 1,65 et 2,03 (2 m, 2×2 p, *p*-nitrophénylazo), 4,30 (d, 1 p, $J_{1,2}$ 4,7 Hz, H-1), 5,06 (dd, 1 p, $J_{3,4}$ 7,8 Hz, $J_{4,5}$ 1,6 Hz, H-4), 5,31 (dd, 1 p, $J_{2,3}$ 2,6 Hz, H-3), 5,32 (d, 1 p, H-5), 5,62 (dd, 1 p, H-2), 8,33, 8,61 et 8,73 (3 s, 3, 3 et 6 p, CMe_2); s.m. : 123 (100), 203 (76,9), 155 (61,5), 201 (57,7), 121 (55,4), 83 (53,8), 136 (43,8), 171 (43,1), 149 (43,1), 216 (40,8) ... 470 (10,8) et 472 (10) ($\text{M}^+ - \text{Br}$).

Anal. Calc. pour $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}_7$ (551,20) : C, 39,22; H, 3,84; Br, 28,99; N, 7,62. Trouvé : C, 39,14; H, 3,93; Br, 29,05; N, 7,54.

2,5-Anhydro-1-désoxy-1,1-dibromo-3,4-O-isopropylidène-1-p-nitrophénylazo-D-ribitol (7). — Rendement de 56%, p.f. 115,8–117,7°; $[\alpha]_D^{20} - 2,9^\circ$ (c 1,1, éthanol); c.c.m. : R_F 0,75; spectre u.v. : $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 288 (17 100); spectre i.r. : $\lambda_{\max}^{\text{KBr}}$ 6,54 et 7,43 (NO_2), 7,24 et 7,30 μm (CMe_2); données de r.m.n. (90 MHz) : τ 1,66 et 2,05 (2 m, 2×2 p, *p*-nitrophénylazo), 4,71 (dd, 1 p, $J_{2,3}$ 2,1 Hz, $J_{3,4}$ 6,0 Hz, H-3), 4,98 (d, 1 p, H-2), 5,08 (ddd, $J_{4,5a}$ 3,8 Hz, $J_{4,5b}$ 1,8 Hz, H-4), 5,72 (dd, 1 p, $J_{5a,5b}$ 10,5 Hz, H_a-5), 5,88 (dd, 1 p, H_b-5), 8,43 et 8,58 (2 s, 2×3 p, CMe_2); s.m. : 150 (100), 122 (48), 151 (7), 143 (7), 92 (3), 43 (3), 85 (3), 371 (3), 369 (3), 59 (3) ... 384 (2) et 386 (2) ($\text{M}^+ - \text{Br}$).

Anal. Calc. pour $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}_5$ (465,11) : C, 36,15; H, 3,25; Br, 34,36; N, 9,03. Trouvé : C, 36,16; H, 3,22; Br, 34,40; N, 8,98.

1-Désoxy-1,1-dibromo-2,3:4,5-di-O-isopropylidène-1-p-nitrophénylazo-D-arabinitol (8). — Rendement de 23,2%, p.f. 103,4–104,7°; $[\alpha]_D^{21} - 16,2^\circ$ (c 1,6, chloroforme); c.c.m. : R_F 0,60; spectre u.v. : $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 289 (16 400); spectre i.r. : $\lambda_{\max}^{\text{KBr}}$ 6,56 et 7,45 (NO_2), 7,26 et 7,30 μm (CMe_2); données de r.m.n. (90 MHz) : τ 1,60 et 1,97 (2 m, 2×2 p, *p*-nitrophénylazo), 4,93 (d, 1 p, $J_{2,3}$ 3,8 Hz, H-2), 5,47–6,08 (m, 4 p, H-3, H-4, H₂-5), 8,55 et 8,70 (2 s, 2×3 p, CMe_2); s.m. : 101 (100), 329 (16,2), 327 (15,9), 429 (15,9), 143 (15,5), 427 (15,2), 176 (14,8), 178 (13,4), 149 (13,1), 150 (11,4) ... 442 (5,9) et 444 (5,9) ($\text{M}^+ - \text{Br}$).

Anal. Calc. pour $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}_6$ (523,19) : C, 39,03; H, 4,05; Br, 30,55; N, 8,03. Trouvé : C, 39,15; H, 4,15; Br, 30,52; N, 7,99.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient vivement le Professeur A. Buchs pour les s.m. et le Dr. K. Eder pour les analyses élémentaires.

RÉFÉRENCES

- 1 J. M. J. TRONCHET, B. BAEHLER, F. PERRET ET J. PONCET, *Carbohydr. Res.*, (RJ 423).
- 2 J. M. J. TRONCHET, B. BAEHLER, N. LE-HONG ET P. F. LIVIO, *Helv. Chim. Acta*, 54 (1971) 921.
- 3 A. F. HEGARTY ET F. L. SCOTT, *Tetrahedron Lett.*, (1965) 3801, *J. Chem. Soc., B*, (1966) 672, 1031; *Chem. Commun.*, (1967) 521; *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 753; F. L. SCOTT ET J. B. AYLWARD, *Tetrahedron Lett.*, (1965) 841; J. B. AYLWARD ET F. L. SCOTT, *J. Chem. Soc., B*, (1969) 1080.