

Preliminary communication

Photocyclisation de phenyl-glycosides orthocarbonyles: voies d'accès stereoselectives aux dioxaspirannones aromatiques

JEAN-PIERRE PRALY et GERARD DESCOTES

Laboratoire de Chimie Organique II, ESCIL, Université Lyon I, ERA CNRS 689, 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne (France)

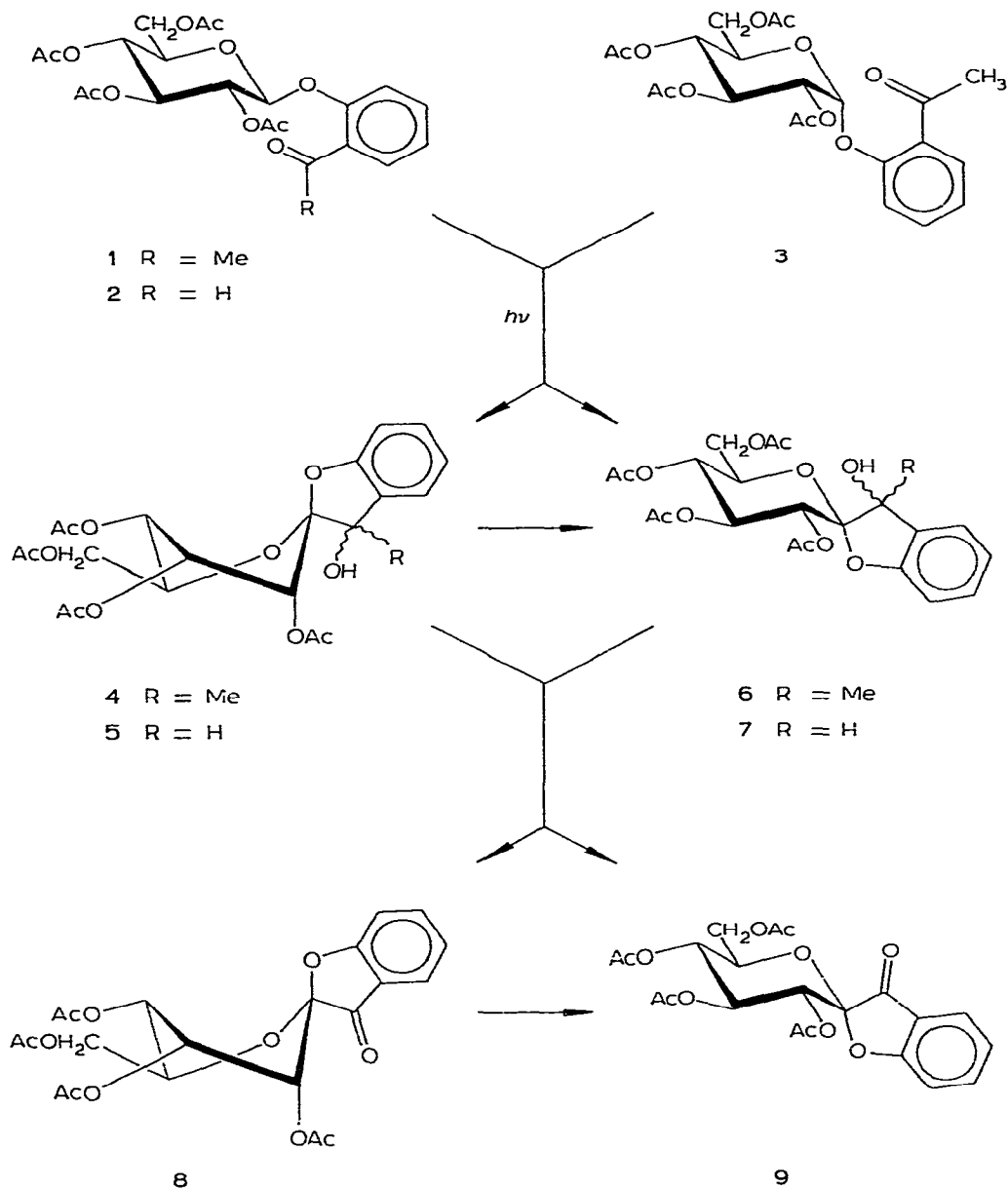
(Reçu le 1er avril 1981; accepté le 19^{ème} juin 1981)

De précédents travaux ont déjà montré que le processus de photocyclisation selon Norrish II (ref. 1) observé dans le cas des 2-cétoalkoxytétrahydropyranes² pouvait s'étendre à la série osidique et conduire de façon stéréospécifique à des structures acétaliques dioxaspiranniques originales^{3,4}. En outre, des structures dioxaspiranniques adjacentes à un noyau phényle ont été observées pour certains antibiotiques isolés de cultures de "*Streptomyces californicus*" (griséorhodine A et C)^{5,6} ou de "*Actinoplanes ianthinogenes*" (purpuromycine)^{7,8}. Il était donc intéressant de vérifier si un tel motif dioxaspirannique aromatique était accessible par voie photochimique, compte tenu de la stéréosélectivité de certains processus radicalaires résultant d'abstraction d'un atome d'hydrogène en position α d'hétéroatomes⁹.

Dans ce but, les phényl- α - et - β -D-glycosides orthocarbonylés 1–3 ont été préparés par la réaction de Koenigs–Knorr selon des modes opératoires décrits^{10–12} ou adaptés¹³. Leur photolyse dans les conditions habituelles² (filtre Vycor ou Pyrex et durée d'irradiation de 2–24 h) conduit à un mélange de quatre stéréoisomères avec d'excellents rendements (4 plus 6, *cis* et *trans*, 52%), les produits majoritaires étant de configuration β -D ($1 \leq \beta : \alpha \leq 3$).

En milieu faiblement acide, ces mélanges s'isomérisent pour conduire aux composés 6, *cis* et *trans* (p.f. 128–130° (diéthyl éther), $[\alpha]_D^{20} +25.0^\circ$ (*c* 1, acétone) ou 7, *cis* et *trans*, p.f. 74–78° (diisopropyl éther), $[\alpha]_D^{20} +12.0^\circ$ (*c* 0,8, acétone). Les données de r.m.n.-¹H indiquent que le cycle glucopyranosidique adopte une conformation ⁴C₁(D) (6: $J_{2,3}$ 9,6, $J_{3,4}$ 8,4, $J_{4,5}$ 9,0 Hz pour une solution dans le benzène-*d*₆) observée¹⁴ pour d'autres dioxaspirannols de configuration α -D. Les données détaillées de ces structures, étudiées à 250 MHz seront publiées dans un prochain mémoire¹⁵.

L'introduction d'un groupe carbonyle en position juxtacyclique est obtenue par déshydratation et coupure oxydative des alcools tertiaires 4 et 6 ou par oxydation par le réactif de Collins pour les alcools secondaires 5 et 7. Le choix des conditions de déshydratation permet de provoquer préalablement l'anomérisation (acide *p*-toluènesulfo-



nique dans le benzène à reflux) ou d'éviter cette même anomérisation (trichlorure de phosphore, pyridine à 20°). Dans ce dernier cas, le rapport de 8 à 9 reflète la stéréosélectivité du processus de photocyclisation (isomères β -D majoritaires).

Ces transformations (Tableau I) réalisées dans les conditions habituelles¹⁶ conduisent, avec d'excellents rendements, à l'anomère β -D de la dioxaspiranone 8, p.f.

TABLEAU I

CONDITIONS ET RENDEMENTS DE PHOTOCYCLISATION DES COMPOSES 1, 2, 3, 6 ET 7

Produit engagé	Produits fermés	Conditions ^a	Rend. (%) ^b
1	6	A, B	72
1	8 et 9	A, C, D	20–63
1	9	A, D, E	78
2	7	A, B	52
2	8 et 9	A, F	24–30
3	8 et 9	A, C, D	29–50
6	9	C, D	89
7	9	F	84

^a A, $h\nu$ -benzène; B, acide *p*-toluènesulfonique–benzène à 20°; C, trichlorure de phosphoryle–pyridine à 20°; D, periodate de sodium–permanganate de potassium; E, acide *p*-toluènesulfonique–benzène à 80°; F, oxyde de chrome(III)–pyridine 1:2 dans dichlorométhane. ^b Composés purs séparés sur colonne de silice; solvant: acétate d'éthyle–hexane, 1:1 (v/v). Les analyses donnent des résultats satisfaisants.

143–144° (éther), $[\alpha]_D^{20} +23,7^\circ$ (*c* 0,9, acétone) ou à l'anomère α -D 9, $[\alpha]_D^{20} +36,2^\circ$ (*c* 1, 2, acétone). Les spectres¹⁵ de r.m.n.-¹H effectués à 250 MHz sont en faveur d'une conformation ⁴C₁(D) localement déformée pour le cycle glucopyranosique de 9 ($J_{2,3}$ 4,77, $J_{3,4}$ 8,45; $J_{4,5}$ 9,92 Hz), alors que pour 8, ce cycle adopte une conformation bateau-croisé ($J_{2,3}$ 0,4, $J_{3,4}$ 6,25; $J_{4,5}$ 10,3 Hz) favorable à l'orientation axiale de O-1. L'étude¹⁴ de dioxaspirannols voisins par r.m.n.⁴ à 100 MHz et diffraction¹⁷ des rayons X a montré que le cycle glucopyranosique adopte, respectivement, une conformation chaise ou bateau-croisé selon l'anomère α -D ou β -D. Les structures de 8 et 9 sont donc justifiées par les données spectroscopiques et par les isomérisations facilement obtenues en milieu faiblement acide, en faveur des anomères α -D thermodynamiquement plus stables. Des résultats analogues d'anomérisation acide ont été observés en série gluco- et manno-pyrannosiques¹⁴.

L'anomérisation de 8 et 9 a été réalisée avec l'éthérate de trifluorure de bore dans l'acide acétique alors que ces composés sont photostables et ne semblent pas s'isomériser selon une réaction¹⁸ de type Norrish I.

Ces résultats montrent que les processus de photocyclisation des glycosides de configuration α - ou β -D 1–3 sont stéréosélectifs, en faveur des photoproduits de configuration β -D (rapport de β à α compris entre 1 et 3). Ils se justifient par l'interconversion aisée des radicaux acétaliques et la plus grande stabilité de la forme qui favorise l'orientation axiale de l'orbitale non liée⁹. Toutefois, les anomères α -D correspondants sont aisément obtenus par isomérisation acide.

REFERENCES

- 1 N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin-Cummings, Menlo Park, 1978, pp. 386–392.
- 2 C. Bernasconi, L. Cottier, et G. Descotes, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1977) 101–106 et 107–112.
- 3 G. Remy, L. Cottier, et G. Descotes, *Tetrahedron Lett.*, 21 (1979) 1847–1850.
- 4 G. Remy, L. Cottier, et G. Descotes, *Can. J. Chem.*, 58 (1980) 2660–2665.
- 5 K. Eckardt, D. Tresselt, et W. Ihn, *Tetrahedron*, 34 (1978) 399–404.
- 6 K. Eckardt, D. Tresselt, et W. Ihn, *J. Antibiot.*, 31 (1978) 970–973.
- 7 C. Coronelli, H. Pagani, M. R. Bardone, et G. C. Lancini, *J. Antibiot.*, 27 (1974) 161–168.
- 8 M. R. Bardone, E. Martinelli, L. F. Zerilli, et C. Coronelli, *Tetrahedron*, 30 (1974) 2747–2754.
- 9 V. Malatesta, R. D. McKelvey, B. W. Babcock, et K. U. Ingold, *J. Org. Chem.*, 44 (1979) 1872–1873.
- V. Malatesta et K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 609–614.
- A. L. J. Beckwith et C. J. Easton, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 615–619.
- 10 B. Capon, W. G. Overend, et M. Sobell, *J. Chem. Soc.*, (1961) 5172–5176.
- 11 Z. Jerzmanowska et K. Markiewicz, *Rocz. Chem.*, 30 (1956) 59–72.
- 12 L. Reichel, P. Pritze, et H. Gragert, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 757 (1972) 79–86.
- 13 P. M. Collins, W. G. Overend, et B. A. Rayner, *Carbohydr. Res.*, 31 (1973) 1–16.
- 14 G. Remy, L. Cottier, et G. Descotes, résultats non publiés.
- 15 M. F. Grenier-Loustalot, F. Metras, J. P. Praly, et G. Descotes, résultats non publiés.
- 16 J. C. Collins, W. W. Hess, et F. J. Frank, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 3363–3366;
 R. L. Augustine, *Oxidation*, Vol. 1, Dekker, New York, 1969, pp. 210–211.
- 17 G. Remy, L. Cottier, G. Descotes, R. Faure, H. Loiseleur et G. Thomas-David, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 36 (1980) 873–877.
- 18 N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin-Cummings, Menlo Park, 1978, pp. 528–539.