

NOUVELLE MÉTHODE DE PRÉPARATION DU 5-HYDROXYMÉTHYL-2-FURALDÉHYDE PAR ACTION DE SELS D'AMMONIUM OU D'IMMONIUM SUR LES MONO-, OLIGO- ET POLY-SACCHARIDES. ACCÈS DIRECT AUX 5-HALOGÉNOMÉTHYL-2-FURALDÉHYDES*

CATHERINE FAYET ET JACQUES GELAS

École Nationale Supérieure de Chimie, Université de Clermont-Ferrand, Ensemble Scientifique des Cèzeaux, B.P. 45, F-63170 Aubière (France)

(Reçu le 15 octobre 1982; accepté le 1er mars 1983)

ABSTRACT

In a new and simple process for preparing 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde from mono-, oligo- and poly-saccharides, which uses immonium or ammonium salts, direct heating of the reagent and the starting material, both in solid phase, gave directly 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde with a good purity, avoiding production of secondary products. The use of a polymeric form of the reagent constitutes an extension of the method toward an eventual industrial application. Under special conditions, a one-pot dehydration–halogenation sequence gave 5-bromomethyl-(or 5-chloromethyl)-2-furaldehyde.

SOMMAIRE

Un nouveau et simple procédé de préparation du 5-hydroxyméthyl-2-furaldéhyde à partir de mono-, oligo- et poly-saccharides utilise des sels d'immonium ou d'ammonium. Par chauffage direct du réactif et du produit de départ, les deux sous forme solide, on obtient directement le 5-hydroxyméthyl-2-furaldéhyde avec une bonne pureté et sans formation de produits secondaires. L'utilisation du réactif sous forme d'un polymère pourra éventuellement permettre l'utilisation de cette méthode industriellement. En appliquant une déshydratation–halogénéation sous des conditions spéciales et sans isolement des produits intermédiaires on a pu obtenir le 5-bromométhyl- ou le 5-chlorométhyl-2-furaldéhyde.

INTRODUCTION

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de la réaction de dégradation des sucres en milieu acide ou (et) par chauffage, surtout en ce qui concerne les

*Ce travail constitue une partie de la thèse de Docteur-Ingénieur de Catherine Fayet, et a été réalisé dans le cadre de l'ATP CNRS "chimie fine" (valorisation de la matière première végétale). Il a fait l'objet de Communications Préliminaires: 1st European Symposium on Carbohydrates and Glycoconjugates (Vienne, Autriche, Sept. 1981) et Xemes Journées de la Chimie et de la Biochimie des Glucides (Paris, France, Juillet 1982).

pentoses¹ et les hexoses², voire même les acides uroniques³. Le mécanisme de cette déshydratation menant à des furannes a été longtemps l'objet de controverses; les auteurs paraissent désormais s'accorder^{4,5} sur l'intervention d'un éne-diol intermédiaire.

Si la production de 2-furaldéhyde (furfural) à partir de déchets végétaux (composés essentiellement de pentosanes) est un procédé industriel désormais bien connu, celle du 5-hydroxyméthyl-2-furaldéhyde (**1**) n'a pas pour l'instant connu un développement industriel important. Pourtant, le composé **1** présente un intérêt accru par rapport à son homologue inférieur (furfural), en raison d'une plus grande réactivité et de son caractère bifonctionnel. Ses applications, connues ou potentielles, dans le domaine de la chimie industrielle (polymères notamment) sont nombreuses⁶. Un regain d'intérêt pour la production de matières premières industrielles à partir de matériaux renouvelables (biomasse essentiellement) a mis récemment l'accent sur **1**. Bien que de nombreux procédés de préparation aient été proposés (pour une revue récente, voir notamment réf. 7), aucun n'a semble-t-il donné lieu jusqu'ici à un développement industriel important. La nécessité de poursuivre des recherches dans ce domaine se fait particulièrement sentir lorsqu'on constate que la plus grande partie de ces travaux n'a porté que sur le seul D-fructose et exceptionnellement sur le D-glucose et le saccharose.

Les synthèses de **1** décrites dans la littérature font le plus souvent appel à l'action d'un acide, soit sur une solution aqueuse du sucre à des températures variant de 100 à 200°, soit en milieu organique ou mixte eau-solvant⁷. Plus récemment, on a utilisé des catalyseurs, des résines échangeuses d'ions et des résines très acides⁸⁻¹⁰.

Notre approche pour une méthode douce de transformation d'un oligo- ou d'un poly-oside en **1** a été de tenir compte d'une part du fait que l'étape clé de la réaction d'un hexose semble être la formation d'un éne-diol, réaction qui se produit en milieu acide, mais semble plutôt facilitée par un milieu basique¹¹ et que d'autre part l'hydrolyse d'un glycoside est provoquée par un milieu réactionnel acido-basique. A notre connaissance, seuls deux types d'essais ont été jusqu'ici effectués dans ce sens: (a) Prétraitement du D-glucose par une solution de soude (phase d'équilibration), avant de neutraliser et de passer en milieu acide¹²; (b) utilisation de catalyseurs tels que le sulfate d'ammonium¹³, les chlorures de zinc ou de chrome¹⁴, ou le mélange pyridine-acide phosphorique¹⁵. Nous avons rapproché cette réflexion de l'observation faite au laboratoire, selon laquelle le chlorure de pyridinium, réactif aux utilisations variées¹⁶, était capable de catalyser des réactions d'acétalisation^{17,18} (le *p*-toluènesulfonate de pyridinium a été plus récemment utilisé dans le même but¹⁹) et plus généralement, des déshydratations et hétérocyclisations de diols²⁰.

Nous avons donc décidé de tester les possibilités offertes par l'action thermique des réactifs du type des sels d'ammonium **5**, ou des sels d'immonium **6**, et en premier lieu, le plus simple d'entre eux, le chlorure de pyridinium.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Action du chlorure de pyridinium sur les hexoses. — L'action du chlorure de pyridinium anhydre sur les sucres n'a jamais fait l'objet de travaux, à notre connaissance. Cependant, un rapport signale la formation d'un complexe 1:1 chlorure de pyridinium-méthyl-4,6-*O*-benzylidène- β -D-glucopyranoside qui se décompose à 154° en méthyl- β -D-glucopyranoside et D-glucose²¹.

La méthode que nous avons utilisée est d'une grande simplicité: le réactif anhydre cristallin est mélangé dans un ballon avec une quantité équimoléculaire de substrat lui-même cristallin et chauffé au bain d'huile à une température et durant un laps de temps donnés (voir partie expérimentale). Le milieu réactionnel est ensuite dilué dans l'eau et extrait en continu par l'éthylméthylcétone. L'analyse du

TABLEAU I

INFLUENCE DE LA QUANTITE DE RÉACTIF^a

Poids de chlorure de pyridinium (g)	Rapport molaire (mol de D-fructose. mol de pyridinium · HCl)	Rdt. en 1 (%)
0,1	1:0,15	12
0,6	1:0,5	30
1,2	1:1	50
1,8	1:1,5	50

^aTemp. de réaction, 90–100°; temps de réaction, 30 min.

TABLEAU II

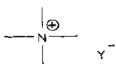
INFLUENCE DU TEMPS DE RÉACTION^a

Temps de réaction (min)	Rdt. en 1 (%)
15	45, 45 ^b
30	50, 70 ^b
45	50
60	50

^aTemp. de la réaction, 100°; proportion D-fructose à réactif, équimol. ^bTemp. de la réaction, 120°.



- 1 R = OH
2 R = OAc
3 R = Cl
4 R = Br



5



6

TABLEAU III

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE^b

Temp. (degrés)	Rdt en I
80	50
90	50
100	50
120	70

^aTemps de réaction, 30 min, proportion D-fructose à réactif, équimol

résidu brut par chromatographie sur couche mince (c.c.m.) et en phase gazeuse (c.p.g.), ainsi que par spectroscopie r.m.n.-¹H, montre qu'il est constitué par environ 95% de **I**. Une purification du résidu par filtration rapide sur gel de silice ou sur Célite (pour des quantités de l'ordre de 1 g), ou par distillation sous pression réduite (pour des quantités supérieures à 1 g) donne **I** pur qui cristallise éventuellement. Les rendements indiqués sont calculés en poids, après isolement effectif de **I** pur, identifié par comparaison avec les données de la littérature.

Après avoir fait varier différents paramètres de la réaction de chauffage direct du chlorure de pyridinium cristallisé avec le D-fructose (rapport molaire réactif-substrat, température et durée de chauffage, voir Tableaux I, II et III), les observations suivantes peuvent être dégagées: (a) La réaction n'a lieu qu'à des températures supérieures à 70°; (b) le meilleur rendement en **I** semble être obtenu à une température modérée (100–120°), pour un temps de chauffage réduit (30 min); on obtient ainsi ~70% de rdt. en **I** isolé effectivement. Il apparaît donc d'ores et déjà que la mise en jeu du chlorure de pyridinium, selon un procédé de simplicité extrême (absence de solvant et de manipulation particulière), permet d'obtenir facilement, avec un rendement comparable à ceux publiés dans les meilleurs procédés, le composé **I** exempt d'acide lévulinique et des humines souvent formés dans ce type de réaction.

La déshydratation du D-sorbose se déroule de façon similaire, dans les mêmes conditions, menant à **I** avec un rdt. ~50%. En revanche, la mise en jeu du D-glucose montre clairement la différence de comportement entre aldoses et cétooses, puisque **I** ne peut être isolé qu'avec un rdt. médiocre variant de 5 à 20%. L'augmentation de la température ou l'adjonction d'acide phosphorique au milieu réactionnel augmente la conversion du D-glucose mais en fait au bénéfice de la formation d'acide lévulinique et vraisemblablement des humines.

Action du chlorure de pyridinium sur les oligo- et les poly-saccharides. — À partir du saccharose, et dans les conditions précédentes (120°, 30 min), on obtient **I** avec un rdt. ~30%. Lorsque le milieu réactionnel est directement acétylé, on isole respectivement le 5-acétoxyméthyl-2-furaldéhyde (**2**, rdt. 30%) et le D-glucose pentaacétate (rdt. 40%). Le procédé permet donc de rompre la liaison glycosidique, **I** étant alors manifestement produit en proportion majoritaire par la dégrada-

tion du résidu D-fructosyle du saccharose. En ce qui concerne les D-fructosanes naturels, la réaction du chlorure de pyridinium avec l'inuline [β -(2→1)-D-fructane abondant dans la nature, particulièrement dans les topinambours], ou avec le lévane [β -(2→6)-D-fructane, présent dans de nombreuses graminées et pouvant être accessible, par ailleurs, par microbiologie à partir de *Aerobacter levanicum*], à 100–120° durant 60 min, mène à **1** avec un rdt. ~60%. C'est, à notre connaissance, le premier cas d'obtention aisée de **1** à partir de matériaux naturels polymériques.

L'extension du procédé au cas de D-glucosanes est, comme on pouvait s'y attendre, beaucoup moins satisfaisante. Si l'amylose et la cellulose donnent effectivement **1**, le rendement reste pour l'instant extrêmement faible et ne dépasse pas 1–3%.

Action de sels d'ammonium ou d'immonium autres que le chlorure de pyridinium. Possibilité d'accès direct au 5-bromométhyl- (4) ou 5-chlorométhyl-2-furaldéhyde (3). — Il était intéressant de tester la capacité d'autres réactifs du même type à provoquer la dégradation des sucres en **1**. C'est ainsi que nous avons envisagé notamment l'action du *p*-toluènesulfonate de pyridinium, du trifluoroacétate de pyridinium, du perbromure de pyridinium et du bromure de tétraéthylammonium. On observe (voir Tableau IV) dans tous les cas la formation de **1** avec des rdt. allant jusqu'à 75%, montrant ainsi la généralité de l'action de ce type de réactifs.

Il est important de signaler le comportement particulier du perbromure de pyridinium, qui oriente la réaction vers le dérivé bromé 5-bromométhyl-2-furaldéhyde (**4**). L'analyse du produit brut de réaction par c.c.m. montre en effet, outre la présence de **1**, celle d'un autre composé en fait majoritaire. La séparation du mélange par chromatographie sur colonne de gel de silice confirme qu'il est constitué par **1** (rdt. après purification, 8%) et le 5-bromométhyl-2-furaldéhyde (**4**) (rdt.

TABLEAU IV

OBTENTION DE **1** PAR ACTION D'AGENTS VARIÉS SUR QUELQUES SUCRES^a

Sucre de départ	Réactif	Rdt. (%)
D-Fructose	Chlorure de pyridinium	70
	<i>p</i> -Toluènesulfonate de pyridinium	60
	Trifluoroacétate de pyridinium	70
	Bromure de tétraéthylammonium	75
D-Glucose	Perbromure de pyridinium	40
	Chlorure de pyridinium	5
	<i>p</i> -Toluènesulfonate de pyridinium	5
Saccharose	Bromure de tétraéthylammonium	5
	Chlorure de pyridinium	30
	<i>p</i> -Toluènesulfonate de pyridinium	30
Inuline	Trifluoroacétate de pyridinium	30
	Chlorure de pyridinium	60
	Bromure de tétraéthylammonium	40
Lévane	Chlorure de pyridinium	60

^aPour les conditions de la réaction, cf. Partie expérimentale.

après purification, 32%) identifié par r.m.n. Une telle synthèse de dérivés chloré^{22,23} et bromé²⁴ de **1** à partir de sucres a été antérieurement mise en évidence en faisant agir l'acide chlorhydrique ou l'acide bromhydrique sur des suspensions de D-glucose, de saccharose ou de cellulose dans l'éther ou dans des solvants organiques variés. Ces procédés sont difficiles à mettre en oeuvre de façon pratique et donnent le plus souvent des rendements médiocres. Récemment, un excellent rendement en dérivé chloré **3** a été obtenu à partir de fructose et de sirop de D-fructose²⁵, mais en utilisant un excès considérable d'acide chlorhydrique dans des conditions techniques complexes. Une méthode utilisant un agent de surface a permis de réduire très sensiblement de tels inconvénients²⁶.

Action du chlorure et du perbromure de pyridinium en présence de solvant.

Orientation de la réaction vers l'obtention de 1 ou de ses dérivés halogénés (3 et 4). — Si nous avons observé que la réaction du chlorure ou du perbromure de pyridinium en présence de pyridine permet l'obtention du seul **1**, la présence de toluène, en revanche, entraîne la formation des dérivés halogénés **3** et **4** (voir Tableau V). Dans tous les cas étudiés, on obtient un mélange de **1** et du dérivé chloré **3** en utilisant le chlorure de pyridinium, alors que seul le dérivé bromé **4** est obtenu par action du perbromure de pyridinium.

Action d'un réactif polymérique. — En vue d'une éventuelle application à une échelle plus importante, il est apparu nécessaire de rechercher des possibilités de récupération du réactif utilisé. Nous nous sommes adressés à des supports polymériques du type poly(4-vinylpyridine) réticulée ou du type copolymère de polystyrène et de poly(4-vinylpyridine). C'est finalement le premier support qui nous a donné les meilleurs résultats dans les conditions où nous l'avons utilisé. Le

TABLEAU V

DESHYDRATATION-HALOGENATION DE SUCRES. OBTENTION DES DERIVES HALOGENES 3 ET 4

Sucre de départ	Réactif	Conditions de la réaction (solvant éventuel)	Produit de la réaction	Rdt (%)
D-Fructose	Chlorure de pyridinium	Phase solide	1	70
		Pyridine	1	60
		Toluène	1 et 3	40 et 10
	Perbromure de pyridinium	Phase solide	4 et 1	32 et 8
D-Glucose	Perbromure de pyridinium	Pyridine	1	55
		Toluène	4	40
		Pyridine	1	20
Saccharose	Perbromure de pyridinium	Toluène	4	10
		Pyridine	1	20
		Toluène	4	20
Inuline	Perbromure de pyridinium	Pyridine	1	30
		Toluène	4	30

polymère est transformé en son chlorhydrate par agitation avec une solution d'acide chlorhydrique, filtration et lavage à l'acétone. Le chlorhydrate obtenu est dispersé dans du toluène avec le D-fructose. On chauffe à reflux de toluène durant 1 h, et après filtration, on isole **1** (rdt. 60–65%) et une faible quantité de 5-chlorométhyl-2-furaldéhyde (**3**). Nous avons répété le même cycle d'opérations avec la même résine quatre fois sans constater de chute appréciable du rendement ou de la pureté de **1** ainsi obtenu. La réaction menée à partir du saccharose et de l'inuline conduit à des résultats similaires à ceux observés dans la réaction du chlorure de pyridinium lui-même. A titre de comparaison, nous avons pu constater que la réaction du D-fructose avec la résine dans une solution d'acide chlorhydrique, à 100°, tout comme celle du D-fructose avec une simple solution d'acide chlorhydrique à 100°, conduit à un rendement plus faible en **1**, largement souillé par ailleurs d'acide lévulinique (dont la formation à partir de **1** est bien connue).

Conclusion. — Nous avons montré que la transformation d'un certain nombre de mono-, oligo- et poly-saccharides en **1** est possible dans des conditions extrêmement simples à mettre en oeuvre, au cours d'une réaction très rapide, dont la relative douceur permet d'éviter la formation des sous-produits habituellement rencontrés dans de tels processus. En ce qui concerne la mise en jeu du seul D-fructose, le rendement en **1** pur isolé (minimum 70%) est comparable aux rendements publiés dans la littérature pour les meilleurs procédés décrits⁷. Dans le cas du saccharose, un intérêt supplémentaire est l'obtention d'un mélange 1-D-glucose assez pur pour que l'on puisse envisager, par exemple, une hydrogénation directe menant au 2,5-dihydroxyméthylfurane et au D-glucitol, aisément séparables. L'utilisation d'un réactif polymérique recyclable permet d'envisager une réalisation éventuelle sur une échelle plus large. D'autres possibilités restent offertes dans cette voie. On peut notamment envisager la production de 5-bromométhyl-2-furaldéhyde en utilisant une résine perbromée dont l'accès à partir de poly(4-vinylpyridine) est connu^{27,28}.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Méthodes générales. — Les chromatographies sur couche mince (c.c.m.) ont été effectuées sur des plaques Merck 5724 (Gel de silice 60). Les purifications sur colonne ont été réalisées sur Gel de silice 60 Merck (70–230 mesh) ou sur Céélite Schuchardt. Les solvants utilisés ont été préalablement séchés et distillés. Les chromatographies en phase gazeuse (c.p.g.) ont été réalisées avec un appareil Hewlett-Packard 5750 (colonnes de SE-30 30% ou Carbowax 20M 30%; température programmée de 50 à 200°). Les spectres de r.m.n.-¹H ont été mesurés avec un appareil Varian T-60; les déplacements chimiques sont indiqués en valeurs δ par rapport au signal du tétraméthylsilane pour des solutions à environ 20% dans le (²H)chloroforme.

Action du chlorure de pyridinium sur le D-fructose. — Le chlorure de pyridinium est préparé par barbotage d'acide chlorhydrique gazeux dans de la pyridine

anhydre refroidie par un bain de glace. Le précipité obtenu est filtré sur verre fritté et rincé rapidement par de l'éther anhydre. Après passage au dessiccateur sous vide, le chlorure de pyridinium anhydre peut être stocké en flacon bouché, à l'abri de la lumière.

Dans un ballon muni d'un tube à chlorure de calcium, on mélange le D-fructose cristallisé (10 mmol, 1,8 g) à un équivalent (10 mmol, 1,2 g) de chlorure de pyridinium anhydre cristallisé. Le ballon est chauffé au bain d'huile (120°) pendant 30 min. L'évolution de la réaction est suivie par c.c.m. (éluant: acétate d'éthyle-éther de pétrole 1:1, v/v). Quelques minutes après l'arrêt de la réaction, le mélange réactionnel est dilué par addition d'eau (~20 mL). On extrait en continu pendant 20 h par l'acétate d'éthyle ou l'éthylméthylcétone. La phase organique est séchée (sulfate de sodium). Après évaporation du solvant, on obtient un résidu qui est constitué pour plus de 95% (contrôle par c.c.m., c.p.g. et r.m.n.-¹H) par **1** qui est finalement obtenu pur (par filtration sur 10 à 15 g de gel de silice ou de Célite; éluant: acétate d'éthyle-éther de pétrole 1:1, v/v), sous forme d'un liquide très légèrement jaune (0,9-1,0 g, rdt. 70-80%); n_D^{20} 1,560 (lit.¹² n_D^{18} 1,5627). Le produit cristallise parfois après passage prolongé sous pression réduite, p.f. 27-30° (lit.¹² p.f. 31,5°); r.m.n.-¹H: δ 9,56 (s, CHO), 7,25 (d, $J_{3,4}$ 4,0 Hz, H-4), 6,53 (d, H-3), 4,70 (s, H₂-5), 4,10 (s, OH). Dans le cas où la réaction est menée sur une plus grande quantité de produit de départ (5 g par exemple), il est possible d'isoler par distillation sous pression réduite p.éb.-_{0,01mm} 85-88°; lit.¹² p.éb.-_{0,02mm} 110°) **1** pur qui cristallise sous forme d'un solide légèrement coloré qui doit être stocké à l'abri de la lumière et de l'air au réfrigérateur. Le rendement de cette opération est comparable au précédent.

Ce mode opératoire représente une méthode générale de déshydratation des mono-, oligo-, poly-saccharides par le chlorure de pyridinium, le *p*-toluènesulfonate et le trifluoroacétate de pyridinium et le bromure de tétraéthylammonium.

Préparation du 5-acétoxyéthyl-2-furaldéhyde (2) à partir du saccharose. — Le saccharose (10 mmol, 3,4 g) et le chlorure de pyridinium (10 mmol, 1,2 g) sont mélangés dans un ballon et chauffés à 120°. En fin de réaction, le mélange réactionnel est directement acétylé, selon la méthode habituelle, par action d'anhydride acétique en solution dans la pyridine. Au bout de 36 h, après traitements classiques, les produits de réaction sont extraits, séparés sur une colonne de gel de silice (éluant: acétate d'éthyle-éther de pétrole 1:1, v/v) et identifiés au 5-acétoxyéthyl-2-furaldéhyde²² (**2**) par r.m.n.-¹H: δ 9,60 (s, CHO), 7,25 (d, $J_{3,4}$ 4,0 Hz, H-4), 6,60 (d, H-3), 5,17 (s, H₂-5), 2,12 (s, OAc) et au D-glucose pentaacétate (comparaison avec un échantillon authentique).

Action du perbromure de pyridinium sur le D-fructose. — Un échantillon de D-fructose (10 mmol, 1,8 g) est mélangé dans un ballon surmonté d'un tube à chlorure de calcium avec le perbromure de pyridinium (0,8 g; 2,5 mmol). Le ballon est chauffé au bain d'huile à 80° pendant 15 min. La réaction est brutale. On peut extraire le produit de réaction directement par de l'acétate d'éthyle, ou procéder comme précédemment pour la réaction du D-fructose avec le chlorure de pyridi-

nium. Le 5-bromométhyl-2-furaldéhyde (**4**) est isolé pur par chromatographie sur colonne (voir Tableau V) et identifié par r.m.n.-¹H (voir plus loin, réaction en présence d'un solvant).

Action des sels de pyridinium en présence de pyridine. — Le sucre de départ (20 mmol) est dissous ou mis en suspension dans la pyridine anhydre (40–50 mL) dans un ballon, et le mélange est agité. On ajoute en quelques portions une quantité équimolaire de sel de pyridinium (20 mmol) et porte à reflux pendant 2 h. Le solvant est ensuite chassé et le résidu est repris par de l'eau. Le composé **1** est extrait en continu par l'acétate d'éthyle ou l'éthylméthylcétone. Après évaporation du solvant on purifie comme précédemment (rdts., voir Tableau V).

Action du perbromure de pyridinium sur le D-fructose en présence de toluène. — Le perbromure de pyridinium (20 mmol, 6,4 g) est ajouté par petites portions à une suspension de D-fructose (7,2 g, 40 mmol) dans le toluène anhydre, à température ambiante, en maintenant une forte agitation. La suspension est portée à reflux pendant 1 h. Après retour à température ambiante, le mélange est filtré et le résidu rincé plusieurs fois avec de l'acétate d'éthyle. Après séchage de la phase organique sur sulfate de sodium, et évaporation du solvant, on obtient le produit brut (3,0 g) que l'on purifie sur une colonne de gel de silice (éluant: acétate d'éthyle–éther de pétrole 1:1, v/v). On recueille le 5-bromométhyl-2-furaldéhyde pur (**4**) (2,5 g, rdt. 40%) identifié par r.m.n.-¹H: δ 9,65 (s, CHO), 7,20 (d, $J_{3,4}$ 4,0 Hz, H-4), 6,60 (d, H-3), 4,53 (s, H₂-5).

Action du chlorure de pyridinium sur le D-fructose en présence de toluène. — Elle est réalisée selon le mode opératoire précédent et conduit à un mélange de **1** et de **3** séparé par chromatographie sur colonne de gel de silice (éluant: acétate d'éthyle–éther de pétrole 1:1, v/v) et identifié par r.m.n.-¹H: δ 9,63 (s, CHO), 7,26 (d, $J_{3,4}$ 4,0 Hz, H-4), 6,66 (d, H-3), 4,65 (s, H₂-5). Les réactions mettant en jeu des oligo- et poly-saccharides sont conduites de la même façon (résultats, voir Tableau V).

Action du chlorhydrate de poly(4-vinylpyridine). — (a) *Préparation du chlorhydrate de poly(4-vinylpyridine)*²⁸. On agite pendant 1 h une suspension de poly(4-vinylpyridine) (2 g) dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 10% (~100 mL). Le polymère est ensuite filtré sur un verre fritté et rincé rapidement à l'acétone.

(b) *Action de la résine chlorhydrate sur le D-fructose.* Le chlorhydrate de poly(4-vinylpyridine) est dispersé dans du toluène (100 mL) contenu dans un flacon Erlenmeyer. On ajoute le D-fructose cristallisé (2 g, 112 mmol), en agitant vigoureusement. La suspension est chauffée à reflux de toluène pendant 60 min, l'agitation étant maintenue pendant toute la durée de la réaction. Après refroidissement, le polymère est filtré sur verre fritté et rincé soigneusement par un mélange d'acétate d'éthyle et d'éther de pétrole 1: (v/v). La phase organique est séchée, puis évaporée. On obtient 0,9 g de **1** pur (rdt. 65%).

(c) *Régénération de la résine.* La résine récupérée par filtration en fin de réaction est agitée à nouveau durant 1 h dans une solution d'acide chlorhydrique à 10%, filtrée et rincée à l'acétone et peut être immédiatement réutilisée.

Le même type de réaction a été mené sur le saccharose et l'inuline, avec des résultats comparables à ceux utilisant le chlorure de pyridinium.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient vivement la maison Reilly Chemicals (Bruxelles, Belgique) pour la fourniture gracieuse d'un échantillon de poly(4-vinylpyridine) commercialisé sous la référence R-8050.

RÉFÉRENCES

- 1 F. H. NEWTH *Adv. Carbohydr. Chem.*, 6 (1951) 83-106
- 2 M. S. FEATHER ET J. F. HARRIS *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 28 (1973) 161-224
- 3 C. D. COTTELL ET M. S. FEATHER *Carbohydr. Res.*, 98 (1981) 173-179 et références citées
- 4 E. F. L. J. ANET *Adv. Carbohydr. Chem.*, 19 (1964) 181-218
- 5 W. PIGMAN ET E. F. L. J. ANET, dans W. PIGMAN ET D. HORTON (Eds.), *The Carbohydrates*, Vol. 1A, Academic Press, New York, 1972, pp. 165-194
- 6 C. J. MOYE *Pure Appl. Chem.*, 14 (1964) 161-170; J. M. KIMKO, S. S. MOORE, D. M. WALBA, P. C. HIBERY ET D. J. CRAM, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 4207-4219; J. A. MOORE ET J. E. KELLY, *Macromolecules*, 11 (1978) 568-573; A. FAURY, A. GASET ET J. P. GORRICHON *Int. Chim.*, 214 (1981) 203-209 et références citées
- 7 A. GASET, J. P. GORRICHON ET E. TRUCHOT *Inf. Chim.*, 212 (1981) 179-184.
- 8 Y. NAKAMURA ET S. MORIKAWA *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53 (1980) 3705-3706
- 9 G. FLECHE, A. GASET, J. P. GORRICHON, P. SICARD ET E. TRUCHOT *Brev. Fr.*, 79 22 251 (1979)
- 10 G. DISCOITS ET J. C. MARTIN *communication personnelle*
- 11 C. A. LOBBY DE BRUYN ET W. ALBERDA VAN EKENSTELIN, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 19 (1900) 1 et publications antérieures, pour une mise au point, voir J. C. SPECK JR. *Adv. Carbohydr. Chem.*, 13 (1958) 63-103.
- 12 W. N. HAWORTH ET W. G. M. JONES, *J. Chem. Soc.*, (1944) 667-670
- 13 N. H. SMITH *Brev. Am.*, 3 118 912 (1950); RAYONIER INC. *Brev. Fr.*, 1 287 790 (1961)
- 14 R. A. HALES, J. W. LEMAINRE ET G. O. ORTH *Brev. Am.*, 3 071 599 (1959); ALIAS POWDER CO. *Brev. Br.*, 876 463 (1960).
- 15 M. L. MEDNICK *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 398-403.
- 16 R. ROYER ET P. DEMERSEMAN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 2633-2648
- 17 J. GELAS *Tetrahedron Lett.*, (1971) 509-512
- 18 J. EGYED, P. DEMERSEMAN ET R. ROYER, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 2287-2288
- 19 N. MIYASHITA, A. YOSHIKOSHI ET P. A. GRIFCO *J. Org. Chem.*, 42 (1977) 3772-3774.
- 20 J. GELAS ET M. TEPPAZ-MISSON, résultats non publiés
- 21 J. LEHRFELD ET J. C. GOODWIN *Carbohydr. Res.*, 14 (1970) 412-414
- 22 H. J. H. FENTON ET M. M. GOSHING, *J. Chem. Soc.*, 79 (1901) 807-816
- 23 E. FISCHER ET H. VON NEYMANN *Ber.*, 47 (1914) 973-977; T. REICHTHIN ET H. ZSCHOKKE *Helv. Chim. Acta*, 15 (1932) 249-253.
- 24 J. A. MIDDENDORF, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 38 (1919) 1; H. HIBBERTEL, H. S. HILL, *J. Am. Chem. Soc.*, 45 (1923) 176-182; F. H. NEWTH ET L. F. WIGGINS, *J. Chem. Soc.*, (1947) 396-398
- 25 H. H. SZYMAN ET D. D. CHUNDURY, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 31 (1981) 205-212
- 26 K. HANADA, H. YOSHIIHARA ET G. SUZUKAMO, *Chem. Lett.*, (1982) 617-618
- 27 J. M. J. ERICHT, M. J. FARRALL ET L. J. NUYLNS, *J. Macromol. Sci., Chem.*, 11 (1977) 507-514.
- 28 RILLY TAR AND CHEMICAL CORPORATION, *Pyridine Functionality in Polymer Form*, note technique, Indianapolis, pp. 1-13 et références citées