

## Note

### Désoxygénéation régiospécifique en 6,6' du saccharose\*

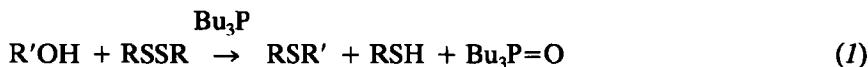
GÉRARD DESCOTES ET JULIO MENTECH<sup>†</sup>

*Laboratoire de Chimie Organique II, Université Lyon I, U.A. 463 C.N.R.S., 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, F-69622 Villeurbanne (France)*

(Reçu le 22 juillet 1985; accepté le 22 août 1985)

La faible différence de réactivité entre les groupes hydroxyles du saccharose augmente la complexité des mélanges réactionnels obtenus à partir de ce disaccharide. Les positions primaires sont généralement les plus réactives, en particulier les groupements en 6 et 6' par rapport à celui en position 1', de nature néopentylique, stériquement défavorisé<sup>2</sup>.

Nakagawa *et al.*<sup>3</sup> ont mis en évidence la réactivité préférentielle des alcools primaires vis-à-vis des disulfures de type RSSR en présence de triphénylphosphine ou tributylphosphine pour obtenir des thioéthers selon le schéma 1.

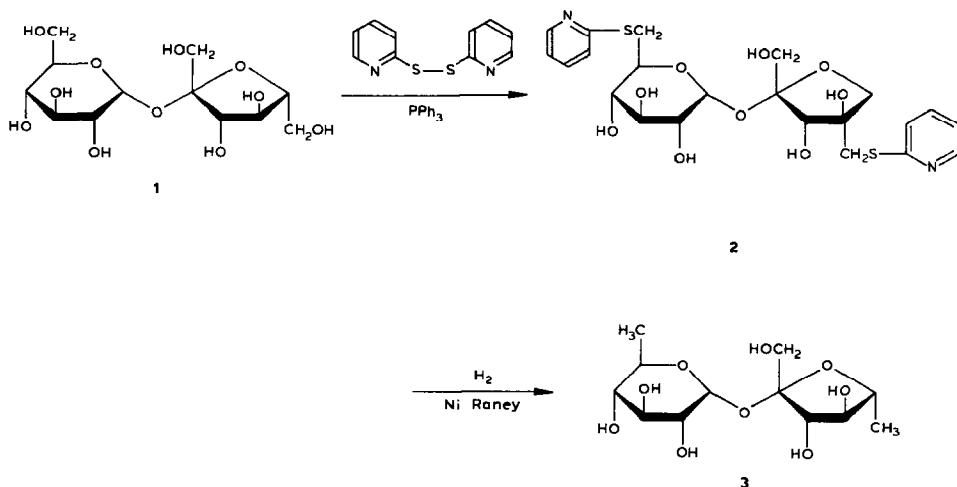


Dans le domaine des sucres, les pyridylthioglycosides<sup>4</sup> ont été utilisés dans la synthèse de dérivés C-glycosylés<sup>5</sup>. Récemment, Jenkins et Thang<sup>6</sup> en appliquant les conditions de la réaction de Mitsunobu<sup>7</sup> obtiennent des thiosaccharoses à partir de dérivés partiellement protégés du saccharose.

L'application de la réaction précédente au cas du saccharose (1) avec le disulfure de 2,2'-dipyridyle, en présence de triphénylphosphine, conduit majoritairement au dérivé disubstitué en 6 et 6' 2, qui peut être obtenu par cristallisation, sans séparation chromatographique intermédiaire, avec des bons rendements. Le composé 2 a été identifié par r.m.n.-<sup>1</sup>H et spectrométrie de masse f.a.b., et conduit par hydrogénolyse<sup>8</sup> sur Nickel Raney W<sub>4</sub>, au seul dérivé désoxy 3 décrit dans la littérature<sup>9</sup>. Cette méthode simple de désoxygénéation régiospécifique du saccharose généralise l'intérêt synthétique des thiopyridyl éthers sur des molécules pluri-fonctionnelles.

\*Sucrochimie III. Pour le travail précédent, voir ref. 1. Ce travail a été présenté au 3ème Symposium Européen sur les Glucides, Grenoble, septembre 16-20, 1985.

<sup>†</sup>Adresse actuelle: Société Beghin-Say, Recherche et Développement.



## PARTIE EXPÉRIMENTALE

**Méthodes générales.** — Les points de fusion ont été déterminés en tube capillaire avec un appareil Büchi et ne sont pas corrigés. Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés avec un polarimètre Perkin-Elmer 141 pour des solutions en tubes de 1 dm de longueur. Les spectres de r.m.n.-<sup>1</sup>H ont été tracés sur un spectromètre Brucker W.O. 80 et ceux de masse à l'aide d'un appareil VG-ZAB-HF.

**6-S-(2-Pyridyl)-6-thio- $\beta$ -D-fructofuranosyl-6-S-(2-pyridyl)-6-thio- $\alpha$ -D-glucopyranoside (2).** — Le saccharose (1 g, 3 mmol), le disulfure de 2,2'-dipyridyle (3,3 g, 15 mmol) et la triphénylphosphine (3,9 g, 15 mmol) sont dissous dans la pyridine (20 mL). La réaction, maintenue à température ambiante, sous agitation, pendant 48 h est suivie par c.c.m. (silice Merck Kieselgel 60; éluant, 14:5:5:1, v/v, chloroforme-acétone-méthanol-eau,  $R_F$  0,36). Le solvant est éliminé par évaporation sous vide et le résidu obtenu mis en suspension dans l'eau (100 mL). La phase aqueuse est lavée à l'éther de façon répétée, l'eau est éliminée et le résidu chromatographié sur colonne de silice Kieselgel 60 (230-400 mesh) avec le même éluant que celui utilisé en c.c.m. La fraction contenant 2 cristallise de l'éthanol (rdt. 81%). Si le résidu est directement cristallisé de l'éthanol, sans séparation chromatographique préalable, le rendement est de 62%; p.f. 188°,  $[\alpha]_D^{20} +73,5^\circ$  (c 1, *N,N*-diméthylformamide); r.m.n.-<sup>1</sup>H [(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO + D<sub>2</sub>O (1%)]:  $\delta$  8,5-7,0 (m, 8 H, 2 S-pyridyl), 5,2 (d, 1 H,  $J_{1,2}$  4 Hz, H-1), 4,0-3,0 (m, 13 H); s.m.f.a.b. (glycérol): *m/z* 529 (M + 1)<sup>+</sup>, 256 (cations glycosyliques Gl<sup>+</sup> et Fr<sup>+</sup>).

**Anal.** Calc. pour C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>S<sub>2</sub>: C, 49,99; H, 5,34; N, 5,30; S, 12,13. Trouvé: C, 49,78; H, 5,43; N, 5,22; S, 11,84.

**6-Désoxy- $\beta$ -D-fructofuranosyl-6-désoxy- $\alpha$ -D-glucopyranoside (3).** — Une solution de 2 (125 mg) dans l'eau (5 mL) est hydrogénée pendant 24 h en présence de Nickel Raney W<sub>4</sub> (2 g). Après filtration et élimination du solvant, le résidu est

chromatographié sur colonne de silice avec un éluant 14:5:5:1 (v/v) chloroforme-acétone-méthanol-eau,  $R_F$  0.10. Le solvant est évaporé et la cristallisation de l'éthanol conduit à 3 (70 mg, rdt. 95%); p.f. 207° (lit.<sup>9</sup> p.f. 205-206°);  $[\alpha]_D^{25} +52^\circ$  (*c* 1, eau) {lit.<sup>9</sup>  $[\alpha]_D^{25} +54^\circ$  (*c* 1,5, eau)}; r.m.n.-<sup>1</sup>H [(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO + D<sub>2</sub>O (1%)]:  $\delta$  5,10 (d, 1 H,  $J_{1,2}$  4,0 Hz, H-1), 3,60-3,20 (m, 9 H), 1,25 (d, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1,12 (d, 3 H, CH<sub>3</sub>).

## RÉFÉRENCES

- 1 G. DESCOTES, J.-P. PRALY ET A. BOUCHU, *Carbohydr. Res.*, 148 (1986) 137-142.
- 2 R. KHAN, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 33 (1976) 235.
- 3 I. NAKAGAWA, K. AKI ET T. HATA, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (1983) 1315-1318.
- 4 S. HANESSIAN, C. BACQUET ET N. LEHONG, *Carbohydr. Res.*, 80 (1980) c17-c22.
- 5 R. M. WILLIAMS ET A. O. STEWART, *Tetrahedron Lett.*, 24 (1983) 2715-2718.
- 6 I. D. JENKINS ET S. THANG, *Aust. J. Chem.*, 37 (1984) 1925-1930.
- 7 O. MITSUNOBU, *Synthesis*, 1 (1981) 1-28.
- 8 R. L. AUGUSTINE, *Catalytic Hydrogenation*, Dekker, New York, 1965, p. 131.
- 9 C. C. CHEN, R. L. WHISTLER ET J. R. DANIEL, *Carbohydr. Res.*, 117 (1983) 318-321.