

Note

Désoxygénation régiospécifique en 6,6' du saccharose*

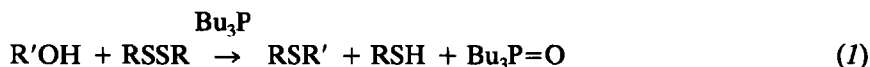
GÉRARD DESCOTES ET JULIO MENTECH[†]

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 défavorisé².

Nakagawa *et al.*³ 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.

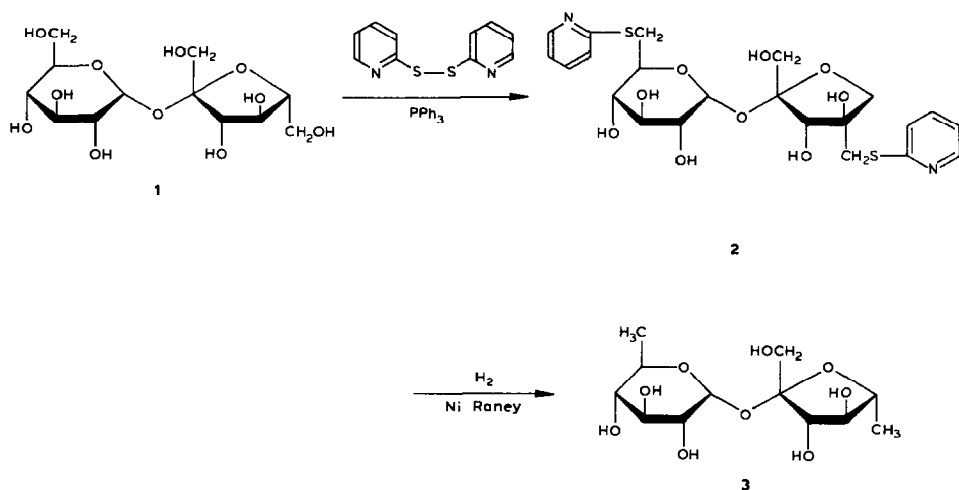


Dans le domaine des sucres, les pyridylthioglycosides⁴ ont été utilisés dans la synthèse de dérivés C-glycosylés⁵. Récemment, Jenkins et Thang⁶ en appliquant les conditions de la réaction de Mitsunobu⁷ obtiennent des thiosaccharoses à partir de dérivés partiellement protégés du saccharose.

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.-¹H et spectrométrie de masse f.a.b., et conduit par hydrogénolyse⁸ sur Nickel Raney W₄, au seul dérivé désoxy 3 décrit dans la littérature⁹. Cette méthode simple de désoxygénation 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.

[†]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.- ^1H ont été tracés sur un spectromètre Bruker W.O. 80 et ceux de masse à l'aide d'un appareil VG-ZAB-HF.

6-S-(2-Pyridyl)-6-thio- β -D-fructofuranosyl-6-S-(2-pyridyl)-6-thio- α -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.- ^1H [$(\text{CD}_3)_2\text{SO} + \text{D}_2\text{O}$ (1%)]: δ 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 ($M + 1$) $^+$, 256 (cations glycosyliques Gl^+ et Fr^+).

Anal. Calc. pour $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_9\text{S}_2$: 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- β -D-fructofuranosyl-6-désoxy- α -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_4 (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.⁹ p.f. 205–206°); $[\alpha]_D^{25} +52^\circ$ (c 1, eau) {lit.⁹ $[\alpha]_D^{25} +54^\circ$ (c 1,5, eau)}; r.m.n.-¹H [(CD₃)₂SO + D₂O (1%)]: δ 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, CH₃), 1,12 (d, 3 H, CH₃).

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. 1*, (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.