

RÉACTIVITÉ DU MÉTHYL 3,6-DIDÉSOXY- α -D-ARABINO-HEXOPYRANOSIDE
EN PRÉSENCE DE CHLORURE DE ZINC ET DE BENZALDÉHYDE. OBTENTION DU MÉTHYL
2-O-BENZOYL-5-O-BENZYL-3,6-DIDÉSOXY- α -D-ARABINO-HEXFURANOSIDE

Jean-Claude FLORENT, Claude MONNERET* et Qui KHUONG-HUU

(Institut de Chimie des Substances Naturelles du C.N.R.S.,
91190 - Gif/Yvette, France)

(Received in France 9 November 1976; received in UK for publication 7 December 1976)

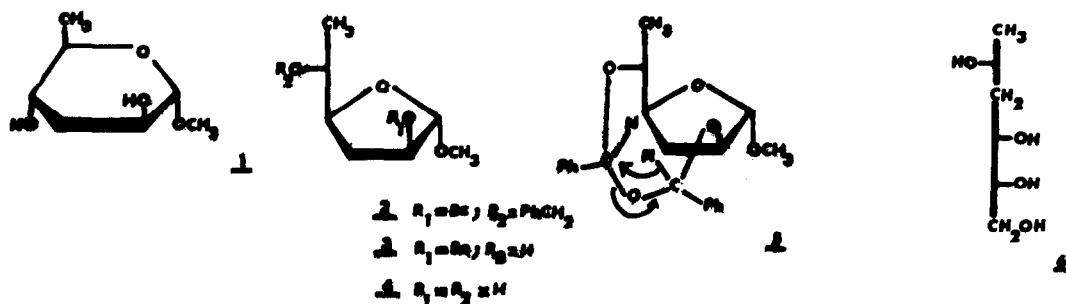
L'accès ais^e¹ au méthyl didésoxy-3,6- α -D-arabino-hexopyranoside 1 nous a amenés à étudier sa réactivité vis-à-vis du benzaldéhyde en présence de $ZnCl_2$.

Une solution du diol 1 (1 mmole) dans le benzaldéhyde (3,5 ml) à laquelle on ajoute du chlorure de zinc (3 mmoles) et un déshydratant comme la driérite (≈ 250 mg) est agitée durant 72 h à 30-35°. Ceci conduit à l'obtention du méthyl 2-O-benzoyl-5-O-benzyl-3,6-didésoxy- α -D-arabino-hexofuranoside 2. (Rdt en produit isolé pur 65-70%) $(\alpha)_D + 104^{\circ}$ ². Son spectre IR indique la présence d'une fonction éster ($\nu_{max} 1725 \text{ cm}^{-1}$). La fragmentation en SM conduisant à l'ion m/e 221 est caractéristique d'une structure de méthyl furanoside (perte de la chaîne latérale avec O-benzyl en C-5).

Son spectre de RMN³ présente les signaux relatifs à une fonction éther benzylique et à une fonction ester benzoïque : 7,2 - 8 (5H Ar ; OCOPh), 7,25 (5H Ar ; OCH₂Ph), 5,28 (1H, dd, H-2), 5,05 (1H, s, H-1), 4,61 (2H, s, CH₂Ph), 4,10 (1H, m, H-4), 3,68 (1H, m, H-5), 3,38 (3H, s, OCH₃), 2,55-2,03 (2H, m, H-3 et H-3'), 1,25 (3H, d, CH₃-6). Ces attributions ont été confirmées par double irradiation et les constantes de couplage permettent d'assigner à 2 une configuration α -D-arabino ($J_{1,2} 1 \text{ Hz}$, $J_{2,3} 2\text{Hz}$, $J_{2,3'} 6\text{Hz}$, $J_{3,4} 6\text{Hz}$, $J_{3',4} 6,5\text{Hz}$, $J_{4,5} 6\text{Hz}$, $J_{5,6} 6\text{Hz}$).

Cette configuration absolue a été confirmée par corrélation chimique : l'hydrogénolyse (H_2 , C/Pd, MeOH) de 2 conduit à 3 ($(\alpha)_D + 43^{\circ}$) qui donne, après débenzoylation, (MeOH, MeONa 0,3M) le diol furanosidique 4 ($(\alpha)_D + 73^{\circ}$). Les deux méthyl-glycosides 1 et 4 conduisent après un traitement identique (H_3O^+ puis $NaBH_4$ dans MeOH) au même alditol, le 3,6-didésoxy-D-arabino-hexitol 6 (F 113-114°, $(\alpha)_D - 35^{\circ}$, eau)⁴. Ils ne diffèrent donc que par la taille de leur cycle. Ceci est encore confirmé par la RMN du ¹³C puisque l'on note un déplacement du signal de C-4 vers des champs faibles dans 4 ($\Delta = 13,7\text{Hz}$) : 1 : C-1 100; C-2 69,5 ; C-3 35 ; C-4 68,3 ;

C-5 67,4 ; C-6 17,7 ; 4 : C-1 109,1 ; C-2 67,1 ; C-3 30,5 ; C-4 82 ;
C-5 73,6 ; C-6 19,4.



L'action conjuguée du chlorure de zinc et du benzaldéhyde sur 1 conduit donc à 2, à la fois par contraction de cycle et O-acylation et O-alkylation régiospécifiques des hydroxyles en C-2 et en C-5.

Selon le mécanisme que nous proposons, le méthyl-pyranoside 1 conduirait dans ces conditions réactionnelles⁵ d'abord au méthyl-furanoside 4. Celui-ci réagirait⁶ ensuite avec le benzaldéhyde, du fait du moins grand éloignement des fonctions alcools en C-2 et en C-5 que dans 1 et ceci grâce à la libre rotation autour de la liaison C-4, C-5 pour donner le bis-acétal 5.

La formation de 5 est à rapprocher de celle de O-diméthylénoxy^{7,8} et de O-diéthylidénoxy⁸ obtenus à partir de deux hydroxyles portés par un même substrat mais suffisamment éloignés pour ne pas donner les simples monoacétals. Par contre, 5, à la différence de ces bis-alkylidènes formés à partir d'aldéhydes non aromatiques, est instable dans les conditions de la réaction et conduit, de façon originale, vraisemblablement par un transfert d'hydrure intramoléculaire, à la formation de 2.

Nous envisageons d'explorer les possibilités synthétiques que représente 2, l'extension de cette réaction à des analogues de 2 (substitués en C-6) ainsi qu'à d'autres substrats.

Nous tenons à remercier Monsieur R. GOUTAREL et Monsieur P. POTIER pour l'intérêt constant qu'ils ont porté à ces recherches.

RÉFÉRENCES

1. C. MONNERET, J.-C. FLORENT et Q. KHUONG-HUU, Carbohydr. Res., 50, 35 (1976)
2. (α)D mesurés dans le chloroforme (1% d'éthanol) ; concentration \approx 1.
3. Spectres de RMN (60 MHz) mesurés dans CDCl₃ ; TMS = réf. Zéro ; δ ppm.
4. C. FOUCHEY, J. POLONSKY et E. LEDERER, Bull. Soc. Chim. Fr., 803 (1958).
5. G.R. BARKER, T.M. NOONE, D.C.C. SMITH et J.W. SPOORS, J. Chem. Soc., 1327 (1955).
6. Traité dans les mêmes conditions que 1, 4, donne également 2 (Rdt 75%).
7. F.S.H. DEAD, J. Chem. Soc., 1778 (1960).
8. P. ANDREWS, L. HOUGH et J.K.N. JONES, J. Chem. Soc., 125 (1955).