

Preliminary communication

Stabilisation d'hexulosides au processus de β -alcoxy-élimination en milieu alcalin par formation de complexes métalliques*

JACQUES DEFAYE, HUGUES DRIGUEZ et ANDRÉE GADELLE

Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales, Centre National de la Recherche Scientifique, B.P. 53, 38041, Grenoble (France)

(Reçu le 8 août 1974, accepté le 30 septembre 1974)

La sensibilité des hexulosides à la dégradation alcaline est d'une grande importance fondamentale et industrielle¹. Un mécanisme supposant l'ionisation du groupement carbonyle suivie de l'élimination du substituant alcoxy en position β par transfert électronique a été proposé par Isbell². Des résultats récents³ ont montré que l'addition de sels de magnésium à une oxycellulose⁴ oxydée essentiellement en C-2 inhibait considérablement sa dépolymérisation en milieu alcalin. Une interprétation invoquant la formation d'un complexe entre le cation et une unité énediol de l'oxycellulose, qui aurait pour effet d'inhiber le transfert de charge aboutissant à l'élimination du substituant alcoxy en position β , a été proposée. La confirmation de cette hypothèse mécanistique supposait une étude du complexe postulé sur des composés modèles alkyl-hexopyranosid-2- et 3-uloses; dans une première approche, la configuration anomérique α -D a été choisie en fonction de la facilité d'accès des méthyl-hexulosides correspondants.

Le méthyl- α -D-ribo-hexopyranosid-3-ulose [1, huile, $[\alpha]_D^{25} +89,5^\circ$ (c 0,6, eau); litt.⁵: $[\alpha]_D^{22} +84^\circ$ (c 2, eau); 2,4-dinitrophénylhydrazone, p.f. 217–218°, $[\alpha]_D^{25} +61^\circ$ (c 0,52, éthanol)] est obtenu avec un rendement quantitatif par action de l'acide trifluoroacétique à 90 %, pendant 10 min à température ambiante sur le méthyl-4,6-O-benzylidène- α -D-ribo-hexopyranosid-3-ulose⁶. Une légère modification de la méthode de De Belder et Wiren⁷ consistant en une acylation sélective, au moyen du N-acétylimidazole, du méthyl-4,6-O-benzylidène- α -D-glucopyranoside, suivie du processus opératoire décrit⁷, permet d'obtenir le méthyl- α -D-arabino-hexopyranosid-2-ulose^{5,7} (2). Les spectres de r.m.n. $^1\text{H}^{**}$ et $^{13}\text{C}^{***}$ de ces hexulosides sont en accord avec la structure proposée; on observe cepen-

* Ce travail a bénéficié d'un contrat de recherche sur programme avec la Société L'Air Liquide, Paris.

** Spectres mesurés dans l'oxyde de deutérium à la fréquence de 250 MHz sur appareil Cameca (Paris). Les déplacements chimiques décrits sont rapportés en δ (p.p.m.) par rapport au tétraméthylsilane pris comme référence externe. Les signaux sont du 1er ordre; s, singulet; d, doublet; dd, doublet de doublets.

*** Spectres établis à 25,2 MHz sur appareil Varian XL 100, avec transformée de Fourier et découplage du proton, dans l'oxyde de deutérium. Les déplacements chimiques sont mesurés en δ à partir de la raie du tétraméthylsilane prise comme zéro de référence. Une partie des assignations sont établies par rapport au méthyl- α -D-glucopyranoside⁸ et au méthyl-3-O-méthyl- α -D-arabino-hexopyranosid-2-ulose⁹.

nant, comme indiqué par De Belder et Wiren⁷, deux singulets (4,92 et 4,56) pour le proton anomérique de 2 indiquant vraisemblablement une tautomérie ou une hydratation⁷ partielle de cette molécule en solution aqueuse. Ce comportement est également perceptible en r.m.n. ¹³C où l'on note la superposition de deux systèmes de signaux attribuables à ces deux formes.

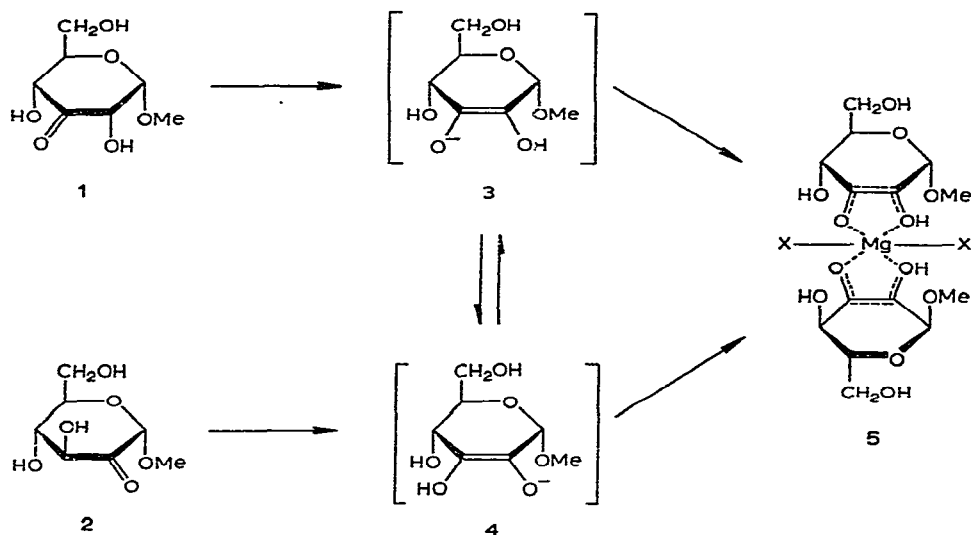
L'addition à une solution de l'hexuloside 1 (50 mg, 30 μ moles) dans l'oxyde de deutérium (1 ml), d'une solution de deutério-oxyde de sodium (0,4M, 0,1 ml, 40 μ moles), conduit en r.m.n. ¹H à l'apparition d'un singulet à δ 5,52 p.p.m., attribuable au proton anomérique et en accord avec la formation transitoire de l'énolate 3. Une addition complémentaire de cette solution alcaline (0,3 ml, 120 μ moles) provoque une modification considérable du spectre, incompatible avec le maintien d'une structure glycopyranosidique; une chromatographie sur papier* de la solution déionisée (Amberlite IR-120, H⁺) indique, par la multiplicité des taches dont aucune ne correspond à l'hexuloside 1, une décomposition importante. Traité dans des conditions identiques, l'hexuloside 2 conduit d'abord à l'obtention d'un spectre, superposable en r.m.n. ¹H, à celui obtenu pour 3 en accord avec une modification structurale du type 4. Lorsque les mêmes essais sont réalisés, toujours de façon strictement comparative [hexulosides 1 ou 2 (50 mg, 30 μ moles), oxyde de deutérium (1 ml), deutério-oxyde de sodium (0,4M, 0,4 ml, 160 μ moles)], avec addition préalable d'un équivalent moléculaire de chlorure de magnésium à la solution aqueuse neutre, un ensemble de signaux pratiquement superposables est obtenu en r.m.n. ¹H et ¹³C pour les hexulosides 1 et 2. On remarque en particulier en r.m.n. ¹H, pour le produit obtenu à partir de 1 un singulet à δ 5,17 p.p.m. attribuable au proton anomérique, alors que le spectre du produit obtenu à partir de 2 donne ce même signal à 5,19 p.p.m. tout en conservant le signal à 4,56 p.p.m. attribuable à la forme structurale non identifiée. Le signal du proton en C-2 de 1 (δ 4,63, dd, $J_{1,2}$ 4,2 Hz et $J_{2,4}$ 1,5 Hz) est également absent du spectre du chélate correspondant. Les spectres de r.m.n. ¹³C montrent pour les chélates de 1 et 2, un signal unique pour C-1 (102 p.p.m.); le signal à bas champ attribuable à C-3 dans 1 (74,2 p.p.m.) est déplacé à 99,4 p.p.m. dans le chélate correspondant et superposable au C-3 du chélate de 2. L'addition d'un excès de l'agent alcalin ne conduit pas à une modification sensible de ces données spectrales et un examen par chromatographie sur papier* de la solution résultante déionisée donne un chromatogramme rigoureusement identique dans les deux cas, consistant en trois taches de R_{MG} ** 0,12, 0,35 et 1,01 obtenues dans un rapport 1:1:2 et correspondant, en ce qui concerne les deux dernières taches, aux hexulosides 1 et 2 respectivement.

La déminéralisation, par action d'une résine échangeuse mixte (MB-3, H⁺, OH⁻) en excès, des solutions des hexulosides 1 et 2 après traitement par l'hydroxyde de sodium en présence de chlorure de magnésium, suivie de la concentration des solutions neutres, fournit avec un rendement de 100 % une substance vitreuse incolore dont la microanalyse élémentaire, par la méthode pondérale à l'oxyde de magnésium, aussi bien que le dosage en spectrométrie de flamme***, indique la présence d'un équivalent métallique pour deux

* Solvant: acétate d'éthyle-acide acétique-eau (3:1:3, v/v, phase supérieure); révélation par le nitrate d'argent ammoniacal¹⁰.

** Migration relative au méthyl- α -D-glucopyranoside.

*** Appareil Unicam S.P. 90A; mesures effectuées à 2852 Å.



molécules des hexulosides 1 ou 2. Cette proportion est indépendante de la concentration en sel initialement introduite dans le milieu réactionnel. On n'observe pas, par ailleurs, en r.m.n. ^1H et ^{13}C de modification importante par rapport aux signaux observés en présence de l'agent alcalin.

Ces résultats conduisent à postuler pour le complexe métallique obtenu à partir des hexulosides 1 et 2 une structure du type 5, en accord avec nos résultats antérieurs ayant trait au rôle protecteur des sels de magnésium dans la dépolymérisation alcaline d'une oxycellulose. On sait que le magnésium est tétra- ou hexa-coordiné¹¹. Il est plutôt susceptible¹² de former des complexes hexacoordinés correspondant à des états d'hybridation du type sp^3d^2 dans le cas de solvation par des composés polaires. La structure exacte du complexe métallique, en rapport avec l'influence de l'anion précédemment mise en évidence³, sera précisée ultérieurement.

RÉFÉRENCES

- 1 R. L. Whistler et J. N. Bemiller, *Advan. Carbohydr. Chem.*, 13 (1958) 289; G. N. Richards, dans N. M. Bikales et L. Segal (Eds.), *High Polymers*, Vol. V, *Cellulose and Cellulose Derivatives*, Wiley-Interscience, 1971, p. 1007.
- 2 H. S. Isbell, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 32 (1944) 45.
- 3 J. Defaye et A. Gadelle, *International Pulp Bleaching Conference*, Vancouver, 3-7 juin 1973, preprint p. 43; *Pulp Pap. Mag. Can.*, 75 (1974) 50.
- 4 K. Bredereck, *Tetrahedron Lett.*, (1967) 695.
- 5 O. Theander, *Acta Chem. Scand.*, 11 (1957) 1557.
- 6 J. Defaye et A. Gadelle, *Carbohydr. Res.*, 35 (1974) 264.
- 7 A. N. De Belder et E. Wiren, *Carbohydr. Res.*, 24 (1972) 166.
- 8 A. S. Perlin, B. Casu et H. J. Koch, *Can. J. Chem.*, 48 (1970) 2596.
- 9 A. F. Krasso, E. Weiss et T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta*, 46 (1963) 2538.
- 10 W. E. Trevelyan, D. P. Procter et J. S. Harrison, *Nature*, 166 (1950) 444.
- 11 P. J. Durrant et B. Durrant, *Introduction to Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley, 1962, p. 439.
- 12 A. Kirmann, R. Hamelin et S. Hayes, *Les Dérivés Organométalliques*, dans *Colloques Internationaux du C.N.R.S.*, no. 120, 1963, p. 53.