

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. M. J. Tronchet, A. Jotterand & N. le Hong, *Helv.* 52, 2569 (1969).
 [2] J. M. J. Tronchet & F. Perret, *Helv.* 53, 648 (1970).
 [3] R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich & H. Knupfer, *Tetrahedron* 17, 3 (1962).
 [4] R. Huisgen, *Bull. Soc. chim. France* 1965, 3431.
 [5] A. Eckell, R. Huisgen, R. Sustmann, G. Wallbillich, D. Crashey & E. Spindler, *Chem. Ber.* 100, 2192 (1967).
 [6] R. Huisgen, *J. org. Chemistry* 33, 2291 (1968).
 [7] C. Grundmann, H.-D. Frommelt, K. Flory & S. K. Datta, *J. org. Chemistry* 33, 1464 (1968).
 [8] N. E. Boyer, G. M. Czerniak, H. S. Gutowsky & H. R. Snyder, *J. Amer. chem. Soc.* 77, 4238 (1955).
 [9] F. Eloy & R. Lenaers, *Bull. Soc. chim. Belges* 74, 129 (1965).
 [10] C. Grundmann & J. M. Dean, *J. org. Chemistry* 30, 2809 (1965).
 [11] A. Quilico & G. Speroni, *Gazz. chim. ital.* 76, 148 (1946).
 [12] J. English & F. Levy, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 2846 (1956).
 [13] P. Bladon & L. N. Owen, *J. chem. Soc.* 1950, 598.
 [14] J. M. J. Tronchet, E. Doelker & B. Baehler, *Helv.* 52, 308 (1969).
 [15] J. M. J. Tronchet & J. Tronchet, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci. [C]* 267, 626 (1968).

176. Oxydation allylique sélective en chimie des sucres au moyen du réactif de Fétizon

Note de laboratoire

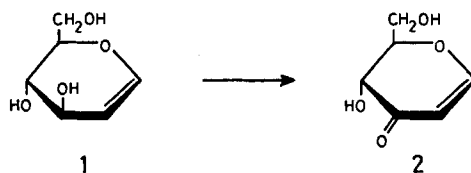
par J. M. J. Tronchet, Mme J. Tronchet et Mme A. Birkhäuser¹⁾

Institut de chimie pharmaceutique de l'Université, 10, boulevard d'Yvoy, 1205 Genève

(24 VII 70)

Summary. D-glucal is selectively oxidised to the corresponding enone with a 60–80% yield by Fétizon's reagent (Ag_2CO_3 -celite).

Pendant ces dernières années, l'oxydation en cétones de sucres convenablement bloqués a fait des progrès considérables dus à l'introduction de nouveaux réactifs comme le tétroxyde de ruthénium [1] et les systèmes diméthylsulfoxyde- P_2O_5 [2], diméthylsulfoxyde- Ac_2O [3] et diméthylsulfoxyde-dicyclohexylcarbodiimide [4]. Aucun de ces réactifs ne permet néanmoins l'oxydation sélective des fonctions alcool allylique secondaire de composés polyhydroxylés. Le réactif de Fétizon [5] (Ag_2CO_3 -célite) semble être le réactif de choix pour ce type d'opération, étant donné sa grande sélectivité et sa facilité d'emploi. Ainsi le D-glucal (1) [6] est facilement oxydé avec



¹⁾ Etudiante en pharmacie dont le travail de diplôme a été utilisé pour cette note.

des rendements de 60 à 80% en l'énone didésoxy-1,2-D-érythro-hexèn-1-ulo-3-pyranose (**2**) qui avait été préalablement préparé par *Heins & Gottschalck* [7] par oxydation catalytique du D-glucal avec un rendement de 1,5%.

Partie expérimentale. – *Généralités.* Les évaporations ont été effectuées sous pression réduite à des températures inférieures à 40°. Les F. ont été déterminés sur microscope à platine chauffante *Leitz*. Les chromatographies sur couche mince (CCM.) analytiques ont été réalisées sur plaques de 7,5 × 2,5 cm recouvertes d'une couche de 0,25 mm d'épaisseur de «Silicagel HF Merck», distance de migration 5 cm, solvant AcOEt. Révélation lampe UV., puis solution aqueuse neutre de KMnO₄, réactif phosphomolybdique sulfurique ou solution à 0,4% de dinitro-2,4-phénylhydrazine dans HCl 2N.

Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés sur *Perkin-Elmer* 141, les spectres IR., sur *Perkin-Elmer* 157, et les spectres de RMN., sur *Perkin-Elmer* R12.

Didésoxy-1,2-D-érythro-hexèn-1-ulo-3-pyranose (2): 500 mg (3,42 mmoles) de D-glucal (**1**) sont additionnés de 500 ml de benzène et de 10 g (5 équivalents) de réactif de *Fétizon*. Après distillation d'environ 100 ml de benzène le milieu est porté à reflux, et la progression de la réaction, suivie par CCM. Après 3 h, la plus grande partie du glucal (Rf = 0,15) est oxydée en énone (Rf = 0,30) mais la progression de la réaction est devenue très lente. 200 ml de benzène anhydre sont alors ajoutés ainsi que 5 g (2,5 équivalents) de réactif de *Fétizon* puis le milieu réactionnel est concentré sous vide à 300 ml et soumis à un nouveau reflux. Après 3 h, la réaction est totale, la CCM. indiquant la présence exclusive de l'énone **2** dans le milieu réactionnel. Après filtration à chaud, lavage du précipité par trois fois 100 ml de benzène bouillant, puis par 200 ml de CH₂Cl₂, les extraits évaporés abandonnent 352 mg (70%) de **2** sous forme d'un solide cristallin, pur par CCM., qui recristallisé (benzène) possède les propriétés suivantes: F. 85–86° (Litt. [7]: F. 86–87°), $[\alpha]_D^{25} = +283^\circ$ (*c* = 0,8; H₂O) [Litt. [7]: +258° (*c* = 0,6; H₂O)]. IR.: 2,97–3,12 μ (νOH); 5,97 μ (νC=O); 6,25 μ (νC=C). RMN. ((CD₃)₂CO, 60 MHz): τ = 2,43, *d*, 1 *p.*, *J*_{1,2} = 5,8 Hz (H–C1); τ = 4,68, *d*, 1 *p.* (H–C2); τ = 5,51 à 6,13, *m*, 4 *p.* (enveloppe); τ = 7,17, *s* échangeable avec D₂O, 2 *p.* (OH).

C₈H₈O₄ (144,13) Calc. C 50,01 H 5,59% Tr. C 50,06 H 5,53%

Nous remercions le *Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique* d'un subside (N° 2123-69).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *P. J. Beynon, P. M. Collins & W. G. Overend*, Proceedings chem. Soc. 1964, 342.
- [2] *K. Onodera, S. Hirano & N. Kashimura*, J. Amer. chem. Soc. 87, 4651 (1965).
- [3] *W. Sowa & G. H. S. Thomas*, Canad. J. Chemistry 44, 836 (1966).
- [4] *K. E. Pfitzner & J. G. Moffatt*, J. Amer. chem. Soc. 85, 3027 (1963).
- [5] *M. Fétizon & M. Golfier*, C.r. hebd. Séances Acad. Sci. [C] 267, 900 (1968).
- [6] *R. E. Deriaz, W. G. Overend, M. Stacey, E. G. Teece & L. F. Wiggins*, J. chem. Soc. 1949, 1879.
- [7] *K. Heins & H. Gottschalck*, Chem. Ber. 99, 3718 (1966).