

This article was downloaded by:

On: 23 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Journal of Carbohydrate Chemistry

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713617200>

Photolyse Des (Oxo-3)-Butyl- α et β -D-Mannopyranosides

Georges Remy^a; Louis Cottier et Gérard Descotes^a

^a Laboratoire de Chimie Organique II - ERA 689 Université Claude Bernard Lyon I, Villeurbanne, France

To cite this Article Remy, Georges and Descotes, Louis Cottier et Gérard(1982) 'Photolyse Des (Oxo-3)-Butyl- α et β -D-Mannopyranosides', *Journal of Carbohydrate Chemistry*, 1: 1, 37 – 47

To link to this Article: DOI: 10.1080/07328308208085077

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/07328308208085077>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

PHOTOLYSE DES (OXO-3)-BUTYL- α ET β
-D-MANNOPYRANOSIDES.

Georges Remy, Louis Cottier et Gérard Descotes

Laboratoire de Chimie Organique II - ERA 689
Université Claude Bernard Lyon I. ESCIL
43 Boulevard du 11 Novembre 1918
69622 Villeurbanne - France

Received February 4, 1982

ABSTRACT

(3-Oxo)-butyl mannopyranosides undergo Norrish type II photocyclization giving hydroxyspiroketal of which the structures have been established by NMR spectroscopy and X-ray analysis. The influence of the anomeric and C-2 configurations have been studied and compared to the gluco derivatives. The favored photocyclization of β -mannoside occurs with retention of configuration and that of α -mannoside with inversion of configuration.

INTRODUCTION

Le système dioxaspiro [4, 5] décannique se rencontre dans un grand nombre de produits naturels tels que certaines phéromones,¹ des sapogénines² et des polyéthers antibiotiques ionophores.³⁻⁵ La création de la liaison carbone carbone du motif dioxaspirannique peut être réalisée par la photolyse de cétoacétals aussi bien en série hétérocyclique⁶ qu'en série osidique.⁷ Nous avons montré que cette photocyclisation devenait stéréospécifique

en série β -glucosidique ^{7a, b} avec la présence d'un groupe acétate en C-2 conduisant par rétention de configuration aux spiro C-1 sucres isomères de configuration β et de conformation ^{1, 4}B(D). Par contre, en série didéoxy-2, 3 glycoside, ^{7c} la réaction perd partiellement sa stéréosélectivité donnant selon un processus régiosélectif les deux couples de spiro C-1 sucres α et β . Aussi, il était intéressant de synthétiser des composés analogues en série mannoside afin d'étudier l'influence de la position axiale du groupe acétate en C-2 sur la photocyclisation et de préciser la structure des produits spiranniques obtenus.

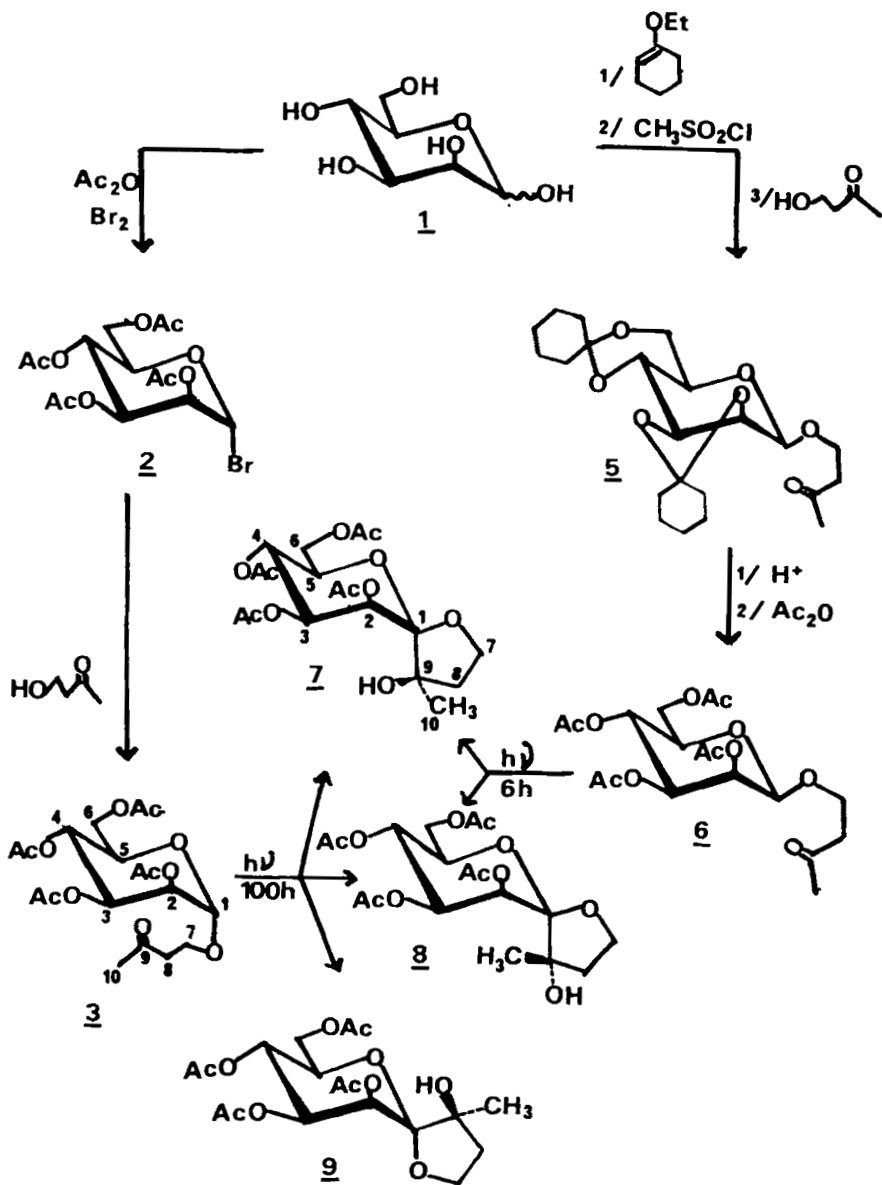
RESULTATS

Synthèse des (oxo-3)-butyl mannosides. L'(oxo-3)-butyl tétra-O-acétyl-2, 3, 4, 6- α -D-mannopyranoside (3) a été préparé par la réaction de Koenigs-Knorr entre le bromure de tétra-O-acétyl-2, 3, 4, 6- α -D-mannopyranosyle (2) et l'hydroxy-1 butanone-3, selon la méthode précédemment décrite par Lemieux ⁸ (Schéma). Le rendement en produit 3 calculé à partir du D-mannose s'élève à 32%.

L'isomère β 6 a été obtenu selon un procédé décrit par Garegg et coll. ⁹. Le chlorure de di-O-cyclohexylidène-2, 3; 4, 6- α -D-mannopyranosyle (4) réagit selon la réaction précédente avec le même cétole conduisant à l'(oxo-3)-butyl-di-O-cyclohexylidène-2, 3; 4, 6- β -D-mannopyranoside (5) avec un rendement de 70%. Ce composé 5 hydrolysé par l'acide acétique puis acétylé selon Wolfrom et coll. ¹⁰ donne l'(oxo-3)-butyl-tétra-O-acétyl-2, 3, 4, 6- β -D-mannopyranoside (6) avec un rendement de 50% (Schéma).

Les configurations α et β ont été attribuées respectivement aux mannosides 3 et 6 grâce aux constantes de couplage J_{13} C-1 H-1. Les valeurs respectives de 172 et 159 Hz présen-

Schema



tent une différence de 13Hz, voisine de celle trouvée par Bock et coll.¹¹ avec des composés semblables.

Photolyse des (oxo-3)-butyl mannopyranosides. La photolyse des composés 3 et 6 en solution benzénique conduit aux spiro C-1 sucres 7 - 9 (Schéma), avec des rendements respectifs de 33% pour des temps d'irradiation nettement différenciés de 100 H. pour l'anomère α et de 6H. pour l'anomère β .

La structure des produits obtenus (isomérisie R-S au niveau du carbone carbinolique C-9, configuration anomérique α ou β , conformation du cycle osidique) a été déterminée selon les méthodes spectrales (Tableaux 1, 2) précédemment signalées en série hétérocyclique^{6a, b} et en série glucosidique.^{7c} Elle a été confirmée pour l'un des produits par l'analyse cristallographique.

Ainsi, les différences de déplacements chimiques observées en RMN ¹H $\left[\Delta\delta \text{CH}_3(\underline{7-8}) = 0,11 ; \Delta\delta \text{CH}_3(\underline{9-8}) = 0,10 \right]$ et en RMN ¹³C $\left[\Delta\delta \text{C-1}(\underline{7-8}) = 2,6, \Delta\delta \text{C-1}(\underline{9-8}) = 2,6 ; \Delta\delta \text{CH}_3(\underline{7-8}) = \Delta\delta \text{CH}_3(\underline{9-8}) = -1,5 \right]$ permettent d'attribuer la configuration R au carbone 9 du composé 7 et S aux isomères 8 et 9.

De même, la configuration α ou β de la liaison spirannique C-1 O-1' en position anomère résulte de la comparaison des déplacements chimiques du carbone C-5 entre les mannosides initiaux α 3, β 6 et les produits cyclisés 7 - 9 (Tableau 2). La proximité des valeurs est en faveur d'une configuration α pour 9, alors que celle des produits 7 et 8 est β . Enfin, la conformation du cycle osidique se déduit des valeurs des constantes de couplage des protons J_{34} et J_{45} . Si l'isomère 9 présente une conformation ⁴C₁ ($J_{34} = 10\text{Hz}$; $J_{45} = 10,25\text{Hz}$), les faibles constantes de couplage observées pour 7 et 8 (respectivement $J_{34} = 8,52$ et $7,20\text{Hz}$, $J_{45} = 4,55$ et $4,50\text{Hz}$), indiquent une déformation du cycle qui prend une conformation "chaise aplatie".

TABLEAU 1. Déplacements chimiques et constantes de couplage des protons des spiro C-1 sucres 7, 8, 9 (δ ppm dans CD_3COCD_3 à 250MHz ; J en Hz dans $CDCl_3$).

	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>
H-2	5, 64 ($J_{2,3}=3,5$ Hz)	5, 47 ($J_{2,3}=3,3$ Hz)	5, 49 ($J_{2,3}=3,0$ Hz)
H-3	5, 36 ($J_{3,4}=8,5$ Hz)	5, 35 ($J_{3,4}=7,4$ Hz)	5, 39 ($J_{3,4}=10,0$ Hz)
H-4	5, 15 ($J_{4,5}=4,5$ Hz)	5, 18 ($J_{4,5}=4,5$ Hz)	5, 27 ($J_{4,5}=10,2$ Hz)
H-5	3, 78 ($J_{5,6}=7,6$ Hz)	4, 07 ($J_{5,6}=7,0$ Hz)	4, 02 ($J_{5,6}=6,8$ Hz)
H-6	4, 29 ($J_{6,6'}=-12,3$ Hz)	4, 13 ($J_{6,6'}=-12,0$ Hz)	4, 17 ($J_{6,6'}=-12,8$ Hz)
H-6'	3, 85 ($J_{6',5}=3,8$ Hz)	4, 20 ($J_{6',5}=3,7$ Hz)	4, 07 ($J_{6',5}=3,7$ Hz)
H-7	3, 48	3, 90	3, 58
H-7'	3, 60	3, 81	3, 70
H-10	1, 43	1, 32	1, 42

TABLEAU 2. Déplacements chimiques des carbones des composés 3, 6, 7, 8 et 9, δ ppm, $CDCl_3$.

	<u>3</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>
C-1	97, 5	98, 8	105, 8	103, 2	105, 8
C-2	68, 1	68, 0	68, 2	68, 4	69, 0
C-3	69, 0	70, 9	69, 3	69, 1	69, 4
C-4	65, 9	65, 9	65, 1	65, 2	65, 5
C-5	69, 3	72, 2	74, 2	73, 5	70, 7
C-6	62, 5	62, 3	63, 8	63, 9	62, 5
C-7	62, 3	65, 0	65, 1	65, 2	65, 8
C-8	42, 6	43, 3	38, 6	38, 5	39, 1
C-9	205, 4	206, 0	80, 8	81, 0	80, 6
C-10	30, 4	30, 3	21, 7	23, 1	21, 6

Seul le spiro C-1 sucre cristallisé 8 a été soumis à l'analyse cristallographique. La structure cristalline obtenue¹² confirme les attributions structurales déduites des données RMN ¹H et ¹³C. Elle révèle également la non planéité du cycle tétrahydrofurannique dont le carbone carbinolique s'écarte du plan formé par les quatre autres atomes de ce cycle.

DISCUSSION

Nous avons déjà observé en série glucosidique une différence de vitesse de photolyse de l'hydrogène anomérique selon sa position axiale ou équatoriale.^{7c} De même, en série mannoside, l'isomère β 6 se photodégrade totalement au bout de 6 heures, alors que son isomère α 3 ne subit en 100 heures qu'une transformation partielle (67%). Cette différence constitue un exemple supplémentaire de la plus grande réactivité des hydrogènes anomériques axiaux qui se justifie selon Deslongchamps et coll.¹³ par des effets stéréoélectroniques et selon Malatesta et coll.¹⁴ par la plus grande stabilité du radical acétalique non plan et orientant son orbitale non liée en position axiale. En outre, si l'isomère β 6 se carbocyclise avec rétention de configuration, l'isomère α 3 subit une inversion de configuration prédominante donnant préférentiellement les spiro C-1 sucres β (D) (7 et 8, 5% de 9) par interconversion du radical initialement formé.

La configuration axiale de l'acétate en C-2 semble également jouer un rôle sur la vitesse de la photolyse et sur la structure des produits obtenus 7-9. En effet, la vitesse de dégradation du β -mannoside 6 est huit fois supérieure à celle du β -glucoside correspondant précédemment étudié.^{7c} L' α -mannoside 3 se dégrade sept fois plus vite que l' α -glucoside en donnant à l'inverse de ce dernier, des produits définis correspondants aux composés spiranniques. Enfin, les mannosides donnent des spiro C-1 sucres

présentant une conformation 4C_1 (D) plus ou moins déformée, alors que ceux provenant des (oxo-3)-butyl glucosides correspondant, présentent une conformation bateau ${}^{1,4}B(D)$.

CONCLUSION

Comme en série gluco, les (oxo-3)-butyl mannosides α et β ont un comportement différent dans leur réaction de photocyclisation avec une vitesse de photolyse plus grande pour les anomères β et une influence favorable du groupe acétate en position 2 axiale. Les spiro C-1 sucres obtenus préférentiellement β résultent vraisemblablement de la stabilité plus grande du radical anomérique de configuration β par analogie avec les récents travaux relatifs à leur réactivité.¹⁴

PARTIE EXPERIMENTALE

Méthodes générales. Les évaporations ont été effectuées sous vide à une température inférieure à 45°C. Les points de fusion ont été mesurés à l'aide d'un appareil Buchi et ne sont pas corrigés. Les pouvoirs rotatoires ont été déterminés avec un appareil Perkin-Elmer 141. Les chromatographies sur couches minces ont été effectuées sur des plaques de 7 x 2,2 cm, recouvertes d'une mince couche de silice "Kieselgel 60F 254" : distance de migration 6 cm, solvant de migration (v/v) : (A) éther, (B) acétate d'éthyle - hexane (2 : 3), (C) dichlorométhane - éther (3 : 2). Les taches ont été révélées par pulvérisation d'acide sulfurique. Les chromatographies sur colonne ont été réalisées avec de la silice "Kieselgel 60, 0,04-0,063 mm, 230-400 mesh".

Les spectres RMN ont été tirés, soit avec un appareil Bruker WP 80, soit avec un appareil Varian XL 100, soit avec un appareil Cameca 250 MHz. Lors de la photolyse, les compo-

sés sont dilués dans du benzène pur et sec à une concentration de 5×10^{-2} mol/l. La lampe utilisée est une lampe "Hanovia" de 450 w, type 672 A 36, à moyenne pression de mercure. Au cours de l'irradiation, elle est entourée d'un filtre "Vycor" et les solutions à irradier sont placées dans des tubes de quartz à 3 cm de la lampe.

(Oxo-3)-butyl-tétra-O-acétyl-2, 3, 4, 6- α -D-mannopyranoside (3). 10 g (0,055 mole) de D-mannose ont été traités avec 40 ml d'anhydride acétique, 5,8 ml de brome et 3g de phosphore.⁸ Le produit brut obtenu (24g) soigneusement séché sous vide est additionné à 10,56g (0,12 mole) d'hydroxy-1 butanone-3 et 15,35g (0,06 mole) de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ dans 100 ml de benzène et 100 ml de nitrométhane. Le mélange est porté à 45°C pendant 30 mn. Après filtration du mélange et évaporation du solvant, le résidu est repris avec 50 ml de chloroforme, lavé 3 fois à l'eau puis séché sur Na_2SO_4 . Après évaporation du solvant, le produit brut est chromatographié sur colonne de silice (solvant A) donnant 7,3g (0,017 mole de 3; Rdt = 32%). Solide blanc (éthanol), F : 80-81° $[\alpha]_D^{18} + 45,4^\circ$ (c 1,0 CHCl_3); données RMN ^1H , 80 MHz, CD_3COCD_3 , δ ppm : 5,30 à 5,10 (m, 3H, H-2, H-3, H-4), 4,80 (d, 1H, $J_{12} = 1\text{Hz}$, H-1), 4,30 à 3,60 (m, 5H, H-6, H-6', H-5, OCH_2), 2,85 (t, 2H, COCH_2), 2,20 à 1,95 (4s, 15H, 5 COCH_3).

Anal. Calc. pour $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_{11}$ (418) C, 51,57; H, 6,26. Trouvé C, 51,82; H, 6,45.

(Oxo-3)-butyl-tétra-O-acétyl-2, 3, 4, 6- β -D-mannopyranoside (6). Le chlorure 4 a été préparé selon le procédé décrit par Garegg et coll.⁹ 6,825 g (0,019 mole) du chlorure 4 sont agités pendant 20 h. avec 3,34 g (0,019 x 3 mole) de cétol et 20,21 g de carbonate d'argent.⁹ Après filtration, la phase organique est lavée 2 fois à l'eau et séchée sur Na_2SO_4 . Après filtration et évaporation du solvant, le résidu est chromatographié sur colonne

de silice (solvant B) donnant 5,30 g (0,013 mole) de composé 5 ; liquide, $[\alpha]_D^{22} - 93^\circ$ (c 1,0 CHCl_3). Données RMN ^1H (80 MHz, CD_3COCD_3 δ ppm) : 4,80 (d, 1H, $J_{12} = 2,4\text{Hz}$, H-1), 4,30 à 3,80 (m, 3H, H-2, H-3, H-4), 3,85 à 3,50 (m, 5H, H-5, H-6, H-6', OCH_2), 2,70 (t, 2H, $J = 6\text{Hz}$, COCH_2), 2,20 (s, 3H, COCH_3), 1,75 à 1,20 (m, 20H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$).

Anal. Calc. pour $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_7$ (396), C, 63,61 ; H, 8,14. Trouvé C, 63,49 ; H, 8,32.

Hydrolyse et acétylation de 5. 0,5g du composé 5 (0,0012 mole) sont traités par 4 ml de CH_3COOH 80% selon.⁹ Le produit brut obtenu a été acétylé¹⁰ pour conduire à 254 mg (0,6 mmole) de composé 6 qui, après cristallisation, sont récupérés par filtration. Solide blanc, $F = 98-99^\circ$ (éthanol), $[\alpha]_D^{20} - 37^\circ$ (c 1,0 CHCl_3) ; données RMN ^1H (80 MHz, CD_3COCD_3 , δ ppm) : 5,40 à 5,05 (m, 3H, H-2, H-3, H-4), 4,90 (d, 1H, $J_{12} = 1\text{Hz}$, H-1), 4,15 à 3,70 (m, 5H, H-6, H-6', H-5, OCH_2), 2,70 (t, 2H, CO-CH_2), 2,10 à 1,90 (4s, 15H, 5 CO-CH_3).

Anal. Calc. pour $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_{11}$ (418). C, 51,57 ; H, 6,26. Trouvé C, 51,37 ; H, 6,24.

Photolyse de 3 et 6. a) Composé 3 : 1,217 g (3 mmoles) du composé 3 ont été dissous dans 90 ml de benzène et irradiés pendant 100 heures. Après évaporation du solvant et chromatographie sur colonne de silice (solvant C), les composés suivants ont été isolés, suivant leur mode d'éluion.

410 mg (1 mmole) de composé de départ 3 ; 67 mg (0,16 mmole) du composé 9 (5%), 343 mg (0,78 mmole) du mélange 7 et 8 ; après une semaine, 75 mg (0,18 mmole) du composé 8 cristallisent et sont ainsi séparés du composé 7 (268 mg, 0,6 mmole, 22%) ; quantité de spiro C-1 sucre total : 410 mg (1 mmole) ; rendement global : 33%.

b) Composé 6 : 1,1 g (2,6 mmoles) du composé 6 traités comme 3 et irradiés pendant 6 heures, donne 370 mg d'un mélange de

spiro C-1 sucres (Rdt global 33%) dont 78 mg (0,1 mmole) de 7 (7%) et 292 mg (0,7 mmole) de 8 (26 %).

Spiro (méthyl-3'-tétrahydrofurannol-3' R)-1,2'-tétra-O-acétyl-2,3,4,6-β-D-mannopyranoside 7.¹⁵ Liquide jaune, $\left[\alpha \right]_{\text{D}}^{20} 55^\circ$ (c 1,0 CHCl₃). Données RMN ¹H et ¹³C, voir tableaux 1 et 2.

Anal. Calc. pour C₁₈H₂₆O₁₁ (418); C, 51,67; H, 6,26. Trouvé C, 51,96; H, 6,34.

Spiro (méthyl-3'-tétrahydrofurannol-3' S)-1,2'-tétra-O-acétyl-2,3,4,6-β-D-mannopyranoside 8. Solide blanc, F 155-157° (éthanol), $\left[\alpha \right]_{\text{D}}^{20} -47,6$ (c 1,5 CHCl₃). données RMN ¹H et ¹³C (voir tableaux 1 et 2).

Anal. Calc. pour C₁₈H₂₆O₁₁ (418); C, 51,67; H, 6,26. Trouvé C, 51,50; H, 6,36.

Spiro (méthyl-3'-tétrahydrofurannol-3' S)-1,2'-tétra-O-acétyl-2,3,4,6-α-D-mannopyranoside 9. Liquide jaune, $\left[\alpha \right]_{\text{D}}^{20} +46^\circ$ (c 1,0 CHCl₃); données RMN ¹H et ¹³C (voir tableaux 1 et 2).

Anal. Calc. pour C₁₈H₂₆O₁₁ (418); C, 51,67; H, 6,26. Trouvé C, 50,87; H, 6,34.

REFERENCES

1. W. Francke, G. Hindorf et W. Reith, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **17**, 862 (1978).
2. L. F. Fieser et M. Fieser, "Steroids", Reinhold, New-York, 1967, p. 1822.
3. J. F. Blount, J. F. Evans, C. M. Liu, T. Hermann et J. W. Westley, Chem. Comm., 853 (1975).
4. P. Gachon, G. Chaput, G. Jeminet, J. Juillard et J. P. Morel, J. Chem. Soc. Perkin Trans II, 907 (1975).

5. G. Jeminet, Ann. Biol. , 15 , 449 (1976).
6. a. C. Bernasconi, L. Cottier et G. Descotes, Bull. Soc. Chim. Fr. , 101 et 107 (1977).
b. L. Cottier et G. Descotes, J. Heterocycl. Chem. , 1271 (1977).
7. a. G. Remy, L. Cottier et G. Descotes, Can. J. Chem. , 21 , 1847 (1979)
b. G. Remy, L. Cottier et G. Descotes, Tetrahedron Lett. , 21 , 1847 (1979).
c. G. Remy, L. Cottier et G. Descotes, Can. J. Chem. , 58 , 2660 (1980).
8. R. U. Lemieux in, "Methods in Carbohydrate Chemistry", Vol II, (Eds. , R. L. Whistler and M. L. Wolfrom), New-York, 1963 , p. 221.
9. P. J. Garegg, T. Iversen et T. Norberg, Carbohydr. Res. , 73 , 313 (1979).
10. M. L. Wolfrom et A. Thompson in, "Methods in Carbohydrate Chemistry", Vol. II, (Eds. , R. L. Whistler and M. L. Wolfrom), Academic Press, New-York, 1963, p.211.
11. K. Bock, I. Lundi et C. Pedersen, Tetrahedron Lett. , 13 , 1037 (1973).
12. G. Remy, L. Cottier , G. Descotes, R. Faure et H. Loiseleur, Crist. Struct. Comm. , sous presse.
13. P. Deslongchamps, D. D. Rowan, N. Pothier, T. Sauve et J. K. Saunders, Can. J. Chem. , 59 , 1105 (1981).
14. a. V. Malatesta, R. D. Mc Kelvey, B. W. Babcock et R. V. Ingold, J. Org. Chem. , 44 , 1872 (1979).
b. A. R. Gregory et V. Malatesta, Ibid , 45 , 122 (1980).
15. En nomenclature officielle, le carbone 3' correspond au carbone 9 du schéma.