

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>

Synthese Et Photochimie Des (Oxo-3)Butyl- α Et β -L-Arabinopyranosides

Georges Remy^a; Gérard Descotes^a

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

To cite this Article Remy, Georges and Descotes, Gérard(1983) 'Synthese Et Photochimie Des (Oxo-3)Butyl- α Et β -L-Arabinopyranosides', Journal of Carbohydrate Chemistry, 2: 2, 159 – 166

To link to this Article: DOI: 10.1080/07328308308057864

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/07328308308057864>

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.

SYNTHÈSE ET PHOTOCHEMIE DES (OXO-3)BUTYL- α ET β
- $\underline{\underline{L}}$ -ARABINOPYRANOSIDES

Georges Remy 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 11, 1983

ABSTRACT

(3-Oxo) butyl- $\underline{\underline{L}}$ -arabinopyranosides undergo Norrish II type photocyclization giving hydroxyspiroketal with a low stereoselectivity but with a greater reactivity for α - $\underline{\underline{L}}$ -anomers according to stereoelectronic effects for the photolysis of axial anomeric hydrogens.

INTRODUCTION

L'application de la réaction photochimique de Norrish II aux (oxo-3) butyl glycopyranosides en série gluco,¹ manno² et didéoxy-2,3³ permet d'obtenir selon un processus stéréosélectif des spiro C-1 sucres dont les configurations et conformations ont été précisées par RMN et analyse cristallographique.^{4,5} Dans chaque série, les glycosides β - $\underline{\underline{D}}$ sont plus photoréactifs que les anomères α - $\underline{\underline{D}}$ et ces observations ont été interprétées à

l'aide d'effets stéréoelectroniques lors de la photolyse de la liaison carbone-hydrogène acétalique.⁶

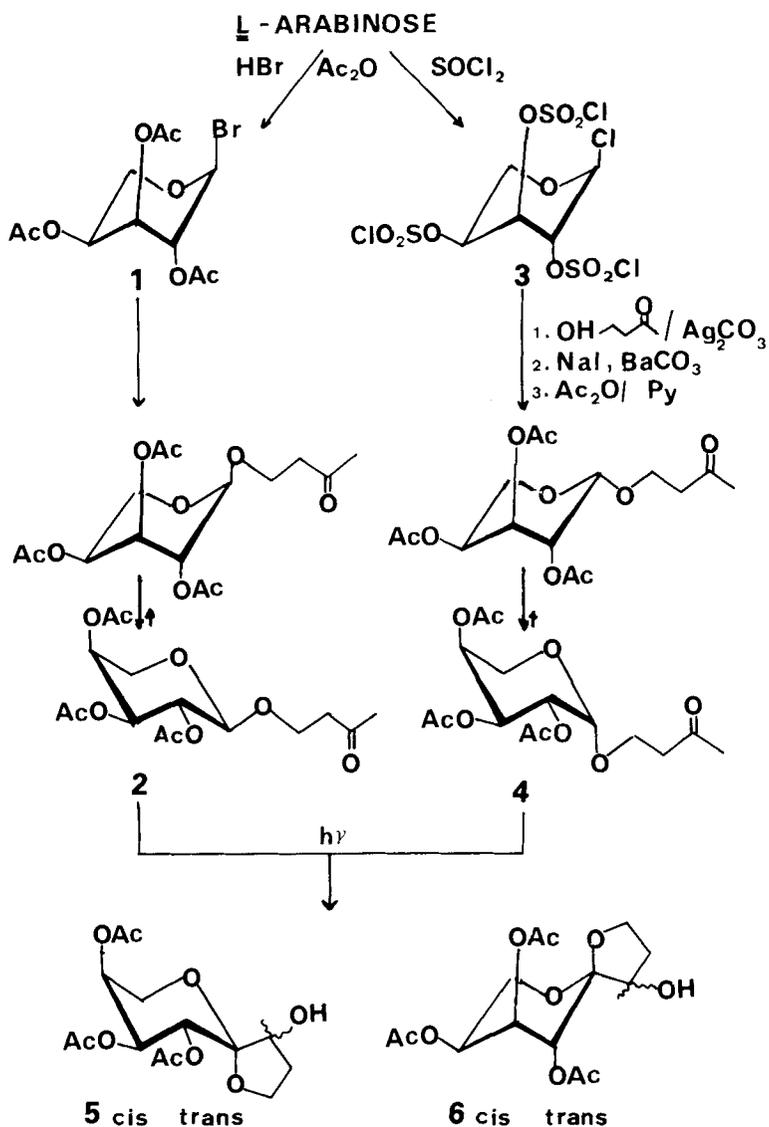
Les précédentes séries faisaient appel à des osides de conformation stabilisée de type 4C_1 . La photoréactivité des (oxo-3) butyl tri-O-acétyl-2, 3, 4- α - $\underline{\underline{L}}$ - et β - $\underline{\underline{L}}$ -arabinopyranosides méritait une étude particulière du fait d'une possible mobilité conformationnelle de cette série de glycosides.^{7, 8} Leur synthèse et l'étude de leur photocarbocyclisation constituent l'objet de ce mémoire.

RESULTATS

Synthèse des (oxo-3) butyl- α et β - $\underline{\underline{L}}$ -arabinopyranosides 2 et 4. L' α - $\underline{\underline{L}}$ -arabinopyranoside 2 a été facilement obtenu en utilisant le dérivé bromé 1 du $\underline{\underline{L}}$ -arabinose et l'hydroxy-1 butanone-3 en présence de cyanure mercurique selon un procédé déjà employé dans d'autres séries.^{1, 2, 3} Par contre, le β - $\underline{\underline{L}}$ -arabinopyranoside 4 a été préparé plus difficilement par chlorosulfonation du $\underline{\underline{L}}$ -arabinose puis réaction avec le cétol et déprotection suivie d'acétylation selon.^{9, 10}

Les deux composés 2 et 4 ainsi obtenus (schéma) se présentent préférentiellement sous la conformation 4C_1 d'après les données RMN correspondant aux déplacements des protons H_1 et H_2 (partie expérimentale) et à leurs constantes de couplage ainsi qu'aux valeurs ${}^1J_{C-1H-1}$,⁷ caractéristiques de l'orientation du proton anomère.

Photolyse de 2 et 4. L'irradiation photochimique compétitive de 2 et 4 durant 20 heures montre un taux de conversion de 90% de 2 pour 35% de 4. Compte tenu des précédents résultats¹⁻³ l'hydrogène acétalique axial est donc arraché par le groupe carbonyle excité plus rapidement que l'hydrogène acétalique équatorial.



La photoréactivité accrue de 2 peut à nouveau se justifier par des effets stéréoélectroniques favorables⁶ lorsque l'hydrogène acétalique est en position antiparallèle à l'une des orbitales non liées de l'hétéroatome d'oxygène intracyclique.

TABLEAU 1 . Données RMN ^1H et ^{13}C

Composés	Constantes de couplages des protons du cycle tétrahydropyranique			Déplacements chimiques des carbones du cycle tétrahydrofurannique.		
	$J_{\text{H-1, H-2}}$	$J_{\text{H-2, H-3}}$	$J_{\text{H-3, H-4}}$	C-1	C-8'	C-9''
<u>2</u>	7,87	9,55	6,77	101,1 ($J_{\text{C-1H-1}}=162\text{Hz}$)		
<u>4</u>	3,51	9,22	9,85	96,5 ($J_{\text{C-1H-1}}=172\text{Hz}$)		
<u>5</u> cis		9,76		101,9	80,7	22,2
<u>5</u> trans		9,43		104,1	81,8	21,0
<u>6</u> cis		2,90		100,9	80,5	22,0
<u>6</u> trans		3,21		104,3	77,5	20,9

Le mélange obtenu après photolyse de 2 et 4 est formé de quatre produits 5 et 6 dont les isomères trans au niveau du cycle tétrahydrofurannique sont majoritaires. Ces configurations sont établies d'après les données RMN (tableau 1) ^{13}C des carbones anomères et carbinoliques. Les structures α et β et les conformations moléculaires résultent également de leurs estimations RMN ainsi que de leur stabilité en milieu acide justifiant la position axiale des liaisons osidiques conformément à l'effet anomère.

En résumé, la photocyclisation des arabinopyranosides 2 et 4 s'effectue avec une faible stéréosélectivité, bien que l'arrachement d'hydrogène acétalique préférentiellement axial soit à nouveau observé dans cette série.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion ont été mesurés sur un appareil Buchi et n'ont pas été corrigés. Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés sur un appareil Cameca 250 à température ambiante et les spectres RMN ^{13}C sur un Bruker WP 60 fonctionnant à 15,08 MHz par transformée de Fourier avec irradiation sélective. Les séparations chromatographiques ont été réalisées dans des colonnes de diamètre intérieur de 3,5 cm et de 50 cm de long avec de la silice Merck (0,04 - 0,6 mm).

Synthèse de 1'(oxo-3)-butyl-tri-O-acétyl-2,3,4- α -L-arabinopyranoside 2. 3,3g (10^{-2} mole) de bromure de tri-O-acétyl-2,3,4- α -L-arabinopyranosyle 1¹¹ ont été condensés avec l'hydroxy-1 butanone-3 pendant 30 mn^{1,2,3} et ont été conduit après traitements et chromatographie sur colonne de silice (AcOEt / hexane 70/30) à 2,42 g (0,007 mole, 73%) de composé 2. Liquide jaune, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 21,5^\circ$ (c 1,0 CHCl_3); données RMN ^1H (CDCl_3 , δ ppm): 5,26 (ddd, 1H, $J_{43} = 6,77\text{Hz}$, $J_{45a} = 3,20\text{Hz}$, $J_{45e} = 1,37\text{Hz}$, H-4), 5,14 (dd, 1H, $J_{12} = 7,37\text{Hz}$, $J_{23} = 9,55\text{Hz}$, H-2), 5,03 (dd, H-3), 4,43 (d, H-1), 4,01 (m, H-5a), 3,64 (m, H-5e), 2,17; 2,13; 2,06; 2,01 (4s, OC- CH_3). RMN ^{13}C (CDCl_3 , δ ppm): 205,7 : C-8, 169,7 et 169,2 : -CO-, 101,1 : C-1, 70,0 : C-3, 68,9 : C-2, 67,6 : C-4, 64,7 : C-5, 63,1 : C-6, 43,6 : C-7, 30,5 : C-9, 20,8 et 20,6 : CH_3 .

Anal. Calcd pour $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_9$ (346). C, 52,02; H, 6,40.

Trouvé : C, 52,23; H, 6,26.

Synthèse de 1'(oxo-3) butyl-tri-O-acétyl-2,3,4- β -L-arabinopyranoside 4. 5g (0,01 mole) du chlorure de tri-O-chlorosulfate-2,3,4- α -L-arabinopyranosyle 3⁹ ont été condensés mole à mole avec l'hydroxy-1 butanone-3.¹⁰ Après déchlorosul-

fatation, acétylation et chromatographie sur colonne de silice (AcOEt/hexane 70/30), 654 mg (1,88 mmole) du composé 4 et 378 mg (1,1 mmole) d'isomère 2 ont été obtenus (au total 1,032 g, Rdt 30%, rapport α/β 1/2). Liquide jaune, $[\alpha]_D^{21} + 158,5$ (c 1,0 CHCl₃); données RMN ¹H (CDCl₃, δ ppm): 5,31 (ddd, 1H, J₄₃ = 9,85 Hz, J_{45a} = 3,28 Hz, J_{45e} = 1,97 Hz, H-4), 5,27 (dd, 1H, J₂₃ = 9,22 Hz, J₂₁ = 3,51 Hz, H-2), 5,15 (dd, 1H, H-3), 5,07 (d, 1H, H-1), 4,01 (m, H-5a), 3,85 (m, H-5e), 2,20; 2,14; 2,06; 2,00 (4s, 4 CO-CH₃); RMN ¹³C (CDCl₃, ppm): 205,7 : C-8, 169,9 et 169,6 : -CO-, 96,5 : C-1, 68,2 : C-2, 69,0 : C-3, 67,1 : C-4, 63,2 : C-5, 60,3 : C-6, 30,2 : C-9, 20,7 et 20,5 : C-H₃.

Anal. Calcd pour C₁₅H₂₂O₉ (346). C, 52,02; H, 6,40.

Trouvé C, 51,71; H, 6,39.

Photolyse du composé 2. On place 1,700 g (5 x 10⁻³ mole) du composé 2 dissous dans 100 ml de benzène sec dans un tube de quartz. Après 24h. d'irradiation selon des conditions précédemment décrites ^{1,2,3} et après chromatographie sur colonne de silice (CH₂Cl₂/acétone 85/15), 550 mg (1,6 x 10⁻³ mole) de dérivés 5 et 6 ont été récupérés avec le produit de départ 2 (418 mg); rdt 33% dont 40 mg d'isomère β 5 cis: Liquide incolore, $[\alpha]_D^{21} + 65$ (c 0,7 CHCl₃); RMN ¹³C (CDCl₃, δ ppm): 170,6, 170,1 et 169,6 : C=O, 101,9 : C-1, 80,7 : C-8', 70,5 : C-3, 69,2 : C-2, 66,3 : C-4, 64,9 : C-5, 58,5 : C-6', 39,2 : C-7, 22,2 : C-9', 21,0 et 20,6 : CH₃.

Anal. Calcd pour C₁₅H₂₂O₉ (346). C, 52,02; H, 6,40.

Trouvé : C, 51,80; H, 6,35.

100 mg d'isomère α 6 cis: liquide incolore, $[\alpha]_D^{21} - 31^\circ$ (c 1,0 CHCl₃). RMN ¹³C (CDCl₃, δ ppm): 169,9 et 169,2 : C = O,

100,9 : C-1 , 80,5 : C-8', 69,0 : C-3 , 66,8 : C-2, 64,9 : C-4 ,
64,6 : C-5 , 57,1 : C-6', 39,0 : C-7', 22,0 : C-9, 20,8 et 20,7
 $\underline{\text{C}}\text{H}_3$.

Anal. Calcd pour $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_9$ (346). C, 52,02 ; H, 6,40.
Trouvé : C, 51,80 ; H, 6,30.

180 mg d'isomère β 5 trans : liquide incolore , $[\alpha]_{\text{D}}^{21} + 36^\circ$
(c 0,7 CHCl_3) ; RMN ^{13}C (CDCl_3 , δ ppm) : 171,0 , 170,6 et
170,4 : C=O , 104,1 : C-1 , 81,8 : C-8 , 69,8 : C-3 , 69,4 :
C-2, 65,5 : C-4 , 65,3 : C-5, 60,9 : C-6 , 38,2 : C-7 , 21,0 :
C-9 , 20,6 et 20,2 , $\underline{\text{C}}\text{H}_3$.

Anal. Calcd pour $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_9$ (346). C, 52,02 ; H, 6,40.
Trouvé : C, 51,75 ; H, 6,20.

et 210 mg d'isomère α 6 trans : solide blanc , F = 114-115°C,
 $[\alpha]_{\text{D}}^{21} 56^\circ$ (c 1,0 CHCl_3). RMN ^{13}C (CDCl_3 , δ ppm) : 170,1 et
169,9 : C=O , 104,3 : C-1, 77,5 : C-8, 69,3 : C-3, 67,6 : C-2,
65,6 : C-4 , 64,9 : C-5 , 57,0 : C-6, 39,0 : C-7 , 20,9 : C-9 ,
20,8 et 20,7 : $\underline{\text{C}}\text{H}_3$.

Anal. Calcd pour $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_9$ (346). C, 52,02 ; H, 6,40.
Trouvé : C, 51,75 ; H, 6,20.

Photolyse du composé 4 : 500 mg (1,4 mmole) du compo-
sé 4 ont été photolysés et après 36h. d'irradiation, le solvant
est évaporé. Le résidu est chromatographié sur colonne de
silice de 2 cm de diamètre intérieur et 75 cm de long : éluant :
(CH_2Cl_2 / acétone 85/15). 75 mg (0,21 mmole) de composés
5 et 6 ont été obtenus au total dont : 10 mg du composé β 5 cis,
15 mg du composé α 6 cis , 30 mg du composé β 5 trans et
20 mg du composé α 6 trans. En outre, 200 mg du produit de
départ ont été récupérés après chromatographie .

REFERENCES

1. G. Remy, L. Cottier et G. Descotes, Canad. J. Chem., 58, 2660 (1980).
2. G. Remy, L. Cottier et G. Descotes, J. Carbohydr. Chem., 1 37 (1982)
3. G. Remy, L. Cottier et G. Descotes, Canad. J. Chem., sous presse.
4. G. Remy, L. Cottier, G. Descotes, R. Faure, H. Loiseleur, et G. Thomas-David, Acta. Cryst., B, 36, 873 (1980).
5. G. Remy, L. Cottier, G. Descotes, R. Faure et H. Loiseleur, Cryst. Struct. Comm., 11, 235 (1982).
6. G. Descotes, Bull. Soc. Chim. Belges, 91, 973 (1982).
7. K. Bock et C. Pedersen, Acta. Chem. Scand. Ser. B., 29, 258 (1975).
8. K. Mizutani, R. Kasai et O. Tanaka, Carbohydr. Res., 87, 19 (1980).
9. H. J. Jennings et J. Jones, Canad. J. Chem., 40, 1408 (1962) et 46, 2799 (1968).
10. J. R. Pougny et P. Sinay, Carbohydr. Res., 38, 161 (1974).
11. C. S. Hudson, J. K. Dale, J. Am. Chem. Soc., 40, 992 (1918).