

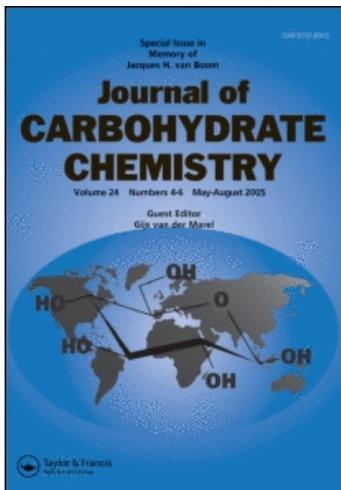
This article was downloaded by:

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>

Ouverture Acide DU 1,2-(Ethylorthoacetate)- α -D-Xylopyranose

Abdelaziz Bouchama; Philippe J. A. Vottéro

To cite this Article Bouchama, Abdelaziz and Vottéro, Philippe J. A.(1991) 'Ouverture Acide DU 1,2-(Ethylorthoacetate)- α -D-Xylopyranose', *Journal of Carbohydrate Chemistry*, 10: 1, 101 – 105

To link to this Article: DOI: 10.1080/07328309108543895

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/07328309108543895>

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.

COMMUNICATION

OUVERTURE ACIDE DU 1,2-(ETHYLORTHOACETATE)- α -D-XYLOPYRANOSE

Abdelaziz Bouchama[†] et Philippe J. A. Vottéro^{*}

Département de Recherche Fondamentale
Laboratoires de Chimie - Molécules Végétales
Centre d'Etudes Nucléaires, 85X F-38041 Grenoble Cedex France
[†]Institut de Chimie - Université de Constantine - Algérie

Received June 1, 1990 - Final form October 17, 1990

Le récent article de S. Oscarson et M. Szönyi^{1a} rappelle qu'en milieu acide un orthoester de type 1,3-dioxolane s'ouvre préférentiellement en dirigeant le groupement acyle sur l'hydroxyle axial, c'est à dire, l'hydroxyle anomérique dans le cas des 1,2-orthoesters de configuration *gluco*, en accord avec les règles de contrôle stéréoelectronique démontrées par P. Deslongchamps dès 1975,^{1b} l'ester équatorial étant produit par d'autres méthodes^{1d} avec une éventuelle régiosélectivité induite.^{1e}

Toutefois, L.R. Schroeder, D.P. Hultmann et D.C. Johnson² ont montré dans une étude très complète, que l'ouverture pouvait être dirigée par le contrôle de l'acidité du milieu. Ainsi, l'hydrolyse d'un 1,2-orthoacétate de D-glucose perméthylé en acidité moyenne (H₂SO₄ 0,04-0,8N) conduit à une prépondérance nette en dérivé 1-acétylé axial tandis que la même hydrolyse en acidité faible (H₂SO₄ 0,004N) produit majoritairement le dérivé 2-acétylé équatorial.

De notre côté nous avons pu montrer que l'ouverture par l'acide acétique aqueux à 95% du 3,4-di-O-acétyl-1,2-(éthylorthoacétate)- α -D-xylopyranose **1a** permet d'obtenir le composé **2a**³ dans lequel le groupement acétate est rejeté en position 1.

Souhaitant préparer les 2-O-acétyl-D-xylopyranoses **3** et le 1-O-acétyl- α -D-xylopyranose **2b** nous avons donc tenté de contrôler l'ouverture acide du 1,2-(éthylorthoacétate)- α -D-xylopyranose **1b**. Quelles que soient les conditions utilisées (acide acétique/eau 9/1, 1/1, 1/9) et la nature de l'acide employé

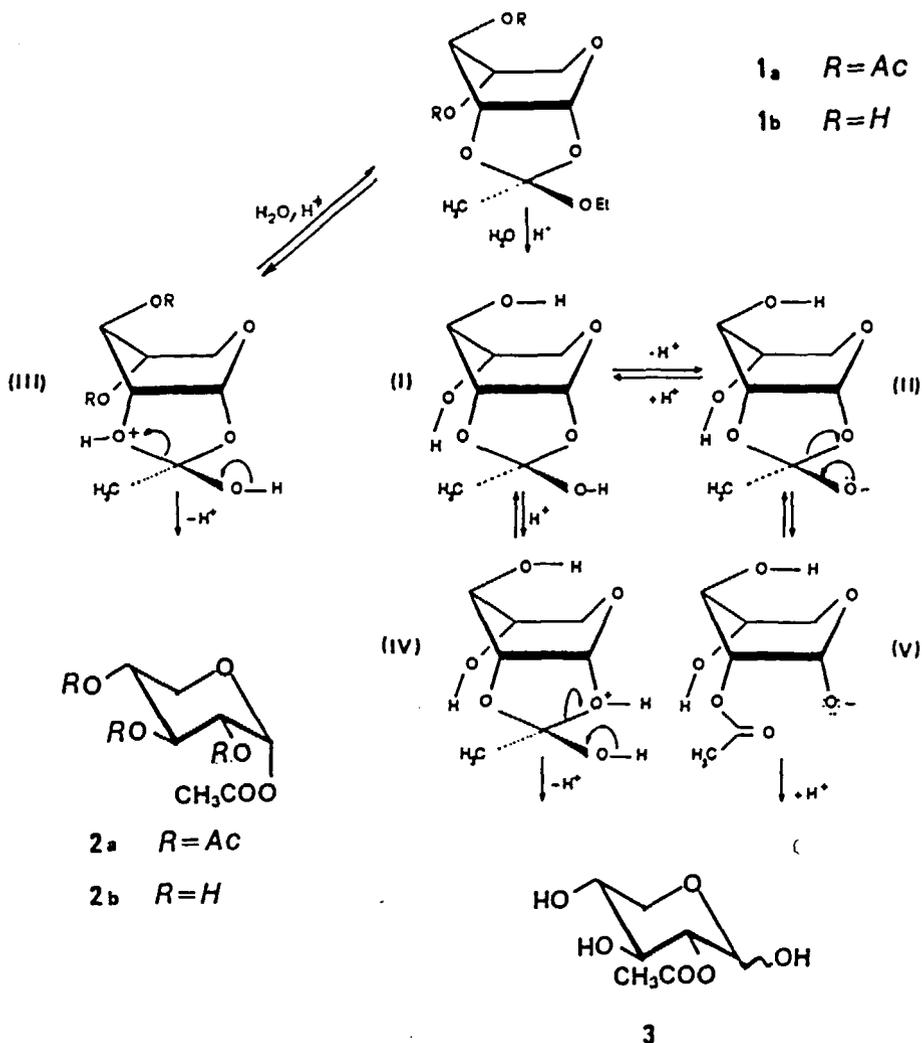


Figure 1.

(H_2SO_4 N : 0,004 ; 0,04 ; 0,2 ; 0,8), nous n'avons obtenu qu'un seul type d'ouverture conduisant au 2-0-acétyl-D-xylopyranose en mélange anomérique dont l'anomère α cristallise.⁴ Dans tous les cas la réaction d'ouverture est rapide (moins de 5 minutes) et totale. Le rendement en produit isolé est de 90%.

Ce résultat inattendu semble avoir pour origine la présence des groupements hydroxyles libres en positions 3 et 4. En effet, si l'on examine les modèles moléculaires des deux molécules précitées (**1a** et **1b**) on s'aperçoit qu'elles peuvent se présenter soit sous forme de chaise croisée avec une forte tension à la jonction de cycle, soit sous forme bateau $B^{3,0}$ avec une relative mobilité.

Tableau 1. RMN ^1H du 1,2-(éthyl orthoacétate)- α -D-xylopyranose

	H ₁ - H ₂	H ₂ - H ₃	H ₃ - H ₄	H ₄ - H _{5a}	H ₄ - H _{5e}	H _{5a} - H _{5e}
ϕ chaise	60	170	180	60	180	109
ϕ bateau	0	54,5	54,5	109	0	109
J mesuré	3,75	4,00	3,75	3,25	5,75	11,75
ϕ estimé	40	50	54	130	0	109

Dans le cas de la chaise croisée, les liaisons C1-01 et C2-02 sont respectivement pseudoaxiales et pseudoéquatoriales tandis qu'elles sont toutes deux pseudoaxiales dans la forme B_{3,0}. Si donc le contrôle stéréoelectronique établi par P. Deslongchamps est effectif, on doit observer majoritairement, ou exclusivement, l'ouverture du cycle dioxolane-1,3 conduisant à l'acétate en position 1 aussi bien dans l'une que dans l'autre des conformations évoquées ci-dessus. C'est bien ce que l'on observe pour le composé 1a.

En revanche, pour le composé 1b, ce raisonnement simple ne constitue plus une explication correcte des résultats expérimentaux. Or, L.R. Schroeder, D.P. Hultman et D.C. Johnson interprètent leurs résultats par le fait que, après hydrolyse de l'orthoester en orthoacide de forme I (figure 1), dans le milieu le plus acide, la protonation des atomes d'oxygène du cycle dioxolane se fait normalement sur l'oxygène en 2, plus basique, pour conduire par ouverture de la forme III à l'acétate en position 1. Selon cette hypothèse le produit que nous obtenons ne peut procéder que d'une protonation de l'oxygène en 1 suivie de l'ouverture de l'orthoacide. Nous sommes donc amenés à admettre que la protonation de l'oxygène en 2 pourrait être gênée dans notre cas par une liaison hydrogène intramoléculaire avec l'un des hydroxyles libres en position 3 ou 4. L'observation des modèles moléculaires montre en effet qu'une telle liaison hydrogène est facile à établir entre l'hydroxyle en 4 et l'oxygène en 2 pour la conformation B_{3,0} très légèrement déformée. Par suite la protonation serait dirigée vers l'oxygène en 1 de l'orthoacide pour donner la forme IV (figure 1) et l'ouverture de l'orthoester engendrerait l'acétate en 2.

Le spectre IR à des dilutions croissantes montre l'existence et la subsistance de deux liaisons hydrogènes intramoléculaires à 3625cm⁻¹ et 3578cm⁻¹ or, dans cette conformation on peut avoir aussi une liaison hydrogène entre l'hydroxyle en 3 et l'oxygène cyclique du cycle pyranique.

L'analyse du spectre de RMN ^1H révèle par ailleurs des constantes de couplage qui sont plus cohérentes avec celles prévues à l'aide d'une relation de Karplus⁵ pour une conformation bateau (avec des angles définis à $\pm 10^\circ$) qu'avec une conformation de type chaise.

Dans le cas du milieu le moins acide le mécanisme d'ouverture serait alors simplement conforme à l'interprétation de L.R. Schroeder, D.P. Hultman et D.C. Johnson, c'est à dire que l'évolution de la base conjuguée II (figure 1) serait dirigée vers la coupure de la liaison entre l'oxygène en 1 et le carbone fonctionnel de l'orthoester, la liaison hydrogène dans laquelle se trouve engagée l'oxygène en 2 ne modifiant pas sensiblement la basicité relative des deux atomes d'oxygène du dioxolanne.

L'ouverture de cet 1,2-orthoester de sucre, libre aux autres positions hydroxylées, semble donc violer la règle de l'ouverture habituelle de ce type de structure.

En fait, il faut considérer la conformation dans laquelle se fait l'ouverture de l'orthoester. Ici, la conformation B^{3,0} du composé 1b place la liaison qui portera l'ester dans la position pseudoaxiale favorable à l'ouverture selon les règles de P. Deslongchamps. Ce n'est que le retour à la conformation chaise la plus stable qui place l'ester en position équatoriale donnant ainsi l'apparence d'une violation du contrôle stéréoelectronique.

REFERENCES ET NOTES

- 1a. S. Oscarson et M. Szönyi, *J. Carbohydr. Chem.*, **8**, 663 (1989).
- b. P. Deslongchamps, R. Chênevert, R. J. Taillefer, C. Moreau et J. K. Saunders, *Can. J. Chem.*, **53**, 1601 (1975).
- c. P. Deslongchamps, dans " *Stereoelectronic Effects in Organic Chemistry* ", Pergamon Press (1983), p.72.
2. L. R. Schroeder, D. P. Hultman et D. C. Johnson, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1063 (1972).
3. J. P. Utile et D. Gagnaire, *Carbohydr. Res.*, **106**, 43 (1982).
4. (1) RMN ^1H (δppm) : 1,24(t,Et), 1,78(s,Me), 3,72(q,Et), 3,77(m,H-4;J₃₄ 3,75; J_{45a} 3,25;J_{45e} 5,75), 3,8(q,H-5e;J_{5a5e} -11,75), 4,04(q,H-5a), 4,2(t,H-3;J₂₃ 4) 4,32(t,H-2;J₁₂ 3,75), 5,72(d,H-1).
- (2) [F $^\circ\text{C}$ 132-134] ; RMN ^1H (δppm) 2,14(s,OAc), 3,28-3,75(m,H-3,H-4,H-5a,H-5e, OH-3,OH-4), 4,35(q,H-2;J₁₂ 3,5;J₂₃ 10), 5,01(t,H-1;J_{1,OH1} 4,6), 6,43(d,OH-1). RMN ^{13}C (δppm) : 61,18(C-5), 70,4(C-3,C-4), 74,43(C-2), 89,5(C-1)

5. Les valeurs d'angle estimées du tableau 1 l'ont été à partir des relations de M.Karplus⁶ corrigées de l'électronégativité.^{7,8}
6. M. Karplus, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 2870 (1963).
7. D. H. Williams et N. S. Bhacca, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 2742 (1964).
8. R. A. Austin et C. P. Lillya, *J. Org. Chem.*, **34**, 1327 (1969).