

LE FLUOROBORATE DE TRITYLPYRIDINIUM : UN REACTIF EFFICACE DE TRITYLATION*

Stephen HANESSIAN** et Alain P.A. STAUB

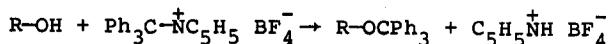
Département de Chimie, Université de Montréal, MONTREAL

Québec, Canada

(Received in France 5 July 1973; received in UK for publication 27 July 1973)

La tritylation sélective d'un alcool primaire dans une molécule organique polyfonctionnelle constitue une méthode courante pour la protection temporaire de cette fonction¹. Des applications particulières se trouvent dans la chimie des glucides², et notamment dans la synthèse des oligonucléotides³. La méthode classique de tritylation consiste à traiter l'alcool avec le chlorure de trityle, de préférence dans la pyridine. La température et la durée de la réaction varient selon l'environnement stérique de la fonction alcool.

Dans la présente communication, nous décrivons des exemples de O-tritylations efficaces à l'aide du fluoroborate de tritylpyridinium.



Pour la préparation du réactif, le fluoroborate de trityle⁴ est dissous dans la pyridine anhydre, la solution est agitée pendant 30 mn. Par l'addition d'un grand volume de CCl₄, le produit cristallise. Il est lavé au pentane et séché à 50° sous 0.5 mm pendant 3h, (88%) ; F.218-220°.

Dans une réaction typique, 1.1 équivalent du réactif est ajouté à une solution d'alcool dans l'acétonitrile anhydre. Le mélange est soit agité à température ambiante, soit chauffé jusqu'à 60-70°, selon la nature du substrat. La solution est ensuite évaporée, le fluoroborate de pyridinium est précipité avec de l'éther ou un solvant non-polaire et le produit tritylé est récupéré et purifié par traitement habituel. On peut également ajouter des quantités variables de pyridine comme co-solvant, surtout dans le cas où les alcools sont peu solubles dans l'acétonitrile.

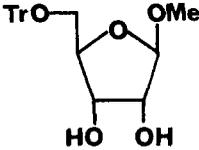
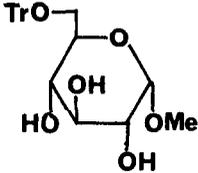
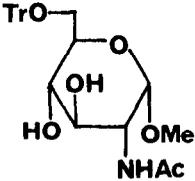
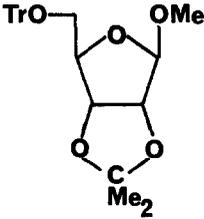
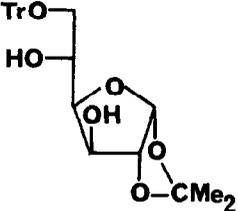
Le tableau 1 illustre quelques exemples de trilylation d'alcools

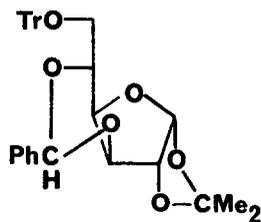
* Article dans la série "Preparative and Exploratory Carbohydrate Chemistry"

** Auteur à qui s'adresser au Département de chimie, Université de Montréal, Professeur associé, Institut de Chimie, Université Louis Pasteur, Strasbourg, France, 1973.

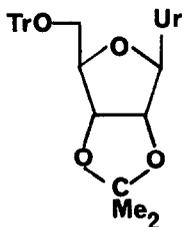
représentatifs, y inclus la série des nucléosides.

TABLEAU 1 : Tritylations par le fluoroborate de tritylpyridinium

Produit tritylé ^{a)}	Conditions TrC ₅ H ₅ N ⁺ BF ₄	Rendement ^{b)}	F	Réf.	Conditions TrCl/Pyr.
	25°, 9h	80% ^{c)}	120-121°	5	25°, 48h
	25°, 10h	70%	136-139°	6	-
	55°, 4h	76%	138-141°	7	100°, 1h
	60°, 5h ou 25°, 48h	90%	110-111°	8	70°, 24h
	25°, 5h	80% ^{c)}	amorphe	-	-



25°, 3h 80% 64-65° - 25°, 36h



50°, 5h 90% ^{c)} 149-150° - -

-
- a) Les produits décrits dans ce tableau ont été comparés avec des échantillons authentiques, préparés par la méthode classique.
- b) Rendements en produits isolés.
- c) Purifié par chromatographie (silice) pour éliminer quelques traces de triphénylméthanol.
-

Plusieurs fonctions courantes telles que les esters, amides, acétals, hétérocycles (pyrimidiniques) etc., sont compatibles avec le réactif décrit. Une réaction d'arrachement d'hydrure⁹ sur des acétals benzyloxydéniques, n'a pas lieu avec ce réactif.

Il ressort du tableau précédent, que la réaction de tritylation des alcools encombrés est nettement plus rapide avec le réactif en question qu'avec le chlorure de trityle. Malgré la réactivité supérieure, la sélectivité de tritylation est respectée dans la majorité des cas étudiés¹⁰. Il est à remarquer également que la simplicité de la manipulation présente un avantage certain sur la méthode classique.

Nous remercions le Conseil National de Recherches du Canada pour une aide financière et l'organisation France-Québec pour l'attribution d'une bourse.

REFERENCES

1. L. FIESER et M. FIESER, *Reagents for Organic Synthesis*, vol. 1 (1967), p. 1254.
2. B. HELFERICH, L. MOOG et A. JUNGER, *Ber.*, 56, 161 (1923),
B. HELFERICH, *Advan. Carbohyd. Chem.*, 3, 80 (1948).
3. A. MICHELSON et A.R. TODD, *J. Chem. Soc.*, 3459 (1956);
G. WEINMANN et H.G. KHORANA, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 419 (1962).
4. H.J. DAUBEN, Jr., L.R. HONNEN et K.M. HARMON, *J. Org. Chem.*, 25, 1442 (1960).
5. J. CLEOPHAX, S.D. GERO, J. HILDESHEIM, A.M. SEPULCHRE, R.D. GUTHRIE et C.W. SMITH, *J. Chem. Soc., C*, 1385 (1920).
6. B. HELFERICH et J. BECKER, *Ann.Chem.*, 440, 1 (1924).
7. R.W. JEANLOZ, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 4591 (1952).
8. N.J. LEONARD et K.L. CARRAWAY, *J. Heterocyclic Chem.*, 3, 485 (1966).
9. S. HANESSIAN et A.P.A. STAUB, *Tetrahedron Lett.*, Communication précédente, et références citées.
10. Dans le cas de l'uridine, on observe la formation des produits ditritylés, en plus du produit 5'-O-tritylé. Des résultats semblables ont été rapportés avec le chlorure de trityle, voir J.F. CODINGTON et J.J. FOX, *Carbohyd. Res.*, 3, 124 (1966-1967).