



On ajoute alors 540mg (1,5 mmole, 1/100e de la stoechiométrie) de  $\text{IN}(\text{Bu})_4$ , puis  $18\text{cm}^3$  (151 mmoles) de bromure de benzyle. La disparition de 3a, suivie par CCM de fractions hydrolysées (silice Merck H, éther:pentane v/v 2:1) est totale en 2h45mn à 20°C. [Pour 5,4g (15 mmoles, 1/10e de la stoechiométrie) de  $\text{IN}(\text{Bu})_4$ , la réaction est terminée en 10mn, et en l'absence de  $\text{IN}(\text{Bu})_4$ , elle nécessite 24h à reflux pour un excès de 25% de bromure de benzyle.]

On ajoute ensuite 10g de florisil (60/100 mesh, Prolabo) et le solvant est évaporé sous pression réduite.

Par élution du florisil au pentane et évaporation, on isole pour finir 52,5g (Rdt 100%) d'un produit débarrassé de toute impureté, et dont l'analyse centésimale correspond à la formule brute de l'éther benzylique 3b.

Les spectres IR et RMN sont identiques à ceux d'un échantillon authentique préparé selon (4), de plus des synthèses ultérieurement effectuées à partir de ce produit ont confirmé sa nature et sa structure (5).

Cette nouvelle méthode présente de nombreux avantages sur celle employée jusqu'ici pour la préparation de 3b (4).

Elle est plus pratique, car la mise en oeuvre simplifiée par emploi de NaH au lieu de Na divisé, se limite au mélange des réactifs sous atmosphère inerte.

Grâce à la transformation quantitative des réactifs mis en jeu, les opérations d'extraction et de purification du produit final sont très réduites et les rendements élevés.

Par ailleurs, les courtes durées de réaction et les températures très modérées sont appréciables lorsqu'on opère sur des produits fragiles tels les glucides.

A partir d'une étude systématique en fonction des caractéristiques du substrat hydroxylé, et avec divers halogénures d'ammonium quaternaire, la définition d'un schéma réactionnel est en cours. Nous pensons que l'on peut d'ores et déjà, attribuer l'exaltation de la réactivité de l'alcoolate à la formation d'une paire d'ions  $\text{RO}^-\|\text{N}^+(\text{Bu})_4$  (6) d'autant plus lâche que le site hydroxylé est plus encombré.

Les possibilités d'extension à d'autres substrats, ainsi qu'à d'autres types de réaction sont également étudiées au Laboratoire.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1) C.M. Mc CLOSKEY, mise au point : Advan. Carbohydr. Chem., 12, 137 (1957)
- 2) B.A. STOOCHNOFF and N.L. BENOITON, Tetrahedron Lett., 1, 21 (1973) et réf. citées
- 3) L.F. CHRISTENSEN and A.D. BROOM, J. Org. Chem., 37, 3398 (1972)
- 4) R.L. WHISTLER and W.C. LAKE, Methods Carbohydr. Chem., 6, 286 (1972)
- 5) S. CZERNECKI, C. GEORGOU LIS et C. PROVELENGHIU, Tetrahed. Lett. 31 2623 (1975)
- 6) A. BRANDSTROM, "Preparative Ion Pair Extraction" Hässle Ed. Stockholm (1975), §7  
A noter, toutefois, qu'il s'agit d'exaltation de la réactivité de la paire d'ions et non d'un phénomène de transfert de phase, cf. p.103.