

Sucres branchés : Epoxydation stéréospécifique de désoxy-2 méthylène-2C D-pentoses . Synthèse de méthyl glycosides de l'épíhamamélose et de l'hamamélose

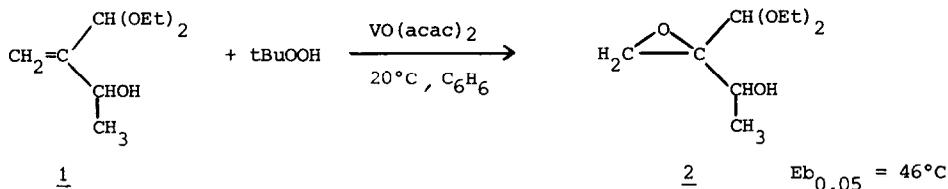
Jean-Claude Depezay et Annie Duréault

Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure associé au C.N.R.S.
 et Université René Descartes (Paris V)
 24 rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05, France.

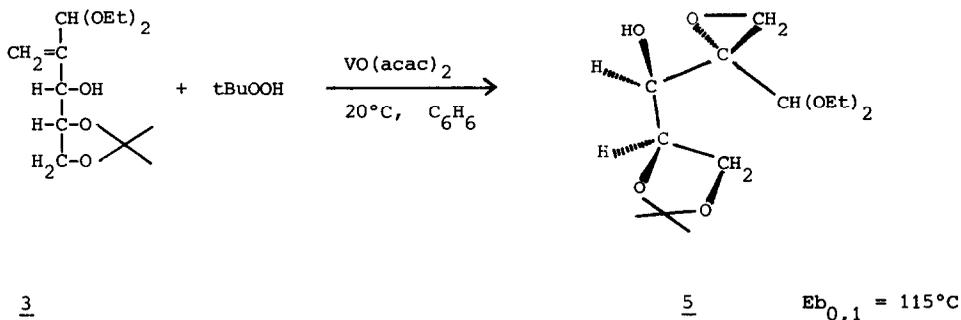
(Received in France 9 January 1978; received in UK for publication 5 June 1978)

Les désoxy-2 méthylène-2C D-pentoses (1) sont transformés en hydroxyméthyl-2C D-pentoses par une époxydation stéréospécifique suivie d'une ouverture régiospécifique de l'époxyde.

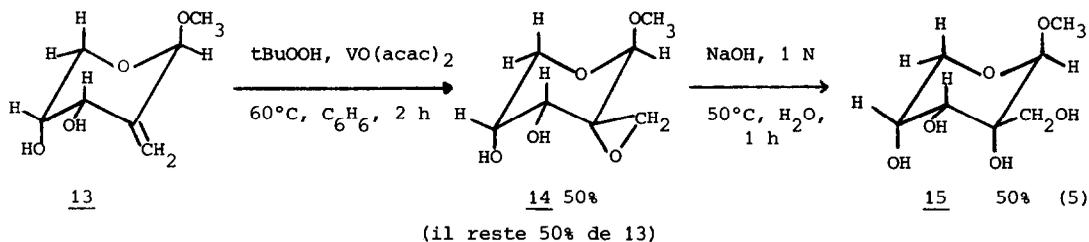
Les résultats de l'époxydation des alcools allyliques secondaires montrent qu'en série acyclique (2), (3), la méthode de K.B. Sharpless (3) (hydroperoxyde de tertibutyle - catalyseur; oxyde de diacétylacétonato vanadium IV) présente une bonne stéréosélectivité. Nous montrons que cette méthode est compatible avec la présence d'une fonction acétal allylique en réalisant l'époxydation de diéthoxy-1,1 méthylène-2 butanol-3 (4). La réaction conduit à un seul époxyde avec 70% de rendement après distillation (5).



Lorsque l'époxydation a lieu sur l'acétal diéthylique du désoxy-2 méthylène-2C O-isopropylidène-4,5 D-érythro pentose 3 (1) et sur l'acétal diéthylique du désoxy-2 méthylène-2C O-isopropylidène-4,5 D-thréo pentose 4 (1), on obtient dans chacun de ces cas un seul époxyde avec un rendement de 60% (5), (6), (7).

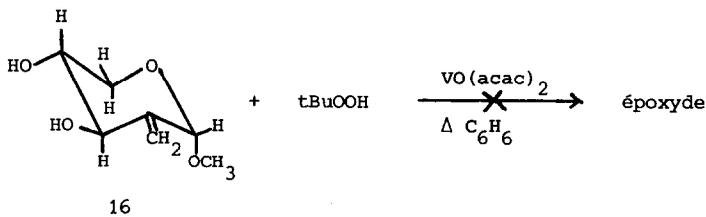


Nous avons appliqué ensuite cette méthode d'époxydation aux glycols cycliques 13 et 16 (1). Le méthyl désoxy-2 méthylène-2C β-D-érythro pentopyrannoside 13, qui dérive de 3, est époxydé en 14 et conduit à l'hydroxyméthyl pyrannoside 15. Les caractéristiques de 15 sont identiques à celles du méthyl glycoside de l'hamamélose (hydroxyméthyl-2C D-ribose). Ce résultat montre qu'il s'est formé l'époxyde syn par rapport aux deux hydroxyles.



15 Méthylglycopyrannoside de l'hamamélose F = 134°C (sublimé), ((9), (12) F = 133-134°C)
 $[\alpha]_D^{23} = -153^\circ$ (C = 1 MeOH) ; ((12) $[\alpha]_D^{24} = -149,3^\circ$ (C = 1, MeOH).

Le méthyl désoxy-2 méthylène-2C α-D-thréo pentopyrannoside 16 qui dérive de 4 n'est pas époxydé dans ces conditions.



Ces résultats peuvent s'interpréter en considérant que les deux fonctions alcool secondaire sont liées au vanadium dans le complexe intermédiaire. La géométrie de ce complexe permet dans le cas de 13, pour lequel les groupes hydroxyles sont axial-équatorial, de mettre à proximité le groupe peroxyde lié au vanadium et la double liaison, l'époxydation a lieu en direction axiale. Dans le cas de 16, pour lequel les deux hydroxyles sont équatoriaux, la géométrie du complexe ne permet pas l'époxydation.

Si, par contre, l'époxydation est effectuée par l'acide paranitro perbenzoïque, la réaction a lieu pour 13 et pour 16, mais il se forme dans chaque cas un mélange d'époxydes diastéréoisomères. Dans le cas de 13, les époxydes sont obtenus dans le rapport 85/15, l'époxyde 14 étant majoritaire.

L'étude de la réactivité des époxydes obtenus à partir des dérivés de désoxy-2 méthylène-2C pentoses acycliques et cycliques est poursuivie pour atteindre des sucres branchés variés.

Spectres RMN des composés 5, 6, 8, 12, 14, 15.

RMN ^1H (δ , 90 MHz) ; RMN ^{13}C (δ par rapport au TMS, D_2O ; 22,63 MHz).

5 RMN ^1H (CDCl_3) : 4,55 (s, 1H, H_1) ; 4,05 (m, 4H, $\text{H}_3\text{H}_4\text{H}_5\text{H}_5'$) ; 2,9.3 (2d, 1H, 1H CH_2 -époxyde J = 5 Hz).

6 RMN ^1H (CDCl_3) : 4,6 (s, 1H, H_1) ; 4,35 (m, 1H, H_4) ; 4,1 - 3,3 (m, 7H, H_3 , H_5 , H_5' , $2\text{OCH}_2\text{CH}_3$) ; 3.2,8 (2d, 1H, 1H, CH_2 -époxyde J = 7 Hz).

- 8 RMN ^1H (D_2O) : 4,9 (2s, 1H, H_1) ; 4,2 - 3,4 (m, 8H) ; 1,2 (t, 3H) .
 RMN ^{13}C : C_1 : - 107,0 . - 102,2 (maj) ; C_3 : - 77,0 . - 76,1 (maj) ; $\text{C}_2 \cdot \text{C}_4$:
 - 86,1 . - 82,6 . - 81,9 . - 80,2.
- 12 RMN ^1H (D_2O) : 5 . 4,9 (maj) (2s, 1H, H_1) ; 4,4 (m, 1H, H_4) ; 4,1 (dd, 1H, H_3) ;
 3,9 - 3,4 (m, 6H) ; 1,2 (2t, 3H) .
 RMN ^{13}C : C_1 : - 106,6 (maj) . - 103,4 ; C_3 : - 76,0 . - 74,5 (maj) ; $\text{C}_2 \cdot \text{C}_4$:
 - 83,6 (maj) . - 82,4 . - 82,0 . - 80,2 (maj).
- 14 RMN ^1H (CDCl_3) : 4,2 (s, 1H, H_1) ; 4,15 - 3,7 (m, 4H, H_3 , H_4 , H_5 , H_5) ; 3,4 (s, 3H, OCH_3) ;
 3,05 . 2,6 (2d, 1H, 1H, CH_2 -époxyde $J = 5$ Hz).
- 15 RMN ^1H (D_2O) : 4,7 (s, 1H, H_1) ; 4 - 3,6 (m, 6H, H_3 , H_4 , H_5 , H_5 , CH_2OH) ; 3,45 (s, 3H,
 OCH_3) .
 RMN ^{13}C : C_1 : - 101,6 ; C_2 : - 74,9 ; $\text{C}_3 \cdot \text{C}_4$: - 68,8 . - 65,8 ; $\text{C}_5 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$:
 - 63,0 . - 62,9 ; OCH_3 : - 55,4.

Bibliographie

- (1) J.C. Depezay et Y. Le Merrer, Tetrahedron Letters, publication précédente.
- (2) a) J.L. Pierre, P. Chautemps et P. Arnaud, Bull. Soc. Chim. France, 1317, (1968).
 b) P. Chautemps et J.L. Pierre, Bull. Soc. Chim. France, 2899, (1974).
 c) P. Chautemps et J.L. Pierre, Tetrahedron, 32, 549, (1976).
- (3) a) K.B. Sharpless et R.C. Michaelson, J. Amer. Chem. Soc., 95, 6136, (1973).
 b) S. Tanaka, H. Yamamoto, H. Nozaki, K.B. Sharpless, R.C. Michaelson et J.D. Cutting, J. Amer. Chem. Soc., 96, 5254, (1974).
 c) T. Itoh, K. Kaneda et S. Teranishi, Chem. Comm., 421, (1976).
- (4) J.C. Depezay et Y. Le Merrer, Tetrahedron Letters, 2751, (1974).
- (5) Les rendements indiqués correspondent à des produits purifiés par distillation ou recristallisation, présentant une analyse conforme.
- (6) Si l'époxydation est effectuée sur le mélange de 3 et 4 (70%, 30%), on obtient les époxydes 5 et 6 dans les mêmes proportions. Ils peuvent être séparés par CPV (colonne Carbowax 20 M 10% ; 160°C).
- (7) La stéréochimie proposée pour les époxydes 5 et 6 est en accord avec celle qui est prévue par (2) et par (3).
- (8) Le spectre de RMN ^{13}C de 8 est compatible avec deux anomères de structure furannoside. La formation de l'éthyl glycoside dans le méthanol indique que la transacétalisation est moins rapide que l'ouverture de l'acétonide.
- (9) W.G. Overend et N.R. Williams, J. Chem. Soc., 3446, (1965).
- (10) Ces résultats ont été présentés au colloque : "Progrès récents dans la chimie des glucides", Assemblée annuelle de la Société Chimique de France, 24 mai 1977, Orléans.
- (11) a) R.C. Michaelson, R.E. Palermo et K.B. Sharpless, J. Amer. Chem. Soc., 99, 1990, (1977).
 b) A.O. Chong et K.B. Sharpless, J. Org. Chem., 42, 1587, (1977).
- (12) H. Paulsen, V. Sinnwell et P. Stadler, Chem. Ber., 105, 1978 (1972).