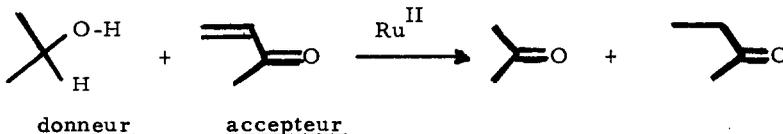


TRANSFERT CATALYTIQUE D'HYDROGENE
IV. OXYDOREDUCTION CATALYTIQUE DE SEMIACETALS
ET SUCRES REDUCTEURS.

G. Descotes, J. Sabadie et D. Sinou

Laboratoire de Chimie Organique II, ERA du CNRS n°689, E. S. C. I. L.
Université Claude Bernard LYON I, 69621 Villeurbanne, France.

Les sucres non réducteurs peuvent servir de donneurs d'hydrogène dans la réaction de transfert d'hydrogène vis-à-vis d'étones telles que la benzalacétophénone^{1,2}. L'oxydation de tels donneurs est généralement régiosélective et permet d'accéder à des cétosucres³.



Récemment, VAN BEKKUM et al⁴ signale que par catalyse hétérogène (Pd, Pt), les sucres réducteurs sont aisément transformés en milieu alcalin en lactones avec une grande sélectivité.

Dans le cas des conditions de la réaction de transfert d'hydrogène précédemment étudiée, le processus d'oxydation est facilement obtenu en présence d'un large excès d'accepteur à 25°C. Le transfert, suivi par dosage de la benzalacétophénone réduite, est quantitatif pour le di-O-isopropylidène-2,3;5,6-D-mannofuranose 1 qui est oxydé en di-O-isopropylidène-2,3;5,6-D-mannofuranolactone 2. De même, l'oxydation est quantitative et régiosélective pour le O-isopropylidène-2,3-D-ribose 4 à température ordinaire et au bout de 24 heures. Cependant, de faibles quantités de sucre réduit 3 peuvent être décelées en cours de transformation pour des taux d'accepteurs plus faibles (tableau I).

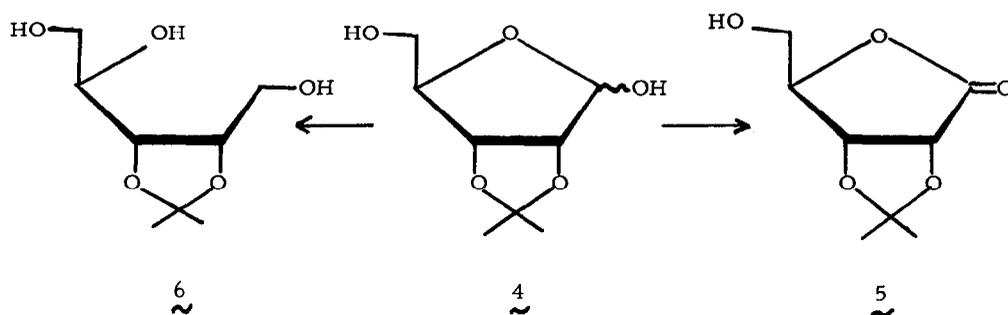
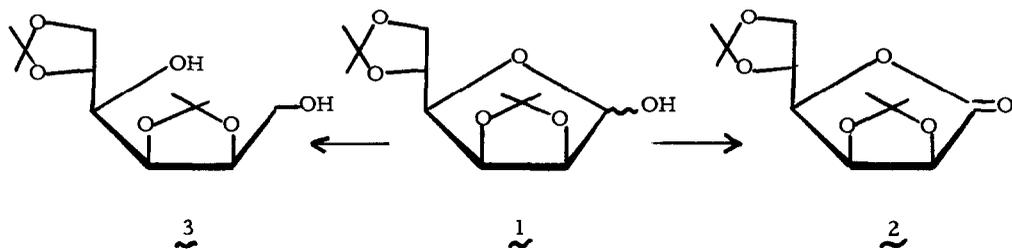


TABLEAU I

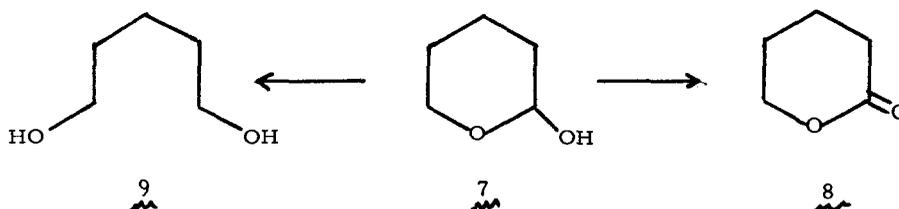
Conversion de 1 en 2 + 3 ($t^\circ\text{C} = 25^\circ\text{C}$; 24 heures ; solvant : anisole ;

$[\text{1}] = 0,1 \text{ M}$; $[\text{1}]/[\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4] = 25$.

[benzalacétophénone] / [1]	conversion accepteur %	%	
		2	3
4	88	95	5
2	75	88	12
1	46	73	27
0	-	45	45

En outre, en l'absence d'accepteur, on observe une oxydo-réduction à 25°C du sucre 1 (ou 4) en di-O-isopropylidène-2, 3;5, 6 D-mannofuranolactone 2 et en di-O-isopropylidène-2, 3;5, 6-D-mannitol 3 (ou en O-isopropylidène-2, 3-D-ribonolactone 5 et en O-isopropylidène-2, 3-D-ribitol 6) obtenus en quantités équimoléculaires. Cette oxydoréduction est surtout obtenue avec le catalyseur frais $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ alors que d'autres systèmes catalytiques se sont avérés inactifs tels $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, $\text{RhH}(\text{PPh}_3)_4$ et $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$. Ce comportement particulier de $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ est à rapprocher des résultats récemment obtenus avec ce même catalyseur par HORINO et al.⁵ dans la réaction de type TISHCHENKO d'autocondensation des aldéhydes en esters.

Ainsi, les réactions d'oxydoréduction et de transfert des sucres réducteurs sont compétitives et leurs cinétiques ont été étudiées plus systématiquement avec le tétrahydropyranol-2 7 qui peut se transformer en δ -valérolactone 8 et pentane-diol-1,5 9 composés facilement dosables par chromatographie en phase vapeur.



Pour ce composé, la transformation de 7 en 8 et 9 est spontanée (quelques secondes) à température ordinaire et sans accepteur. Au bout de 30 secondes, le mélange obtenu pour une conversion de 96 % de 7 est de 59 % de 9 et 35 % de 8. Cette oxydoréduction demeure toujours plus rapide que le processus de transfert d'hydrogène si l'on ajoute au mélange comme accepteur la benzalacétophénone. Des observations similaires sont effectuées quelle que soit la température, même à 140° avec un catalyseur en régime et des quantités stoechiométriques d'accepteur ⁶.

L'analyse cinétique ⁶, l'étude mécanistique et les applications ⁷ de ces réactions d'oxydoréduction et de transfert sont en cours d'étude sur divers glycols, itols et substrats glucidiques.

1. G. Descotes et D. Sinou, Tetrahedron Letters, 4083 (1976).
2. G. Descotes, D. Sinou et J. P. Praly, Bull. Soc. chim., 153 (1978).
3. G. Descotes, D. Sinou et J. P. Praly, Carbohydr. Res., à paraître.
4. G. de Wit, J. J. de Vlieger, A. C. Kock van Dalen, A. P. G. Kieboom et H. Van Bekkum, Tetrahedron Letters, 1327 (1978).
5. H. Horino, T. Itô et A. Yamamoto, Chem. Letters, 17 (1978).
6. G. Descotes et J. Sabadie, Travaux en cours.
7. G. Descotes, Communication au "IX^e International Symposium on Carbohydrates", Londres, 1978.

(Received in France 10 May 1978; received in UK for publication 7 July 1978)