

DEBLOCAGE D'HYDROXYLES, EN SERIE GLUCIDIQUE,
PAR OXYDATION ANODIQUE D'ETHERS-OXYDES ARYLIQUES

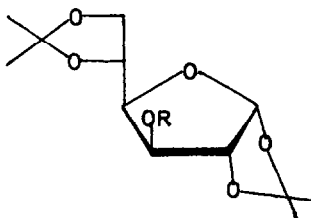
S. CZERNECKI et G. GORSON

Laboratoire de Cinétique et Mécanismes de Réactions Organiques, Equipe de Recherche associée à l'Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75230 Paris, Cedex 05

Les éthers-oxydes benzyliques sont généralement coupés, pour régénérer l'hydroxyle, par des méthodes de réduction(1). Ces méthodes ne sont pas sélectives et sont, de ce fait, généralement utilisées dans l'étape ultime de la synthèse. Même la méthode de réduction électrochimique à potentiel contrôlé ne permet pas la coupure sélective de ces éthers-oxydes, car de nombreux groupements protecteurs sont réduits avant ceux-ci(2). Cette observation nous a incités à nous tourner vers une méthode d'oxydation anodique pour laquelle l'ordre de réactivité serait inversé, permettant le déblocage des éthers-oxydes aryliques en présence d'autres groupements protecteurs.

L'oxydation électrochimique des éthers-oxydes aryliques $\text{ArCH}_2\text{-O-R}$ a déjà été réalisée sur des molécules simples et permet d'obtenir l'aldéhyde arylique ArCHO (3) et l'alcool ROH (4) avec des rendements acceptables (70-80%).

L'oxydation étant plus facile(6) lorsque le noyau aromatique est substitué par des groupements donneurs d'électrons, cette étude a été réalisée, dans un premier temps, sur le 3-O-p-anisyl-1,2-5,6-di-O-isopropylidène- α -D-glucofurannose (II), obtenu aisément (Rdt=95%) par arylation du 1,2-5,6-di-O-isopropylidène- α -D-glucofurannose(I) à l'aide du chlorure de p-anisyle, selon (5). L'huile obtenue est purifiée par chromatographie sur gel de silice ($[\alpha]_D^{20} = -22,8^\circ$, $c=2,5, \text{CHCl}_3$).



(I) R = H

(II) R = $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2$

Le mode opératoire est le suivant: un béccher contient trois électrodes, une cathode de platine, une anode (disque de platine tournant) et une électrode au calomel saturé. Le bain électrolytique (200 ml de LiClO_4 0,1M dans des mélanges acétonitrile-eau) contient 5 mmoles de (II) et 0,5 ml de pyridine (3a) sauf pour l'essai n°5. Le potentiel est fixé par un potentiostat Tacussel PRT 20-2(8) à 1,85 v (6), l'intensité du courant est env. 0,7A. Lorsque la chromatographie sur couche mince de silice indique la disparition complète de (II), l'acétonitrile est évaporé sous pression réduite, la phase aqueuse portée à 250 ml et extraite en continu avec 100 ml d'oxyde d'éthyle. Après séchage et évaporation, on isole(I)

Essai n°	% H ₂ O/ CH ₃ CN	Rendement électrique %	Rendement en (I) %	F °C (★)	$[\alpha]_D^{20}$ (★) (c=1, CHCl ₃)
1	10	29	63	103,5 - 104,5	-11,2°
2	15	30	70	104,5 - 105,5	-11,3°
3	20	22	70	105 - 106	-11,4°
4	30	23	75	105 - 106	-11,4°
5	30	20	80	105 - 106	-12,3°

(★) Ces mesures sont effectuées sur le brut obtenu sans purification préalable. Après recristallisation dans le méthylcyclohexane, ces valeurs deviennent : F=109-110°C, $[\alpha]_D^{20} = -12,80^\circ$, (c=6,6, CHCl₃); Litt.(7), F=110-111°C, $[\alpha]_D^{20} = -13,5^\circ$ (CHCl₃)

Il ressort de ce tableau que cette coupure oxydante permet le déblocage avec un rendement acceptable. Nous avons noté une augmentation de ce rendement avec la teneur en eau du solvant et, corrélativement, une diminution de la quantité de polymères (non identifiés) obtenus. L'adjonction de pyridine préconisée par O.R. Brown (3a) pour favoriser l'oxydation aux dépens de la polymérisation ne nous paraît pas utile dans le cas des glucides; en effet, le meilleur rendement a été obtenu lors d'essais réalisés sans pyridine. Il faut également remarquer que la configuration du carbone fonctionnel n'est pas modifiée lors du déblocage, comme le montre la valeur du pouvoir rotatoire spécifique du produit obtenu.

Les possibilités d'extension de cette méthode de déblocage à des substrats contenant d'autres groupements protecteurs sont actuellement étudiées au laboratoire.

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES.

- 1) J.F.W.McOMIE, "Protective groups in Organic Chemistry" Plenum Press, New-York, N.Y., (1973)
- 2) V.G. MAIRANOVSKY, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 281, (1976).
- 3) a) O.R. BROWN, S. CHANDRA et J.A. HARRISON, J. Electroanalyt. Chem. Interfacial Electrochem. 34, 505, (1972) et 38, 185, (1972).
b) E.A. MAYEDA, L.L. MILLER et J.F. WOLF, J. Amer. Chem. Soc., 94, 6812, (1972).
c) R.F. GARWOOD, NASER-UD-DIN et B.C.L. WEEDON, J. Chem.Soc.Perkin I, 2471 (1975).
- 4) S.M. WEINREB, G.A. EPLING, R. COMI et M. REITANO, J.Org.Chem., 40, 1356, (1975).
- 5) S. CZERNECKI, C. GEORGOULIS et C. PROVELENGHIOU, Tetrahedron Let., 3535, (1976)
- 6) Les vagues d'oxydation des alcools benzylique, p-méthyl benzylique et p-méthoxybenzylique sont respectivement à 2,2 v, 2,1 v et 1,85 v par rapport à une électrode au calomel saturée (ECS).
- 7) O.T. SCHMIDT, Meth.Carbohydr.Chem., 2, 318 (1966).
- 8) Nous remercions M. Tohier, Maître-assistant à l'ENSET (Cachan) d'avoir bien voulu mettre à notre disposition ce matériel ainsi qu'un intégrateur Tacussel IGS-N.

(Received in France 16 July 1978; received in UK for publication 5 September 1978)