

PHOTOLYSE STEREOSPECIFIQUE D'(OXO-3 BUTYL)-TETRA-O-  
ACÉTYL-2, 3, 4, 6- $\beta$ - $\underline{D}$ -GLUCOPYRANOSIDE EN SPIRO-C-1-SUCRE

Georges REMY, Louis COTTIER et Gérard DESCOTES

(Université C. Bernard LYON I, ERA du CNRS N° 689, ESCIL  
43 Boulevard du 11 Novembre 1968-69621 - Villeurbanne-France)

*Photolysis of (3-oxo butyl)-2,3,4,6-tetra-O-acetyl- $\beta$ -D-glucopyranoside leads by a stereospecific cyclisation to a C-1-spiro sugar; the conformation of the anomeric carbon is retained.*

La photolyse de l'(oxo-3 butyl)-tétra-O-acétyl-2, 3, 4, 6- $\beta$ - $\underline{D}$ -glucopyranoside conduit à une cyclisation stéréospécifique en spiro-C-1 sucre avec rétention de configuration au niveau du carbone anomère.

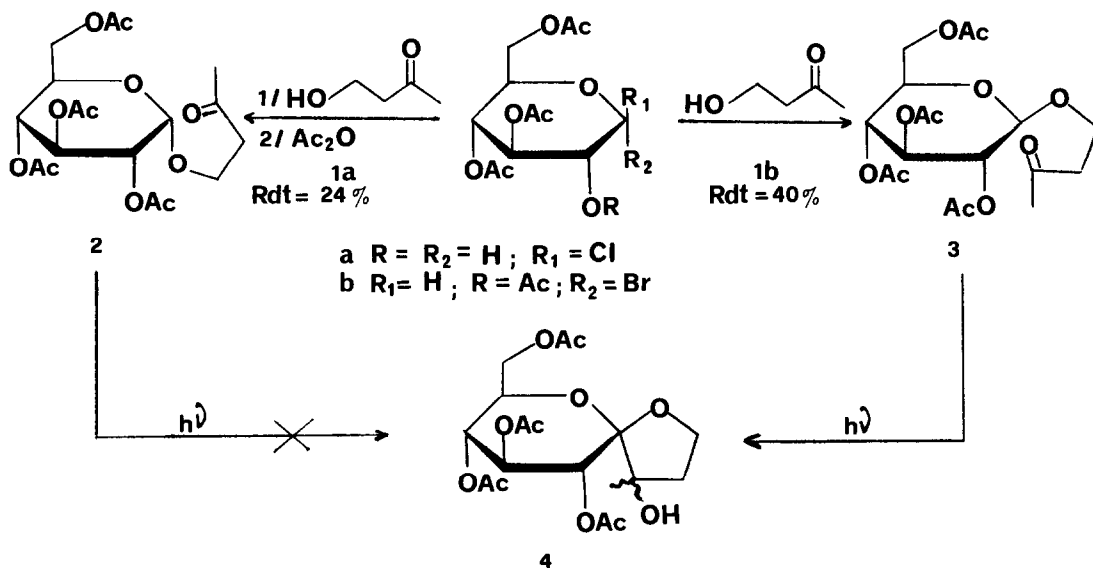
L'application de la réaction photochimique de type Norrish II aux (oxo-3 butyl)-2 tétrahydropyranes permet d'obtenir une voie de synthèse efficace de spiro-cétals <sup>1,2</sup> utilisable éventuellement pour la synthèse de polyéthers antibiotiques ionophores <sup>3</sup>. Cette photocyclisation ne présente cependant pas de caractère stéréosélectif pour la création du carbone cétalique pour des hétérocycles oxygénés substitués en 6.

La synthèse d'analogues structuraux de tels spiro-cétals en série glucidique a permis d'observer une photocyclisation identique mais de caractère stéréospécifique pour l'anomère gluco  $\beta$ -( $\underline{D}$ ) **3** présentant un groupe acétate en C-2.

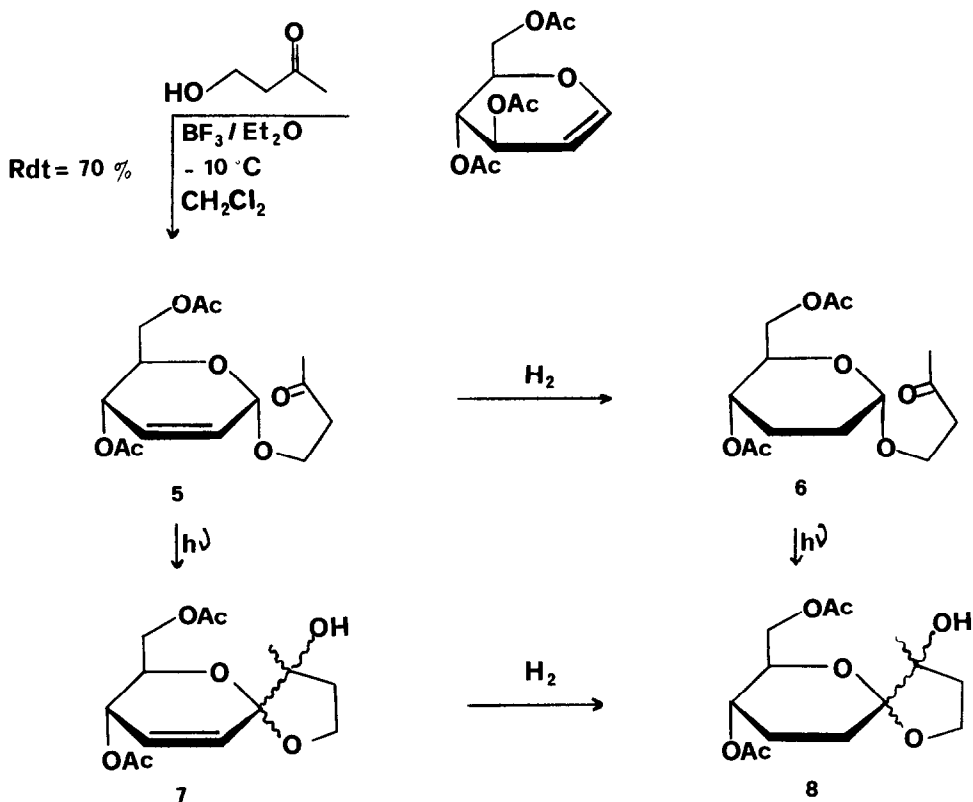
La réaction de Koenigs-Knorr appliquée à **1a** <sup>4</sup> ou **1b** <sup>5</sup> utilisant l'hydroxy-4 butanone-2 permet de préparer de façon stéréospécifique les anomères  $\alpha$  (**2**) et  $\beta$  (**3**) (oxo-3 butyl)-tétra-O-acétyl-2, 3, 4, 6- $\underline{D}$ -glucopyranosides. Les configurations anomériques de **2** et **3** sont confirmées par les déplacements et les constantes de couplage du proton anomère (**2**  $\delta$  5,09, d,  $J_{1,2}$  4Hz ; **3**  $\delta$  4,73, d,  $J_{1,2}$  8Hz).

Si l'anomère  $\alpha$  ( $\underline{D}$ ) **2** ne se photoréarrange que lentement sans donner de produits définis, par contre l'anomère  $\beta$  ( $\underline{D}$ ) **3** en solution benzénique subit une transformation complète en 40 heures en spiro-glycoside **4** de configuration  $\beta$  ( $\underline{D}$ ) confirmée par étude en <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C r. m. n. (tableau 1) et par cristallographie <sup>6</sup>. Les isomères cis et trans de **4** au niveau du cycle tétrahydrofurannique sont de même aisément identifiés sur les bases de données de r. m. n. (tableau 1) signalées précédemment en série hétérocyclique <sup>2</sup> ( $\Delta$   $\delta$  CH<sub>3</sub> trans - cis = 0,2 ppm dans CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>).

Ainsi, on observe la plus grande photostabilité de l'hydrogène anomérique équatorial de **2** comme cela avait été observé avec moins de netteté en série hétérocyclique oxygénée <sup>7</sup>. En outre, la configuration  $\beta$  ( $\underline{D}$ ) de **4** indique une rétention de configuration lors de la photocyclisation de **3**.



La stéréospécificité de cette photocyclisation exige cependant la présence d'un groupe acétate en C-2. En effet, les dérivés  $\alpha$  (D) **5** et **6** préparés par application de la réaction de Ferrier <sup>8</sup> au tri-O-acétyl-3, 4, 6-D-glucal se photocyclisent en donnant les mélanges de stéréoisomères prévisibles.



Les paires de stéréoisomères obtenus respectivement pour **7** et **8** (tableau 1) indiquent que la réaction de photocyclisation est possible pour des anomères  $\alpha$  (D) et qu'elle se déroule sans stéréosélectivité particulière.

La présence du groupe acétate en C-2 rend donc stéréospécifique la photocyclisation du seul anomère  $\beta$  (D) **3**. L'influence de la configuration du groupe acétate est actuellement étudiée en vue d'interpréter cet effet et de généraliser cette photocyclisation.

Tableau 1

Données physiques et spectrales des spiro C-1-sucres.

	Rdt* (%)	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub> ** (CHCl <sub>3</sub> )	F°C	RMN <sup>1</sup> H (CD <sub>3</sub> COCD <sub>3</sub> )		<sup>13</sup> C (CCl <sub>4</sub> )			
				$\delta$ CH <sub>3</sub>	$\delta$ OH	C-1	C-9	Me	
<b>4</b>	<u>cis</u>	11	-3 (c, 1.0)	116	1,28	3,70	102,8	79,1	22,0
	<u>trans</u>	33	-16,1 (c, 1.0)	134	1,54	2,80	106,0	80,8	21,8
<b>7</b>	a } b }	13	-	liq.	1,33	2,72 2,82			
	c	7	+180 (c, 1.0)	74	1,28	2,20			
	d	6	+141 (c, 1.0)	liq.	1,30	3,05			
	<b>8</b>	a	8	-6,6 (c, 1.0)	68	1,23	2,83	103,2	78,9
	b	4	+67,2 (c, 0.4)	liq.	1,23	2,74	102,9	78,6	21,4
	c } d }	21	+77 (c, 1.0) +7,5 (c, 0.9)	liq.	1,33	2,43 2,82	106,4 106,2	80,7 80,3	21,0 21,0

\* Rendement en produit pur calculé à partir de la quantité de produit mise en jeu.

\*\* Les pouvoirs rotatoires ont été pris à températures différentes.  
26°C pour **4** et 24°C pour **7**, **8a** et **8b**; 25°C pour **8c** et 20°C pour **8d**.

BIBLIOGRAPHIE

1. C. BERNASCONI, L. COTTIER et G. DESCOTES, Bull. Soc. Chim. Fr., 101 et 107 (1977).
2. L. COTTIER et G. DESCOTES, J. Heterocycl. Chem., 1271 (1977).
3. a. J. F. BLOUNT, R. H. EVANS, C. M. LIU, T. HERMANN et J. W. WESTLEY, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 853 (1975).  
b. G. JEMINET, Ann. Biol., 15, 449 (1976).  
c. T. FUKUYAMA, B. VRANESIC, D. P. NEGRI et Y. KISHI, Tetrahedron Lett. 2741 (1978).
4. P. BIRGL et H. KEPPLER, Ber., 59, 1588 (1926).
5. R. U. LEMIEUX, Methods Carbohydr. Chem., 2, 221 (1963).
6. G. REMY, L. COTTIER et G. DESCOTES, R. FAURE, H. LOISELEUR et G. THOMAS-DAVID, Acta. Crystallogr. (1979) à paraître.
7. C. BERNASCONI et G. DESCOTES, C. R. Acad. Sci., Sér. C, 280, 469 (1975);  
R. D. Mc KELVEY, Carbohydr. Res., 42, 187 (1975);  
K. HAYDAY et R. D. Mc KELVEY, J. Org. Chem., 41, 2222 (1976).
8. R. J. FERRIER et N. PRASAD, J. Chem. Soc. (C), 570 (1969).

(Received in France 16 February 1979)