

REDUCTION STEREOSELECTIVE D'HALOGENURES DE GLYCOSYLES
PAR LE DEUTERIURE DE TRIBUTYLETAIN

Jean-Pierre PRALY

Laboratoire de Chimie Organique II, associé au C. N. R. S.
Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon
43 Boulevard du 11 Novembre 1918. 69622. Villeurbanne (France).

Abstract : The reduction of several glycosyl halides by tributyltin deuteride is shown to proceed with a high stereoselectivity, favouring α -attack.

Les réactions radicalaires, bien que rarement envisagées dans la série des sucres¹ et obéissant à une stéréosélectivité mal connue^{2,3}, sont cependant susceptibles d'apporter une contribution féconde à l'étude de la réactivité anomérique.⁴⁻⁶

Afin de préciser la stéréosélectivité des réactions intermoléculaires au niveau du carbone anomère, la réduction des halogénosucres par le deutériure de tributylétain⁷⁻⁹ (Bu_3SnD), a été appliquée au cas des bromure et chlorure de tétra-O-acétyl-2, 3, 4, 6- α (et β)-D-glucoopyranosyle 1, 2 et 3¹⁰, du chlorure de di-O-isopropylidène-2, 3 : 5, 6- α -D-mannofuranosyle 4¹¹ et comparée à la réduction stéréospécifique par LiAlD_4 ¹² (Schéma I).

Ces réductions ont été obtenues par voie thermique dans les conditions de AUGÉ et DAVID⁸ et par voie photochimique, selon le protocole suivant :

Un tube de quartz (diam = 27 mm) immergé partiellement dans l'eau glacée et rempli d'une solution agitée contenant l'halogénosucrose (0,62 mmoles), l'azobisisobutyronitrile (AIBN, 25 mg), le tributylstannane (3 mmoles) dans 15 ml de benzène et 15 ml de toluène sec, est éclairé par une lampe à vapeur de mercure (moyenne pression, 100 watts) placée à 5 cm. En fin de réaction, la solution, concentrée, est chromatographiée⁸ pour l'étude RMN-¹H (80 MHz) des anhydro itols formés (Tableau I).

Remerciements : Je tiens à exprimer à Monsieur le Professeur G. DESCOTES mes très sincères remerciements pour ses encouragements et l'intérêt porté à ce travail.

Cette étude confirme les observations antérieures ⁸, en particulier la moindre réactivité des chlorures ⁹ qui ne sont totalement réduits qu'en l'absence d'oxygène et l'homolyse plus aisée des liaisons d'orientation axiale ¹³⁻¹⁵ mise en évidence par la réduction compétitive de 2 et 3. Surtout, la comparaison des signaux obtenus par RMN-¹H pour les hydrogènes portés par le carbone anomère (δ : 2,95 et 3,95 ou 3,0 et 3,9 ppm) des divers anhydro itols issus de la réduction de 1, 2, 3 ou 4 respectivement, montre que la deutériation par Bu₃SnD est fortement stéréosélective avec attaque α largement prédominante ($\frac{5}{7} \gg \frac{9}{1}$) ou exclusive ² (4 \rightarrow 8 seulement) (Tableau I). Ces résultats montrent que la configuration des produits de réduction, indépendante de celle des halogénures initiaux, est soumise à un contrôle stéréoelectronique ¹⁶ et ils s'interprètent en généralisant aux radicaux éthers les caractéristiques des radicaux carbonés acétaliques, notamment leur interconversion aisée et rapide ^{5,17} et la stabilité conformationnelle de la forme privilégiée où l'orbitale semi-occupée est d'orientation axiale ¹⁷.

L'intérêt de cette approche radicalaire réside donc dans la forte stéréosélectivité α obtenue en présence d'un groupe acétate en C-2 ¹⁸ qui favorise, par participation, la stéréosélectivité β des réactions ioniques usuelles ¹⁹. Sa généralisation et son application en synthèse osidique sont envisagées.

5 : Cristaux transparents en forme de losange (83%) ; F : 67-68° (éther-éther de pétrole) ^{12,20} ; $[\alpha]_D^{20} + 39^\circ$ c 1,4, chloroforme ; RMN^x : δ : 3,95 (d, 1H, J_{1,2} 4,8, H-1) :

6 : Cristaux transparents en forme de losange (83%) ; F : 68-69° (éther - éther de pétrole) ^{8,12,20} ; $[\alpha]_D^{20} + 41^\circ$ c 0,8, chloroforme ; RMN^x : δ : 2,95 (t, 1H, J_{1R,1S} 10,8, J_{1R,2} 10,8, H-1_R) ; 3,95 (1H, J_{1S,1R} 10,8, J_{1S,2} 4,8, H-1_S).

8 : Cristaux blancs (82%) ; F : 33,5° (hexane) , $[\alpha]_D^{20} - 57^\circ$ c, 0,9, chloroforme ; RMN^x : δ : 3,9 (s, 1H, H-1). La microanalyse est correcte.

9 ²¹ : RMN^x : δ : 3,0 (dd, 1H, J_{1R,2} 3,6, J_{1R,1S} 10,8, H-1_R) ; 3,9 (d, 1H, J_{1S,1R} 10,8, H-1_S).

10 : Obtenu en mélange avec 8 (respectivement 80 : 20) . Huile incolore mobile ; $[\alpha]_D^{20} - 54^\circ$ c, 1,2, chloroforme ; RMN^x : δ : 3,0 (d, 1H, J_{1,2} 3,0, H-1) .

x : C₆D₆ : déplacement chimique (δ) en ppm par rapport à Me₄Si ;
Constante de couplage (J) en hertz.

BIBLIOGRAPHIE

1. D. H. R. BARTON, W. B. MOTHERWELL, Pure Appl. Chem., 53, 15 (1981).
2. G. E. KECK, J. B. YATES, J. Am. Chem. Soc., 104, 5829 (1982).
3. J. J. PATRONI, R. V. STICK, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 449 (1978).
4. J. P. PRALY, G. DESCOTES, Carbohydrate Res., 95, C1 (1981).
5. G. DESCOTES, Bull. Soc. Chim. Belg., 91, 973 (1982).
6. J. P. PRALY, G. DESCOTES, M. F. GRENIER-LOUSTALOT, F. METRAS, Carbohydrate Res., résultats non publiés.
7. H. G. KUIVILA, Synthesis, 499 (1970).
8. J. AUGE, S. DAVID, Carbohydrate Res., 59, 255 (1977).
9. P. KOCIENSKI, C. PANT, Carbohydrate Res., 110, 330 (1982).
10. METHODS IN CARBOHYDRATE CHEMISTRY, Academic Press, New York Londres, Vol. II, 221 (1963).
11. J. LEROUX, A. S. PERLIN, Carbohydrate Res., 67, 163 (1978).
12. A. MARADUFU, D. M. MACKIE, A. S. PERLIN, Can. J. Chem., 50, 2617 (1972).
13. G. REMY, L. COTTIER, G. DESCOTES, Can. J. Chem., 58, 2660 (1980).
14. V. MALATESTA, K. U. INGOLD, J. Am. Chem. Soc., 103, 609 (1981).
15. A. L. J. BECKWITH, C. J. EASTON, J. Am. Chem. Soc., 103, 615 (1981).
16. P. DESLONGCHAMPS, Stereoelectronic Effects in Organic Chemistry, Pergamon Press, 1982.
17. V. MALATESTA, R. D. Mc KELVEY, B. W. BABCOCK, K. U. INGOLD J. Org. Chem., 44, 1872 (1979).
18. L. SOMSAK, G. BATTA, I. FARKAS, Carbohydrate Res., 106, C4 (1982).
19. A. F. BOCHKOV, G. E. ZAIKOV, Chemistry of the O-glycosidic Bond : Formation and Cleavage, Pergamon Press, 1979.
20. N. K. RICHTMYER, C. S. HUDSON, J. Am. Chem. Soc., 65, 64 (1943).
21. A. B. FOSTER, W. G. OVEREND, J. Chem. Soc., 680 (1951).

(Received in France 22 March 1983)