

Note

Nouvelle voie d'accès aux 1,5-anhydro-hexitols et -pentitols peracétylés

JACQUES AUGÉ ET SERGE DAVID

*Laboratoire de Chimie Organique Multifonctionnelle, Bât. 420, Université de Paris-Sud,
91405 Orsay (France)*

(Reçu le 14 février 1977; accepté le 30 mars 1977)

On sait que le tributylstannane réduit les dérivés halogénés selon un mécanisme radicalaire¹. L'application de cette réaction à cinq chlorures de pyranosyle peracétylés nous a donné les 1,5-anhydropolyols peracétylés correspondants. Il y a donc réduction sélective de la liaison carbone-chlore. La réaction est rapide dans le benzène au reflux, et les produits sont facilement séparés des composés organostanniques par chromatographie sur gel de silice (Tableau I).

Il semble que l'étude publiée la plus complète de la préparation de ces composés, soit celle de Gray et Baker², qui ont effectué l'hydrogénolyse des bromures de pyranosyle peracétylés sous une légère surpression d'hydrogène, en présence de platine et de diéthylamine, en 3–4 h à température ambiante. Il n'est pas possible de comparer strictement leur procédé au nôtre, car ces auteurs désacétylent leurs produits après réduction, pour une raison non spécifiée, et calculent les rendements sur produit brut en tenant compte des impuretés dosées par c.p.v. Notre méthode donne les peracétates comme produits finaux isolés, et nous calculons le rendement par pesée de fractions chromatographiquement homogènes. Nos rendements sont du même ordre, parfois supérieurs, à ceux de la réf. 2. Notre réaction s'effectue dans des conditions de neutralité, et, d'une façon générale, elle paraît plus commode, au moins pour les petites quantités. On a montré récemment que l'hydrogénolyse en présence de palladium pouvait parfois conduire à un mélange compliqué^{3,4}.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

La préparation suivante est représentative du mode opératoire général:

2,3,4,6-Tétra-O-acétyl-1,5-anhydro-D-glucitol. — Au chlorure de per-O-acétyl- α -D-glucopyranose (0,255 g) dans le benzène sec on ajoute le 2,2'-azobisisobutyronitrile (25 mg) et le tributylstannane (0,88 g). Après 15 min de chauffage à reflux, la chromatographie sur couche mince de gel de silice (éther-éther de pétrole, 2:1, v/v) indique la disparition du produit de départ au profit d'un composé apparemment

TABLEAU I
RÉDUCTION RADICALAIRE DES CHLORURES DE PYRANOSYLE PERACÉTYLÉS

Configuration	Poids (mg)	Benzène (ml)	Amorceur ^a (mg)	Bu ₃ SnH (g)	Durée (min)	Rendt. (%)	P.-f. (°)	[α] _D ²⁰ (°) ^b	Littérature		Réf.
									P.-f. (°)	[α] _D ²⁰ (°)	
D-glucos	225	30	25	0,88	15	86	71-3	42,7	65-67; 73-74	38,9	5
D-galactos	300	30	30	1,5	25	75	106	49,1	65-66	40	6
D-idos	182	25	30	0,8	25	84	109-10	-26	103-5	48	7
D-mannos	420	50	50	1,5	20	70	66-7	-40,9	66	-42	8
D-xylos	510	60	60	1,76	30	85	122-3	0	132	0	9

^a2,2'-Azobisisobutyronitrile. ^bConcentration (c) voisine de 1 dans le chloroforme. ^cComposé nouveau. *Anal.* Calc. pour C₁₄H₂₀O₉: C, 50,60; H, 6,07; O, 43,33. Trouvé: C, 50,79; H, 6,09; O, 43,04.

unique (R_F 0,4). On évapore à sec et chromatographie le résidu sur une colonne de gel de silice (éther-éther de pétrole, 2:1, v/v). On obtient de fines aiguilles (0,198 g; 86 %), p.f. 71–73° (éther-éther de pétrole), $[\alpha]_D^{20} +42,7^\circ$ (c 1,4, chloroforme).

RÉFÉRENCES

- 1 J. G. NOLTES ET G. J. M. VAN DER KERK, *Chem. Ind. (London)*, (1959) 294.
- 2 G. R. GRAY ET R. BARKER, *J. Org. Chem.*, 32 (1967) 2764–2768.
- 3 S. JACOBSEN ET C. PEDERSEN, *Acta Chem. Scand.*, 27 (1973) 3111–3117.
- 4 I. LUNDT ET C. PEDERSEN, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, 30 (1976) 680–684.
- 5 N. K. RICHTMYER ET C. S. HUDSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 65 (1943) 64–67.
- 6 R. U. LEMIEUX, *Can. J. Chem.*, 29 (1951) 1079–1091.
- 7 E. J. HEDGLEY ET H. G. FLETCHER, JR., *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1615–1617.
- 8 H. G. FLETCHER, JR. ET H. W. DIEHL, *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952) 3175–3176.
- 9 H. G. FLETCHER, JR. ET C. S. HUDSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 921–924.