196. Ylides du soufre dérivés de sucres

Communication préliminaire[1])

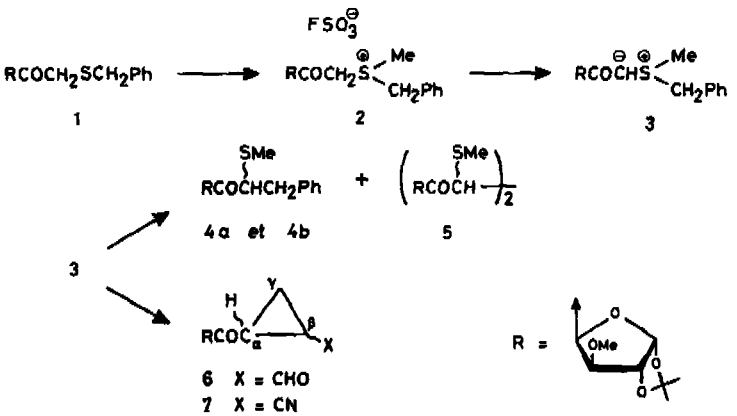
par **Jean M. J. Tronchet** et **Hansjörg Eder**

Institut de Chimie Pharmaceutique de l'Université, 30, quai Ernest Ansermet, 1211–Genève 4 (Suisse)

(23. VII. 75)

Summary. *S*-Methylation of 6-*S*-benzyl-6-deoxy-1,2-*O*-isopropylidene-3-*O*-methyl-α-D-*xylo*-6-thiohexofuranos-5-ulose (**1**) gave the expected sulfonium salt **2** which on alcaline treatment yielded the stable sulfur ylide **3**. This compound constitutes an useful synthetic intermediate in carbohydrate chemistry. On heating in 1,2-dimethoxyethane, it underwent a *Stevens* rearrangement which led to an extension of the carbon chain of the sugar and, reacted with *Michael* acceptors, it gave cyclopropanation reactions.

Les ylides du soufre constituent des intermédiaires de synthèse intéressants [1]. Nous rapportons ci-dessous le premier exemple de dérivé de sucre possédant ce type de structure et capable de ce fait de transférer sur d'autres molécules des synthons glycosylidéniques. Le sel de sulfonium **2**[2]) (F. 62–63,2°) a été obtenu avec un rendement de 86% par traitement du céto-sucre **1** [2] par du fluorosulfonate de méthyle. Il se présente comme un mélange de deux diastéréoisomères, du fait de l'asymétrie de



son atome de soufre. Traité par une base (NaOH), il fournit avec un rendement de 77% le sulfylide **3** dont la structure est établie par ses spectres UV. (absorption à

---

1) Une publication plus détaillée paraîtra ultérieurement.

2) Les analyses élémentaires, les SM. et les spectres UV., IR. et RMN. de tous les nouveaux produits décrits sont en accord avec les structures proposées.

274 nm), IR. (ν(C=O) à 1537 cm^{-1}) et de RMN. ($(CH_3)_2SO$): δH-C(6) = 3,69). L'ylide **3** qui existe également comme un mélange de deux isomères (RMN.) est suffisamment stable pour que son utilisation ne pose pas de problème particulier. Néanmoins, chauffé dans le diméthoxy-1,2-éthane, il se transforme en trois produits: **4a** (F. 122,4–125°, $[\alpha]_D^{28} = +79{,}1°$, $c = 1{,}0$, $CHCl_3$), **4b** (sirop, $[\alpha]_D^{28} = -262°$, $c = 0{,}9$, $CHCl_3$) et **5** (F. 145,4–147,3°) obtenus avec des rendements respectifs de 40, 39 et 2,8%. Les thiosucres diastéréoisomères **4a** et **4b** sont formés par un réarrangement de *Stevens* et **5** provient de la recombinaison de l'espèce radicalaire intermédiaire. Cette réaction constitue donc une nouvelle méthode d'allongement de la chaîne carbonée d'un sucre.

L'intérêt potentiel principal de **3** réside dans ses réactions avec des accepteurs de *Michael* et nous décrivons ci-dessous deux premiers exemples de ce type de réaction de cyclopropanation. Traité par de l'acroléine, **3** fournit avec un rendement de 50% un mélange qui n'a pu être résolu de deux des quatre isomères possibles de **6**. La structure de ces produits est établie par les spectres IR. [ν(C–H, cyclopropyle) à 3050 et 3095 cm^{-1}, ν(C–H, formyle) à 2735 cm^{-1}, ν(C=O) à 1705 cm^{-1}] et RMN.[3]) [δ(H–CO) = 9,25, isomère prépondérant, δH–CO = 9,18, isomère mineur] de leur mélange. En RMN., les transitions correspondant aux protons du reste cyclopropyle de l'isomère le plus abondant apparaissent aux valeurs de champs suivantes: δ(H–C(α)) = 2,40, δ(H–C(β)) = 3,04, δ(H_2–C(γ)) = 1,42–1,76. Opposé à l'acrylonitrile, **3** fournit le cyanocyclopropane **7** obtenu comme un seul isomère avec un rendement de 26%. Sa structure est établie par ses spectres IR. [ν(C≡N) à 2243 cm^{-1}, ν(C=O à 1732 cm^{-1}] et RMN. [δ(4H, cyclopropyle) = 1,48–1,93]. Ces quelques premières réactions montrent l'intérêt synthétique en chimie des sucres des ylides du soufre stabilisés.

Nous remercions le *Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique* de subsides (n° 2-8450-73 et 2-8451-73), le Professeur *A. Buchs* et *M. A. Glangetas* pour l'enregistrement des SM. et le Docteur *K. Eder* pour les analyses élémentaires.

REFERENCES

[1] *B. M. Trost & L. S. Melvin*, Jr, «Sulfur Ylides, Emerging Synthetic Intermediates» Academic Press New York 1975 et références citées.

[2] *J. M. J. Tronchet & H. Eder*, Helv. *58*, 1497 (1975).

[3]) Sauf mention contraire dans $CDCl_3$.