

- [15] J. Zsindely & H. Schmid, *Helv.* 51, 1510 (1968).
 [16] W. Reppe & Mitarbeiter, *Liebigs Ann. Chem.* 596, 38 (1955).
 [17] R. Hug, Gy. Fráter, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* 54, 306 (1971).
 [18] P. J. Ashworth, G. H. Mansfield & M. C. Whiting, *Org. Synth.* 35, 20 (1955); K. E. Schulte & K. P. Reiss, *Chem. Ber.* 87, 964 (1954).
 [19] G. F. Hennion, J. J. Sheehan & D. E. Maloney, *J. Amer. chem. Soc.* 72, 3542 (1950).
 [20] L. Piaux, M. Gaudemar & L. Henry, *Bull. Soc. chim. France* 1956, 794; J. H. Wotiz & D. E. Mancuso, *J. org. Chemistry* 22, 207 (1957); H. J. Bestmann & F. Seng, *Tetrahedron* 21, 1373 (1965).
 [21] J. Furukawa, N. Kawabata & T. Fujita, *Tetrahedron* 26, 243 (1970).
 [22] M. Bourguet & P. Daure, *Bull. Soc. chim. France* 1930, 1349, M. R. Lespieau & M. Bourguet, *ibid.* 1930, 1365.
 [23] C. D. Hurd & H. T. Bollman, *J. Amer. chem. Soc.* 56, 447 (1934).

115. Utilisation d'ylides du phosphore en chimie des sucres. XI¹⁾

Synthèse des quatre didésoxy-3,5-méthyl-3-pentoses par l'intermédiaire de sucres insaturés ramifiés

par J. M. J. Tronchet et R. Graf

Institut de chimie pharmaceutique de l'Université, 10, boulevard d'Yvoy, 1205 Genève

(23 II 72)

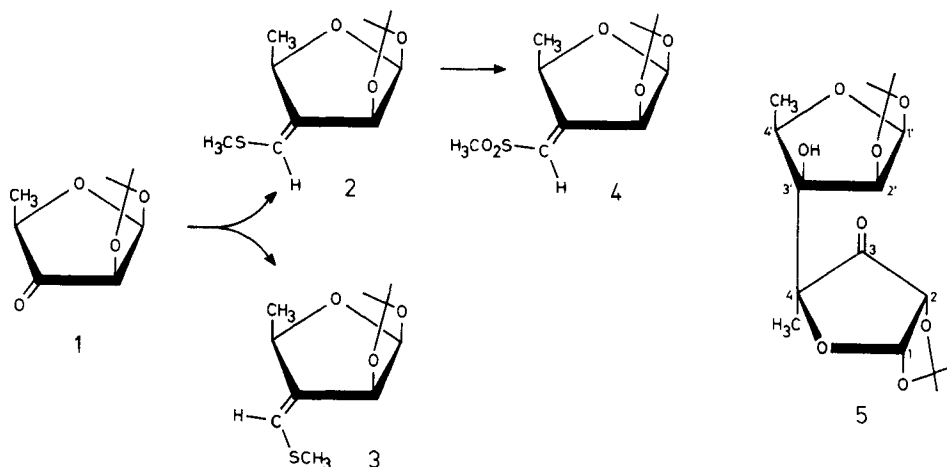
Summary. Treated with methylthiomethylenetriphenylphosphorane, 5-deoxy-1,2-O-isopropylidene- β -D-threo- and - α -D-erythro-furanos-3-uloses led with good yields to a mixture of the *cis-trans* isomers of the corresponding methylthiovinylidenic sugars. There was no inversion of configuration at C(4) with the *threo*-furanosulose and a small one (7%) with its *erythro* isomer. These unsaturated branched-chain thio-sugars are useful synthetic intermediates. For examples, the desulfurization-hydrogenation (*Raney* Nickel) of each of these alkenes afforded in good yield two 3-deoxy-3-C-methyl-pentoses epimeric at C(3) and having the same configuration at C(4) as the starting alkenes. In all cases the isomer formed by attack from the less hindered face of the double bond was the preponderant one.

Dans des communications antérieures, nous avons décrit l'application de la réaction de *Wittig* à la synthèse de sucres ramifiés portant au point de ramification, outre la chaîne latérale, un groupement hydroxyle (sucres ramifiés de type **A**) [1] [2] [3] ou un hydrogène (sucres ramifiés de type **B**) [3] [4] [5] [6]. Nous donnons ci-dessous de nouveaux exemples de l'intérêt de ces techniques en décrivant la synthèse, dans la série *D*, des quatre didésoxy-3,5-O-isopropylidène-1,2-méthyl-3-furannoses. Une partie de ces résultats a fait l'objet d'une communication préliminaire [4].

Le traitement du *céto*-sacre **1** [7] [1] par du méthylthiométhylènetriphénylphosphorane conduit à un mélange (75:25, CGL.) des sucres insaturés ramifiés **2** et **3** avec un rendement de plus de 70%. Le résidu de distillation du milieu réactionnel contient de faibles quantités (environ 10%) du dimère **5** dont la structure est prouvée par son analyse élémentaire, son SM., qui comporte des signaux de *m/e* 344 (M^+), 329 ($M^+ - 15$), 172 ($M^+/2$, monomère), son IR. ($\nu_{C=O}$ et ν_{OH}) et son spectre RMN. (en particulier un seul H-C(4)). La configuration en C(4) et C(3') n'a pu être établie de façon défini-

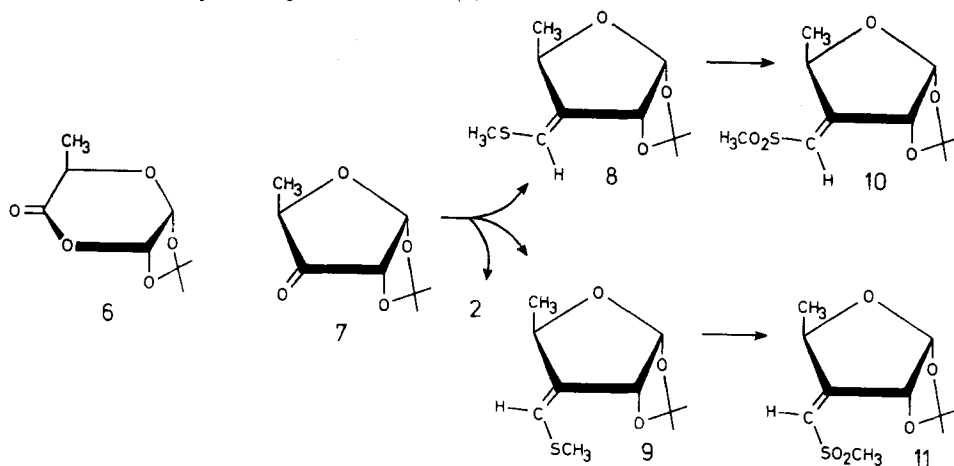
¹⁾ La référence [1] constitue la dixième communication de cette série.

tive. Néanmoins, la structure proposée, correspondant à une attaque par la face la moins encombrée du carbanion intermédiaire sur la face la moins encombrée d'une molécule de *céto*-sucre, est la plus probable. La formation de dimères de ce type a été, par ailleurs, décrite dans d'autres séries [8] [9] (cf. également [10]).



Lors de l'oxydation (RuO_4) du désoxy-5-O-isopropylidène-1,2- α -D-xylofuranose [11] selon une technique adaptée de [12], nous obtenons, outre le *céto*-sucre attendu (7), la lactone 6 dont la structure est établie sur la base de son SM. (173, $M^+ - 15$) et de son spectre RMN. (système AB, H-C(1) et H-C(2)). De telles insertions d'oxygène lors de l'oxydation de dérivés de sucres par RuO_4 ont déjà été notées [13] [9].

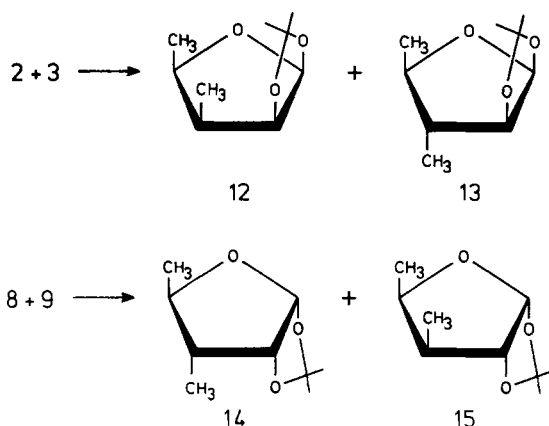
Le traitement de 7 par du méthylthiométhylènetriphénylphosphorane conduit avec un rendement de 87% aux trois sucres insaturés ramifiés 8, 9 et 2 dans les rapports de 41:52:7. L'oxydation (OsO_4 , H_2O_2) de 8 et 9 conduit respectivement aux sulfones 10 et 11. Lorsqu'on oxyde de la même façon un mélange de 2 et 3, on ne peut isoler à l'état de pureté qu'une sulfone (4).



La configuration (β -D-*thréo* ou α -D-*érythro*, *cis* ou *trans*²⁾) de chacun des sucres insaturés **2–4** et **8–11** est établie par RMN. La présence d'une constante de couplage $^4J_{2,4}$ est indicative de la configuration *érythro* et la configuration au niveau de la double liaison est déterminée en utilisant les valeurs des déplacements chimiques de H-C(2) et H-C(4), les groupements SCH₃ et SO₂CH₃, et particulièrement ce dernier, déblindant celui de ces deux protons avec lequel ils se trouvent en disposition relative *cis*oïde. Dans la série β -D-*thréo*, la différence entre les valeurs de $J_{2,3}$ de composés *cis* et *trans* est suffisamment importante pour permettre à elle seule l'attribution d'une de ces configurations. L'étude configurationnelle et conformationnelle de ces composés et d'autres furannoses à carbone 3 hybridé sp² ont fait l'objet d'une publication plus détaillée [14].

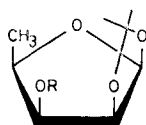
La détermination des structures des sucres insaturés ramifiés obtenus étant ainsi effectuée, nous avons pu étudier l'incidence de la configuration des *céto*-sucres de départ sur la stéréochimie des produits finaux de la réaction de *Wittig*. Ainsi, contrairement à **7**, son épimère en C(4), la cétone **1** dans laquelle H-C(4) est en position *exo* ne donne lieu à aucune inversion en C(4) lorsqu'elle est soumise à l'action du méthylthiométhylènetriphénylphosphorane. Cette différence de comportement entre les cétones de ce type différant par leur configuration en C(4) a déjà été rencontrée dans le cas des di-O-isopropylidène-1,2:5,6- α -D-*ribo*- et *xylo*-hexofurannosul-3-oses [4] [6] pour lesquels l'extension de l'inversion est très importante pour le dérivé *ribo* et nulle pour son isomère *xylo*. Le fait que **7** conduise surtout à l'isomère *cis-érythro* **8** alors que dans les mêmes conditions l'hexofurannosulose *ribo* fournit principalement le sucre méthylthiovinylidénique *trans-ribo* indique également que la nature du groupement fixé sur C(4) influence le cours stéréochimique de la réaction. L'étude de l'incidence de la variation des différents paramètres contrôlables sur la réaction de *Wittig* appliquée à des furannosuloses fera l'objet d'une communication ultérieure [15].

La réduction du mélange des sucres insaturés **2** et **3** en présence de nickel-*Raney* conduit aux deux sucres ramifiés épimères en C(3) **12** et **13** obtenus dans un rapport de 85 à 15. De la même façon, le mélange de **8** et **9** conduit à **14** et **15** dans un rapport de 77 à 23.

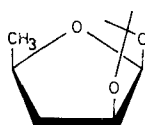


²⁾ Nous appelons *cis* l'isomère dans lequel H-C(3') et C(2) sont en disposition relative *cis*.

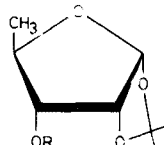
La configuration des sucres ramifiés **12** à **15** a été établie par RMN, principalement en comparant leurs constantes de couplage avec celles des quatre désoxy-5-O-isopropylidène-1,2-furannoses **16**, **18**, **20**, **22** et de leurs dérivés O-acétylés **17**, **19**, **21**, **23**. Les composés de configuration *lyxo* ou *ribo* n'ayant pas à notre connaissance été décrits, nous en avons réalisé la synthèse par réduction respective des *céto*-sucres **1** et **7** à l'aide d'hydrures complexes. Alors que la réduction de **7** par le borohydrure conduit stéréospécifiquement à **20** la même réaction effectuée sur **1** conduit à un mélange de **16** (90%) et **18** (10%). Par contre, lorsqu'on réduit par l'aluminohydrure de lithium la réaction est stéréospécifique et l'on obtient exclusivement **20**.



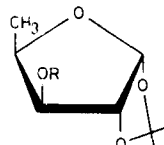
16 R = H
17 R = Ac



18 R = H
19 R = Ac

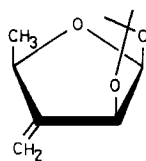


20 R = H
21 R = Ac

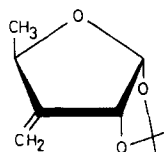


22 R = H
23 R = Ac

Il a été établi (cf. p. ex. [3] [16]) que le traitement de composés alkylthiovinyles par du nickel-*Raney* faisait intervenir une désulfuration précédant l'hydrogénation de la double liaison, ce qui rend probable la formation, dans les séries étudiées, des intermédiaires **24** et **25**. Nous avons d'autre part montré [14] que les désoxy-3-O-isopropylidène-1,2-furannoses portant un groupement méthylène substitué en C(3) adoptaient une conformation voisine de ¹E sauf lorsque le substituant du groupement méthylène était volumineux, ceci, semble-t-il, indépendamment de l'électronégativité



24



25

de ce substituant. Il est probable que les *céto*-sucres **1** et **7** et les intermédiaires probables **24** et **25** de l'hydrogénation-désulfuration existent dans cette même conformation ¹E (selon le formalisme proposé par *Stoddart* [17]). Dans ces conformations, l'accès aux deux faces diastérotopiques de ces composés est d'une difficulté très inégale, la plus grande différence étant rencontrée dans les composés de configuration β -D-*érythro*. Or, ce sont les composés possédant cette configuration qui réagissent le moins stéréosélectivement avec le boro-dutéiure. D'autre part, aucun des deux alcènes **24** et **25** n'est attaqué stéréospécifiquement par le nickel-*Raney*. Ceci semble indiquer que la stéréosélectivité n'est pas soumise exclusivement à un contrôle par un état de transition ressemblant aux réactifs mais qu'un certain contrôle par les produits finaux se manifestent également. D'autres facteurs que l'accessibilité différente des faces d'une double liaison juxtacyclique $>C=X$ doivent jouer un rôle important dans le contrôle stérique de la réaction en particulier l'ordre de succession des événements élémentaires qui conduisent aux produits finaux, une attaque préalable

sur X par exemple permettant à la molécule par le jeu d'une réhybridation sp^3 précoce du carbone d'évoluer vers l'un ou l'autre des deux états de transition conduisant aux deux produits finaux épimères. Un autre facteur potentiellement important est le facteur stéréoelectronique, les paires d'électrons des oxygènes acétaliques de ces composés pouvant interdire l'approche d'un nucléophile à caractère anionique.

Les constantes de couplage mesurées sur les spectres de RMN. des composés **12–23** sont portées dans le tableau dont l'examen fait ressortir une assez bonne homogénéité des paramètres des divers composés de même configuration et des différences significatives lorsqu'on passe d'une configuration à une autre. Comme nous l'avions anté-

Constantes de couplage (en Hz) et conformation probable des composés **12 à 23**

Composé n°	Configuration	$J_{1,2}$	$J_{2,3}$	$J_{3,4}$	Conformation
12	β -D- <i>lyxo</i>	4,0	5,2	7,0	3E ou E_3
16	β -D- <i>lyxo</i>	4,2	6,0	$\simeq 6$	3E ou E_3
17	β -D- <i>lyxo</i>	4,0	5,5	5,9	3E ou E_3
13	β -D- <i>arabino</i>	3,8	2,0	4,8	2T_1 3E
18	β -D- <i>arabino</i>	3,9	0,6	2,6	2T_1
19	β -D- <i>arabino</i>	3,8	0,6	1,7	2T_1
14	α -D- <i>ribo</i>	3,8	4,7	10,0	3E 3T_4
20	α -D- <i>ribo</i>	4,2	4,8	8,6	3T_4 3E
21	α -D- <i>ribo</i>	4,0	4,0	9,0	3T_4 3E
15	α -D- <i>xylo</i>	3,8	0	4,2	3T_2
22	α -D- <i>xylo</i>	3,8	0	2,5	3T_2
23	α -D- <i>xylo</i>	3,8	0	3,0	3T_2

rieurement noté [6], la détermination des constantes de couplage relatives à H-C(2) est suffisante pour établir la configuration des composés de cette série. Bien que, vu l'absence de barrières d'énergie notables entre conformations en série furannosique, l'analyse conformationnelle dans cette série consiste à déterminer la forme globale moyenne de la molécule plutôt que la population relative de différents conformères bien distincts, on peut utiliser les valeurs des constantes de couplage $J_{1,2}$, $J_{2,3}$, $J_{3,4}$ pour déterminer une conformation moyenne privilégiée. Ainsi, pour les composés de configuration β -D-*lyxo*, les conformations les plus probables sont 3E ou (et) E_3 , la participation de E_3 étant marquée par l'apparition, pour certains composés de cette série, d'une constante de couplage ${}^4J_{2,4}$ qui doit être attribuée à une disposition en W de H-C(2)-C(3)-C(4)-H.

Pour les composés de configuration β -D-*arabino* **18** et **19** c'est une conformation voisine de 2T_1 qui rend le mieux compte des constantes de couplage observées, alors que pour **13** dont le carbone 3 porte un groupement méthyle à exigence stérique élevée, on doit noter une participation d'une autre conformation, sans doute 3E .

Les composés de configuration α -D-*ribo* semblent se trouver dans l'une ou (et) l'autre des conformations 3E ou 3T_4 , tandis que les dérivés α -D-*xylo* adoptent la classique conformation 3T_2 [18] [19].

Partie expérimentale

Généralités. – voir [1].

Alkyldénation de **1**. – A une solution maintenue à -10° de 1,0 g (5,81 mmoles) de **1** dans 15 ml d' Et_2O on ajoute lentement, sous agitation, une suspension de 8,46 mmoles de méthylthiométhylène-triphénylphosphorane [21] dans 12 ml de diméthylsulfoxyde. Le mélange est ensuite agité sous

azote 4 h à 20°. On ajoute ensuite 30 ml d'H₂O et extrait par 3 × 35 ml d'Et₂O. Les extraits éthers réunis, séchés (MgSO₄), concentrés à 20 ml sont additionnés de 20 ml d'i-Pr₂O. On concentre jusqu'à l'apparition des premiers cristaux de Ph₃PO, filtre, élimine les solvants par évaporation et distille (120–130°/0,05 Torr) 904 mg (72%) d'un mélange constitué presque exclusivement (CGL) des deux sucres insaturés **2** (75%) et **3** (25%) qui sont séparés par CGL. préparative. Le résidu de distillation, lavé à l'hexane puis recristallisé dans Et₂O-hexane fournit 225 mg (11%) de **5**.

cis-Didésoxy-3,5-O-isopropylidène-1,2-méthylthiométhylène-3-β-D-thréo-pentofurannose (2). – Obtenu comme indiqué ci-dessus. Rf = 0,68 (AcOEt/hexane 1:2, révélab. par KMnO₄); $V_{RR}^{180^\circ} = 0,48$; sirop; $[\alpha]_D^{17} = +82,5^\circ$ ($c = 1,0$, CHCl₃). UV. (CHCl₃): 249 (6340). IR. ($\lambda_{\max}^{\text{film}}$): 6,10 μ (ν_{C-C}), 7,22 et 7,28 μ (CMe₂). RMN. (100 MHz): $\tau = 3,70$, *dd*, 1 p., $J_{2,3} = 0,5$ Hz, $J_{3',4} = 2,0$ Hz (H–C(3')); $\tau = 4,31$, *d*, 1 p., $J_{1,2} = 3,7$ Hz (H–C(1)); $\tau = 5,16$, *dd*, 1 p., (H–C(2)); $\tau = 5,26$, *qd*, 1 p., $J_{4,5} = 6,4$ Hz (H–C(4)); $\tau = 7,67$, *s*, 3 p., (SCH₃); $\tau = 8,54$, *d*, 3 p., (H₃C(5)); $\tau = 8,44$ et 8,68, 2 s, 2 × 3 p., (CMe₂). SM.: 216 (M^+), 201 ($M^+ - 15$); 43 (100,0), 29 (18,6), 45 (14,9), 100 (13,5), 141 (11,4), 85 (10,1), 61 (10,0), 116 (9,5), 27 (8,4), 68 (7,6).

C₁₀H₁₆O₃S (216,1) Calc. C 55,61 H 7,47 S 14,84% Tr. C 55,73 H 7,67 S 14,72%

trans-Didésoxy-3,5-O-isopropylidène-1,2-méthylthiométhylène-3-β-D-thréo-pentofurannose (3). – Obtenu comme indiqué ci-dessus. Rf = 0,68 (AcOEt/hexane 1:2, révélab. par KMnO₄); $V_{RR}^{180^\circ} = 0,40$; sirop; $[\alpha]_D^{17} = -233,7^\circ$ ($c = 1,9$, CHCl₃). UV. (CHCl₃): 254 (6730). IR. ($\lambda_{\max}^{\text{film}}$): 6,10 μ (ν_{C-C}), 7,25 et 7,30 μ (CMe₂). RMN. (100 MHz): $\tau = 3,96$, *t*, 1 p., $J_{2,3} = 1,4$ Hz, $J_{3',4} = 1,5$ Hz (H–C(3')); $\tau = 4,24$, *d*, 1 p., $J_{1,2} = 4,0$ Hz (H–C(1)); $\tau = 4,93$, *dd*, 1 p., (H–C(2)); $\tau = 5,36$, *qd*, 1 p., $J_{4,5} = 6,3$ Hz (H–C(4)); $\tau = 7,68$, *s*, 3 p., (SCH₃); $\tau = 8,46$ et 8,61, 2 s, 2 × 3 p., (CMe₂); $\tau = 8,55$, *d*, 3 p., (H₃C(5)). SM.: 216 (M^+), 201 ($M^+ - 15$); 43 (100,0), 44 (36,6), 59 (34,9), 58 (13,4), 101 (10,1), 45 (9,7), 41 (9,7), 100 (8,6), 31 (8,1), 85 (7,0).

C₁₀H₁₆O₃S (216,1) Calc. C 55,61 H 7,47 S 14,84% Tr. C 55,57 H 7,68 S 14,55%

Dimère du désoxy-5-O-isopropylidène-1,2-β-D-thréo-pentofurannosul-3-ose (5). – Obtenu comme indiqué ci-dessus. Rf = 0,80 (AcOEt/hexane 2:1); p.f. 150–151°; $[\alpha]_D^{22} = +104,8^\circ$ ($c = 1,2$, CHCl₃). UV. (CHCl₃): 322 (30). IR. ($\lambda_{\max}^{\text{KBr}}$): 2,91 μ (ν_{OH}), 5,66 μ ($\nu_{C=O}$), 7,25 et 7,28 μ (CMe₂). RMN. (60 MHz): $\tau = 3,76$, *d*, 1 p., $J_{1,2} = 4,2$ Hz (H–C(1) ou H–C(1')); $\tau = 4,16$, *d*, 1 p., $J_{1',2'} = 3,9$ Hz (H–C(1') ou H–C(1)); $\tau = 5,20$, *d*, 1 p., (H–C(2) ou H–C(2')); $\tau = 5,41$, *d*, 1 p., (H–C(2') ou H–C(2)); $\tau = 5,43$, *q*, 1 p., $J_{4',5'} = 6,7$ Hz (H–C(4')); $\tau = 6,51$, *s*, 1 p., (OH); $\tau = 8,42$, 8,50, 8,57, 8,62, 8,62, 5 s, 5 × 3 p., (CMe₂, CMe₂, H₃C(5)); $\tau = 8,64$, *d*, 3 p., (H₃C(5')). SM. 344 (M^+), 329 ($M^+ - 15$); 172 (100,0), 129 (76,9), 71 (40,7), 100 (39,6), 85 (34,0), 115 (30,0), 43 (23,3), 286 (22,2), 114 (20,9), 143 (16,4).

C₁₆H₂₄O₈ (344,2) Calc. C 55,87 H 7,03% Tr. C 55,77 H 7,10%

cis-Didésoxy-3,5-O-isopropylidène-1,2-méthylsulfonylméthylène-3-β-D-thréo-pentofurannose(4). – Une solution de 300 mg (1,41 mmole) d'un mélange de **2** et **3**, contenant 75% de **2**, dans 30 ml d'Et₂O est agité énergiquement à 20° avec 0,3 ml d'H₂O₂ à 30% et 159 mg (0,71 mmole) d'OsO₄. Après 2 h de réaction, on ajoute 0,3 ml d'H₂O₂ à 30%, puis après 12 h 9 ml d'une solution aqueuse à 10% de NaHSO₃. On extrait à l'éther (50 ml), sèche les extraits éthers (MgSO₄) et évapore à sec. Par CCM. préparative (AcOEt/hexane 2:1) on obtient une seule des deux sulfones attendues: **4** (39 mg, 16%). Rf = 0,31 (AcOEt/hexane 2:1, révélab. en KMnO₄); $V_{RR}^{200^\circ} = 1,72$; sirop; $[\alpha]_D^{22} = +13,0^\circ$ ($c = 0,9$, CHCl₃). UV. (CHCl₃): 248 (370). IR. ($\lambda_{\max}^{\text{film}}$): 5,90 μ ($\nu_{C=C}$), 7,30 μ (CMe₂), 7,75 et 8,70 μ (SO₂). RMN. (60 MHz): $\tau = 3,47$, *dd*, 1 p., $J_{2,3} < 0,5$ Hz, $J_{3',4} = 1,8$ Hz (H–C(3')); $\tau = 4,04$, *d*, 1 p., $J_{1,2} = 4,0$ Hz (H–C(1)); $\tau = 4,46$, *qd*, 1 p., $J_{4,5} = 6,6$ Hz (H–C(4)); $\tau = 5,05$, *dd*, 1 p., (H–C(2)); $\tau = 7,01$, *s*, 3 p., (SO₂CH₃); $\tau = 8,31$, *d*, 3 p., (H₃C(5)); $\tau = 8,40$ et 8,64, 2 s, 2 × 3 p., (CMe₂). SM.: 233 ($M^+ - 15$); 205 (100,0), 59 (65,0), 43 (52,1), 220 (42,8), 233 (35,0), 86 (27,3), 129 (26,2), 190 (20,2), 111 (19,8), 206 (17,8).

C₁₀H₁₆O₅S (248,1) Calc. C 48,43 H 6,50 S 12,93% Tr. C 48,40 H 6,62 S 12,80%

Lactone 6. – Obtenue (CGL. préparative) avec des rendements variant entre 10 et 20% lors de la préparation de **7** (cf. [1]). Rf = 0,60 (AcOEt/hexane 1:2, révélab. par le réactif à l'hydroxylamine –FeCl₃ [22]); $V_{RR}^{180^\circ} = 0,22$; sirop; $[\alpha]_D^{23} = +30,6^\circ$ ($c = 0,7$, CHCl₃). UV. (CHCl₃): 245 (25).

IR. ($\lambda_{\text{max}}^{\text{film}}$): 5,65 μ ($\nu_{\text{C-O}}$), 7,26 et 7,28 μ (CMe_2). RMN. (60 MHz): $\tau = 4,07$, d , 1 p., $J_{1,2} = 3,6$ Hz (H—C(1)); $\tau = 4,27$, d , 1 p., (H—C(2)); $\tau = 5,47$, qd , 1 p., $J_{4,5} = 6,7$ Hz (H—C(4)); $\tau = 8,43$ et 8,58, 2s, 2 \times 3 p., (CMe_2); $\tau = 8,49$, d , 3 p., ($\text{H}_3\text{C}(5)$). SM.: 173 ($M^+ - 15$), 145 ($M^+ - 43$); 43 (100,0), 86 (62,8), 84 (42,9), 99 (37,1), 85 (37,1), 173 (36,6), 71 (36,6), 71 (36,6), 59 (28,5), 45 (13,4), 145 (12,9).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$ (188,2) Calc. C 51,11 H 6,43% Tr. C 51,32 H 6,37%

Alkylidénation de 7. – A une solution maintenue sous N_2 à -10° , de 3,44 g (20 mmoles) de **6**, dans 50 ml d' Et_2O , on ajoute 40 mmoles d'ylide. Après 1 h à 20° on concentre le milieu réactionnel et le soumet à une chromatographie préparative sur colonne sèche [23] (support silicagel Woelm, «dry column grade», développement par AcOEt/hexane 2:1). La fraction extraite (3,8 g, 87%) comprend les trois sucres insaturés **2**, **8** et **9** dans un rapport de 7:41:52 (CGL.) (autre essai 3:46:51). Il est impossible de mettre en évidence par cette technique la présence éventuelle de **3** qui possède le même V_{RR} que **8**. Néanmoins les spectres de RMN. (*vide infra*) indiquent que ce composé n'est pas présent à plus de 3% dans le mélange. Les sucres insaturés **8** et **9** sont séparés par CGL. préparative, mais comme il est impossible d'obtenir une résolution totale, leurs constantes physiques (en particulier leur pouvoir rotatoire) sont corrigées en tenant compte de la présence d'une quantité connue (CGL.) de leur isomère.

cis-Didésoxy-3,5-O-isopropylidène-1,2-méthylthiométhylène-3- α -D-érythro-pentofurannose (8). – Rf = 0,55 (AcOEt/hexane 1:2, révétable au KMnO_4); $V_{\text{RR}}^{180^\circ} = 0,41$; sirop; $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +317,6^\circ$ ($c = 0,8$, CHCl_3). UV. (CHCl_3): 257 (4540). IR. ($\lambda_{\text{max}}^{\text{film}}$): 6,10 μ ($\nu_{\text{C-C}}$), 7,27 et 7,31 μ (CMe_2). RMN. (100 MHz): $\tau = 3,74$, dd , 1 p., $J_{2,3'} = 1,2$ Hz, $J_{3',4} = 2,3$ Hz (H—C(3')); $\tau = 4,18$, d , 1 p., $J_{1,2} = 4,0$ Hz (H—C(1)); $\tau = 5,06$, ddd , 1 p., $J_{2,4} = 1,4$ Hz (H—C(2)); $\tau = 5,10$, qdd , 1 p., $J_{4,5} = 6,0$ Hz (H—C(4)); $\tau = 7,68$, s, 3 p., (SCH_3); $\tau = 8,61$, d , 3 p., ($\text{H}_3\text{C}(5)$); $\tau = 8,54$ et 8,63, 2s, 2 \times 3 p., (CMe_2). SM.: 216 (M^+), 201 ($M^+ - 15$); 99 (100,0), 43 (51,1), 141 (49,0), 216 (46,8), 116 (26,9), 129 (25,5), 115 (25,5), 68 (23,6), 85 (19,4), 28 (17,2).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{S}$ (216,1) Calc. C 55,61 H 7,47 S 14,84% Tr. C 55,84 H 7,71 S 14,70%

trans-Didésoxy-3,5-O-isopropylidène-1,2-méthylthiométhylène-3- α -D-érythro-pentofurannose (9). – Rf = 0,55 (AcOEt/hexane 1:2, révétable par KMnO_4); $V_{\text{RR}}^{180^\circ} = 0,36$; sirop; $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +251,4^\circ$ ($c = 0,9$, CHCl_3). UV. (CHCl_3): 257 (5680). IR. ($\lambda_{\text{max}}^{\text{film}}$): 6,10 μ ($\nu_{\text{C-C}}$), 7,25 et 7,30 μ (CMe_2). RMN. (100 MHz): $\tau = 4,00$, dd , 1 p., $J_{2,3'} = 1,25$ Hz; $J_{3',4} = 2,0$ Hz (H—C(3')); $\tau = 4,18$, d , 1 p., $J_{1,2} = 4,2$ Hz (H—C(1)); $\tau = 4,89$, ddd , 1 p., $J_{2,4} = 1,25$ Hz (H—C(2)); $\tau = 5,22$, qdd , 1 p., $J_{4,5} = 6,0$ Hz (H—C(4)); $\tau = 7,67$, s, 3 p., (SCH_3); $\tau = 8,68$, d , 3 p., ($\text{H}_3\text{C}(5)$); $\tau = 8,52$ et 8,63, 2s, 2 \times 3 p., (CMe_2). SM.: 216 (M^+), 201 ($M^+ - 15$); 100 (100,0), 43 (65,0), 141 (54,1), 216 (43,3), 116 (40,0), 68 (33,7), 129 (33,1), 115 (30,0), 28 (25,6), 143 (23,0).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{S}$ (216,1) Calc. C 55,61 H 7,47 S 14,84% Tr. C 56,02 H 7,74 S 14,90%

cis-Didésoxy-3,5-O-isopropylidène-1,2-méthylsulfonylméthylène-3- α -D-érythro-pentofurannose (10). – L'oxydation de 100 mg (0,47 mmole) de **8** selon la technique décrite pour la préparation de **4** conduit à 46 mg (42%) de **10**. Rf = 0,58 (AcOEt/hexane 1:2, révétable au KMnO_4); $V_{\text{RR}}^{200^\circ} = 1,17$; p. f. 75–77°; $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +199^\circ$ ($c = 1,0$, CHCl_3). UV. (CHCl_3): 245 (260). IR. ($\lambda_{\text{max}}^{\text{KBr}}$): 6,08 μ ($\nu_{\text{C-C}}$), 7,28 et 7,31 μ (CMe_2), 7,59 et 8,81 μ (SO_2). RMN. (60 MHz): $\tau = 3,42$, t , 1 p., $J_{2,3'} = 1,8$ Hz, $J_{3',4} = 1,8$ Hz (H—C(3')); $\tau = 4,05$, d , 1 p., $J_{1,2} = 4,2$ Hz (H—C(1)); $\tau = 4,32$, qt , 1 p., $J_{2,4} = 1,8$ Hz, $J_{4,5} = 7,0$ Hz (H—C(4)); $\tau = 4,80$, dt , 1 p., (H—C(2)); $\tau = 6,98$, s, 3 p., (SO_2CH_3); $\tau = 8,55$, d , 3 p., ($\text{H}_3\text{C}(5)$); $\tau = 8,56$ et 8,58, 2s, 2 \times 3 p., (CMe_2). SM.: 233 ($M^+ - 15$); 233 (100,0), 111 (48,9), 153 (45,5), 191 (33,0), 43 (25,8), 190 (16,1), 83 (15,0), 234 (12,0), 59 (12,0), 81 (9,3).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{S}$ (248,1) Calc. C 48,43 H 6,50 S 12,93% Tr. C 48,24 H 6,72 S 12,75%

trans-Didésoxy-3,5-O-isopropylidène-1,2-méthylsulfonylméthylène-3- α -D-érythro-pentofurannose (11). – L'oxydation de 100 mg (0,47 mmole) de **9** selon la technique décrite pour la préparation de **4** conduit à 42 mg (38%) de **11**. Rf = 0,55 (AcOEt/hexane 2:1, révétable au KMnO_4); $V_{\text{RR}}^{200^\circ} = 1,12$; p. f. 142–143°; $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +217^\circ$ ($c = 0,7$, CHCl_3). UV. (CHCl_3): 244 (270). IR. ($\lambda_{\text{max}}^{\text{KBr}}$): 6,03 μ ($\nu_{\text{C-C}}$); 7,27 et 7,31 μ (CMe_2), 7,55 et 7,78 μ (SO_2). RMN. (60 MHz): $\tau = 3,63$, dd , 1 p., $J_{2,3'} = 1,5$ Hz, $J_{3',4} = 2,0$ Hz (H—C(3')); $\tau = 4,00$, d , 1 p., $J_{1,2} = 4,3$ Hz (H—C(1)); $\tau = 4,12$, ddd , 1 p., $J_{2,4} = 1,0$ Hz (H—C(2)); $\tau = 5,03$, qdd , 1 p., $J_{4,5} = 6,0$ Hz (H—C(4)); $\tau = 6,90$, s, 3 p., (SO_2CH_3); $\tau = 8,50$ et 8,60,

2s, 2 × 3 p., (CMe₂); τ = 8,60, d, 3 p., (H₃C(5)). SM.: 233 (M⁺ - 15); 233 (100,0), 153 (33,4), 191 (31,4), 111 (24,0), 43 (20,8), 190 (14,5), 234 (13,8), 83 (9,5), 93 (6,6), 235 (5,9).

C₁₀H₁₆O₅S (248,1) Calc. C 48,43 H 6,50 S 12,93% Tr. C 48,51 H 6,78 S 13,05%

Hydrogénation-désulfuration des sucres insaturés **2** et **3**. - A une solution de 1,5 g (6,95 mmoles) d'un mélange de **2** et **3** dans 100 ml d'EtOH, on ajoute 15 g de nickel-Raney fraîchement préparé selon [24]. Par filtration et évaporation du solvant, on obtient 0,95 g (69%) d'un mélange de **12** et **13** dans un rapport de 85:15 (CGL). Ce mélange est résolu par CGL préparative.

Didésoxy-3,5-O-isopropylidène-1,2-méthyl-3-β-D-lyxofuranose (12). - Obtenu comme décrit ci-dessus. Rf = 0,58 (AcOEt/hexane 1:2); $V_{RR}^{160^\circ} = 0,05$; sirop; $[\alpha]_D^{17} = +12,6^\circ$ ($c = 0,8$, CHCl₃). IR. (λ_{max}^{film}): 7,23 μ (CMe₂). RMN. (100 MHz): τ = 4,21, d, 1 p., J_{1,2} = 4,0 Hz (H-C(1)); τ = 5,45, dd, 1 p., J_{2,3} = 5,2 Hz (H-C(2)); τ = 5,69, m, 1 p., J_{3,4} = 7,0 Hz, J_{4,5} = 7,0 Hz (H-C(4)); τ = 7,64, m, 1 p., J_{3,3'} = 7,3 Hz (H-C(3)); τ = 8,43 et 8,68, 2s, 2 × 3 p., (CMe₂); τ = 8,70, d, 3 p., (H₃C(5)); τ = 8,89, d, 3 p., (H₃C(3')). SM.: 157 (M⁺ - 15); 43 (100,0), 56 (78,0), 41 (14,3), 29 (11,8), 84 (11,1), 58 (11,1), 114 (8,6), 28 (7,5), 86 (7,4), 42 (7,3).

C₉H₁₆O₃ (172,1) Calc. C 62,85 H 9,38% Tr. C 62,89 H 9,47%

Didésoxy-3,5-O-isopropylidène-1,2-méthyl-3-β-D-arabinofuranose (13). - Obtenu comme décrit ci-dessus. Rf = 0,58 (AcOEt/hexane 1:2); $V_{RR}^{160^\circ} = 0,07$; sirop; $[\alpha]_D^{17} = +7,2^\circ$ ($c = 0,5$, CHCl₃). IR. (λ_{max}^{film}): 7,25 μ (CMe₂). RMN. (60 MHz): τ = 4,16, d, 1 p., J_{1,2} = 3,8 Hz (H-C(1)); τ = 5,60, dd, 1 p., J_{2,3} = 2,0 Hz (H-C(2)); τ = 6,20, m, 1 p., J_{3,4} = 4,8 Hz, J_{4,5} = 6,2 Hz (H-C(4)); τ ≈ 7,80, m, 1 p. (H-C(3)); τ = 8,38 et 8,61, 2s, 2 × 3 p. (CMe₂); τ = 8,58, d, 3 p. (H₃C(5)); τ = 8,90, d, 3 p. (H₃C(3')). SM.: 157 (M⁺ - 15); 43 (100,0), 57 (76,8), 71 (66,7), 41 (54,1), 69 (43,2), 29 (39,0), 44 (35,8), 28 (35,8), 45 (30,5), 55 (29,4).

C₉H₁₆O₃ (172,1) Calc. C 62,85 H 9,38% Tr. C 62,72 H 9,46%

Hydrogénation désulfuration des sucres insaturés **8** et **9**. - 1,3 g (6,05 mmoles) d'un mélange de **8** et **9** est traité par le nickel-Raney dans les conditions décrites plus haut. On obtient 0,74 g (62%) d'un mélange de **14** et **15** dans le rapport 77:23. Soumis à la CGL préparative, le mélange conduit à **14** pur et à **15** contaminé par une quantité connue par CGL. de **14**. Les caractéristiques physiques de **15** sont établies en tenant compte de cette contamination.

Didésoxy-3,5-O-isopropylidène-1,2-méthyl-3-α-D-ribofuranose (14). - Rf = 0,60 (AcOEt/hexane 1:2); $V_{RR}^{160^\circ} = 0,05$; sirop; $[\alpha]_D^{23} = +36,1^\circ$ ($c = 1,2$, CHCl₃). IR. (λ_{max}^{film}): 7,30 et 7,32 μ (CMe₂). RMN. (100 MHz): τ = 4,33, d, 1 p., J_{1,2} = 3,8 Hz (H-C(1)); τ = 5,47, t, 1 p., J_{2,3} = 4,7 Hz (H-C(2)); τ = 6,18, m, 1 p., J_{3,4} = 10 Hz, J_{4,5} = 6,1 Hz (H-C(4)); τ = 8,44, m, 1 p., J_{3,3'} = 6,8 Hz (H-C(3)); τ = 8,41 et 8,68, 2s, 2 × 3 p. (CMe₂); τ = 8,78, d, 3 p. (H₃C(5)); τ = 8,98, d, 3 p. (H₃C(3')). SM.: 157 (M⁺ - 15); 157 (100,0), 43 (57,2), 59 (30,9), 28 (25,5), 88 (16,8), 58 (11,2), 158 (10,2), 128 (10,2), 114 (8,8), 99 (8,4).

C₉H₁₆O₃ (172,1) Calc. C 62,85 H 9,38% Tr. C 62,90 H 9,42%

Didésoxy-3,5-O-isopropylidène-1,2-méthyl-3-α-D-xylofuranose (15). - Obtenu comme décrit ci-dessus, contaminé par 29,6% de **14**. Rf = 0,60 (AcOEt/hexane 1:2); $V_{RR}^{160^\circ} = 0,06$; sirop; $[\alpha]_D^{23} = -8,6^\circ$ ($c = 1,2$, CHCl₃). IR. (λ_{max}^{film}): 7,30 et 7,32 μ (CMe₂). RMN. (100 MHz): τ = 4,21, d, 1 p., J_{1,2} = 3,8 Hz (H-C(1)); τ = 5,56, qd, 1 p., J_{3,4} = 4,2 Hz, J_{4,5} = 6,6 Hz (H-C(4)); τ = 5,64, d, 1 p. (H-C(2)); τ = 7,84, qd, 1 p., J_{2,3} = 0 Hz, J_{3,3'} = 7,4 Hz (H-C(3)); τ = 8,48 et 8,69, 2s, 2 × 3 p. (CMe₂); τ = 8,80, d, 3 p. (H₃C(5)); τ = 9,16, d, 3 p. (H₃C(3')). SM.: 157 (M⁺ - 15); 157 (100), 43 (96,1), 59 (47,8), 99 (46,8), 97 (43,0), 128 (13,9), 114 (13,3), 41 (12,9), 158 (10,2), 70 (10,1).

C₉H₁₆O₃ (172,1) Calc. C 62,85 H 9,38% Tr. C 62,74 H 9,36%

Désoxy-5-O-isopropylidène-1,2-β-D-arabinofuranose (18). - Préparé selon [11]. $V_{RR}^{180^\circ} = 0,26$; p. f. 82,5-83,5° (Litt. [11] 83-84°); $[\alpha]_D^{23} = -13,2^\circ$ ($c = 1,2$, CHCl₃) (Litt. [11] - 13,1° (CHCl₃)). RMN. (100 MHz): τ = 4,13, d, 1 p., J_{1,2} = 3,9 Hz (H-C(1)); τ = 5,47, dt, 1 p., J_{2,3} J_{2,4} (?) = ≈ 0,6 Hz., (H-C(2)); τ = 5,91, qd, 1 p., J_{3,4} = 2,6 Hz, J_{4,5} = 6,5 Hz (H-C(4)); τ = 5,95, m, 1 p. (H-C(3)); τ = 6,90, s, 1 p. (OH); τ = 8,47 et 8,65, 2s, 2 × 3 p. (CMe₂); τ = 8,60, d, 3 p. (H₃C(5)). SM.: 159 (M⁺ - 15); 59 (100,0), 43 (46,6), 99 (33,9), 159 (24,4), 103 (20,7), 58 (14,7), 28 (13,2), 71 (8,4), 41 (6,6), 31 (6,6).

O-Acétyle-3-désoxy-5-O-isopropylidène-1,2-β-D-arabino-furannose (19). - On abandonne 14 h à 20° une solution de 100 mg (0,6 mmole) de **16** dans un mélange de 10 ml de pyridine et 2 ml d'anhydride acétique et jette ensuite sur 100 ml de glace. On extrait par 3 × 30 ml de CHCl₃, lave à 0° la phase organique (HCl N, puis NaHCO₃ 10%), la sèche (MgSO₄) et évapore les solvants. Le résidu soumis à une CCM. préparative (AcOEt/hexane 1:2) abandonne 92 mg (71%) de **17**. Rf = 0,55 (AcOEt/hexane 1:2); $V_{RR}^{180^\circ} = 0,18$; sirop; $[\alpha]_D^{23} = -12,9^\circ$ ($c = 3,1$ CHCl₃). IR. ($\lambda_{\max}^{\text{film}}$): pas de ν_{OH} , 5,68 μ ($\nu_{C=O}$). RMN. (60 MHz): $\tau = 4,10$, d , 1 p., $J_{1,2} = 3,8$ Hz (H-C(1)); $\tau = 5,07$, dd , 1 p., $J_{2,3} = 0,6$ Hz, $J_{3,4} = 1,7$ Hz (H-C(3)); $\tau = 5,41$, dd , 1 p. (H-C(2)); $\tau = 5,79$, qd , 1 p., $J_{4,5} = 6,8$ Hz (H-C(4)); $\tau = 7,91$, s , 3 p. (Ac); $\tau = 8,43$ et $8,67$, $2s$, 2×3 p. (CMe₂); $\tau = 8,54$, d , 3 p., (H₃C(5)). SM.: 201 (M⁺-15); 43 (100), 99 (40,8), 201 (18,4), 59 (17,1), 101 (12,2), 71 (6,9), 141 (51,4), 69 (4,9), 127 (4,6), 85 (4,0).

C₁₀H₁₆O₅ (216,2) Calc. C 55,61 H 7,47% Tr. C 55,84 H 7,65%

Désoxy-5-O-isopropylidène-1,2-α-D-xylo-furannose (22). - Préparé selon [11]. $V_{RR}^{180^\circ} = 0,27$; p. f. 68-69° (Litt. [11] 71-72°); $[\alpha]_D^{23} = -20,7^\circ$ ($c = 1,5$, CHCl₃) (Litt. [11] -18,2° (CHCl₃)). RMN. (60 MHz): $\tau = 4,07$, d , 1 p., $J_{1,2} = 3,8$ Hz (H-C(1)); $\tau = 5,44$, d , 1 p. (H-C(2)); $\tau = 5,65$, qd , 1 p., $J_{3,4} = 2,7$ Hz, $J_{4,5} = 6,3$ Hz (H-C(4)); $\tau = 5,98$, dd , 1 p., $J_{3,OH} = 6,0$ Hz (H-C(3)); $\tau = 5,56$, d , 1 p., échangeable avec D₂O (OH); $\tau = 8,51$ et $8,69$, $2s$, 2×3 p. (CMe₂); $\tau = 8,70$, d , 3 p. (H₃C(5)). SM.: 159 (M⁺-15); 159 (100,0), 43 (72,2), 59 (71,1), 99 (63,5), 58 (51,2), 57 (39,1), 103 (36,5), 28 (28,9), 71 (20,8), 55 (16,6).

O-Acétyle-3-désoxy-5-O-isopropylidène-1,2-α-D-xylo-furannose (23). - Obtenu selon la technique décrite pour **19**. Composé déjà partiellement décrit [11]. $V_{RR}^{180^\circ} = 0,18$; sirop; $[\alpha]_D^{23} = +16^\circ$ ($c = 1,5$, CHCl₃) (Litt. +2,5° (CHCl₃)). RMN. (60 MHz): $\tau = 4,06$, d , 1 p., $J_{1,2} = 3,8$ Hz (H-C(1)); $\tau = 4,83$, d , 1 p., $J_{3,4} = 3,0$ Hz (H-C(3)); $\tau = 5,43$, d , 1 p. (H-C(2)); $\tau = 5,53$, qd , 1 p., $J_{4,5} = 6,3$ (H-C(4)); $\tau = 7,89$, s , 3 p. (Ac); $\tau = 8,49$ et $8,69$, $2s$, 2×3 p. (CMe₂); $\tau = 8,76$, d , 3 p. (H₃C(5)). SM.: 201 (M⁺-15); 43 (100,0), 201 (48,9), 99 (48,9), 101 (42,1), 59 (20,7), 69 (9,8), 100 (6,6), 129 (6,2), 85 (5,8), 71 (5,4).

Réduction du céto-sucré 1. - a) Par NaBH₄. A une solution de 344 mg (2 mmoles) de **1** dans 15 ml d'EtOH 70%, on ajoute une solution de 301 mg (8 mmoles) de NaBH₄ dans 30 ml d'EtOH 70%. Après 3 h à 20°, on neutralise (HCl, 1N) filtre, soumet le filtrat à l'analyse par CGL. qui indique la présence de **16** et **18** dans le rapport de 9 à 1. L'évaporation du solvant et la recristallisation (hexane) conduisent à 224 mg (65%) de **16**. b) Par LiAlH₄, la réduction de **1** effectuée par LiAlH₄ (8 moles par mole de **1**, Et₂O/benzène 1:1, 14 h, 20°) conduit exclusivement à **16** (CGL.).

Désoxy-5-O-isopropylidène-1,2-β-D-lyxo-furannose (16). - Obtenu comme décrit ci-dessus. Rf = 0,55 (Et₂O); $V_{RR}^{180^\circ} = 0,14$; p. f. 89-89,5°; $[\alpha]_D^{23} = -120,5^\circ$ ($c = 0,8$, CHCl₃). IR. ($\lambda_{\max}^{\text{KBr}}$): 2,95 μ (ν_{OH}), 7,25 et 7,30 μ (CMe₂). RMN. (100 MHz): $\tau = 4,29$, d , 1 p., $J_{1,2} = 4,2$ Hz (H-C(1)); $\tau = 5,37$, dd , 1 p., $J_{2,3} = 6,0$ Hz (H-C(2)); $\tau = 5,80$, t , 1 p., $J_{3,4} \simeq 6$ Hz (H-C(3)); $\tau = 5,90$, m , 1 p., $J_{4,5} \simeq 6,8$ Hz (H-C(4)); $\tau = 7,37$, s , 1 p. (OH); $\tau = 8,40$ et $8,62$, $2s$, 2×3 p. (CMe₂); $\tau = 8,66$, d , 3 p. (H₃C(5)). SM.: 159 (M⁺-15); 43 (100,0), 59 (100,0), 103 (24,0), 99 (17,8), 57 (17,6), 58 (16,0), 159 (15,8), 28 (14,2), 71 (8,0), 45 (7,5).

C₈H₁₄O₄ (174,1) Calc. C 55,20 H 8,10% Tr. C 55,28 H 8,15%

O-Acétyle-3-désoxy-5-O-isopropylidène-1,2-β-D-lyxo-furannose (17). - Obtenu par acétylation de **16** selon la technique décrite pour **19**. Rendement: 79%. Rf = 0,50 (AcOEt/hexane 1:2); $V_{RR}^{180^\circ} = 0,21$; sirop; $[\alpha]_D^{23} = +64,9^\circ$ ($c = 1,0$, CHCl₃). UV. (CHCl₃): 268 (45). IR. ($\lambda_{\max}^{\text{film}}$): 5,75 μ ($\nu_{C=O}$), 7,25 et 7,30 μ (CMe₂). RMN. (60 MHz): $\tau = 4,29$, d , 1 p., $J_{1,2} = 4,0$ Hz (H-C(1)); $\tau = 5,02$, dd , 1 p., $J_{2,3} = 5,7$ Hz, $J_{3,4} = 6,2$ Hz (H-C(3)); $\tau = 5,27$, dd , 1 p. (H-C(2)); $\tau = 5,77$, qd , 1 p., $J_{4,5} = 6,2$ Hz (H-C(4)); $\tau = 7,90$, s , 3 p. (Ac); $\tau = 8,50$ et $8,70$, $2s$, 2×3 p. (CMe₂); $\tau = 8,71$, d , 3 p. (H₃C(5)). SM.: 201 (M⁺-15); 43 (100,0), 99 (46,9), 20 (36,2), 101 (15,6), 59 (14,1), 100 (9,1), 71 (8,1), 85 (5,8), 58 (5,6), 141 (5,2).

C₁₀H₁₆O₅ (216,2) Calc. C 55,61 H 7,47% Tr. C 55,86 H 7,47%

Désoxy-5-O-isopropylidène-1,2-α-D-ribo-furannose (20). - La réduction de 344 mg de **7** (NaBH₄, conditions décrites pour la réduction de **1**) conduit de façon stéréospécifique (CGL.) à **20** (235 mg, 68% après recristallisation). Rf = 0,55 (AcOEt/hexane 2:1); $V_{RR}^{180^\circ} = 0,31$; p. f. 75-76°; $[\alpha]_D^{23} = +45,1^\circ$

(C = 0,8, CHCl₃). IR. ($\lambda_{\text{max}}^{\text{KBr}}$): 2,95 μ (ν_{OH}), 7,25 et 7,30 μ (CMe₂). RMN. (100 MHz, après échange de OH): $\tau = 4,02$, *d*, 1 p., $J_{1,2} = 4,2$ Hz (H—C(1)); $\tau = 5,46$, *dd*, 1 p., $J_{2,3} = 4,8$ Hz (H—C(2)); $\tau = 6,18$, *qd*, 1 p., $J_{3,4} = 8,6$ Hz, $J_{4,5} = 6,0$ Hz (H—C(4)); $\tau = 6,52$, *dd*, 1 p. (H—C(3)); $\tau = 8,45$ et 8,65, 2s, 2 \times 3 p. (CMe₂); $\tau = 8,68$, *d*, 3 p. (H₃C(5)). SM.: 174 (*M*⁺), 159 (*M*⁺–15); 59 (100,0), 43 (50,8), 159 (34,1), 99 (29,4), 103 (26,2), 58 (20,8), 28 (15,0), 57 (9,8), 71 (9,7), 130 (6,5).

C₈H₄O₄ (174,1) Calc. C 55,20 H 8,10% Tr. C 55,11 H 8,24%

O-Acétyl-3-désoxy-5-*O*-isopropylidène-1,2- α -D-ribofuranose (**21**). – Obtenu à partir de **20** comme décrit ci-dessus pour **19**. Rendement 57%. Rf = 0,45 (AcOEt/hexane 1:2); $\nu_{\text{RR}}^{180^\circ} = 0,14$; sirop; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +116,5^\circ$ (*c* = 1,1, CHCl₃). UV. (CHCl₃): 270 (40). IR. ($\lambda_{\text{max}}^{\text{film}}$): 5,75 μ ($\nu_{\text{C=O}}$), 7,28 et 7,30 μ (CMe₂). RMN. (100 MHz): $\tau = 4,19$, *d*, 1 p., $J_{1,2} = 4,0$ Hz (H—C(1)); $\tau = 5,20$, *t*, 1 p., $J_{2,3} = 4,0$ Hz (H—C(2)); $\tau = 5,62$, *dd*, 1 p., $J_{3,4} = 9,0$ Hz (H—C(3)); $\tau = 5,80$, *m*, 1 p., $J_{4,5} = 5,6$ Hz (H—C(4)); $\tau = 7,85$, *s*, 3 p. (OAc); $\tau = 8,44$ et 8,66, 2s, 2 \times 3 p. (CMe₂); $\tau = 8,69$, *d*, 3 p. (H₃C(5)). SM.: 201 (*M*⁺–15); 201 (100,0), 99 (78,2), 43 (53,6), 101 (32,2), 100 (22,0), 59 (13,2), 202 (12,4), 71 (8,9), 87 (8,0), 85 (8,0).

C₁₀H₁₆O₅ (216,2) Calc. C 55,61 H 7,47% Tr. C 55,65 H 7,61%

Les analyses élémentaires ont été effectuées par le Dr *K. Eder* (Ecole de Chimie Université de Genève) que nous remercions bien vivement. Les SM. ont été réalisés dans le Laboratoire de Spectrométrie de masse de l'Ecole de Chimie de l'Université de Genève sous la direction du Professeur *A. Buchs* à qui nous exprimons notre reconnaissance. Nous remercions le Dr *Françoise Barbalat-Rey* pour le calcul de certains spectres de RMN. et le Dr *U. Burger* (Département de Chimie Organique) pour l'enregistrement de certains des RMN. à 100 MHz. Nous remercions le *Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique* de subsides (n° 2123-69 et 2479-71).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *J. M. J. Tronchet, R. Graf & R. Gurny, Helv. 55, 613 (1972).*
- [2] *J. M. J. Tronchet, J. M. Bourgeois, J. M. Chalet, R. Graf, R. Gurny & J. Tronchet, Helv. 54, 687 (1971).*
- [3] *J. M. J. Tronchet & J. M. Chalet, Carbohydrate Research, sous presse.*
- [4] *J. M. J. Tronchet, J. M. Bourgeois, R. Graf & J. Tronchet, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. C 269, 420 (1969).*
- [5] *J. M. J. Tronchet & J. M. Chalet, Helv. 53, 364 (1970).*
- [6] *J. M. J. Tronchet & J. M. Bourgeois, Helv. 53, 1463 (1970).*
- [7] *J. R. Dyer, W. E. McConigal & K. C. Rice, J. Amer. chem. Soc. 87, 654 (1965).*
- [8] *D. Horton & E. K. Just, Carbohydrate Research 9, 129 (1969).*
- [9] *J. M. J. Tronchet & J. Tronchet, Helv. 53, 1174 (1970).*
- [10] *W. Meyer zu Reckendorf, Chem. Ber. 102, 4199 (1969).*
- [11] *P. A. Levene & J. Compton, Science 81, 156 (1935); J. Biol. Chemistry 111, 325 (1935).*
- [12] *P. J. Beynon, P. M. Collins & W. G. Overend, Proc. chem. Soc. 1964, 342.*
- [13] *R. F. Nutt, B. Arison, F. W. Holly & E. Walton, J. Amer. chem. Soc. 87, 3273 (1965).*
- [14] *J. M. J. Tronchet, F. Barbalat-Rey, J. M. Bourgeois, R. Graf & J. Tronchet, Helv. 55, 803 (1972).*
- [15] *J. M. J. Tronchet & J. M. Bourgeois, en préparation.*
- [16] *G. Rosenkranz, S. Kaufmann & J. Romo, J. Amer. chem. Soc. 71, 3689 (1949); J. Romo, M. Romero, C. Djerassi & G. Rosenkranz, ibid. 73, 1528 (1951).*
- [17] *J. F. Stoddart «Stereochemistry of Carbohydrates» Wiley-Interscience, New York 1971.*
- [18] *R. J. Abraham, L. D. Hall, L. Hough & K. A. McLauchlan, J. chem. Soc. 1962, 3699.*
- [19] *G. Huber & A. Rossi, Helv. 51, 1185 (1968).*
- [20] *J. D. Swahlen & C. A. Reilly, J. chem. Physics 37, 21 (1962).*
- [21] *R. Greenwald, M. Chay-Kovsky & E. J. Corey, J. org. Chemistry 28, 1128 (1963); G. Wittig & M. Schlosser, Chem. Ber. 94, 1373 (1961).*
- [22] *M. Abdel-Akher & F. Smith, J. Amer. chem. Soc. 73, 5859 (1951).*
- [23] *B. Loev & M. M. Goodman, Chemistry & Ind. 1967, 2026.*
- [24] *A. W. Burgstahler cité in L. F. Fieser & M. Fieser «Reagents for Organic Synthesis» Wiley-Interscience, New York 1967, tome I, p. 729.*