

- [18] G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. 77, 334 (1955).
 [19] M. Lahti & A. Kankaanperä, Suomen Kemistilehti (B) 43, 101 (1970).
 [20] R. Huisgen & R. Gomper, unpublished results, Adv. Hetero. Chemistry 2, 245 (1963).
 [21] K. J. van der Meerwe & P. S. Steyn, Tetrahedron Letters 1964, 3923.
 [22] H. Dahn & G. Diderich, Chimia 25, 250 (1971).
 [23] W. Kirmse & R. A. Rinkler, Liebigs Ann. Chem. 707, 57 (1967).
 [24] L. Friedman, A. T. Jurewicz & J. H. Bayless, J. Amer. chem. Soc. 91, 1795 (1969).
 [25] E. D. Bergmann, Z. Pelchewicz & A. Shani, Israel J. Chemistry 1, 129 (1963).
 [26] C. L. Closs & R. A. Moss, J. Amer. chem. Soc. 86, 4042 (1964).
 [27] A. I. Vogel, Practical Organic Chemistry, 3rd. ed., p. 177.
 [28] J. Koskikallio & E. Whalley, Trans. Farad. Soc. 55, 809 (1959).

203. Utilisation d'ylides du phosphore en chimie des sucres.

XII¹⁾ Dérivés du D-arabino-hexène-1-tétrol-3, 4, 5, 6

par J. M. J. Tronchet et Br. Baehler

Institut de Chimie Pharmaceutique de l'Université,
 10, Boulevard d'Yvoy, 1205 Genève

(3 V 72)

Summary. The preparation of several kinds of derivatives of 1-substituted D-arabino-hex-1-ene-3,4,5,6-tetrols is described. Some of these compounds, having a 'pseudo-formyl' group ($-\text{CH}=\text{CHCN}$, $-\text{CH}=\text{CHSO}_2\text{CH}_3$) are 'pseudo-aldehyde-sugars'. Their ability to react as aldehyde-sugars was examined in light of their ¹³C-NMR. spectra which provide information on their electron density at C(1) and C(2).

Dans des communications antérieures [2] [3], nous avons examiné l'effet des caractéristiques électroniques et stériques des substituants portés par la double liaison sur les équilibres conformationnels de sucres à insaturation terminale. Indépendamment de leur intérêt comme modèles simples pour l'étude de l'influence encore mal connue des facteurs polaires sur ces équilibres, les sucres vinyliques constituent des intermédiaires de synthèse permettant d'accéder à un grand nombre de groupements fonctionnels [4] [5] [6].

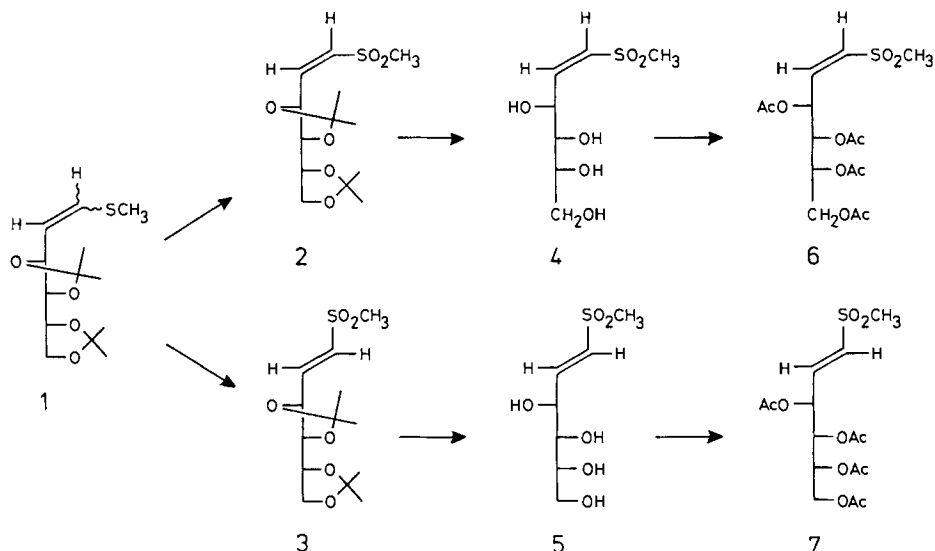
Nous nous proposons dans cette communication de décrire la synthèse et les propriétés d'un certain nombre de ces composés.

Les sulfones **2** et **3** ont été préparées par oxydation d'un mélange des deux isomères géométriques du di-O-isopropylidène-3,4:5,6-méthylthio-1-D-arabino-hexène-1-tétrol-3,4,5,6 (**1**) obtenu par une réaction de Wittig effectuée sur le di-O-isopropylidène-2,3:4,5-aldéhyde-D-arabinose **9** [7] selon une technique que nous avons décrite [4] pour son énantiomère L. Pour cette oxydation, nous avons mis au point une méthode sélective n'affectant pas la double liaison C=C. Nous utilisons une solution de peroxyde d'hydrogène dans l'éther en présence de quantités catalytiques de tétrouxyde d'osmium. Dans ces conditions, les deux sulfones vinyliques **2** et **3** ont pu être isolées par cristallisation fractionnée avec un rendement total de plus de 50%. Ces deux composés sont cristallins mais, alors que le sulfone *cis* est stable, son isomère *trans* s'hydrolyse

¹⁾ XIe communication, v. [1].

spontanément à l'air à la température ordinaire. Cette hydrolyse qui conduit au composé **5** en quelques mois à +4° rend impossible l'obtention d'un échantillon analytique parfait de **3**, le pourcentage de carbone trouvé étant toujours inférieur à la valeur théorique d'environ 0,5%.

Schema 1



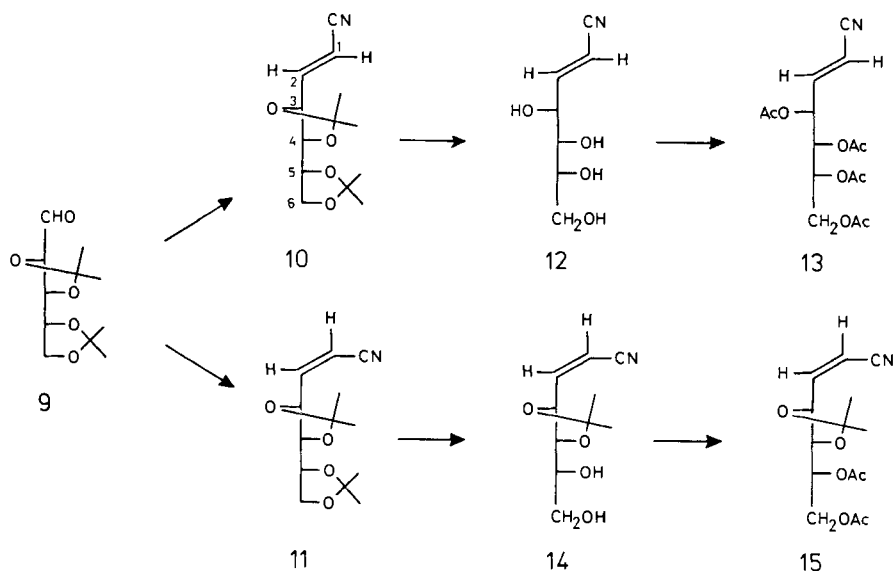
Nous avons montré [8] dans une autre série qu'un carbonyle était susceptible de catalyser l'hydrolyse d'un groupement O-isopropylidène sans doute par assistance électrophile intramoléculaire. Du fait du pouvoir électro-attracteur par résonance du sulfonyle le groupement $>C=CH-SO_2CH_3$ est un «pseudo-carbonyle» et il semble *a priori* probable que c'est la charge positive partielle portée par le C(2) de la sulfone **3** qui catalyse l'hydrolyse de ce composé. La différence de comportement des sulfones *cis* et *trans* doit sans doute être rapportée à des facteurs stériques plutôt qu'à des facteurs électroniques. L'examen des modèles moléculaires montre en effet que l'attaque nucléophile intramoléculaire de C(2) par O-C(6), possible dans le cas de la sulfone *trans* est l'objet de compressions stériques considérables dans le cas de son isomère *cis*. Une telle sensibilité de la réaction à la stéréochimie de la molécule ne serait pas explicable par une catalyse intermoléculaire.

La solvolysse (MeOH, H₂O, Dowex 50 [H⁺]) de **2** et **3** conduit aux sucres insaturés **4** et **5** dont les spectres RMN. prouvent la présence du système oléfinique d'ailleurs confirmée par IR. ($\nu_{C=C}$). Néanmoins, lorsqu'on examine par RMN. des solutions dans D₂O de **4** et **5**, on observe une diminution au cours du temps, puis une disparition en quelques jours, des signaux dus au protons oléfiniques. Ce phénomène qui suit une loi cinétique du premier ordre sera décrit en détail dans une communication ultérieure. Il est dû au fait que des composés **4** et **5** par l'existence dans leur molécule d'un «pseudo-carbonyle» sont des analogues d'aldoses susceptibles d'équilibre entre formes ouvertes, «pyrannosiques» et «furanosiques». Des phénomènes de ce genre ont été

décrits pour des α,α -disulfones α,β -insaturées dérivées de sucres [9]. L'acétylation des composés **4** et **5** conduit aux dérivés tétra-O-acétylés linéaires **6** et **7**.

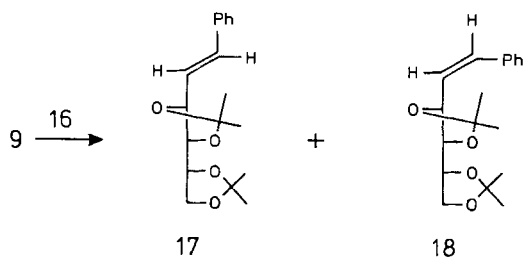
Le traitement de l'aldéhydo-sucré **9** par du cyanométhylènetriphénylphosphorane (**8**) fournit avec d'excellents rendements un mélange des sucres insaturés **10** et **11** qui sont séparés par chromatographie sur colonne. Aucun de ces deux composés ne donne lieu à un phénomène d'hydrolyse autocatalysée bien qu'ils possèdent un «pseudo-carbonyle».

Schema 2



Des différences sensibles se manifestent là encore entre les isomères *cis* et *trans* du point de vue de leur hydrolyse. Dans les conditions habituelles (MeOH, H₂O, Dowex 50 [H⁺] 3,5 h de reflux) le dérivé *trans* **10** conduit exclusivement à **12** alors que son isomère *cis* **11** est dégradé avec en particulier perte du groupement cyano. Dans des conditions plus douces, on peut néanmoins réaliser l'hydrolyse du groupement O-isopropylidène-5,6 de **11** ce qui conduit à **14** dont l'acétylation en **15** permet de déterminer la position du groupement O-isopropylidène restant. **12** est facilement acétylé en **13**.

Schema 3



L'action du benzyldiènetriphénylphosphorane (**16**) sur **9** fournit un mélange des alcènes *cis* et *trans* correspondants, mélange que nous n'avons pu résoudre en ses composants. Le rapport *cis/trans* estimé par RMN. est d'environ 3:1.

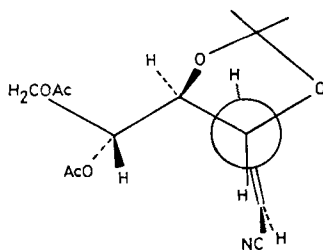
La RMN. permet d'apprécier grossièrement la densité électronique au voisinage des noyaux examinés. Dans le cas des alcènes, du fait d'interactions à travers l'espace entre H-C(2) et les substituants portés par C(1), les déplacements chimiques de H-C(2) sont très affectés par la configuration au niveau de la double liaison.

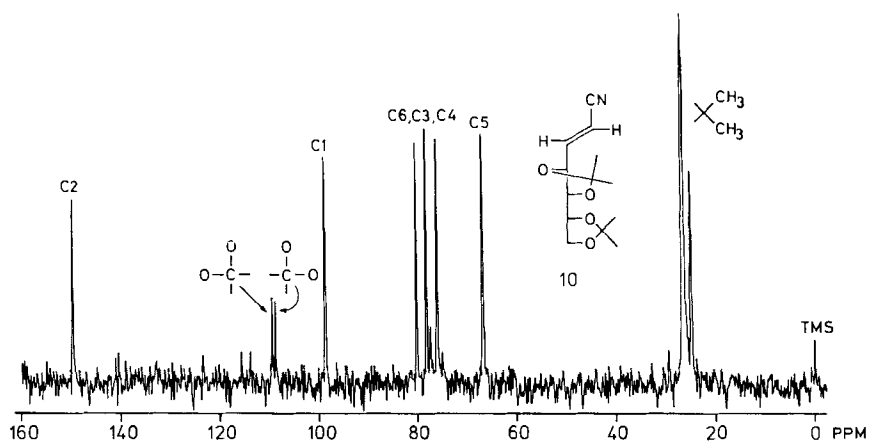
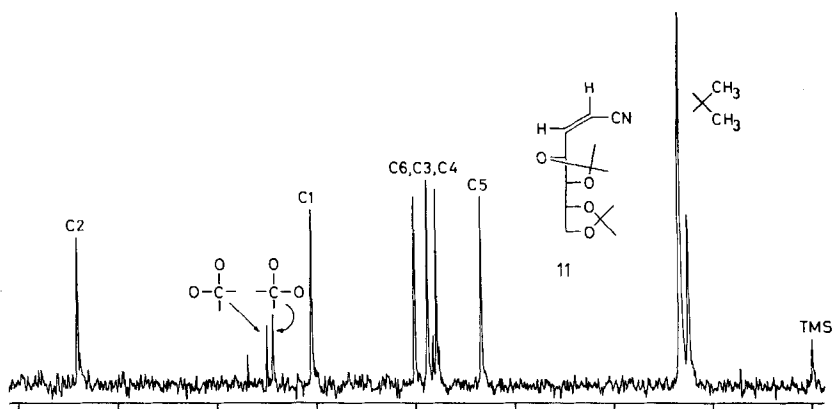
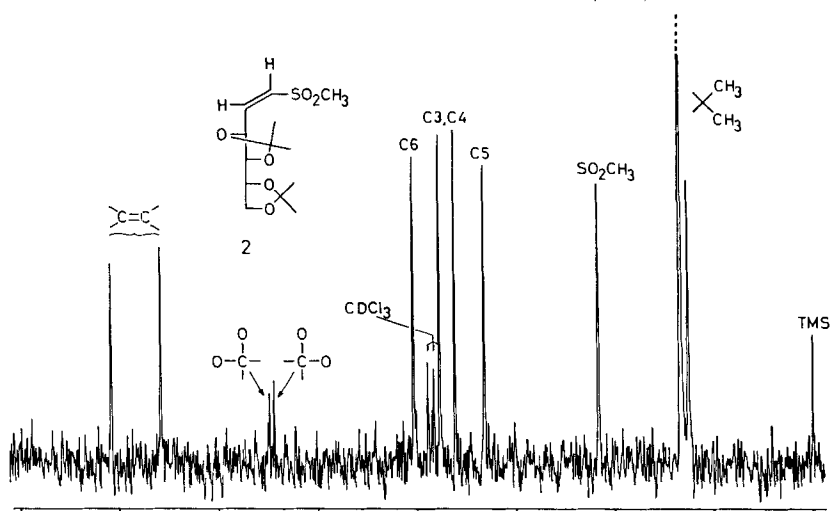
La valeur de $\delta^{13}\text{C}(2)$ est plus significative de la densité électronique au niveau de C(2) (*cf.* p. ex. [10]). La figure représente les spectres RMN. à 25,2 MHz du ^{13}C des composés **2**, **10** et **11**. Son examen indique que $^{13}\text{C}(2)$ des composés cyanovinylés **10** et **11** est plus déblindé que le carbone correspondant de leur analogue méthylsulfonyl alors que la situation inverse prévaut pour $^{13}\text{C}(1)$. Ceci semble indiquer que le fait que les dérivés cyanovinylés présentent des aptitudes à l'hydrolyse autocatalysée et à la cyclisation moindres que celles de leurs analogues à groupement méthylsulfonyl ne peut être rapporté à la densité en électrons π au niveau de C(2). La différence la plus significative entre les composés cyanovinylés et méthylsulfonylvinylés réside dans le déplacement chimique (δ) de $^{13}\text{C}(1)$ beaucoup plus élevé (en valeur absolue) dans **2** que dans son analogue **11**. Les déplacements chimiques de $^{13}\text{C}(1)$ et $^{13}\text{C}(2)$ des sucres cyanovinylés **10** et **11** sont peu affectés par l'isométrie géométrique. On peut penser qu'il est probable qu'il en est de même pour **2** et **3**, encore que le fait que le groupement méthylsulfonyl – qui ne possède pas la haute symétrie ($D_{\infty h}$) du groupement cyano – puisse éventuellement adopter des conformations privilégiées différentes dans **2** et **3**, pourrait avoir une incidence sur $\delta^{13}\text{C}(1)$ et $\delta^{13}\text{C}(2)$.

Les positions des équilibres conformationnels des sucres méthylsulfonylvinylés et cyanovinylés de configuration *trans* étant très voisines, il est probable que le facteur qui joue un rôle essentiel dans le contrôle de ces équilibres, est comme nous l'avons déjà noté [2] le déficit en électrons π de C(2). Quant aux phénomènes de cyclisation et d'hydrolyse spontanée de ces corps, ils ne seraient pas régis exclusivement par la densité électronique en C(2) (et des facteurs stériques) mais peut-être également par la densité électronique au niveau de C(1).

La configuration *D-arabino* des sucres insaturés préparés est prouvée par les spectres RMN. de leurs dérivés acétylés qui existent, comme attendu [11], dans une conformation privilégiée en zig-zag. Quant au composé **15**, sa conformation privilégiée est une conformation « en faucille »:

Schema 4





Spectres de RMN. à 25,2 MHz en transformation de Fourier des composés **2**, **10** et **11**. Les couplages ¹H-¹³C ont été supprimés par irradiation par une large bande de fréquence (noise decoupling)

Partie expérimentale

Généralités. - Les évaporations ont été effectuées sous pression réduite en dessous de 40°. Les F. ont été déterminés sur microscope à platine chauffante *Leitz*.

Les CCM. analytiques ont été effectuées sur plaques de 7,5 × 2,5 cm, recouvertes d'une couche de 0,25 mm d'épaisseur de «Silicagel HF *Merck*», distance de migration 5 cm; révélation lampe UV., puis réactif phosphomolybdique sulfurique. Les CCM. préparatives ont été réalisées sur plaques de 40 × 20 cm recouvertes d'une couche de 2 mm d'épaisseur de «Silicagel HF *Merck*».

Les spectres IR. ont été enregistrés sur *Perkin-Elmer* 157, les spectres de RMN. à 60 MHz sur *Perkin-Elmer* R12 muni de l'accessoire de double résonance. Les déplacements chimiques sont donnés dans l'échelle τ et les spectres mesurés à 37° sur des solutions (10-20%) dans CDCl_3 (sauf indication contraire) contenant du Me_4Si ($\tau = 10,00$) comme étalon interne. Dans la règle, les constantes de couplage sont déterminées sur des expansions du spectre (1 Hz = 0,45 cm). Les spectres à 100 MHz ont été réalisés sur *Varian* HA 100 et XL 100. L'interprétation des spectres est dans la règle du premier ordre mais certains systèmes complexes de spins ont été résolus par calcul sur ordinateur CDC 3800 à l'aide des programmes NMR1T et NMREN [12]. Les attributions sont, si nécessaire, vérifiées par double résonance. Nous utilisons les abréviations suivantes: s = singulet, d = doublet, t = triplet ... m = multiplet, p. = proton. Les spectres UV. λ_{max} en nm, (log ϵ) ont été mesurés sur *Unicam* SP 800, les pouvoirs rotatoires sur *Perkin-Elmer* 141, les SM., m/e (abondance relative en %), sur *Varian* CH4 MAT et sur *Varian* SM 1 B.

Oxydation de 1. - A une solution de 0,23 g (0,9 mmoles) d' OsO_4 dans 200 ml d' Et_2O on ajoute 5 ml (≈ 50 mmoles) d' H_2O_2 30% et 1 g de BaCO_3 pulvérisé. On introduit dans ce mélange maintenu sous bonne agitation une solution de 2,74 g (10 mmoles) de **1** [4] dans 50 ml d'éther. Au milieu réactionnel maintenu à 20°, on ajoute 2 fois 10 ml (≈ 100 mmoles) d' H_2O_2 30% après respectivement 1 h et 14 h de réaction. La progression de la réaction est contrôlée par CCM. (hexane/AcOEt 1:1, produit de départ Rf = 0,70, produits formés Rf = 0,27 et 0,35). Lorsque la réaction est terminée (24 h), la phase étherée est décantée et la phase aqueuse extraite par 25 ml d' Et_2O . Les extraits étherés réunis sont lavés (50 ml de Na_2SO_3 à 5% dans H_2O puis 2 × 50 ml d' H_2O), séchés (MgSO_4), filtrés et concentrés à 5 ml. Il cristallise à 4° 1,16 g (38%) de la sulfone *cis* **2**, dont l'échantillon est obtenu par recristallisation (MeOH). Les liqueurs-mères de la cristallisation de **2**, évaporées à consistance de sirop, sont reprises par 250 ml de *n*-hexane bouillant. Après élimination par décantation d'un résidu insoluble on abandonne à la cristallisation à 4° et obtient 0,386 g (12,5%) de la sulfone *trans* **3** qui, recristallisée ($\text{CHCl}_3/\text{n-hexane}$), fournit l'échantillon analytique.

cis-Di-O-isopropylidène-3,4:5,6-méthylsulfonyl-1-D-arabino-hexène-1-tétrol-3,4,5,6 (2). - Obtenu comme décrit ci-dessus. Rf = 0,36 (*n*-hexane/AcOEt 1:1). F. 171-172°. $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -49,4^\circ$ ($c = 3,0$, CHCl_3). UV. (EtOH): 209 (3,54), 274 (1,99). IR. ($\lambda_{\text{max}}^{\text{KBr}}$): 6,10 μ ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 7,25 et 7,29 μ (CMe_2), 7,70 et 8,90 μ (ν_{as} et ν_{s} de SO_2). RMN. (100 MHz, acétone- d_6): $\tau = 3,39$, d, 1 p., $J_{1,2} = 11,4$ Hz, $J_{1,3} < 0,5$ Hz, H-C(1); $\tau = 3,63$, dd, 1 p., $J_{2,3} = 9,0$ Hz, H-C(2); $\tau = 4,49$, dd, 1 p., $J_{3,4} = 8,0$ Hz, H-C(3); $\tau = 5,65-6,25$, m, 4 p., H-C(4), H-C(5), $\text{H}_2\text{C}(6)$; $\tau = 6,92$, s, 3 p. (SO_2CH_3); $\tau = 8,61$, 8,63, 8,66 et 8,72, 4 s, 4 × 3 p. (CMe_2). SM.: 291 ($M^+ - 15$); 291 (100,0), 43 (95,0), 101 (40,0), 173 (30,5), 97 (27,6), 147 (22,8), 176 (14,3), 111 (13,4), 233 (8,5), 273 (2,2).

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{S}$ (306,38) Calc. C 50,99 H 7,24 S 10,47% Tr. C 50,98 H 7,35 S 10,55%

trans-Di-O-isopropylidène-3,4:5,6-méthylsulfonyl-1-D-arabino-hexène-1-tétrol-3,4,5,6 (3). - Obtenu comme décrit ci-dessus. Rf = 0,36 (*n*-hexane/AcOEt 1:1) identique à celui de **2**. F. 88-92°. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} \approx 0^\circ$ ($c = 2,5$, CHCl_3). UV. (EtOH): 213 (3,37), 255 (2,26). IR. ($\lambda_{\text{max}}^{\text{KBr}}$): 6,08 μ ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 7,24 et 7,29 μ (CMe_2), 7,70 et 8,90 μ (ν_{as} et ν_{s} de SO_2), 10,20 μ (δ hors-plan H-C=C-H *trans*). RMN. (100 MHz): $\tau = 2,98$, dd, 1 p., $J_{1,2} = 15,0$ Hz, $J_{2,3} = 3,4$ Hz, H-C(2); $\tau = 3,31$, dd, 1 p., $J_{1,3} = 1,4$ Hz, H-C(1); $\tau = 5,42$, ddd, 1 p., $J_{3,4} = 8,0$ Hz, H-C(3); $\tau = 5,72-6,50$, m, 4 p., H-C(4), H-C(5), $\text{H}_2\text{C}(6)$; $\tau = 7,05$, s, 3 p. (SO_2CH_3); $\tau = 8,53$ et 8,65, 2 s, 12 p. (CMe_2).

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{S}$ (306,38) Calc. C 50,99 H 7,24 S 10,47% Tr. C 50,32 H 7,26 S 10,45%

cis-Méthylsulfonyl-1-D-arabino-hexène-1-tétrol-3,4,5,6 (4). - A une solution de 1,0 g (3,26 mmoles) de **2** dans 80 ml de MeOH on ajoute 10 ml d' H_2O et 15 ml de Dowex 50 [H^+]. Après 2,5 h à 70° la résine est essorée, lavée (3 × 20 ml de MeOH) et les liqueurs de lavage et le filtrat

réunis abandonnent par évaporation un résidu cristallisé, qui par recristallisation (6 ml de MeOH) fournit 0,66 g (90%) de **4**. Rf = 0,38 (C₆H₆/EtOH 95% 1:1). F. 113-116°. [α]_D²⁰ = -129° (c = 2,2, H₂O). UV. (EtOH): 199 (3,87). IR. ($\lambda_{\text{max}}^{\text{KBr}}$): 2,93 à 3,08 μ (ν_{OH}), 6,10 μ ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 7,70 et 8,82 μ (ν_{as} et ν_{s} de SO₂). RMN. (D₂O, 60 MHz, étalon interne Me₃Si(CD₂)₂COONa τ = 10,0): partie AB d'un système ABX centré à τ 3,31, 2 p., H-C(1), H-C(2); partie X d'un système ABX centré à τ 4,57, 1 p., H-C(3); τ 5,58-6,58, m, 4 p., H-C(4), H-C(5), H₂C(6); τ = 6,78, s, 3 p. (SO₂CH₃). SM.: 136 (100,0), 81 (44,3), 68 (27,8), 135 (25,2), 148 (22,7), 147 (19), 73 (17,7), 165 (15,2), 107 (8,6), 43 (8,1).

C₇H₁₄O₆S (226,25) Calc. C 37,16 H 6,24 S 14,17% Tr. C 37,14 H 6,40 S 14,10%

trans-Méthylsulfonyl-1-D-arabino-hexène-1-tétrol-3,4,5,6 (**5**). - Obtenu quantitativement par hydrolyse de **3** selon la technique décrite pour la préparation de **4**. Se forme spontanément à partir de **3** qui est intégralement transformé en 7 mois à 20°. Rf = 0,46 (benzène/EtOH 95% 1:1). F. 157-158°. [α]_D²⁰ = +55,8° (c = 1,2, H₂O). UV. (EtOH): 200 (3,91). IR.: 2,90 à 3,10 μ (ν_{OH}), 6,10 μ ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 7,80 et 8,94 μ (ν_{as} et ν_{s} de SO₂). RMN. (D₂O, 60 MHz): m centré sur τ = 2,96, 2 p., H-C(1), H-C(2); τ = 5,72-6,64, m, 5 p., H-C(3), H-C(4), H-C(5), H₂C(6); τ = 6,80, s, 3 p., (SO₂CH₃). SM.: 136 (100,0), 81 (86,0), 57 (47,5), 96 (38,2), 73 (38,2), 129 (25,2), 68 (23,7), 43 (21,8), 87 (21,5), 147 (17,2).

C₇H₁₄O₆S (226,25) Calc. C 37,16 H 6,24 S 14,17% Tr. C 37,09 H 6,18 S 14,20%

cis-Tétra-O-acétyl-3,4,5,6-méthylsulfonyl-1-D-arabino-hexène-1-tétrol-3,4,5,6 (**6**). - Dans un mélange refroidi à 0° de pyridine anhydre (2,1 ml) et d'anhydride acétique (1,5 ml), on dissout 0,15 g de **4**. Après 16 h à 20°, on refroidit à 0° et on ajoute 6 ml d'H₂O. On essore les cristaux blancs formés (0,19 g, 72,5%) qu'on recristallise dans EtOH. Rf = 0,48 (CHCl₃/Me₂CO 8:2). F. 129-129,5°. [α]_D²⁰ = +24,4° (c = 2,0, CHCl₃). UV.: 213 (3,15). IR. ($\lambda_{\text{max}}^{\text{KBr}}$): 5,74 μ ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$), 6,10 μ ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 7,65 et 8,83 μ (ν_{as} et ν_{s} de SO₂). RMN. (100 MHz): τ = 3,52, ddd, 1 p., J_{1,3} \approx 0,8 Hz, J_{2,3} = 8,7 Hz, J_{3,4} = 2,5 Hz, H-C(3); τ = 3,60, dd, 1 p., J_{1,2} = 10,85 Hz, H-C(1); τ = 3,93, dd, 1 p., H-C(2); τ = 4,50, dd, 1 p., J_{4,5} = 8,5 Hz, H-C(4); τ = 4,72, ddd, 1 p., J_{5,6a} = 3,0 Hz, J_{5,6b} = 4,5 Hz, H-C(5); τ = 5,70, dd, 1 p., J_{6a,6b} = 12,0 Hz, H₂C(6); τ = 5,86, dd, 1 p., H_b-C(6); τ = 6,90, s, 3 p. (SO₂CH₃); τ = 7,87, 7,90 et 7,94, 3 s, 12 p. (OAc). SM.: 43 (100,0), 217 (96,3), 136 (37,0), 99 (26,0), 178 (25,8), 145 (14,1), 190 (13,2), 321 (8,15), 336 (6,66).

C₁₅H₂₂O₁₀S (394,4) Calc. C 45,69 H 5,62 S 8,13% Tr. C 45,63 H 5,55 S 8,15%

trans-Tétra-O-acétyl-3,4,5,6-méthylsulfonyl-1-D-arabino-hexène-1-tétrol-3,4,5,6 (**7**). - On procède comme pour la préparation de **6** et obtient à partir de 50 mg de **5** 69 mg (89%) de **7**. Rf = 0,48 (CHCl₃/acétone 8:2). F. 138-139°. [α]_D²⁰ = +39° (c = 0,2, CHCl₃). UV.: 210 (3,03). IR. ($\lambda_{\text{max}}^{\text{KBr}}$): 5,75 μ ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$), 6,05 μ ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 7,65 et 8,83 μ (ν_{as} et ν_{s} de SO₂), 10,25 μ (δ hors-plan H-C=C-H trans). RMN. (100 MHz): τ = 3,18, dd, 1 p., J_{1,2} = 15,0 Hz, J_{2,3} = 3,9 Hz, H-C(2); τ = 3,47, dd, J_{1,3} = 1,2 Hz, H-C(1); τ = 4,22, m, 1 p., J_{3,4} = 2,8 Hz, H-C(3); τ = 4,59, dd, 1 p., J_{4,5} = 8,6 Hz, H-C(4); τ = 4,80, ddd, 1 p., J_{5,6a} = 2,8 Hz, J_{5,6b} = 4,1 Hz, H-C(5); τ = 5,70, dd, 1 p., J_{6a,6b} = 12,3 Hz, H_a-C(6); τ = 5,86, dd, 1 p., H_b-C(6); τ = 7,07, s, 3 p. (SO₂CH₃); τ = 7,84, 7,90, 7,92 et 7,94, 4 s, 4 \times 3 p. (OAc). SM.: 217 (100,0), 115 (70,0), 178 (37,5), 136 (30,0), 153 (25,1), 141 (24,8), 111 (22,8), 219 (19,5), 175 (18,8).

C₁₅H₂₂O₁₀S (394,4) Calc. C 45,69 H 5,62 S 8,13% Tr. C 45,74 H 5,72 S 8,00%

trans-Cyano-1-di-O-isopropylidène-3,4:5,6-D-arabino-hexène-1-tétrol-3,4,5,6 (**10**). - A 45 mmoles de cyanométhylènetriphénylphosphorane préparé selon [14] à partir de 15,2 g de chlorure de cyanométhyltriphénylphosphonium [15], on ajoute une solution de 10,15 g (44 mmoles) de di-O-isopropylidène-2,3:4,5-aldéhyde-D-arabinose **9** [7] dans 72 ml de diméthylsulfoxyde (DMSO). Après 18 h à 20°, on ajoute au milieu réactionnel 200 ml d'H₂O et extrait par 3 \times 400 ml d'Et₂O. Les extraits étherés séchés (Na₂SO₄), évaporés à consistance sirupeuse, sont repris par 50 ml d'*i*-Pr₂O, filtrés puis évaporés à sec. On obtient ainsi 17,4 g d'un mélange des alcènes **10** et **11** contaminé par de l'oxyde de triphénylphosphine. Ce mélange est soumis à une chromatographie préparative sur 300 g de Silicagel Woelm pour colonne sèche (colonne 53 cm, \varnothing 4 cm, *n*-hexane/AcOEt 4:1). On recueille 156 fractions de 10 ml qui sont analysées par CCM. Les fractions 11 à 30 fournissent 3,44 g (31%) d'isomère *trans* (**10**), les fractions 31 à 53 3,1 g (28%) d'un mélange des

isomères *trans* (**10**) et *cis* (**11**) et les fractions 54 à 92 2,36 g (21%) de l'isomère *cis* (**11**). Les propriétés de **10** sont les suivantes: Rf = 0,33 (*n*-hexane/AcOEt 4:1). Sirop. $[\alpha]_D^{20} = +6,4^\circ$ ($c = 2,3$, CHCl₃). IR. ($\lambda_{\text{max}}^{\text{film}}$): 4,50 μ ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$), 6,11 μ ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 7,24 et 7,31 μ (CMe₂), 10,3 μ (δ hors-plan H—C—C—H *trans*). RMN. (100 MHz): $\tau = 3,16$, *dd*, 1 p., $J_{1,2} = 16,0$ Hz, $J_{2,3} = 4,0$ Hz, H—C(2); $\tau = 4,22$, *dd*, 1 p., $J_{1,3} = 2,0$ Hz, H—C(1); $\tau = 5,49$, *ddd*, 1 p., $J_{3,4} = 8,0$ Hz, H—C(3); $\tau = 5,79$ – $6,50$, *m*, 4 p., H—C(4), H—C(5), H₂C(6); $\tau = 8,57$ et $8,65$ 2 s, 9 et 3 p. (CMe₂). SM.: 238 (100,0), 101 (95,0), 123 (71,5), 43 (28,5), 180 (25,5), 138 (18,6), 239 (13,8), 158 (8,8), 73 (8,8), 94 (8,3).

C₁₃H₁₉NO₄ (253,30) Calc. C 61,64 H 7,56 N 5,53% Tr. C 61,68 H 7,61 N 5,67%

cis-Cyano-1-di-*o*-isopropylidène-3,4:5,6-*D*-arabino-hexène-1-tétrol-3,4,5,6 (**11**). — Obtenu comme décrit ci-dessus. Rf = 0,21 (*n*-hexane/AcOEt 4:1). F. 38–43°. $[\alpha]_D^{20} = -91^\circ$ ($c = 2,2$, CHCl₃). IR. ($\lambda_{\text{max}}^{\text{KBr}}$): 4,52 μ ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$), 6,13 μ ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 7,25 et 7,31 μ (CMe₂). RMN. (100 MHz): $\tau = 3,56$, *dd*, 1 p., $J_{1,2} = 11,3$ Hz, $J_{2,3} = 8,0$ Hz, H—C(2); $\tau = 4,49$, *dd*, 1 p., $J_{1,3} = 1,2$ Hz, H—C(1); $\tau = 5,27$, *td*, 1 p., $J_{3,4} = 8,0$ Hz, H—C(3); $\tau = 5,76$ – $6,38$, *m*, 4 p., H—C(4), H—C(5), H₂C(6); $\tau = 8,56$, 8,63 et 8,66, 3 s, 6, 3 et 3 p. (CMe₂). SM.: 43 (100,0), 101 (63,3), 238 (28,6), 138 (24,9), 123 (19,6), 59 (13,7), 72 (9,1), 94 (7,8), 73 (7,2), 120 (6,5).

C₁₃H₁₉NO₄ (253,30) Calc. C 61,64 H 7,56 N 5,53% Tr. C 61,78 H 7,61 N 5,51%

trans-Cyano-1-*D*-arabino-hexène-1-tétrol-3,4,5,6 (**12**). — A une solution de 248,5 mg (0,98 mmoles) de **10** dans un mélange de 13 ml de MeOH et 1,6 ml d'H₂O, on ajoute 2,45 ml de résine Dowex 50 [H⁺]. On chauffe à reflux pendant 3,5 h, essore la résine et la lave (3 × 3 ml de MeOH). Le milieu réactionnel et les liqueurs de lavage de la résine abandonnent par évaporation des cristaux qui après recristallisation (EtOH) fournissent 137 mg (80%) de **12**. Rf = 0,64 (C₆H₆/EtOH 95% 1:1). F. 148–151°. $[\alpha]_D^{20} = +17,8^\circ$ ($c = 1,5$, H₂O). IR. ($\lambda_{\text{max}}^{\text{KBr}}$): 2,95 à 3,15 μ (ν_{OH}), 4,50 μ ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$), 6,15 μ ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 10,2 μ (δ hors-plan H—C—C—H *trans*). RMN. (D₂O, 60 MHz): $\tau = 2,91$, *dd*, 1 p., $J_{1,2} = 16,5$ Hz, $J_{2,3} = 4,0$ Hz, H—C(2); $\tau = 4,15$, *dd*, 1 p., $J_{1,3} = 2,1$ Hz, H—C(1); $\tau = 5,18$ – $5,46$, *m*, H₂O, OH, H—C(3); $\tau = 6,05$ – $6,48$, *m*, 4 p., H—C(4), H—C(5), H₂C(6). SM.: 83 (100,0), 61 (31,9), 73 (23,0), 55 (18,5), 74 (15,6), 96 (11,9), 91 (11,1), 142 (8,9), 125 (8,9), 113 (7,4).

C₇H₁₁NO₄ (173,17) Calc. C 48,55 H 6,40 N 8,09% Tr. C 48,50 H 6,38 N 8,06%

trans-Tétra-*O*-acétyl-3,4,5,6-cyano-1-*D*-arabino-hexène-1-tétrol-3,4,5,6 (**13**). — 100 mg de **12** sont acétylés selon la technique décrite pour la préparation de **6**. On obtient 166 mg (84%) de **13**. Rf = 0,53 (*n*-hexane/AcOEt 1:1). F. 75–78° puis 92–93°. $[\alpha]_D^{20} = +43,7^\circ$ ($c = 2,0$, CHCl₃). IR. ($\lambda_{\text{max}}^{\text{KBr}}$): 4,50 μ ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$), 5,75 μ ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$), 6,15 μ ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 10,35 μ (δ hors-plan H—C—C—H *trans*). RMN. (100 MHz): $\tau = 3,44$, *dd*, 1 p., $J_{1,2} = 16,0$ Hz, $J_{2,3} = 4,5$ Hz, H—C(2); $\tau = 4,34$, *m*, $J_{1,3} = 2,2$ Hz, $J_{3,4} = 2,6$ Hz, H—C(3); $\tau = 4,52$, *dd*, 1 p., H—C(1); $\tau = 4,64$, *dd*, 1 p., $J_{4,5} = 8,7$ Hz, H—C(4); $\tau = 4,86$, *ddd*, 1 p., $J_{5,6a} = 2,8$ Hz, $J_{5,6b} = 4,0$ Hz, H—C(5); $\tau = 5,73$, *dd*, 1 p., $J_{6a,6b} = 12,5$ Hz, H_a—C(6); $\tau = 5,90$, *dd*, 1 p., H_b—C(6); $\tau = 7,87$, 7,91, 7,96, 3 s, 3, 3 et 6 p. (OAc). SM.: 43 (100,0), 83 (51,0), 115 (50,5), 217 (25,0), 125 (18,0), 175 (12,3), 103 (6,2), 282 (5,4), 145 (4,1), 128 (4,1).

C₁₅H₁₉NO₈ Calc. C 48,55 H 6,40 N 8,09% Tr. C 48,50 H 6,38 N 8,06%

cis-Di-*O*-acétyl-5,6-cyano-1-*O*-isopropylidène-3,4-*D*-arabino-hexène-1-tétrol-3,4,5,6 (**15**). — Un mélange de 100 mg (0,395 mmoles) de **11**, 8 ml de MeOH, 1 ml d'H₂O et 1,5 ml de Dowex 50 [H⁺] est agité à 25° pendant 30 h. La solution est alors filtrée et la résine lavée (3 × 3 ml de MeOH). La concentration des solutions obtenues fournit 70 mg de **14** sous forme de sirop: Rf = 0,15 (AcOEt/hexane 1:1). IR. ($\lambda_{\text{max}}^{\text{film}}$): 2,95 μ (ν_{OH}), 4,50 μ ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$), 6,15 μ ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 7,24 et 7,30 μ (CMe₂). Ce sirop est traité par un mélange de 3 ml de pyridine et 2 ml d'Ac₂O pendant 20 h à 20°. Après ce temps, on traite par 10 ml de glace pilée et extrait par 3 × 5 ml d'éther. Les solutions éthérées réunies, séchées (MgSO₄), évaporées à sec et séchées sous vide fournissent 90 mg (76% à partir de **11**) de **15**. Rf = 0,40 (AcOEt/Hexane 1:1). Sirop. IR. ($\lambda_{\text{max}}^{\text{film}}$): 4,50 μ ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$), 4,75 μ ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$), 6,15 μ ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$). RMN. (100 MHz): $\tau = 3,54$, *dd*, 1 p., $J_{1,2} = 11,2$ Hz, $J_{2,3} = 8,3$ Hz, H—C(2); $\tau = 4,43$, *dd*, 1 p., $J_{1,3} = 0,6$ Hz, H—C(1); $\tau = 4,82$, *ddd*, 1 p., $J_{4,5} = 7,2$ Hz, $J_{5,6a} = 3,6$ Hz, $J_{5,6b} = 5,5$ Hz, H—C(5); $\tau = 5,17$, *ddd*, 1 p., $J_{3,4} = 7,2$ Hz, H—C(3); $\tau = 5,45$, *dd*, 1 p., $J_{6a,6b} = 12,2$ Hz, H_a—C(6); $\tau = 5,85$, *dd*, 1 p., H_b—C(6); $\tau = 5,97$, *t*, 1 p., H—C(4); $\tau = 7,91$ et $7,94$, 2 s,

2 × 3 p. (OAc); $\tau = 8,55$, s, 6 p. (CMC₂). SM.: 43 (100,0), 282 (88,5), 123 (60,8), 152 (47,5), 180 (26,2), 120 (21,4), 138 (14,7), 283 (14), 240 (8,1), 81 (8,1).

C₁₄H₁₈NO₆ (297,31) Calc. C 56,56 H 6,44 N 4,71% Tr. C 56,74 H 6,57 N 4,66%

cis + trans-Di-O-isopropylidène-3,4:5,6-phényl-1-D-arabino-hexène-1-tétrol-3,4,5,6 (**17** + **18**). - A une solution de 10,5 mmoles de benzylidènetriphénylphosphorane (**16**) dans 17 ml de diméthylsulfoxyde (DMSO) préparée selon [16] à partir de 0,252 g de NaH et 4,1 g de chlorure de benzyltriphénylphosphonium [17], on ajoute une solution de 2,3 g (10 mmoles) de **9** dans 3 ml de DMSO et abandonne 40 min. à 20°. On ajoute alors au mélange réactionnel 30 ml d'H₂O et extrait par 3 × 30 ml d'Et₂O. Les extraits éthers réunis, lavés (10 ml d'H₂O) sont concentrés à environ 10 ml, l'oxyde de triphénylphosphine est éliminé par filtration et le filtrat est distillé sous pression réduite. La fraction distillant à 95-97°/0,01 Torr est constituée de 1,654 g (54%) d'un mélange de **17** et **18**. Rf = 0,60 (AcOEt/hexane 1:3). Sirop. CGL. (Appareil *Perkin-Elmer* F₁₁, colonne 2,7 m, Ø 8 mm, huile de silicone cyanée 5% sur chromosorb G 60/80 mesh, 170°, N₂ 180 ml. min⁻¹): un seul pic de VR = 4400 ml. IR. ($\lambda_{\max}^{\text{film}}$): 6,25, 6,60, et 6,80 μ (Ph), 7,25 et 7,31 μ (CMC₂). RMN. (100 MHz): $\tau = 2,50-2,78$, m, 5 p., (Ph); $\tau = 3,23$, dd, 0,75 p., J_{1,2} = 11,5 Hz, J_{1,3} = 0,8 Hz, H-C(1) cis; $\tau = 3,25$, dd, 0,25 p., J_{1,2} = 16,1 Hz, J_{1,3} = 1,0 Hz, H-C(1) trans; $\tau = 3,76$, dd, 0,25 p., J_{2,3} = 6,2 Hz, H-C(2) trans; $\tau = 4,29$, dd, 0,75 p., J_{2,3} = 9,3 Hz, H-C(2) cis; $\tau = 5,24$, ddd, 0,75 p., J_{3,4} = 7,2 Hz, H-C(3) cis; $\tau = 5,44$, ddd, 0,25 p., J_{3,4} = 7,8 Hz, H-C(3) trans; $\tau = 5,78-6,24$, m, 4 p., H-C(4), H-C(5), H₂C(6); $\tau = 8,54-8,71$, m, 12 p. (CMC₂). SM.: 43 (100,0), 58 (90,5), 101 (86,0), 59 (71,0), 145 (55,8), 115 (49,0), 117 (41,6), 174 (40,8), 116 (36,4), 104 (34,1).

C₁₈H₂₄O₄ (304,39) Calc. C 71,03 H 7,95% Tr. C 71,12 H 8,01%

Les analyses élémentaires ont été effectuées par le Dr K. Eder (Université de Genève) que nous remercions bien vivement. Nous remercions le *Fonds National suisse de la Recherche Scientifique* de subsides (N° 2123-69 et 2479-71). Nous exprimons notre reconnaissance aux Drs V. Scheidegger et F. W. Wehrli (*Varian* AG, Zug) pour les spectres de RMN. du ¹³C en transformation de *Fourier*. Nous remercions Melles M. Charbon et J. Poncet pour leur excellente assistance technique et le Dr Françoise Barbalat-Rey (de notre Laboratoire) pour le calcul de certains spectres RMN.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. M. J. Tronchet & R. Graf, *Helv.* 55, 1141 (1972).
- [2] J. M. J. Tronchet & Br. Baehler, *Helv.* 54, 546 (1971).
- [3] J. M. J. Tronchet, Br. Baehler, A. Jotterand & F. Perret, *Helv.* 54, 1660 (1971).
- [4] J. M. J. Tronchet, S. Jaccard-Thorndahl & Br. Baehler, *Helv.* 52, 817 (1969).
- [5] J. M. J. Tronchet & J. M. Chalet, *Helv.* 53, 364 (1970); J. M. J. Tronchet, J. M. Bourgeois, J. M. Chalet, R. Graf, R. Gurny & J. Tronchet, *Helv.* 54, 687 (1971).
- [6] R. J. Ferrier, *Advances in Carbohydrate Chemistry & Biochemistry* 24, 199 (1969) et réf. cités.
- [7] H. Zinner, E. Wittenburg & G. Rembarz, *Chem. Ber.* 92, 1614 (1959).
- [8] J. M. J. Tronchet, J. M. Bourgeois & Br. Baehler, *Helv.* 53, 368 (1970).
- [9] D. L. McDonald & H. O. L. Fischer, *J. Amer. chem. Soc.* 74, 2087 (1952); E. J. Bourne & R. Stephens, *J. chem. Soc.* 1954, 4009; L. Hough & T. J. Taylor, *ibid.* 1956, 970; L. Hough & A. C. Richardson, *ibid.* 1962, 1019; L. D. Hall, L. Hough, K. A. McLauchlan & K. Pachler, *Chem. & Ind. (London)* 1962, 1465; L. D. Hall, L. Hough, S. H. Shute & T. J. Taylor, *J. chem. Soc.* 1965, 1154.
- [10] E. Breitmaier, G. Jung & W. Voeller, *Angew. Chem. (int. Ed.)* 10, 673 (1971).
- [11] D. Horton & J. D. Wander, *Carbohydrate Research* 10, 279 (1969).
- [12] J. D. Swalen & C. A. Rully, *J. chem. Physics* 37, 21 (1962).
- [13] L. Pohl & M. Eckle, *Angew. Chem.* 81, 395 (1969).
- [14] G. P. Schiemenz & H. Engelhard, *Chem. Ber.* 94, 578 (1961).
- [15] S. Trippett & D. M. Walker, *J. chem. Soc.* 1959, 3874.
- [16] R. Greenwald, M. Chaykovskiy & E. J. Corey, *J. org. Chemistry* 28, 1128 (1963).
- [17] K. Friedrich & H. G. Henning, *Chem. Ber.* 92, 2756 (1959).