

218. Synthèse de sucres aminés ramifiés. IV¹⁾. Synthèse de quelques dérivés nouveaux par l'intermédiaire d'une hexose-spiro-aziridine

par **Jean-Marc Bourgeois**

Institut de Chimie de l'Université, 51, Av. de Bellevaux, 2000 Neuchâtel

(17. XII. 75)

Summary. Treatment of 3-C-cyano-1,2:5,6-di-O-isopropylidene-3-O-(toluene-*p*-sulfonyl)- α -D-allofuranose with AlLiH_4 yields a sugar-spiro-aziridine and a branched chain sulfonamide. Reaction mechanisms are briefly discussed and the configurations of the products obtained are proved by chemical reactions. With hydrogenation, the spiro compound is opened to a branched chain amino sugar with the same tertiary carbon as in vancosamine.

Several derivatives of this new compound are described: the 6-deoxy sugars in series L and D and the pentose resulting from its oxidation by periodic acid. The conformation around C(4)–C(5) bond is deduced for three compounds from NMR. data.

Le seul sucre ramifié aminé au point de ramification [2] trouvé dans la nature est l'amino-3-tridésoxy-2,3,6-C-méthyl-3-L-*lyxo*-hexose (L-vancosamine) qui a été isolé d'un antibiotique complexe, la vancomycine. Un épimère au niveau du C(4) de ce produit a été synthétisé par la réaction du nitroéthane avec un dialdéhyde dérivé du L-rhamnose [3]. Cette condensation peut donner naissance à 8 stéréoisomères dont l'isolement et la détermination de structure sont très délicats. Nous avons décrit dans une communication préliminaire [4] une nouvelle voie d'accès aux sucres aminés ramifiés qui permet l'introduction de plusieurs types de fonctions sur l'atome de carbone tertiaire aminé et qui est stéréosélective. Nous avons préparé ainsi le produit **6** (v. *Schéma* 2) qui contient un atome de carbone tertiaire aminé du même type que celui trouvé dans la L-vancosamine. En vue de la préparation d'antibiotiques potentiels nouveaux, il nous a semblé judicieux de synthétiser plusieurs dérivés de **6** que nous décrivons dans la présente communication. **6** a aussi été synthétisé par *Brimacombe* [5] selon une voie totalement différente.

La phase clé de notre préparation est la réduction par AlLiH_4 de l'ester *p*-toluène-sulfonique **1** [4] (v. *Schéma* 1). **1** est ajouté à froid à un excès de réducteur dans Et_2O . L'hydrolyse du complexe formé donne deux produits (**2** et **3**). **2**, soluble dans l'acide, a été identifié comme une hexose-spiro-aziridine sur la base de ses spectres et de sa réactivité. Le spectre IR. de **2** ne présente qu'une seule bande de vibration NH, faible, à 3290 cm^{-1} . Le spectre RMN. présente deux singulets larges à $\delta = 2,15$ et $2,06$ ppm qui se rapprochent l'un de l'autre de 1,1 Hz pour une augmentation de température de 20° . Ces deux signaux, dont l'intégration correspond à deux protons, ceux se trouvant sur C(3'), sont produits par les deux configurations de l'atome d'azote. Le dérivé acétylé **4** de **2** présente des spectres en accord avec la structure

1) Communication précédente v. [1].

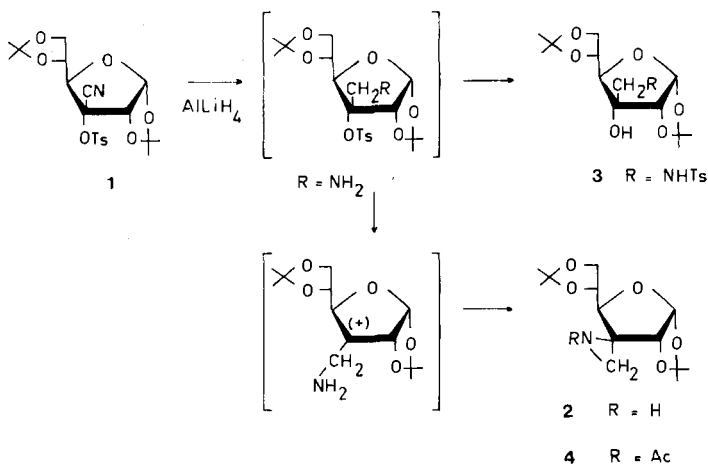
proposée (bande amide I à 1675 cm^{-1} et mêmes types de signaux en RMN.). Plusieurs réactions caractéristiques des aziridines viennent, en outre, confirmer la présence de cet hétérocycle: la désamination nitreuse de **2** entraîne la formation du sucre méthylidénique **5**, et **4** est désacétylé par traitement avec CH_3ONa dans CH_3OH . Certaines réactions d'ouverture du cycle aziridinique sont traitées ci-dessous (*cf. schéma 2*).

Le produit **3** est toujours présent dans le milieu réactionnel après hydrolyse et représente de 5 à 60% du mélange suivant les conditions d'hydrolyse. En effet, une destruction de l'excès d'hydrure par l'acétate d'éthyle, préalable à l'addition d' H_2O , favorise beaucoup la formation de **3** tandis que l'hydrolyse directe par H_2O donne **2** presque exclusivement. La structure de **3**, qui est insoluble dans les acides, a été déterminée comme suit: la substance formée a conservé le groupement *p*-toluènesulfonyle et son spectre IR. présente deux bandes, à 3285 et 3440 cm^{-1} (NH et OH). Comme le produit n'est pas basique, le groupement NH doit se trouver dans une fonction sulfonamide, ce qui est confirmé par la présence de deux bandes pour SO_2 à 1160 et 1333 cm^{-1} . Son spectre RMN., enfin, contient un massif à δ 6,7–7,1 qui est simplifié par échange avec D_2O en un quadruplet, ce qui correspond bien à la présence du reste $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{SO}_2\text{R}$ sur un atome de carbone qui par la présence de ce reste est devenu tertiaire.

La réaction semble donc se faire en deux phases, la première étant la réduction du groupe nitrile en groupe amino par le LiAlH_4 . Lors de l'hydrolyse du complexe d'aluminium formé, le groupe amino peut réagir selon deux voies: soit pour aboutir à **2** en attaquant de manière nucléophile le carbocation formé par le départ de l'anion *p*-toluènesulfonate, cette réaction étant favorisée par la présence d' H_2O , soit pour aboutir à **3** par une attaque sur l'atome de soufre du groupe toluènesulfonyle.

En l'absence de preuves chimiques ou spectroscopiques, la configuration *allo* avait été attribuée à **2** et à **6** dans [4] et [5] à titre purement hypothétique. Pour attribuer la configuration *allo* à **2** et ses dérivés, nous avons fait l'hypothèse que le

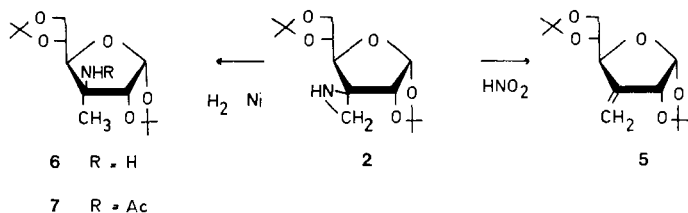
Schéma 1



carbocation vraisemblablement formé lors de la réduction de **1** gardait sa configuration. Un tel carbocation se forme aussi dans la synthèse de *Brimacombe* [5] dont la phase clé est une attaque de l'alcène **5** par N_3^- catalysée par $Hg(OAc)_2$. Selon l'auteur, le catalyseur accéderait au groupe méthylidène par la face *exo* de la molécule bicyclique ce qui conditionnerait la fixation du groupe azide sur la face *endo*.

En fait, il a été depuis prouvé que l'attaque du carbocation intermédiaire par le nucléophile azoté se fait sur sa face *exo*, conduisant sélectivement à un dérivé de configuration *gluco*. Cette configuration a été établie avec certitude pour le produit **6** et, par suite pour l'hexose-*spiro*-aziridine **2**, par la méthode suivante. L'hydrogénolyse de **2**, catalysée par le nickel de *Raney*, donne **6** de façon sélective. L'ouverture du cycle aziridinique se fait le long de la liaison N–C(3') conduisant à la ramification analogue de celle de la vancosamine. Si l'ouverture du cycle se faisait au niveau de la liaison N–C(3) conduisant au dérivé désoxy-3-aminométhyl-3, le spectre RMN. de **6** devrait présenter des signaux caractéristiques dans la région 2,5–3,5 ppm. L'absence de ces signaux et la présence sur le spectre RMN. du dérivé acétylé de **6**, **7**, de 5 singulets à 1,58, 1,52, 1,48, 1,38 et 1,33 ppm est bien en accord avec la structure tertiaire proposé pour le C(3).

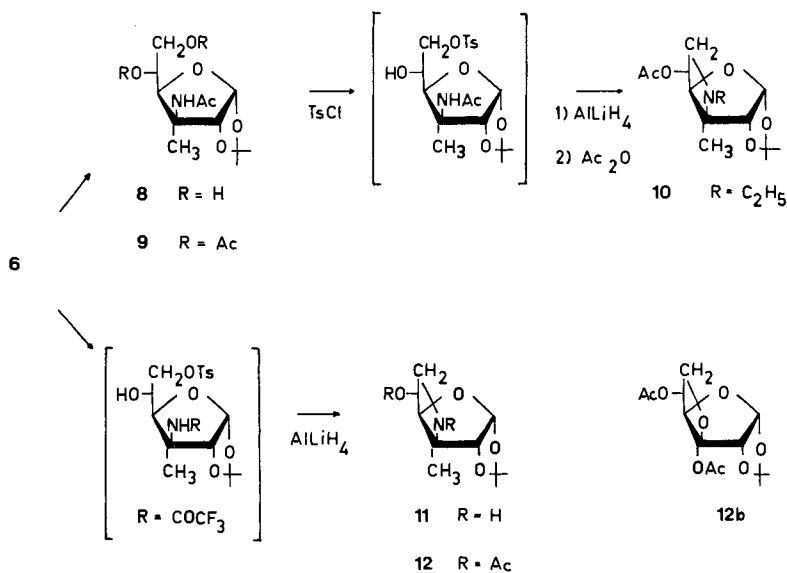
Schéma 2



L'hydrolyse de **7** par l'acide acétique scinde l'acétal en **5,6**. Le produit **8** ainsi formé présente lui-aussi un spectre RMN. en accord avec la structure proposée: trois singulets à 1,57, 1,48 et 1,30 ppm correspondant respectivement aux trois protons du H_3C -C(3) et aux deux groupes méthyle du groupement isopropylidène-1,2. L'acétylation de **8** donne le dérivé triacétylé **9**. La fonction alcoolique en C(6) de **8** peut aussi être estérifiée sélectivement par traitement prolongé à froid avec un léger excès de chlorure de *p*-toluènesulfonyle. Cet intermédiaire n'a pas pu être isolé à l'état de pureté. Sa réduction par un excès d' $AlLiH_4$ nous a fourni la preuve de la configuration *gluco* de toute cette série de produits. En effet, le produit formé lors de cette réduction est une épimine-3,6 (en voir plus bas la preuve); or la fermeture d'un cycle à cinq atomes accolé au cycle furannique ne pourrait pas se faire si les groupes réactifs se trouvaient en *trans* l'un par rapport à l'autre (configuration *allo*). Le produit **10** a été obtenu par acétylation du produit de réduction. Le fait que **10** ne fixe qu'un groupement acétyle tout en restant soluble dans les acides indique la nature tertiaire du groupe amino. L'absence de vibration de valence NH sur le spectre IR. confirme cette structure. Enfin, le déplacement chimique des protons H_a - et H_b -C(6) (3,13 et 2,85) sur le spectre RMN. de **10** montre que C(6) est lié directement à l'azote.

Dans le but de synthétiser le dérivé épimino-3,6 sans groupement éthyle sur l'atome d'azote, nous avons préparé le dérivé trifluoracétylé de **6**. L'hydrolyse et la tosylation sélectives de ce dérivé donnent de bons résultats mais le traitement du monoester *p*-toluènesulfonique par un excès de CH_3ONa dans CH_3OH ne donne pas le produit escompté. Le groupement trifluoracétylé semble peu labile dans ces conditions et la seule réaction qui se fait avec une vitesse appréciable est la substitution du groupement *p*-toluènesulfonylé par OH (en C(5)) aboutissant au dérivé époxy-5,6. Nous avons donc traité le monoester *p*-toluènesulfonique par un excès d' AlLiH_4 . Le résultat de cette opération est un mélange de plusieurs produits non identifiés dont **11** est isolé avec un faible rendement par extraction acide et cristallisation. Le dérivé acétylé de **11**, **12**, donne un spectre RMN. analogue à celui du produit **12b** anhydro-3,6 et tertiaire en C(3) décrit dans [6].

Schéma 3



Plusieurs sucres aminés ramifiés ont été préparés à partir de **8**. Soumis à l'oxydation par l'acide periodique, **8** donne l'aldéhyde **13** (Schéma 4) en équilibre avec d'autres produits (hydrate, dimère, oligomères). L'absorption IR. du groupement carbonyle à 1720 cm^{-1} est très faible pour ce mélange qui présente par ailleurs une forte absorption à 3330 cm^{-1} . La distillation de **13** ($150^\circ/10^{-2}$ Torr) permet de déplacer l'équilibre presque complètement vers l'aldéhyde non hydraté. Après distillation, le spectre RMN. de **13** est simplifié; comme dans tous les produits de ce type, la constante $J_{4,5}$ est très faible ($< 0,5$). L'analyse élémentaire de **13** (sirop hygroscopique) est en accord avec la formule de l'hydrate de ce composé.

L'addition de l'iodure de méthylmagnésium à l'O-benzyl-3-O-isopropylidène-1,2- α -D-xylo-pentodialdo-1,4-furannose constitue une synthèse stéréosélective du désoxy-6-L-idose. L'oxygène du cycle furannosique participe probablement à l'état de transition, ce qui contraint le groupement méthyle à attaquer la fonction carbonyle sur une seule face [7]. La même observation a été faite avec notre substrat. L'addition de CH_3MgI à l'aldéhyde **13** fraîchement distillé produit un mélange de **14** et **15** avec un rendement de 75%. Ce mélange est constitué pour une part de l'isomère D (**15**) et pour 3 parts de l'isomère L (**14**) (rendement optique de 75% mesuré sur le spectre RMN. du mélange). **14** cristallise, ce qui donne finalement un rendement de 30% en produit pur. L'isolement de **15** par chromatographie sur plaque est impossible, aussi avons-nous synthétisé ce produit par une voie classique à partir de **8**, à savoir la tosylation sélective de $\text{HO}-\text{C}(6)$, la substitution nucléophile du groupement *p*-toluènesulfonyle par l'anion iodure en solution acétonique et la réduction catalytique (Ni de *Raney*) du composé iodé. **15** est ainsi formé avec un rendement de 60% à partir de **8**. Son spectre RMN. correspond bien à celui observé sur le mélange issu de la réaction de CH_3MgI sur **13**.

Schéma 4

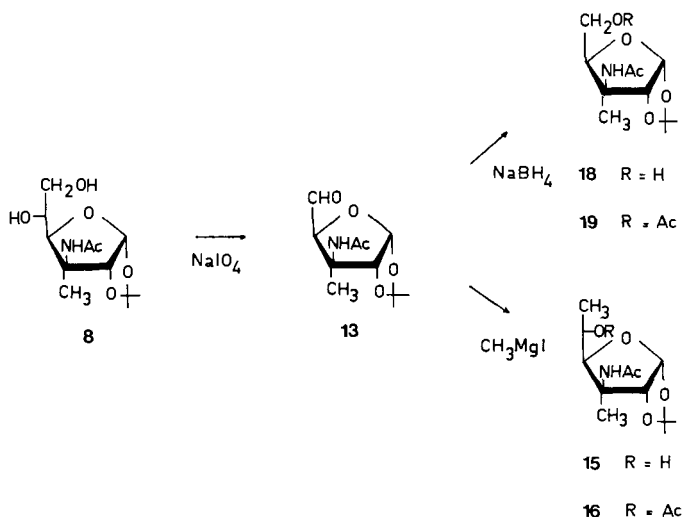
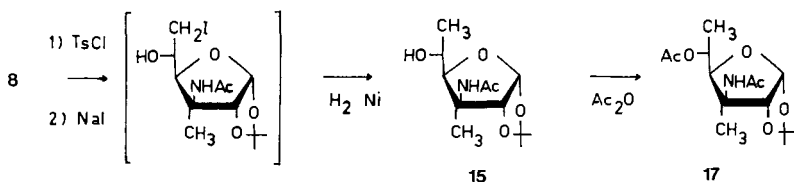
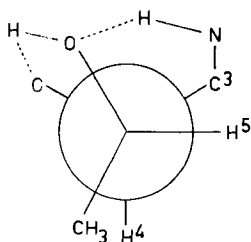


Schéma 5



L'attribution des configurations L et D peut être faite sur la base des spectres RMN. de **14** et **15** et de leurs dérivés acétylés respectifs **16** et **17**. L'atome d'hydrogène de la fonction amide est fortement lié par liaison hydrogène à l'atome d'oxygène sur C(5), particulièrement pour **14** et **15**, comme le montrent les déplacements chimiques de NH (8,20 et 7,75) et les vibrations de valence NH en IR. (3290 et 3340 cm^{-1}). Pour le produit **14**, les liaisons hydrogène entre O—C(5) et NH et entre l'atome d'oxygène du cycle furannosique et H—C(5) sont suffisamment importantes pour empêcher la rotation autour de la liaison C(4)—C(5) et maintenir un angle dièdre de 90° entre ces 2 protons, ce qui se traduit par une constante $J_{4,5} < 0,5$ Hz. La conformation au niveau de la liaison C(4)—C(5) est donc gelée à cette température grâce à une position particulièrement favorable des groupements liés par liaisons hydrogène (cf. schéma 6). L'acétylation du HO—C(5) diminue la force de la liaison hydrogène mais

Schéma 6



la constante $J_{4,5}$ observée reste faible (3,8 Hz), ce qui indique que la forme gauche participe encore beaucoup à l'équilibre conformationnel au niveau de la liaison C(4)—C(5). Dans le cas des produits de la série D (**15** et **17**), la situation est moins nette. Cependant, en l'absence de liaison hydrogène (produit **17**, δ NH 6,1 ppm) la population de la conformation antipériplanaire est importante comme le montre la grande valeur (8 Hz) de la constante $J_{4,5}$.

Quelques essais ont été tentés pour transformer **14** et **15** dans leurs formes pyraniques et pour éliminer la fonction oxygénée sur C(2) afin d'accéder à des stéréoisomères de la vancosamine. Ce problème, *a priori* simple, n'a, pour l'instant, pas trouvé de solution et des travaux sur ce sujet sont en cours dans notre laboratoire.

La dernière opération conduite sur **13** est le passage au pentose correspondant **18**, de configuration D-xylo et à son dérivé acétylé **19** (cf. schéma 4). Comme **14**, **18** possède une liaison hydrogène suffisamment forte pour maintenir une conformation gauche presque pure au niveau de la liaison C(4)—C(5). L'acétylation de **18** en **19** modifie complètement la situation; comme pour **17**, le groupement acétyle en C(5) s'oppose au carbone tertiaire C(3) (conformation gauche $J_{4,5a} = 1,4$ Hz, $J_{4,5b} = 3,8$ Hz; conformation antipériplanaire $J_{4,5a} = 9$ Hz, $J_{4,5b} = 4$ Hz).

Partie expérimentale

Généralités. Voir communication précédente [1].

C-Cyano-3-di-O-isopropylidène-1,2:5,6-O-(p-toluènesulfonyl)-3- α -D-allofurannose (**1**). 8 g (28 mmol) de C-cyano-3-di-O-isopropylidène-1,2:5,6- α -D-allofurannose [1] sont ajoutés à 12 g (63,2 mmol) de chlorure de p-toluènesulfonyle fraîchement purifié dissous dans 40 ml de pyridine à 0° .

Le mélange est abandonné 3 jours à temp. ambiante, puis chauffé à 60° pendant 12 h, versé ensuite sur 100 g de glace et extrait finalement par 2 × 50 ml de CHCl₃. Les phases chloroformiques sont extraites successivement par HCl 1 N, par une solution de NaHCO₃ à 10% et enfin par de l'eau avant d'être concentrées sous vide jusqu'à cristallisation. Deux recristallisations (Et₂O, éther de pétrole) permettent d'isoler 11 g (25 mmol, rdt. 89%) de **1**. Rf = 0,76 (solvant 1), 0,66 (solvant 2), 0,88 (solvant 3). Ramollissement à partir de 80°, fusion complète à 95°. $[\alpha]_D^{25} = +44,4^\circ$, ($c = 1,3$, CHCl₃). - IR.: 1595, 1490 et 1450 (aryle), 1375 (CMe₂). - RMN.: système AA'BB' centré sur 7,88 et 7,31, *m*, 4H (aryle); 5,90, *d*, $J_{1,2} = 3,8$ Hz, 1H (H-C(1)); 5,10, *d*, 1H (H-C(2)); 4,34-3,80, *m*, 4H (H-C(4), H-C(5), H_a-C(6), H_b-C(6)); 2,46, *s*, 3H (H₃C-C (arom)); 1,56, 1,40, 1,30 et 1,25, 4*s*, 4 × 3H(2(CH₃)₂C). - SM.: 43 (100), 101 (87), 424 (87) ($M^+ - 15$), 83 (83), 155 (77), 91 (58), 85 (52), 59 (52), 138 (31), 42 (29).

C₂₀H₂₅NO₈S · H₂O (457,500) Calc. C 52,51 H 5,95 N 3,06% Tr. C 52,91 H 5,68 N 3,48%

Spiro[(*désoxy-3-di-O-isopropylidène-1,2:5,6-α-D-glucofuranose*)-3':2'-*aziridine*] (**2**). A une suspension bien agitée de 750 mg (19,7 mmol) de ALLiH₄ dans 25 ml d'Et₂O à -20°, on ajoute en 15 min. 2 g (4,6 mmol) de **1** en solution dans 25 ml d'Et₂O. Le mélange est encore agité 15 min. à -20° puis 1 h. à temp. ambiante. L'excès d'hydrure est détruit par de la glace et le mélange extrait par 3 × 50 ml d'AcOEt. Les phases organiques sont évaporées à sec. Le résidu contient les produits **2** et **3**. **2**, volatil, peut être séparé de **3** par distillation (120°, 0,1 Torr). On isole ainsi 0,9 g (3,3 mmol, rdt. 71%) de **2** cristallisable. Solvant de recristallisation: éther de pétrole. **2** peut être séparé de **3** par extraction acide selon le mode opératoire suivant: le mélange est dissous dans 50 ml d'Et₂O et cette solution est extraite par 5 × 50 ml d'HCl 0,01 N à 0°. Les phases aqueuses acides sont encore extraites par 2 × 50 ml d'AcOEt avant d'être rendues basiques par Na₂CO₃. Le volume des phases aqueuses est réduit à 50 ml par évaporation sous pression réduite. **2** est extrait de la phase aqueuse par 3 × 50 ml d'AcOEt. Le résidu d'évaporation pèse 0,9 g (71%). Le mélange des phases organiques issues de l'extraction acide est lavé par une solution de NaHCO₃ et évaporé à sec. Le résidu (200 mg) ne contient que **3** et cristallise spontanément - (solvant de recristallisation: Et₂O/AcOEt). Rf = 0,33 (solvant 1), 0,18 (solvant 2), 0,65 (solvant 3). F. 59,5-60,6°. $[\alpha]_D^{25} = +59,7^\circ$, ($c = 0,6$, CHCl₃). - IR.: 3290 (NH), 1380, 1368 (CMe₂). - RMN.: 5,88, *d*, $J_{1,2} = 3,9$ Hz, 1H (H-C(1)); 4,21, *d*, 1H (H-C(2)); 4,44-3,81, *m*, 4H (H-C(4), H-C(5), H_a-C(6), H_b-C(6)); 2,14-1,90, *m*, 3H dont 1 échangeable par D₂O (H₂C(3'), NH); 1,55, 1,36, 1,30 et 1,29, 4*s*, 4 × 3H(2(CH₃)₂C). - SM.: 43 (100), 101 (82), 85 (65), 170 (62), 112 (52), 59 (52), 256 (44) ($M^+ - 15$), 41 (41), 84 (33), 138 (27).

C₁₃H₂₁NO₅ (271,316) Calc. C 57,55 H 7,80 N 5,16% Tr. C 57,31 H 7,77 N 5,54%

Di-O-isopropylidène-1,2:5,6-C-(p-toluènesulfonylamidométhyl)-3-α-D-allofuranose (**3**). Le résidu de distillation du produit **2** est **3** (cf. ci-dessus). **3** peut être aussi extrait du mélange réactionnel de la synthèse de **2** (cf. ci-dessus). Rf = 0,6 (solvant 1), 0,28 (solvant 2), 0,53 (solvant 3). F. 188-189°. $[\alpha]_D^{25} = +40^\circ$, ($c = 1,0$, C₂H₅OH). - IR.: 3440 (OH), 3285 (NH), 1598, 1492, 1465, 1450 (aryle), 1385 (CMe₂), 1333 et 1160 (SO₂). - RMN.: système AA'BB' centré sur 7,79 et 7,34, *m*, 4H (aryle); 5,77, *d*, $J_{1,2} = 4$ Hz, 1H (H-C(1)); 5,33-4,85, *m*, 1H échangeable par D₂O (NH); 4,59, *d*, 1H (H-C(2)); 4,81-3,65, *m*, 4H (H-C(4), H-C(5), H_a-C(6), H_b-C(6)); 3,42-2,97, *m*, 3H dont 1 échangeable par D₂O (H₂-C(3'), OH(3)); 2,46, *s*, 3H (H₃C-C (arom)); 1,60, 1,36 et 1,32, 3*s*, resp. 3H, 6H et 3H (2(CH₃)₂C). - SM.: 101 (100), 43 (84), 99 (60), 183 (51), 125 (49), 172 (46), 316 (45), 114 (44), 143 (36), 59 (35).

C₂₀H₂₇NO₈S (441,500) Calc. C 54,41 H 6,16 N 3,17% Tr. C 54,21 H 6,53 N 3,68%

Spiro[*di-O-isopropylidène-1,2:5,6-désoxy-3-α-D-glucofuranose-3':2'-N-acétylaziridine*] (**4**). 200 mg (0,7 mmol) de **2** sont abandonnés 24 h à temp. ambiante dans un mélange de 1 ml d'Ac₂O et 2 ml de pyridine. Après traitement par 10 g de glace, le mélange est extrait par 3 × 10 ml de CHCl₃. Les phases chloroformiques sont évaporées à sec, la pyridine résiduelle est éliminée par évaporation azeotropique avec 50 ml d'H₂O et par dessiccation sous vide. Le résidu cristallise spontanément et pèse 180 mg (rdt. 90%). Solvant de recristallisation: Et₂O/éther de pétrole. Rf = 0,45 (solvant 1), 0,29 (solvant 2), 0,68 (solvant 3). F. 97-99°. $[\alpha]_D^{25} = +11,5^\circ$, ($c = 0,5$, CHCl₃). - IR.: 1675 (CO), 1380 et 1370 (CMe₂). - RMN.: 5,95, *d*, $J_{1,2} = 3,9$ Hz, 1H (H-C(1)); 4,36, *d*, 1H (H-C(2)); 4,43-3,94, *m*, 4H (H-C(4), H-C(5), H_a-C(6), H_b-C(6)); 2,69, 2,61, 2*s*, 2H (2H-C(3')); 2,11, *s*, 3H (COCH₃); 1,55, 1,38 et 1,29, 3*s*, resp. 3H, 3H et 6H (2(CH₃)₂C). - SM.:

101 (100), 43 (89), 170 (27), 138 (26), 59 (22), 198 (19), 72 (17), 126 (16), 73 (15), 155 (14), ..., 298 (1%) ($M^+ - 15$), 313 (1%) (M^+).

$C_{15}H_{23}NO_6$ (313,353) Calc. C 57,50 H 7,40 N 4,47% Tr. C 57,52 H 7,39 N 4,83%

Amino-3-désoxy-3-di-O-isopropylidène-1,2:5,6-C-méthyl-3- α -D-glucofurannose (6). 3 g (11,1 mmol) de **2** recristallisé sont dissous dans 100 ml d'AcOEt et placés sous 20 atm. d' H_2 en présence de 6 g de Ni de Raney fraîchement préparé. Après 5 h. d'agitation à temp. ambiante, le catalyseur est essoré et le filtrat concentré sous pression réduite. Le résidu, constitué exclusivement de **6** pèse 2,64 g (rdt. 89%). Rf = 0,12 (solvant 1), 0,07 (solvant 2), 0,38 (solvant 3). Sirop. $[\alpha]_D^{25} = +12^\circ$, ($c = 1,1$, $CHCl_3$). - IR.: 3360, 3300 et 1600 (NH), 1377 et 1367 (CMe_2). - RMN.: 5,78, d , $J_{1,2} = 3,6$ Hz, 1H (H-C(1)); 4,18-3,52, m , 4H (H-C(4), H-C(5), H_a -C(6), H_b -C(6)); 4,09, d , 1H (H-C(2)); 1,60-1,14, m , 2H échangeables par D_2O (NH₂); 1,52, 1,40, 1,32, 1,29, 4 s , resp. 3H, 3H, 6H et 3H (3H-C(3') et 2(CH_3)₂C)). - SM.: 100 (100), 85 (59), 40 (37), 43 (31), 101 (21), 158 (13), 72 (12), 57 (12), 58 (11), 42 (11), ..., 258 (7) ($M^+ - 15$).

$C_{13}H_{23}NO_5$ (273,332) Calc. C 57,13 H 8,48 N 5,12% Tr. C 57,76 H 8,48 N 5,76%

N-Acétamido-3-désoxy-3-di-O-isopropylidène-1,2:5,6-C-méthyl-3- α -D-glucofurannose (7). 2,6 g (9,6 mmol) de **6** sont traités par 5 ml d'Ac₂O et 10 ml de pyridine pendant 24 h. à temp. ambiante. Le mélange est alors versé sur 20 g de glace et extrait par 2 \times 25 ml de $CHCl_3$. Les phases chloroformiques sont extraites successivement par acide chlorhydrique, solution de $NaHCO_3$ et H_2O à 0°, et ensuite évaporées. Le résidu cristallise après dessiccation (2,5 g, rdt. 82%), solvant de recristallisation: Et₂O/éther de pétrole. Rf = 0,19 (solvant 1), 0,08 (solvant 2), 0,60 (solvant 3). F. 103,5-105°. $[\alpha]_D^{25} = -18,8^\circ$, ($c = 0,3$, $CHCl_3$). - IR.: 3330, 3270 (NH), 1650 (amide I), 1540 (amide II), 1380, 1370 (CMe_2). - RMN.: 6,17-5,96, m , 1H (NH); 5,90, d , $J_{1,2} = 3,5$ Hz, 1H (H-C(1)); 5,12, d , 1H (H-C(2)); 4,34-3,65, m , 4H (H-C(4), H-C(5), H_a -C(6), H_b -C(6)); 1,98, s , 3H ($COCH_3$); 1,57, s , 3H (3H-C(3')); 1,52, 1,47, 1,39 et 1,34, 4 s , 4 \times 3H (2(CH_3)₂C)). - SM.: 100 (100), 85 (93), 300 (93) ($M^+ - 15$), 43 (78), 98 (78), 101 (74), 99 (73), 156 (71), 127 (68), 142 (63), ..., 315 (2) (M^+).

$C_{15}H_{25}NO_6$ (315,369) Calc. C 57,13 H 7,99 N 4,44% Tr. C 56,85 H 7,89 N 4,67%

N-Acétamido-3-désoxy-3-O-isopropylidène-1,2-C-méthyl-3- α -D-glucofurannose (8). 2 g (6,3 mmol) de **7** sont agités pendant 3 h. à 40° avec 20 ml d'AcOH 60%. L'acide est éliminé par 2 évaporations azéotropiques avec 50 ml d' H_2O . Le résidu cristallise spontanément. Une recristallisation dans AcOEt permet d'isoler 1,3 g (rdt. 75%) de **8**. Rf = 0,28 (solvant 3). F. 107-109°. $[\alpha]_D^{25} = +4,6^\circ$ ($c = 1,7$, C_2H_5OH). - IR.: 3300 large (OH, NH), 1640 (amide I), 1540 (amide II), 1380, 1370 (CMe_2). - RMN.: 5,77, d , $J_{1,2} = 3,6$ Hz, 1H (H-C(1)); 4,90-4,54, m , 1H échangeable par D_2O (NH); 4,76, d , 1H (H-C(2)); 4,30-3,15, m , 6H dont 2 échangeables par D_2O (H-C(4), H-C(5), H_a -C(6), H_b -C(6), HO-C(5), HO-C(6)); 1,94, s , 3H ($COCH_3$); 1,57, s , 3H (3H-C(3')); 1,48 et 1,30, 2 s , 2 \times 3H ((CH_3)₂C). - SM.: 110 (100), 43 (77), 142 (42), 42 (40), 141 (34), 184 (24), 85 (18), 41 (18), 45 (13), 59 (12), ..., 242 (9) ($M^+ - 18 - 15$), 257 (1) ($M^+ - 18$).

$C_{12}H_{21}NO_6$ (275,304) Calc. C 52,35 H 7,69 N 5,09% Tr. C 51,92 H 7,53 N 4,81%

N-Acétamido-3-di-O-acétyl-5,6-désoxy-3-O-isopropylidène-1,2-C-méthyl-3- α -D-glucofurannose (9). Obtenu à partir de **8** par la méthode utilisée pour la synthèse de **7** (rdt. 80%). Rf = 0,12 (solvant 1), 0,55 (solvant 3). Sirop. $[\alpha]_D^{25} = +7,1^\circ$ ($c = 0,9$, $CHCl_3$). - IR.: 3360 (NH), 1745 (CO), 1685 (amide I), 1520 (amide II), 1375 et 1365 (CMe_2). - RMN.: 6,12-5,89, m , 1H échangeable par D_2O (NH); 5,83, d , $J_{1,2} = 3,6$ Hz, 1H (H-C(1)); 5,28, m , $J_{4,5} = 7,8$ Hz, $J_{5,6a} = 2,6$ Hz, $J_{5,6b} = 6,6$ Hz, 1H (H-C(5)); 5,08, d , 1H (H-C(2)); 4,55, $d \times d$, $J_{6a,6b} = 12,1$ Hz, 1H (H_a -C(6)); 4,13, $d \times d$, 1H (H_b -C(6)); 3,98, d , 1H (H-C(4)); 2,09, 2,05, 2 s , 2 \times 3H (2 $COCH_3$); 1,97, s , 3H (NH $COCH_3$); 1,5 et 1,22, 2 s , 2 \times 3H ((CH_3)₂C); 1,47, s , 3H (3H-C(3')). - SM.: 43 (100), 60 (66), 100 (65), 45 (63), 85 (51), 79 (47), 98 (43), 41 (37), 52 (26), 57 (26), ..., 344 (<1) ($M^+ - 15$), 359 (<1) (M^+).

$C_{16}H_{25}NO_8$ (359,379) Calc. C 53,48 H 7,01 N 3,90% Tr. C 53,75 H 7,22 N 4,32%

O-Acétyl-5-désoxy-3-épimino-3,6-éthylamino-3-O-isopropylidène-1,2-C-méthyl-3- α -D-glucofurannose (10). 500 mg (1,8 mmol) de **8** sont abandonnés une semaine à temp. ambiante dans une solution de 500 mg (2,5 mmol) de chlorure de *p*-toluènesulfonyle dans 5 ml de pyridine. Le mélange est extrait par 3 \times 10 ml de $CHCl_3$ après addition de 20 g de glace. Les phases chloroformiques sont

lavées successivement par HCl 1 N, solution de NaHCO₃ 10% et H₂O. L'évaporation et la dessiccation du résidu abandonnent 580 mg de sirop. Le produit monotosylé est dissous dans 25 ml d'Et₂O anhydre et la solution est refroidie à –20°. 500 mg d'ALLiH₄ sont ajoutés en une fois et le mélange est réchauffé à temp. ambiante. Après 18 h. d'agitation, l'excès d'hydrure est détruit par AcOEt, puis par H₂O. Le mélange est filtré, le précipité lavé 2 fois par AcOEt. Les phases organiques sont extraites par 3 × 10 ml d'HCl 1 N glacé. Les phases aqueuses acides sont lavées 2 fois par AcOEt avant d'être rendues basiques par K₂CO₃ et concentrées sous vide au dixième de leur volume. Cette solution basique est extraite par 3 × 10 ml d'AcOEt; on isole ainsi le dérivé non acétylé de **10**. **10** est obtenu par acétylation de ce dernier produit par la méthode utilisée pour la synthèse de **4**. Le sirop obtenu après dessiccation pèse 200 mg (rdt. 40%). Rf = 0,58 (solvant 1), 0,58 (solvant 2), 0,75 (solvant 3). Sirop. $[\alpha]_{D}^{25} = +21,4^{\circ}$ ($c = 1,0$, CHCl₃). – IR.: pas de NH, 1730 (CO), 1370 et 1360 (CMc₂). – RMN.: 5,84, *d*, $J_{1,2} = 3,5$ Hz, 1H (H–C(1)); 5,05, *m*, $J_{4,5} = 5$ Hz, $J_{5,6a} = 5$ Hz, $J_{5,6b} = 8$ Hz, 1H (H–C(5)); 4,40, *d*, 1H (H–C(4)); 4,25, *d*, 1H (H–C(2)); 3,13, *d* × *d*, $J_{6a,6b} = 10$ Hz, 1H (H_a–C(6)); 2,85, *d* × *d*, 1H (H_b–C(6)); 2,42, *q*, $J = 7,2$ Hz, 2H (–NCH₂–); 2,06, *s*, 3H (COCH₃); 1,48 et 1,32, *2s*, 2 × 3H ((CH₃)₂C); 1,11, *s*, 3H (3H–C(3')); 1,06, *t*, 3H (CH₃ de –NCH₂CH₃). – SM.: 125 (100), 43 (100), 110 (91), 42 (40), 70 (32), 41 (24), 126 (24), 186 (22), 100 (18), 82 (16), ..., 270 (5) ($M^+ - 15$).

C₁₄H₂₃NO₅ (285,343) Calc. C 58,93 H 8,12 N 4,90% Tr. C 59,25 H 8,01 N 5,32%

Amino-3-désoxy-3-épimino-3,6-O-isopropylidène-1,2-C-méthyl-3-α-D-glucofuranose (**11**). 1 g (3,7 mmol) de **6** est dissous dans 10 ml de CH₂Cl₂. A cette solution refroidie à 0°, on ajoute 1,5 ml de pyridine et 0,5 ml d'anhydride trifluoroacétique. Après 1 h. à 0°, le mélange est versé sur de la glace et extrait par 3 × 10 ml de CHCl₃. L'évaporation des solvants chlorés et l'élimination de la pyridine par évaporation azéotropique avec H₂O abandonnent le dérivé trifluoroacétylé cristallin (F. 74–75°), $[\alpha]_{D}^{25} = -19,5^{\circ}$, ($c = 1$, CHCl₃). Solvant de recristallisation: Et₂O/AcOEt, (rdt. 800 mg, 60%). Le dérivé trifluoroacétylé est traité comme **8** pour la synthèse de **10**. Par extraction acide de la phase organique issue de la réduction (ALLiH₄) on isole 300 mg d'un produit impur qui cristallise. Plusieurs recristallisations (AcOEt) permettent d'isoler 70 mg de **11** (rdt. 10% à partir de **6**). Rf = 0,07 (solvant 3). F. 164–165°. $[\alpha]_{D}^{25} = +38,1^{\circ}$ ($c = 0,4$, C₂H₅OH). – IR.: 3400 large (OH associé), 3300 (NH), 1370 et 1360 (CMc₂). – RMN.: 5,87, *d*, $J_{1,2} = 3,2$ Hz, 1H (H–C(1)); 4,29, *d*, 1H (H–C(2)); 4,37–3,96, *m*, 2H (H–C(4), H–C(5)); 3,47–3,08, *m*, 1H (H_a–C(6)); 2,87–2,47, *m*, 1H (H_b–C(6)); 2,03, *s*, 2H échangeables par D₂O (NH, OH); 1,53 et 1,35, *2s*, 2 × 3H ((CH₃)₂C); 1,32, *s*, 3H (3H–C(3')). – SM.: 82 (100), 115 (92), 85 (77), 43 (71), 42 (49), 41 (46), 100 (38), 99 (29), 86 (25), 98 (21), ..., 200 (6) ($M^+ - 15$), 215 (3) (M^+).

C₁₀H₁₇NO₄ (215,252) Calc. C 55,80 H 7,96 N 6,50% Tr. C 55,64 H 7,80 N 6,82%

Acétamido-3-O-acétyl-5-désoxy-3-épimido-3,6-O-isopropylidène-1,2-C-méthyl-3-α-D-glucofuranose (**12**). Obtenu à partir des liqueurs mères de la cristallisation de **11** par la méthode utilisée pour la synthèse de **7**. Le produit **12** n'a pu être isolé à l'état de pureté. – RMN.: 5,82, *d*, $J_{1,2} = 3,5$ Hz, 1H (H–C(1)); 5,18, *d*, 1H (H–C(2)); 5,13, *m*, $J_{4,5} = 3,3$ Hz, $J_{5,6a} = 7,9$ Hz, $J_{5,6b} = 9,7$ Hz, 1H (H–C(5)); 4,48, *d*, 1H (H–C(4)), 3,95, *d* × *d*, $J_{6a,6b} = 9,7$ Hz, 1H (H_a–C(6)); 3,47, *d* × *d*, 1H (H_b–C(6)); 2,13 et 2,04, *2s*, 2 × 3H (2COCH₃); 1,57, *s*, 3H (3H–C(3')); 1,54 et 1,35, *2s*, 2 × 3H ((CH₃)₂C).

N-Acétamido-3-désoxy-3-O-isopropylidène-1,2-C-méthyl-3-α-D-xylopentodialdo-1,4-furanose (**13**). 2 g (7,3 mmol) de **8** sont placés dans un mélange bien agité à 0° de 20 ml d'Et₂O et 20 ml d'H₂O. Une solution de 1,56 g (7,3 mmol) de NaIO₄ dans 10 ml d'H₂O est ajoutée goutte à goutte à ce mélange en 15 min. toujours sous bonne agitation. La phase éthérée est isolée, la phase aqueuse est neutralisée (NaHCO₃) puis concentrée sous vide jusqu'à dessiccation. Le résidu est lavé par 3 × 20 ml d'AcOEt. Les phases organiques réunies sont évaporées à sec et le résidu est distillé (150°, 10⁻² Torr); 1,2 g (67%) d'aldéhyde. Rf = 0,16 (solvant 3). Sirop. $[\alpha]_{D}^{25} = -28,2^{\circ}$ ($c = 0,8$, CHCl₃). – IR.: 3330 (OH), 1720 (CO), 1650 (amide I), 1530 (amide II), 1365 (CMc₂). – RMN.: 10,75, *s*, 1H (H–C(5)); 6,04, *d*, $J_{1,2} = 3,6$ Hz, 1H (H–C(1)); 5,91–5,61, *m*, échangeable par D₂O, (NH); 4,83, *d*, 1H (H–C(2)); 4,42, *s*, 1H (H–C(4)); 1,91, *s*, 3H (COCH₃); 1,68, *s*, 3H (3H–C(3')); 1,53 et 1,37, *2s*, 2 × 3H ((CH₃)₂C). – SM.: 58 (100), 100 (85), 115 (81), 113 (80), 99 (72), 57 (69), 43 (67), 101 (51), 199 (50), 114 (46), ..., 243 (9) (M^+).

C₁₁H₁₇NO₅ · H₂O (261,378) Calc. C 50,57 H 7,33 N 5,36% Tr. C 50,79 H 7,22 N 5,60%

N-Acétamido-3-didésoxy-3,6-*O*-isopropylidène-1,2-*C*-méthyl-3- β -*L*-idofurannose (**14**). Une solution de 1,2 g (4,9 mmol) de **13** dans 30 ml d'Et₂O anhydre est versée goutte à goutte à temp. ambiante sur 40 ml de solution de CH₃MgI préparée à partir de 680 mg (28,4 mmol) de Mg et 4 g (28,2 mmol) de CH₃I. Le complexe formé précipite et une agitation vigoureuse est nécessaire durant toute la réaction. Après 1/2 h. à temp. ambiante, le mélange est refroidi et le réactif en excès détruit par H₂SO₄ 1N. Le milieu est neutralisé (NaHCO₃) et extrait par 3 × 50 ml d'Et₂O. L'évaporation d'Et₂O abandonne 1 g (77%) de produit cristallisant spontanément. Après recristallisation (Et₂O, AcOEt), les cristaux de **14** pèsent 400 mg (31%). Les phases aqueuses évaporées à sec abandonnent un résidu contenant encore jusqu'à 100 mg de **13** presque pur qui peut être récupéré par extraction (AcOEt). Rf = 0,08 (solvant 1), 0,08 (solvant 2), 0,5 (solvant 3). F. 126–128°. $[\alpha]_D^{25} = -10,7^\circ$ ($c = 1,3$, CHCl₃). – IR.: 3290 large (NH, OH), 1640 (amide I), 1520 (amide II), 1370 (CMe₂). – RMN.: 8,17–8,0, *m*, 1H échangeable par D₂O (NH); 5,78, *d*, *J*_{1,2} = 3,7 Hz, 1H (H–C(1)); 5,0, *d*, 1H (H–C(2)); 4,05, *q*, *J*_{5,6} = 6,7 Hz, 1H (H–C(5)); 3,54, *s*, 1H (H–C(4)); 2,98–2,79, *m*, 1H échangeable par D₂O, (HO–C(5)); 1,88, *s*, 3H (COCH₃); 1,48, *s*, 3H (3H–C(3')); 1,43, *d*, 3H (3H–C(6)); 1,48 et 1,30, 2*s*, 2 × 3H ((CH₃)₂C). – SM.: 110 (100), 125 (100), 142 (100), 184 (100), 43 (98), 42 (82), 85 (71), 226 (70), 41 (69), 84 (58), ..., 241 (23) (M⁺–18), 259 (1) (M⁺).

C₁₂H₂₁NO₅ (259,305) Calc. C 55,58 H 8,16 N 5,40% Tr. C 54,80 H 7,99 N 5,43%

N-Acétamido-3-didésoxy-3,6-*O*-isopropylidène-1,2-*C*-méthyl-3- α -*D*-glucofurannose (**15**). 500 mg (1,8 mmol) de **8** sont abandonnés une semaine à temp. ambiante dans une solution de 500 mg (2,5 mmol) de chlorure de *p*-toluènesulfonyle dans 5 ml de pyridine. Le mélange est extrait par 3 × 10 ml de chloroforme après addition de 20 g de glace. Les phases chloroformiques sont lavées successivement par HCl 1N, solution de NaHCO₃ et H₂O. L'évaporation et la dessiccation du résidu abandonnent 580 mg de sirop. Le dérivé monotosylé est dissous dans 20 ml d'acétone anhydre et traité par 1 g (6,7 mmol) de NaI 4 jours à temp. ambiante et 2 jours sous reflux. Au mélange réactionnel refroidi, on ajoute 20 ml d'Et₂O anhydre, on essore, lave le précipité avec Et₂O et évapore les solvants organiques. Le produit iodé, mis en solution dans 50 ml d'AcOEt anhydre, est réduit sous 20 atmosphères d'H₂ pendant 5 h. en présence de 1,5 g de Ni de Raney fraîchement préparé. Après filtration, évaporation et dessiccation, le résidu, constitué presque exclusivement de **15** pèse 300 mg (64%). Rf = 0,2 (solvant 1), 0,05 (solvant 2), 0,33 (solvant 3). Sirop. $[\alpha]_D^{23} = -20,8^\circ$ ($c = 0,4$, CHCl₃). – IR.: 3340 large (NH, OH), 1670 (amide I), 1520 (amide II), 1365 (CMe₂). – RMN.: 7,75–7,53, *m*, 1H échangeable par D₂O (NH); 5,78, *d*, *J*_{1,2} = 3,6 Hz, 1H (H–C(1)); 4,93, *d*, 1H (H–C(2)); 4,28, *m*, *J*_{4,5} = 4,4 Hz, *J*_{5,6} = 6,7 Hz, 1H (H–C(5)); 3,71, *d*, 1H (H–C(4)); 3,53–3,25, *m*, 1H échangeable par D₂O (HO–C(5)); 1,93, *s*, 3H (COCH₃); 1,63, *s*, 3H (3H–C(3')); 1,51 et 1,32, 2*s*, 2 × 3H ((CH₃)₂C); 1,37, *d*, 3H (3H–C(6)). – SM.: 43 (100), 100 (89), 85 (64), 93 (55), 45 (35), 98 (30), 99 (29), 127 (27), 42 (27), 41 (26), ..., 244 (6) (M⁺–15), 259 (<1%) (M⁺).

C₁₂H₂₁NO₅ (259,305) Calc. C 55,58 H 8,16 N 5,40% Tr. C 55,10 H 7,92 N 5,59%

N-Acétamido-3-*O*-acétyl-5-didésoxy-3,6-*O*-isopropylidène-1,2-*C*-méthyl-3- β -*L*-idofurannose (**16**). Obtenu à partir de **14** avec la méthode utilisée pour la synthèse de **7** (rdt. 80%). Rf = 0,23 (solvant 1), 0,08 (solvant 2), 0,53 (solvant 3). F. 122–123°. $[\alpha]_D^{25} = -34,5^\circ$ ($c = 1,4$, CHCl₃). – IR.: 3320 (NH), 1725 (CO), 1640 (amide I), 1530 (amide II), 1370 (CMe₂). – RMN.: 6,78–6,58, *m*, 1H (NH); 5,74, *d*, *J*_{1,2} = 3,8 Hz, 1H (H–C(1)); 5,13, *m*, *J*_{4,5} = 3,8 Hz, *J*_{5,6} = 6,5 Hz, 1H (H–C(5)); 4,87, *d*, 1H (H–C(2)); 3,67, *d*, 1H (H–C(4)); 2,08, *s*, 3H (COCH₃); 1,93, *s*, 3H (NHCOCH₃); 1,50, *s*, 3H (3H–C(3')); 1,39, *d*, 3H (3H–C(6)); 1,50 et 1,30, 2*s*, 2 × 3H ((CH₃)₂C). – SM.: 100 (100), 85 (91), 43 (89), 98 (78), 84 (48), 42 (39), 184 (36), 126 (36), 99 (35), 86 (26), ..., 286 (9) (M⁺–15), 301 (3) (M⁺).

C₁₄H₂₃NO₆ Calc. C 55,80 H 7,69 N 4,65% Tr. C 55,65 H 7,49 N 5,07%

N-Acétamido-3-*O*-acétyl-5-didésoxy-3,6-*O*-isopropylidène-1,2-*C*-méthyl-3- α -*D*-glucofurannose (**17**). Obtenu à partir de **15** par la méthode utilisée pour la synthèse de **7** (rdt. 80%). Rf = 0,33 (solvant 1), 0,08 (solvant 2), 0,41 (solvant 3). Sirop. $[\alpha]_D^{23} = +3^\circ$ ($c = 1,6$, CHCl₃). – IR.: 3300 (NH), 1730 (CO), 1650 (amide I), 1515 (amide II), 1360 (CMe₂). – RMN.: 6,11–5,92, *m*, 1H échangeable par D₂O (NH); 5,75, *d*, *J*_{1,2} = 3,6 Hz, 1H (H–C(1)); 5,00, *d*, 1H (H–C(2)); 5,15, *m*, *J*_{4,5} = 8 Hz, *J*_{5,6} = 6,2 Hz, 1H (H–C(5)); 5,00, *d*, 1H (H–C(2)); 3,79, *d*, 1H (H–C(4)); 2,05, *s*,

3H (COCH₃); 1,93, *s*, 3H (NHCOCH₃); 1,48, *s*, 3H (3H-C(3')); 1,37, *d*, 3H (3H-C(6)); 1,48 et 1,32, 2*s*, 2 × 3H ((CH₃)₂C). - SM.: 100 (100), 85 (99), 43 (96), 98 (91), 184 (88), 99 (86), 127 (84), 110 (83), 57 (80), 84 (78), ..., 286 (31) (*M*⁺-15), 301 (1) (*M*⁺).

C₁₄H₂₃NO₆ (301,342) Calc. C 55,80 H 7,69 N 4,65% Tr. C 54,92 H 7,52 N 4,67%

N-Acétamido-3-désoxy-3-*O*-isopropylidène-1,2-*C*-méthyl-3- α -*D*-xylofuranose (**18**). 500 mg (2,1 mmol) de **13** sont traités par 100 mg (2,6 mmol) de NaBH₄ dans 10 ml de MeOH 70% à 0° pendant 12 h. L'excès d'hydrure est détruit par AcOH et les solvants sont éliminés par évaporation sous pression réduite. Le résidu est repris par 20 ml de MeOH qui est évaporé; cette dernière opération est répétée plusieurs fois pour éliminer les esters boriques. Le résidu cristallin pèse 360 mg (72%), solvant recristallisation: AcOEt/MeOH. Rf = 0,18 (solvant 1), 0,30 (solvant 3). F. 126-128°. [α]_D²¹ = -10,2° (*c* = 1,8, C₂H₅OH). - IR.: 3260 large (OH, NH), 1650 (amide I), 1540 (amide II), 1383 et 1371 (CMe₂). - RMN.: 8,08-7,83, *m*, 1H échangeable par D₂O (NH); 5,85, *d*, *J*_{1,2} = 3,7 Hz, 1H (H-C(1)); 5,05, *d*, 1H (H-C(2)); 4,40-3,95, *m*, 2H (H_a-C(5), H_b-C(5)); 3,82-3,67, *m*, 1H (H-C(4)); 3,40-2,90, *m*, 1H échangeable par D₂O (HO-C(5)); 1,93, *s*, 3H (COCH₃); 1,52, 1,50 et 1,34, 3*s*, 3 × 3H (3H-C(3') et (CH₃)₂C). - SM.: 111 (100), 43 (84), 82 (70), 142 (57), 42 (50), 84 (43), 212 (36) (*M*⁺-18-15), 41 (31), 85 (31), 100 (23), ..., 227 (5) (*M*⁺-18).

C₁₁H₁₉NO₅ (245,278) Calc. C 53,87 H 7,81 N 5,71% Tr. C 53,78 H 7,75 N 5,91%

N-Acétamido-3-*O*-acétyl-5-désoxy-3-*O*-isopropylidène-1,2-*C*-méthyl-3- α -*D*-xylofuranose (**19**). Obtenu à partir de **18** par la méthode utilisée pour la synthèse de **7** (rdt. 70%). Rf = 0,31 (solvant 1), 0,05 (solvant 2), 0,4 (solvant 3). Sirop. [α]_D²¹ = -12,1° (*c* = 0,7, CHCl₃). - IR.: 3350 (NH), 1740 (CO), 1680 (amide I), 1520 (amide II), 1378 et 1366 (CMe₂). - RMN.: 6,26-6,05, *m*, 1H échangeable par D₂O (NH); 5,79, *d*, *J*_{1,2} = 3,7 Hz, 1H (H-C(1)); 4,87, *d*, 1H (H-C(2)); 4,46-4,25, *m*, 2H (H_a-C(5), H_b-C(5)); 4,11-3,89, *m*, 1H (H-C(4)); 2,10, *s*, 3H (COCH₃); 1,95, *s*, 3H (NHCOCH₃); 1,52, *s*, 3H (3H-C(3')); 1,49 et 1,32, 2*s*, 2 × 3H ((CH₃)₂C). - SM.: 43 (100), 100 (70), 85 (60), 98 (45), 111 (43), 45 (40), 42 (33), 99 (25), 86 (24), 70 (24).

C₁₃H₂₁NO₆ (287,315) Calc. C 54,35 H 7,37 N 4,88% Tr. C 54,34 H 7,23 N 4,95%

Ces recherches ont été faites dans les laboratoires du professeur *A. Jacot-Guillarmod* à qui nous adressons tous nos remerciements. Nous remercions aussi le professeur *J. S. Brimacombe* de l'Université de Dundee, pour un utile échange de correspondance, le professeur *J. M. J. Tronchet* de ses conseils et le professeur *R. Tabacchi* pour l'enregistrement des spectres. Nous exprimons enfin notre reconnaissance à Messieurs *D. Clottu* et *M. Binggeli* et à Mesdemoiselles *E. Courvoisier*, *M. L. Junod* et *M. Lena* pour leur utile contribution pratique à ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *J. M. Bourgeois*, Helv. 58, 363 (1975).
- [2] *W. D. Weringa*, *D. H. Williams*, *J. Feeney*, *J. P. Brown* & *R. W. King*, J. chem. Soc. Perkin I, 1972, 443; *A. W. Johnson*, *R. M. Smith* & *R. D. Guthrie*, ibid. 1972, 2153.
- [3] *J. S. Brimacombe* & *L. W. Doner*, J. chem. Soc. Perkin I, 1974, 62.
- [4] *J. M. Bourgeois*, Helv. 57, 2553 (1974).
- [5] *J. S. Brimacombe*, *J. A. Miller* & *U. Zakir*, Carbohydrate Res. 41, C3 (1975).
- [6] *J. M. J. Tronchet*, *J. M. Bourgeois* & *B. Baehler*, Helv. 53, 369 (1970).
- [7] *M. L. Wolfrom* & *S. Hanessian*, J. org. Chemistry 27, 1800 (1962).