

216. Réaction d'ylures stabilisés sur des aldéhydosucres: influence de divers facteurs dont la structure de l'aldéhydosucre sur le pourcentage d'isomères géométriques obtenu¹⁾

par Jean M.J. Tronchet et Bernard Gentile

Institut de Chimie Pharmaceutique de l'Université, 30, quai Ernest-Ansermet, CH-1211 Genève 4

(24. VII. 79)

Reactions of stabilized ylides with aldehydosugars: influence of some factors, particularly the structure of the aldehydosugar, on the ratio of the geometrical isomers formed

Summary

Aldehydosugars bearing no *cis*-substituent on the C-atom β to the carbonyl group (**2**, **3**, **6**, **7**) or bearing a substituent without an electron lone-pair (**5**) gave, upon treatment with acetylmethylidetriphenylphosphorane, exclusively the *E*-isomer, this representing the classical behaviour of aldehydes. On the other hand, aldehydosugars having a lone-pair bearing substituent (**1**, **4**, **8**, **9**) gave a mixture of *E*- and *Z*-isomers. In the case of most of the aldehydosugars of the latter type (giving some *Z*-isomer) a partial epimerization of the C-atom α to the carbonyl group took place when the solvent of the *Wittig* reaction was HCONMe₂. It is probable that the presence of an electron lone-pair in the adequate position inhibits the reversion of the kinetic *erythro*-betaine, allowing the formation of the *Z*-isomer and, in particular solvent conditions, a cycloelimination leading to the epimeric aldehydosugar which ultimately reacts to give the epimeric *E*-enone.

En appliquant la réaction de *Wittig* à un grand nombre d'aldéhydo- et de céto-sucres, nous avons montré (*cf.* p. ex. [2-4]) que cette réaction n'est pas aussi univoque qu'on le pense classiquement (pour une revue *cf.* [5]: elle peut donner lieu à des épimérisations en α du groupe carbonyle et, plus généralement, le déroulement de la réaction dépend très étroitement de la structure du sucre carbonyle utilisé.

Nous rapportons ci-dessous une étude de l'influence de la structure du substrat carbonyle et de celle du solvant sur le pourcentage d'isomères géométriques obtenus lors de réactions avec l'acétylméthylidetriphénylphosphorane (*Tabl. 1*), ainsi que l'influence du solvant sur la réaction de l'éthoxycarbonylméthylidetriphénylphosphorane sur l'aldéhydosucre **1** (*Tabl. 2*). Nous avons d'autre part mis en évidence dans certains cas des épimérisations en α du groupe carbonyle.

¹⁾ Utilisation d'ylures du phosphore en chimie des sucres XL; XXXIX: [1].

Tableau 1. Réactions d'aldéhydosucres avec l'acétylméthylidènetriphénylphosphorane

Aldéhydosucre	Solvant	Rendement	Enones formées (%)	
1 [6]	CHCl ₃	86,5	Z-10 (30)	E-10 (70)
	C ₆ H ₆	86	Z-10 (5)	E-10 (95)
	Me ₂ NCHO	78	Z-10 (traces)	E-10 (90) ^{a)}
4 [7]	CHCl ₃	85	Z-14 (25)	E-14 (75)
	C ₆ H ₆	78,5	Z-14 (7)	E-14 (93)
	Me ₂ NCHO	75,5	Z-14 (5)	E-14 (95)
8 [7]	CHCl ₃	85	Z-18 (43)	E-18 (57)
	C ₆ H ₆	87,5	Z-18 (21)	E-18 (79)
	Me ₂ NCHO	70,5	Z-18 (3)	E-18 (78) ^{b)}
9 [7]	CHCl ₃	81,5	Z-19 (38)	E-19 (62)
	C ₆ H ₆	76	Z-19 (15)	E-19 (85)
	Me ₂ NCHO	79	Z-19 (≈ 3)	E-19 (87) ^{c)}
2 [8]	CHCl ₃	76,5	E-12 (100)	
	C ₆ H ₆	64,5	E-12 (100)	
	Me ₂ NCHO	77,5	E-12 (100)	
3 [9]	CHCl ₃	86,5	E-13 (100)	
	C ₆ H ₆	81	E-13 (100)	
	Me ₂ NCHO	78,5	E-13 (100)	
5 [7]	CHCl ₃	88,5	E-15 (100)	
	C ₆ H ₆	78,5	E-15 (100)	
	Me ₂ NCHO	79,5	E-15 (100)	
6 [8]	Me ₂ NCHO	69,5	E-16 (100)	
7 [10]	CHCl ₃	91,5	E-17 (100)	

a) 9% d'une autre énone E.

b) 19% d'une autre énone E.

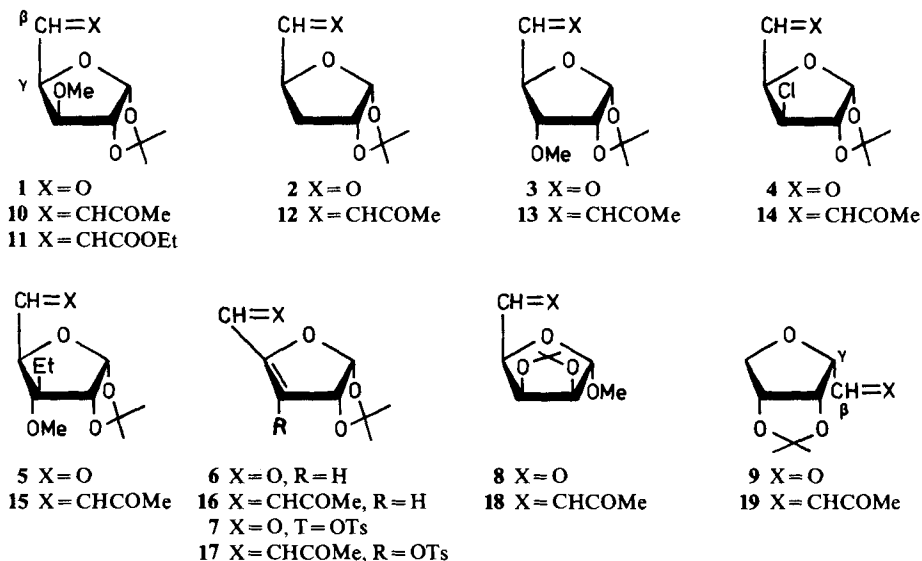
c) 10% d'une autre énone E.

Tableau 2. Influence de la nature du solvant sur la configuration des acides énuroniques formés lors de l'action sur 1 de l'éthoxycarbonylméthylidènetriphénylphosphorane

Solvant	Isomère Z %	Isomère E %	Solvant	Isomère Z %	Isomère E %
Me ₂ NCHO	14	86	CCl ₄	53	47
C ₆ H ₆	20	80	CHCl ₃	60	40
Hexane	46	54	MeOH	92	8
Me ₂ CO	47	53			

Opposés aux ylures stabilisés, les aldéhydes fournissent classiquement [5] l'isomère E. Nous avons nous-mêmes antérieurement noté [6] une exception à cette règle, le traitement du *O*-benzyl-3-*O*-isopropylidène-1,2-*a*-*D*-xylo-pentodialdo-furannose par le cyanométhylidènetriphénylphosphorane dans Me₂SO conduisant presque exclusivement à l'isomère Z. Pour préciser l'origine de ce phénomène nous avons soumis les aldéhydosucres 1-9, de structures très variées, à l'action d'un ylure stabilisé. Lorsque l'aldéhydosucre ne porte pas de substituant en β du groupe formyle et en *cis* de ce groupe (2, 3, 6, 7) seul l'isomère E est formé et il en est de même lorsqu'un groupe éthyle occupe cette position (5). Par contre, un mélange d'isomères E et Z est obtenu lorsque cette position est occupée par un atome porteur d'électrons non-liants: O (1, 8, 9) ou Cl (4) (Tabl. 1). Le facteur

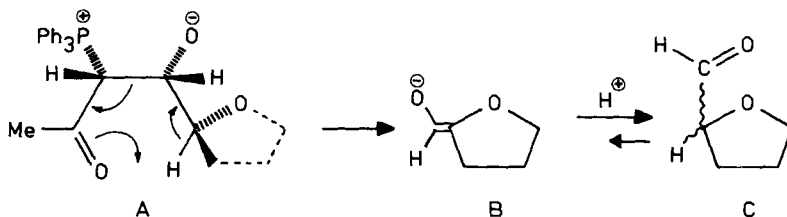
Schéma 1



important n'est donc pas l'encombrement stérique (cf. 1 et 5, portant deux groupes isostères, respectivement un groupe méthoxy et un groupe éthyle) mais la présence ou l'absence d'une paire d'électrons non-liants dans la disposition adéquate. D'autre part, le phénomène ne peut être expliqué par des différences de conformation induites par les changements de structure: les composés 1-5 p.ex. n'ont pas des comportements identiques alors que leurs différences de structure, portant sur C(3), n'ont pas d'effet notable sur leur conformation (C(3) plutôt au-dessus du plan du cycle dans tous les cas, conformation voisine de 3T_2). Le phénomène en question est donc d'origine stéréoelectronique et, vu le rôle important joué par la paire d'électrons non-liante et la nature du solvant, il doit intervenir à un stade de la réaction mettant en jeu des intermédiaires polaires. Il pourrait s'agir d'une stabilisation de la bétaine *érythro* ou d'une décomposition plus facile en énone et oxyde de triphénylphosphine. Dans les deux hypothèses, l'importance de la réversion de la bétaine *érythro*, cinétique, serait diminuée.

Dans un solvant comme la diméthylformamide la bétaine *érythro* semble emprunter une autre voie que la réversion ou l'évolution vers les produits finals et fournir l'aldéhydosucre épimère du produit initial en α du groupe carbonyle. Lors de la réaction de l'acétylméthylidènetriphénylphosphorane sur 1, 8 et 9, on met en évidence (RMN., CG.) une troisième énone, de configuration *E* ($J_{\alpha,\beta} \approx 16$ Hz). Ces composés n'ont pu être isolés à l'état pur mais il s'agit très vraisemblablement de l'épimère (au niveau de l'atome de carbone allylique) de l'énone principale *E*. Cette épimérisation intervenant seulement dans le cas d'aldéhydosucres donnant lieu à la formation d'isomère *Z*, une bétaine *érythro* doit être impliquée dans le processus; mais l'énone épimère finalement formée étant de configuration *E*, la réaction passe très probablement par l'aldéhydosucre épimère. La cycloélimination possible pour expliquer cette épimérisation est figurée dans le Schéma pour

Schéma 2



la bétaine *érythro*-(*R,R*), la plus probable des deux bétaines *érythro* car provenant de l'attaque de l'ylure sur la face *si* du groupement formyle, la plus accessible.

A l'appui de cette hypothèse viennent aussi les faits suivants.

Opposé à l'analogue *O*-benzylé-3 de **1**, le cyanométhylidènetriphénylphosphorane ne donne pas lieu à une épimérisation, le groupe cyano linéaire ne pouvant pas, pour des raisons stériques, effectuer la cycloélimination. Opposé à **1**, l'éthoxycarbonylméthylidènetriphénylphosphorane dont le groupe carbonyle est peu électrophile, ne pourrait pas donner lieu à la réaction pour des raisons électroniques.

Dans le *Tableau 3* sont rassemblées des données utiles pour l'attribution des structures des nouveaux énoles. La configuration *Z* ou *E* est prouvée sans ambiguïté par la valeur de $J_{\alpha,\beta}$. La conformation au niveau de la liaison C(β)-C(γ) est indiquée par la valeur de $J_{\beta,\gamma}$ et, à un moindre titre, par celle de $J_{\alpha,\gamma}$. Si les esters énouriques (**11**) manifestent l'habituelle différence entre isomères *Z* et *E*, pour les énoles, les valeurs de $J_{\beta,\gamma}$ sont peu sensibles à la configuration de la double liaison. Nous avons montré [11] que lorsque la double liaison porte un groupe électroattracteur

Tableau 3. *Quelques données spectroscopiques et chiroptiques indicatives de la conformation au niveau du système insaturé conjugué*

Composé	$^3J_{\alpha,\beta}$ Hz	$^3J_{\beta,\gamma}$ Hz	$^4J_{\alpha,\gamma}$ Hz	λ (ϵ) nm	$\bar{\nu}$ (C=O) cm ⁻¹	$\bar{\nu}$ (C=C) cm ⁻¹	$[\alpha]_D$ (c, t ⁰)
Z-11	11,6	5,4	0,5	226 (5700) ^a	1692 ^b	1616 ^b	-250 (1, 8, 24 ^b)
E-11	16,0	5,0	1,1	223 (8900) ^c	1660 ^d	1620 ^d	-71 (1, 0, 26 ^c)
Z-14	11,5	5,4	1,0	219 (8350) ^a	1697 ^b	1622 ^b	-142 (1, 4, 24 ^b)
E-14	15,8	4,5	0,9	219 (12250) ^c	1696, 1675 ^e	1624 ^c	-66,5 (1, 7, 23 ^c)
Z-18	11,4	5,4	0,6	215 (7700) ^a	1697 ^b	1620 ^b	-191 (2, 2, 23 ^b)
E-18	16,2	5,4	0,8	220 (10900) ^c	1693 ^d	1632 ^d	+7,5 (2, 1, 22 ^c)
Z-19	11,6	5,0		219 (5400) ^a	1692 ^b	1621 ^b	-387 (4, 8, 24 ^b)
E-19	16,2	5,3	1,2	220 (10500) ^c	1696, 1671 ^e	1637 ^c	-109,5 (3, 2, 23 ^c)
E-12	15,9	4,9	1,2	221 (12250) ^c	1674 ^d	1614 ^d	-54,5 (1, 5, 26 ^c)
E-13	15,9	4,7	1,2	224 (11200) ^c	1676 ^d	1646 ^d	+62 (0, 7, 26 ^c)
E-15	16,1	4,1	1,4	227 (11450) ^c	1694, 1671 ^e	1628 ^c	+18 (3, 5, 22 ^c)
Z-10	11,7	6,8	1,4	212 (6100) ^c	1709 ^e	1645 ^e	-149 (3, 6, 22 ^c)
E-10	15,7	4,9	1,7	217 (6450) ^c	1710 ^e	1665 ^e	-58 (3, 1, 25 ^c)

^a) Dans l'hexane. ^b) Dans CCl₄. ^c) Dans EtOH. ^d) Matrice KBr. ^e) Dans CHCl₃.

par résonance, des facteurs orbitales favoriseraient la conformation dans laquelle la double liaison éclipse la liaison C(allylique)-O ($J_{\beta,\gamma} = 3,5$ Hz). Cette conformation est donc prépondérante pour les isomères *E* du fait de l'absence de compression stérique. En général, pour les isomères *Z*, la population de cette conformation diminue pour des raisons stériques, au bénéfice du conformère dans lequel H-C(β) et H-C(γ) sont antiparallèles ($J_{\beta,\gamma} = 11,5$ Hz). Ce n'est pas le cas pour les énones décrites ici, car le système énonique est conformationnellement flexible (formes *s-cis*, *s-trans* et formes intermédiaires). En fait, les différences se traduisent plus par des différences de conformation au niveau de la liaison simple entre le groupe acétyle et la double liaison C, C qu'au niveau de la liaison C(β)-C(γ). Les spectres IR., bien que déterminés dans des solvants différents pour des nécessités pratiques (les énones *Z* sont instables dans CHCl_3 [4]), sont indicatifs de cet état de fait. En effet [12] $\bar{\nu}(\text{C}=\text{C})$ *s-cis* est inférieur de 5 à 10 cm^{-1} à $\bar{\nu}(\text{C}=\text{C})$ *s-trans* et au contraire $\bar{\nu}(\text{C}=\text{O})$ *s-cis* est supérieur de 20 à 25 cm^{-1} à $\bar{\nu}(\text{C}=\text{O})$ *s-trans*. L'examen du *Tableau 3* montre que les énones *Z* existent sous la forme *s-cis* et que, en règle générale, les énones *E* se trouvent sous forme *s-trans* ou comme un mélange (*s-cis* + *s-trans*). En UV, les valeurs faibles, particulièrement pour les isomères *Z*, des coefficients d'extinction sont en faveur de la participation à l'équilibre de formes non planes [12]. Les différences importantes entre les pouvoirs rotatoires des isomères *Z* (toujours plus négatifs) et *E* reflètent également ces différences de conformation.

Nous remercions le *Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique* d'un subside (no 2.781.77), le Prof. A. Buchs et Mlle O. Clerc de l'enregistrement des SM., le Dr. K. Eder de la réalisation des analyses élémentaires et M. G. Moret de la synthèse du composé 1. Nous exprimons notre reconnaissance au Dr. U. Burger et à M. J.-P. Saulnier pour les spectres ^{13}C -RMN. à 25,2 MHz.

Partie expérimentale

Généralités. V. [13]. Les CCM. et CC. ont été effectuées avec le mélange éther/hexane 2:1.

Action de l'acétylméthylidènetriphénylphosphorane sur les aldéhydosucres. A une solution d'environ 10 mmol d'aldéhydosucre dans 40 ml du solvant choisi, on ajoute 3 mol-équiv. d'ylure [14] et maintient 15 h à 20° sous agitation (1,7 mol-équiv., 3 h pour 6, 2 mol-équiv., 48 h pour 7). Le solvant est évaporé, le résidu repris par de l'isopropoxy-2-propane dans lequel Ph_3PO est peu soluble. La solution organique, filtrée, évaporée à sec est soumise à une CCM. préparative ou à une CC. sèche. Les résultats obtenus (rdt. en produits purs par RMN. et CG.) sont rassemblés dans le *Tableau 1*.

Action de l'éthoxycarbonylméthylidènetriphénylphosphorane sur l'aldéhydosucre 1. En opposant, dans les conditions décrites ci-dessus l'ylure [15] à 1, on obtient les résultats rassemblés dans le *Tableau 2*. Les rendements sont presque quantitatifs.

Tridésoxy-5,6,8-O-isopropylidène-1,2-O-méthyl-3- α -D-xylo-octéno-5-furanose-1,4-ulose-7(Z) (*Z*-10): Rf 0,5, V_{RR}^{180} 1,12, sirop. - ^1H -RMN.: 8,26 et 8,44 (2s, 2×3 H, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}$); 2,18 (s, 3 H, 3 H-C(8)); 3,25 (s, 3 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{O}$); 3,99 (d, $J_{3,4} = 3,3$, 1 H, H-C(3)); 4,42 (d, $J_{1,2} = 3,8$, 1 H, H-C(2)); 5,27 ($d \times d$ él., $J_{4,5} = 5,4$, $J_{4,6} = 0,5$, 1 H, H-C(4)); 5,78 (d, 1 H, H-C(1)); 6,02 ($d \times d$, $J_{5,6} = 11,6$, 1 H, H-C(5)); 6,23 (d él., 1 H, H-C(6)). - SM.: 242 (0,9, M^+), 227 (4,9, $M^+ - \text{Me}^+$), 111 (17,8), 95 (22,1), 87 (29,1), 85 (80,2), 73 (16,3), 59 (38,4), 58 (12,2), 57 (16,5), 54 (33,7), 43 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_5$ (242,27) Calc. C 59,49 H 7,49% Tr. C 59,61 H 7,67%

Tridésoxy-5,6,8-O-isopropylidène-1,2-O-méthyl-3-a-D-xylo-octéno-5-furannose-1,4-ulose-7-(E) (E-10): Rf 0,45, $V_{RR}^{180^\circ}$ 1,12, F. 62,0-62,7°. - $^1\text{H-RMN.}$: 1,33 et 1,5 (2s, $2 \times 3\text{ H}$, $\text{H}_3\text{C-C}$); 2,27 (s, 3 H, 3 H-C(8)); 3,38 (s, 3 H, $\text{H}_3\text{C-O}$); 3,78 (d, $J_{3,4}=3,2$, 1 H, H-C(3)); 4,61 (d, $J_{1,2}=3,8$, H-C(2)); 4,78 ($d \times d \times d$, $J_{4,5}=5,0$, $J_{4,6}=1,1$, 1 H, H-C(4)); 5,94 (d, 1 H, H-C(1)); 6,36 ($d \times d$, $J_{5,6}=16,0$, 1 H, H-C(6)); 6,78 ($d \times d$, 1 H, H-C(5)). - $^{13}\text{C-RMN.}$: 26,2, 26,8 et 27,3 (Me_2C et C(8)); 58,0 (MeO); 79,5, 82,1 et 85,8 (C(2), C(3) et C(4)); 104,9 (C(1)); 111,7 (Me_2C); 131,7 (C(6)); 139,8 (C(5)); 197,0 (C(8)). - SM.: 242 (1,9, M^+), 227 (31,5, $\text{M}^+ - \text{Me}$), 167 (9,2), 144 (11,2), 125 (8,8), 115 (20,4), 111 (10,8), 95 (12,3), 86 (53,5), 85 (100), 59 (18,8).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_5$ (242,27) Calc. C 59,49 H 7,49% Tr. C 59,55 H 7,59%

Didésoxy-5,6-O-isopropylidène-1,2-O-méthyl-3-a-D-xylo-hepténo-5-furanne-1,4-uronate d'éthyle-(Z) (Z-11): Rf 0,75, sirop, $[\alpha]_D^{25} = -149^\circ$ ($c=3,6$, CHCl_3). - UV. (EtOH): 212 (6100). - IR. (CHCl_3): 1709 (CO), 1645 (C=C), 1386 et 1377 cm^{-1} (CMe_2). - $^1\text{H-RMN.}$: 1,30 (t, $J=7,1$, 3 H, $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{O}$); 1,31 et 1,51 (2s, $2 \times 3\text{ H}$, $2\text{H}_3\text{C-C}$); 3,34 (s, 3 H, $\text{H}_3\text{C-O}$); 4,04 (d, $J_{3,4}=3,3$, 1 H, H-C(3)); 4,18 (qa, 1 H, OCH_2CH_3); 4,58 (d, $J_{1,2}=3,8$, 1 H, H-C(2)); 5,61 ($d \times d \times d$, $J_{4,5}=6,8$, $J_{4,6}=1,4$, 1 H, H-C(4)); 5,90 ($d \times d$, $J_{5,6}=11,75$, 1 H, H-C(6)); 5,95 (d, 1 H, H-C(1)); 6,30 ($d \times d$, 1 H, H-C(5)). - SM.: 257 (14, $\text{M}^+ - \text{Me}$), 211 (51), 129 (45), 115 (23), 87 (23), 85 (100), 83 (26), 59 (47), 58 (22), 55 (21), 43 (39).

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_6$ (272,30) Calc. C 57,34 H 7,40% Tr. C 57,43 H 7,50%

Didésoxy-5,6-O-isopropylidène-1,2-O-méthyl-3-a-D-xylo-hepténo-5-furanne-1,4-uronate d'éthyle-(E) (E-11): Rf 0,65, sirop, $[\alpha]_D^{25} = -58^\circ$ ($c=3,1$, CHCl_3). - UV. (EtOH): 217 (6450). - IR. (CHCl_3): 1710 (CO), 1765 (C=C), 1385 et 1373 cm^{-1} (CMe_2). - $^1\text{H-RMN.}$: 8,29 (t, $J=7,1$, 3 H, $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{O}$); 8,33 et 8,50 (2s, $2 \times 3\text{ H}$, $2\text{H}_3\text{C-C}$); 3,38 (s, 3 H, $\text{H}_3\text{C-O}$); 3,78 (d, $J_{3,4}=3,4$, 1 H, H-C(3)); 4,20 (qa, 2 H, $\text{OCH}_2\text{-CH}_3$); 4,61 (d, $J_{1,2}=3,8$, H-C(2)); 4,78 ($d \times d \times d$, $J_{4,5}=4,9$, $J_{4,6}=1,7$, 1 H, H-C(4)); 5,95 (d, 1 H, H-C(1)); 6,14 ($d \times d$, $J_{5,6}=15,7$, 1 H, H-C(6)); 6,94 ($d \times d$, 1 H, H-C(5)). - SM.: 257 (7, $\text{M}^+ - \text{Me}$), 115 (15), 111 (10), 86 (23), 85 (100), 68 (11), 59 (62), 58 (38), 57 (21), 55 (19), 43 (29).

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_6$ (272,30) Calc. C 57,34 H 7,40% Tr. C 57,16 H 7,34%

Tétradésoxy-3,5,6,8-O-isopropylidène-1,2-a-D-érythro-octéno-5-furannose-1,4-ulose-7-(E) (E-12): Rf 0,40, $V_{RR}^{180^\circ}$ 0,75, F. 54,5-55,5°. - $^1\text{H-RMN.}$: 1,33 et 1,52 (2s, $2 \times 3\text{ H}$, $2\text{H}_3\text{C-C}$); 1,62 ($d \times d \times d$, $J_{2,3\text{pro-S}}=4,6$, $J_{3\text{pro-S},3\text{pro-R}}=13,2$, $J_{3\text{pro-S},4}=11,0$, 1 H, $\text{H}_{\text{pro-S-C}}(3)$); 2,26 (s, 3 H, $\text{H}_3\text{C-C}(8)$); 2,28 ($d \times d$, $J_{3\text{pro-R},4}=4,6$, 1 H, $\text{H}_{\text{pro-R-C}}(3)$); 4,77 ($d \times d$, $J_{1,2}=3,7$, 1 H, H-C(2)); 4,79 (m, $J_{4,5}=4,9$, $J_{4,6}=1,2$, 1 H, H-C(4)); 5,87 (d, 1 H, H-C(1)); 6,30 ($d \times d$, $J_{5,6}=15,9$, 1 H, H-C(6)); 6,75 ($d \times d$, 1 H, H-C(5)). - SM.: 212 (0,5, M^+), 197 (99, $\text{M}^+ - \text{Me}$), 137 (49), 98 (39), 97 (39), 95 (34), 85 (62), 81 (28), 59 (100), 55 (62), 36 (18).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (212,25) Calc. C 62,25 H 7,60% Tr. C 62,15 H 7,70%

Tridésoxy-5,6,8-O-isopropylidène-1,2-O-méthyl-3-a-D-ribo-octéno-5-furannose-1,4-ulose-7-(E) (E-13): Rf 0,35, $V_{RR}^{180^\circ}$ 1,31, F. 124,0-125,5°. - $^1\text{H-RMN.}$: 1,38 et 1,60 (2s, $2 \times 3\text{ H}$, $2\text{H}_3\text{C-C}$); 2,27 (s, 3 H, 3 H-C(8)); 3,40 ($d \times d$, $J_{2,3}=4,1$, $J_{3,4}=9,1$, 1 H, H-C(3)); 3,49 (s, 3 H, $\text{H}_3\text{C-O}$); 4,56 ($d \times d \times d$, $J_{4,5}=4,7$, $J_{4,6}=1,2$, 1 H, H-C(4)); 4,70 (t, $J_{1,2}=3,7$, 1 H, H-C(2)); 5,82 (d, 1 H, H-C(1)); 6,36 ($d \times d$, $J_{5,6}=15,9$, 1 H, H-C(6)); 6,78 ($d \times d$, 1 H, H-C(5)). - SM.: 242 (3, M^+), 227 (50, $\text{M}^+ - \text{Me}$), 167 (14), 153 (30), 143 (19), 125 (14), 115 (26), 111 (25), 95 (28), 86 (15).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_5$ (242,27) Calc. C 59,49 H 7,49% Tr. C 59,29 H 7,57%

Chloro-3-tétradésoxy-3,5,6,8-O-isopropylidène-1,2-a-D-xylo-octéno-5-furannose-1,4-ulose-7-(Z) (Z-14): Rf 0,70, $V_{RR}^{180^\circ}$ 0,65, sirop. - $^1\text{H-RMN.}$: 1,28 et 1,48 (2s, $2 \times 3\text{ H}$, $2\text{H}_3\text{C-C}$); 2,20 (s, 3 H, 3 H-C(8)); 4,63 (d, $J_{3,4}=2,7$, 1 H, H-C(3)); 4,65 (d, $J_{1,2}=3,6$, 1 H, H-C(2)); 5,48 ($d \times d \times d$, $J_{4,5}=5,4$, $J_{4,6}=1,0$, 1 H, H-C(4)); 5,89 (d, 1 H, H-C(1)); 6,02 ($d \times d$, $J_{5,6}=11,5$, 1 H, H-C(5)); 6,29 ($d \times d$, 1 H, H-C(6)). - SM.: 246 (0,4, M^+), 233 (0,7, $\text{M}^+ - \text{Me}$), 231 (2, $\text{M}^+ - \text{Me}$), 153 (28), 125 (9), 111 (6), 99 (11), 98 (36), 97 (6), 95 (9), 55 (13), 43 (100).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ClO}_4$ (246,69) Calc. C 53,56 H 6,13 Cl 14,37% Tr. C 53,60 H 6,22 Cl 14,30%

Chloro-3-tétradésoxy-3,5,6,8-O-isopropylidène-1,2-a-D-xylo-octéno-5-furannose-1,4-ulose-7-(E) (E-14): Rf 0,63, $V_{RR}^{180^\circ}$ 1,43, F. 77,5-78,3°. - $^1\text{H-RMN.}$: 1,34 et 1,53 (2s, $2 \times 3\text{ H}$, $2\text{H}_3\text{C-C}$); 2,29 (s,

3 H, 3 H-C(8)); 4,33 (*d*, $J_{3,4}=2,9$, 1 H, H-C(3)); 4,76 (*d*, $J_{1,2}=3,5$, 1 H, H-C(2)); 5,01 (*m*, $J_{4,5}=4,3$, $J_{4,6}=0,9$, 1 H, H-C(4)); 6,02 (*d*, 1 H, H-C(1)); 6,37 (*d* él., $J_{5,6}=15,8$, H-C(6)); 6,71 (*d* × *d*, 1 H, H-C(5)). - SM.: 248 (0,3, M^+), 246 (0,7, M^+), 233 (4, $M^+ - Me^+$), 231 (13, $M^+ - Me^+$), 153 (17), 131 (6), 113 (12), 98 (12), 71 (4), 59 (47), 55 (16), 43 (100).

$C_{11}H_{15}ClO_4$ (246,69) Calc. C 53,56 H 6,13 Cl 14,37% Tr. C 53,77 H 6,38 Cl 14,53%

Tridésoxy-5,6,8-O-éthyl-3-O-isopropylidène-1,2-O-méthyl-3-a-D-ribo-octéno-5-furannose-1,4-ulose-7-(E) (E-15): Rf 0,45, $V_{RR}^{180^\circ}$ 1,82, solide amorphe. - 1H -RMN.: 0,91 (*t*, $J=7,3$, H_3C-CH_2); 1,30-1,62 (*m*, 2 H, CH_2-CH_3); 1,35 et 1,58 (2*s*, 2×3 H, 2 H_3C-C); 2,24 (*s*, 3 H, 3 H-C(8)); 3,39 (*s*, 3 H, H_3C-O); 4,37 (*d*, $J_{1,2}=3,6$, 1 H, H-C(2)); 4,69 (*d* × *d*, $J_{4,5}=4,1$, $J_{4,6}=1,4$, 1 H, H-C(4)); 5,70 (*d*, 1 H, H-C(1)); 6,38 (*d* × *d*, $J_{5,6}=16,1$, 1 H, H-C(6)); 6,79 (*d* × *d*, 1 H, H-C(5)). - SM.: 255 (7, $M^+ - Me^+$), 171 (21), 143 (51), 125 (21), 114 (69), 113 (100), 97 (43), 85 (23), 57 (18), 55 (24), 43 (64).

$C_{14}H_{22}O_5$ (270,33) Calc. C 62,20 H 8,20% Tr. C 62,09 H 8,19%

Tétradésoxy-3,5,6,8-O-isopropylidène-1,2-a-D-glycéro-octadiéno-3,5-furannose-1,4-ulose-7-(5E) (E-16): Rf 0,65, solide amorphe, $[\alpha]_D^{25} = -104^\circ$ ($c=0,6$, $CHCl_3$). - UV. (EtOH): 225 (15750), 294 (7650). - IR. ($CHCl_3$): 1670 (CO), 1628 et 1588 (C=C), 1383 et 1374 cm^{-1} (CMe_2). - 1H -RMN.: 1,39 et 1,43 (2*s*, 2×3 H, 2 H_3C-C); 2,29 (*s*, 3 H, 3 H-C(8)); 5,36 (*d* × *d*, $J_{1,2}=5,3$, $J_{2,3}=2,7$, 1 H, H-C(2)); 5,61 (*d*, 1 H, H-C(3)); 6,15 (*d*, 1 H, H-C(1)); 6,55 (*d*, $J_{5,6}=15,8$, 1 H, H-C(6)); 6,94 (*d*, 1 H, H-C(5)). - ^{13}C -RMN.: 27,7, 27,9 et 28,1 (Me_2C et C(8)); 83,1 (C(2)); 106,0 (C(1)); 109,0 (C(3)); 112,4 (CMe_2); 129,1 (C(6)); 130,1 (C(5)); 155,8 (C(4)); 197,1 (C(7)). - SM.: 210 (25, M^+), 195 (24, $M^+ - Me^+$), 181 (100), 153 (78), 137 (57), 110 (54), 97 (48), 95 (39), 81 (27), 49 (90).

$C_{11}H_{14}O_4$ (210,23) Calc. C 62,85 H 6,71% Tr. C 63,0 H 6,84%

Tridésoxy-5,6,8-O-isopropylidène-1,2-O-p-toluènesulfonyl-3-a-D-glycéro-octadiéno-3,5-furannose-1,4-ulose-7-(5E) (E-17): Rf 0,6, F. 97,3-99,0°, $[\alpha]_D^{25} = -206,5^\circ$ ($c=1,5$, $CHCl_3$). - UV. (EtOH): 225 (14600), 308 (9000). - IR. (KBr): 1668 (CO), 1650-1640 (C=C), 1390-1375 cm^{-1} (SO_2 et CMe_2). - 1H -RMN.: 1,40 et 1,46 (2*s*, 2×3 H, 2 H_3C-C); 2,19 (*s*, 3 H, 3 H-C(8)); 2,47 (*s*, 3 H, H_3C-Ar); 5,28 (*d*, $J_{1,2}=5,3$, 1 H, H-C(2)); 6,04 (*d*, 1 H, H-C(1)); 6,45 (système *AB*, $J=16,0$, 2 H, H-C(5) et H-C(6)); 7,37 et 7,83 (2*m*, *AA'BB'*, 4 H, Ar). - ^{13}C -RMN.: 21,6 (CH_3-Ar); 27,6 ($Me_2C + C(8)$); 80,6 (C(2)); 104,2 (C(1)); 113,9 (CMe_2); 124,3 (C(6)); 128,4 (C *meta* Ar); 130,0 (C *ortho* Ar); 130,9 (C(5)); 132,0 (C *para* Ar); 132,5 (C(3)); 146,2 (C(4)); 146,6 (C *ipso* Ar); 196,5 (C(7)). - SM.: 380 (3, M^+), 365 (1, $M^+ - Me^+$), 225 (45), 155 (69), 139 (46), 129 (15), 97 (100), 91 (55), 85 (14), 69 (11), 65 (11), 43 (46).

$C_{18}H_{20}O_7S$ (380,42) Calc. C 56,83 H 5,30 S 8,43% Tr. C 56,78 H 5,44 S 8,50%

Méthyl tridésoxy-5,6,8-O-isopropylidène-2,3-a-D-lyxo-octéno-5-furannose-1,4-uloside-7-(Z) (Z-18): Rf 0,55, $V_{RR}^{180^\circ}$ 0,55, sirop. - 1H -RMN.: 1,28 et 1,43 (2*s*, 2×3 H, 2 H_3C-C); 2,26 (*s*, 3 H, 3 H-C(8)); 3,29 (*s*, 3 H, H_3C-O); 4,57 (*d*, $J_{2,3}=5,8$, 1 H, H-C(2)); 4,91 (*s*, 1 H, H-C(1)); 5,04 (*d* × *d* él., $J_{3,4}=3,8$, $J_{4,5}=5,4$, $J_{4,6}=0,6$, 1 H, H-C(4)); 5,24 (*d* × *d*, 1 H, H-C(3)); 6,14 (*d* × *d*, $J_{5,6}=11,4$, H-C(5)); 6,36 (*d* él., 1 H, H-C(6)). - SM.: 227 (17, $M^+ - Me^+$), 129 (24), 125 (21), 124 (47), 115 (26), 111 (17), 85 (100), 82 (25), 81 (17).

$C_{12}H_{18}O_5$ (242,27) Calc. C 59,49 H 7,49% Tr. C 59,60 H 7,62%

Méthyl tridésoxy-5,6,8-O-isopropylidène-2,3-a-D-lyxo-octéno-5-furannose-1,4-uloside-7-(E) (E-18): Rf 0,4, $V_{RR}^{180^\circ}$ 0,66, F. 79,5-81,5°. - 1H -RMN.: 1,31 et 1,46 (2*s*, 2×3 H, 2 H_3C-C); 2,31 (*s*, 3 H, 3 H-C(8)); 3,37 (*s*, 3 H, H_3C-O); 4,55 (*d* × *d* × *d*, $J_{3,4}=3,8$, $J_{4,5}=5,4$, $J_{4,6}=0,8$, 1 H, H-C(4)); 4,60 (*d*, $J_{2,3}=5,7$, 1 H, H-C(2)); 4,77 (*d* × *d*, 1 H, H-C(3)); 4,96 (*s*, 1 H, H-C(1)); 6,32 (*d* × *d*, $J_{5,6}=16,2$, 1 H, H-C(6)); 6,79 (*d* × *d*, 1 H, H-C(5)). - SM.: 242 (2, M^+), 227 (12, $M^+ - Me^+$), 143 (26), 124 (33), 109 (16), 100 (19), 85 (100), 82 (24), 81 (19), 59 (18), 43 (16).

$C_{12}H_{18}O_5$ (242,27) Calc. C 59,49 H 7,49% Tr. C 59,54 H 7,59%

Anhydro-5,8-trihydroxy-5,6,7-O-isopropylidène-6,7-D-arabino-octène-3-one-2-(Z) (Z-19): Rf 0,45, $V_{RR}^{180^\circ}$ 0,51, sirop. - 1H -RMN.: 1,29 et 1,46 (2*s*, 2×3 H, 2 H_3C-C); 2,25 (*s*, 3 H, 3 H-C(1)); 3,48

($d \times d$, $J_{7,8pro-R} = 3,7$, $J_{8pro-R,8pro-S} = 10,3$, 1 H, $H_{pro-R-C(8)}$); 4,05 (d , 1 H, $H_{pro-S-C(8)}$); 5,22 ($d \times d$, $J_{4,5} = 5,0$, $J_{5,6} = 3,7$, 1 H, H-C(5) et $d \times d$, $J_{6,7} = 6,0$, 1 H, H-C(7)); 5,02 ($d \times d$, 1 H, H-C(6)); 6,17 ($d \times d$, $J_{3,4} = 11,6$, 1 H, H-C(4)); 6,37 (d , 1 H, H-C(3)). - SM.: 212 (2,4, M^+), 197 (4, $M^+ - Me^+$), 115 (20), 111 (23), 101 (25), 98 (11), 95 (11), 82 (19), 59 (24), 57 (11), 55 (24), 43 (100).

$C_{11}H_{16}O_4$ (212,25) Calc. C 62,25 H 7,60% Tr. C 62,17 H 7,71%

Anhydro-5,8-trihydroxy-5,6,7-O-isopropylidène-6,7-D-arabino-octène-3-one-2-(E) (E-19): RF 0,25, ν_{RR}^{180} 0,63, F. 161,0-163,0°. - 1H -RMN.: 1,32 et 1,47 (2s, 2×3 H, $2 H_3C-C$); 2,30 (s, 3 H, 3 H-C(1)); 3,55 ($d \times d$, $J_{7,8pro-R} = 3,3$, $J_{8pro-R,8pro-S} = 10,8$, 1 H, $H_{pro-R-C(8)}$); 4,10 (d , 1 H, $H_{pro-S-C(8)}$); 4,12 (m, $J_{4,5} = 5,3$, $J_{5,6} = 3,3$, $J_{3,5} = 1,2$, 1 H, H-C(5)); 4,72 ($d \times d$, $J_{6,7} = 6,0$, 1 H, H-C(6)); 4,84 ($d \times d$, 1 H, H-C(7)); 6,32 ($d \times d$, $J_{3,4} = 16,2$, 1 H, H-C(3)); 6,81 ($d \times d$, 1 H, H-C(4)). - SM.: 212 (0,5, M^+), 197 (2, $M^+ - Me^+$), 115 (22), 111 (9), 98 (9), 85 (12), 83 (19), 82 (32), 57 (11), 55 (33), 43 (100).

$C_{11}H_{16}O_4$ (212,25) Calc. C 62,25 H 7,60% Tr. C 62,18 H 7,67%

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. M. J. Tronchet, O. R. Martin & J. B. Zumwald, *Helv.* 62, 1303 (1979).
- [2] J. M. J. Tronchet & J. M. Bourgeois, *Helv.* 53, 1463 (1970).
- [3] J. M. J. Tronchet & J. M. Chalet, *Carbohydr. Res.* 24, 263 (1972).
- [4] J. M. J. Tronchet, B. Gentile & T. Nguyen-Xuan, *Helv.* 62, 110 (1979).
- [5] M. Schlosser, *Topics in Stereochemistry* 5, 1 (1970) et réf. citées.
- [6] J. M. J. Tronchet, B. Baehler, H. Eder, N. Le Hong, F. Perret, J. Poncet & J. B. Zumwald, *Helv.* 56, 1310 (1973).
- [7] J. M. J. Tronchet, B. Gentile, A. P. Bonenfant & O. R. Martin, *Helv.* 62, 696 (1979).
- [8] D. M. Brown & G. H. Jones, *J. chem. Soc. C* 1967, 249; D. H. Murray & J. Prokop, *J. pharm. Sci.* 54, 1468 (1965).
- [9] B. M. Kapur & H. Allgeier, *Helv.* 51, 89 (1968).
- [10] J. M. J. Tronchet, B. Gentile, J. Ojha-Poncet, G. Moret, D. Schwarzenbach, F. Barbalat-Rey & J. Tronchet, *Carbohydr. Res.* 59, 87 (1977).
- [11] J. M. J. Tronchet & T. Nguyen-Xuan, *Carbohydr. Res.* 67, 469 (1978).
- [12] R. Barlet, M. Montagne & P. Arnaud, *Spectrochim. Acta* 25A, 1081 (1969); W. P. Hayes & C. J. Timmons, *ibid.* 24A, 323 (1968); P. Baas & H. Cerfontain, *Tetrahedron* 33, 1509 (1977); R. L. Erskine & E. S. Waight, *J. Chem. Soc.* 1960, 3425; D. D. Faulk & A. Fry, *J. org. Chemistry* 35, 364 (1970).
- [13] J. M. J. Tronchet & M. A. M. Massoud, *Helv.* 62, 1632 (1979).
- [14] F. Ramirez & S. Dershowitz, *J. org. Chemistry* 22, 41 (1957).
- [15] G. Aksnes, *Acta chem. Scand.* 15, 692 (1961).