

173. Dérivés de sucres à groupement *gem*-dihalogénoéthényle¹⁾

par Jean M. J. Tronchet et Alain-P. Bonenfant

Institut de Chimie Pharmaceutique, 30, quai Ernest-Ansermet, 1211 Genève 4

(25.IV.80)

Carbohydrate Derivatives Bearing a *gem*-Dihalogenoethenyl Group

Summary

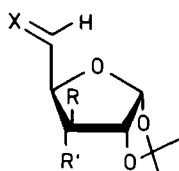
Treated with the appropriate *Wittig* reagent, aldehydosugar derivatives (1–13) led in good to excellent yields to the expected *gem*-difluoro, *gem*-chlorofluoro- and/or *gem*-dichloroénoses (14–29). Examples of their dibromo analogues had been previously described (see *e.g.* [1]) but the diiodo derivatives could not be isolated. The influence of the conditions on the yields is reported as well as spectroscopic properties (particularly the long-range ¹³C, ¹⁹F- and ¹H, ¹⁹F-coupling constants) of these new enoses.

Nous avons déjà décrit [2–10] la synthèse, les propriétés physicochimiques et certaines applications synthétiques de *gem*-dihalogénoénoses à groupements hydroxyles bloqués. Nous rapportons dans ce mémoire la préparation et les propriétés – à l'exclusion de leur utilisation en synthèse – de ceux de ces composés à insaturation terminale qui n'avaient pas encore fait l'objet de publication définitive.

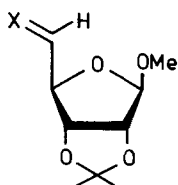
Nous avons soumis à des dihalogénométhylidénations les aldéhydosucres **1** [11] [12], **2** [9], **3** [13], **4** [14] [15], **5** [16], **6** [17], **7** [18], **8** [16], **9** [19], **10** [20], **11** [20], **12** [20] et **13** [20]. Les difluoroénoses **14–20** ont été obtenus avec des rendements compris entre 56 et 71% par action, sur l'aldéhydosucre correspondant, du difluorométhylidènetrisdiméthylaminophosphorane ([6], protocole B) selon un procédé adapté de *Naae & Burton* [21]. La nature et le mode de préparation de l'ylure et les conditions de la réaction ont en effet une influence importante sur les résultats. Ainsi l'analogue difluoré de **21** [6] est préparé à partir de **2** avec les rendements suivants: selon [22] 22% (C₆H₆), 35% (diméthoxy-1,2-éthane = DME); selon [23] 0% (C₆H₆), 10% (DME); selon [21] 30% (C₆H₆), 45% (CH₂Cl₂), 72% (DME).

Les *gem*-chlorofluoroénoses bloqués **21** et **22** sont obtenus avec des rendements respectifs de 74 et 72% en traitant les aldéhydosucres correspondants par le chlorofluorométhylidènetriphénylphosphorane formé *in situ* selon *Seyferth* [24]. Dans chaque cas, on obtient un mélange des deux isomères géométriques (env. 1 : 1) qui n'a pu être résolu. Pour faciliter l'interprétation des spectres RMN., nous avons traité le mélange (*Z* + *E*)-**21** par *t*BuOK. (*Z*)-**21** est transformé en un dérivé *gem*-*t*-butoxyfluoré (SM.) qui n'a pas été isolé. (*E*)-**21** n'est pas affecté et est ainsi

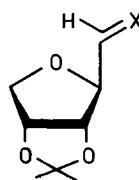
¹⁾ Utilisation d'ylures du phosphore en chimie des sucres XLIV. XLIII [1].



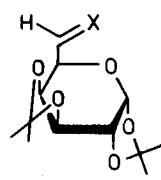
- 1** R = R' = H, X = O
2 R = OMe, R' = H, X = O
3 R = OCH₂Ph, R' = H, X = O
4 R = H, R' = OMe, X = O
14 R = R' = H, X = CF₂
21 R = OMe, R' = H, X = CFCI
23 R = OMe, R' = H, X = CCl₂
24 R = OCH₂Ph, R' = H, X = CCl₂
25 R = H, R' = OMe, X = CCl₂



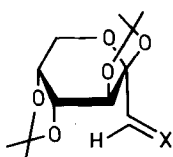
- 5** X = O
15 X = CF₂
26 X = CCl₂



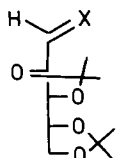
- 6** X = O
16 X = CF₂



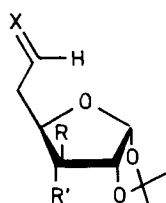
- 7** X = O
27 X = CCl₂



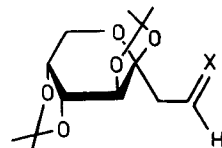
- 8** X = O
22 X = CFCI
28 X = CCl₂



- 9** X = O
29 X = CCl₂



- 10** R = OMe, R' = H, X = O
11 R = OCH₂Ph, R' = H, X = O
12 R = H, R' = OMe, X = O
17 R = OMe, R' = H, X = CF₂
18 R = OCH₂Ph, R' = H, X = CCl₂
19 R = H, R' = OMe, X = CF₂



- 13** X = O
20 X = CF₂

débarrassé de son isomère géométrique mais reste contaminé par une faible quantité (env. 5%) d'une impureté ne modifiant pas son analyse élémentaire, probablement son épimère en C(4) (RMN.).

Pour la synthèse des dichloroénoses **23**–**29**, nous avons utilisé plusieurs méthodes : réaction de type *Wittig-Horner* mettant en jeu la base conjuguée du dichlorométhylphosphonate de diéthyle en solution dans un mélange éther/THF selon [25] (méthode A), action d'une solution benzénique de dichlorométhylidènetriphénylphosphorane préparé à partir d'un organomercuriel selon *Seyferth* [24] (méthode B), utilisation du dichlorométhylidène-*tris*(diméthylamino)phosphorane préparé à partir du tétrachlorométhane selon [26] dans le dichlorométhane (méthode C) ou le DME (méthode D), emploi de ce même phosphorane obtenu à partir de bromotrichlorométhane selon [27] dans le dichlorométhane (méthode E) ou le DME (méthode F). L'aldéhydosucre **2** a été systématiquement soumis aux méthodes A–F et les rendements en dichloroénose **23** ont été respectivement de 42, 72, 30, 48, et 74%. La modification apportée à la technique (méthode E) de *Salmond* [27] (remplacement de CH₂Cl₂ par le DME) augmente donc considérablement les rendements.

La préparation de dérivés de sucres à groupement *gem*-dibromométhényle a été publiée [1]. Il ne nous a, par contre, pas été possible d'obtenir les dérivés *gem*-diiodés purs.

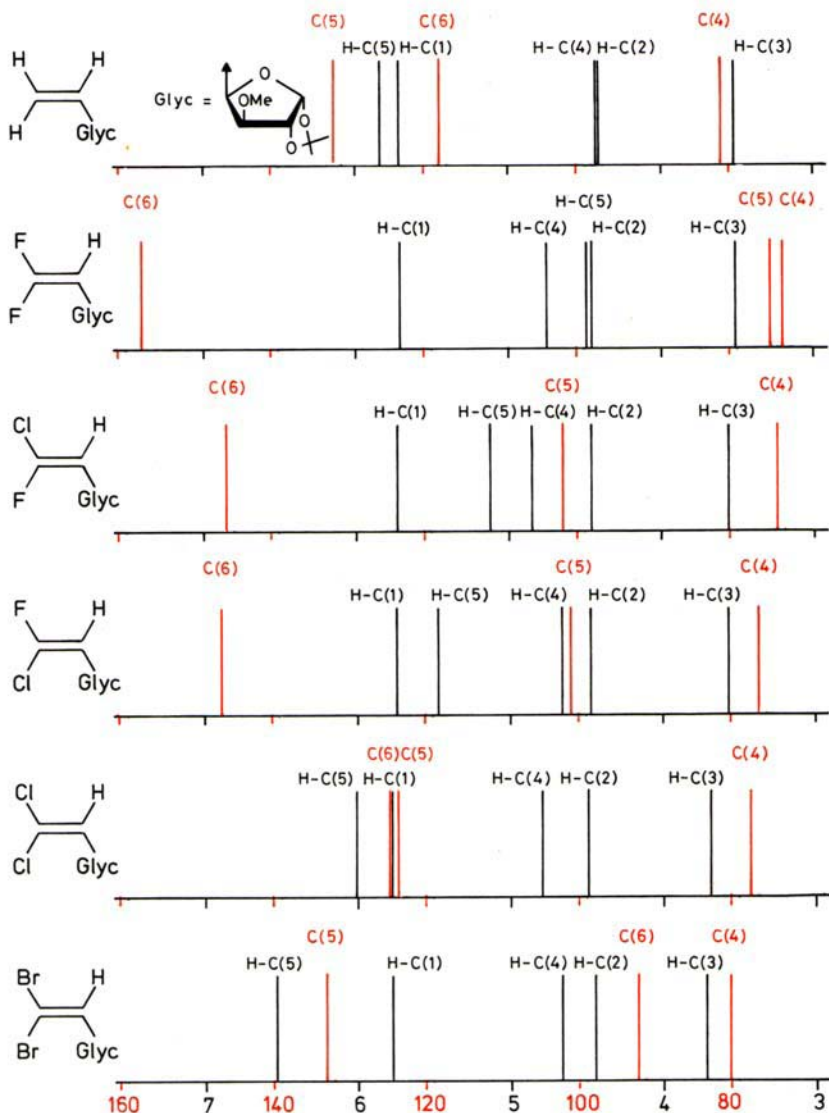
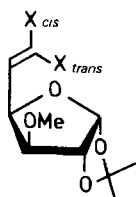


Figure. Déplacements chimiques de ^1H (en noir) et ^{13}C (en rouge) de dérivés de sucres à insaturation terminale

L'incidence sur les propriétés spectroscopiques de ces molécules de la nature des deux atomes fixés sur l'atome de carbone sp^2 terminal est illustrée par la série des composés **A** [28], **B** [6], **21**, **23** et **C** [1] (*cf. Tabl. et Fig.*). En IR., la fréquence d'absorption correspondant à la vibration de valence de la double liaison et la probabilité de la transition diminuent de façon significative avec l'augmentation de la masse atomique des halogènes. D'autre part, la structure du sucre joue un certain rôle, les difluoroénoses de type «allylique» **17–20** présentant des fréquences d'absorption supérieures de 2 à 10 cm^{-1} à celles de leurs homologues inférieurs «vinyliques». En UV., les variations portent surtout sur les coefficients d'extinction



- A** X = Y = H
B X = Y = F
C X = Y = Br

qui augmentent avec la taille de l'halogène. L'examen du *Tableau* montre également que la conformation du cycle furannique n'est pas affectée par les modifications portant sur C(6) alors que la nature des groupements portés par C(6) conditionne la position de l'équilibre conformationnel au niveau de la liaison C(5)–C(6) [29], les groupements donneurs d'électrons par résonance favorisant la conformation dans laquelle H–C(4) et H–C(5) sont antiparallèles. Que l'effet n'est pas exclusivement stérique est indiqué par la similitude des valeurs de $^3J_{4,5}$ de (*E*)- et (*Z*)-**21**, la

Tableau. Quelques propriétés spectroscopiques du didésoxy-5,6-O-isopropylidène-1,2-O-méthyl-3- α -D-xylohexéno-5-furanose et de certains de ses analogues dihalogénés-6,6

Composé	IR.		UV. (EtOH)		$^1\text{H-RMN.}$			
	$\nu_{\text{C=C}}$	ϵ	λ_{max}	ϵ	$J_{4,5}$	$J_{3,4}$	$J_{2,3}$	$J_{1,2}$
A	1635	<i>vw.</i>	210	19	6,9	3,2	< 0,5	3,8
B	1740	<i>s.</i>	206	15	9,6	3,2	< 0,5	3,8
<i>E</i> - 21	1680 ^{a)}	<i>m.</i> ^{a)}	207 ^{a)}	720 ^{a)}	9,0	3,2	< 0,5	3,8
<i>Z</i> - 21					8,9	3,3	< 0,5	3,8
23	1622	<i>w.</i>	209	5750	8,0	3,2	< 0,5	3,9
C	1610	<i>vw.</i>	215	6500	7,6	3,2	< 0,5	3,5

^{a)} Mélange environ 1 : 1 de *E*-**21** et *Z*-**21**.

différence entre celles de (*Z*)-**21** et de **23** et le fait que les analogues de **A**, **B**, **23** et **C** portant en C(6) un groupe carbonitrile en *cis* de H–C(5) [30] présentent respectivement des valeurs de 4,3, 7,8, 6,8 et 6,8 Hz pour $^3J_{4,5}$. La *Figure* met en évidence les blindages et déblindages à travers l'espace et à travers les liaisons σ et π provoqués par les différents atomes d'halogènes.

Nous avons décrit des observations sur la spectroscopie RMN. de *gem*-difluoroénoses terminaux [6] mais l'extension de la série en particulier à des «homologues» (**17**–**20**) permet d'apporter les compléments suivants. D'après la comparaison de **B** et de son homologue **17** p. ex., le cycle furannosique déblindé les deux atomes de fluor et le reste difluoroéthényle déblindé H–C(4). Un groupement méthoxy en *cis* de la double liaison (**B** ou **15**) déblindé H–C(5) alors que C(5) est déblindé aussi bien par un groupement méthoxy *cis*-1, 3 (**15**) que par un groupement *cis* ou *trans*-1, 2 (analogues difluorés de **23**, **24** et **25** [6]). Les constantes de couplage ^{19}F , ^{13}C et ^{19}F , ^1H sont également sensibles à la nature du reste glucidique. Ainsi $^2J_{\text{F,F}}$ est compris entre 31 et 35 Hz pour les dérivés «vinyliques» et entre 44,5 et 45,6 Hz pour leurs analogues allyliques **17**–**20**. Alors que les couplages $^3J_{\text{F,H}}$, compris entre 23,0 et 26,4 Hz, ont les valeurs habituelles, les couplages $^3J_{\text{F,C,H}}$ (à l'exception de l'analogue difluoré de **22** [6] $^3J_{\text{F,C,H}} = 4,6$ Hz) sont particulièrement faibles (compris entre 0,3 et 2,0 Hz) sauf pour les dérivés *gem*-chlorofluorés (9,9 Hz pour **21**, 12,8 Hz pour **22**). Les couplages $^4J_{\text{F,H}}$ des composés

«vinyliques» ne sont pas très sensibles à la relation stéréochimique entre les atomes de fluor et d'hydrogène ($^4J_{F,H}$ compris entre 0,2 et 3,1 Hz, $^4J_{F,C,H}$ entre 0,2 et 2,0 Hz). Néanmoins, pour les dérivés monofluorés que nous avons examinés (**21**, **22**, voir également [6]), $^4J_{F,H}$ était supérieur à $^4J_{F,C,H}$. Comme noté antérieurement [6] $^3J_{F,C}$ est toujours supérieur à $^3J_{F,C}$ (nul, sauf pour les dérivés «vinyliques» pyranniques), les couplages $^3J_{F,C}$ étant plus faibles pour les composés «allyliques» que pour leurs homologues inférieurs. Quant aux couplages $^4J_{F,C}$, on les rencontre dans tous les composés allyliques et dans les dérivés «vinyliques» pyranniques mais pas dans les dérivés «vinyliques» furanniques.

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, Mlle N. Lambert de la préparation de **21** et M. G. Moret de la synthèse d'aldéhydosucres. Nous exprimons notre reconnaissance au Dr U. Burger et à M. J.-P. Saulnier pour les ^{13}C -RMN. et certains ^{19}F -RMN.

Partie expérimentale

Généralités: [31].

Tridésoxy-3,5,6-difluoro-6,6-O-isopropylidène-1,2- α -D-érythro-hexéno-5-furanose (**14**). A une solution maintenue à 0° de dibromodifluorométhane (8,9 ml, 96,7 mmol) dans du DME (= diméthoxy-1,2-éthane) anhydre (90 ml), on ajoute en 10 min sous azote une solution de *tris*(diméthylamino)-phosphine fraîchement distillée (15,8 g, 96,7 mmol) dans du DME (75 ml). Après 10 min, on ajoute rapidement une solution de **1** (1,5 g, 87,7 mmol) dans du DME (85 ml). Après retour du milieu réactionnel à 20°, on ajoute lentement une solution de *tris*(diméthylamino)-phosphine (16,6 g, 101,4 mmol) dans du DME (75 ml). Après 2 h à 20°, on filtre sur *Celite*, distille le solvant, reprend le résidu par le minimum de DMF (= diméthylformamide) et le soumet à une CC. sèche (Et₂O/hexane 1 : 1). Par distillation sous vide, on obtient 1,29 g (71%) de **14**: Rf 0,5 (Et₂O/hexane 1 : 2); sirop, Eb. 49–50°/3 Torr; V_{RR}^{130} 0,06; $[\alpha]_D^{24} = -18,6^\circ$ ($c = 1,6$, CHCl₃). – UV. (EtOH): 207 (35), 211 (33, épaulement), 227 (15). – IR. (film): 1740 (C=C), 1388 et 1378 (CMe₂). – ^1H -RMN.: 1,33 et 1,53 (2s, 2 \times 3H, 2H₃C–C); 1,61 ($t \times d$, $J_{3\text{pro-S}, 3\text{pro-R}} = 13,5$, $J_{2, 3\text{pro-S}} = 4,6$, $J_{3\text{pro-S}, 4} = 10,7$, 1H, H_{3\text{pro-S}}–C(3)); 2,23 ($d \times d$, $J_{3\text{pro-R}, 4} = 4,5$, 1H, H_{3\text{pro-R}}–C(4)); 4,32 ($t \times d$, $J_{4, 5} = 9,1$, $J_{5, F_c} = 2,5$, $J_{5, F_a} = 2,4$, 1H, H–C(5)); 4,74 (t , $J_{1, 2} = 3,7$, 1H, H–C(2)); 4,84 (m , $J_{4, F_c} = 0,8$, $J_{4, F_a} = 1,0$, 1H, H–C(4)); 5,82 (d , 1H, H–C(1)). – ^{13}C -RMN.: 39,8 (s, 1C, C(3)); 70,8 (d , $J_{C(4), F_c} = 7,8$, $J_{C(4), F_a} = 0$, C(4)); 79,3 ($d \times d$, $J_{C(5), F_c} = 23,7$, $J_{C(5), F_a} = 16,5$, 1C, C(5)); 80,5 (s, 1C, C(2)); 105,2 (s, 1C, C(1)); 111,2 (s, 1C, C(CH₃)₂); 157,3 ($d \times d$, $J_{C(6), F_a} = 288,8$, $J_{C(6), F_b} = 292,4$, 1C, C(6)). – ^{19}F -RMN.: 77,0 ($d \times d \times d$, $J_{F_c, F_a} = 34,8$, 1F, F_c); 77,9 ($d \times m$, 1F, F_c). – SM.: 192 (8), 191 (84, M⁺ – CH₃), 148 (9), 137 (7), 131 (100), 103 (50), 91 (23), 90 (16), 85 (34), 83 (28).}}

C₉H₁₂F₂O₃ (206,19) Calc. C 52,43 H 5,87 F 18,4% Tr. C 52,29 H 6,13 F 18,24%

Méthyl didésoxy-5,6-difluoro-6,6-O-isopropylidène-2,3- α -D-ribo-hexéno-5-furanoside (**15**). Appliquée à **5** (6 g, 30 mmol), la technique décrite pour la préparation de **14** fournit 4,92 g (69%) de **15**: Rf 0,4 (Et₂O/hexane 1 : 9); sirop, Eb. 63–64°/0,4 Torr; V_{RR}^{130} 0,07; $[\alpha]_D^{21} = -46,8^\circ$ ($c = 1,0$, CHCl₃). – UV. (EtOH): 209 (46); 227 (20, épaulement). – IR. (film): 1740 (C=C), 1388 et 1378 (C(CH₃)₂). – ^1H -RMN.: 1,32 et 1,48 (2s, 2 \times 3H, 2H₃C–C); 3,34 (s, 3H, OCH₃); 4,46 ($t \times d$, $J_{4, 5} = 10,4$, $J_{5, F_c} = 2,8$, $J_{5, F_a} = 24,0$, 1H, H–C(5)); 4,64 (s, 2H, H–C(2) et H–C(3)); 4,90 ($t \times d$, $J_{4, F_c} \approx J_{4, F_a} \approx 1,2$, 1H, H–C(4)); 4,97 (s, 1H, H–C(1)). – ^{13}C -RMN.: 79,7 (d , $J_{C(3), F} = 7,4$, 1C, C(3)); 80,4 ($d \times d$, $J_{C(5), F_c} = 20,5$, $J_{C(5), F_a} = 17,4$, 1C, C(5)); 85,4 (d , $J_{C(4), F_c} = 11,9$, $J_{C(4), F_a} = 0$, 1C, C(4)); 85,6 (s, 1C, C(2)); 109,6 (s, 1C, C(1)); 112,75 (s, 1C, C(CH₃)₂); 156,8 (t , $J_{C(6), F} = 291,5$, 1C, C(6)). – ^{19}F -RMN.: 74,2 ($d \times d \times d$, $J_{F_c, F_a} = 34,0$, 1F, F_c); 76,1 ($d \times d \times d$, 1F, F_c). – SM.: 221 (30, M⁺ – CH₃), 161 (21), 147 (15), 119 (15), 118 (100), 117 (17), 105 (10), 99 (10), 91 (13), 90 (80), 87 (12).

C₁₀H₁₄F₂O₄ (236,22) Calc. C 50,85 H 5,97 F 16,0% Tr. C 50,74 H 5,96 F 15,94%

Anhydro-3,5-difluoro-1,1-O-isopropylidène-4,5-D-ribo-hexène-1-tétrol-3,4,5,6 (**16**). Appliquée à **6** (1,7 g, 10 mmol), la technique décrite pour la préparation de **14** fournit 1,26 g (61%) de **16**: Rf 0,5

(Et₂O/hexane 1 : 1), sirop, Eb. 95-96°/9 Torr; $V_{RR}^{130^\circ}$ 0,07; $[\alpha]_D^{23} = -50,8^\circ$ ($c = 1,2$, CHCl₃). - UV. (EtOH): 206 (60), 213 (50, épaulement). - IR. (film): 1740 (C=C), 1389 et 1379 (C(CH₃)₂). - ¹H-RMN.: 1,33 et 1,52 (2s, 2 × 3H, 2 H₃C-C); 3,78 ($d \times d$, $J_{5,6,pro-R} = 4,7$, $J_{6,pro-R,6,pro-S} = 10,8$, 1H, H_{6,pro-R}-C(6)); 3,97 ($d \times d$, $J_{6,pro-S} = 1,5$, 1H, H_{6,pro-S}-C(6)); 4,31 (m , $J_{2,3} \approx 9$, $J_{2,F_c} \approx 9$, $J_{2,F_r} \approx 18$, 1H, H-C(2)); 4,55 ($d \times d$, $J_{3,4} = 1,6$, $J_{4,5} = 6,2$, 1H, H-C(4)); 4,72 ($d \text{ él.}$ 1H, H-C(3)); 4,81 (m , 1H, H-C(5)). - ¹³C-RMN.: 25,1 et 26,7 (2s, 2C, C(CH₃)₂); 72,1 (s, 1C, C(6)); 77,3 (t, $J_{C(2),F_a} = J_{C(2),F_b} = 20,2$ (?), 1C, C(2)); 80,81 (s, 2C, C(4) et C(5)); 85,5 (t, $J_{C(3),F} \approx 2$, 1C, C(3)); 113,15 (s, 1C, C(CH₃)₂); 156,95 (t, $J_{C(1),F} = 292$, 1C, C(1)). - ¹⁹F-RMN.: 79,2 (m , $J_{F_c,F_r} = 35$, 1F, F_r); 79,6 (m , 1F, F_c). - SM.: 191 (80, M⁺ - CH₃), 131 (26), 103 (26), 93 (57), 91 (17), 90 (13), 89 (9), 59 (100), 57 (39), 55 (43).

C₉H₁₂F₂O₃ (206,19) Calc. C 52,43 H 5,87 F 18,43% Tr. C 52,19 H 6,03 F 18,09%

Tridésoxy-5,6,7-difluoro-7,7-O-isopropylidène-1,2-O-méthyl-3-α-D-xylo-hepténo-6-furanose (17).

Appliquée à **10** (500 mg, 2,3 mmol), la technique décrite pour la préparation de **14** fournit 345 mg (60%) de **17**: Rf = 0,45 (Et₂O/hexane 3 : 8); sirop, Eb. 108-109°/0,2 Torr; $V_{RR}^{120^\circ}$ 0,26; $[\alpha]_D^{20} = -46,9^\circ$ ($c = 1,0$, CHCl₃). - UV. (EtOH): 203 (75), 213 (50, épaulement). - IR. (CCl₄): 1750 (C=C), 1398 et 1379 (C(CH₃)₂). - ¹H-RMN.: 1,31 et 1,49 (2s, 2 × 3H, 2 H₃C-C); 2,36 ($t \times t$, $J_{4,5} = 7,0$, $J_{5,6} = 8,0$, $J_{5,F_c} = 1,5$, $J_{5,F_r} = 2,25$, 2H, 2H-C(5)); 3,40 (s, 3H, CH₃O); 3,56 (d , $J_{3,4} = 3,2$, 1H, H-C(3)); 4,11 ($t \times d$, 1H, H-C(4)); 4,20 ($d \times t \times d$, $J_{6,F_c} = 2,5$, $J_{6,F_r} = 25,0$, 1H, H-C(6)); 4,56 (d , $J_{1,2} = 3,9$, 1H, H-C(2)); 5,87 (d , 1H, H-C(1)). - ¹³C-RMN.: 21,55 (d , $J_{C(5),F} = 4,3$, 1C, C(5)); 26,2 et 26,8 (2s, 2C, C(CH₃)₂); 57,65 (s, 1C, CH₃O); 74,5 ($d \times d$, $J_{C(6),F_c} = 24,8$, $J_{C(6),F_r} = 20,1$, 1C, C(6)); 79,5 (d , $J_{C(4),F_c} \approx 2$, 1C, C(4)); 81,7 (s, 1C, C(3)); 84,4 (s, 1C, C(2)); 104,9 (s, 1C, C(1)); 111,4 (s, 1C, C(CH₃)₂); 156,8 ($d \times d$, $J_{C(7),F_a} = 288,6$, $J_{F(7),F_b} = 284,9$, 1C, C(7)). - ¹⁹F-RMN.: 71,5 (m , $J_{F_c,F_r} = 45,6$, 1F, F_r); 74,1 (m , 1F, F_c). - SM.: 235 (6, M⁺ - CH₃), 173 (100), 161 (36), 134 (43), 116 (15), 87 (43), 85 (36), 77 (21), 59 (17).

C₁₁H₁₆F₂O₄ (250,24) Calc. C 52,80 H 6,44 F 15,18% Tr. C 52,98 H 6,64 F 15,29%

O-Benzyl-3-tridésoxy-5,6,7-difluoro-7,7-O-isopropylidène-1,2-α-D-xylo-hepténo-6-furanose (18).

Appliquée à **11** (560 mg, 2 mmol), la technique décrite pour la préparation de **14** (réaction effectuée à -5°) fournit 360 mg (56%) de **18**: Rf 0,5 (Et₂O/hexane 1 : 2); sirop, Eb. 128-130°/0,01 Torr; $V_{RR}^{120^\circ}$ 0,85; $[\alpha]_D^{22} = -30,4^\circ$ ($c = 1,0$, CHCl₃). - UV. (EtOH): 211 (375). - IR. (CCl₄): 1750 (C=C), 1389 et 1379 (C(CH₃)₂). - ¹H-RMN.: 1,30 et 1,48 (2s, 2 × 3H, 2 H₃C-C); 2,34 (m , $J_{4,5a} = 7,0$, $J_{5a,6} = 7,0$, $J_{5a,F_c} = 3,0$, $J_{5a,F_r} = 3,0$, $J_{5a,5b} = 15,0$, 1H, H_a-C(5)); 2,45 (m , $J_{4,5b} = 7,0$, $J_{5b,6} = 7,0$, $J_{5b,F_c} = 4,0$, $J_{5b,F_r} = 4,0$, 1H, H_b-C(5)); 3,80 (d , $J_{3,4} = 3,2$, 1H, H-C(3)); 4,12 (m , $J_{6,F_c} = 2,0$, $J_{6,F_r} = 24,0$, 1H, H-C(6)); 4,13 (m , 1H, H-C(4)); 4,48 (d , $J_{a,b} = 12,0$, 1H, H_a-CPh); 4,62 (d , $J_{1,2} = 4,0$, 1H, H-C(2)); 4,70 (d , 1H, H_b-CPh); 5,91 (d , 1H, H-C(1)); 7,34 (m , 5H, Ph). - ¹³C-RMN.: 21,65 (d , $J_{C(5),F_c} = 4,2$, 1C, C(5)); 26,19 et 26,74 (2s, 2C, 2CH₃-C); 71,82 (s, 1C, CPh); 74,5 ($d \times d$, $J_{C(6),F_c} = 24,5$, $J_{C(6),F_r} = 20,5$, 1C, C(6)); 79,46 (t , $J_{4,F_c} = 1,8$, $J_{4,F_r} \approx 1,5$ (?), 1C, C(4)); 81,90 et 82,2 (2s, 2C, C(3) et C(2)); 104,8 (s, 1C, C(1)); 111,35 (s, 1C, C(CH₃)₂); 127,7, 127,87, 128,4 et 137,35 (4s, 5C, Ph); 156,57 ($d \times d$, $J_{C(7),F_a} = 285,3$, $J_{C(7),F_b} = 288,6$, 1C, C(7)). - ¹⁹F-RMN.: 71,9 ($d \times d$, $J_{F_c,F_r} = 45,0$, 1F, F_r); 74,1 ($d \times d$, 1F, F_c). - SM.: 326 (10, M⁺), 311 (70, M⁺ - CH₃), 277 (11), 268 (16), 249 (100), 235 (13), 161 (45), 149 (2), 132 (17), 106 (14).

C₁₇H₂₀F₂O₄ (326,34) Calc. C 62,57 6,18 F 11,64% Tr. C 62,48 H 6,25 F 11,79%

Tridésoxy-5,6,7-difluoro-7,7-O-isopropylidène-1,2-O-méthyl-3-α-D-ribo-hepténo-6-furanose (19).

Appliquée à **12** (400 mg, 1,85 mmol), la technique décrite pour la préparation de **14** (réaction effectuée à -5°) fournit 280 mg (60%) de **19**: Rf 0,45 (Et₂O/hexane 1 : 2); sirop, Eb. 105-106°/0,1 Torr; $V_{RR}^{130^\circ}$ 0,17; $[\alpha]_D^{22} = +33,5^\circ$ ($c = 1,0$, CHCl₃). - UV. (EtOH): 210 (30, épaulement), 217 (30), 254 (10). - IR. (CCl₄): 1750 (C=C), 1389 et 1379 (C(CH₃)₂). - ¹H-RMN.: 1,35 et 1,57 (2s, 2 × 3H, 2 CH₃-C); 2,36 (m , $J_{4,5a} = 6,1$, $J_{5a,5b} = 15,0$, $J_{5a,6} = 8,4$, $J_{5,F_c} = 1,7$, $J_{5,F_r} = 2,0$, 1H, H_a-C(5)); 2,43 (m , $J_{4,5b} = 4,5$, $J_{5b,6} = 7,2$, 1H, H_b-C(5)); 3,29 ($d \times d$, $J_{2,3} = 4,2$, $J_{3,4} = 9,0$, 1H, H-C(3)); 3,49 (s, 3H, CH₃O); 4,00 (m , 1H, H-C(4)); 4,29 (m , $J_{6,F_c} = 2,3$, $J_{6,F_r} = 25,2$, 1H, H-C(6)); 4,66 (t , $J_{1,2} = 3,6$, 1H, H-C(2)); 5,73 (d , 1H, H-C(1)). - ¹³C-RMN.: 25,0 (d , $J_{C(5),F_c} = 4,2$, 1C, C(5)); 26,5 et 26,7 (2s, 2C, 2CH₃-C); 73,7 ($d \times d$, $J_{C(6),F_c} = 24,3$, $J_{C(6),F_r} = 20,5$, 1C, C(6)); 77,0 (s, 2C, C(3) et C(4)); 83,8 (s, 1C, C(2)); 103,9 (s, 1C, C(1)); 112,8 (s, 1C, C(CH₃)₂); 156,6 (t , $J_{C(7),F} = 286,5$, 1C, C(7)). - ¹⁹F-RMN.: 71,2 ($d \times d \times t$, $J_{F_c,F_r} = 45,4$, 1F, F_r); 74,3 ($d \times m$, 1F, F_c). - SM.: 235 (2, M⁺ - CH₃), 205 (4), 173 (92), 161 (45), 134 (100), 119 (14), 87 (36), 77 (24).

C₁₁H₁₆F₂O₄ (250,24) Calc. C 52,80 H 6,44 F 15,18% Tr. C 52,89 H 6,57 F 15,02%

Tridésoxy-1,2,3-difluoro-1,1-di-O-isopropylidène[4,5:6,7]- α -D-arabino-octène-1-ulo-4-pyranose-4,8 (**20**). Appliquée à **13** (554 mg, 2 mmol), la technique décrite pour la préparation de **14** (réaction effectuée à -5°) fournit 355 mg (58%) de **20**: Rf 0,4 (Et₂O/hexane 1 : 3; sirop, Eb. $92-95^\circ/5 \cdot 10^{-3}$ Torr; $V_{RR}^{140^\circ}$ 0,13; $[\alpha]_D^{25} = -18,8^\circ$ ($c = 1,1$, CHCl₃). - UV. (EtOH): 205 (200), 248 (80), 271 (100). - IR. (CCl₄): 1752 (C=C), 1390 et 1379 (C(CH₃)₂). - ¹H-RMN.: 1,36, 1,49 et 1,53 (3s, 6, 3 et 3 H, 4 CH₃-C); 2,47 (*m*, $J_{2,3a} = 8,5$, $J_{3a,3b} = 14,5$, $J_{3a,Fi} = 1,5$, 1H, H_a-C(3)); 2,56 (*m*, $J_{2,3b} = 7,6$, $J_{3b,Fi} = 1,6$, $J_{3b,Fi} = 1,6$, 1H, H_b-C(3)); 3,71 (*d* \times *d*, $J_{8a,8b} = 1,0$, 1H, H_a-C(8)); 3,89 (*d* \times *d*, $J_{7,8b} = 1,8$, 1H, H_b-C(8)); 4,11 (*d*, $J_{5,6} = 2,6$, 1H, H-C(6)); 4,22 (*m*, $J_{6,7} = 8,0$ 1H, H-C(7)); 4,41 (*m*, $J_{2,Fi} = 2,2$, $J_{2,Fi} = 25,4$, 1H, H-C(2)); 4,59 (*d* \times *d*, 1H, H-C(6)). - ¹³C-RMN.: 24,15, 25,05, 25,75 et 26,4 (4s, 4C, 4CH₃-C); 33,7 (*d*, $J_{C(3),Fi} = 4,4$, 1C, C(3)); 51,3 (s, 1C, C(3)); 70,5, 70,8 et 73,0 (3s, 3C, C(5), C(6) et C(7)); 72,9 (*d* \times *d*, $J_{C(2),Fi} = 26,3$, $J_{C(2),Fi} = 19,5$, 1C, C(2)); 103,0 (*t*, $J_{C(4),Fi} = 2,5$, $J_{C(4),Fi} = 1,9$, 1C, C(4)); 107,8 et 109,0 (2s, 2C, 2C(CH₃)₂); 157,0 (*t*, $J_{C(1),F} = 285,2$, 1C, C(1)). - ¹⁹F-RMN.: 70,8 (*d* \times *d* \times *t*, $J_{Fi,Fi} = 44,6$, 1F, F); 74,6 (*d* \times *m*, 1F, F_c). - SM.: 306 (5, M⁺), 291 (100, M⁺ - CH₃), 229 (89), 173 (70), 171 (100), 161 (19), 105 (30), 85 (33), 77 (70), 69 (41).

C₁₄H₂₀F₂O₅ (306,31) Calc. C 54,90 H 6,58 F 12,40% Tr. C 54,99 H 6,71 F 12,26%

(*Z* + *E*)-*Chloro-6-didésoxy-5,6-fluoro-6-O-isopropylidène-1,2-O-méthyl-3- α -D-xylo-hexéno-5-furanose* (**21**). Une solution de **2** (2 g, 20 mmol), de (dichlorofluorométhyl) phénylmercure (9,5 g, 25 mmol) et de triphénylphosphine (6,6 g, 25 mmol) dans 20 ml de benzène anhydre est maintenue à 80° pendant 6 h. Après élimination des sels par filtration, on ajoute sous forte agitation 60 ml d'un mélange Et₂O/hexane 5 : 2, filtre, rince les sels avec le même solvant (2 \times 20 ml), concentre et soumet le résidu à une CC. sèche (Et₂O/hexane 1 : 2) puis à une distillation ($5 \cdot 10^{-2}$ Torr) qui fournit 1,87 g (74%) d'un mélange 44 : 56 de (*Z*) et (*E*)-**21** qui n'a pu être résolu ni par CLBP, ni par CLHP.: Rf 0,7 (Et₂O/hexane 1 : 1); sirop, Eb. $82-84^\circ/5 \cdot 10^{-2}$ Torr; $V_{RR}^{140^\circ}$ 0,41 (*Z*), 0,49 (*E*). - UV. (EtOH): 207 (720). - IR. (film): 1680 (C=C), 1389 et 1379 (C(CH₃)₂). - ¹H-RMN. (isomère *Z*): 1,34 et 1,53 (2s, 2 \times 3H, 2 CH₃-C); 3,42 (s, 3H, CH₃O); 3,67 (*d*, $J_{3,4} = 3,2$, 1H, H-C(3)); 4,62 (*d*, $J_{1,2} = 3,8$, 1H, H-C(2)); 4,98 (*d* \times *t*, $J_{4,5} = 9,0$, $J_{4,F} = 2,0$, 1H, H-C(4)); 5,47 (*d* \times *d*, $J_{5,F} = 9,9$, 1H, H-C(5)); 5,89 (*d*, 1H, H-C(1)). - ¹³C-RMN. (isomère *Z*): 26,25 et 26,85 (2s, 2C, 2 (CH₃)₂e); 58,0 (s, 1C, CH₃O); 76,65 (*d*, $J_{C(4),F} = 8,3$, 1C, C(4)); 81,90 (s, 1C, C(3)); 85,20 (s, 1C, C(2)); 101,40 (*d*, $J_{C(5),F} = 23,8$, 1C, C(5)); 104,7 (s, 1C, C(1)); 111,70 (s, 1C, C(CH₃)₂); 147,0 (*d*, $J_{C(6),F} = 301,2$, 1C, C(6)). - ¹⁹F-RMN. (isomère *Z*): 91,1 (*d* \times *d*, 1F, H-C(6)). - SM.: 237 (14, M⁺ - CH₃), 167 (10), 144 (18), 136 (12), 116 (12), 115 (9), 87 (9), 86 (21), 85 (100), 59 (60).

C₁₀H₁₄ClFO₄ Calc. C 47,54 H 5,58 Cl 14,03 F 7,52%
(252,67) Tr. ,, 47,52 ,, 5,79 ,, 14,09 ,, 7,60%

(*E*)-*Chloro-6-didésoxy-5,6-fluoro-6-O-isopropylidène-1,2-O-méthyl-3- α -D-xylo-hexéno-5-furanose* (*E*-**21**). A une solution maintenue à -40° de *t*BuOK (330 mg, 3 mmol) dans le DMF (5 ml) on ajoute une solution du mélange (*E* + *Z*) **21** (504 mg, 2 mmol) dans le DMF (2 ml). On maintient ensuite 2 h à 20° , neutralise (acide chlorhydrique aqueux à 10%) extrait à l'éther, sèche la phase organique (MgSO₄), évapore les solvants et soumet le résidu à une CC. sèche (Et₂O/hexane 1 : 2) qui permet d'éliminer un produit secondaire non caractérisé et fournit 210 mg de (*E*)-**21**: Rf 0,5 (Et₂O/hexane 1 : 2); sirop; $V_{RR}^{140^\circ}$ 0,49. - UV. (EtOH): 208 (800). - IR. (CCl₄): 1680 (C=C), 1389 et 1379 (C(CH₃)₂). - ¹H-RMN. (CCl₄): 1,28 et 1,46 (2s, 2 \times 3H, 2 CH₃-C); 3,38 (s, 3H, CH₃O); 3,56 (*d*, $J_{3,4} = 2,9$, 1H, H-C(3)); 4,46 (*d*, $J_{1,2} = 3,9$, 1H, H-C(2)); 4,85 (*d* \times *t*, $J_{4,5} = 8,8$, $J_{4,F} = 2,9$, 1H, H-C(4)); 5,12 (*d* \times *d*, $J_{5,F} = 27,8$, 1H, H-C(5)); 5,73 (*d*, 1H, H-C(1)). - ¹³C-RMN.: 26,2 et 26,8 (2s, 2C, 2C-CH₃); 58,0 (s, 1C, CH₃O); 73,9 (s, 1C, C(4)); 81,8 (s, 1C, C(3)); 85,1 (s, 1C, C(2)); 101,9 (*d*, $J_{C(5),F} = 12,4$, 1C, C(5)); 104,6 (s, 1C, C(1)); 111,7 (s, 1C, C(CH₃)₂); 146,3 (*d*, $J_{C(6),F} = 306,7$, C(6)). - ¹⁹F-RMN.: 87,3 (*d* \times *d*, 1F, F-C(6)). - SM.: 237 (13, M⁺ - CH₃), 144 (17), 136 (10), 116 (10), 115 (9), 86 (20), 85 (100), 59 (60).

C₁₀H₁₄ClFO₄ Calc. C 47,54 H 5,58 Cl 14,03 F 14,03 F 7,52%
(252,67) Tr. ,, 47,67 ,, 5,76 ,, 14,6 ,, 7,43%

(*Z* + *E*)-*Chloro-1-didésoxy-1,2-fluoro-1-di-O-isopropylidène[3,4:5,6]- β -D-arabino-hepténos-1-ulo-3-pyranose-3,7* (**22**). Le traitement de **8** (1,29 g, 5 mmol) comme décrit pour la préparation de **21** (mais avec une durée de réaction de 12 h) fournit 1,1 g (72%) d'un mélange 58 : 42 de (*Z*)- et (*E*)-**22**

qui n'a pu être résolu ni par CLBP. ni par CLHP.: Rf 0,45 (Et₂O/hexane 1 : 2); F. 74,3-75,2°; $V_{RR}^{160^\circ}$ 0,72 (Z), 0,78 (E). - UV. (EtOH): 207 (660). - IR. (CCl₄): 1688 (C=C), 1389 et 1379 (C(CH₃)₂). - ¹H-RMN.: 1,36, 1,40, 1,49 et 1,58 (4s, 4 × 3H, 4CH₃-C); 3,71 (d × d, J_{6,7a} = 0,9, J_{7a,7b} = 13,1, 1H, H_a-C(7)); 3,90 (d × d, J_{6,7b} = 2,0, 1H, H_b-C(7)); 4,21 (d × m, J_{5,6} = 7,7, 1H, H-C(6)); 4,25 et 4,31 (2d, J_{4,5} = 2,6, 1H, H-C(4) Z et E); 4,62 (d × d, 1H, H-C(5)); 5,15 (d, J_{2,F₁} = 28,0, 0,5 H, H(E)-C(2)); 5,61 (d, J_{2,F_c} = 12,8, 0,5 H, H(Z)-C(2)). - ¹³C-RMN.: 24,35, 24,60, 25,95 et 26,20 (4s, 4C, 4CH₃-C); 61,25 (s, 1C, C(7)); 70,35 (s, 2C, C(5) et C(6)); 74,2 et 74,8 (2d, J_{C(4),F(E)}} = 1,9, J_{C(4),F(Z)}} = 1,8, 1C, C(4)_(E) et C(4)_(Z)); 99,6 et 100,5 (2d, J_{C(3),F(Z)}} = 13,5, J_{C(3),F(E)}} = 4,5, 1C, C(3)_(E) et C(3)_(Z)); 107,6 et 108,2 (2d, J_{C(2),F(Z)}} = 27,2, J_{C(2),F(E)}} = 8,8, 1C, C(2)_(Z) et C(2)_(E)); 108,9 et 109,1 (2s, 2C, 2C-CH₃); 145,6 et 146,8 (2d, J_{C(1),F(E)}} = 314,7, J_{C(1),F(Z)}} = 297,5. - ¹⁹F-RMN.: 91,8 (d, 1F, F-C(6)_(Z)); 92,2 (d, 1F, F-C(6)_(E)). - SM.: 295 (32, M⁺ - CH₃); 293 (92, M⁺ - CH₃); 235 (30), 192 (30), 184 (20), 178 (35), 175 (25), 163 (20), 157 (15), 126 (15), 109 (50), 107 (100), 69 (40), 68 (60), 59 (70).

C ₁₃ H ₁₈ ClFO ₅	Calc. C 50,58	H 5,88	Cl 11,48	F 6,15%
(308,74)	Tr. ,, 50,59	,, 6,04	,, 11,38	,, 6,38%

Didésoxy-5,6-dichloro-6,6-O-isopropylidène-1,2-O-méthyl-3-α-D-xylo-hexéno-5-furannose (23). -

Protocole a: A une solution maintenue à -100° de trichlorométhanephosphate d'éthyle (3,8 g, 15 mmol) dans 20 ml d'un mélange Et₂O/C₆H₁₀O 3 : 2, on ajoute sous forte agitation en 10 min, sous N₂, 7 ml d'une solution 2 M de BuLi dans l'hexane. Une solution de **2** (3 g, 15 mmol) dans le mélange de solvants précédent (10 ml) est ajoutée en 15 min en maintenant la température à -100°. Le milieu réactionnel est lentement (2 h) porté à +20° puis maintenu 3 h à 60°. La réaction étant terminée (CCM.), on porte à 0°, neutralise (acide chlorhydrique aqueux à 10%), extrait à l'éther (2 × 20 ml), décante, lave (10 ml d'eau) la phase organique, la sèche (MgSO₄) et la soumet, après évaporation du solvant, à une CC. sèche (Et₂O/hexane 1 : 1) qui fournit 1,69 g (42%) de **23**. - *Protocole b:* Une solution de **2** (4 g, 20 mmol), de trichlorométhylphénylmercure (15,2 g, 40 mmol) et de triphénylphosphine (10,5 g, 40 mmol) dans le benzène anhydre (40 ml) est agitée à 70° pendant 5 h. Une CC. sèche effectuée comme décrit ci-dessus fournit 3,9 g (72%) de **23**. - *Protocole c:* A une solution de **2** (2 g, 10 mmol) et de CCl₄ (1,45 ml, 15 mmol) dans du DME anhydre (10 ml), on ajoute à -60° en 20 min une solution de tris(diméthylamino)phosphine (4,9 g, 30 mmol) dans le DME (10 ml). On laisse le milieu réactionnel revenir à 20° et le traite comme ci-dessus ce qui fournit après CC. sèche 2,6 g (48%) de **23**. - *Protocole d:* L'application à **2** du protocole c, avec CH₂Cl₂ comme solvant, fournit **23** avec un rendement de 30%. - *Protocole e:* A une solution de **2** (4 g, 20 mmol) et de CBrCl₃ (5,2 g, 26 mmol) dans le DME (10 ml) maintenue à -20° sous N₂, on ajoute en 20 min une solution de tris(diméthylamino)phosphine (8,5 g, 52 mmol) dans le DME (15 ml). On maintient ensuite 16 h à 20° sous forte agitation, refroidit à 0°, ajoute de l'eau (5 ml), extrait à l'éther, lave l'extrait (acide chlorhydrique aqueux 10% puis H₂O) et le soumet à une CC. sèche comme ci-dessus. On obtient 4 g (74%) de **23**. - *Protocole f:* L'application à **2** du protocole c mais avec CH₂Cl₂ comme solvant fournit **23** avec un rendement de 42%: Rf 0,65 (Et₂O/hexane 1 : 1); F. 64,9-65,1°; $[\alpha]_D^{21} = -80,2^\circ$ (c = 1,1, CHCl₃). - UV. (EtOH): 209 (5750). - IR. (KBr): 1622 (C=C), 1385 et 1375 (C(CH₃)₂). - ¹H-RMN. (CCl₄): 1,28 et 1,47 (2s, 2 × 3H, 2CH₃-C); 3,42 (s, 3H, CH₃O); 3,69 (d, J_{3,4} = 3,5, 1H, H-C(3)); 4,49 (d, J_{1,2} = 3,9, 1H, H-C(2)); 4,79 (d × d, J_{4,5} = 7,9, 1H, H-C(4)); 5,78 (d, 1H, H-C(1)); 6,01 (d, 1H, H-C(5)). - ¹³C-RMN.: 26,25 et 26,85 (2s, 2C, 2CH₃-C); 58,10 (s, 1C, CH₃O); 77,75 (s, 1C, C(4)); 81,9 (s, 1C, C(3)); 84,3 (s, 1C, C(2)); 104,7 (s, 1C, C(1)); 111,7 (s, 1C, C(CH₃)₂); 124,0 (s, 1C, C(5)); 124,9 (s, 1C, C(6)). - SM.: 257 (10, M⁺ - CH₃); 255 (50, M⁺ - CH₃); 253 (75, M⁺ - CH₃); 213 (25), 211 (40), 195 (30), 193 (50), 184 (20), 181 (30), 167 (25), 165 (40), 154 (30), 152 (50) ... 144(100).

C ₁₀ H ₁₄ Cl ₂ O ₄ (269,13)	Calc. C 44,63	H 5,24	Cl 26,35%	Tr. C 44,57	H 5,40	Cl 26,49%
---	---------------	--------	-----------	-------------	--------	-----------

O-Benzyl-3-dichloro-6,6-didésoxy-5,6-O-isopropylidène-1,2-α-D-xylo-hexéno-5-furannose (24). Traité selon le protocole e du chapitre précédent, **3** (2 g, 7,2 mmol) fournit 1,9 g (77%) de **24**: Rf 0,7 (Et₂O/hexane 1 : 1); sirop; $[\alpha]_D^{23} = -87,7^\circ$ (c = 1,0, CHCl₃). - UV. (EtOH): 208 (12100). - IR. (CCl₄): 1625 (C=C), 1388 et 1378 (C(CH₃)₂). - ¹H-RMN.: 1,31 et 1,48 (2s, 2 × 3H, 2CH₃-C); 3,99 (d, J_{3,4} 3,3, 1H, H-C(3)); 4,48 (d, J_{a,b} = 12,1, 1H, H_a-CPh); 4,60 (d, J_{1,2} = 3,5, 1H, H-C(2)); 4,69 (d, 1H, H_b-CPh); 4,90 (d × d, J_{4,5} = 8,0, 1H, H-C(4)); 5,44 (d, 1H, H-C(1)); 6,14 (d, 1H, H-C(5)). - SM.: 333

(5, $M^+ - CH_3^-$), 331 (25, $M^+ - CH_3^-$), 329 (40, $M^+ - CH_3^-$); 310 (30), 308 (100), 229 (15), 227 (20), 162 (50), 161 (45), 149 (50), 133 (40), 130 (40).

$C_{16}H_{18}Cl_2O_4$ (345,23) Calc. C 55,67 H 5,26 Cl 20,54% Tr. C 55,80 H 5,35 Cl 20,50%

Dichloro-6,6-didésoxy-5,6-O-isopropylidène-1,2-O-méthyl-3- α -D-ribo-hexéno-furannose (25). Traité selon le protocole e (v. chapitre précédent), **4** (3 g, 1,48 mmol) fournit 2,73 g (68%) de **25**: Rf 0,4 (Et₂O/hexane 1 : 1); F. 117,4–118,3°; $[\alpha]_D^{25} = +36,7^\circ$ ($c = 1,3$, CHCl₃). – UV. (EtOH): 209 (5200). – IR. (CCl₄): 1627 (C=C), 1398 et 1379 (C(CH₃)₂). – ¹H-RMN.: 1,38 et 1,64 (2s, 2 × 3H, 2 CH₃-C); 3,48 ($d \times d$, $J_{2,3} = 4,2$, $J_{3,4} = 8,8$, 1H, H-C(3)); 3,50 (s, 3H, CH₃O); 4,67 (t, $J_{1,2} = 3,5$, 1H, H-C(2)); 4,75 (t, $J_{4,5} = 8,6$, 1H, H-C(4)); 5,77 (d, 1H, H-C(1)); 5,91 (d, 1H, H-C(5)). – SM.: 255 (6, $M^+ - CH_3^-$), 253 (8, $M^+ - CH_3^-$), 211 (6), 193 (6), 154 (13), 152 (20), 144 (9), 116 (6), 115 (15), 86 (20), 85 (100).

$C_{10}H_{14}Cl_2O_4$ (269,13) Calc. C 44,63 H 5,24 Cl 26,35% Tr. C 44,55 H 5,22 Cl 26,30%

Methyl-dichloro-6,6-didésoxy-5,6-O-isopropylidène-2,3- α -D-ribo-hexéno-5-furannoside (26). Traité selon le protocole e (v. chapitre précédent), **5** (1,37 g, 6,8 mmol) fournit 1,3 g (70%) de **26**: Rf 0,55 (Et₂O/hexane 1 : 6); sirop, Eb. $100^\circ/2 \cdot 10^{-2}$ Torr; $[\alpha]_D^{20} = -27,7^\circ$ ($c = 0,9$, CHCl₃). – UV. (EtOH): 210 (3110). – IR. (CCl₄): 1618 (C=C), 1390 et 1380 cm⁻¹ (C(CH₃)₂). – ¹H-RMN.: 1,31 et 1,49 (2s, 2 × 3H, 2 CH₃-C); 3,33 (s, 3H, CH₃O); 4,62 (s, 2H, H-C(2) et H-C(3)); 4,91 (d, $J_{4,5} = 8,8$, 1H, H-C(4)); 4,98 (s, 1H, H-C(1)); 5,98 (d, 1H, H-C(5)). – SM.: 255 (10, $M^+ - CH_3^-$), 253 (15, $M^+ - CH_3^-$), 193 (10), 152 (10), 150 (20), 133 (10), 117 (35), 115 (100), 109 (15).

$C_{10}H_{14}Cl_2O_4$ (269,13) Calc. C 44,63 H 5,24 Cl 26,35% Tr. C 44,79 H 5,46 Cl 26,39%

Dichloro-7,7-didésoxy-6,7-di-O-isopropylidène[1,2 : 3,4]- α -D-galacto-hepténo-6-pyrannose (27). Traité selon le protocole c (v. chapitres précédents), **7** (2,6 g, 10,7 mmol) fournit 1,4 g (40%) de **27**: Rf 0,34 (Et₂O/hexane 1 : 4); sirop; $[\alpha]_D^{21} = -123,9^\circ$ ($c = 1,1$, CHCl₃). – UV. (EtOH): 209 (3150). – IR. (CCl₄): 1629 (C=C), 1389 et 1379 (C(CH₃)₂). – ¹H-RMN.: 1,37, 1,48 et 1,59 (3s, 6, 3 et 3H, 4 CH₃-C); 4,22 ($d \times d$, $J_{3,4} = 7,9$, $J_{4,5} = 2,0$, 1H, H-C(4)); 4,33 ($d \times d$, $J_{1,2} = 5,2$, $J_{2,3} = 2,5$, 1H, H-C(2)); 4,66 ($d \times d$, 1H, H-C(3)); 4,67 ($d \times d$, $J_{5,6} = 8,3$, 1H, H-C(5)); 5,53 (d, 1H, H-C(1)); 6,11 (d, 1H, H-C(6)). – ¹³C-RMN.: 24,5, 25,0, 26,0, 26,1 (4s, 4C, 4 CH₃-C); 66,7 (s, 1C, C(5)); 70,4, 70,95 et 72,2 (3s, 3C, C(2), C(3) et C(4)); 96,4 (s, 1C, C(1)); 108,8 et 109,6 (2s, 2C, 2C(CH₃)₂); 123,85 (s, 1C, C(7)); 126,2 (s, 1C, C(6)). – SM.: 311 (13, $M^+ - CH_3^-$), 309 (21, $M^+ - CH_3^-$), 253 (10), 165 (10), 163 (15), 113 (100), 100 (40).

$C_{13}H_{18}Cl_2O_5$ (325,19) Calc. C 48,02 H 5,58 Cl 21,30% Tr. C 48,14 H 5,69 Cl 21,72%

Dichloro-1,1-didésoxy-1,2-di-O-isopropylidène[3,4 : 5,6]- β -D-arabino-hepténo-1-ulo-3-pyrannose (28). Traité selon le protocole (v. chapitres précédents), **8** (5 g, 20,7 mmol) fournit 4,12 g (61%) de **28**: Rf 0,45 (Et₂O/hexane 1 : 2); F. 83,5–84,3°; $[\alpha]_D^{20} = -39,3^\circ$ ($c = 1,0$, CHCl₃). – UV. (EtOH): 209 (3610). – IR. (CCl₄): 1625 (C=C), 1389 et 1379 (C(CH₃)₂). – ¹H-RMN.: 1,32, 1,37, 1,51 et 1,58 (4s, 4 × 3H, 4 CH₃-C); 3,74 ($d \times d$, $J_{6,7a} = 1,2$, $J_{7a,7b} = 13,2$, 1H, H_a-C(7)); 3,91 ($d \times d$, $J_{6,7b} = 1,8$, 1H, H_b-C(7)); 4,21 ($d \times t$, $J_{5,6} = 7,9$, 1H, H-C(6)); 4,26 (d, $J_{4,5} = 2,5$, 1H, H-C(4)); 4,60 ($d \times d$, 1H, H-C(5)); 6,11 (s, 1H, H-C(2)). – ¹³C-RMN.: 25,35, 24,75, 26,0 et 26,3 (4s, 4C, 4 CH₃-C); 61,3, 70,3 et 70,4 (3s, 3C, C(5), C(6) et C(7)); 74,5 (s, 1C, C(4)); 100,6 (s, 1C, C(3)); 109,2 (s, 2C, 2C(CH₃)₂); 124,9 (s, 1C, C(1)); 128,4 (s, 1C, C(2)). – SM.: 311 (34, $M^+ - CH_3^-$), 309 (50, $M^+ - CH_3^-$), 266 (12), 253 (15), 251 (23), 210 (15), 208 (23), 196 (18), 194 (28), 125 (62), 123 (100).

$C_{13}H_{18}Cl_2O_5$ (325,19) Calc. C 48,02 H 5,58 Cl 21,90% Tr. C 47,96 H 5,68 C 21,99%

Dichloro-1,1-didésoxy-1,2-di-O-isopropylidène[3,4 : 5,6]-D-arabino-hexéno-1-tétrol-3,4,5,6 (29). Traité selon le protocole e (v. chapitres précédents), **9** (4,6 g, 20 mmol) fournit 3,6 g (60,2%) de **29**: Rf 0,6 (Et₂O/hexane 2 : 3); sirop; Eb. $59-60^\circ/10^{-2}$ Torr; $[\alpha]_D^{21} = -1,5^\circ$ ($c = 1,3$, CHCl₃). – UV. (EtOH): 209 (4330). – IR. (CCl₄): 1630 (C=C), 1389 et 1379 (C(CH₃)₂). – ¹H-RMN.: 1,34, 1,48 et 1,59 (3s, 6, 3 et 3H, 4 CH₃-C); 4,22 ($d \times d$, $J_{3,4} = 1,9$, $J_{4,5} = 7,8$, 1H, H-C(4)); 4,32 ($d \times d$, $J_{5,6a} = 2,5$, $J_{6a,6b} = 5,0$, 1H, H_a-C(6)); 4,63 ($d \times d$, $J_{2,3} = 8,3$, 1H, H-C(3)); 4,64 ($d \times d$, 1H, H-C(5)); 5,52 ($d \times d$, $J_{5,6b} = 0,5$, H_b-C(6)); 6,10 (d, 1H, H-C(2)). – SM.: 283 (11, $M^+ - CH_3^-$), 281 (17, $M^+ - CH_3^-$), 223 (13), 168 (26), 166 (39), 139 (14), 137 (20), 133 (22), 131 (57), 111 (10), 109 (15), 101 (100).

$C_{12}H_{18}Cl_2O_4$ (297,18) Calc. C 48,67 H 5,79 Cl 23,94% Tr. C 48,69 H 5,94 Cl 24,0%

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *J.M.M. Tronchet, A.P. Bonenfant, F. Perret, A. Gonzalez, J.-B. Zumwald, E. Martinez-Munoz & B. Baehler*, *Helv.* 63, 1181 (1980).
- [2] *J.M.J. Tronchet, A.P. Bonenfant, K.D. Pallie & F. Habashi*, *Helv.* 62, 1622 (1979).
- [3] *J.M.J. Tronchet & A.P. Bonenfant*, *Helv.* 60, 892 (1977).
- [4] *J.M.J. Tronchet, B. Baehler & A.P. Bonenfant*, *Helv.* 59, 941 (1976).
- [5] *J.M.J. Tronchet, A. Gonzalez, J.-B. Zumwald & F. Perret*, *Helv.* 57, 1505 (1974).
- [6] *J.M.J. Tronchet, A.P. Bonenfant & F. Barbalat-Rey*, *Carbohydr. Res.* 67, 564 (1978).
- [7] *J.M.J. Tronchet, D. Schwarzenbach & F. Barbalat-Rey*, *Carbohydr. Res.* 46, 9 (1976).
- [8] *J.M.J. Tronchet & D. Schwarzenbach*, *Carbohydr. Res.* 38, 320 (1974).
- [9] *J.M.J. Tronchet, B. Baehler, H. Eder, N. Le Hong, F. Perret, J. Poncet & J.-B. Zumwald*, *Helv.* 56, 1310 (1973).
- [10] *J.M.J. Tronchet, J.-B. Bourgeois & D. Schwarzenbach*, *Carbohydr. Res.* 28, 129 (1973).
- [11] *D.M. Brown & G.H. Jones*, *J. Chem. Soc. C* 1967, 249; *D.H. Murray & J. Prokop*, *J. Pharm. Sci.* 54, 1468 (1965).
- [12] *J.M.J. Tronchet, B. Gentile, A.-P. Bonenfant & O.R. Martin*, *Helv.* 62, 696 (1979).
- [13] *M.L. Wolfrom & S. Hanessian*, *J. Org. Chem.* 27, 1800 (1962).
- [14] *J.M.J. Tronchet, B. Gentile, J. Ojha-Poncet, G. Moret, D. Schwarzenbach, F. Barbalat-Rey & Tronchet*, *Carbohydr. Res.* 59, 87 (1977).
- [14] *B.M. Kapur & H. Allgeier*, *Helv.* 51, 89 (1968).
- [16] *R.E. Arrick, D.C. Baker & D. Horton*, *Carbohydr. Res.* 26, 441 (1973).
- [17] *J. Defaye & T. Reyners*, *Bull. Soc. Chim. Biol.* 50, 1652 (1968).
- [18] *D. Horton, M. Nakadate & J.M.J. Tronchet*, *Carbohydr. Res.* 7, 56 (1968).
- [19] *H. Zinner, E. Wittenburg & G. Rembarz*, *Chem. Ber.* 92, 1614 (1959).
- [20] *J.M.J. Tronchet & A.P. Bonenfant*, résultats non publiés.
- [21] *D.G. Naae & D.J. Burton*, *J. Fluorine Chem.* 1, 123 (1971); *idem*, *Synthet. Commun.* 3, 197 (1973).
- [22] *S.A. Fugue, W.G. Ducan & R.M. Silverstein*, *Tetrahedron Lett.* 1964, 1461; *idem*, *J. org. Chem.* 30, 1027 (1965).
- [23] *D.J. Burton & D.G. Naae*, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 8467 (1973).
- [24] *D. Seyferth*, *Acc. Chem. Res.* 5, 65 (1972); *D. Seyferth, H.D. Simmons & G. Singh*, *J. organomet. Chem.* 3, 337 (1965).
- [25] *G.M. Kosolapoff*, *J. Am. Chem. Soc.* 69, 1002 (1947); *D. Seyferth & R.S. Marmor*, *J. organometal. Chem.* 59, 237 (1973); *J. Villieras, P. Perriot & J.F. Normant*, *Synthesis* 1975, 458.
- [26] *J.C. Combret, J. Villieras & G. Lahalle*, *Tetrahedron Lett.* 1971, 1035.
- [27] *W.G. Salmond*, *Tetrahedron Lett.* 14, 1239 (1977).
- [28] *J.S. Josan & F.W. Eastwood*, *Carbohydr. Res.* 7, 161 (1968).
- [29] *J.M.J. Tronchet & T. Nguyen Xuan*, *Carbohydr. Res.* 67, 469 (1978) et réf. citées.
- [30] *J.M.J. Tronchet & O.R. Martin*, *Carbohydr. Res.*, sous presse.
- [31] *J.M.J. Tronchet & M.A.M. Massoud*, *Helv.* 62, 1632 (1979).