

This article was downloaded by:

On: 23 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Journal of Carbohydrate Chemistry

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713617200>

Synthese de *O*-Glycosides d'Alcenyles Catalysée par les Complexes du Palladium(0)

R. Lakhmiri^a; P. Lhoste^a; B. Kryczka^b; D. Sinou^a

^a Laboratoire de Synthèse Asymétrique, associé au CNRS, ESCIL, Université LYON I, Villeurbanne Cédex, France ^b Département de Synthèse Organique, Institut de Chimie, Université de Lodz, Lodz, Pologne

To cite this Article Lakhmiri, R. , Lhoste, P. , Kryczka, B. and Sinou, D.(1993) 'Synthese de *O*-Glycosides d'Alcenyles Catalysée par les Complexes du Palladium(0)', *Journal of Carbohydrate Chemistry*, 12: 2, 223 – 235

To link to this Article: DOI: 10.1080/07328309308021272

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/07328309308021272>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

SYNTHESE DE *O*-GLYCOSIDES D'ALCENYLES CATALYSEE PAR LES COMPLEXES DU PALLADIUM(0)

R. Lakhmiri, ^a P. Lhoste, ^a B. Kryczka ^b et D. Sinou ^{a*}

^a Laboratoire de Synthèse Asymétrique, associé au CNRS, ESCIL, Université LYON I,
43 bd du 11 Novembre 1918 - 69622 Villeurbanne Cédex, France

^b Département de Synthèse Organique, Institut de Chimie, Université de Lodz,
Naturowicza 68, 90-136 Lodz, Pologne

Received May 21, 1992 - Final Form November 11, 1992

ABSTRACT

Allylic carbonates reacted with carbohydrates having a free anomeric hydroxyl group in the presence of a catalytic amount of palladium(0) giving the unsaturated *O*-glycosides under neutral conditions with excellent yields. In the mannofuranose and ribofuranose series, the reaction was stereospecific leading only to the α and the β anomers respectively, although a mixture of α and β anomers was obtained in the glucopyranose series.

INTRODUCTION

Les divers aspects de la synthèse glycosidique ont été longuement examinés et discutés dans la littérature.¹⁻⁷ Cependant la mise au point de méthodes de glycosylation stéréocontrôlée plus sélectives, s'effectuant dans des conditions plus douces et plus efficaces, est un domaine important en synthèse glucidique.⁸ En particulier, il existe peu de méthodes de glycosylation ne faisant pas intervenir une activation préalable de l'hydroxyle anomérique; cependant, cette approche est très attrayante, surtout pour des

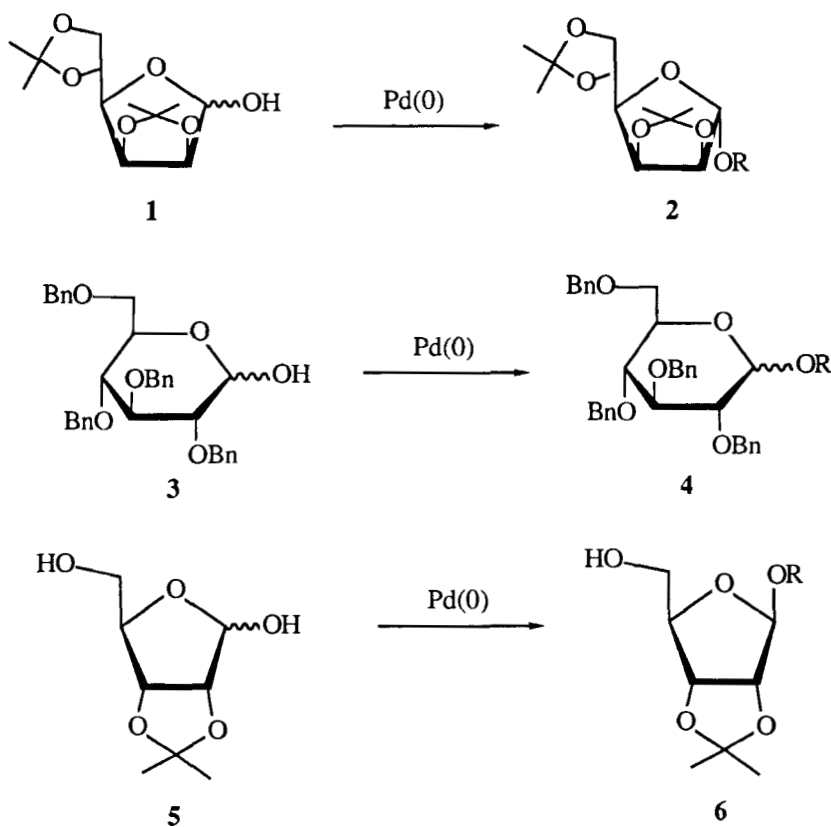
Tableau 1. Synthèse de divers *O*-glycosides insaturés.

Essai	Composé	Carbonate	T°C	Produit	Rdt (%)	α / β
1	1	7a	60	2a	94	100/0
2	1	8	60	2b	90	100/0
3	1	9	25	2c	81	100/0
4	1	10	60	2d + 2e (20:80)	90	100/0
5	3	7a	60	4a	94	40/60
6	3	7b	60	4a	100	53/47
7	3	7c	60	4a	98	55/45
8	3	8	60	4b	82	50/50
9	3	9	25	4c	91	42/58
10	5	7a	60	6a	70	0/100
11	5	8	60	6b	75	0/100
12	5	10	60	6d + 6e (22:78)	94	0/100

raisons de chimiocompatibilité des fonctions présentes dans la molécule.⁹ Les résultats précédemment obtenus concernant l'allylation des groupes hydroxyles par le carbonate d'éthyle et d'allyle en présence de quantité catalytique de complexe de palladium(0) nous ont amenés à tester la potentialité de ce procédé dans la synthèse de divers *O*-glycosides insaturés.¹⁰

RESULTATS ET DISCUSSION

Les résultats obtenus dans la réaction de divers carbonates allyliques avec le 2,3;5,6-di-*O*-isopropylidène-*D*-mannofuranose **1**, le 2,3,4,6-tétra-*O*-benzyl-*D*-glucopyranose **3** et le 2,3-*O*-isopropylidène-*D*-ribose **5** en présence de quantité catalytique de complexe de palladium(0) sont contenus dans le **Tableau 1**.



a : R = $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$

b : R = $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$

c : R = $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{CH}_2$

d : R = $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$

e : R = $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$

Schéma 1

Le 2,3;5,6-di-*O*-isopropylidène-*D*-mannofuranose **1** réagit avec les carbonates **7a**, **8** et **9** pour conduire à un seul composé de glycosylation **2a**, **2b** et **2c** respectivement, avec d'excellents rendements. La configuration α est attribuée d'après la RMN du proton; en effet, le signal H-1 apparaît sous forme d'un singulet, caractéristique de deux protons H-1 et H-2 en position *trans* en série furanosique.^{9b} On note dans le cas de la réaction avec le carbonate de cinnamyle et d'éthyle la présence d'un seul régioisomère **2b** avec formation de la liaison carbone-oxygène sur le carbone du système π -allylique le moins substitué. Le carbonate d'éthyle et de butényle **10** conduit également aux composés de glycosylation de configuration α (essai 4). On observe dans ce cas la présence de

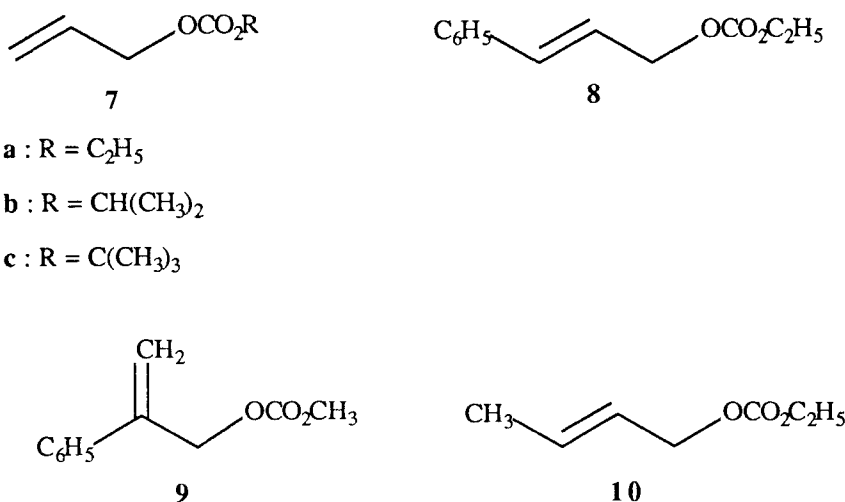


Schéma 2

deux régioisomères **2d** (*n*) et **2e** (*iso*) dans les proportions 20/80, le composé majoritaire *iso* provenant d'une attaque de l'alcoolate sur le site le plus substitué du système π -allylique; on note dans le cas de l'isomère *iso* **2e** la présence de deux composés épimères au niveau du carbone asymétrique situé sur l'aglycone dans les proportions 50/50. La formation du seul anomère de configuration α peut s'expliquer par la réaction de l'anion dérivé du composé **1**, de configuration α , sur le système π -allylique avant isomérisation en anion de configuration β , favorisé dans le THF.^{9b} Cependant, on ne peut exclure l'attaque de l'alcoolate de configuration α sur le système π -allylique après coordination au complexe de palladium.

La réaction du 2,3-isopropylidène-D-ribose **5** avec les carbonates **7a** et **8** conduit aux *O*-glycosides **6a** et **6b** de configuration β . Cette configuration est également déterminée par RMN du ¹H, le signal du proton H-1 apparaissant sous forme de singulet, caractéristique de deux protons H-1 et H-2 en position *trans*. Comme précédemment, nous constatons pour le *O*-glycoside **6b** la formation d'un seul régioisomère. La réaction avec le carbonate d'éthyle et de butényle **10** donne également les *O*-glycosides insaturés de configuration β ; l'isomère linéaire **6d** est formé minoritairement comme précédemment (22 %), alors que l'isomère *iso* **6e** (78 %) est un mélange de deux épimères dans les proportions 50/50.

La réaction de glycosylation du 2,3,4,6-tétra-*O*-benzyl-D-glucopyranose par les carbonates dérivés de l'alcool allylique **7a**, de l'alcool cinnamique **8** ou du 2-phénylprop-2-

Tableau 2. Synthèse du 2,3,4,6-tétra-*O*-benzyl-D-glucopyranoside d'allyle.^a

Essai	Solvant	Phosphine	T °C	Addition ^b	Agitation ^c (h)	α / β^d
1	THF	PPh ₃	65	rapide	2	70/30
2	THF	dppb	65	lente	0	43/57
3	THF	dppb	0	rapide	2	44/56
4	THF	PPh ₃	0	lente	0	69/31
5	glyme	PPh ₃	65	lente	2	62/38
6	glyme	dppb	65	rapide	0	47/53
7	glyme	dppb	0	lente	2	47/53
8	glyme	PPh ₃	0	rapide	0	67/33

a. [3]:[7a]:[Pd]:[-PPh₂] = 20:40:1:4.

b. Addition rapide : via une canule; addition lente: goutte à goutte.

c. Durée d'agitation du sucre 3 dans le solvant avant addition du carbonate.

d. Déterminé par RMN du ¹H et ¹³C.

én-1-ol 9 conduit, avec d'excellents rendements, à un mélange d'anomères α et β dans des proportions pratiquement identiques. La stéréochimie au niveau du carbone anomérique a été déterminée par RMN du ¹H; en effet, le signal du proton H-1 de l'anomère β est plus blindé que celui de l'anomère α . D'autre part, la constante de couplage $J_{1,2}$ dans le cas de l'anomère α est de l'ordre de 3,6-3,7 Hz, caractéristique d'une disposition équatoriale-axiale de ces deux protons, alors qu'elle est de 9,4-11,7 Hz pour l'anomère β , caractéristique d'un équilibre conformationnel avec une disposition prédominante axiale-axiale pour les protons H-1 et H-2. Cette stéréochimie est confirmée en RMN du ¹³C; nous observons pour l'anomère α un blindage du signal correspondant à C-5, dû à l'effet γ -gauche de Stothers.¹¹

Afin d'améliorer la sélectivité de la formation des *O*-glycosides insaturés α ou β , nous avons fait varier divers paramètres. Tout d'abord, l'utilisation de carbonate d'allyle et d'isopropyle 7b (essai 6) ou de carbonate d'allyle et de *t*-butyle 7c (essai 7) accroît la sélectivité en anomère α . Le **Tableau 2** résume les résultats obtenus en faisant varier

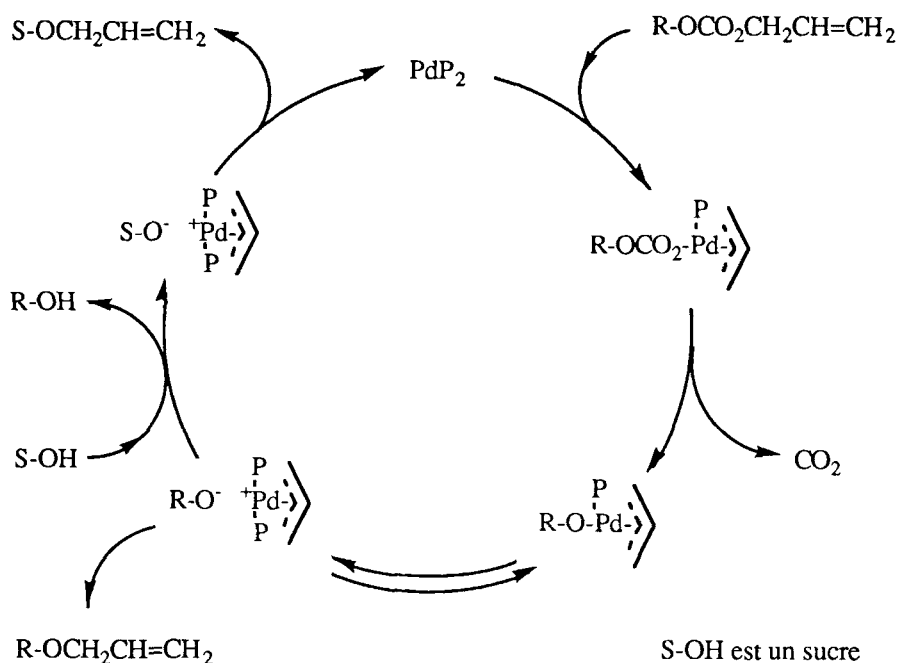


Schéma 3

d'autres paramètres: solvant (tétrahydrofurane ou glyme), nature de la phosphine [PPh₃ ou 1,4-bis(diphénylphosphino)butane], la température de la réaction, la vitesse d'addition du carbonate (lente ou très rapide), la durée de l'agitation du sucre précurseur en présence du complexe catalytique dans le solvant de réaction. Les résultats montrent que le paramètre le plus important est la nature de la phosphine; en effet l'utilisation d'une diphosphine telle que la dppb conduit à une sélectivité α/β de l'ordre de 45/55 quels que soient les autres paramètres, alors que l'utilisation de la triphénylphosphine donne une sélectivité de l'ordre de 70/30.

Le mécanisme de formation des *O*-glycosides insaturés suit le cycle catalytique décrit dans le Schéma 3. Dans un premier temps, l'addition oxydante du complexe de palladium sur le carbonate conduit à un complexe π -allylique; l'alcoolate ainsi formé, réagit avec le sucre réducteur pour conduire à l'anion en position anomérique. Ce nucléophile réagit sur le système π -allylique soit par attaque externe, soit après réassociation au complexe du palladium, pour donner le *O*-glycoside insaturé. La sélectivité α/β va donc dépendre de la vitesse d'alkylation du système π -allylique par ce système par rapport à la

vitesse d'anomérisation $\alpha \rightleftharpoons \beta$. Au vu de l'équilibre anomérique observé dans le THF pour le 2,3,4,5-tétra-*O*-benzyl-*D*-glucopyranose, il semble que l'anomère α ayant l'hydroxyle axial réagisse plus rapidement sur le système π -allylique que l'anomère β .

CONCLUSION

La réaction de carbonates insaturés sur des sucres réducteurs en présence de quantité catalytique de complexe de palladium(0) conduit aux *O*-glycosides d'alcényles avec d'excellents rendements et dans des conditions neutres ne nécessitant pas l'activation préalable de l'hydroxyle anomérique. En série mannofuranosique et ribofuranosique, la réaction est stéréospécifique, alors qu'en série glucopyranosique, le choix d'un ligand convenable, permet de moduler la sélectivité α/β . Une autre caractéristique de cette réaction est l'utilisation d'un léger excès de carbonate, donc d'alcool, pour la glycosylation.

PARTIE EXPERIMENTALE

Généralités. Les spectres RMN ^1H et ^{13}C ont été enregistrés sur un appareil Bruker AM 300. Les déplacements chimiques sont donnés par rapport au tétraméthylsilane ($\delta = 0,00$ ppm). Les pouvoirs rotatoires spécifiques ont été déterminés à l'aide d'un polarimètre Perkin Elmer 241. Les séparations chromatographiques ont été réalisées sur gel de silice Merck 60 (230-400 mesh, ASTM). Le tétrahydrofurane et le glyme sont distillés sur NaH et conservés sous azote. Le 2,3;5,6-di-*O*-isopropylidène- α -*D*-mannofuranose **1** et le 2,3,4,6-tétra-*O*-benzyl-*D*-glucopyranose **3** sont des composés commerciaux; le 2,3-*O*-isopropylidène-*D*-ribofuranose **5** est obtenu selon la littérature.¹²

Synthèse des carbonates. A un mélange de l'alcool éthylénique (0,5 mol) (ou de l'alcool saturé) et de pyridine (0,6 mol) dans 500 mL d'éther, on ajoute goutte à goutte, à 0 °C, le chloroformiate d'alkyle (ou le chloroformiate d'allyle) (0,6 mol). Après 1 h à 0 °C, on laisse le milieu réactionnel à 25 °C pendant 4 h et on filtre le précipité sur Célite. Le filtrat est lavé par une solution d'acide chlorhydrique à 10 %, séché sur sulfate de sodium et évaporé. Le carbonate est obtenu par distillation ou séparation chromatographique sur colonne de silice.

Carbonate d'allyle et d'éthyle (7a). Rdt 90 %; E_{b25} 40-45 °C; RMN ^1H (60 MHz, CDCl_3) δ 1,4 (t, 3H, CH_3), 4,3 (q, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 4,7 (d, 2H, CH_2O), 5,2-5,6 (m, 2H, $\text{CH}_2=$), 6,0-6,2 (m, 1H, $-\text{CH}=\text{}$), en accord avec la littérature.¹³

Carbonate d'allyle et d'isopropyle (7b). Rdt 48 %; Eb₁₅ 54-55 °C; RMN ¹H (80 MHz, CDCl₃) δ 1,31 (d, 6H, CH₃), 4,55-4,63 (m, 2H, CH₂O), 4,84 (m, 1H, >CHO), 5,16-5,42 (m, 2H, CH₂=), 5,72-6,13 (m, 1H, -CH=).

Carbonate d'allyle et de *t*-butyle (7c). Rdt 70 %; RMN ¹H (60 MHz, CDCl₃) δ 1,43 (s 9H, CH₃), 4,52 (d, 2H, CH₂O), 5,27 (m, 2H, CH₂=), 5,8 (m, 1H, -CH=), en accord avec la littérature.¹⁴

Carbonate de (*E*)-cinnamyle et d'éthyle (8). Rdt 80 %; RMN ¹H (60 MHz, CDCl₃) δ 1,3 (t, 3H, CH₃), 4,2 (q, 2H, CH₂-CH₃), 4,7 (d, 2H, CH₂O), 6,0-6,6 (m, 2H, -CH=), 7,2 (m, 5H, C₆H₅), en accord avec la littérature.¹⁵

Carbonate de 2-phénylprop-2-ényle et de méthyle (9). Rdt 44 %; Eb₁₈ 110 °C; RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ 3,75 (s, 3H, CH₃), 5,02 (s, 2H, CH₂O), 5,39 (s, 1H, CH₂=), 5,55 (s, 1H, CH₂=), 7,29-7,43 (m, 5H, C₆H₅); RMN ¹³C (75,45 MHz, CDCl₃) δ 54,7 (CH₃), 68,9 (CH₂), 115,9 (=CH₂), 125,9, 128,0, 128,4 et 137,6 (C₆H₅), 141,9 (>C=), 155,5 (CO).

Anal. Calc pour C₁₁H₁₂O₃ : C, 68,75; H, 6,29. Tr : C, 68,51; H, 6,03.

Réaction de *O*-allylation. Dans un tube de Schlenk, un mélange de 14,4 mg de Pd₂(dba)₃ (0,025 mmol) et 46,2 mg de 1,4-bis(diphénylphosphino)butane (0,10 mmol) est mis en suspension dans 2,5 mL de THF anhydre sous atmosphère d'azote. Le système catalytique ainsi obtenu est transvasé à l'aide d'une canule dans un second tube de Schlenk contenant une solution de 1 mmole de sucre **1**, **3** ou **5** dans 2,5 mL de THF sec sous atmosphère d'azote. Après 15 min, on ajoute, via une seringue, le carbonate dilué dans 5 mL de THF (2 mmoles dans le cas de **1** et **3**, 1,2 mmoles dans le cas de **5**). Après chauffage de 12 h à 60 °C, le THF est évaporé et le glycoside insaturé purifié par chromatographie sur colonne de silice. Dans le cas d'une addition rapide du carbonate, ce dernier est additionné en une seule fois via une canule, alors que dans le cas d'une addition lente, il est ajouté goutte à goutte, sous agitation.

2,3;5,6-Di-*O*-isopropylidène- α -D-mannofuranoside d'allyle (2a). Huile; R_f 0,7 (AcOEt/hexane 1/4); [α]_D²⁰ + 62,3° (c 1,2, acétone) [lit.¹⁶: R_f 0,65 (AcOEt/hexane 2/3); [α]_D²⁵ + 55,6° (c 1,1, CHCl₃)]; RMN ¹H (80 MHz, CDCl₃) δ 1,26 (s, 3H, CH₃), 1,32 (s, 3H, CH₃), 1,40 (s, 6H, 2 x CH₃), 3,82-4,20 (m, 5H, H-4, H-6, CH₂-CH=), 4,35 (dt, 1H, J_{5,6} = J_{5,6'} = 7,5 Hz, J_{5,4} = 5,2 Hz, H-5), 4,56 (d, 1H, J_{2,3} = 5,9 Hz, H-2), 4,75 (dd, 1H, J_{3,2} = 5,9 Hz, J_{3,4} = 3,4 Hz, H-3), 4,96 (s, 1H, H-1), 5,10 (ddd, 1H, J_{3',2'} = 9,8 Hz, J_{3',1'} = 1,3 Hz, =CH₂), 5,25 (ddd, 1H, J_{3'',2''} = 16,8 Hz, J_{3'',1''} = 1,3 Hz, =CH₂), 5,85 (ddd, 1H, J_{2',3'} = 9,8 Hz, J_{2',3''} = 16,8 Hz, J_{2',1'} = 6,0 Hz, -CH=); RMN ¹³C (75,45 MHz, CDCl₃) δ 24,5 (CH₃), 25,2 (CH₃), 25,9 (CH₃), 26,9 (CH₃), 67,0 (C-6), 68,0 (-CH₂-CH=), 73,2 (C-5), 79,6 et

80,4 (C-2, C-3), 85,1 (C-4), 105,6 (C-1), 109,2 (CMe₂), 112,6 (CMe₂), 177,6 (=CH₂), 133,8 (-CH=).

Anal. Calc pour C₁₅H₂₄O₆ : C, 59,98; H, 8,05. Tr : C, 59,83; H, 8,16.

2,3;5,6-Di-O-isopropylidène-α-D-mannofuranoside de (E)-cinnamyle (2b). Liquide; R_f 0,2 (AcOEt/hexane 5/1); [α]_D²⁰ + 64,7° (c 1,4, CH₂Cl₂); RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ 1,33 (s, 3H, CH₃), 1,39 (s, 3H, CH₃), 1,47 (s, 6H, CH₃), 4,02 (dd, 1H, J_{4,3} = 3,5 Hz, J_{4,5} = 7,6 Hz, H-4), 4,05-4,20 (m, 3H, H-6, H-6', OCH₂-CH=), 4,29 (ddd, 1H, J_{1',1''} = 12,7 Hz, J_{1',2'} = 5,8 Hz, J_{1',3'} = 1,2 Hz, O-CH₂-CH=), 4,43 (ddd, 1H, J_{5,4} = 7,6 Hz, J_{5,6} = 6,0 Hz, J_{5,6'} = 4,7 Hz, H-5), 4,65 (d, 1H, J_{2,3} = 5,9 Hz, H-2), 4,81 (dd, 1H, J_{3,2} = 5,9 Hz, J_{3,4} = 3,5 Hz, H-3), 5,10 (s, 1H, H-1), 6,25 (ddd, 1H, J_{2',3'} = 15,9 Hz, J_{2',1'} = 5,8 Hz, J_{2',1''} = 6,5 Hz, OCH₂-CH=), 6,61 (d large, 1H, J_{3',2'} = 15,9 Hz, =CH-Ph), 7,20-7,42 (m, 5H, Ph); RMN ¹³C (75,45 MHz, CDCl₃) δ 24,5 (CH₃), 25,2 (CH₃), 25,9 (CH₃), 26,8 (CH₃), 66,8 (C-6), 67,7 (CH₂-CH=), 73,2 (C-5), 79,6 et 80,4 (C-2, C-3), 85,1 (C-4), 105,5 (C-1), 108,2 (CMe₂), 112,6 (CMe₂), 126,5, 127,8, 128,6 et 136,5 (Ph), 124,9 (O-CH₂-CH=), 133,2 (=CH-Ph).

Anal. Calc pour C₂₁H₂₈O₆ : C, 67,00; H, 7,50. Tr : C, 66,87; H, 7,69.

2,3;5,6-Di-O-isopropylidène-α-D-mannofuranoside de 2-phenylprop-2-ényle (2c). Liquide; R_f 0,22 (CH₂Cl₂); [α]_D²⁰ + 60,1° (c 1, CHCl₃); RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ 1,30 (s, 3H, CH₃), 1,39 (s, 3H, CH₃), 1,48 (s, 3H, CH₃), 1,50 (s, 3H, CH₃), 3,94 (dd, 1H, J_{4,3} = 3,6 Hz, J_{4,5} = 7,8 Hz, H-4), 4,06 (dd, 1H, J_{6,6'} = 8,7 Hz, J_{6,5} = 4,4 Hz, H-6), 4,13 (dd, 1H, J_{6',6} = 8,7 Hz, J_{6',5} = 6,2 Hz, H-6'), 4,32 (d, 1H, J = 12,6 Hz, OCH₂-C=), 4,42 (ddd, 1H, J_{5,6} = 4,4 Hz, J_{5,6'} = 6,2 Hz, J_{5,4} = 7,7 Hz, H-5), 4,56 (d, 1H, J = 12,6 Hz, OCH₂-C=), 4,59 (d, 1H, J_{2,3} = 5,9 Hz, H-2), 4,75 (dd, 1H, J_{3,2} = 5,9 Hz, J_{3,4} = 3,6 Hz, H-3), 5,09 (s, 1H, H-1), 5,33 (d, 1H, J = 1,0 Hz, =CH₂), 5,55 (d, 1H, J = 1,0 Hz, =CH₂), 7,2-7,5 (m, 5H, Ph); RMN ¹³C (75,45 MHz, CDCl₃) δ 24,5 (CH₃), 25,2 (CH₃), 25,9 (CH₃), 26,9 (CH₃), 66,9 (C-6), 68,9 (CH₂-C=), 73,1 (C-5), 79,5 et 80,5 (C-2, C-3), 85,1 (C-4), 105,5 (C-1), 109,3 et 112,6 (CMe₂), 115,1 (=CH₂), 126,0, 127,9, 128,4 et 138,3 (Ph), 143,4 (C=CH₂).

Anal. Calc pour C₂₁H₂₈O₆ : C, 66,94; H, 7,50. Tr : C, 66,96; H, 7,49.

2,3;5,6-Di-O-isopropylidène-α-D-mannofuranoside de but-2-ényle (2d) et de 1-méthylprop-2-ényle (2e) (mélange 20 : 80). R_f 0,64 (AcOEt/hexane 1/4); RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ 1,23 (d, CH₃CH<), 1,32, 1,38, 1,39, 1,45 et 1,47 (s, Me₂C), 1,72 (d, CH₃-CH=), 3,90-4,20 (m, H-4, H-6, OCH₂-CH=, OCH-CH=), 4,35-4,45 (m, H-5), 4,60 (d, J_{2,3} = 5,9 Hz, H-2), 4,78 (d, J_{3,2} = 5,9 Hz, J_{3,4} = 3,4 Hz, H-3 de **2d**), 4,81 (dd, J_{3,2} = 5,9 Hz, J_{3,4} = 3,2 Hz, H-3 de **2e**), 5,03 (s, H-1 de

2d), 5,06 et 5,12 (s, H-1 de **2e**), 5,10-5,25 (m, =CH₂ de **2d**), 5,50-5,90 (m, -CH=); RMN ¹³C (75,45 MHz, CDCl₃) δ 17,7 (CH₃-CH=), 19,8 et 21,6 (CH-CH₃), 24,5, 25,6, 25,9 et 26,9 (CMe₂), 67,0 (C-6), 67,8 (OCH₂-CH=), 73,1 et 73,7 (C-5), 78,4, 78,6, 80,1 et 80,2 (C-2, C-3, >CH-CH₃), 85,0, 85,1 et 85,2 (C-4), 103,6, 104,8 et 105,2 (C-1), 109,1, 112,4, 114,4 et 116,9 (>CMe₂), 114,4 et 116,9 (=CH₂), 128,5 et 131,9 (-CH=CH-), 138,6 et 140,3 (-CH=CH₂).

2,3,4,6-Tétra-O-benzyl-D-glucopyranoside d'allyle (4a) (mélange d'anomères α et β).

Anomère α (en mélange avec β). R_f 0,32 (AcOEt/hexane 1/7); RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ 3,5-3,8 (m, 6H, H-2, H-3, H-4, H-5, H-6), 4,02 (ddd, 1H, J_{1',1''} = 15,0 Hz, J_{1',2'} = 6,6 Hz, J_{1',3''} = 1,3 Hz, CH₂CH=), 4,03 (dd, 1H, J_{3,2} = J_{3,4} = 8,7 Hz, H-3), 4,15 (dd, 1H, J_{1'',1'} = 15,0 Hz, J_{1'',2'} = 5,0 Hz, CH₂-CH=), 4,4-4,9 (m, 7H, CH₂Ph), 4,84 (d, 1H, J_{1,2} = 3,7 Hz, H-1), 5,0 (d, 1H, J = 10,8 Hz, CH₂Ph), 5,21 (dl, 1H, J_{3',2'} = 10,3 Hz, =CH₂), 5,31 (dd, 1H, J_{3'',2'} = 17,1 Hz, J_{3'',1'} = 1,3 Hz, =CH₂), 5,85-6,00 (m, 1H, -CH=), 7,2-7,3 (m, 20H, Ph); RMN ¹³C (75,45 MHz, CDCl₃) δ 68,1, 68,4, 73,2, 73,4, 75,1 et 75,7 (CH₂Ph, CH₂-CH=, C-6), 70,2 (C-5), 77,6 (C-4), 79,8 (C-2), 82,1 (C-3), 95,7 (C-1), 118,3 (=CH₂), 127-128 (Ph), 133,7 (-CH=), 137,8-138,8 (Ph).

Anomère β (en mélange avec α). R_f 0,37 (AcOEt/hexane 1/7); RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ 3,3-3,8 (m, 6H, H-2, H-3, H-4, H-5, H-6), 4,02 (dd, 1H, J_{1',1''} = 12,9 Hz, J_{1',2'} = 5,2 Hz, CH₂-CH=), 4,14 (ddd, 1H, J_{1'',1'} = 12,9 Hz, J_{1',2'} = 5,9 Hz, J_{1',3''} = 1,6 Hz, CH₂-CH=), 4,4-5,0 (m, 8H, CH₂Ph), 4,81 (d, 1H, J_{1,2} = 9,8 Hz, H-1), 5,20 (dl, 1H, J_{3',2'} = 11,9 Hz, =CH₂), 5,34 (dd, 1H, J_{3'',2'} = 17,2 Hz, J_{3'',1'} = 1,6 Hz, =CH₂), 6,05-5,85 (m, 1H, CH=), 7,2-7,3 (m, 20H, Ph); RMN ¹³C (75,45 MHz, CDCl₃) δ 68,9, 70,3, 73,4, 74,9, 75,0, 75,7 (CH₂Ph, CH₂-CH=, C-6), 74,8 (C-5), 77,8 (C-4), 82,2 (C-2), 84,6 (C-3), 102,7 (C-1), 117,3 (=CH₂), 127-128 (Ph), 134,0 (-CH=), 138,1-138,6 (Ph).

Anal. Calc pour C₃₇H₄₀O₆ : C, 76,5; H, 6,94; Tr : C, 76,70; H, 7,03.

2,3,4,6-Tétra-O-benzyl-D-glucopyranoside de (E)-cinnamyle (4b) (mélange d'anomères α et β). R_f 0,4 (AcOEt/hexane 1/9); RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ 3,45-3,90 (m, 6H, H-2, H-3β, H-4, H-5, H-6), 4,04 (dd, 1H, J_{3α,2} = J_{3α,4} = 9,3 Hz, H-3α), 4,18 et 4,33 (2 x m, 2H, OCH₂-CH=), 4,4-5,0 (m, 8H, OCH₂Ph), 4,76 (d, 1H, J_{1β,2} = 9,4 Hz, H-1β), 4,88 (d, 1H, J_{1α,2} = 3,6 Hz, H-1α), 6,25-6,35 (m, 1H, -CH₂-CH=), 6,63 (d, 1H, =CH-Ph), 6,70 (d, 1H, =CH-Ph), 7,2-7,4 (m, 25H, Ph); RMN ¹³C (75,45 MHz, CDCl₃) δ 67,8, 68,6, 69,1, 70,0, 73,4, 73,5, 74,9, 75,0, 75,1, 75,7 et 75,8 (OCH₂-Ph, OCH₂-CH= et C-6), 70,4 (C_α-5), 74,9 (C_β-5), 77,8 et

77,9 (C-4), 79,9 (C α -2), 82,2 (C β -2), 82,4 (C α -3), 84,8 (C β -3), 95,7 (C α -1), 102,7 (C β -1), 124,9 et 125,4 (=CH-CH₂), 132,7 et 133,7 (=CH-Ph), 126,5-138,9 (Ph).

Anal. Calc pour C₄₃H₄₄O₆ : C, 78,66; H, 6,75. Tr : C, 78,44; H, 7,00.

2,3,4,6-Tétra-O-benzyl-D-glucopyranoside de 2-phénylprop-2-ényle (4c).

Anomère α : Solide; F = 64 °C; R_f 0,39 (CH₂Cl₂); [α]_D²⁰ + 52,5° (c 1, CHCl₃); RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ 3,58 (dd, 1H, J_{2,1} = 3,7 Hz, J_{2,3} = 9,7 Hz, H-2), 3,59 (dd, 1H, J_{6,5} = 2,0 Hz, J_{6,6'} = 9,8 Hz, H-6), 3,61 (dd, 1H, J_{4,3} = J_{4,5} = 9,7 Hz, H-4), 3,69 (dd, 1H, J_{6',5} = 3,2 Hz, J_{6',6} = 9,8 Hz, H-6'), 3,79 (ddd, 1H, J_{5,4} = 10,2 Hz, J_{5,6} = 2,0 Hz, J_{5,6'} = 3,2 Hz, H-5), 4,03 (dd, 1H, J_{3,4} = J_{3,2} = 9,7 Hz, H-3), 4,40 (d, 1H, J = 13,1 Hz, OCH₂-C=), 4,57 (d, 1H, J = 13,1 Hz, OCH₂C=), 4,45-4,62 (m, 5H, OCH₂Ph), 4,80 (d, 1H, J = 10,8 Hz, OCH₂Ph), 4,83 (d, 1H, J = 10,8 Hz, OCH₂Ph), 4,97 (d, 1H, J_{1,2} = 3,7 Hz, H-1), 4,98 (d, 1H, J = 10,8 Hz, OCH₂Ph), 5,44 (d, 1H, J = 1,0 Hz, =CH₂), 5,55 (d, 1H, J = 1,0 Hz, =CH₂), 7,11-7,50 (m, 25H, Ph); RMN ¹³C (75,45 MHz, CDCl₃) δ 68,5, 68,8, 72,7, 73,4, 75,0 et 75,6 (OCH₂-Ph, OCH₂-CH=, C-6), 70,4 (C-5), 77,7 (C-4), 79,8 (C-2), 82,0 (C-3), 95,4 (C-1), 115,5 (=CH₂), 126,1-128,4 et 137,9-138,9 (Ph), 143,1 (>C=CH₂).

Anal. Calc pour C₄₃H₄₄O₆ : C, 78,66; H, 6,75. Tr : C, 78,47; H, 6,78.

Anomère β . Solide; F = 77 °C; R_f 0,24 (CH₂Cl₂); [α]_D²⁰ -7,3° (c 1, CHCl₃); RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ 3,4-3,7 (m, 4H, H-2, H-3, H-4, H-5), 3,70 (dd, 1H, J_{6,5} = 4,6 Hz, J_{6,6'} = 10,9 Hz, H-6), 3,76 (dd, 1H, J_{6',5} = 2,0 Hz, J_{6',6} = 10,9 Hz, H-6'), 4,52 et 4,54 (2 x d, 2 x 1H, J = 12,2 Hz, OCH₂Ph), 4,53 et 4,58 (2 x d, 2 x 1H, J = 11,0 Hz, OCH₂Ph), 4,56 et 4,64 (2 x d, 2 x 1H, J = 12,2 Hz, OCH₂-C=), 4,74 et 4,77 (2 x d, 2 x 1H, J = 11,0 Hz, OCH₂Ph), 4,82 et 4,90 ((2 x d, 2 x 1H, J = 10,9 Hz, OCH₂Ph), 4,85 (d, 1H, J_{1,2} = 11,7 Hz, H-1), 5,43 (d, 1H, J = 1,0 Hz, =CH₂), 5,56 (d, 1H, J = 1,0 Hz, =CH₂), 7,14-7,53 (m, 25H, Ph); RMN ¹³C (75,45 MHz, CDCl₃) δ 69,1, 70,8, 73,6, 74,9, 75,1 et 75,8 (OCH₂Ph, OCH₂-CH=, C-6), 75,0 (C-5), 78,0 (C-4), 82,3 (C-2), 84,9 (C-3), 102,4 (C-1), 115,3 (=CH₂), 126,2-128,6 et 138,2-138,8 (Ph), 143,5 (>C=CH₂).

2,3-O-Isopropylidène- β -D-ribofuranoside d'allyle (6a). Huile; R_f 0,6 (éter/CHCl₃ 1/2); [α]_D²⁰ -81,3° (c 0,9, CH₂Cl₂); RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ 1,32 (s, 3H, CH₃), 1,49 (s, 3H, CH₃), 3,15 (s, 1H, OH), 3,62 (dd, 1H, J_{5,5'} = 12,5 Hz, J_{5,4} = 3,5 Hz, H-5), 3,69 (dd, 1H, J_{5',5} = 12,5 Hz, J_{5',4} = 2,6 Hz, H-5'), 4,07 (dddd, 1H, J_{1',1''} = 12,0 Hz, J_{1',2'} = 6,0 Hz, J_{1',3'} = J_{1',3''} = 1,2 Hz, -CH₂-CH=), 4,31 (dddd, 1H, J_{1'',1'} = 12,0 Hz, J_{1'',2'} = 5,5 Hz, J_{1'',3'} = J_{1'',3''} = 1,2 Hz, -CH₂-CH=), 4,42 (dd, 1H, J_{4,5} = 3,5 Hz, J_{4,5'} = 2,6 Hz, H-4), 4,65 (d, 1H, J_{3,2} = 6,0 Hz, H-3), 4,85 (d, 1H, J_{2,3} = 6,0 Hz, H-2), 5,12 (s, 1H, H-1), 5,24 (ddd, 1H, J_{3',2'} = 10,4 Hz, J_{3',1'} =

$J_{3',1''} = 1,2$ Hz, =CH₂), 5,31 (ddd, 1H, $J_{3'',2'}$ = 17,2 Hz, $J_{3'',1'}$ = $J_{3'',1''}$ = 1,2 Hz, =CH₂), 5,90 (ddd, 1H, $J_{2',1'}$ = 6 Hz, $J_{2',1''}$ = 5,5 Hz, $J_{2',3'}$ = 10,4 Hz, $J_{2',3''}$ = 17,2 Hz, -CH=); RMN ¹³C (75,45 MHz, CDCl₃) δ 24,6 (CH₃), 26,2 (CH₃), 63,8 (C-5), 68,9 (-CH₂-CH=), 81,4 et 85,8 (C-2, C-3), 88,3 (C-4), 107,8 (C-1), 112,0 (CMe₂), 118,3 (=CH₂), 132,9 (-CH=).

Anal. Calc pour C₁₁H₁₈O₅: C, 57,38; H, 7,88. Tr: C, 57,34; H, 7,74.

2,3-O-Isopropylidène-β-D-ribofuranoside de (E)-cinnamyle (6b).
Liquide; R_f 0,37 (AcOEt/hexane 1/3); [α]_D²⁰ + 76,5° (c 1,1, CH₂Cl₂); RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ 1,37 (s, 3H, CH₃), 1,53 (s, 3H, CH₃), 3,3 (s large, 1H, OH), 3,7-3,8 (m, 2H, H-5, H-5'), 4,27 (ddd, 1H, $J_{1',1''}$ = 12,6 Hz, $J_{1',2'}$ = 6,5 Hz, $J_{1',3'}$ = 1,1 Hz, O-CH₂-CH=), 4,43 (ddd, 1H, $J_{1'',1'}$ = 12,6 Hz, $J_{1'',2'}$ = 6,0 Hz, $J_{1'',3'}$ = 1,2 Hz, O-CH₂-CH=), 4,48 (dd, 1H, $J_{4,5}$ = $J_{4,5'}$ = 2,9 Hz, H-4), 4,70 (d, 1H, $J_{2,3}$ = 5,9 Hz, H-2), 4,91 (d, 1H, $J_{3,2}$ = 5,9 Hz, H-3), 5,23 (s, 1H, H-1), 6,30 (ddd, 1H, $J_{2',1'}$ = 6,5 Hz, $J_{2',1''}$ = 6,0 Hz, $J_{2',3'}$ = 15,9 Hz, O-CH₂-CH=), 6,67 (d large, 1H, $J_{3',2'}$ = 15,9 Hz, =CH-Ph), 7,29-7,44 (m, 5H, Ph); RMN ¹³C (75,45 MHz, CDCl₃) δ 24,7 (CH₃), 26,4 (CH₃), 64,1 (C-5), 68,8 (-CH₂-CH=), 81,6 et 86,06 (C-2, C-3), 88,5 (C-4), 107,9 (C-1), 112,2 (CMe₂), 126,7, 128,1, 128,7 et 136,3 (Ph), 124,1 (OCH₂CH=), 134,0 (=CH-Ph).

Anal. Calc pour C₁₇H₂₂O₅: C, 66,65; H, 7,24. Tr: C, 66,68; H, 7,47.

2,3-O-Isopropylidène-β-D-ribofuranoside de but-2-ényle (6d) et de 1-méthylprop-2-ényle (6e) (mélange 25 : 75). R_f 0,25 (AcOEt/hexane 1/4); RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ 1,28 et 1,29 (2d, CH₃-CHO), 1,32, 1,48 et 1,49 (3 x s, CMe₂), 1,72 (dd, J = 6,4 Hz, J = 1,2 Hz, CH₃-CH=), 3,32 (s large, OH), 3,6-3,8 (m, H-5), 3,99 et 4,16 (m, OCH₂-CH=), 4,27 (m, OCH-CH=), 4,40 (m, H-4), 4,61 (d, $J_{2,3}$ = 5,9 Hz, H-3), 4,85 et 4,86 (2 x d, $J_{2,3}$ = 5,9 Hz, H-2), 5,13-5,28 (m, CH₂=CH-), 5,11 (s, H-1 de 6d), 5,15 et 5,21 (2 x s, H-1 de 6e), 5,48-5,76 (m, -CH=CH-), 5,70 et 5,85 (m, -CH=CH₂); RMN ¹³C (75,45, CDCl₃) δ 17,8 et 19,9 (CH₃-CH<), 21,5 (CH₃-CH=), 24,71 et 26,34 (CMe₂), 63,8 et 64,0 (C-5), 68,7 (OCH₂-CH=), 74,6 et 75,3 (>CH-CH₃), 81,8 (C-3), 85,5, 85,7 et 86,0 (C-2), 87,6 et 87,8 (C-4), 105,8 et 106,8 (C-1 de 6e), 107,5 (C-1 de 6d), 112,0 et 112,1 (>CMe₂), 116,1 et 117,7 (=CH₂), 125,9 et 131,2 (CH=CH-), 138,1 et 139,3 (CH=CH₂).

Anal. Calc pour C₁₂H₂₀O₅: C, 59,00; H, 8,25. Tr: C, 59,17; H, 8,48.

REFERENCES

1. W. Evans, D. Reynolds, et E. Talley, *Adv. Carbohydr. Chem.*, **6**, 27 (1951).
2. B. J. Conchie, C. Levy, et C. March, *Adv. Carbohydr. Chem.*, **12**, 157 (1957).

3. H. Paulsen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **21**, 155 (1982).
4. R. Gigg, *Chem. Phys. Lipids*, **26**, 287 (1980).
5. H. Paulsen, *Chem. Soc. Rev.*, **13**, 15 (1984).
6. R. R. Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **25**, 212 (1986).
7. H. Kunz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **26**, 294 (1987).
8. Pour quelques références récentes : (a) R. W. Friesen, et S. J. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 6656 (1989); (b) R. L. Halcomb, et S. J. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 6661 (1989); (c) D. Kalne, S. Walker, Y. Cheng, et D. Van Engen, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 6881 (1989); (d) K. Susuki, H. Malta, T. Susuki, et T. Matsumoto, *Tetrahedron Lett.*, **30**, 6879 (1989); (e) S. Kobayashi, K. Koide, et M. Ohno, *Tetrahedron Lett.*, **31**, 2435 (1990); (f) S. Hashimoto, T. Honda, et S. Ikegami, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 685 (1989); (g) G. V. Reddy, V. R. Kulkarni, et H. B. Mereyala, *Tetrahedron Lett.*, **30**, 4283 (1989); (h) N. K. Kochetkov, E. M. Klimov, et N. N. Malysheva, *Tetrahedron Lett.*, **30**, 5459 (1989); (i) P. Konradsson, D. R. Mootoo, R. E. Mc Devitt, et B. Fraser-Reid, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 270 (1990); (j) G. H. Veeneman, et J. H. Van Boom, *Tetrahedron Lett.*, **31**, 275 (1990); (k) R. R. Schmidt, H. Gaden, et H. Jatzke, *Tetrahedron Lett.*, **31**, 327 (1990); (l) G. H. Veeneman, S. H. Van Leeuwen, et J. H. Van Boom, *Tetrahedron Lett.*, **31**, 1331 (1990); (m) C. Amatore, A. Jutand, J. M. Mallet, G. Meyer, et P. Sinäy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 718 (1990); (n) M. Nishizawa, Y. Kan, W. Shimomoto, et H. Yamada, *Tetrahedron Lett.*, **31**, 2431 (1990); (o) T. Yamanoi, et T. Inazu, *Chem. Lett.*, 849 (1990); (p) T. Mukaiyama, et S. Suda, *Chem. Lett.*, 1143 (1990); (q) M. Sasaki, Y. Gama, M. Yasumoto, et Y. Ishigami, *Tetrahedron Lett.*, **31**, 6549 (1990); (r) R. R. Schmidt, M. Behrendt, et A. Toepfer, *Synlett*, 694 (1990).
9. (a) E. Keinan, M. Sarai, et Z. Roth, *J. Org. Chem.*, **50**, 3558 (1985); (b) R. R. Schmidt, M. Reichrath, et U. Moering, *Tetrahedron Lett.*, **21**, 3561 (1980); (c) B. Fisher, A. Nudelman, M. Ruse, J. Herzig, et E. Keinan, *J. Org. Chem.*, **49**, 4988 (1984).
10. (a) R. Lakhmiri, P. Lhoste, et D. Sinou, *Tetrahedron Lett.*, **30**, 4669 (1989); (b) R. Lakhmiri, P. Lhoste, D. Sinou, et P. Boullanger, *J. Chem. Res. (S)*, 342 (1990); (*M*), 2301 (1990); (c) R. Lakhmiri, P. Lhoste, et D. Sinou, *Synth. Commun.*, **20**, 1551 (1990).
11. H. O. Kalinowski, S. Berger, et S. Braun, "Carbon 13 NMR Spectroscopy", John Wiley and Sons, New York, 1988.
12. O. Th. Schmidt in *Methods in Carbohydrate Chemistry*, Vol. II; R. L. Whistler et M. L. Wolfrom, Eds.; Academic Press Inc.; New York, 1963, p 318.
13. I. Minami, et J. Tsuji, *Tetrahedron*, **43**, 3903 (1987).
14. F. Houlihan, F. Bouchard, J. M. J. Frechet, et C. G. Willson, *Can. J. Chem.*, **63**, 153 (1985).
15. J. Tsuji, I. Shimizu, I. Minami, Y. Ohashi, T. Sugiura, et K. Takahashi, *J. Org. Chem.*, **50**, 1523 (1985).
16. R. A. Boigegrain, B. Castro, et B. Gross, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2623 (1974).