

Pascale Bron, Louis Cottier et Gérard Descotes*

Laboratoire de Chimie Organique II, Université Lyon I,

ERA 689 du CNRS, 69622 Villeurbanne, France

Reçu le 2 avril 1983

La photocyclisation d'arylcétoacétals tétrahydropyranniques conduit selon une réaction de type Norrish II à des composés spiranniques. En série acétalique dihydropyrannique, cette réaction entre en compétition avec la réaction de Paterno-Buchi. En série osidique, la réaction n'est plus stéréosélective comme dans le cas de dérivés méthylés précédemment étudiés; cependant, l'abaissement de la température ralentit l'interconversion du radical cétalique et conduit principalement aux produits d'hétérocyclisation avec rétention de configuration. Par ailleurs, l'épimérisation acide des spiro C-1 sucres donne les dérivés *trans* α ou β .

J. Heterocyclic Chem., **21**, 21 (1984).

De précédents travaux ont montré en série hétérocyclique [1-4] et en série osidique [5-7] que la réaction de Norrish II pouvait être appliquée aux cétoacétals cycliques pour la synthèse de spirocétals à la suite de l'arrachement préférentiel de l'hydrogène acétalique situé en position axiale. L'influence d'effets stéréoelectroniques semble évidente pour de tels processus radicalaires [8].

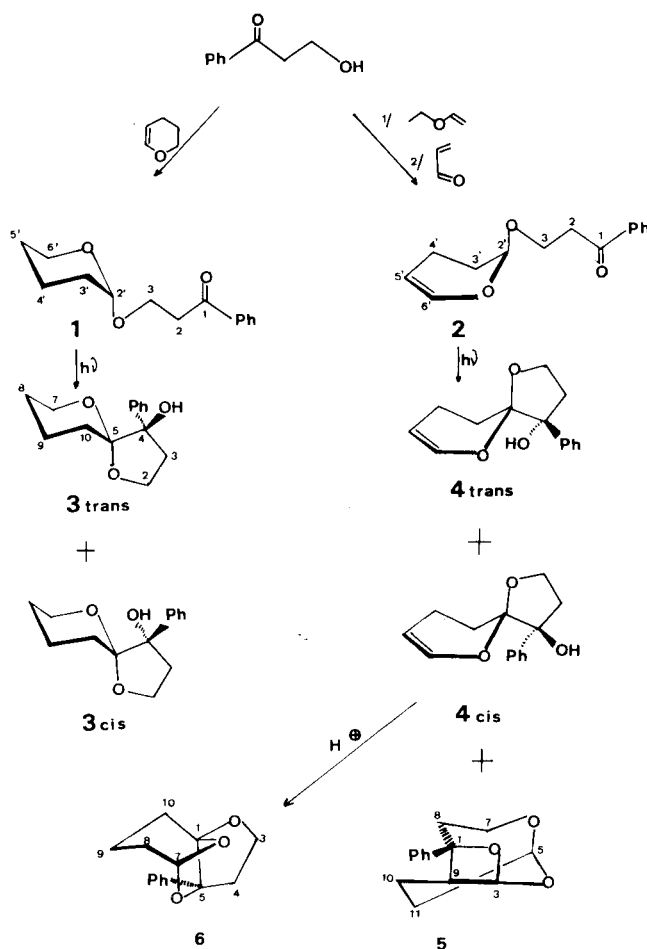
L'influence de la nature du groupe carbonyle sur ce type de photocyclisation a déjà été abordée en étudiant les réactions des tétrahydropyranyloxy-3 propanals [4] et des osides aromatiques [7]. Dans ce dernier cas, les processus de Norish II étaient moins stéréosélectifs mais les carbocyclisations plus efficaces. L'étude de l'influence du groupe aryle sur les réactions photochimiques de composés hétérocycliques de type **1** et **2** et des osides **7** et **8** a été successivement réalisée en vue de préciser la régio et stéréosélectivité de ces réactions.

Synthèse et photochimie de **1** et **2**.

Ces composés aisément obtenus par addition du cétoal aromatique sur le dihydropyranne (**1**) ou par réaction de type Diels-Alder entre l'acroléine et le phényl-1 vinyloxy-3 propanone-1 (**2**) sont soumis à une irradiation en présence de filtre Vycor pour conduire aux produits de photocarbocyclisation stéréoisomères saturés **3** ou insaturés **4**. En outre, le processus de Norrish II s'accompagne d'une réaction de Paterno-Buchi donnant le tricyclic **5**, réaction qui n'avait pas été observée lors du traitement photochimique du composé analogue méthylé [2] résultant du remplacement du groupe phényle par un groupe méthyle.

Les structures des composés **3** et **4** sont principalement déduites des données rmn qui permettent de préciser le type d'isomère *cis* [17] ou *trans* au niveau du cycle tétrahydrofurannique et la conformation préférentielle du cycle tétrahydro ou dihydropyrannique. En effet, la spectroscopie ir ne permet pas d'identifier l'isomère *cis* comme dans de précédentes séries à l'aide des liaisons hydrogènes intramoléculaires; les attributions peuvent être faites à partir des déplacements chimiques des carbones

Schéma 1



[2,3] et en particulier de C-5 (Tableau 1). Enfin, une analyse cristallographique sur **3** *cis* confirme la structure attribuée [9] et précise à l'état solide une conformation non plane du cycle tétrahydrofurannique (le carbone spirannique est en dehors du plan formé par les quatre autres carbones) et une conformation chaise pour le cycle tétrahydropyrannique.

Tableau I

Déplacements chimiques des protons (tétrachlorure de carbone, 60 MHz, δ ppm) et des carbones (deutériochloroforme, δ ppm)

Produits		2	3	4	5	7	8	9	10
3 cis	H	3,8	2,3	[a]		3,8	0,9	1,4	1,4
	C	64,0	40,4	83,0	103,9	61,8	25,0	19,6	28,5
3 trans	H	3,8	2,6	[a]		3,8	1,3	1,3	1,3
	C	63,4	38,3	83,2	106,2	61,0	24,9	19,5	25,8
4 cis	H	4,2	1,8	[a]		6,3	4,8	1,8	1,8
4 trans	H	4,0	1,6	[a]		6,0	4,5	1,6	1,6

[a] $\text{rmn } ^1\text{H } \delta \text{ OH} = \mathbf{3c} \text{ 3,1; } \mathbf{3t} \text{ 2,2; } \mathbf{4c} \text{ 3,3; } \mathbf{4t} \text{ 1,6; } \delta \text{ C}_6\text{H}_5: \mathbf{3c} \text{ 7,75 à 7,25; } \mathbf{3t} \text{ 7,75 à 7,55 et 7,40 à 7,20; } \mathbf{4c} \text{ 7,60 à 7,20; } \mathbf{4t} \text{ 7,70 à 7,20; } \text{rmn } ^{13}\text{C } \delta \text{ (carbone quaternaire benzénique): } \mathbf{3c} \text{ 143,1; } \mathbf{3t} \text{ 139,6.}$

Les structures tricycliques **5** et **6** sont également déterminées à partir des spectres de rmn qui montrent pour **5** deux carbones de type acétalique C-3 et C-5 vers 95 ppm et en $\text{rmn } ^1\text{H}$ à 350 MHz un hydrogène acétalique H-3 largement déblindé vers 5,52 ppm. Le tricycle de type **6** présente une structure analogue à celle précédemment décrite en série méthylée [2].

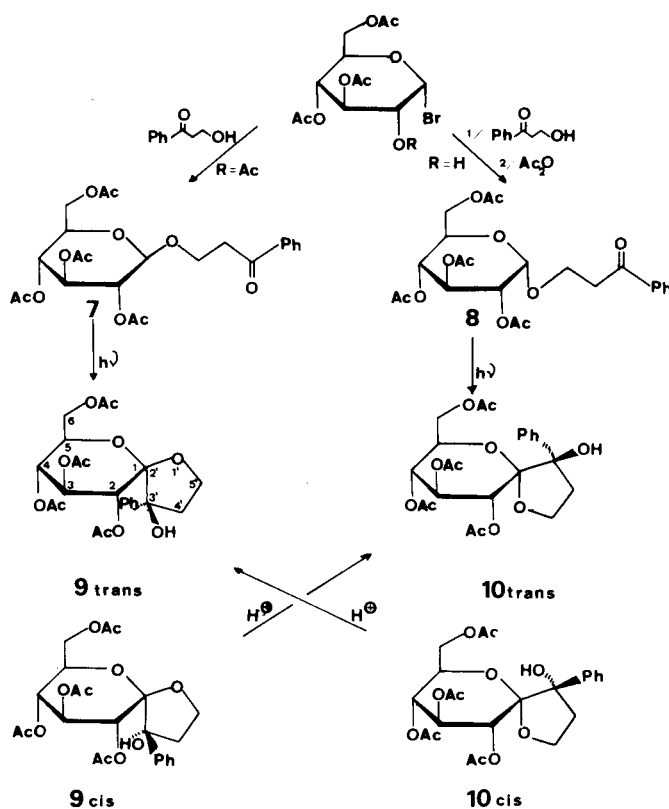
Ces observations semblent déjà indiquer que la présence du groupe phényle ne modifie en rien la régiosélectivité de la photocyclisation mais que, par contre, en série dihydropyranique, les photoadditions deviennent compétitives aux processus de Norrish II. La stéréosélectivité des carbocyclisations a été ensuite abordée sur des cétoacétals osidiques de type **7** et **8**.

Synthèse et photochimie des osides **7** et **8**.

Le bromure de tétra-*O*-acétyl-2,3,4,6- α -D-glucopyranosyle (R = OAc) réagit selon la réaction de type Koenigs-Knorr avec la phényl-1 propanol-3 one-1 pour conduire avec un faible rendement au β -arylglycoside **7** ($\delta \text{ H-1} = 4,60 \text{ ppm, dd, } J_{\text{H-1,H-2}} = 8 \text{ Hz, } J_{\text{H-1,H-3}} = 1 \text{ Hz; } \delta \text{ C-1} = 101,2 \text{ ppm}$). Par contre, le bromure de tri-*O*-acétyl-3,4,6- α -D-glucopyranosyle (R = H) préparé selon [5] permet avec l'arylcétol de synthétiser après acétylation, l' α -arylglycoside **8** comme produit réactionnel majoritaire (**8/7** = 95/5). La configuration α est également déduite des spectres de rmn ($\delta \text{ H-1} = 5,07 \text{ ppm, d, } J_{\text{H-1,H-2}} = 3,6 \text{ Hz; } \delta \text{ C-1} = 95,9 \text{ ppm}$).

L'irradiation des glucosides **7** et **8** effectuée en présence d'un filtre Vycor donne un mélange de quatre produits **9** + **10** (*cis* + *trans*) dont l'existence se manifeste en chromatographie sur couche mince par l'apparition de quatre taches très rapprochées. Un abaissement de la température permet de simplifier ce mélange. En effet, l'anomère β **7** ne donne dans le toluène à -78° que les dérivés de même configuration β **9 cis** + *trans*, alors que l'anomère α **8** conduit aux dérivés α **10 cis** + *trans*. La photocarbo-

Schéma 2



cyclisation s'effectue donc, pour ces températures, avec rétention de configuration. Par contre, l'épimérisation acide **9 cis** + *trans* s'effectue en donnant le mélange de dérivés *trans* **9** + **10**. Ce même mélange est obtenu à partir des composés α **10 cis** + *trans*.

La diminution de la stéréosélectivité observée dans cette série glucosidique avec pour aglycone un groupe-ment arylcétonique par rapport à celle ayant un groupe-ment méthylcétonique, provient vraisemblablement de la compétition entre les vitesses d'anomérisation du radical du carbone anomère et de cyclisation du diradical initiale-

Tableau 2

Déplacements chimiques des protons (350 MHz) et des carbones des spirocétals glycosidiques **9** et **10** *trans* (solvant: deutérochloroforme)

Produits	1	2	3	4	5	6	3'	4'	5'
9 <i>trans</i> [a]	H	5,29 J ₂₃ 1,8 Hz	4,92 J ₃₄ 7,7 Hz	5,62 J ₄₅ 10,5 Hz	3,92 J ₅₆ 4,2 Hz J _{56'} 2,8 Hz	4,22 [c]		2,17	2,80 [c]
	C	106,9	75,4	70,7	68,2	72,1	63,4	82,6	41,2 65,9
10 <i>trans</i> [b]	H	5,10 J ₂₃ 9,8 Hz	5,34 J ₃₄ 9,8 Hz	4,69 J ₄₅ 9,8 Hz	4,02 J ₅₆ 2,8 Hz	4,34 [c]		3,94 3,01	4,28 [c]
	C	104,1	72,8	67,4	67,0	J ₅₆ 4,2 Hz 68,2	61,1	84,7	37,7 65,8

[a] $\text{rnm } ^{13}\text{C}$ δ : 170,7, 170,5, 170,3, 169,7 (C=O acétates), 140,8, 127,5, 127,2, 126,9 (carbones aromatiques), 21,1, 20,5 (CH₃-CO). [b] $\text{RMN } ^{13}\text{C}$ δ : 170,2, 169,8, 169,5, 169,3 (C=O acétates), 137,6, 127,5, 127,1 (carbones aromatiques), 20,9, 20,5 (CH₃-CO). [c] Ces valeurs peuvent être interchangées.

ment formé. En effet, les mesures effectuées par Scaiano [10] indiquent des durées de vie de trente nanosecondes pour les diradicaux à l'état triplet, tandis que celles des di-radicaux à l'état singulet sont inférieures à la nanoseconde.

Les structures de produits de photocyclisation sont en accord avec les analyses rnm à haut champ pour ^1H et les déplacements chimiques des carbones en $\text{rnm } ^{13}\text{C}$. De grandes analogies ont été établies avec les données de la série méthylée précédemment étudiée [5]. En particulier: le cycle osidique se présente sous conformation bateau 1,4_B pour le dérivé β **9** *trans* alors que le composé α **10** *trans* adopte pour le même cycle une conformation chaise $^4\text{C}_1$. La configuration α/β peut se déduire des différences de déplacements chimiques des carbones 5 (Tableau 2) [5]. L'isomérisie *cis-trans* a été établie grâce à la différenciation des protons aromatiques de l'isomère **10t** en $\text{rnm } ^1\text{H}$ et à la similitude des déplacements chimiques des carbones avec la série méthylée [5,11] en $\text{rnm } ^{13}\text{C}$.

Conclusion.

La photocyclisation selon Norrish II des cétoacétals **1**, **2**, **7**, **8** en dérivés spiranniques est régiospécifique au niveau du carbone acétalique. La réaction de Paterno-Buchi peut néanmoins entrer en compétition avec la photocyclisation en série acétalique insaturée. En série osidique, la réaction n'est pas stéréosélective comme dans le cas de la série méthylée, compte tenu vraisemblablement de la durée de vie plus longue de l'état triplet du carbonyle aromatique. L'interconversion du radical cétalique est néanmoins ralentie à basse température puisque la photocyclisation s'effectue avec rétention de configuration. Par ailleurs, l'épimérisation acide donne les dérivés préférentiellement *trans* ($\alpha + \beta$), alors qu'en série méthylée, seuls les dérivés α étaient thermodynamiquement les plus stables. Des effets stériques favorables à la formation des seuls dérivés *trans* peuvent justifier cette différence.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les irradiations à température ambiante ont été réalisées selon la méthode précédemment décrite [1,2] en solution dans le benzène anhydre (concentration $\leq 0,05$ M) avec une lampe Hanovia à moyenne pression de mercure (450 W, type 679 A 36) entourée d'un filtre Vycor. Selon les quantités, la solution est placée dans des tubes de quartz de 10 ou 50 ml ou dans un réacteur de 500 ml. Les irradiations à basse température ont été réalisées dans le toluène selon la méthode précédemment décrite [11]. L'évolution de la réaction est suivie en série hétérocyclique par cpv (silicone XE 60, 20%, 3 m, 180°) et par clhp (colonne Lichrosorb Si 60, 10 cm, détection réfractométrique, éluant: hexane/acétate d'éthyle 85/15). Les chromatographies sont réalisées sous légère pression (2 bars) selon Still et coll. [12] avec de la silice "Kieselgel 60, 230-400 mesh". Parfois, elles sont suivies d'une deuxième chromatographie à pression ordinaire. Les spectres $\text{rnm } ^1\text{H}$ (60, 80, 350 MHz), $\text{rnm } ^{13}\text{C}$ ont été tracés respectivement sur les spectromètres Perkin Elmer 681 Varian EM 360, Bruker WP 80 CW, Cameca 350, Varian XL 100. Les déplacements chimiques sont exprimés par rapport au signal du tétraméthylsilane (ref interne). Les spectres de masse ont été réalisés avec un appareil Varian Match 5 à 70 eV. Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés sur un polarimètre Perkin Elmer 141.

Phényl-1 propanol-3 one-1.

Ce composé a été préparé selon Beets et Heeringa [13] avec un rendement de 21%; liquide incolore, $\text{Eb}_{0,4}$ 105° [Lit [13]: $\text{Eb}_{0,3}$ 100,5-110°]; ir (film): 3380, 3070, 2950, 2890, 1680 cm^{-1} ; $\text{rnm } ^1\text{H}$ (tétrachlorure de carbone, 60 MHz): δ 8,0 (m, 2H, aromatiques *ortho*), 7,5 (m, 3H, aromatiques *mé*ta et *para*), 4,0 (t, 2H, CH₂-OH, J₂₃ = 6 Hz), 3,1 (s, 1H, -OH; t, 2H, CH₂-CO).

(Tétrahydropyranyloxy-2')-3 phényl-1 propanone-1 (I).

La phényl-1 propanol-3 one-1 (5 g, 0,033 mole) et le dihydropyranne (3,34 ml, 0,036 mole) sont dilués dans 35 ml d'éther anhydre et agités trois heures à température ambiante en présence de résine Nafion 501 (H⁺, 0,5 g). Après filtration, évaporation du solvant, le résidu chromatographié sous pression (éluant: hexane/acétate d'éthyle 70/30) donne 6,1 g du produit **I** (0,026 mole, rendement 80%); liquide incolore; ir (film): 3070, 2950, 2890, 1680, 1200-1000 cm^{-1} ; $\text{rnm } ^1\text{H}$ (tétrachlorure de carbone, 60 MHz): δ 8,0 (m, 2H, aromatiques *ortho*), 7,5 (m, 3H, aromatiques *mé*ta et *para*), 4,6 (t, 1H, H-2', J_{W/2} = 5 Hz), 3,8 (m, 4H, H-6', H-3), 3,1 (t, 2H, H-2), 1,5 (m, 6H, H-3', H-4', H-5'); $\text{rnm } ^{13}\text{C}$ (deutérochloroforme): δ 197,7 (C-1), 136,9 (C quaternaire aromatique), 132,7, 128,3, 127,9 (carbones aromatiques), 98,8 (C-2'), 62,8 (C-6'), 61,9 (C-3), 38,7 (C-2), 30,2 (C-3'), 25,4 (C-5'), 19,4 (C-4').

Anal. Calculé pour $C_{14}H_{18}O_3$: C, 71,77; H, 7,74. Trouvé: C, 71,84; H, 7,75.

Phényl-1 vinyloxy-3 propanone-1.

La phényl-1 propanol-3 one-1 (10 g, 0,067 mole) et l'éthylvinyléther (25,7 g, 0,357 mole) [18a] sont chauffés à reflux en présence d'acétate mercurique (0,71 g, 0,002 mole) [18b]. Après refroidissement au bain de glace, neutralisation avec une solution aqueuse de bicarbonate de sodium (10%) et séchage, l'excès d'éthylvinyléther est distillé. Le résidu, chromatographié sous pression (éluant: hexane/acétate d'éthyle 70/30) donne 9 g de phényl-1 vinyloxy-3 propanone-1 (0,055 mole, rendement 76%); liquide incolore; ir (film): 3090, 3070, 2940, 2880, 1680 cm^{-1} ; rmn 1H (tétrachlorure de carbone, 60 MHz): δ 8,0 (m, 2 H, aromatiques *ortho*), 7,5 (m, 3H, aromatiques *mé*ta et *para*), 6,4 (q, 1H, $CH=CH_2$, J = 7 Hz), 4,0 (m, 4H, H-3, $CH=CH_2$), 3,1 (dd, 2H, H-2).

Anal. Calculé pour $C_{11}H_{12}O_2$: C, 74,97; H, 6,86. Trouvé: C, 74,94; H, 7,00.

(Dihydro-2',3'- γ -pyranyloxy-2')-3 phényl-1 propanone-1 (2).

Le mélange de phényl-1 vinyloxy-3 propanone-1 (3 g, 0,017 mole) d'acroléine (2,27 ml, 0,034 mole, distillée avant l'emploi) et d'hydroquinone (10 mg) est répartie dans six tubes en verre épais (1,5 mm) de 5 ml. Après chauffage à 100° en autoclave pendant huit heures, le contenu des tubes est rassemblé puis distillé pour éliminer l'acroléine en excès. Le résidu chromatographié sous pression (éluant: dichlorométhane) donne le composé 2 (2 g, 0,0086 mole, rendement 50%); liquide incolore; ir (film): 3060, 2930, 1690, 1220-1000 cm^{-1} ; rmn 1H (tétrachlorure de carbone, 60 MHz): δ 8,0 (m, 2H, aromatiques *ortho*), 7,5 (m, 3H, aromatiques *mé*ta et *para*), 6,15 (dt, 1H, H-6'), 4,95 (t, 1H, H-2'), J_{2':3'} = 3,6 Hz), 4,65 (m, 1H, H-5'), 4,0 (m, 2H, H-3), 3,1 (t, 2H, H-2), 1,8 (m, 4H, H-3', H-4').

Anal. Calculé pour $C_{14}H_{16}O_3$: C, 72,39; H, 6,94. Trouvé: C, 71,80; H, 6,70.

L'hydrogénation catalytique sur charbon palladié de 2 dans l'éthanol donne le produit saturé correspondant avec un rendement de 80%.

Phényl-4 dioxo-1,6 spiro [4,5] décéno-4 (3) (*cis* et *trans*).

L'irradiation photochimique du composé 1 (5,85 g, 0,025 mole) a été faite dans le benzène (500 ml) pendant dix heures. Après évaporation du solvant, le résidu est purifié par chromatographie sous pression (éluant: hexane/acétate d'éthyle 70/30).

Les produits obtenus sont purifiés par une nouvelle chromatographie (éluant: dichlorométhane) à pression ordinaire donnant 0,585 g de 3 *cis* (rendement 10%) et 2,223 g de 3 *trans* (rendement 38%).

Pour l'isomère 3 *cis*, on observe: solide blanc, F, 101-102° (éther de pétrole); ir (film): 3500 (bande fine) cm^{-1} ; rmn 1H : Tableau 1.

Anal. Calculé pour $C_{14}H_{18}O_3$: C, 71,77; H, 7,74. Trouvé: C, 71,87; H, 7,59.

Pour l'isomère 3 *trans*, on observe: solide blanc, F, 115-116° (éther de pétrole); ir (film): 3450 (bande large) cm^{-1} ; rmn 1H : Tableau 1.

Anal. Calculé pour $C_{14}H_{18}O_3$: C, 71,77; H, 7,74. Trouvé: C, 71,77; H, 7,49.

Phényl-4 dioxo-1,6 spiro [4,5] décène-7 ol-4 4 et trioxa-2,4,6 phényl-1 tricyclo[3,3,3,0^{2,3}]undécane (5).

L'irradiation photochimique du composé 2 a été faite avec 360 mg (0,006 mole) dilué dans 40 ml de benzène pendant 24 heures. Après évaporation du solvant, le résidu est chromatographié sous pression (éluant: hexane/acétate d'éthyle 70/30) donnant trois fractions qui sont purifiées après une nouvelle chromatographie (éluant: hexane/dichlorométhane 10/90) à pression normale. On obtient 8,5 mg (2,5%) de l'isomère 4 *cis*, 94 mg (26%) de l'isomère 4 *trans* et 19,5 mg (5,5%) du tricycle 5. Le rendement global est égal à 34%.

Pour l'isomère 4 *cis* on observe: liquide visqueux; ir (film): 3500, 3060, 1650 cm^{-1} ; rmn 1H : Tableau 1; sm: (70 eV) $C_{14}H_{16}O_3M^+$ = 232 mesuré pour M^+ = 232 calculé.

Pour l'isomère 4 *trans*, on observe: liquide visqueux; ir (film): 3450, 3090, 3060, 3020, 1655 cm^{-1} ; rmn 1H : Tableau 1; rmn ^{13}C (deutério-

chloroforme): δ 140,3 (carbone quaternaire aromatique), 127,4, 127,3, 126,8 (carbones aromatiques), 123,4 (C-7), 106,1 (C-5), 101,0 (C-8), 82,6 (C-4), 64,5 (C-2), 37,7 (C-3), 22,4 (C-10), 16,9 (C-9).

Anal. Calculé pour $C_{14}H_{16}O_3$: C, 72,39; H, 6,94. Trouvé: C, 72,15; H, 6,84.

Pour le tricycle 5, on observe: solide blanc, F, 77° (éther); rmn 1H (deutériorchloroforme 350 MHz): δ 7,30 (m, 5H, protons aromatiques), 5,55 (q, 1H, H-5, J_{5,11} = 2,8 Hz, J_{5,11'} = 1,0 Hz), 5,52 (d, 1H, H-3, J_{3,9} = 6 Hz), 4,51 (m, 1H, H-7, J_{7,7'} = 13,3 Hz, J_{7,8'} = 11,9 Hz, J_{7,8} = 1,5 Hz), 3,84 (m, 1H, H-7, J_{7,8} = J_{7,8'} = 3,5 Hz), 3,40 (m, 1H, H-9, J_{9,10'} = 11,9 Hz, J_{9,10} = 2,8 Hz), 2,43 (m, 1H, H-8', J_{8,8'} = 15,4 Hz), 2,11 (m, 1H, H-10, J_{10,10'} = 14 Hz, J_{10,11'} = 12,6 Hz, J_{10,11} = 7 Hz), 1,80 (m, 1H, H-11, J_{11,11'} = 14 Hz, J_{11,10'} = 1,6 Hz), 1,735 (m, 1H, H-10', J_{10'11'} = 7,3 Hz), 1,73 (m, 1H, H-8), 1,49 (m, 1H, H-11'); rmn ^{13}C (deutériorchloroforme): δ 148,4 (carbone quaternaire aromatique), 128,1, 126,6, 122,3 (carbones aromatiques), 95,6 (C-3), 95,3 (C-5), 90,7 (C-1), 58,5 (C-7), 39,7 (C-11), 39,4 (C-9), 25,9 (C-7), 11,7 (C-8).

Anal. Calculé pour $C_{14}H_{16}O_3$: C, 72,39; H, 6,94. Trouvé: C, 72,12; H, 7,12.

Phényl-5 trioxa-2,6,11 tricyclo[5,3,1,0^{1,5}]undécane (6).

Le spiroacétal 4 *cis* (116 mg, 0,0005 mole) dissous dans 5 ml de dichlorométhane est agité en présence d'acide phosphosulfonique (10 mg) pendant huit heures. Le tricycle 6 est obtenu façon quantitative; solide blanc, F, 70-71° (éther de pétrole); rmn 1H (tétrachlorure de carbone, 60 MHz): δ 7,35 (m, 5H, protons aromatiques), 5,65 (m, 1H, H-7, J_{W/2} = 3 Hz), 4,25 (m, 2H, H-3), 1,75 (m, 8H, H-4, H-8, H-9, H-10); rmn ^{13}C (deutériorchloroforme): δ 88,4, 79,6, 78,8, 77,3 (carbones aromatiques), 69,9 (C-1), 64,4 (C-7), 54,9 (C-9), 42,8 (C-3), 26,7 (C-4), 18,6 (C-10), 17,0 (C-8), 9,5 (C-9).

Anal. Calculé pour $C_{14}H_{16}O_3$: C, 72,39; H, 6,94. Trouvé: C, 72,19; H, 6,76.

(Oxo-3 phényl-3) propyl tétra-O-acétyl-2,3,4,6- β -D-glucopyranoside (7).

Le bromure de tétra-O-acétyl-2,3,4,6- α -D-glucopyranosyle (9,02 g, 0,022 mole) [14] est traité avec le phényl-1 propanol-3 one-1 (3 g, 0,020 mole) selon Shaban et Jeanloz [15] pour donner le produit 7 (1,92 g, 0,04 mole) avec un rendement de 20% après recristallisation; solide blanc, F, 70-71° (éther, éther de pétrole); $[\alpha]_D^{20}$ = -15,4° (c 1,0, chloroforme); rmn 1H (deutériorchloroforme, 80 MHz): δ 8,0 (m, 2H, aromatiques *ortho*), 7,5 (m, 3H, aromatiques *mé*ta et *para*), 5,25 (dd, 1H, H-3, J₃₄ = 8,1 Hz), 5,18 (m, 1H, H-4, J₄₅ = 8,1 Hz), 5,08 (dd, 1H, H-2, J₂₃ = 7,3 Hz), 4,60 (dd, 1H, H-1, J₁₂ = 8 Hz, J₁₃ = 1 Hz), 4,15 (m, 3H, H-6, H-6', OCH₂-), 3,75 (m, 1H, H-5), 3,25 (m, 2H, CH₂-CO), 1,95 (m, 12H, CH₃-CO-); rmn ^{13}C (deutériorchloroforme): δ 197,4 (C=O), 170,1, 169,7, 169,0, 168,9 (C=O acétates), 137,0 (carbone quaternaire aromatique), 133, 128,5, 127,9 (carbones aromatiques), 101,2 (C-1), 72,9 (C-3), 71,9 (C-5), 71,4 (C-2), 68,7 (C-4), 65,5 (O-CH₂), 62 (C-6), 38,6 (-CH₂-CO), 20,5, 20,4, 20,3 (CH₃ acétates).

Anal. Calculé pour $C_{23}H_{28}O_{11}$: C, 57,49; H, 5,87. Trouvé: C, 57,03; H, 5,88.

(Oxo-3 phényl-3) propyl tétra-O-acétyl-2,3,4,6- α -D-glucopyranoside (8).

Le bromure de tri-O-acétyl-3,4,6- β -D-glucopyranosyle (10,96 g, 0,030 mole) est traité avec le phényl-1 propanol-3 one-1 (4,1 g, 0,027 mole) selon Shaban [15]. Le produit obtenu (3,78 g, 0,086 mole, 32%) purifié par chromatographie (éther pur) est acétylé par le mélange anhydride acéti-que pyridine selon la méthode de Wolfrom et Thompson [16]. On obtient ainsi le composé 8 (2,48 g, 0,005 mole) avec un rendement de 19% par rapport au céto; liquide visqueux; $[\alpha]_D^{20}$ + 93° (c 1,0, chloroforme); rmn 1H (deutériorchloroforme 80 MHz): δ 8,0 (m, 2 H, aromatiques *ortho*), 7,5 (m, 3H, aromatiques *mé*ta et *para*), 5,35 (t, 1H, H-3, J_{3,4} = 10 Hz), 5,10 (dd, 1H, H-4, J_{4,5} = 10 Hz), 5,07 (d, 1H, H-1, J_{1,2} = 3,6 Hz), 4,80 (dd, 1H, H-2, J_{2,3} = 10 Hz), 4,45 (m, 4H, H-5, H-6, H-6', CH₂-O), 3,22 (m, 2H, CH₂-CO), 2,05 (m, 12H, CH₃-CO); rmn ^{13}C (deutériorchloroforme): δ 197,0 (C=O), 170,4, 169,8, 169,3 (C=O acétates), 136,6 (carbone quaternaire aromatique), 133,1, 128,5, 127,9 (carbones aromatiques), 95,9 (C-1), 70,6 (C-3), 70,1 (C-5), 69,7 (O-CH₂), 68,4 (C-2), 67,2 (C-4), 61,8 (C-6), 38,1 (CH₂-CO), 20,6, 20,5, 20,2 (CH₃ acétates).

Anal. Calculé pour $C_{22}H_{28}O_{11}$: C, 57,49; H, 5,87. Trouvé: C, 57,84; H, 5,66.

Spiro[phényl-3' tétrahydrofurannol-3']-[1,2']-tétra-*O*-acétyl-2,3,4,6- α - et β -D-glucopyranosides **9** et **10**.

Le pyranoside **7** (1 g, 0,002 mole) mis en solution dans le benzène (40 ml) est irradié pendant dix sept heures. Après évaporation du solvant, le résidu (1 g, 0,002 mole) dissous dans du dichlorométhane (70 ml) est agité en présence d'acide *para*-toluène sulfonique (0,375 g, 0,002 mole) pendant vingt huit heures à température ambiante. Après neutralisation avec du bicarbonate de sodium, évaporation du solvant le résidu est chromatographié sous pression (éluant: dichlorométhane/acétone 85/15) donnant sept fractions dont certaines sont purifiées par une nouvelle chromatographie sous pression ordinaire avec le même éluant. On obtient 0,165 g du composé **9 trans** (rendement 16%) et 0,135 g du composé **10 trans** (rendement 13%).

Pour l'isomère **9 trans**, on observe: liquide visqueux; $[\alpha]_D^{20} - 36^\circ$ (c 1, chloroforme); rmn 1H et ^{13}C : Tableau 2.

Anal. Calculé pour $C_{13}H_{28}O_{11}$: C, 57,49; H, 5,87. Trouvé: C, 57,69; H, 5,91.

Pour l'isomère **10 trans**, on observe: liquide visqueux; $[\alpha]_D^{20} + 18,6^\circ$ (c 1, chloroforme); rmn 1H et ^{13}C : Tableau 2.

Anal. Calculé pour $C_{13}H_{28}O_{11}$: C, 57,49; H, 5,87. Trouvé: C, 57,56; H, 5,82.

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

[1a] C. Bernasconi, L. Cottier et G. Descotes, *Bull. Soc. Chim. France*, 101 et 107 (1977); [b] C. Bernasconi, L. Cottier, G. Descotes et G. Remy, *ibid.*, 332 (1979).

[2] L. Cottier et G. Descotes, *J. Heterocyclic Chem.*, **14**, 1271 (1977).

[3] L. Cottier, G. Descotes, M. F. Grenier et F. Metras, *Tetrahedron*, **37**, 2515 (1981).

[4] T. Kozluk, L. Cottier et G. Descotes, *Tetrahedron*, **37**, 1875 (1981).

[5] G. Remy, L. Cottier et G. Descotes, *Can. J. Chem.*, **58**,

2660 (1980).

[6] G. Remy, L. Cottier et G. Descotes, *J. Carbohydr. Chem.*, **1**, 37 (1982).

[7] J. P. Praly et G. Descotes, *Carbohydr. Res.*, **95**, C-1, C-4 (1981).

[8] G. Descotes, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **91**, 973 (1982).

[9] P. Bron, L. Cottier, G. Descotes, R. Faure et H. Loiseleur, *Acta Cryst.*, Sect. B, à paraître.

[10] J. C. Scaiano, *Acc. Chem. Res.*, **15**, 252 (1982).

[11] C. Bernasconi, L. Cottier, G. Descotes, J. P. Praly, G. Remy, M. F. Grenier-Loustalot et F. Metras, *Carbohydr. Res.*, **115**, 105 (1983).

[12] W. C. Still, M. Kann et A. Mitra, *J. Org. Chem.*, **23**, 2923 (1978).

[13] M. G. J. Beets et L. G. Heeringa, *Rec. Trav. Chim.*, **74**, 1085 (1955).

[14] R. U. Lemieux, "Methods in Carbohydrate Chemistry", Vol 2, R. L. Whistler et M. L. Wolfrom, eds, New York, 1963, p 221.

[15] M. A. Shaban et R. W. Jeanloz, *Carbohydr. Res.*, **52**, 115 (1976).

[16] M. L. Wolfrom et A. Thompson, "Methods in Carbohydrate Chemistry", Vol 2, R. L. Whistler et M. L. Wolfrom, eds, New York, 1963, p 211.

[17] Nous rappelons que, dans l'isomère *cis*, le groupement hydroxyle et l'oxygène du cycle tétrahydropyrannique sont situés du même côté du plan du cycle tétrahydrofurannique.

[18a] L'éthylvinyléther est préalablement traité par de l'acide chlorhydrique (2*N*) puis par de la soude (2*N*), séché sur carbonate de potassium et distillé sur sodium juste avant l'emploi; [b] L'acétate mercurique est préalablement recristallisé dans l'éthanol.

English Summary.

By irradiation, the tetrahydropyranylarylketoacetal compounds led to isomers of spiro compounds. A competition between Norrish II and Paterno-Buchi reactions was observed with unsaturated heterocyclic products. In the osidic series, the reaction was not stereoselective, but the photocyclisation works with retention of configuration at low temperature. The acidic epimerisation of spiro C-1 sugars mainly yields the *trans* (α or β) isomers.