

UTILISATION D'YLIDES DU PHOSPHORE EN CHIMIE DES SUCRES  
IX ÉLABORATION DE RAMIFICATIONS DES TYPES A ET B SUR LE CARBONE 4 D'UN  
PYRANOSIDE\*†

J M J TRONCHET† ET J M CHALET

*Institut de Chimie Pharmaceutique, 10, Boulevard d'Yvoi, 1205 Genève (Suisse)*

(Reçu le 3 décembre 1971, accepté le 24 janvier 1972)

ABSTRACT

*cis*-Dihydroxylation with potassium permanganate of a mixture of *cis* and *trans* isomers of methyl 4-C-cyanomethylene-4-deoxy-2,3-*O*-isopropylidene-6-*O*-methyl- $\alpha$ -D-lyxo-hexopyranoside is stereospecific and leads to a branched sugar having a *gem*-hydroxyl-formyl group and to which the  $\alpha$ -D-*manno* configuration was attributed on the basis of the easier access to the side of the double bond located in *trans* with respect to the dioxolane ring. When treated with Raney nickel, *cis* and *trans* methyl 4-deoxy-2,3-*O*-isopropylidene-6-*O*-methyl-4-C-methylthiomethylene- $\alpha$ -D-lyxo-hexopyranosides gave a mixture of branched 4-deoxy-4-methyl sugars with the  $\alpha$ -D-*manno* and  $\alpha$ -D-*talo* configurations, whereas their C-5 epimers having the  $\beta$ -L-*ribo* configuration gave branched sugars with the  $\beta$ -L-*gulo* and  $\beta$ -L-*allo* configurations. By these methods it is possible to prepare branched sugars possessing a *gem*-hydroxy-formyl group and bearing a side chain on the more hindered side of the ring, as well as branched sugars with a *gem*-hydrogen-methyl group.

SOMMAIRE

La *cis*-dihydroxylation par le permanganate de potassium d'un mélange des isomères *cis* et *trans* du methyl-4-C-cyanométhylène-4-désoxy-2,3-*O*-isopropylidène-6-*O*-méthyl- $\alpha$ -D-lyxo-hexopyranoside conduit stéréospécifiquement à un sucre ramifié à groupement *gem*-hydroxyle-formyle auquel la configuration  $\alpha$ -D-*manno* est attribuée sur la base de la plus grande accessibilité de la face de la double liaison située en *trans* par rapport au cycle dioxolanne. Traités par le nickel de Raney, le *cis* et le *trans* méthyl-4-désoxy-2,3-*O*-isopropylidène-6-*O*-méthyl-4-C-méthylthiométhylène- $\alpha$ -D-lyxo-hexopyranoside conduisent à un mélange des sucres ramifiés 4-désoxy-4-méthyles de confi-

\*Dédicé au Professeur Jean-Émile Courtois à l'occasion de son 65ème anniversaire

†La Ref 1 constitue la 8ème communication de cette série. Cette recherche a été subventionnée par le Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique (Subside n° 2123-69). La matière de cette communication constitue une partie de la thèse de Doctorat ès Sciences<sup>2</sup> de J M C

‡Auteur auquel doivent être adressées les demandes de tirés-a-part

gurations  $\alpha$ -D-*manno* et  $\alpha$ -D-*talo*, alors que leurs épimères en C-5 de configuration  $\beta$ -L-*ribo* fournissent des sucres ramifiés de configurations  $\beta$ -L-*gulo* et  $\beta$ -L-*allo*. Ces méthodes permettent de préparer des sucres ramifiés à groupement *gem*-hydroxyle-formyle dont la chaîne latérale se trouve sur la face la plus encombrée du cycle et des sucres ramifiés à groupement *gem*-hydrogène-méthyle.

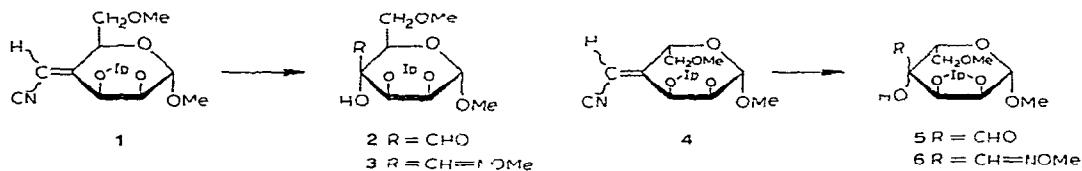
## INTRODUCTION

La plupart des oses à chaîne ramifiée naturels portent une chaîne latérale monocarbonée. Ces composés peuvent être divisés en deux groupes<sup>3</sup> selon que la chaîne principale comporte au point de ramifications, outre la chaîne latérale, un groupement hydroxyle (type A) ou un hydrogène (type B). Les sucres ramifiés du type B sont difficilement accessibles par synthèse. Quant aux sucres ramifiés du type A, la voie d'accès la plus stéréosélective à ces composés consiste dans le traitement par un réactif de Grignard<sup>4-6</sup> d'un céto-sucre à groupes hydroxyles convenablement bloqués, ce qui conduit à celui des deux épimères possibles qui porte la ramifications sur la face la moins encombrée du carbonyle initial.

La réaction de Wittig permet la préparation de sucres ramifiés insaturés à partir desquels on peut obtenir des sucres ramifiés des types A et B dont la synthèse serait difficile, ou impossible par d'autres voies. Ainsi la désulfuration-hydrogénéation de sucres méthylthiométhyléniques<sup>1,2,7-9</sup> conduit à des sucres ramifiés du type B dont la chaîne latérale est un groupement méthyle, tandis que la dihydroxylation de sucres cyanométhyléniques<sup>1,2,10</sup> fournit des sucres ramifiés du type A portant comme chaîne latérale, sur la face la plus encombrée du cycle, un groupement formyle (aisément réductible en hydroxyméthyle). La généralité de ces nouvelles méthodes d'accès à des sucres ramifiés a été démontrée par l'utilisation de ces techniques dans de nombreuses séries<sup>6-11</sup>. Nous décrivons dans cette publication la synthèse de sucres ramifiés des types A et B à partir d'alcènes, eux-mêmes préparés par l'application de réactions de Wittig au méthyl-2,3-*O*-isopropylidène-6-*O*-méthyl- $\alpha$ -D-*lyxo*-hexopyranoside-4-ulose. L'intérêt de cette série réside en partie dans la flexibilité relativement élevée du cycle pyranosique, flexibilité qui facilite l'interprétation mécanistique des différences de stéréosélectivité observées lorsqu'on soumet ces sucres insaturés ramifiés à des réactions d'addition de différents types. Ces recherches ont fait l'objet de communications préliminaires<sup>8,10</sup>.

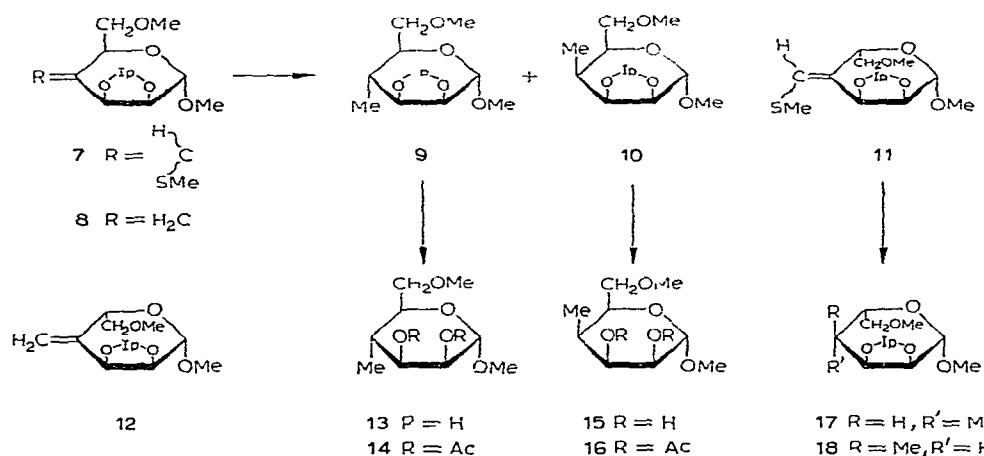
## RÉSULTATS ET DISCUSSION

Lorsqu'on traite le mélange des alcènes *cis*-1 et *trans*-1<sup>1,2,10</sup> par du permanganate de potassium, on obtient un seul composé, le méthyl-4-désoxy-4-C-formyl-2,3-*O*-isopropylidène- $\alpha$ -D-mannopyranoside (2) dont la structure globale est établie par son spectre de masse (s m), son spectre 1 r (absorptions des groupes hydroxyles et carbonyle) et son spectre de r m n (en particulier un singulette à  $\tau$  0,20 dû au radical formyle). L'aldéhyde 2 conduit à l'*O*-méthyoxyime cristalline 3.



De la même façon, à partir du mélange de *cis*-4 et *trans*-4, épimères en C-5 de **cis-1** et **trans-1**, on obtient un unique composé 5 qui n'a pas été isolé mais dont la structure est prouvée par son *s m*, obtenu à l'aide d'un spectrographie de masse couplé à un appareil de chromatographie en phase gazeuse (*c g l-s m*), et ses caractéristiques spectrales (*i r*, *r m n*) déduites de celles de mélanges de composition connue (*c g l*) le contenant. L'aldéhyde 5 conduit également à une *O*-méthoxyamine 6. Cette élaboration d'un groupement *gem*-hydroxyle-formyle par dihydroxylation de dérivés cyanovinyliques<sup>12</sup> constitue une nouvelle voie d'accès<sup>10</sup> à des sucres ramifiés du type du streptose. La très grande stéréosélectivité de la réaction, retrouvée dans d'autres séries<sup>10</sup>, a été vérifiée ici en soumettant, après distillation, le mélange réactionnel à l'analyse par *c g l-s m*. Cette technique très sensible permet d'établir qu'il ne se forme que les deux sucres ramifiés à groupement *gem*-hydroxyle-formyle 2 et 5 lorsqu'on soumet à la dihydroxylation un mélange de 1 et 4.

Lorsqu'on traite par du nickel de Raney fraîchement préparé le mélange des sucres méthylthiométhyléniques *cis*-7 et *trans*-7, on obtient un mélange environ 1/1 des deux désoxy-sucres ramifiés épimères en C-4 9 et 10 dont la configuration (respectivement  $\alpha$ -D-manno et  $\alpha$ -D-talo) est prouvée par la comparaison des spectres de r.m.n. de certains de leurs dérivés avec ceux de composés modèles (*vide infra*). Lorsqu'on traite de la même façon soit le mélange des composés *cis*-11 et *trans*-11, soit l'un de ces deux corps, on obtient un mélange, dans les mêmes proportions, des deux désoxy-sucres ramifiés 17 et 18, différents de 9 et 10 (c.g.l., r.m.n.) mais néanmoins diastéréoisomères de ces composés (c.g.l.-s.m.). Ceci établit qu'il s'agit de deux épimères en C-4 de configuration  $\beta$ -L-allo et  $\beta$ -L-gulo puisque l'ensemble de ces expériences



prouve l'absence d'inversion de configuration en C-5 au cours de l'opération. Si l'on fait des prélevements du milieu réactionnel pendant le traitement de **7** par le nickel de Raney et qu'on les analyse par cgl-sm, on note l'apparition, outre des composés **9** et **10**, d'un composé **8** qui se transforme en **9** et **10** au cours de la réaction. La structure de **8** est établie par comparaison de sa mobilité en cgl et de son sm (cgl-sm) avec ceux des deux sucres ramifiés obtenus par traitement du sucre cétone **19** par du méthylénetriphénylphosphorane<sup>1</sup> (Fig. 1). Ceci permet d'assigner à **8** et à son épimère en C-5 **12** les configurations  $\alpha$ -D-lyxo et  $\beta$ -L-ribo respectivement et montre d'autre part que la réaction des sucres méthylthiométhyleniques avec le nickel de Raney a lieu en deux stades et que la désulfuration précède l'hydrogénéation. Une observation analogue avait été faite en série stéroïdique<sup>13</sup> lors de l'utilisation d'un catalyseur en partie désactivé.

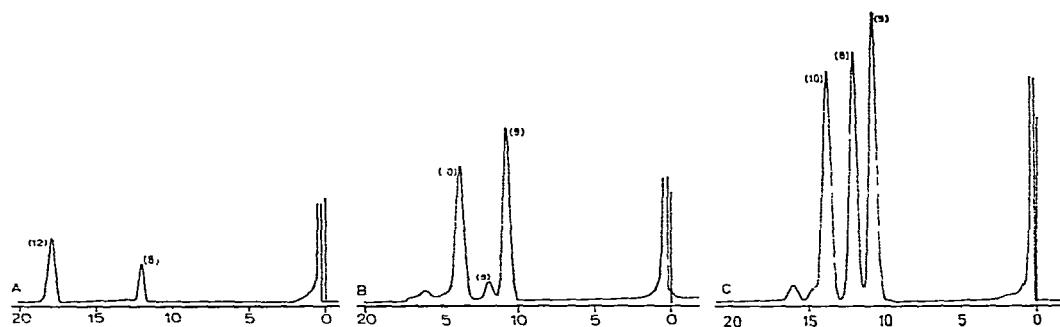


Fig. 1 Chromatographie gaz-liquide effectuée avec un appareil Perkin-Elmer F 11 sur colonne (1,8 m, diam 3 mm) de néopentylglycolsabate 0,5% sur Chromosorb W 60-80 mesh à 130° du mélange des deux sucres insaturés ramifiés **8** et **12** (trace A) et de la réaction de désulfuration-hydrogénéation de **7** après 30 min (trace C) et 70 min (trace B). En abscisse, temps de retention en min.

La faible stéréosélectivité de cette désulfuration-hydrogénéation contraste avec la stéréospécificité de la réduction<sup>1,2,8</sup> de la cétone **19** par le borohydrure de sodium, réaction qui conduit exclusivement à **20** qui a été acyclé en **21** et **22**, les mêmes acylations effectuées<sup>1,2,8</sup> sur son épimère en C-4 **25** conduisant à **26** et **27**. La comparaison des pouvoirs rotatoires et des spectres de rmn ( $J_{1,2}$ ,  $J_{2,3}$ ,  $J_{3,4}$ ,  $J_{4,5}$ ) des composés modèles **20-27** et de ceux des sucres ramifiés **9** et **10** (Tableau I) ne permettant pas une attribution absolument certaine des configurations de **9** et **10**, du fait de notre connaissance incomplète des modalités de l'équilibre conformationnel des pyranosides.

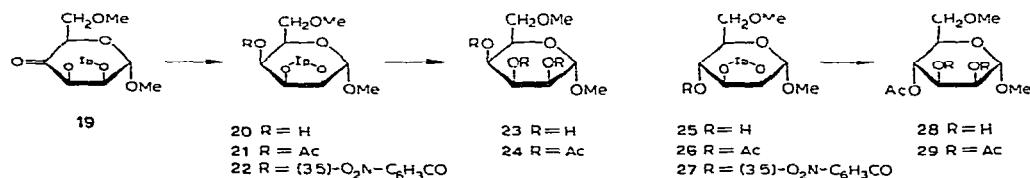


TABLEAU I  
CARACTÉRISTIQUES DES PRODUITS DÉCRITS UTILISÉS POUR L'ATTRIBUTION DE LA CONFIGURATION

Compose	Configuration	Substituant de O-2 et O-3	Substituant de C-4	$[\alpha]_D^a$ (°)	[M] <sub>D</sub> <sup>a</sup> (%)	$J_{1,2}^b$	$J_{2,3}^b$	$J_{3,4}^b$	$J_{4,5}^b$	Réf
9	$\alpha$ -D-manno	CMe <sub>2</sub>	Me	+24,2	+60	1	5,4	9	?	c
26	$\alpha$ -D-manno	CMe <sub>2</sub>	OAc	+10,3	+20,9	0,8	5,5	6,8	10	c
27	$\alpha$ -D-manno	CMe <sub>2</sub>	(3,5)O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> CO	+6	+26,5	0,8	5,6	7,5	10	c
10	$\alpha$ -D-talo	CMe <sub>2</sub>	Me	+82,3	+202,2	1,2	7	4	5,6	c
21	$\alpha$ -D-talo	CMe <sub>2</sub>	OAc	+38,3	+111	0,5	6,3	5,3	2,5	c
22	$\alpha$ -D-talo	CMe <sub>2</sub>	(3,5)O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> CO	+35,6	+157,5	0,5	6,6	5,3	2,2	c
14	$\alpha$ -D-manno	Ac	Me	+23,7	+68,9	2	3,2	11	11	c
28	$\alpha$ -D-manno	H	OAc	+66,8	+167,2	0,5	?	9,5	9,5	c
29	$\alpha$ -D-manno	Ac	OAc	+49,5	+179	1,5	?	?	9,5	14, 15
16	$\alpha$ -D-talo	Ac	Me	+81,2	+235,9	1,1	4	5,5	2,6	c
24	$\alpha$ -D-talo	Ac	OAc	+65,5	+218,5	1,2	?	?	1,5 <sup>b</sup>	c

<sup>a</sup>Dans le chloroforme <sup>b</sup>En Hz. <sup>c</sup>Cet travail ou les communications préliminaires y afférentes.

portant un groupement 2,3-*O*-isopropylidène, nous avons enlevé ce groupement. Les sucres ramifiés **9** et **10** soumis à une hydrolyse acide, puis à une acétylation ont conduit respectivement aux pyranosides acétylés **14** et **16**. Traité de la même façon, **20** a fourni **24**. Dans la série  $\alpha$ -D-*manno* nous avons préparé **28** ainsi que **29**, déjà décrit par Hudson et coll.<sup>14</sup> (r.m.n., cf Réf 15) Un certain nombre de propriétés de ces composés, utiles pour les attributions des configurations, sont rassemblées dans le Tableau I.

Les composés **14**, **16**, **24** et **29**, doivent exister, comme Horton et coll.<sup>16</sup> l'ont montré, sous la forme d'un mélange à l'équilibre des deux chaises  $^1C_4^*$  et  $^4C_1^*$ . Sur cette base l'attribution à **14** d'une configuration  $\alpha$ -D-*manno* est facile, ce composé adoptant, comme c'est la règle<sup>16</sup> pour les pyranosides de cette configuration, une conformation  $^4C_1$  pure ( $J_{3,4} = J_{4,5} = 11$  Hz). Pour **16**, la faible valeur de  $J_{1,2}$  indique que la conformation  $^4C_1$  est très largement prépondérante, ce qui des trois configurations que l'on peut *a priori* envisager ( $\alpha$ -D-*talo*,  $\beta$ -L-*gulo*,  $\beta$ -L-*allo*) ne laisse subsister comme probable que la configuration  $\alpha$ -D-*talo*, cette attribution est confirmée par la similitude des valeurs des constantes de couplage de **16** et de celles du bromure de 2,3,4-tri-*O*-acétyl- $\beta$ -D-ribopyranosyle<sup>18</sup>.

L'examen du Tableau I montre que les valeurs de  $[M]_D$  des composés de configuration  $\alpha$ -D-*talo* sont toujours supérieures à celles de leurs épimères  $\alpha$ -D-*manno* mais que, dans une même série, il existe des différences notables entre d'une part le sucre ramifié et d'autre part les composés portant sur le carbone C-4 un groupement acyloxy. Ces différences doivent refléter l'effet, sur la position de l'équilibre conformationnel, de l'introduction dans la molécule d'un groupement méthyle dont l'exigence stérique est élevée.

Les trois réactions d'addition sur une double liaison, décrites dans ce travail posent le problème de savoir pourquoi deux de ces réactions, la dihydroxylation des alcènes cyanés et la réduction de la cétone, sont stéréosélectives alors que la troisième, l'hydrogénéation du produit de désulfuration des sucres méthylthiométhyléniques, ne l'est pas. Dans d'autres séries—par exemple dans le cas des composés dérivés du 1,2,5,6-di-*O*-isopropylidène- $\alpha$ -D-*ribo*-hexose-3-ulofuranose<sup>9,10</sup>—ces trois réactions sont hautement stéréoselectives. La très grande stéréosélectivité de la réduction, soit par l'hydrure d'aluminium et de lithium soit par hydrogénéation, de la cétone **19a**—énanthiomère de **19** au substituant de C-5 près—en dérivé de configuration *talo* avait été attribuée par Collins et Overend<sup>19</sup> au fait que **19a** existerait dans la conformation  $^1C_4$ . Nous avons de bonnes raisons de penser que **19a** et **19** existent plutôt dans des conformations bateau-croisé ( $^4S_0^{**}$  dans la série L,  $^0S_4^{**}$  dans la série D). En effet, en utilisant en particulier les valeurs des constantes de couplage allyliques, nous avons pu montrer<sup>1,2,20</sup> que la conformation la plus probable des sucres ramifiés **1** et **7** et de tous ceux de leurs analogues que nous avons pu étudier était  $^0S_4$  et ceci quelle que soit l'électronégativité du groupement fixé sur le carbone juxtacyclique, son volume

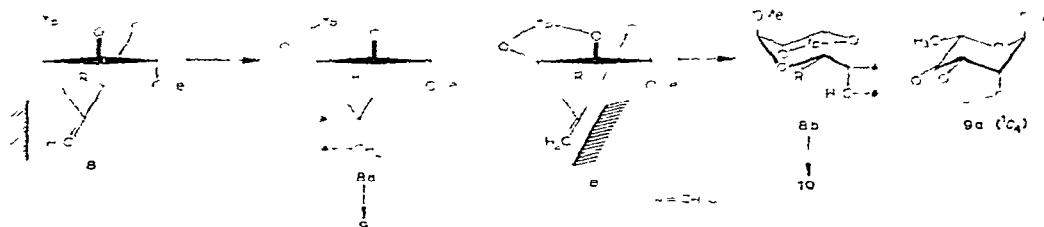
\*Symboles proposés par Stoddart<sup>17</sup>

\*\*Du fait de la distorsion provoquée par l'hybridation  $sp^2$  de C-4 la configuration  $^0S_4$  n'est pas absolument identique à  $^3S_1$

ou sa disposition *cis* ou *trans* sur la double liaison Il semble donc que ces sucres insaturés ramifiés puissent servir d'indicateurs de la conformation de la cétone correspondante

Dans la mesure où l'on peut admettre que les composés **1**, **12** et **19** existent dans la même conformation  $^0S_4$ , il est clair que la conformation du produit de départ n'est pas le seul facteur déterminant le cours stéréochimique de ces réactions qui n'est pas non plus imposé par la stabilité relative des produits finaux puisque dans tous les cas l'isomère le moins stable est prépondérant ou très largement représenté.

Le facteur qui le plus probablement détermine la stéréochimie des produits formés est l'ordre de succession des différents événements conduisant à l'état de transition Ceci expliquerait l'absence de contrôle par les produits formés et la modulation par des variations dans le type du reactif utilisé du contrôle réalisé par la conformation du produit de départ Un examen des modèles moléculaires montre en effet que dans une éventuelle conformation  $^4C_1$ , la différence d'accessibilité des faces de la double liaison est très grande aussi bien au niveau de l'atome juxtacyclique que de C-4, alors que dans la conformation  $^0S_4$  cette différence est faible au niveau de l'atome juxtacyclique et élevée au niveau de C-4 On peut donc penser que, lorsque l'attaque du réactif sur C-4 précède sa fixation sur l'atome juxtacyclique ou est synchrone avec elle, la réaction est stéréospécifique Ces deux éventualités pourraient correspondre respectivement à la réduction des cétones par les hydrures et à la dihydroxylation des alcènes cyanés L'absence de stéréosélectivité lors de l'hydrogénéation de **8** pourrait au contraire être due au fait que l'atome juxtacyclique se fixerait précocement sur le catalyseur et que la réhybridation de C-4 et le réajustement conformationnel de la molécule seraient très avancés lorsque s'établirait la liaison entre C-4 et le catalyseur pour conduire aux deux intermédiaires de structure classique<sup>21</sup> **8a** et **8b**



## PARTIE EXPÉRIMENTALE

*Méthodes générales* — Voir l'article précédent<sup>1</sup>

*Dihydroxylation des sucres cyanométhyléniques **1** et **4*** — À une solution maintenue à 0° de 115 mg (0,43 mmole) d'un mélange des quatre sucres insaturés<sup>10</sup> *cis*-**1**, *trans*-**1**, *cis*-**4**, *trans*-**4** ( $1:4=1:1$ ) dans 3 ml d'acétone anhydre on ajoute 68 mg (0,43 mmole) de permanganate de potassium Un nouvel équiv de réactif est ajouté après 1,5 h, un autre après 3 h Après 4 h, la réaction est terminée (contrôlé par

c c m et c g 1) Après addition de 50 ml d'eau glacée, le milieu réactionnel est agité pendant 25 min puis extrait par 3 × 20 ml d'acétate d'éthyle Les extraits réunis, séchés ( $MgSO_4$ ), filtrés et concentrés fournissent par distillation ( $150^\circ/10^{-3}$  torr) 84 mg d'un sirop comportant 66 % (c g 1) d'un mélange en parties égales de **2** et **5** (rendement 47 %) Lorsqu'on traite dans les mêmes conditions un mélange de *cis*-**1** et de *trans*-**1** on obtient exclusivement **2**

*Méthyl-4-désoxy-4-C-formyl-2,3-O-isopropylidène-α-D-mannopyranoside* (**2**) — Ce composé obtenu comme décrit au paragraphe précédent n'a pas été débarrassé de traces d'impuretés et utilisé tel quel pour la préparation de **3**, c c m (Réact III, V, VI)  $R_F$  0,63 (Solv A), 0,30 (Solv B), c g 1 (A)  $V_R$  1195 ml

*Méthyl-4-désoxy-4-C-formyl-2,3-O-isopropylidène-β-L-gulo(?)pyranoside* (**5**). — Ce composé a été obtenu selon la technique décrite dans les paragraphes précédents mais il n'a pas été isolé, c c m (Réact III, V, VI) ·  $R_F$  0,28 (Solv A), 0,08 (Solv B), c g 1 (A)  $V_R$  1135 ml

*O-Méthyloxime du méthyl-4-désoxy-4-C-formyl-2,3-O-isopropylidène-α-D-manno-pyranoside* (**3**) — Une solution de **2** (100 mg, 0,35 mmole), 600 mg d'hydrogénocarbonate de potassium et 58,5 mg (0,70 mmole) de chlorhydrate de méthoxyamine ( $\alpha$ -méthylhydroxylamine) dans un mélange de 1 ml d'eau et 11 ml de méthanol est portée à reflux et l'évolution de la réaction suivie par c c m (Solv A) et c g 1 On ajoute 0,7 mmole de chlorhydrate de méthoxyamine après 0,7 h, puis 0,2 mmole après 1,5 h Lorsque la réaction est terminée (2 h), le mélange est filtré, concentré et extrait par 3 × 30 ml d'ether Les extraits éthérisés réunis et sechés ( $MgSO_4$ ) fournissent par évaporation du solvant 118 mg d'un sirop contenant 85 % (rdt 90 %) de **3** (c g 1) Le sirop cristallise lentement à 4° et fournit après 2 recristallisations (éther-hexane) l'échantillon analytique, p f 107,5–109°, c c m  $R_F$  0,63 (Solv A), 0,30 (Solv B), c g 1 (A)  $V_R$  1390 ml, spectre i r  $\lambda_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  2,90 (OH), 7,26 et 7,30 (CMe<sub>2</sub>), 9,30, 9,90, 9,53, 9,00, 3,47, 8,76, 2,90, 10,28, 8,28, 3,40  $\mu\text{m}$ ; données de r m n (60 MHz)  $\tau$  2,36 (s, 1 p, –CH=NO–), 4,97 (s, 1 p, H-1), 5,66 (s, 2 p, H-2, H-3), 6,08 (s, 3 p, NOME), 6,10 (m, 1 p, H-5), 6,12 (s, 1 p, OH), 6,50 (m, 2 p, H<sub>2</sub>-6), 6,53 et 6,60 (2 s, 2 × 3 p, OMe), 8,58 et 8,68 (2 s, 2 × 3 p, CMe<sub>2</sub>), s m (B) · 305 ( $M^+$ ), 290 ( $M^+ - \text{Me}$ ), 274 ( $M^+ - \text{OMe}$ ), 145 (100), 114 (81,5), 73 (78), 115 (55,5), 85 (44,5), 45 (29,5), 87 (26), 129 (26), 59 (26), 100 (22), 290 (22)

*Anal* Calc pour  $C_{13}H_{23}NO_7$  (305,32) C, 51,14, H, 7,59, N, 4,59 Trouvé C, 51,18, H, 7,73, N, 4,61

*O-Méthyloxime du méthyl-4-désoxy-4-C-formyl-2,3-O-isopropylidène-β-L-gulo(?)pyranoside* (**6**) — Ce composé n'a pas été isolé mais identifié dans un mélange des deux O-méthyloximes **3** et **6** obtenues comme décrit pour **3** à partir d'un mélange de **2** et **5**, c c m (Réact III)  $R_F$  0,37 (Solv A), 0,15 (Solv B), c g 1 (A)  $V_R$  1690 ml

*Désulfuration-hydrogénéation<sup>8</sup> des sucres insaturés cis- et trans-7* — Une solution d'un mélange de sucres méthylthiométhyléniques *cis*- et *trans*-**7** (720 mg, 2,48 mmoles) dans 65 ml d'éthanol 70 % est chauffée à reflux en présence de nickel de Raney (3,6 g), préparé<sup>22</sup> en ajoutant, par petites fractions, 44 g d'un alliage Ni-Al (1 1) à une solution d'hydroxyde de sodium de 57,2 g pour 220 ml d'eau, tout en main-

tenant la température à 75°, après refroidissement du mélange le nickel de Raney est décanté dans un cylindre gradué de 500 ml et lavé jusqu'à neutralité des eaux de lavage. Le cours de la réaction de **7** est suivi par c g l, après 1,1 h le composé intermédiaire **8** est intégralement consommé. Par filtration et concentration du milieu réactionnel on obtient 535 mg (88 %) d'un mélange de **9** et **10** dans un rapport 47/53 (c g l). Ces composés sont séparés par c g l préparative [ $V_R$  9000 ml (**9**) et 11 400 ml (**10**)].

*Méthyl-4-desoxy-2,3-O-isopropylidène-4-C-méthyl-6-O-méthyl- $\alpha$ -D-mannopyranoside (9)* — Le composé est obtenu sous forme de sirop, c c m (Réact III)  $R_F$  0,67 (Solv A), 0,38 (Solv B), c g l (A)  $V_{RR}^{160^\circ}$  0,17,  $V_{RR}^{180^\circ}$  0,22,  $[\alpha]_D^{19} +24,2^\circ$  (c 1,4, chloroforme), spectre  $^1\text{H}$   $\tau$   $J_{\max}^{f1m}$  7,27 et 7,33 (CMe<sub>2</sub>), 9,22, 9,54, 8,76, 9,56, 9,04, 8,95, 8,23, 8,06, 3,46, 7,27  $\mu\text{m}$ ; données de  $^1\text{H}$  m n (100 MHz)  $\tau$  5,08 (d, 1 p,  $J_{1,2}$  1 Hz, H-1), 6,08 (dd, 1 p,  $J_{2,3}$  5,4 Hz, H-2), 6,23 (dd, 1 p,  $J_{3,4}$  9 Hz (H-3), 6,38–6,77 (m, 3 p, H-5, H<sub>2</sub>-6), 6,59 (s, 6 p, OMe), 8,30 (m, 1 p, H-4), 8,55 et 8,70 (2 s, 2  $\times$  3 p, CMe<sub>2</sub>), 9,07 (d, 3 p,  $J_{4,4'}$  6,6 Hz, H<sub>3</sub>-4'), s m (A) 246 (M<sup>+</sup>), 321 (M<sup>+</sup>–OMe), 215 (M<sup>+</sup>–OMe), 201 (M<sup>+</sup>–CH<sub>2</sub>OMe), 100 (100), 45 (96,5), 43 (72), 85 (69), 83 (46), 55 (40,5), 58 (39,5), 71 (38,5), 115 (38,5), 59 (35).

*Anal* Calc pour C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub> (246,30) C, 58,51, H, 9,08 Trouvé C, 58,48, H, 9,15

*Méthyl-4-désoxy-2,3-O-isopropylidene-4-C-méthyl-6-O-méthyl- $\alpha$ -D-talopyranoside (10)* — Sirop, c c m (Réact III)  $R_F$  0,67 (Solv A), 0,38 (Solv B), c g l (A)  $V_{RR}^{160^\circ}$  0,21,  $V_{RR}^{180^\circ}$  0,27,  $[\alpha]_D^{19} +82,3^\circ$  (c 1,35, chloroforme), spectre  $^1\text{H}$   $\tau$   $J_{\max}^{f1m}$  7,27 et 7,37 (CMe<sub>2</sub>), 9,24, 9,60, 8,72, 8,94, 8,26, 9,42, 3,47, 7,27, 9,94, 8,04  $\mu\text{m}$ , données de  $^1\text{H}$  m n (100 MHz)  $\tau$  5,33 (d, 1 p,  $J_{1,2}$  1,2 Hz, H-1), 5,76 (dd, 1 p,  $J_{2,3}$  7 Hz, H-3) 6,03 (dd, 1 p, H-2), 6,05 (ddd, 1 p,  $J_{4,5}$  5,6 Hz,  $J_{5,6a}$  8,0 Hz,  $J_{5,6b}$  3,8 Hz, H-5), 6,33 (dd, 1 p,  $J_{6,6'}$  10 Hz, Ha-6), 6,57 (dd, 1 p, Hb-6), 6,63 et 6,66 (2 s, 2  $\times$  3 p, OMe), 7,66 (ddq, 1 p, H-4), 8,54 et 8,72 (2 s, 2  $\times$  3 p, CMe<sub>2</sub>), 9,03 (d, 3 p,  $J_{4,4'}$  7,6 Hz, H<sub>3</sub>-4'), s m (A) 246 (M<sup>+</sup>), 231 (M<sup>+</sup>–Me), 215 (M<sup>+</sup>–OMe), 201 (M<sup>+</sup>–CH<sub>2</sub>OMe), 100 (100), 45 (97), 43 (58,5), 85 (56,5), 83 (43,5), 115 (35), 56 (34,5), 59 (34), 55 (29,5), 71 (21).

*Anal* Calc pour C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub> (246,30) C, 58,51, H, 9,08 Trouvé C, 58,41, H, 9,13

*Méthyl-4-désoxy-2,3-O-isopropylidene-4-C-methyl-6-O-méthyl- $\beta$ -L-gulo- (17) et -allopuranosides (18)* — Le même mélange de **17** et **18** peut être obtenu à partir de l'un ou l'autre des isomères géométriques de **11**. Une solution de 150 mg (0,51 mmole) de *cis*-**11** dans l'éthanol 75% (15 ml) est chauffée à reflux pendant 1 h 40 min en présence de nickel de Raney fraîchement préparé (2,25 g). La filtration et la concentration du mélange réactionnel conduisent à un mélange de **17** et **18** dans un rapport de 18/7 (ou 7/18) (c g l). Ce mélange possède les propriétés suivantes: Sirop, c c m  $R_F$  0,67 (Solv A), 0,38 (Solv B), c g l  $\cdot V_R$  3040 ml et 3860 ml (rapport 18/7).

*Méthyl-2,3-O-isopropylidene-6-O-méthyl- $\alpha$ -D-talopyranoside (20)* — À une solution de 418 mg (1,7 mmole) de **19** (Réf 8) dans 70% l'éthanol (12,5 ml), on ajoute goutte à goutte en 10 min à 20° une solution de borohydrure de sodium (475 mg,

12,5 mmoles) dans l'éthanol 70% (12,5 ml). Après 40 min on ajoute 75 ml d'eau et maintient à 20° pendant 1 h. Après ce temps, le milieu réactionnel est extrait avec 4 × 50 ml d'acétate d'éthyle. Les extraits réunis, séchés ( $\text{MgSO}_4$ ), filtrés, concentrés fournissent par distillation (150°/2  $10^{-2}$  torr) 289 mg (68,5%) de **20** exempt de son épimère en **C-4 25** (c g 1), sirop, c c m (Réact III).  $R_F$  0,65 (Solv D), c g 1 (A)  $V_{RR}^{160^\circ}$  0,62,  $V_{RR}^{180^\circ}$  0,67;  $[\alpha]_D^{25} +33,1^\circ$  (c 1,3, chloroforme), spectre 1 r  $\lambda_{\max}^{\text{film}}$  2,88 (OH), 7,26 et 7,32 ( $\text{CMe}_2$ ), 9,22, 8,75, 8,71, 8,24, 8,33, 9,79, 9,55, 3,44, 7,99, 7,26  $\mu\text{m}$ , données de r m n (100 MHz)  $\tau$  5,02 (d, 1 p,  $J_{1,2}$  1 Hz, H-1), 5,78 (dd, 1 p,  $J_{2,3}$  6,4 Hz,  $J_{3,4}$  4,8 Hz, H-3), 5,95 (ddd, 1 p,  $J_{2,4}$  (?) 1 Hz, H-2), 6,04–6,40 (m, 4 p, H-4, H-5, H<sub>2</sub>-6), 6,59 et 6,60 (2 s, 2 × 3 p, OMe), 8,42 et 8,62 (2 s, 2 × 3 p,  $\text{CMe}_2$ ), s m (A) 248 ( $M^+$ ), 233 ( $M^+ - \text{Me}$ ), 217 ( $M^+ - \text{OMe}$ ), 203 ( $M^+ - \text{CH}_2\text{OMe}$ , très faible), 100 (100), 45 (63), 43 (52), 85 (51,5), 59 (35), 71 (26,6), 87 (20,5), 69 (18,5), 55 (17,7), 101 (16,7).

*Anal.* Calc pour  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_6$  (248,27) C, 53,22, H, 8,12 Trouvé C, 53,02; H, 8,25

**Méthyl-4-O-acétyl-2,3-O-isopropylidène-6-O-méthyl- $\alpha$ -D-talopyranoside (21)** — On agite à l'abri de l'humidité pendant 77 h une solution de 206 mg (0,83 mmole) de **20** dans un mélange d'anhydride acétique (2 ml) et de pyridine (4 ml). Après partage du milieu réactionnel entre eau et chloroforme, on obtient par évaporation de la phase organique 240 mg d'un sirop qui cristallise à 4° et à partir duquel on obtient par recristallisation (éther-hexane) 198 mg (82%) de **21**, p f 43,8–45°, c c m (Réact III)  $R_F$  0,57 (Solv A), 0,23 (Solv B), 0,80 (Solv D), c g 1.  $V_{RR}^{180^\circ}$  1,0,  $[\alpha]_D^{20} +38,3^\circ$  (c 0,85, chloroforme), spectre 1 r  $\lambda_{\max}^{\text{KBr}}$  5,75 (C=O), 7,27 et 7,33 ( $\text{CMe}_2$ ), 8,08 (C—O—C), 9,21, 8,08 (é l), 5,75, 9,78, 8,25, 8,73, 8,34, 7,33, 7,27, 9,52  $\mu\text{m}$ , données de r m n (60 MHz)  $\tau$  4,74 (dd, 1 p,  $J_{3,4}$  5,3 Hz,  $J_{4,5}$  2,5 Hz, H-4), 5,04 (s, 1 p, H-1), 5,60 (dd, 1 p,  $J_{2,3}$  6,3 Hz, H-3), 5,90 (d, 1 p, H-2), 5,82–6,10 (m, 1 p, H-5), 6,37–~6,57, (m, 2 p, H<sub>2</sub>-6), 6,56 et 6,63 (2 s, 2 × 3 p, OMe), 7,84 (s, 3 p, OAc), 8,49 et 8,64 (2 s, 2 × 3 p,  $\text{CMe}_2$ ), s m (A) 275 ( $M^+ - \text{Me}$ ), 259 ( $M^+ - \text{OMe}$ ), 245 ( $M^+ - \text{CH}_2\text{OMe}$ ), 215 ( $M^+ - \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ), 43 (100), 100 (46,5), 85 (37,5), 45 (31,2), 83 (25,0), 71 (20,1), 73 (19), 57 (15,1), 97 (13,1), 69 (12,2).

*Anal.* Calc pour  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_7$  (290,31) C, 53,78; H, 7,64 Trouvé C, 53,86, H, 7,79

**Méthyl-4-O-(3,5-dinitrobenzoyl)-2,3-O-isopropylidène-6-O-méthyl- $\alpha$ -D-talopyranoside (22)** — On opère comme pour la préparation de **21**. À partir de 175 mg (0,7 mmole) de **20**, 220 mg (0,96 mmole) de chlorure de 3,5-dinitrobenzoyle et 3,5 ml de pyridine, on obtient après recristallisation (éthanol-eau) 237 mg (76%) de **22**, p f 124,5–125,2°; c c m. .  $R_F$  0,67 (Solv A), 0,22 (Solv. B),  $[\alpha]_D^{28} +35,6^\circ$  (c 1,5, chloroforme), spectre 1 r  $\lambda_{\max}^{\text{KBr}}$  5,79 (C=O), 6,24, 6,76 et 6,94 (aryle), 6,45 ( $\text{NO}_2$ ), 7,24 et 7,30 ( $\text{CMe}_2$ ), 7,42 ( $\text{NO}_2$ ), 9,14, 7,85, 6,45, 8,74, 7,42, 9,76, 9,29, 13,65, 5,79, 9,08  $\mu\text{m}$ ; données de r m n (100 MHz) :  $\tau$  0,82 (m, 3 p, aryle), 4,46 (dd, 1 p,  $J_{3,4}$  5,3 Hz,  $J_{4,5}$  2,2 Hz, H-4), 4,96 (s, 1 p, H-1), 5,51 (dd, 1 p,  $J_{2,3}$  6,6 Hz, H-3), 5,84 (d, 1 p, H-2), 5,88 (dt, 1 p,  $J_{5,6}$  6 Hz, H-5), 6,39 (d, 2 p, H<sub>2</sub>-6), 6,50 et 6,69 (2 s, 2 × 3 p, OMe), 8,68 et 8,80 (2 s, 2 × 3 p,  $\text{CMe}_2$ ); s m (A) . 442 ( $M^+$ ), 427 ( $M^+ -$

Me), 411 ( $M^+ - OMe$ ), 397 ( $M^+ - CH_2OMe$ ), 45 (100), 100 (99), 43 (68), 195 (67,5), 85 (42,5), 73 (41,3), 75 (30,7), 149 (27,4), 427 (25,4), 97 (24)

*Anal.* Calc pour  $C_{18}H_{22}N_2O_{11}$  (442,38) C, 48,87; H, 5,02; N, 6,31 Trouvé C, 49,02; H, 5,16, N, 6,30

*Méthyl-4-O-acétyl-2,3-O-isopropylidène-6-O-méthyl- $\alpha$ -D-mannopyranoside (26)*

— On soumet à l'acétylation par un mélange d'anhydride acétique (2 ml) et de pyridine (4 ml) pendant 2,5 h, selon les conditions décrites pour la préparation de **21**, 394 mg (1,59 mmole) de **25**. On obtient 452 mg (98 %) d'un sirop homogène par c.c.m. (Réact III).  $R_F$  0,60 (Solv. A), 0,30 (Solv. B), 0,84 (Solv. C); c g 1 (A) :  $V_{RR}^{180^\circ}$  0,59,  $[\alpha]_D^{20} + 10,3^\circ$  (c 1,3, chloroforme), spectre  $\text{I r}$   $\lambda_{\max}^{\text{film}}$  5,74 (C=O), 7,25 et 7,31 (CMe<sub>2</sub>) 9,17, 8,20, 8,07, 9,60, 9,73, 8,79, 8,88, 5,74, 7,31, 7,25  $\mu\text{m}$ , données de  $\text{r m n}$  (100 MHz)  $\tau$  5,02 (dd, 1 p,  $J_{3,4}$  6,8 Hz,  $J_{4,5}$  10 Hz, H-4), 5,06 (d, 1 p,  $J_{1,2}$  0,8 Hz, H-1), 5,80 (dd, 1 p,  $J_{2,3}$  5,5 Hz, H-3), 5,89 (dd, 1 p, H-2), 6,24 (m, 1 p,  $J_{5,6}$  5,0 Hz, H-5), 6,57 (d, 2 p, H<sub>2</sub>-6), 6,60 et 6,64 (2 s, 2  $\times$  3 p, OMe), 7,82 (s, 3 p, OAc), 8,44 et 8,66 (2 s, 2  $\times$  3 p, CMe<sub>2</sub>), s m (A) 275 ( $M^+ - Me$ ), 259 ( $M^+ - OMe$ ), 245 ( $M^+ - CH_2OCH_3$ ), 215 (275 -  $CH_3CO_2H$ ), 185 (245 -  $CH_3CO_2H$ ), 43 (100), 100 (51,4), 45 (39), 85 (30,4), 73 (22), 99 (14,2), 275 (13,4), 97 (12,7), 87 (12,4), 59 (11,7)

*Anal.* Calc pour  $C_{13}H_{22}O_7$  (290,31). C, 53,78; H, 7,64. Trouvé C, 53,72, H, 7,80

*Méthyl-4-O-(3,5-dinitrobenzoyl)-2,3-O-isopropylidène-6-O-méthyl- $\alpha$ -D-mannopyranoside (27)* — En opérant comme décrit au paragraphe précédent on obtient, à partir de **25** (415 mg, 1,67 mmole), de chlorure de 3,5-dinitrobenzoyle (524 mg, 2,26 mmoles) et de pyridine (8 ml), 632 mg (85 %) de **27**, c.c.m. (Réact I, III)  $R_F$  0,80 (Solv. A), 0,33 (Solv. B);  $[\alpha]_D^{28} + 6^\circ$  (c 1,6, chloroforme), spectre  $\text{I r}$   $\lambda_{\max}^{\text{KBr}}$  5,75 (C=O), 6,25, 6,78 et 6,95 (aryle), 6,48 (NO<sub>2</sub>), 7,28 et 7,31 (CMe<sub>2</sub>), 7,46 (NO<sub>2</sub>), 9,11-9,31 (el), 7,46, 7,88, 8,58, 13,86, 6,48, 9,88, 8,81, 13,69, 5,75  $\mu\text{m}$ ; données de  $\text{r m n}$  (100 MHz)  $\tau$  0,80-0,92 (m, 3 p, aryle), 4,66 (dd, 1 p,  $J_{3,4}$  7,5 Hz,  $J_{4,5}$  10 Hz, H-4), 5,00 (d, 1 p,  $J_{1,2}$  0,8 Hz, H-1), 5,59 (dd, 1 p,  $J_{2,3}$  5,6 Hz, H-3), 5,79 (dd, 1 p, H-2), 6,04 (m, 1 p,  $J_{5,6}$  5,0 Hz, H-5), 6,48 (d, 2 p, H<sub>2</sub>-6), 6,55 et 6,72 (2 s, 2  $\times$  3 p, OMe), 8,40 et 8,65 (2 s, 2  $\times$  3 p, CMe<sub>2</sub>), s m (A) 442 ( $M^+$ ), 427 ( $M^+ - Me$ ), 411 ( $M^+ - OMe$ ), 397 ( $M^+ - CH_2OMe$ ), 45 (100), 100 (84), 43 (66), 195 (65), 85 (61,5), 73 (38,8), 427 (33,5), 75 (30,8), 149 (25,4), 59 (21)

*Anal.* Calc pour  $C_{18}H_{22}N_2O_{11}$  (442,38) C, 48,87; H, 5,02, N, 6,31 Trouvé C, 48,91, H, 5,07, N, 6,22

*Méthyl-2,3-di-O-acétyl-4-désoxy-4-C-méthyl-6-O-méthyl- $\alpha$ -D-mannopyranoside (14).* — Une solution de 200 mg (0,81 mmole) de **9** dans un mélange d'acide chlorhydrique 0,3M (4,2 ml) et d'éthanol abs (1,8 ml) (pH 1,4) est maintenue pendant 5,5 h à 20°. Après ce temps, l'hydrolyse est terminée (c.c.m., Solv. A et B, Réact. III, IV), le milieu réactionnel est neutralisé (carbonate d'argent sur Célite) et filtré, et la solution fournit par évaporation un sirop (**13**, 137 mg, 82 %) homogène par c.c.m. ( $R_F$  0,1, Solv. A), qui est acétylé selon les modalités décrites ci-dessus au moyen d'anhydride acétique (2,5 ml) et de pyridine (5 ml). On obtient après purification par c.c.m. préparative (Solv. E) 101 mg (53 %) de **14**, sirop, c.c.m. (Réact. III)  $R_F$  0,53 (Solv. A),

0,25 (Solv B),  $R_F$  0,38 (Solv E), c g l (A)  $\nu_{RR}^{160^\circ}$  0,78,  $\nu_{RR}^{180^\circ}$  0,77,  $[\alpha]_D^{19} +23,7^\circ$  (*c* 1,5, chloroforme); spectre i r .  $\lambda_{\text{max}}^{\text{film}}$  5,72 (C=O), 5,72, 8,04, 8,17, 9,23, 9,79, 9,64, 9,02, 9,75, 7,33, 8,29  $\mu\text{m}$ , données de r m n (100 MHz, benzène-*d*<sub>6</sub>)  $\tau$  4,57 (dd, 1 p,  $J_{1,2}$  2 Hz,  $J_{2,3}$  3,2 Hz, H-2), 4,73 (dd, 1 p,  $J_{3,4}$  11,0 Hz, H-3), 5,37 (d, 1 p, H-1), 6,44 (dt, 1 p,  $J_{4,5}$  11,0 Hz,  $J_{5,6}$  4 Hz, H-5), 6,62 (d, 2 p, H-2), 6,84 et 6,92 (2 s, 2  $\times$  3 p, OMe), 7,60 (ddq,  $J_{4,4}$  6,6 Hz, H-4), 8,26 et 8,29 (2 s, 2  $\times$  3 p, CMe<sub>2</sub>), 9,20 (d, 3 p, H<sub>3</sub>-4'), s m (A) . 259 (M<sup>+</sup>-OMe), 245 (M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>OMe), 199 (259-CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H), 185 (245-CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H), 43 (100), 45 (17,2), 96 (15,3), 125 (13,3), 112 (10,4), 58 (8,7), 74 (8,1), 83 (8,1), 85 (7,9), 71 (7,5)

*Anal.* Calc pour C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub> (290,32) C, 53,77, H, 7,63 Trouvé C, 53,91; H, 7,59

**Méthyl-2,3-di-O-acétyl-4-desoxy-4-C-méthyl-6-O-méthyl- $\alpha$ -D-talopyranoside (16)**

— L'hydrolyse de **10** effectuée dans les mêmes conditions que celle de **9** conduit en 2 h à **15** ( $R_F$  0,13, Solv A) avec un rendement de 90 %. Par acétylation dans les conditions décrites précédemment, **15** conduit à **16** avec un rendement de 55 % après purification par c c m préparative, sirop, c c.m. (Réact III)  $R_F$  0,62 (Solv A), 0,30 (Solv B), 0,46 (Solv E), c g l (A)  $\nu_{RR}^{180^\circ}$  1,0,  $[\alpha]_D^{19} +81,2^\circ$  (*c* 2,0, chloroforme), spectre i r  $\lambda_{\text{max}}^{\text{film}}$  5,74 (C=O), 5,74, 8,05, 8,18, 9,32, 9,60, 9,04, 8,84, 8,96, 7,33, 9,90  $\mu\text{m}$ , données de r m n (100 MHz)  $\tau$  4,82 (dd, 1 p,  $J_{2,3}$  4,0 Hz,  $J_{3,4}$  5,5 Hz, H-3), 4,99 (ddd, 1 p,  $J_{1,2}$  1,1 Hz,  $J_{2,4}$  (?) 1,1 Hz, H-2), 5,37 (d, 1 p, H-1), 5,91 (ddd, 1 p,  $J_{4,5}$  2,6 Hz,  $J_{5,6a}$  7,1 Hz,  $J_{5,6b}$  5,2 Hz, H-5), 6,50 (dd, 1 p,  $J_{6a,6b}$  10,0 Hz, Ha-6), 6,66 (dd, 1 p (Hb-6), 6,67 et 6,68 (2 s, 2  $\times$  3 p, OMe), 7,95 (m, 1 p, H-4), 7,97 et 8,03 (2 s, 2  $\times$  3 p, OAc), 9,01 (d, 3 p,  $J_{4,4}$  6,5 Hz, H<sub>3</sub>-4'), s m (A) 259 (M<sup>+</sup>-OMe), 245 (M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>OMe), 199 (259-CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H), 43 (100), 45 (19,4), 96 (15,8), 58 (15,1), 102 (12), 74 (8,8), 144 (8,7), 71 (6,6), 85 (6,6), 97 (6,6)

*Anal.* Calc pour C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub> (290,32) C, 53,77, H, 7,63 Trouvé C, 53,84, H, 7,59

**Méthyl-2,3,4-tri-O-acétyl-6-O-méthyl- $\alpha$ -D-talopyranoside (24)** — Le résidu de la solvolysé de 367 mg (1,48 mmole) de **20** selon les conditions décrites précédemment est acétylé en 52 h (c c m) par l'anhydride acétique (3 ml) et la pyridine (6 ml). Le sirop obtenu (490 mg) cristallise à 4°. On obtient par recristallisation (éther-hexane) 327 mg (67 %) de cristaux blancs homogènes par c c m, p f 70-71°; c c m (Réact III)  $R_F$  0,32 (Solv A), 0,12 (Solv B), 0,68 (Solv D), c g l (A)  $\nu_{RR}^{180^\circ}$  2,38,  $[\alpha]_D^{23} +65,5^\circ$  (*c* 1,3, chloroforme), spectre i r  $\lambda_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  5,72 (C=O), 5,72, 8,14, 7,95, 9,15-9,35 (é1), 8,78, 9,00, 7,30, 9,73, 8,26, 9,55  $\mu\text{m}$ , données de r m n (100 MHz)  $\tau$  4,62-4,76 (m, 2 p, H-3, H-4), 4,89 (m, 1 p, H-2), 5,20 (d, 1 p,  $J_{1,2}$  1,2 Hz, H-1), 5,84 (t el, 1 p,  $J_{4,5}$  <2 Hz,  $J_{5,6a}$  6,2 Hz,  $J_{5,6b}$  5,8 Hz H-5), 6,43 (dd, 1 p,  $J_{6a,6b}$  10,2 Hz, Ha-6), 6,55 (dd, 1 p, Hb-6), 6,59 et 6,64 (2 s, 2  $\times$  3 p (OMe), 7,88 et 8,03 (2 s, 6 et 3 p, OAc), s m (B) 334 (M<sup>+</sup>), 303 (M<sup>+</sup>-OMe), 289 (M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>OMe), 43 (100), 113 (36), 102 (30,2), 112 (29), 87 (27,9), 157 (26,7), 145 (22), 115 (21), 98 (21), 140 (16,6).

*Anal.* Calc pour C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>9</sub> (334,32) C, 50,29; H, 6,63 Trouvé C, 50,36, H, 6,66

*Méthyl-6-O-méthyl- $\alpha$ -D-talopyranoside* (23) — Sur une solution de **24** (195 mg, 0,59 mmole) dans le méthanol (3 ml) on effectue une désacétylation selon Zemplén<sup>23</sup> au moyen d'une solution méthanolique de méthylate de sodium 0,15M (0,1 ml). On obtient 98 mg (80%) d'un sirop incolore, c cm (Réact III, IV)  $R_F$  0,06 (Solv A), 0,40 (Solv D),  $[\alpha]_D^{25} +88,8^\circ$  (*c* 1,25, chloroforme), spectre  $^1\text{H}$   $\lambda_{\max}^{\text{film}}$  2,98 (OH), 9,09, 9,40, 2,98, 8,84, 3,46, 10,06, 10,29, 10,17, 8,35, 6,89  $\mu\text{m}$ , données de  $^1\text{H}$  m n (60 MHz)  $\tau$  5,10 (s, 1 p H-1), 5,43–6,38 (m, 9 p, H-2, H-3, H-4, H-5, H<sub>2</sub>-6, 3  $\times$  OH), 6,55 (s, 6 p, OMe), s m (A) 43 (100), 60 (47), 44 (43,1), 58 (36,6), 45 (31,9), 49 (26,6), 74 (24,8), 73 (16,7), 31 (16,5), 84 (16)

*Anal* Calc pour C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> (208,21) C, 46,11, H, 7,73 Trouvé C, 46,41; H, 7,82

*Méthyl-4-O-acétyl- $\alpha$ -D-mannopyranoside* (28) — Une solution de **26** (300 mg, 10,3 mmoles) dans un mélange d'éthanol (2,6 ml) et d'acide chlorhydrique 0,3M (6,3 ml) (pH de la solution 1,4) est maintenue pendant 7 h à 20°. On obtient par c cm préparative (Solv D) du milieu réactionnel 117 mg (45%) de **28**, sirop, c cm (Réact III, IV)  $R_F$  0,06 (Solv A), 0,42 (Solv D),  $[\alpha]_D^{23} +66,8^\circ$  (*c* 1,2, chloroforme), spectre  $^1\text{H}$   $\lambda_{\max}^{\text{film}}$  2,95 (OH), 5,75 (C=O), 8,07 (C—O—C), 9,56, 8,07, 9,36, 9,05, 8,84, 5,75, 2,95, 10,25, 7,30, 3,45  $\mu\text{m}$ , données de  $^1\text{H}$  m n (100 MHz)  $\tau$  4,91 (t, 1 p,  $J_{3,4} = J_{4,5} = 9,5$  Hz, H-4), 5,21 (s, 1 p, H-1), 6,22 (m, 5 p, H-2, H-3, H-5, 2  $\times$  OH), 6,51 (d, 2 p,  $J_{5,6} = 4$  Hz, H<sub>2</sub>-6), 6,59 et 6,60 (2 s, 2  $\times$  3 p, OMe), 7,89 (s, 3 p, OAc), s m (A) 219 (M<sup>+</sup>—OMe), 205 (M<sup>+</sup>—CH<sub>2</sub>OMe), 145 (205—CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H), 43 (100), 45 (27), 74 (19,2), 60 (15,5), 75 (13,6), 71 (12,7), 87 (12,5) 69 (9,3), 116 (9,1), 85 (7,1)

*Anal* Calc pour C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub> (250,25) C, 47,99, H, 7,25 Trouvé C, 48,12, H, 7,21

## RÉFÉRENCES

- 1 J M J TRONCHET ET J M CHALET, *Carbohydr Res*, 25 (1972) 263
- 2 J M CHALET, *These de Doctorat es Sciences* n° 1583, Université de Genève, Suisse, 1971
- 3 L HOUGH ET A C RICHARDSON, dans S COFFEY (Éd.), *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*, Vol I F, Elsevier, Amsterdam, 1967, p 529
- 4 J S BURTON, W G OVEREND ET N R WILLIAMS, *Chem Ind* (London), (1961) 175
- 5 J R DYER, W E McCONIGAL ET K C RICE, *J Amer Chem Soc*, 87 (1965) 654
- 6 J M J TRONCHET ET J TRONCHET, *C R Acad Sci, Paris, Ser. C*, 267 (1968) 626, *Helv Chim Acta*, 53 (1970) 1174
- 7 J M J TRONCHET, J M BOURGEOIS, R GRAF ET J TRONCHET, *C R Acad Sci, Paris, Ser. C*, 269 (1969) 420
- 8 J M J TRONCHET ET J M CHALET, *Helv Chim Acta*, 53 (1970) 364
- 9 J M J TRONCHET ET J M BOURGEOIS, *Helv Chim Acta*, 53 (1970) 1463
- 10 J M J TRONCHET, J M BOURGEOIS, J M CHALET, R GRAF, R GURNY ET J TRONCHET, *Helv Chim Acta*, 54 (1971) 687
- 11 J M J TRONCHET ET R GRAF, résultats non publiés
- 12 R TULL, R E JONES, S A ROBINSON ET M TISHLER, *J Amer Chem Soc*, 77 (1955) 196
- 13 G ROSENKRANZ, S KAUFMANN ET J ROMO, *J Amer Chem Soc*, 71 (1949) 3689, J ROMO, M ROMERO, C DJERASSI ET G ROSENKRANZ, *ibid*, 73 (1951) 1528
- 14 A J WATTERS, R C HOCKETT ET C S HUDSON, *J Amer Chem Soc*, 61 (1939) 1528
- 15 G DESCOTES F CHIZAT ET J. C MARTIN, *Bull Soc Chim Fr*, (1970) 2304
- 16 P. L DURETTE ET D. HORTON, *Carbohydr Res*, 18 (1971) 57 et travaux cités dans ce travail

- 17 J F STODDART, *Stereochemistry of Carbohydrates*, Wiley-Interscience, New York, 1971, p 54.
- 18 D HORTON ET W. N TURNER, *J Org Chem*, 30 (1965) 3387
- 19 P M COLLINS ET W. G OVEREND, *J Chem Soc*, (1965) 1912.
- 20 J M J TRONCHET, F BARBALAT-REY ET J. M CHALET, résultats non publiés
- 21 S MITSUI ET A KASAHARA, dans J ZABICKY (Ed.), *The Chemistry of Alkenes*, Vol 2, Interscience, New York, 1970, p 175
- 22 L F. FIESER ET M. FIESER, *Reagents for Organic Synthesis*, Wiley, New York, 1967, p 729
- 23 G ZEMPLÉN ET A KUNZ, *Ber*, 56 (1923) 1705