

3-C-(ACYLMÉTHYLÈNE)-3-DÉSOXY-1,2:5,6-DI-*O*-ISOPROPYLIDÈNE- α -D-*ribo*- ET -*xylo*-HEXOFURANOSSES*

JEAN M. J. TRONCHET† ET BERNARD GENTILE

Institut de Chimie Pharmaceutique de l'Université, 30, quai E. Ansermet,
1211 Genève 4 (Suisse)

(Reçu le 23 décembre 1974; accepté sous forme révisée le 4 avril 1975)

ABSTRACT

1,2:5,6-Di-*O*-isopropylidene- α -D-*ribo*- and -*xylo*-hexofuranos-3-uloses (**1** and **2**) were treated with the following stabilized phosphorus ylides: (ethoxycarbonylmethylene)triphenylphosphorane, (acetylmethylene)triphenylphosphorane, and (benzoylmethylene)triphenylphosphorane. With the keto sugar having a *xylo* configuration, a mixture of the geometrical isomers of expected α,β -unsaturated esters or of the enones was obtained in excellent yield. In addition to the usual compounds, the keto sugar **1** gave side-products originating from an epimerization at C-4 or from an allylic prototropy. When **1** and **2** were treated with an excess of (formylmethylene)triphenylphosphorane, they not only gave monoalkylidenation products, but they also underwent a dialkylidenation. During the course of these reactions, epimerization at C-4 in the unusual direction *xylo* to *ribo*, as well as in the more common direction, *ribo* to *xylo*, was observed. In dimethyl sulfoxide solution, the *cis*-3-C-(acetylmethylene)-3-deoxy-1,2:5,6-di-*O*-isopropylidene- α -D-*ribo*- and -*xylo*-hexofuranoses underwent, at an appreciable speed at temperatures above 100°, an allylic prototropic reaction leading to the formation of 3-deoxy-1,2:5,6-di-*O*-isopropylidene-3-C-(2-oxopropyl)- α -D-*erythro*-hex-3-enofuranose. The kinetic parameters of the allylic transposition reactions of these two compounds are very similar.

SOMMAIRE

Les 1,2:5,6-di-*O*-isopropylidène- α -D-*ribo*- et -*xylo*-hexofuranos-3-ulosés (**1** et **2**) ont été traités par des ylides du phosphore stabilisés, l'(éthoxycarbonylméthylène)-triphénylphosphorane, l'(acétylméthylène)triphénylphosphorane et le (benzoylméthylène)triphénylphosphorane. Avec le céto-sucré de configuration *xylo* (**2**) on obtient avec d'excellents rendements un mélange des isomères géométriques des esters α,β -insaturés ou des énonés attendus. Le céto-sucré **1** fournit, outre les composés

*Utilisation d'ylides du phosphore en chimie des sucres. Partie XXIV. La Réf. 1 constitue la 23^e communication de cette série. Recherche subventionnée par le Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique (subside N° 2-845-73).

†Auteur auquel doit être adressée la correspondance relative à cet article.

habituels, des produits secondaires provenant d'une épimérisation en C-4 ou d'une prototropie allylique. Traités par un excès de (formylméthylène)triphénylphosphorane, **1** et **2** fournissent non seulement les produits d'une mono-alkylidénation, mais donnent également lieu à une di-alkylidénation. Au cours de ces réactions, on peut mettre en évidence des épimérisations en C-4 aussi bien dans le sens inhabituel de *xylo* à *ribo* que dans celui, plus commun, de *ribo* à *xylo*. En solution dans le diméthylsulfoxyde, les *cis*-3-*C*-acétylméthylène-3-désoxy-1,2:5,6-di-*O*-isopropylidène- α -D-*ribo*- et -*xylo*-hexofuranoses donnent lieu, à une vitesse appréciable pour les températures supérieures à 100°, à une réaction de prototropie allylique qui conduit au 3-désoxy-1,2:5,6-di-*O*-isopropylidène-3-*C*-(2-oxopropyl)- α -D-*érythro*-hex-3-énofuranose. Les paramètres cinétiques des réactions de transposition allylique de ces deux composés sont très voisins.

INTRODUCTION

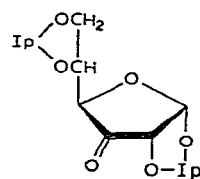
Depuis les premiers exemples² d'application de réactions de Wittig à des céto-sucres, la synthèse de sucres insaturés ramifiés par ce type de méthode a pris une extension considérable et les résultats obtenus ont fait l'objet d'une revue récente très documentée³. Nous avons nous-mêmes décrit un certain nombre de ces réactions et mis l'accent sur quelques phénomènes secondaires qui peuvent les accompagner: éliminations, transpositions allyliques, épimérisations au niveau de l'atome de carbone voisin du groupement carbonyle. Nous rapportons ci-dessous l'action de quelques ylides stabilisés portant un groupement carbonyle sur deux céto-sucres épimères en C-4, **1** et **2**.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

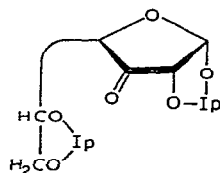
Lorsque l'on traite les céto-sucres **1** (Réf. 4) et **2** (Réf. 5) par l'un des ylides **3-5**, on obtient, avec des rendements généralement excellents, des sucres insaturés ramifiés (**7-10**). Tous ces alcènes ont pu être isolés à l'état pur sauf **10a** (c.c.m.: R_F 0,45; c.g.l.: $\nu_{RR}^{180^\circ}$ 3,37) pour lequel certains paramètres de r.m.n. [τ 3,84 (dd, 1 p, $J_{2,3'}$ 1,2 Hz, $J_{3',4}$ 1,8 Hz, H-3'), 4,16 (d, 1 p, $J_{1,2}$ 3,8 Hz, H-1), 5,33 (dd, 1 p, $J_{4,5}$ 6,0 Hz, H-4)] ont pu être extraits de spectres de mélanges de **9a** et **10a**.

Ces résultats sont rassemblés dans le Tableau I. La configuration de chacun des composés formés est établie, principalement par spectroscopie de r.m.n., sur la base d'un certain nombre de règles empiriques que nous avons antérieurement énoncées⁶. Ainsi, la mise en évidence, dans les spectres de r.m.n. des composés de configuration *ribo*, d'un couplage $^4J_{2,4}$ égal ou supérieur à 1 Hz, absent du spectre de leurs épimères *xylo*, permet de distinguer très facilement ces deux types de composés. La configuration au niveau de la double liaison (*cis** ou *trans*) est indiquée par le déplacement chimique des protons H-2 et H-4, le groupement carbonyle porté par C-3' déblindant

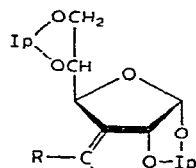
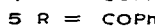
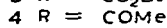
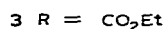
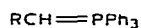
*Nous appelons *cis* les composés dans lesquels H-3' et C-2 sont en relation *cis*.



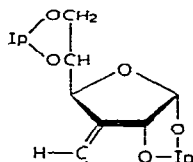
1



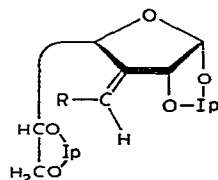
2



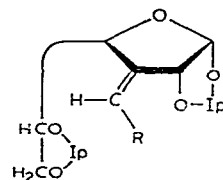
7



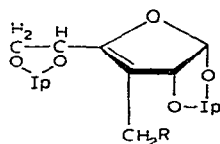
8



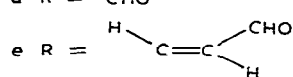
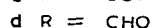
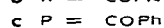
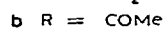
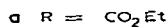
9



10



11



celui de ces deux protons allyliques avec lequel il se trouve en relation *cis*oïde. De plus, dans la série *xylo*, $J_{2,3}$ est toujours plus faible pour les composés *cis* que pour leur isomère *trans*. Dans cette même série *xylo*, le pouvoir rotatoire de l'isomère *cis* est toujours très inférieur à celui de son isomère *trans*. L'examen du Tableau I indique que, dans les conditions utilisées (solvent benzène ou chloroforme), le céto-sucre 2 ne donne pas lieu à une épimérisation. Pour le céto-sucre 1, l'inversion en C-4 est nulle dans le benzène, faible ou nulle dans le chloroforme et notable dans le *N,N*-diméthylformamide. Il semble donc que la polarité du solvant ait une certaine influence sur le déroulement du phénomène.

Lorsqu'on utilise comme ylides le (formylméthylène)triphénylphosphorane, on note deux phénomènes nouveaux (voir Tableau II): une épimérisation partielle *xylo*→*ribo* et une double réaction de Wittig conduisant aux dérivés (3-oxo-1-propényl)méthyléniques 7e-10e qui tous présentent une stéréochimie *trans* au niveau de la double liaison située en α du groupement carbonyle. Même lorsqu'on utilise un très grand excès d'ylide (9 équivalents), on n'obtient pas de triple alkyldénation. Les composés 7e-10e, 8d et 9d ont été isolés à l'état pur. En ce qui concerne 7d et 10d, ils ont été mis en évidence par r.m.n. dans des mélanges les contenant.

TABLEAU I

ACTION DES YLIDES 3-5 SUR LES FURANOS-3-ULOSES 1 ET 2^a

Ylide	Céto-sucre	Solvant	Temp. (°), (durée, h)	Rendement global (%)	Produits obtenus (%)				
					7	8	9	10	11
3	1	C ₆ H ₆	80 (1)	82,5	16	84			
		CHCl ₃	20 (120)	92	21	79			
		Me ₂ NCHO	-24 (130), 20 (3)	73	20	73	7	traces ^c	
	2	C ₆ H ₆	80 (3)	84			87	13 ^c	
		CHCl ₃	20 (120)	87			86	14 ^c	
4	1	C ₆ H ₆	80 (12)	86	23	69			8
		CHCl ₃	20 (120)	91	32	62	2	4	
		Me ₂ NCHO	20 (96)	75	26	39	14	21	
	2	C ₆ H ₆	20 (96)	75			40	60	
		CHCl ₃	20 (96)	92			40	60	
		Me ₂ NCHO	20 (144)	73			45	55	
5	1	C ₆ H ₆	80 (6)	81	traces	80			20
		CHCl ₃	50 (10)	55	36	64			
		CHCl ₃	20 (120)	81	17	75	7	1	
		Me ₂ NCHO	20 (120)	52	35	50	13	2	traces
	2	C ₆ H ₆	20 (120)	59			80	20	
		CHCl ₃	20 (144)	83			80	20	

^aTrois équivalents d'ylide et un équivalent de 1 ou 2. ^bDeux équivalents d'ylide. ^cComposé non isolé à l'état pur.

TABLEAU II

ACTION DE L'YLIDE 6 SUR LES FURANOS-3-ULOSES 1 ET 2

Céto-sucre	Ylide ^a	Solvant	Temp. (°), (durée, h)	Rendement global (%)	Produits obtenus (%)							
					7d	8d	9d	10d	7e	8e	9e	10e
1	3	C ₆ H ₆	80 (10)	81	10	64			5	21		
	3	CHCl ₃	20 (120)	72	15	32	12	30			7	4
	10	C ₆ H ₆	80 (11)	78	0	8			30	62		
2	3	C ₆ H ₆	80 (16)	74,5	<1	5			1	5	49	39
	1,5	C ₆ H ₆	20 (120)	75 ^b	~1	5	48	24	traces	traces	16	6
	1,5	CHCl ₃	20 (120)	84,5	~4	12	19	11	traces	3	33	18
	1	CHCl ₃	20 (120)	79 ^b	2	5	34	22			23	14

^aNombre d'équivalents d'ylide pour un équivalent de furanosulose. ^bRendement calculé en tenant compte de la présence dans le milieu réactionnel d'environ 5% de 2 n'ayant pas réagi.

L'examen du Tableau II fait également apparaître une différence de réactivité entre les dérivés formylméthyléniques de configuration *xylo* qui en présence d'un excès d'ylide sont rapidement l'objet d'une seconde alkyldénation et leurs épimères *ribo* qui réagissent plus lentement. Ceci constitue un nouvel exemple de l'incidence de la configuration en C-4 de dérivés de 1,2:5,6-di-*O*-isopropylidène-furanoses hybridés sp^2 en C-3 sur leur comportement chimique. Nous avons antérieurement noté⁵, ainsi que Slessor et Tracey⁷, que le céto-sucré **1** s'hydratait plus complètement que son épimère **2**. Plus généralement, lorsque les composés **1** et **2**, ou leurs analogues obtenus par remplacement de O-3 par un groupement CHR, où R représente un substituant électro-attracteur par résonance, sont soumis à l'action de nucléophiles (bases), deux types de réactions sont possibles: une addition nucléophile sur C-3 ou l'arrachement de H-4 intervenant au cours d'une réaction d'élimination ou de prototropie allylique. Le cours pris par la réaction dépend évidemment de la nature du nucléophile utilisé mais, pour un même nucléophile, le comportement des composés de configuration *ribo* d'une part et *xylo* d'autre part est différent, les premiers donnant principalement lieu à des réactions d'addition tandis que les seconds fournissent de préférence les produits d'une élimination ou d'une transposition allylique⁸. Pour déterminer si cette compétition entre ces deux types de réaction était régie par la plus ou moins grande tendance des composés de ces deux séries à subir une addition nucléophile en C-3 ou au contraire à perdre le proton H-4, nous avons étudié la prototropie allylique de **7b** et **9b** dans des conditions où aucune réaction d'addition nucléophile concurrente n'est possible. Lorsque la réaction est effectuée en présence de deutérons mobiles, un atome de deutérium est retrouvé sur l'atome de carbone C-3' de l'alcène (**11b**) formé. On obtient ainsi un mélange (1:1, r.m.n.) des deux épimères en C-3' de [$3'$ - 2H]**11b**. Ceci indique que la transposition n'est pas concertée mais intermoléculaire comme prévu par les règles de Woodward-Hoffmann⁹. L'étude cinétique de la réaction a été effectuée par r.m.n. à différentes températures sur des solutions de **7b** et **9b** dans le di[2H]méthyl sulfoxyde. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau III. Les paramètres cinétiques (k , ΔH^\ddagger , ΔG^\ddagger , ΔS^\ddagger) des réactions de prototropie de **7b** et **9b** sont très voisins. La valeur de l'entropie d'activation indique un état de transition

TABLEAU III

PARAMÈTRES CINÉTIQUES DES RÉACTIONS DE PROTOTROPIE DE **7b** ET **9b**

Composé	Temp. (°)	$10^{-3} k \text{ (sec}^{-1}\text{)}$	ΔG^\ddagger (kcal.mole $^{-1}$)	ΔH^\ddagger (kcal.mole $^{-1}$)	ΔS^\ddagger (u.e.)
7b	100	$0,217 \pm 0,007$	$28,5 \pm 0,6$	$19,13 \text{ kcal} \pm 0,8$	$-25 \pm 3,5$
	120	$0,79 \pm 0,05$	$29,0 \pm 0,6$		
	130	$1,62 \pm 0,07$	$29,3 \pm 0,6$		
	140	$2,48 \pm 0,3$	$29,5 \pm 0,6$		
9b	80	$0,038 \pm 0,001$	$29,1 \pm 1$	$19,2 \pm 1,3$	-25 ± 6
	110	$0,38 \pm 0,01$	$28,9 \pm 1$		
	130	$1,07 \pm 0,08$	$29,5 \pm 1$		

très ordonné, comportant très probablement une ou plusieurs molécules de solvant. Il apparaît donc que les différences notables observées dans les types de produits formés lors de l'action de nucléophiles sur **1** et **2** ou leurs analogues peuvent être attribuées à la moindre tendance des composés de la série *xylo* à réhybrider sp^3 l'atome de carbone C-3 plutôt qu'à une plus grande acidité cinétique de l'atome d'hydrogène H-4.

Les sucres insaturés **7a-e**, **8a-e**, **9a-e** et **10a-e** constituent d'excellents substrats pour des réactions de *spiro*-annélation¹⁰ en C-3.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

*Méthodes générales*¹¹. — Sauf indication contraire le solvant de chromatographie utilisé a été le mélange (v/v) éther-hexane 2:1. Les spectres de r.m.n. (90 MHz) ont été enregistrés sur un spectromètre Perkin-Elmer R 32.

Réactions de Wittig sur les furanos-3-uloses 1 et 2. — L'(éthoxycarbonylméthylène)triphenylphosphorane¹² (**3**), l'(acétylméthylène)triphenylphosphorane¹³ (**4**), le benzoyleméthylènetriphenylphosphorane¹³ (**5**) et le formylméthylènetriphenylphosphorane¹⁴ (**6**) ont été préparés selon les techniques décrites dans la littérature. Les réactions ont été effectuées dans les conditions spécifiées dans les Tableaux I et II. Après réaction, le solvant est éliminé par évaporation et le résidu repris par du 2-isopropoxypropane dans lequel l'oxyde de triphenylphosphine formé n'est que très peu soluble. La solution obtenue, concentrée, est fractionnée sur colonne sèche de gel de silice ou par c.c.p. (solvant éther-hexane 2:1). Les rendements globaux indiqués sont basés sur le poids des fractions ainsi obtenues. Celles-ci sont alors analysées par r.m.n. et c.g.l. Lorsqu'elles ne sont pas homogènes, leurs constituants sont séparés par cristallisation ou par une nouvelle c.c.p.

cis-3-Désoxy-3-C-(éthoxycarbonylméthylène)-1,2:5,6-di-O-isopropylidène- α -D-ribo-hexofuranose (7a). — Obtenu par c.c.p. à partir des liqueurs-mères de cristallisation de **8a**; sirop, $[\alpha]_D^{26} + 214^\circ$ (c 0,6, chloroforme); c.c.m.: R_F 0,60; c.g.l.: $V_{RR}^{180^\circ}$ 2,01; spectre u.v.: λ_{\max}^{EtOH} 231 (4200); spectre i.r.: ν_{\max}^{film} 1715 (CO), 1678, (C=C), 1383 et 1375 cm^{-1} (CMe₂); données de r.m.n.: τ 3,81 (t, 1 p, $J_{2,3}$ 1,8 Hz, $J_{3,4}$ 1,8 Hz, H-3'), 4,09 (d, 1 p, $J_{1,2}$ 4,75 Hz, H-1), 4,26 (m, 1 p, $J_{2,4}$ 1,8 Hz, $J_{4,5}$ 2,5 Hz, H-4), 4,93 (dt, 1 p, H-2), 5,67 (m, 1 p, $J_{5,6a}$ 6,5 Hz, $J_{5,6b}$ 8,0 Hz, H-5), 5,83 (q, 2 p, J 7,1 Hz, CH₂de Et), 6,04 (dd, 1 p, $J_{6a,6b}$ 8,7 Hz, H_a-6), 6,44 (dd, 1 p, H_b-6), 8,58, 8,62 et 8,68 (3 s, 3,3 et 6 p, CMe₂), 8,70 (t, 3 p, CH₃ de Et); s.m.: 101 (100), 228 (26), 313 (13) (M⁺ - Me[•]), 170 (9), 43 (9), 73 (8), 124 (7), 102 (5), 97 (5), 153 (4).

Anal. Calc. pour C₁₆H₂₄O₇ (328,36): C, 58,53; H, 7,38. Trouvé: C, 58,46; H, 7,58.

trans-3-Désoxy-3-C-(éthoxycarbonylméthylène)-1,2:5,6-di-O-isopropylidène- α -D-ribo-hexofuranose (8a). — Séparé de **7a** par cristallisation (éther-éther de pétrole), p.f. 69-70,5°, $[\alpha]_D^{29} + 114^\circ$ (c 0,9, chloroforme); c.c.m.: R_F 0,58; c.g.l.: $V_{RR}^{180^\circ}$ 2,35; spectre u.v.: λ_{\max}^{EtOH} 222 (7000); spectre i.r.: ν_{\max}^{KBr} 1722 (CO), 1677 (C=C), 1384 et 1374 cm^{-1} (CMe₂); données de r.m.n.: τ 3,69 (dd, 1 p, $J_{2,3}$ 1,3 Hz, $J_{3,4}$ 2,1 Hz,

H-3'), 4,19 (d, 1 p, $J_{1,2}$ 4,1 Hz, H-1), 4,29 (dt, $J_{2,4}$ 1,2 Hz, H-2), 5,25–5,43 (m, 1 p, H-4), 5,78 (q, 2 p, J 7,2 Hz, CH₂ de Et), 5,91–6,13 (m, 3 p, H-5, H₂-6), 8,50, 8,56, 8,59 et 8,64 (4 s, 4 × 3 p, CMe₂), 8,69 (t, 3 p, CH₃ de Et); s.m.: 101 (100), 228 (29), 313 (15) (M⁺ – Me·), 170 (10), 124 (7), 43 (5), 225 (4), 229 (4), 255 (3), 73 (3).

Anal. Calc. pour C₁₆H₂₄O₇: C, 58,53; H, 7,38. Trouvé: C, 58,54; H, 7,58.

cis-3-Désoxy-3-C-(éthoxycarbonyl)méthylène-1,2:5,6-di-O-isopropylidène-α-D-xylo-hexofuranose (9a). — Séparé de 10a par cristallisation (éther-éther de pétrole), p.f. 56–57,5°, $[\alpha]_D^{22}$ –41° (c 0,6, chloroforme); c.c.m.: R_F 0,45; c.g.l.: $V_{RR}^{180^\circ}$ 3,86; spectre u.v.: λ_{\max}^{EtOH} 219 (5000); spectre i.r.: ν_{\max}^{KBr} 1723 (CO), 1684 (C=C), 1384 cm⁻¹ (CMe₂); données de r.m.n.: τ 3,90 (dd, 1 p, $J_{2,3'}$ 0,6 Hz, $J_{3',4}$ 2,0 Hz, H-3'), 4,15, (d, 1 p, $J_{1,2}$ 3,9 Hz, H-1), 4,62 (dd, 1 p, $J_{4,5}$ 6,6 Hz, H-4), 5,16 (d él., 1 p, H-2), 5,44 (q, 1 p, $J_{5,6a}$ 7,0 Hz, $J_{5,6b}$ 7,0 Hz, H-5), 5,80 (q, 2 p, J 6,9 Hz, CH₂ de Et), 6,10 (d, 2 p, H₂-6), 8,39, 8,53, 8,63 et 8,66 (4 s, 4 × 3 p, CMe₂), 8,72 (t, 3 p, CH₃ de Et); s.m.: 101 (100), 313 (29), 228 (23), 43 (15), 170 (11), 124 (7), 73 (7), 102 (6); 314 (5) (M⁺ – Me·), 59 (5).

Anal. Calc. pour C₁₆H₂₄O₇ (328,36): C, 58,53; H, 7,38. Trouvé: C, 58,52; H, 7,52.

cis-3-C-Acétylméthylène-3-désoxy-1,2:5,6-di-O-isopropylidène-α-D-ribo-hexofuranose (7b). — Purifié par recristallisation (éther-éther de pétrole), p.f. 83–84°, $[\alpha]_D^{23}$ 212,5° (c 1,0, chloroforme); c.c.m.: R_F 0,55; c.g.l.: $V_{RR}^{180^\circ}$ 1,54; spectre u.v.: λ_{\max}^{EtOH} 227 (7000); spectre i.r.: ν_{\max}^{KBr} 1695 (CO), 1642 (C=C), 1380 et 1370 cm⁻¹ (CMe₂); données de r.m.n.: τ 3,41 (t, 1 p, $J_{2,3'}$ 1,8 Hz, $J_{3',4}$ 1,7 Hz, H-3'), 4,11 (d, 1 p, $J_{1,2}$ 4,7 Hz, H-1), 4,34 (m, 1 p, $J_{2,4}$ 1,7 Hz, $J_{4,5}$ 2,7 Hz, H-4), 4,91 (dt, 1 p, H-2), 5,71 (ddd, 1 p, $J_{5,6a}$ 6,2 Hz, $J_{5,6b}$ 7,8 Hz, H-5), 6,04 (dd, 1 p, $J_{6a,6b}$ 8,7 Hz, H_a-6), 6,56 (dd, 1 p, H_b-6), 7,70 (s, 3 p, Ac), 8,55, 8,62 et 8,67 (3 s, 3,3 et 6 p, CMe₂); s.m.: 101 (100), 198 (55), 140 (24), 97 (14), 43 (13), 283 (8), (M⁺ – Me·), 111 (7), 199 (6), 123 (6). 102 (6).

Anal. Calc. pour C₁₅H₂₂O₆ (298,34): C, 60,39; H, 7,43. Trouvé: C, 60,40; H, 7,63.

trans-3-C-Acétylméthylène-3-désoxy-1,2:5,6-di-O-isopropylidène-α-D-ribo-hexofuranose (8b). — Obtenu comme décrit ci-dessus, sirop, $[\alpha]_D^{27}$ +101° (c 1,0, chloroforme); c.c.m.: R_F 0,45; c.g.l.: $V_{RR}^{180^\circ}$ 1,83; spectre u.v.: λ_{\max}^{EtOH} 226 (7100); spectre i.r.: ν_{\max}^{film} 1705 (CO), 1650 (C=C), 1385 et 1375 cm⁻¹ (CMe₂); données de r.m.n.: τ 3,41 (t, 1 p, $J_{2,3'}$ 1,5 Hz, $J_{3',4}$ 1,8 Hz, H-3'), 4,20 (d, 1 p, $J_{1,2}$ 4,2 Hz, H-1), 4,41 (dt, 1 p, $J_{2,4}$ 1,5 Hz, H-2), 5,36 (m, 1 p, H-4), 5,89–6,06 (m, 3 p, H-5, H₂-6), 7,66 (s, 3 p, Ac), 8,52, 8,55, 8,60 et 8,63 (4 s, 4 × 3 p, CMe₂); s.m.: 101 (110), 198 (51), 43 (30), 140 (25), 283 (15) (M⁺ – Me·), 97 (11), 111 (9), 240 (5), 73 (5), 99 (5).

Anal. Calc. pour C₁₅H₂₂O₆ (298,34): C, 60,39; H, 7,43. Trouvé: C, 60,31; H, 7,56.

cis-3-C-Acétylméthylène-3-désoxy-1,2:5,6-di-O-isopropylidène-α-D-xylo-hexofuranose (9b). — Purifié par recristallisation (éther-éther de pétrole), p.f. 95–96,5°, $[\alpha]_D^{26}$ –105,5° (c 1,0, chloroforme); c.c.m.: R_F 0,25; c.g.l.: $V_{RR}^{180^\circ}$ 1,54; spectre u.v.: λ_{\max}^{EtOH} 239 (4150); spectre i.r.: ν_{\max}^{KBr} 1695 (CO), 1645 (C=C), 1386 et 1374 cm⁻¹ (CMe₂);

données de r.m.n.: τ 3,53 (dd, 1 p, $J_{2,3}$ 0,6 Hz, $J_{3',4}$ 1,9 Hz), 4,16 (d, 1 p, $J_{1,2}$ 3,9 Hz, H-1), 4,68 (dd, 1 p, $J_{4,5}$ 6,0 Hz, H-4), 5,17 (dd, 1 p, H-2), 5,48 (td, 1 p, $J_{5,6}$ 7,1 Hz, H-5), 6,10 (d, 2 p, H₂-6), 7,72 (s, 3 p, Ac), 8,39, 8,51, 8,63 et 8,65 (4 s, 4 \times 3 p, CMe₂); données de r.m.n. (tétrachlorure de carbone): $J_{4,5}$ 4,4 Hz; s.m.: 101 (100), 198 (43), 43 (32), 140 (28), 111 (17), 97 (16), 165 (13), 182 (11), 283 (10) (M⁺ - Me⁺), 73 (8).

Anal. Calc. pour C₁₅H₂₂O₆ (298,34): C, 60,39; H, 7,43. Trouvé: C, 60,32; H, 7,57.

trans-3-C-Acétyleméthylène-3-désoxy-1,2:5,6-di-O-isopropylidène- α -D-xylo-hexofuranose (10b). — Obtenu par deux c.c.p. successives (éther-hexane 3:1, puis éther-hexane 4:1) à partir des liqueurs-mères de recristallisation de 9b, sirop, $[\alpha]_D^{25} + 81^\circ$ (c 0,5, chloroforme); c.c.m.: R_F 0,25; c.g.l.: $V_{RR}^{180^\circ}$ 3,00; spectre u.v.: λ_{\max}^{EtOH} 232 (8200); spectre i.r.: ν_{\max}^{film} 1704 (CO), 1650 (C=C), 1384 et 1374 cm⁻¹ (CMe₂); données de r.m.n.: τ 3,63 (dd, 1 p, $J_{2,3}$ 1,2 Hz, $J_{3',4}$ 1,7 Hz, H-3'), 4,20 (d, 1 p, $J_{1,2}$ 3,8 Hz, H-1), 4,48 (dd, 1 p, H-2), 5,35 (dd, 1 p, $J_{4,5}$ 6,0 Hz, H-4), 5,57 (m, 1 p, $J_{5,6a}$ 6,0 Hz, $J_{5,6b}$ 7,6 Hz, H-5), 5,97 (dd, 1 p, $J_{6a,6b}$ 8,3 Hz, H_a-6), 6,17 (dd, 1 p, H_b-6), 7,68 (s, 3 p, Ac), 8,44, 8,54, 8,59 et 8,63 (4 s, 4 \times 3 p, CMe₂); s.m.: 101 (100), 198 (56), 140 (30), 43 (20), 97 (18), 283 (15) (M⁺ - Me⁺), 111 (11), 137 (9), 73 (9), 199 (6).

Anal. Calc. pour C₁₅H₂₂O₆ (298,34): C, 60,39; H, 7,43. Trouvé: C, 60,58; H, 7,46.

cis-3-C-Benzoylméthylène-3-désoxy-1,2:5,6-di-O-isopropylidène- α -D-ribo-hexofuranose (7c). — Obtenu par recristallisation (éther-éther de pétrole) à partir des liqueurs-mères de cristallisation de 8c, p.f. 114,5–116°, $[\alpha]_D^{25} + 178^\circ$ (c 1,0, chloroforme); c.c.m.: R_F 0,62; spectre u.v.: λ_{\max}^{EtOH} 265 (12950); spectre i.r.: ν_{\max}^{KBr} 1671 (CO), 1621 (C=C), 1597, 1578, 1492 et 1448 (Ph), 1383 et 1375 cm⁻¹ (CMe₂); données de r.m.n.: τ 1,96–2,15 et 2,43–2,63 (2 m, 2 et 3 p, Ph), 2,74 (t, 1 p, $J_{2,3}$ 1,8 Hz, $J_{3',4}$ 1,8 Hz, H-3'), 4,17 (d, 1 p, $J_{1,2}$ 4,8 Hz, H-1), 4,33 (m, 1 p, $J_{2,4}$ 1,8 Hz, $J_{4,5}$ 2,8 Hz, H-4), 4,95 (dt, 1 p, H-2), 5,74 (m, 1 p, $J_{5,6a}$ 5,9 Hz, $J_{5,6b}$ 8,5 Hz, H-5), 6,05 (dd, 1 p, $J_{6a,6b}$ 8,5 Hz, H_a-6), 6,54 (t, 1 p, H_b-6), 8,63, 8,69, 8,75 et 8,78 (4 s, 4 \times 3 p, CMe₂); s.m.: 101 (100), 260 (81), 105 (71), 202 (58), 57 (42), 149 (40), 71 (32), 85 (31), 97 (26), 83 (23) ... 345 (9) (M⁺ - Me⁺).

Anal. Calc. pour C₂₀H₂₄O₆ (360,41): C, 66,65; H, 6,71. Trouvé: C, 66,79; H, 6,93.

trans-3-C-Benzoylméthylène-3-désoxy-1,2:5,6-di-O-isopropylidène- α -D-ribo-hexofuranose (8c). — Purifié par recristallisation (éther-éther de pétrole), p.f. 106,5–107,5°, $[\alpha]_D^{28} + 123^\circ$ (c 0,7, chloroforme); c.c.m.: R_F 0,60; spectre u.v.: λ_{\max}^{EtOH} 263 (13250); spectre i.r.: ν_{\max}^{KBr} 1680 (CO), 1640 (C=C), 1384 et 1374 cm⁻¹ (CMe₂); données de r.m.n.: τ 1,94–2,11 et 2,41–2,63 (2 m, 2 et 3 p, Ph), 2,56 (dd, 1 p, $J_{2,3}$ 1,4 Hz, $J_{3',4}$ 1,4 Hz, H-3'), 4,15 (d, 1 p, $J_{1,2}$ 4,0 Hz, H-1), 4,34 (dt, 1 p, $J_{2,4}$ 1,4 Hz), 5,22 (m, 1 p, H-4), 5,77–6,00 (m, 3 p, H-5, H₂-6), 8,49 et 8,58 (2 s, 2 \times 6 p, CMe₂); s.m.: 101 (100), 260 (94), 202 (61), 105 (56), 97 (19), 43 (18), 261 (17), 173 (17), 345 (12) (M⁺ - Me⁺), 302 (6).

Anal. Calc. pour C₂₀H₂₄O₆ (360,41): C, 66,65; H, 6,71. Trouvé: C, 66,65; H, 6,90.

cis-3-C-Benzoylméthylène-3-désoxy-1,2:5,6-di-O-isopropylidène- α -D-xylo-hexofuranose (9c). — Purifié par recristallisation (éther-éther de pétrole), p.f.* 115–117,5°, $[\alpha]_D^{22}$ -67° (c 1,1, chloroforme); c.c.m.: R_F 0,40; spectre u.v.: $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 265 (11050); spectre i.r.: ν_{\max}^{KBr} 1673 (CO), 1633 (C=C), 1385 et 1375 cm^{-1} (CMe₂); données de r.m.n.: τ 2,02–2,16 et 2,40–2,70 (2 m, 2 et 3 p, Ph), 2,80 (d él., 1 p, $J_{2,3} \approx 0,5$ Hz, $J_{3',4}$ 2,1 Hz, H-3'), 4,13 (d, 1 p, $J_{1,2}$ 4,0 Hz, H-1), 4,53 (dd, 1 p, $J_{4,5}$ 6,0 Hz, H-4), 5,04 (d él., 1 p, H-2), 5,44 (td, 1 p, $J_{5,6}$ 7,1 Hz, H-5), 6,08 (d, 2 p, H-6), 8,38, 8,54, 8,63 et 8,68 (4 s, 4 \times 3 p, CMe₂); s.m.: 101 (100), 260 (67), 105 (66), 202 (44), 43 (23), 97 (17), 345 (16) (M⁺ – Me·), 244 (13), 173 (12), 71 (12).

Anal. Calc. pour C₂₀H₂₄O₆ (360,41): C, 66,65; H, 6,71. Trouvé: C, 66,55; H, 6,85.

trans-3-C-Benzoylméthylène-3-désoxy-1,2:5,6-di-O-isopropylidène- α -D-xylo-hexofuranose (10c). — Purifié par recristallisation (éther-éther de pétrole), p.f. 154–155°, $[\alpha]_D^{27}$ $+24^\circ$ (c 0,6, chloroforme); c.c.m.: R_F 0,45; spectre u.v.: $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 258 (9350); spectre i.r.: ν_{\max}^{KBr} 1678 (CO), 1639 (C=C), 1384 et 1374 cm^{-1} (CMe₂); données de r.m.n.: τ 1,98–2,16 et 2,43–2,65 (2 m, 2 et 3 p, Ph), 2,87 (dd, 1 p, $J_{2,3}$ 1,2 Hz, $J_{3',4}$ 1,8 Hz, H-3'), 4,17 (d, 1 p, $J_{1,2}$ 3,7 Hz, H-1), 4,43 (dd, 1 p, H-2), 5,22 (dd, 1 p, $J_{4,5}$ 6,0 Hz, H-4), 5,49 (m, 1 p, $J_{5,6a}$ 6,1 Hz, $J_{5,6b}$ 7,1 Hz, H-5), 5,97 (dd, 1 p, $J_{6a,6b}$ 8,2 Hz, H_a-6), 6,04 (dd, 1 p, H_b-6), 8,42, 8,53, 8,59 et 8,74 (4 s, 4 \times 3 p, CMe₂); s.m.: 260 (100), 202 (66), 101 (59), 105 (31), 173 (15), 97 (14), 261 (14), 345 (13) (M⁺ – Me·), 302 (9), 203 (9).

Anal. Calc. pour C₂₀H₂₄O₆ (360,41): C, 66,65; H, 6,71. Trouvé: C, 66,80; H, 6,93.

trans-3-Désoxy-3-C-formylméthylène-1,2:5,6-di-O-isopropylidène- α -D-ribo-hexofuranose (8d). — Purifié par chromatographie sur colonne, sirop, $[\alpha]_D^{24}$ $+125^\circ$ (c 0,8, chloroforme); c.c.m.: R_F 0,47; $\nu_{\text{RR}}^{190^\circ}$ 2,20; spectre u.v.: $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 221 (9200); spectre i.r.: ν_{\max}^{film} 1692 (CO), 1381 et 1370 cm^{-1} (CMe₂); données de r.m.n.: τ $-0,05$ (d, 1 p, $J_{3',3''}$ 7,9 Hz, H-3''), 3,63 (dt, 1 p, $J_{2,3}$ 1,8 Hz, $J_{3',4}$ 1,8 Hz, H-3'), 4,06 (d, 1 p, $J_{1,2}$ 4,5 Hz, H-1), 4,46 (dt, 1 p, $J_{2,4}$ 1,8 Hz, H-2), 5,22 (m, 1 p, H-4), 5,84–6,08 (m, 3 p, H-5, H₂-6), 8,52, 8,58, 8,67 (3 s, 3, 6 et 3 p, CMe₂); s.m.: 101 (100), 43 (41), 184 (39), 269 (31) (M⁺ – Me·), 45 (25), 126 (16), 59 (15), 133 (12), 57 (9), 71 (7).

Anal. Calc. pour C₁₄H₂₀O₆ (284,31): C, 59,14; H, 7,09. Trouvé: C, 59,32; H, 7,15.

cis-3-Désoxy-3-C-formylméthylène-1,2:5,6-di-O-isopropylidène- α -D-xylo-hexofuranose (9d). — Purifié par recristallisation (éther-éther de pétrole), p.f. 99–100,5°, $[\alpha]_D^{21}$ $+10,5^\circ$ (c 0,8, chloroforme); c.c.m.: R_F 0,38; spectre u.v.: $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 220 (3960); spectre i.r.: ν_{\max}^{KBr} 1687 (CO), 1382 et 1372 cm^{-1} (CMe₂); données de r.m.n.: τ 0,13 (d, 1 p, $J_{3',3''}$ 7,0 Hz, H-3''), 3,66 (ddd, 1 p, $J_{2,3}$ 0,6 Hz, $J_{3',4}$ 2,0 Hz, H-3'), 4,16 (d, 1 p, $J_{1,2}$ 3,9 Hz, H-1), 4,63 (dd, 1 p, $J_{4,5}$ 5,0 Hz, H-4), 5,04 (d él., 1 p, H-2),

*Déterminé avec une vitesse d'augmentation de la température de 1° min⁻¹. La valeur obtenue dépend des conditions de mesure, sans doute du fait de la transformation de 9c en 11c pendant l'opération.

5,49 (m, 1 p, $J_{5,6a}$ 6,0 Hz, $J_{5,6b}$ 7,7 Hz, H-5), 5,95 (dd, 1 p, $J_{6a,6b}$ 8,3 Hz, H_a-6), 6,16 (dd, 1 p, H_b-6), 8,40 et 8,60 (2 s, 3 et 9 p, CMe₂); s.m.: 101 (100), 43 (35), 184 (29), 269 (21) (M⁺ - Me·), 126 (20), 151 (19), 59 (15), 73 (11), 123 (8), 72 (7).

Anal. Calc. pour C₁₄H₂₀O₆ (284,31): C, 59,14; H, 7,09. Trouvé: C, 59,10; H, 7,07.

cis-3-Désoxy-1,2:5,6-di-O-isopropylidène-3-C-[(E)-3-oxo-1-propényl]méthylène- α -D-ribo-hexofuranose (7e). — Séparé de 8e par chromatographie sur colonne (éther-hexane 1:1), sirop, $[\alpha]_D^{24} + 149^\circ$ (c 0,5, chloroforme); c.c.m.: R_F 0,43; c.g.l.: $V_{RR}^{190^\circ}$ 6,70; spectre u.v.: λ_{\max}^{EtOH} 276 (12600); spectre i.r.: ν_{\max}^{film} 1694-1650 et 1605 (CO et C=C), 1387 et 1374 cm⁻¹ (CMe₂); données de r.m.n.: τ 0,42 (d, 1 p, $J_{3'',3iv}$ 7,8 Hz, H-3^{iv}), 2,51 (dd, 1 p, $J_{3',3''}$ 11,5 Hz, $J_{3'',3''}$ 15,2 Hz, H-3''), 3,34 (dt, 1 p, $J_{2,3'}$ 1,8 Hz, $J_{3',4}$ 1,8 Hz, H-3'), 3,80 (dd, 1 p, H-3'''), 4,15 (d, 1 p, $J_{1,2}$ 4,5 Hz, H-1), 4,91 (dt, 1 p, $J_{2,4}$ 1,8 Hz, H-2), 5,02 (dt, 1 p, H-4), 5,84-6,14 (m, 3 p, H-5, H₂-6), 8,51, 8,59, 8,66 et 8,74 (4 s, 4 \times 3 p, CMe₂); s.m.: 101 (100), 43 (47), 210 (26), 73 (13), 152 (12), 123 (7), 107 (6), 295 (5) (M⁺ - Me·), 102 (4), 177 (3).

Anal. Calc. pour C₁₆H₂₂O₆ (310,35): C, 61,92; H, 7,15. Trouvé: C, 62,06; H, 7,23.

trans-3-Désoxy-1,2:5,6-di-O-isopropylidène-3-C-[(E)-3-oxo-1-propényl]méthylène- α -D-ribo-hexofuranose (8e). — Séparé de 7e par chromatographie sur colonne (éther-hexane 1:1), sirop, $[\alpha]_D^{21} + 216^\circ$ (c 1,8, chloroforme); c.c.m.: R_F 0,43; c.g.l.: $V_{RR}^{190^\circ}$ 5,80; spectre u.v.: λ_{\max}^{EtOH} 275 (12250); spectre i.r.: ν_{\max}^{film} 1690-1650 et 1605 (CO et C=C), 1385 et 1375 cm⁻¹ (CMe₂); données de r.m.n.: τ 0,35 (d, 1 p, $J_{3'',3iv}$ 7,8 Hz, H-3^{iv}), 2,55 (dd, 1 p, $J_{3',3''}$ 11,4 Hz, $J_{3'',3''}$ 15,2 Hz, H-3''), 3,30 (dt, 1 p, $J_{2,3'}$ 1,5 Hz, $J_{3',4}$ 1,8 Hz, H-3'), 3,75 (dd, 1 p, H-3'''), 4,10 (d, 1 p, $J_{1,2}$ 4,2 Hz, H-1), 4,71 (dt, 1 p, $J_{2,4}$ 1,5 Hz, H-2), 5,29 (m, 1 p, H-4), 5,88-6,13 (m, 3 p, H-5, H₂-6), 8,52, 8,55, 8,57 et 8,63 (4 s, 4 \times 3 p, CMe₂); s.m.: 101 (100), 210 (59), 43 (36), 152 (20), 295 (20) (M⁺ - Me·); 73 (14), 123 (11), 59 (10), 107 (8), 211 (7).

Anal. Calc. pour C₁₆H₂₂O₆ (310,35): C, 61,92; H, 7,15. Trouvé: C, 61,79; H, 7,33.

cis-3-Désoxy-1,2:5,6-di-O-isopropylidène-3-C-[(E)-3-oxo-1-propényl]méthylène- α -D-xylo-hexofuranose (9e). — Séparé de 10e par chromatographie sur colonne (éther-hexane 1:1), sirop, $[\alpha]_D^{22} + 67^\circ$ (c 0,5, chloroforme); c.c.m.: R_F 0,25; c.g.l.: $V_{RR}^{190^\circ}$ 10,50; spectre u.v.: λ_{\max}^{EtOH} 275 (14900); spectre i.r.: ν_{\max}^{film} 1690-1650 et 1603 (CO et C=C), 1387 et 1375 cm⁻¹ (CMe₂); données de r.m.n.: τ 0,41 (d, 1 p, $J_{3'',3iv}$ 7,5 Hz, H-3^{iv}), 2,66 (dd, 1 p, $J_{3',3''}$ 11,5 Hz, $J_{3'',3''}$ 15,4 Hz, H-3''), 3,37 (dd, 1 p, $J_{3',4}$ 1,9 Hz, H-3'), 3,82 (dd, 1 p, H-3'''), 4,23 (d, 1 p, $J_{1,2}$ 3,8 Hz, H-1), 4,95 (dd, 1 p, $J_{4,5}$ 5,2 Hz, H-4), 5,12 (d, 1 p, H-2), 5,54 (m, 1 p, $J_{5,6a}$ 6,3 Hz, $J_{5,6b}$ 7,4 Hz, H-5), 6,02 (dd, 1 p, $J_{6a,6b}$ 8,6 Hz, H_a-6), 6,22 (dd, 1 p, H_b-6), 8,44, 8,59, 8,63 et 8,66 (4 s, 4 \times 3 p, CMe₂); s.m.: 210 (100), 101 (51), 152 (34), 43 (24), 177 (16), 211 (10), 205 (10), 178 (9), 149 (9), 95 (7) ... 295 (3) (M⁺ - Me·).

Anal. Calc. pour C₁₆H₂₂O₆ (310,35): C, 61,92; H, 7,15. Trouvé: C, 61,97; H, 7,42.

trans-3-Désoxy-1,2:5,6-di-O-isopropylidène-3-C-[(E)-3-oxo-1-propényl]méthylène-

α -D-xylo-hexofuranose (10e). — Sirop, $[\alpha]_D^{24} +106,5^\circ$ (c 0,6, chloroforme); c.c.m.: R_F 0,26; c.g.l.: $V_{RR}^{190^\circ}$ 9,55; spectre u.v.: $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 277 (13000); spectre i.r.: ν_{\max}^{film} 1780–1700 et 1610 (CO et C=C), 1386 et 1375 cm^{-1} (CMe₂); données de r.m.n.: τ 0,33 (d, 1 p, $J_{3''',3\text{IV}}$ 7,6 Hz, H-3^{IV}), 2,62 (dd, 1 p, $J_{3',3''}$ 11,2 Hz, $J_{3'',3'''} 15,4$ Hz, H-3''), 3,52 (dt, 1 p, $J_{2,3'}$ 1,5 Hz, $J_{3',4}$ 1,8 Hz, H-3'), 3,78 (dd, 1 p, H-3'''), 4,11 (d, 1 p, $J_{1,2}$ 4,0 Hz, H-1), 4,77 (dd, 1 p, H-2), 5,29 (dd él., 1 p, $J_{4,5}$ 5,7 Hz, H-4), 5,56 (m, 1 p, $J_{5,6a}$ 6,0 Hz, $J_{5,6b}$ 7,3 Hz, H-5), 5,93 (dd, 1 p, $J_{6a,6b}$ 8,2 Hz, H_a-6), 6,11 (dd, 1 p, H_b-6), 8,43, 8,55, 8,58 et 8,61 (4 s, 4 \times 3 p, CMe₂); s.m.: 152 (100), 101 (46), 210 (41), 211 (40), 123 (26), 55 (26), 295 (25) (M⁺ – Me·), 195 (19), 147 (11), 278 (8).

Anal. Calc. pour C₁₆H₂₂O₆ (310,35): C, 61,92; H, 7,15. Trouvé: C, 62,01; H, 7,19.

3-Désoxy-1,2:5,6-di-O-isopropylidène-3-C-(2-oxopropyl)- α -D-érythro-hex-3-énofuranose (11b). — À une solution de 988 mg (3,31 mmol) d'un mélange des composés **7b** et **8b** dans 25 ml de pyridine, on ajoute 0,5 ml de méthanol et maintient à 80° pendant 15 h sous agitation. Après évaporation des solvants, le résidu obtenu soumis à une c.c.p. fournit 604 mg (61 %) de **11b**, sirop, $[\alpha]_D^{24} +33,5^\circ$ (c 1,3, chloroforme); c.c.m.: R_F 0,58; c.g.l.: $V_{RR}^{180^\circ}$ 1,67; spectre i.r.: ν_{\max}^{film} 1716 (CO), 1385 et 1373 cm^{-1} (CMe₂); données de r.m.n.: τ 4,02 (d, 1 p, $J_{1,2}$ 5,3 Hz, H-1), 4,77 (d él., $J_{2,5} \approx 0,7$ Hz, H-2), 5,35 (m, 1 p, $J_{5,6a}$ 6,5 Hz, $J_{5,6b}$ 7,0 Hz, H-5), 5,88 (dd, 1 p, $J_{6a,6b}$ 8,3 Hz, H_a-6), 6,03 (dd, 1 p, H_b-6), 6,42 et 6,73 (système AB, 2 p, J 17,4 Hz, H₂-3'), 7,81 (s, 3 p, Ac), 8,57 et 8,64 (2 s, 9 et 3 p, CMe₂); s.m.: 101 (100), 43 (48), 140 (20), 240 (19), 123 (18), 139 (13), 283 (13) (M⁺ – Me·), 153 (9), 111 (9), 298 (9) (M⁺).

Anal. Calc. pour C₁₅H₂₂O₆ (298,34): C, 60,39; H, 7,43. Trouvé: C, 60,38; H, 7,67.

3-C-Benzoylméthyl-3-désoxy-1,2:5,6-di-O-isopropylidène- α -D-érythro-hex-3-énofuranose (11c). — Obtenu comme décrit pour **11b** ou isolé par c.c.p. (rendement 83 %) à partir des solutions utilisées pour les études cinétiques (*vide infra*), sirop, $[\alpha]_D^{22} +51^\circ$ (c 0,6 chloroforme); c.c.m.: R_F 0,60; spectre u.v.: $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 241 (11500); spectre i.r.: ν_{\max}^{film} 1688 (CO), 1600, 1583 et 1451 (Ph), 1384 et 1374 cm^{-1} (CMe₂); données de r.m.n.: τ 1,98–2,10 et 2,44–2,69 (2 m, 2 et 3 p, Ph), 4,00 (d, 1 p, $J_{1,2}$ 5,3 Hz, H-1), 4,69 (d él., 1 p, H-2), 5,29 (t él., 1 p, $J_{5,6a}$ 6,4 Hz, $J_{5,6b}$ 7,1 Hz, H-5), 5,86 et 6,17 (2 d, 2 \times 1 p, J 17,5 Hz, H₂-3'), 5,86 (dd, 1 p, $J_{6a,6b}$ 8,3 Hz, H_a-6), 5,99 (dd, 1 p, H_b-6), 8,57 et 8,64 (2 s, 9 et 3 p, CMe₂); s.m.: 101 (100), 105 (72), 215 (19), 302 (16), 345 (10) (M⁺ – Me·), 149 (9), 244 (9), 123 (8), 202 (8) ... 360 (6) (M⁺).

Anal. Calc. pour C₂₀H₂₄O₆ (360,41): C, 66,65; H, 6,71. Trouvé: C, 66,55; H, 6,81.

Étude cinétique de la transformation de 7b et 9b en 11b. — Une solution de 50 mg de **7b** ou **9b** dans 0,3 ml de di[²H]méthyl sulfoxyde est disposée dans un tube de r.m.n. et des enregistrements du spectre en fonction du temps sont réalisés à trois ou quatre températures différentes. Les résultats obtenus basés sur la disparition de H-3' et de H-1, traités selon les techniques statistiques habituelles sont rassemblés dans le Tableau III.

RÉFÉRENCES

- 1 J. M. J. TRONCHET, C. COTTET ET F. BARBALAT-REY, *Helv. Chim. Acta*, 58 (1975).
- 2 A. ROSENTHAL ET L. BENZING-NGUYEN, *Tetrahedron Lett.*, (1967) 2393-2396.
- 3 YU. A. ZHDANOV, YU. E. ALEXEEV ET V. G. ALEXEEVA, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 27 (1972) 227-299.
- 4 O. THEANDER, *Acta Chem. Scand.*, 18 (1964) 2209-2216.
- 5 J. M. J. TRONCHET, J.-M. BOURGEOIS, R. GRAF ET J. TRONCHET, *C.R. Acad. Sci., Paris, Sér. C*, 269 (1969) 420-423.
- 6 J. M. J. TRONCHET, F. BARBALAT-REY, J.-M. BOURGEOIS, R. GRAF ET J. TRONCHET, *Helv. Chim. Acta*, 55 (1972) 803-814.
- 7 K. N. SLESSOR ET A. S. TRACEY, *Can. J. Chem.*, 47 (1969) 3989-3995.
- 8 J. M. J. TRONCHET ET J.-M. BOURGEOIS, *Carbohydr. Res.*, 29 (1973) 373-385.
- 9 R. B. WOODWARD ET R. HOFFMANN, *The Conservation of Orbital Symmetry*, Verlag Chemie, Weinheim, 1970, pp. 114-141.
- 10 J. M. J. TRONCHET, B. GENTILE, E. MIHALY ET J. TRONCHET, *Abstr. Commun. Int. Symp. Carbohydr. Chem.*, 8 (1974) 66; J. M. J. TRONCHET, B. GENTILE ET J. TRONCHET, *Carbohydr. Res.*, sous presse.
- 11 J. M. J. TRONCHET, B. BAEHLER, F. PERRET ET J. PONCET, *Carbohydr. Res.*, 34 (1974) 331-342.
- 12 G. AKSNES, *Acta Chem. Scand.*, 15 (1961) 438-440.
- 13 F. RAMIREZ ET S. DERSHOWITZ, *J. Org. Chem.*, 22 (1957) 41-47; G. AKSNES, *Acta Chem. Scand.*, 15 (1961) 692-694.
- 14 S. TRIPPETT ET D. M. WALKER, *Chem. Ind. (London)*, (1960) 202-203; *J. Chem. Soc.*, (1961) 1266-1272.