

1,2-*O*-ISOPROPYLIDÈNE-PENTODIALDOFURANOSES*

JEAN M. J. TRONCHET[†], BERNARD GENTILE, JOËLLE OJHA-PONCET, GILLES MORET,
DOMINIQUE SCHWARZENBACH, FRANÇOISE BARBALAT-REY ET JEANNINE TRONCHET

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

(Reçu le 5 janvier 1977; accepté le 24 février 1977)

ABSTRACT

1,2-*O*-Isopropylidenepentodialdofuranoses having *ribo*, *lyxo*, and *arabino* configurations, as well as analogs having one (C-3) or two (C-3 and C-4) hybrid sp^2 carbon atoms were synthesized. The orientation of these compounds at the C-4-C-5 bond is practically independent of the modifications of the substitution at C-3. It seems to be directed by orbital factors favoring a conformer having a carbonyl group and an O-C-4 bond nearly eclipsed.

SOMMAIRE

On a préparé des 1,2-*O*-isopropylidène-pentodialdofuranoses de configuration *ribo*, *lyxo* et *arabino* de même que des analogues portant un (C-3) ou deux (C-3 et C-4) atomes de carbones hybridés sp^2 . L'orientation de ces composés au niveau de la liaison C-4-C-5 est pratiquement indépendante des modifications intéressant les substituants de C-3. Elle semble régie par des facteurs orbitalaires privilégiant un conformère dans lequel le groupe carbonyle et la liaison O-C-4 seraient presque éclipsés.

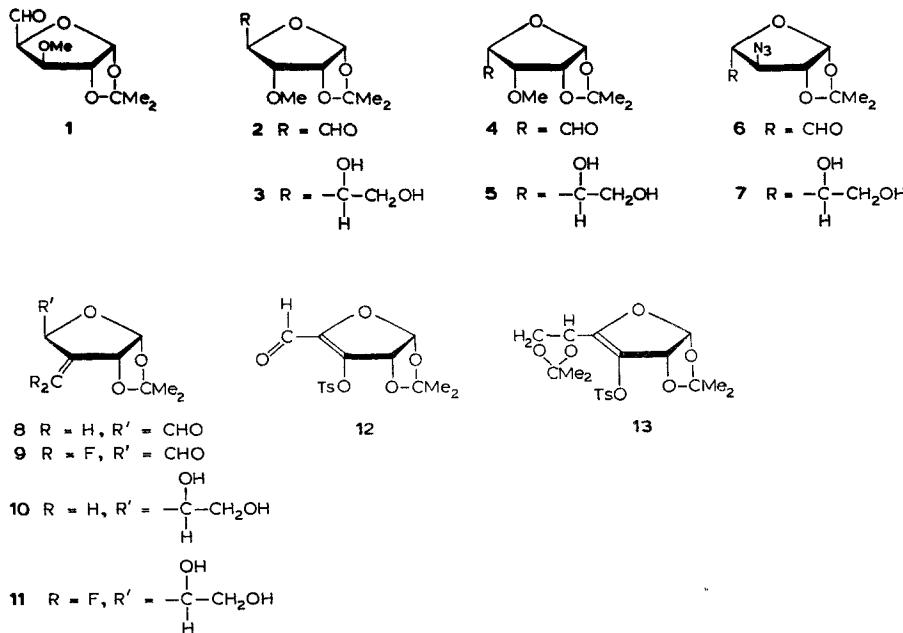
INTRODUCTION

Les dialdofuranoses convenablement bloqués constituent d'utiles intermédiaires de synthèse. Nous les avons employés en particulier pour la préparation de radicaux libres stables dérivés de sucres¹. Pour étudier l'influence de la copule glucidique sur certaines propriétés physico-chimiques de ces radicaux libres, nous avons utilisé une série de 1,2-*O*-isopropylidène-dialdopentofuranoses dans les quatre configurations possibles (**1**, **2**, **4**, **6**) ainsi que leurs analogues possédant un (**8**, **9**) ou deux (**12**) atomes de carbone hybridés sp^2 . Le dialdofuranose **1** était connu². Son isomère *ribo* **2** incomplètement décrit³ et les aldéhydosucres **4**, **6**, **8**, **9** ont dû être synthétisés.

*Cette recherche a été subventionnée par le Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique (Subside No 2.383.0.75).

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

Indépendamment de leur intérêt en chimie préparative, les dialdoses présentent des particularités conformationnelles, déjà notées il y a près de dix ans par Horton *et al.*⁴, mais qui peuvent actuellement être mieux comprises à la lumière d'observations récentes relatives à des composés apparentés.



RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les dialdopentofuranoses **2**, **4**, **6**, **8**, **9**, **12** ont été obtenus par oxydation périodique de l'hexofuranose correspondant. Les données de r.m.n. relatives au proton H-5 sont rassemblées dans le Tableau I. Comme attendu⁴, toutes les valeurs de $J_{4,5}$ sont faibles alors même que la substitution du cycle furannique est très variable. Ce phénomène est à rapprocher de l'observation⁵ selon laquelle les sucres insaturés de configuration *E* et de structure générale R-C₃H(OR')C₂H=C_αHX dans lesquels X est un groupement électroattracteur par résonance (CN, SO₂R) présentent de faibles valeurs de $J_{\beta\gamma}$ alors que pour leurs analogues dans lesquels X est électrodonneur (OMe, SMe), des valeurs élevées de $J_{\beta\gamma}$ sont notées. Le caractère de « pseudo-carbonyles »⁶ de groupements tels que -CH=CHCN et -CH=CHSO₂Me rend compte de la similitude des deux phénomènes*. Il avait été proposé⁴ que dans les dialdopento-

*L'étude⁷ de modèles simples [MeCH(OMe)CH=CHX] de sucres insaturés du type précédent a permis de vérifier la généralité de cet effet et des calculs par la méthode des perturbations ont montré que c'était du fait de facteurs orbitalaires (voir aussi réf. 8) que la conformation de ces molécules était fonction de la nature de X, les groupements électroattracteurs par résonance privilégiant le conformère dans lequel l'atome d'oxygène porté par l'atome de carbone γ éclipse la double liaison.

TABLEAU I

DONNÉES DE R.M.N. RELATIVES AU PROTON H-5 DES PENTODIALDOFURANOSES 1, 2, 4, 6, 8, 9, 12

Composé	τ H-5	$J_{4,5}$ (en Hz)	Autres constantes de couplage (en Hz)
1	0,43	1,7	
2	0,30	2,1	
4	0,13	2,2	$J_{3,5}$ 0,7
6	0,28	<0,5	
8	0,54	1,8	
9	0,55	2,1	$J_{5,F_{trans}}$ 2,1
12	0,72		

furanoses la double liaison C=O soit en relation approximativement éclipsée avec l'un des deux gros groupements portés par C-4. Les considérations précédentes indiquent qu'il est probable que le groupement éclipsé est l'atome d'oxygène du cycle (O-4). Les valeurs rassemblées dans le Tableau I confirment cette interprétation. En effet, même pour des composés présentant des valeurs de $J_{4,5}$ très voisines, le déplacement chimique de H-5 varie notablement avec la substitution en C-3. Ces effets ne peuvent être rapportés qu'à des blindages ou déblindages à travers l'espace, vu le nombre élevé (quatre) de liaisons séparant H-5 du substituant en C-3. Ceci montre que H-5 est plutôt dirigé vers C-3 et les groupements portés par cet atome de carbone, et donc que l'atome d'oxygène du groupement carbonyle pointe vers O-4. Dans le spectre de r.m.n. de 4, il existe un faible couplage à longue distance $^4J_{3,5}$ qui, s'il était dû à une disposition en W du système H-5-C-5-C-4-C-3-H-3, infirmerait notre hypothèse. En fait, une telle disposition est impossible pour des raisons stériques et est d'autre-part incompatible avec la valeur élevée de $J_{3,4}$. Ce couplage intervient donc selon un autre mécanisme. Le couplage à longue distance entre H-5 et l'atome F_{trans}*-3' a sans doute lieu à travers l'espace comme précédemment noté⁹, ce qui confirme la proximité de H-5 et des substituants de C-3. Les faibles variations observées de $J_{4,5}$ ne sont pas explicables à la lumière des données disponibles.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Méthodes générales¹⁰. — Les spectres de r.m.n. du ¹⁹F ont été effectués sur appareil Perkin-Elmer R32. Les déplacements chimiques (δ p.p.m.) sont donnés par rapport au signal de l'hexafluorobenzène (témoin interne).

3-Azido-3-désoxy-1,2-O-isopropylidène- α -D-galactofuranose (7). — Une solution de 2,5 g (8,8 mmol) de 3-azido-3-désoxy-1,2:5,6-di-O-isopropylidène- α -D-galactofuranose {p.f. 39,2-39,5° (de l'éther-hexane), $[\alpha]_D^{21} -19,1^\circ$ (*c* 1,5, chloroforme); litt.¹¹ p. éb._{0,5-1 torr} 120-123°, $[\alpha]_D -18^\circ$ (*c* 0,5, chloroforme)} dans 30 ml d'un

*Par rapport à C-2.

mélange eau-méthanol (2:1, v/v) est amenée à pH 2 (acide chlorhydrique M) et maintenue pendant 3 h à 50°. Le milieu réactionnel refroidi est amené à pH 8 (hydroxyde de sodium aqueux M), lavé à l'éther de pétrole (50 ml) puis extrait par de l'acétate d'éthyle (4 × 50 ml). Les solutions dans l'acétate d'éthyle réunies, séchées (sulfate de magnésium) abandonnent par évaporation du solvant 2,1 g (92,5 %) de 7, homogène en c.c.m. L'échantillon analytique est obtenu par distillation (80°/0,05 torr), sirop, $[\alpha]_D^{21} -2,6^\circ$ (c 1,3, chloroforme); $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 212 (885), 222 (1020), 273 (255); $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 3440 (OH), 2120 (N₃), 1380 et 1390 cm⁻¹ (CMe₂); r.m.n.-¹H (90 MHz): τ 4,13 (d, 1 p, $J_{1,2}$ 4,2 Hz, H-1), 5,36 (dd, 1 p, $J_{2,3}$ 1,5 Hz, H-2), 5,88 (dd, 1 p, $J_{3,4}$ 4,0 Hz, H-3), 6,00 (dd, 1 p, $J_{4,5}$ 5,7 Hz, H-4), 6,12 (m, 1 p, H-5), 6,14-6,54 (m, 2 p, H₂-6) 8,43 et 8,65 (2 s, 2 × 3 p, CMe₂); s.m.: 59 (100), 85 (88,5), 43 (80,8), 100 (38,5), 70 (30,8), 149 (26,9), 230 (26,9) (M⁺ - Me[·]), 86 (23,1), 98 (23,1), 184 (23,1).

Anal. Calc. pour C₉H₁₅N₃O₅ (245,3): C, 44,08; H, 6,17; N, 17,13. Trouvé: C, 44,07; H, 6,45; N, 17,18.

3-Désoxy-3-C-difluorométhylidène-1,2-O-isopropylidène- α -D-ribo-hexofuranose (11). — Une solution de 3-désoxy-3-C-difluorométhylidène-1,2:5,6-di-O-isopropylidène- α -D-ribo-hexofuranose⁹ (23,3 g, 78 mmol) dans un mélange (1:1, v/v) de méthanol et d'acide chlorhydrique aqueux 10M (1 l) est maintenue à 60°. Après 3 h, la réaction est terminée (c.c.m). Le milieu réactionnel neutralisé (hydroxyde de sodium aqueux M) est évaporé à sec et repris par de l'eau (300 ml). La solution aqueuse est lavée par de l'éther de pétrole (2 × 150 ml), puis extraite par de l'acétate d'éthyle (8 × 150 ml). Les solutions dans l'acétate d'éthyle, réunies, séchées (sulfate de magnésium) abandonnent, par évaporation, des cristaux qui recristallisés (chloroforme-hexane) fournissent 16,15 g (80,3 %) de 11, p.f. 67,5-68,5°, $[\alpha]_D^{20} +115,3^\circ$ (c 0,7, chloroforme); $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 206 (26); $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 3400 (OH), 1770 (C=C), 1390 et 1380 cm⁻¹ (CMe₂); r.m.n.-¹H (90 MHz): τ 4,09 (dd, 1 p, $J_{1,2}$ 4,3 Hz, $J_{1,\text{F}_{\text{trans}}}$ 1,0 Hz, H-1), 4,72 (dd, 1 p, $J_{2,4}$ 1,0 Hz, $J_{2,\text{F}_{\text{cis}}}$ 2,8 Hz, $J_{2,\text{F}_{\text{trans}}}$ 1,5 Hz, H-2), 5,04 (qd, 1 p, $J_{4,5}$ 3,2 Hz, $J_{4,\text{F}_{\text{cis}}} = J_{4,\text{F}_{\text{trans}}}$ 3,2 Hz, H-4), 6,10 (ddd, 1 p, $J_{5,6a}$ 2,5 Hz, $J_{5,6b}$ 8,5 Hz, $J_{5,\text{F}_{\text{trans}}}$ 1,2 Hz, H-5), 6,25-6,50 (m, 2 p, H₂-6), 6,80 (s, 2 p, OH), 8,51 et 8,60 (2 s, 2 × 3 p, CMe₂); r.m.n.-¹⁹F (84,6 MHz): δ 78,1 (dt, 1 F, $J_{\text{F}_{\text{cis}},\text{F}_{\text{trans}}}$ 40,8 Hz, F_{cis} 3'), 81,5 (dm, 1 F, F_{trans} 3'); s.m.: 191 (100), 133 (71,4), 223 (34,3), 43 (25,7), 157 (22,9), 59 (22,6), 105 (14,6), 173 (13,4), 134 (12,3), 77 (8,6), 237 (5,7) (M⁺ - Me[·]).

Anal. Calc. pour C₁₀H₁₄F₂O₅ (252,22): C, 47,62; H, 5,60; F, 15,07. Trouvé: C, 47,57; H, 5,77; F, 15,20.

Oxydation périodique des 1,2-O-isopropylidènehexofuranoses. — À une solution de l'un des composés 3 (ref. 3), 5 (ref. 12), 7, 10 (ref. 13) ou 11 (2,5 mmol) dans 12 ml d'eau on ajoute, à 20°, du périodate de sodium (0,6 g, 2,8 mmol). Lorsque la réaction est terminée (c.c.m., 15 min-2 h), le milieu réactionnel est évaporé à sec et repris par du chloroforme (3 × 50 ml). Les solutions chloroformiques réunies, séchées (sulfate de magnésium) sont évaporées et le résidu fournit par distillation le dialdéhydosucré attendu.

1,2-O-Isopropylidène-3-O-méthyl- α -D-ribo-pentodialdo-1,4-furanose (2). — Obtenu comme décrit ci-dessus avec un rendement de 57,3 %, sirop, p. éb. 5 · 10⁻³ torr

80°, $[\alpha]_D^{21} + 63,4^\circ$ (c 1,1 chloroforme) {litt³ $[\alpha]_D^{25} + 59,9^\circ \pm 2^\circ$ (c 1,0, chloroforme)}; ν_{\max}^{film} 1738 (CO), 1388 et 1379 cm^{-1} (CMe₂); r.m.n.-¹H (90 MHz): τ 0,30 (d, 1 p, $J_{4,5}$ 2,1 Hz, H-5), 4,12 (d, 1 p, $J_{1,2}$ 3,6 Hz, H-1), 5,27 (t, 1 p, $J_{2,3}$ 4,1 Hz, H-2), 5,58 (dd, 1 p, $J_{3,4}$ 9,1 Hz, H-4), 6,26 (dd, 1 p, H-3), 6,49 (s, 3 p, OMe), 8,41 et 8,61 (2 s, 2 \times 3 p, CMe₂); s.m.: 85 (100), 87 (80), 173 (80), 43 (52,5), 59 (47,5), 57 (30), 71 (25), 86 (25), 115 (22,5), 187 (20) (M⁺ - Me[·]).

Anal. Calc. pour C₉H₁₄O₅ (202,21): C, 53,46; H, 6,98. Trouvé: C, 53,47; H, 7,10.

1,2-O-Isopropylidène-3-O-méthyl-β-L-lyxo-pentodialdo-1,4-furanose (4).

— Obtenu comme décrit ci-dessus avec un rendement de 76,2 %, sirop, p. éb. $5 \cdot 10^{-3}$ torr 80°, $[\alpha]_D^{20} - 41,8^\circ$ (c 0,7, chloroforme); ν_{\max}^{film} 1730 (CO), 1385 et 1380 cm^{-1} (CMe₂); r.m.n.-¹H (90 MHz): τ 0,13 (dd, 1 p, $J_{3,5}$ 0,7 Hz, $J_{4,5}$ 2,2 Hz, H-5), 4,12 (d, 1 p, $J_{1,2}$ 3,5 Hz, H-1), 5,29 (dd, 1 p, $J_{2,3}$ 3,9 Hz, H-2), 5,58 (dd, 1 p, $J_{3,4}$ 8,1 Hz, H-4), 5,77 (ddd, 1 p, H-3), 6,45 (s, 3 p, OMe), 8,39 et 8,63 (2 s, 2 \times 3 p, CMe₂); s.m.: 85 (100), 43 (67,9), 87 (62,6), 173 (50), 59 (49,5), 71 (47,3), 113 (41), 57 (27,1), 28 (22,4), 115 (21), 187 (19,9) (M⁺ - Me[·]), 58 (19,8), 101 (19,8).

Anal. Calc. pour C₉H₁₄O₅ (202,21): C, 53,46; H, 6,98. Trouvé: C, 53,50; H, 7,03.

3-Azido-3-désoxy-1,2-O-isopropylidène-β-L-arabino-pentodialdo-1,4-furanose (6).

— Obtenu comme décrit ci-dessus avec un rendement de 85,2 %, sirop, $[\alpha]_D^{21} - 32,9^\circ$ (c 1,7, chloroforme); ν_{\max}^{film} 2120 (N₃), 1732 (CO), 1390 et 1382 cm^{-1} (CMe₂); r.m.n.-¹H (90 MHz): τ 0,28 (s, 1 p, H-5), 3,97 (d, 1 p, $J_{1,2}$ 3,7 Hz, H-1), 5,42 (d, 1 p, H-2), 5,59 (système AB, 2 p, H-3 et H-4), 8,57 et 8,70 (2 s, 2 \times 3 p, CMe₂); s.m.: 43 (100), 85 (48,6), 59 (40), 186 (35,7), 71 (28,6), 198 (24,3) (M⁺ - Me[·]), 41 (15,7), 86 (11,4), 101 (11,4), 98 (8,6), 156 (7,1).

Anal. Calc. pour C₈H₁₁N₃O₄ (213,195): C, 45,07; H, 5,20; N, 19,71. Trouvé: C, 44,96; H, 5,27; N, 19,71.

3-Désoxy-1,2-O-isopropylidène-3-C-méthylidène-α-D-érythro-pentodialdo-1,4-furanose (8). — Obtenu comme décrit ci-dessus avec un rendement de 52,5 %, sirop, p. éb. $5 \cdot 10^{-3}$ torr 50°; $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 209 (1260), 270 (200); ν_{\max}^{film} 1736 (CO), 1385 et 1376 cm^{-1} (CMe₂); r.m.n.-¹H (90 MHz): 0,54 (d, 1 p, $J_{4,5}$ 1,8 Hz, H-5), 3,99 (d, 1 p, $J_{1,2}$ 3,6 Hz, H-1), 4,43 (m, 1 p, Ha-3'), 4,69 (m, 1 p, Hb-3'), 4,98-5,12 (m, 2 p, H-3 et H-4), 8,49 et 8,61 (2 s, 2 \times 3 p, CMe₂); s.m.: 97 (100), 155 (70,6), 43 (58,8), 59 (35,9), 69 (33,5), 41 (30,6), 99 (24,7), 39 (14,1), 169 (12,4) (M⁺ - Me[·]), 98 (8,8).

Anal. Calc. pour C₉H₁₂O₄ (184,19): C, 58,69; H, 6,57. Trouvé: C, 58,51; H, 6,77.

3-Désoxy-3-C-difluorométhylidène-1,2-O-isopropylidène-α-D-érythro-pentodialdo-1,4-furanose (9). — Obtenu comme décrit ci-dessus avec un rendement de 89 %, $[\alpha]_D^{21} + 142,7^\circ$ (c 1,2, chloroforme); ν_{\max}^{film} 1770 (C=C), 1740 (CO), 1388 et 1378 cm^{-1} (CMe₂); r.m.n.-¹H (90 MHz): τ 0,55 (t, 1 p, $J_{4,5}$ 2,1 Hz, $J_{5,\text{F}_{\text{trans}}}$ 2,1 Hz, H-5), 3,96 (dd, 1 p, $J_{1,2}$ 4,1 Hz, $J_{1,\text{F}_{\text{trans}}}$ 1,0 Hz, H-1), 4,71 (m, 1 p, $J_{2,4}$ 1,2 Hz, $J_{2,\text{F}_{\text{cis}}}$ 2,0 Hz, $J_{2,\text{F}_{\text{trans}}}$ 0,9 Hz, H-2), 4,84 (m, 1 p, $J_{4,\text{F}_{\text{cis}}}$ 4,0 Hz, $J_{4,\text{F}_{\text{trans}}}$ 3,6 Hz, H-4), 8,48 et 8,58 (2 s, 2 \times 3 p, CMe₂); r.m.n.-¹⁹F (84,6 MHz): δ 81,1 (m, 1 F, $J_{\text{F}_{\text{cis}},\text{F}_{\text{trans}}}$

33,8 Hz, F_{cis}), 82,4 (m, 1 F, F_{trans}); s.m.: 43 (100), 133 (66,7), 191 (66,7), 77 (37), 105 (37), 59 (22,2), 205 (22,2) ($M^+ - Me\cdot$), 117 (14,8), 51 (11,1), 57 (7,4).

Anal. Calc. pour $C_9H_{10}F_2O_4$ (220,17): C, 49,10; H, 4,58; F, 17,26. Trouvé: C, 48,98; H, 4,82; F, 17,05.

1,2:5,6-Di-O-isopropylidène-3-O-tosyl- α -D-érythro-hex-3-énofuranose (13). — À une solution de 1,2:5,6-di-O-isopropylidène- α -D-ribo-hexofuranos-3-ulose¹⁴ (2,0 g, 7,7 mmol) dans de la triéthylamine (50 ml), on ajoute à 0° du chlorure de *p*-toluène-sulfonyle (2,0 g, 10,5 mmol). On agite pendant 24 h à 20°, puis ajoute à nouveau du chlorure de tosyle (1,0 g, 5,75 mmol) en solution dans de la triéthylamine (25 ml). Après 6 h, le solvant est évaporé et le résidu repris par de l'éther (3 × 50 ml). Aux extraits éthérés réunis, concentrés à 30 ml, on ajoute 30 ml d'hexane, du charbon actif et filtre. Par refroidissement du filtrat, il cristallise 2,1 g de **13**. On obtient par chromatographie des liqueurs-mères 0,505 g de **13**, ce qui porte le rendement à 2,615 g (81,6%). Une recristallisation (éther-hexane 1:1, v/v) fournit l'échantillon analytique de **13**, p.f. 86,3–88,3°, $[\alpha]_D^{23} - 12,5^\circ$ (*c* 1,0, chloroforme); λ_{max}^{EtOH} 227 (14550); ν_{max}^{KBr} 1596 et 1494 (Ar), 1385–1370 cm^{-1} (SO_2 et CMe_2); r.m.n.-¹H (90 MHz): τ 2,18 et 2,63 (2 m, 2 × 2 p, Ar), 4,02 (d, 1 p, $J_{1,2}$ 5,4 Hz, H-1), 4,94 (d, 1 p, H-2), 5,40 (t, 1 p, $J_{5,6a} = J_{5,6b}$ 6,3 Hz, H-5), 6,16 (d, 2 p, H₂-6), 7,53 (s, 3 p, *Me-Ar*), 8,53, 8,55, 8,60 et 8,67 (4 s, 4 × 3 p, CMe_2); s.m.: 101 (100), 91 (21,2), 43 (20,2), 155 (12,7), 59 (11,5), 257 (9,3), 85 (8,8), 71 (8,3), 55 (7,3), 102 (7,1) ... 397 (2,5) ($M^+ - Me\cdot$), 412 (1,0) (M^+).

Anal. Calc. pour $C_{19}H_{24}O_8S$: C, 55,33; H, 5,87; S, 7,77. Trouvé: C, 55,38; H, 5,99; S, 7,80.

1,2-O-Isopropylidène-3-O-tosyl- α -D-glycéro-pent-3-énodialdo-1,4-furanose (12). — Une solution de **13** (4,70 g, 11,4 mmol) dans un mélange (250 ml) méthanol-eau (4:1, v/v) est amenée à pH 2 (acide chlorhydrique), puis maintenue à 63° pendant 12 h. Dans ces conditions, seule l'hydrolyse du groupement 5,6-O-isopropylidène a lieu (c.c.m.). Le milieu réactionnel neutralisé (hydrogénocarbonate de sodium) est évaporé à sec et le résidu extrait par de l'éther (100 ml), puis du chloroforme (100 ml). Les extraits organiques réunis, séchés (sulfate de magnésium) sont évaporés à sec et le résidu repris par 30 ml d'alcool *tert*-butylique. À cette solution on ajoute lentement à 0° une solution de periodate de sodium (2,60 g, 12,2 mmol) dans de l'eau (50 ml). La neutralité de la solution est maintenue par addition d'hydrogénocarbonate de sodium. Après 30 min à 4°, les solvants sont évaporés et le résidu extrait par du chloroforme (5 × 10 ml). Les extraits chloroformiques lavés (eau), séchés (sulfate de magnésium) abandonnent par évaporation du solvant 2,73 g (70,4%) de **12**, p.f. 136,7–137,7°, $[\alpha]_D^{25} - 10,5^\circ$ (*c* 1,3, chloroforme); λ_{max}^{EtOH} 226 (15 150); ν_{max}^{KBr} 1684 (CO), 1640 (C=C aliphatique), 1594 et 1460 (Ar), 1390–1375 cm^{-1} (SO_2 et CMe_2); r.m.n.-¹H (90 MHz): τ 0,72 (s, 1 p, H-5), 2,14 et 2,60 (2 m, 2 × 2 p, Ar), 3,92 (d, 1 p, $J_{1,2}$ 5,3 Hz, H-1), 4,66 (d, 1 p, H-2), 7,51 (s, 3 p, *Me-Ar*), 8,53 et 8,56 (2 s, 2 × 3 p, CMe_2); s.m., 155 (100), 91 (87,5), 71 (19,5), 99 (18), 157 (17,5), 312 (16), 59 (14), 156 (13,5), 43 (13,5), 185 (13) ... 340 (5,5) (M^+).

Anal. Calc. pour $C_{15}H_{16}O_7S$ (340,35): C, 52,94; H, 4,74; S, 9,42. Trouvé: C, 53,05; H, 4,86; S, 9,50.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient vivement le Professeur A. Buchs et le Dr. A. Gланетас pour les s.m. et le Dr. K. Eder pour les analyses élémentaires.

RÉFÉRENCES

- 1 J. M. J. TRONCHET, E. MIHALY ET M. GEOFFROY, *Helv. Chim. Acta*, 58 (1975) 1187-1191; J. M. J. TRONCHET, E. MIHALY, J. OJHA-PONCET, B. KOHLER ET M. GEOFFROY, *ibid.*, 60 (1977) 888-891.
- 2 J. M. J. TRONCHET, B. BAEHLER, H. EDER, N. LE-HONG, F. PERRET, J. PONCET ET J.-B. ZUMWALD, *Helv. Chim. Acta*, 56 (1973) 1310-1317.
- 3 B. M. KAPUR ET H. ALLGEIER, *Helv. Chim. Acta*, 51 (1968) 89-94.
- 4 D. HORTON, M. NAKADATE ET J. M. J. TRONCHET, *Carbohydr. Res.*, 7 (1968) 56-65.
- 5 J. M. J. TRONCHET ET B. BAEHLER, *Helv. Chim. Acta*, 54 (1971) 546-553.
- 6 J. M. J. TRONCHET ET J. M. BOURGEOIS, *Helv. Chim. Acta*, 54 (1971) 1718-1721; *Carbohydr. Res.*, 29 (1973) 373-385.
- 7 J. M. J. TRONCHET ET T. NGUYEN-XUAN, manuscrit en préparation.
- 8 R. HOFFMANN, L. RADOM, J. A. POPLE, P. V. R. SCHLEYER, W. J. HEHRE ET L. SALEM, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 6221-6223.
- 9 J. M. J. TRONCHET, D. SCHWARZENBACH ET F. BARBALAT-REY, *Carbohydr. Res.*, 46 (1976) 9-17.
- 10 J. M. J. TRONCHET, B. BAEHLER, F. PERRET ET J. PONCET, *Carbohydr. Res.*, 34 (1974) 331-342.
- 11 J. S. BRIMACOMBE, P. A. GENT ET M. STACEY, *J. Chem. Soc. C*, (1968) 567-569.
- 12 J. S. BRIMACOMBE, N. ROBINSON ET J. M. WEBBER, *Chem. Ind. (London)*, (1970) 655-656.
- 13 J. S. BRIMACOMBE, J. A. MILLER ET V. ZAKIR, *Carbohydr. Res.*, 49 (1976) 233-242.
- 14 O. THEANDER, *Acta Chem. Scand.*, 18 (1964) 2209-2216; J. M. J. TRONCHET ET J. M. BOURGEOIS, *Helv. Chim. Acta*, 53 (1970) 1463-1478.