

## SYNTHÈSES ET RÉDUCTIONS DE SUCRES FONCTIONNELS MONO ET DIINSATURÉS

GÉRARD DESCOTES, JEAN-CLAUDE MARTIN ET TACHI-DUNG

*Laboratoire de Chimie Organique 2-ESCL, 43 Boulevard du 11-Novembre-1918, 69621-Villeurbanne (France)*

(Reçu le 9 mars 1977; accepté le 23 mai 1977)

### ABSTRACT

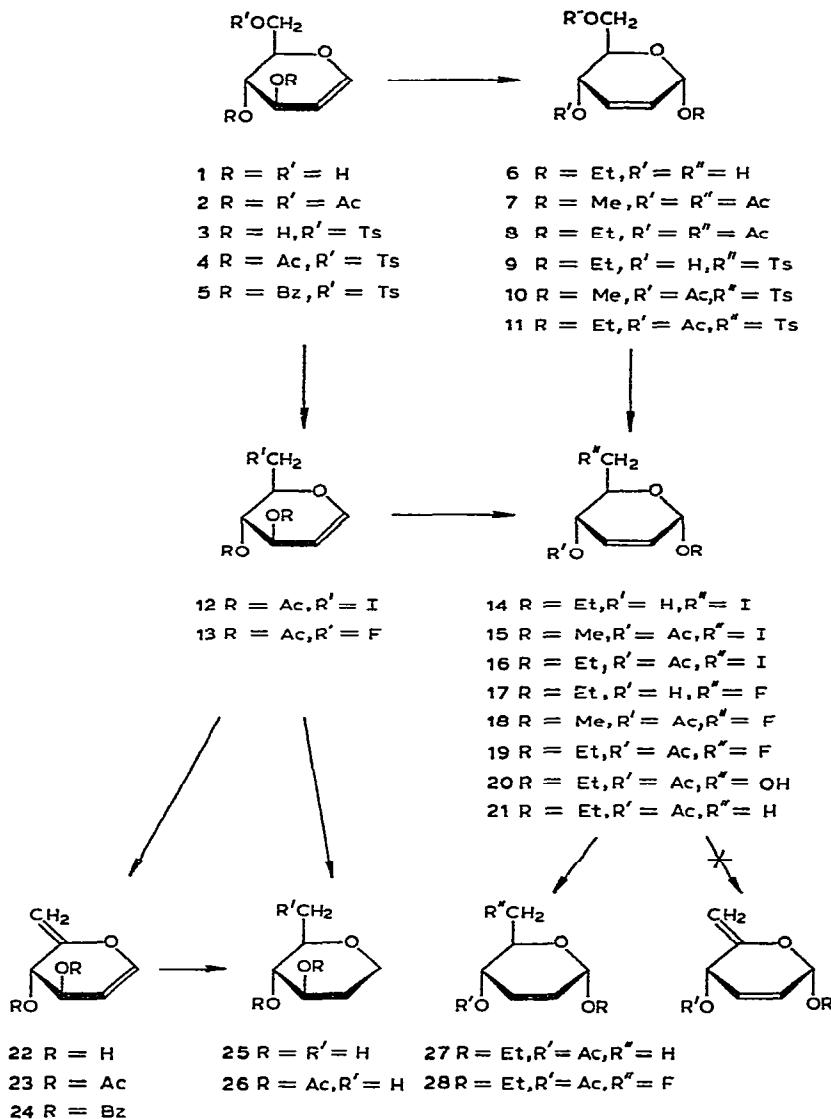
Attempts to prepare 1,2:5,6 and 2,3:5,6 di-unsaturated sugars starting from 3,4,6-tri-*O*-acetyl-1,5-anhydro-1,2-dideoxy-*D*-arabino-hex-1-enitol or from ethyl 4,6-di-*O*-acetyl-1,5-anhydro-2,3-dideoxy- $\alpha$ -D-*erythro*-hex-2-enopyranoside led to 1,5-anhydro-1,2,6-trideoxy-L-*threo*-hex-5-enitol and its 3,4-diacetate. Hydrogenation and hydrogenolysis of the unsaturated chloro and fluoro derivatives afforded 1,5-anhydro-1,2,6-trideoxy-*D*-arabino-hexitol and ethyl 4-*O*-acetyl-2,3,6-trideoxy- $\alpha$ -D-*erythro*-hexopyranoside.

### SOMMAIRE

Les essais de synthèse de sucres 1,2:5,6 et 2,3:5,6 diinsaturés à partir de 3,4,6-tri-*O*-acétyl-1,5-anhydro-1,2-didésoxy-*D*-arabino-hex-1-énitol ou de son homologue l'éthyl 4,6-di-*O*-acétyl-1,5-anhydro-2,3-didésoxy- $\alpha$ -D-*érythro*-hex-2-énopyranoside ont permis l'obtention du 1,5-anhydro-1,2,6-tridésoxy-L-*thréo*-hex-5-énitol et de son 3,4-diacétate à structure d'éther divinylique. Ils ont conduit également à la préparation de 3,4-di-*O*-acétyl-1,2,6-tridésoxy-6-fluoro-*D*-arabino-hex-1-énopyranose et des méthyl et éthyl 4-*O*-acétyl-2,3,6-tridésoxy-6-fluoro- $\alpha$ -D-*érythro*-hex-2-énopyranosides. L'hydrogénéation et l'hydrogénolyse des dérivés insaturés iodés et fluorés ont permis la synthèse du 1,5-anhydro-1,2,6-tridésoxy-*D*-arabino-hexitol et de l'éthyl 4-*O*-acétyl-2,3,6-tridésoxy- $\alpha$ -D-*érythro*-hexopyranoside.

### INTRODUCTION

Les sucres diinsaturés à doubles liaisons conjuguées ont récemment permis à Iley et Fraser-Reid<sup>1</sup> une synthèse originale du saccharose et d' $\alpha$ -disaccharides. Par contre, les dérivés non conjugués sont peu connus et rarement employés dans des processus d'addition. Seul le dérivé<sup>2</sup> 22 et le dérivé<sup>3</sup> 23 ont été obtenus par divers processus d'élimination. Des essais de synthèse d'autres sucres diinsaturés sont décrits dans ce mémoire qui présente également diverses transformations de tels composés en désoxysucres fonctionnels.



La tosylation des sucres libres insaturés **1** et **6** dans un mélange pyridine-dichlorométhane permet d'obtenir respectivement les *p*-toluènesulfonates **3** et **9** et, après acétylation, **4** et **11**. La substitution des groupes *p*-toluènesulfonates par l'iodure de sodium dans la pentanone à reflux ( $100^\circ$ ) conduit avec des rendements satisfaisants aux dérivés iodés **12**, **14** et **16**. Cette réaction peut être conduite pour le *p*-toluène-sulfonate acétylé **11** dans l'anhydride acétique.

La déshydrohalogénéation de **12**, **14** et **16** a été tentée avec divers réactifs d'élimination comme le fluorure d'argent dans la pyridine<sup>4,5</sup> ou le 1,5-diazabicyclo[5.4.0]-5-undécène (DBU) dans le *N,N*-diméthylformamide<sup>6</sup>. Le sucre diinsaturé

## TABLEAU I

PRODUITS OBTENUS LORS DU TRAITEMENT DES DÉRIVÉS **12**, **14** ET **16** PAR DES AGENTS DE DESHYDRO-HALOGÉNATION

<i>Composé de départ</i>	<i>Réactif<sup>a</sup></i>	<i>Solvant</i>	<i>Durée (h)</i>	<i>Rendt. (%)</i>
<b>12</b>	AgF	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	96	85 (23)
<b>12</b>	DBU	HCONMe <sub>2</sub>	24	83 (23)
<b>14</b>	AgF	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	142	40 (17)
<b>14</b>	DBU	HCONMe <sub>2</sub>	240	Pas de réaction
<b>16</b>	AgF	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	240	10 (19)
<b>16</b>	DBU	HCONMe <sub>2</sub>	240	Pas de réaction

<sup>a</sup>Abreviation: DBU, 1,5-diazabicyclo[5.4.0]-5-undécène.

**23** est obtenu avec 85 % de rendement à partir de **12** conformément aux résultats de Kiss<sup>2</sup>. Les dérivés iodés **14** et **16** ne réagissent pas avec le DBU ou se transforment partiellement en dérivés fluorés (avec AgF) comme l'indique le Tableau I. D'autres agents d'élimination (sulfate d'argent dans l'acétonitrile, lithium diisopropylamide dans le 1,2-diméthoxyéthane) testés avec **16** ne permettent pas non plus la formation de sucres diinsaturés.

Dans le cas du *p*-toluènesulfonate **4**, l'élimination directe tentée avec le fluorure de césum conduit à un mélange de dérivé diinsaturé **23** et de dérivé fluoré **13** dans un rapport 3 : 1, alors que Blackburne *et al.*<sup>3</sup> n'observe dans le cas de **5** que l'élimination. De même, le traitement de **11** par le fluorure de césum provoque une substitution en dérivé fluoré **19** accompagnée d'une réaction d'hydrolyse en **20** et d'une trans-estérification donnant **6**. La structure des dérivés fluorés en C-6 a été mise en évidence par analyse chimique, spectrométrie de r.m.n. et fragmentation en spectrométrie de masse.

L'isomérisation des dérivés 1,2-insaturés **4**, **12** et **13** en composés 2,3-insaturés, respectivement **10**, **15** et **18** préférentiellement  $\alpha$ , a été réalisée en présence d'éthérate de trifluorure de bore et d'orthoformiate de méthyle selon une méthode précédemment décrite<sup>7</sup>. Cette isomérisation est donc possible pour les composés portant en C-6 l'un des substituants *p*-toluènesulfonate, iode ou fluor.

Les dérivés iodés **12** et **16** peuvent être hydrogénolysés en présence d'amine tertiaire<sup>8</sup> pour conduire aux désoxysucres, respectivement **26** et **27**. La structure de **25** obtenu par désacétylation de **26** est également confirmée par hydrogénéation catalytique du sucre diinsaturé **22**. Des essais de photolyse, dans le benzène ou le *tert*-butanol, du dérivé iodé **16** ne permettent pas d'aboutir au sucre 2,3:5,6-diinsaturé recherché comme dans le cas du 6-désoxy-6-iodo-1,2:3,4-di-*O*-isopropylidène-D-galactose. Seul **21**, résultant du transfert d'un atome d'hydrogène sur le radical formé en C-6, est obtenu par irradiation photochimique de **16** dans le *tert*-butanol.

Alors que le dérivé fluoré 2,3-insaturé **19** est facilement hydrogéné en 2,3,6-

tridésoxy-6-fluorohexopyranoside **28**, l'hydrogénéation catalytique des dérivés di-insaturés de type **22–24** est beaucoup plus difficile. Leur stabilité d'éther divinylique, qui ne permet pas leur isomérisation en présence d'acides de Lewis, est confirmée par une série d'essais d'hydrogénéation inopérants. L'inertie rencontrée pour **23** est observée en catalyse hétérogène (Pd-C, Ni-Raney à 25° ou 80° et sous pressions de 1 à 100 bars) et homogène (chlorure de triphénylphosphine-rhodium), alors que l'hydrogénéation catalytique des sucres 5,6-insaturés est facile et stéréosélective<sup>10</sup>. Seule la réduction stéréospécifique de **22** en **25** a été effectuée (Pd-C, 100 bars, 25°) avec un rendement de 82%.

En conclusion, l'isomérisation des sucres 1,2-insaturés en dérivés 2,3-insaturés est possible avec divers substituants (*p*-toluènesulfonate, iodé ou fluor) en C-6. Si la structure d'éther vinylallylique n'a pu être obtenue par des processus d'élimination ou de photolyse, les sucres insaturés de structure divinylique se révèlent particulièrement stables.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE

*Méthodes générales.* — Les solutions ont été concentrées sous pression réduite à des températures ne dépassant pas 50°. La pureté de tous les dérivés a été vérifiée par chromatographie sur couche mince (c.c.m.) de gel de silice Merck (variété GF 254). Les séparations d'isomères ont été effectuées par chromatographie sur colonne de gel de silice Merck (0,040–0,063 mm), avec divers systèmes d'éluants. Le contrôle de l'élution est fait par c.c.m. (révélation en milieu acide et en lumière u.v.). Les différents systèmes d'élution utilisés sont: A, éther-tétrachlorure de carbone 1:1; B, acétate d'éthyle-tétrachlorure de carbone 1:4; C, éther-hexane 3:2; D, éthanol-tétrachlorure de carbone 3:7; E, éther-benzène 1:1; F, acétate d'éthyle-éther de pétrole (40–60°) 1:1. Les points de fusion ont été mesurés sur un appareil "Büchi" à capillaire et ne sont pas corrigés. Les microanalyses élémentaires ont été réalisées par le laboratoire de Microanalyse du C.N.R.S. (Lyon) et les pouvoirs rotatoires mesurés sur un appareil automatique Perkin-Elmer 141. Les spectres i.r. ont été tracés sur un spectromètre Perkin-Elmer 237 en film (solvant tétrachlorure de carbone) ou en dispersion dans le bromure de potassium. Les spectres de r.m.n. ont été effectués à 60 MHz en solution dans l'acétone-*d* (sauf indication contraire) sur un appareil Varian A-60 (Escil, Lyon) et les spectres du proton à 100 MHz ainsi que ceux du <sup>13</sup>C ont été enregistrés sur un appareil Varian XL-100 (Centre commun de r.m.n. de Lyon). Les spectres de masse ont été tracés sur un appareil Varian Mat CH-5 (Département de chimie organique de l'Université Lyon I).

*1,5-Anhydro-1,2-didésoxy-6-O-p-tolylsulfonyl-D-arabino-hex-1-énitol (3) et 3,4-di-O-acétyl-1,5-anhydro-1,2-didésoxy-6-O-p-tolylsulfonyl-D-arabino-hex-1-énitol (4).* — Une solution de **1** (10,75 g, 74 mmol) (préparée par désacétylation de **2** avec du carbonate de sodium<sup>11</sup>) dans la pyridine (100 ml) est agitée pendant 3 h avec du chlorure de *p*-toluènesulfonyle (21,2 g, 111 mmol) dans le dichlorométhane (100 ml). Après refroidissement à 0° et agitation avec 50 ml d'eau pendant 30 min, la phase

organique est lavée en milieu acide puis alcalin et séchée sur sulfate de sodium. Après filtration et concentration sous vide, on obtient une huile incolore (3, rdt. 75%),  $[\alpha]_D^{20} +25,9^\circ$  (*c* 1,0, chloroforme);  $R_F$  0,40 (éluant D);  $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$  3500–3250 (C-OH), 2980–2950 (CH<sub>2</sub>), 1660 (C=C), 1610 cm<sup>-1</sup> (C=C arom.); r.m.n.:  $\delta$  7,73 (AA'BB', 4 H, arom.), 6,29 (dd., 1 H,  $J_{1,2}$  6,2 Hz, H-1), 4,77 (dd, 1H,  $J_{2,3}$  2,5 Hz, H-2), 4,65 (s, 2 H, 2 OH), 4,5–3,50 (m, 5 H, H-3, H-4, H-5, H-6 et H-6'), 2,42 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

Cette huile (3, 23,1 g, 60 mmol) est en général directement acétylée dans la pyridine à 0° (100 ml) par l'anhydride acétique (60 ml). Après agitation à 0° pendant 1 h, puis à température ambiante pendant 2 h, on hydrolyse l'anhydride restant et la solution est extraite par 60 ml de chloroforme, lavée, séchée, puis évaporée sous vide. Après cristallisation dans le méthanol, on obtient 4 (23,0 g, 81%) sous forme de cristaux blancs, p.f. 105–106°,  $[\alpha]_D^{20} +29,6^\circ$  (*c* 1,0, chloroforme);  $R_F$  0,46 (éluant A);  $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$  1750 (C=O), 1660 (C=C), 1600 cm<sup>-1</sup> (C=C arom.); r.m.n.:  $\delta$  7,82 (m, 4 H, arom.), 6,58 (dd, 1 H,  $J_{1,2}$  6,2 Hz,  $J_{1,3}$  0,8 Hz, H-1), 5,49–5,08 (m, 2 H, H-3 et H-4), 4,91 (m, 1 H,  $J_{2,3}$  0,8 Hz, H-2), 4,40 (m, 3 H, H-5, H-6 et H-6'), 2,55 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2,04 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>CO).

*Anal.* Calc. pour C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>S: C, 53,12; H, 5,25. Trouvé: C, 53,03; H, 5,24.

*3,4-Di-O-acétyl-1,5-anhydro-1,2,6-tridésoxy-6-iodo-D-arabino-hex-1-énitol (12).*

— Par chauffage pendant 4 h à reflux de 4 (3,5 g, 9,1 mmol) dans la pentanone (100 ml) en présence d'iodure de sodium (2,73 g, 18,2 mmol), on obtient après filtration et évaporation du solvant, une huile qui est reprise avec du chloroforme (100 ml), lavée et séchée sur sulfate de sodium. Après évaporation, on obtient une huile (12, 2,9 g, 93%), purifiée par chromatographie sur colonne de silice (éluant A),  $[\alpha]_D^{20} -38,3^\circ$  (*c* 1,0, chloroforme);  $R_F$  0,63 (éluant A);  $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$  1750 (C=O), 1650 (C=C), 1260–1200 (C-O-C), 1050–1020 cm<sup>-1</sup> (C-O-C); r.m.n.:  $\delta$  6,16 (d, 1 H,  $J_{1,2}$  6,2 Hz, H-1), 5,48–5,16 (m, 2 H, H-3 et H-4), 4,67 (m, 1 H,  $J_{2,3}$  4,0 Hz, H-2), 3,87 (m, 1 H, H-5), 3,10 (d, 2 H, H-6 et H-6'), 1,66 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>CO).

*Anal.* Calc. pour C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>IO<sub>5</sub>: C, 35,29; H, 3,82. Trouvé: C, 35,34; H, 3,78.

*1,5-Anhydro-1,2,6-tridésoxy-L-thréo-hex-5-énitol (22) et 3,4-di-O-acétyl-1,5-anhydro-1,2,6-tridésoxy-L-thréo-hex-5-énitol (23).* — (a) Méthode utilisant AgF. On dissout 12 (0,8 g, 2,33 mmol) dans la pyridine anhydre (20 ml) auquel on ajoute 1,0 g de fluorure d'argent (séché en présence d'acide sulfurique). On poursuit l'agitation durant 4 jours. Après extractions répétées à l'éther, filtration et concentration, on reprend par l'éther (20 ml), on filtre à nouveau et on évapore la solution. On obtient une huile (23, 0,42 g, 85%) qui est purifiée sur colonne de silice (éluant A). L'huile obtenue cristallise à 0°,  $[\alpha]_D^{20} -177^\circ$  (*c*, 1,0, chloroforme);  $R_F$  0,68 (éluant A);  $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$  1750 (C=O), 1675, 1660 (C=C), 1280–1210 (C-O-C), 1070–1030 cm<sup>-1</sup> (C-O-C); r.m.n. (benzène-d<sub>6</sub>):  $\delta$  6,43 (dd., 1 H,  $J_{1,2}$  6,0 Hz,  $J_{2,3}$  0,3 Hz, H-1), 5,69 (dd., 1 H, H-1), 5,30 (AB, 1 H,  $J_{3,4}$  3,2 Hz, H-3), 5,13 (AB, 1 H,  $J_{2,3}$  5,0 Hz,  $J_{2,4}$  1,5 Hz, H-2), 4,93 (m, 1 H, H-6), 4,68 (m, 1 H, H-6'); r.m.n.-<sup>13</sup>C (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  20,3 (q, CH<sub>3</sub>), 65,3 (d, C-4), 67,9 (d, C-3), 98,6 (d, C-2), 98,7 (t, C-6), 145,3 (s, C-3), 150,2 (d, C-1), 168,35–169,70 (C=O).

*Anal.* Calc. pour C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>: C, 56,60; H, 5,70. Trouvé: C, 56,51; H, 5,72.

(b) Méthode utilisant le 1,5-diazabicyclo[5.4.0]-5-undécène. À une solution de **12** (1,5 g, 4,4 mmol) dans le *N,N*-diméthylformamide (10 ml) distillé et séché sur tamis moléculaire 4 Å, on ajoute 0,666 g (4,4 mmol) de 1,5-diazabicyclo[5.4.0]-5-undécène et on laisse sous agitation durant 24 h. Après évaporation du solvant, le résidu est repris à l'éther, passé sur charbon actif et concentré sous vide. On obtient **23** (0,78 g, 83%).

(c) Désacétylation de **23**. Le dérivé diinsaturé **23** (1,95 g, 9,2 mmol) est désacétylé en présence de méthylate de sodium dans le méthanol (40 ml) pendant 27 h à température ambiante. Après neutralisation, la solution est concentrée, puis extraite à chaud avec 70 ml d'acétate d'éthyle. Après évaporation, on obtient une huile (**22**, 1,1 g, 93%). Cette huile est purifiée sur colonne de silice (éluant A),  $[\alpha]_D^{20} - 139,6^\circ$  (*c* 1,0, chloroforme);  $R_F$  0,20 (éluant A);  $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$  3540 (C-OH), 1675 et 1660 (C=C), 1270–1240 (C-O-C), 1100–1030  $\text{cm}^{-1}$  (C-O-C); r.m.n.:  $\delta$  6,38 (d, 1 H,  $J_{1,2}$  6,2 Hz, H-1), 5,10–4,80 (m, 2 H, H-2 et OH), 4,70 (s, 2 H, H-3 et H-4), 4,50 (s, 1 H, OH), 4,25–4,00 (m, 2 H, H-6 et H-6').

**3,4-Di-O-acétyl-1,5-anhydro-1,2,6-tridésoxy-6-fluoro-D-arabino-hex-1-énitol** (**13**). — Une solution de dérivé tosylé **4** (1,92 g, 5 mmol) dans le *N,N*-diméthylformamide anhydre (10 ml) est traitée par une suspension de fluorure de césum anhydre (10,5 g) dans le *N,N*-diméthylformamide (30 ml) à 110° pendant 2 h sous azote. Après relargage dans l'eau à 0° et extraction par le chloroforme (250 ml), la couche organique est lavée à l'eau puis séchée sur sulfate de sodium. Le solvant est évaporé et le résidu traité sur colonne de silice (éluant C). L'élution conduit d'abord au dérivé diinsaturé **23** (300 mg, 28,4%) de  $R_F$  0,62, puis au dérivé fluoré **13** (90 mg, 7,8%),  $[\alpha]_D^{20} - 71,1^\circ$  (*c* 1,0, chloroforme);  $R_F$  0,52 (éluant C);  $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$  2980–2960 (CH<sub>2</sub>), 1750 (C=O), 1650 (C=C), 1250–1200  $\text{cm}^{-1}$  (C-O-C); r.m.n.:  $\delta$  6,61 (dd, 1 H,  $J_{1,2}$  6,6 Hz,  $J_{1,3}$  1,2 Hz, H-1), 5,48–5,02 (m, 3 H, H-3, H-4 et H-6), 4,90 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  3,2 Hz, H-2), 4,75–4,15 (m, 2 H,  $\frac{1}{2}(J_{F-6'} + J_{F-6})$  47 Hz, H-5 et H-6'), 2,08 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>CO), 2,01 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>CO); s.m.: *m/e* 232 (M<sup>+</sup>), 172 (M<sup>+</sup> – AcOH) 13%, 139 (M<sup>+</sup> – AcOH – ·CH<sub>2</sub>F) 33%, 130 (M<sup>+</sup> – AcOH – cétène) 8%, 113 (M<sup>+</sup> – AcO – AcOH) 14%, 110 (M<sup>+</sup> – HF – AcOH – cétène) 8,8%, 97 (M<sup>+</sup> – ·CH<sub>2</sub>F – AcOH – cétène) 100%, 81 (ion pyrilium) 5,9%.

Anal. Calc. pour C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>FO<sub>5</sub>: C, 51,72; H, 5,60. Trouvé: C, 51,80; H, 5,66.

**3,4-Di-O-acétyl-1,5-anhydro-1,2,6-tridésoxy-D-arabino-hexitol** (**26**) et **1,5-anhydro-1,2,6-tridésoxy-D-arabino-hexitol** (**25**). — (a) Par hydrogénolyse de **12**. Une solution de **12** (820 mg, 2,4 mmol) dans l'éthanol (25 ml) est hydrogénée en présence de palladium sur charbon 10% (100 mg) et de triéthylamine (250 mg) pendant 8 h à température ordinaire puis pendant 6 h à 70° sous une pression d'hydrogène de 100 bars. La réaction est suivie par chromatographie en couches minces. Après disparition de **12**, le solvant est évaporé, le résidu repris avec 20 ml de tétrachlorure de carbone, filtré et la solution est évaporée sous vide pour donner une huile (**26**, 440 mg, 85%),  $[\alpha]_D^{20} + 35,9^\circ$  (*c* 1,0, chloroforme);  $R_F$  0,67 (éluant A);  $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$  2990 (C-H), 1760 (C=O), 1250 (C-O-C), 1180–1050  $\text{cm}^{-1}$  (C-O-C); r.m.n.:  $\delta$  4,84 (A de AB, 1 H,  $J_{2,3} + J_{2',3}$  11 Hz,  $J_{3,4}$  9,0 Hz, H-3), 4,60 (B de AB, 1 H,  $J_{3,4}$  9,0 Hz,

$J_{4,5}$  9,3 Hz, H-4), 4,10–3,25 (m, 3 H, H-1, H-1', H-5), 1,97–1,92 (2 s, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>CO), 1,90–1,40 (m, 2 H, H-2 et H-2'), 1,11 (d, 3 H, CH<sub>3</sub>,  $J_{5-\text{CH}_3}$ , 6,0 Hz).

*Anal.* Calc. pour C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>: C, 55,55; H, 7,40. Trouvé: C, 55,65; H, 7,20.

(b) *Par hydrogénéation de 22.* Une solution dans l'éthanol (25 ml) de 22 (1,0 g, 7,7 mmol) est hydrogénée sous 100 bars pendant 8 h à température ambiante et en présence de palladium sur charbon 10% (100 mg). La réaction est suivie par c.c.m. Après filtration et évaporation du solvant, l'huile obtenue est chromatographiée sur colonne de silice (éluant D) pour donner 25 (830 mg, 82%),  $[\alpha]_D^{20} -24,5^\circ$  (*c* 1,0, chloroforme);  $R_F$  0,57 (éluant D);  $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$  3500–3300 (C-OH), 2990 (CH<sub>3</sub>), 1150–1030 cm<sup>-1</sup> (C-O-C); r.m.n.:  $\delta$  4,46 (s, 2 H, 2 OH), 3,86 (m, 1 H,  $J_{3,4}$  11,5 Hz,  $J_{2,3} + J_{2,3'}$  6,7 Hz, H-3), 3,65–2,80 (m, 4 H, H-1, H-1', H-4 et H-5), 2,10–1,40 (m, 2 H, H-2 et H-2'), 1,25 (d, 3 H,  $J_{5-\text{CH}_3}$  6,0 Hz, CH<sub>3</sub>).

*Anal.* Calc. pour C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>: C, 54,54; H, 9,09. Trouvé: C, 54,62; H, 9,03.

*Éthyl-2,3-didésoxy-6-O-p-tolylsulfonyl-α-D-érythro-hex-2-énopyranoside (9) et éthyl-4-O-acétyl-2,3-didésoxy-6-O-p-tolylsulfonyl-α-D-érythro-hex-2-énopyranoside (11).* — À une solution dans le dichlorométhane (10 ml) de 6 (2 g, 11,5 mmol) obtenue par désacétylation de 8 (lui-même préparé par isomérisation de 2 en présence d'éthérate de trifluorure de bore), on ajoute une solution de chlorure de *p*-toluène-sulfonyle (3,3 g, 17,2 mmol) dans un mélange de pyridine (35 ml) et de dichlorométhane (25 ml). Après 2,5 h de réaction, on refroidit à 0° et l'on hydrolyse avec 5 ml d'eau pendant 30 min. Après décantation et extraction au chloroforme, la phase organique est lavée et séchée sur sulfate de magnésium. Après évaporation, on obtient une huile (9, 3,5 g, 93%),  $[\alpha]_D^{20} +45,1^\circ$  (*c* 1,0, chloroforme);  $R_F$  0,26 (éluant A);  $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$  3600–3400 (C-OH), 1660 (C=C), 1615 (arom.), 1070–1000 cm<sup>-1</sup> (C-O-C); r.m.n.:  $\delta$  7,64 (m, 4 H, arom.), 5,75 (s, 2 H, H-2 et H-3), 4,88 (d, 1 H,  $J_{1,2}$  1,8 Hz, H-1), 4,50–3,20 (m, 7 H, H-4, H-5, H-6, H-6' -CH<sub>2</sub> et OH), 2,45 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1,14 (t, 3 H, CH<sub>3</sub>).

Cette huile est acétylée pendant 2 h par le mélange anhydride acétique–pyridine et le dérivé 11 est isolé selon la technique habituelle (3,64 g, 87%), p.f. 85–87°,  $[\alpha]_D^{20} +90,8^\circ$  (*c* 1,0, chloroforme);  $R_F$  0,38 (éluant B);  $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$  1740 (C=O), 1665 (C=C), 1615 (arom.), 1050 cm<sup>-1</sup> (C-O-C); r.m.n.:  $\delta$  7,56 (m, 4 H, arom.), 5,78 (s, 2 H, H-2 et H-3), 5,10 (q, 1 H,  $J_{3,4}$  1,0 Hz,  $J_{4,5}$  9,0 Hz, H-4), 4,90 (s, 1 H, H-1), 4,25–3,20 (m, 5 H, H-5, H-6, H-6' et CH<sub>2</sub>), 2,45 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1,98 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>CO), 1,18 (t, 3 H, CH<sub>3</sub>); s.m.: *m/e* 370 (M<sup>+</sup>), 325 (M<sup>+</sup> - · OEt – AcOH) 6,3%, 156 (rétro Diels–Alder) 42,2%, 155 (CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub><sup>+</sup>) 21%, 153 (M<sup>+</sup> - · OEt – TsOH) 4,2%, 114 (OCHCH<sub>2</sub>CH=CHOEt)<sup>±</sup> 100%, 91 (ion tropylum) 91%.

*Anal.* Calc. pour C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>S: C, 55,13; H, 5,94. Trouvé: C, 55,41; H, 6,16.

*Méthyl-4-O-acétyl-2,3-didésoxy-6-O-p-tolylsulfonyl-α-D-érythro-hex-2-énopyranoside (10).* — Le dérivé tosylé 4 (250 mg, 0,65 mmol) est dissout dans l'orthoformiate de méthyle (3 ml) et on ajoute 0,1 ml d'éthérate de trifluorure de bore. La réaction est suivie par c.c.m. Après 2 h à 50°, le dérivé initial a disparu. On reprend par l'éther (25 ml), on lave avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium saturée (25 ml), puis par l'eau (3 × 25 ml). On sèche sur sulfate de magnésium et

on évapore la solution. L'huile obtenue est chromatographiée sur colonne de silice (éluant F) pour conduire à une huile pure par c.c.m. (**10**, 157 mg, 68%),  $[\alpha]_D^{20} +114,3^\circ$  (*c* 1,1, chloroforme);  $R_F$  0,73 (éluant F);  $\nu_{\max}^{\text{CCl}_4}$  3070 (C=C), 2980–2950 (C-H), 1750 (C=O), 1250–1100  $\text{cm}^{-1}$  (C-O-C); r.m.n.:  $\delta$  8,00–7,40 (AA'BB', 4 H, arom.), 5,90 (s, 2 H, H-2 et H-3), 5,30–5,10 (dd, 1 H, H-4), 4,90 (s, 1 H, W/2 1,7 Hz, H-1), 4,40–3,80 (m, 3 H, H-5, H-6 et H-6'), 3,40 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 2,50 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2,01 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>CO); s.m.: *m/e* 356 ( $M^+$ ) 0,9%, 3,25 ( $M^+ - \cdot \text{OCH}_3$ ) 5,0%, 314 ( $M^+ - \cdot \text{cétène}$ ) 1,9%, 265 ( $M - \cdot \text{OCH}_3 - \text{AcOH}$ ) 5%, 171 ( $M^+ - \cdot \text{CH}_2\text{OTs}$ ) 3,1%, 155 ( $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2^+$ ) 15%, 142 (rétro Diels-Alder) 53%, 100 ( $\text{OHCCH}_2\text{CH=CHOCH}_3$ )<sup>†</sup> 100%, 91 (ion tropylum) 25%, 81 (ion pyrilium) 10%.

*Anal.* Calc. pour C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>S: C, 53,93; H, 5,66. Trouvé: C, 53,81; H, 5,71.

**Éthyl-2,3,6-tridésoxy-6-iodo- $\alpha$ -D-érythro-hex-2-énopyranoside (14) et éthyl-4-O-acétyl-2,3,6-tridésoxy-6-iodo- $\alpha$ -D-érythro-hex-2-énopyranoside (16).** — À une solution dans la pentanone (100 ml) de **9** (6,0 g, 18,3 mmol), on ajoute un excès d'iodure de sodium (4,05 g, 27,0 mmol) et on porte à reflux (100°) pendant 2 h. Après filtration et concentration sous vide, on reprend avec 100 ml de chloroforme. Après lavage avec une solution de thiosulfate de sodium, puis à l'eau froide, la solution est séchée, puis évaporée sous vide. L'huile obtenue très instable (**14**, 3,1 g, 61%) est purifiée par passage sur une colonne de silice (éluant E);  $R_F$  0,62 (éluant E);  $\nu_{\max}^{\text{CCl}_4}$  3600–3300 (C-OH), 1670 (C=C), 1100–1000  $\text{cm}^{-1}$  (C-O-C); r.m.n.:  $\delta$  5,78 (AB, 2 H, H-2 et H-3), 5,00 (d, 1 H,  $J_{1,2}$  1,8 Hz, H-1), 4,40–3,10 (m, 7 H, H-4, H-5, OH, H-6, H-6' et CH<sub>2</sub>), 1,20 (t, 3 H, CH<sub>3</sub>).

À une solution dans la pentanone (100 ml) de **11** (4,2 g, 11,4 mmol), on ajoute un excès d'iodure de sodium (3,4 g, 22,8 mmol) et on porte à reflux pendant 6 h. Après filtration et concentration sous vide, on reprend le résidu avec du chloroforme (100 ml). Après lavage avec une solution de thiosulfate de sodium, puis à l'eau froide, la solution est évaporée sous vide. Le dérivé obtenu (**16**, 3,0 g, 81%) cristallise à 0°, p.f. 53–55°;  $[\alpha]_D^{20} +107,2^\circ$  (*c* 1,0, chloroforme);  $R_F$  0,64 (éluant B);  $\nu_{\max}^{\text{CCl}_4}$  1750 (C=O), 1240–1050  $\text{cm}^{-1}$  (C-O-C); r.m.n.:  $\delta$  5,80 (s, 2 H, H-2 et H-3), 5,20–5,00 (m, 2 H, H-1 et H-4), 4,18–3,10 (m, 5 H,  $J_{6,6'}$  10,8 Hz,  $J_{5,6}$  2,6 Hz,  $J_{5,6'}$  8,2 Hz, H-5, H-6, H-6' et CH<sub>2</sub>), 2,10 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>CO), 1,22 (t, 3 H, CH<sub>3</sub>); s.m.: *m/e* 326 ( $M^+$ ), 281 ( $M^+ - \cdot \text{OEt}$ ) 6,7%, 267 ( $M^+ - \cdot \text{AcO}^-$ ) 1,5%, 221 ( $M^+ - \cdot \text{EtO}^- - \text{AcOH}$ ) 15,1%, 199 ( $M^+ - \cdot \text{I}^-$ ) 1,9%, 156 ( $M^+ - \cdot \text{CH}_2\text{I} - \cdot \text{CHO}$ ) 76%, 139 ( $M^+ - \cdot \text{I}^- - \cdot \text{AcOH}$ ) 2,7%, 114 ( $M^+ - \cdot \text{ICH}_2 - \cdot \text{CHO} - \cdot \text{cétène}$ ) 100%, 111 ( $M^+ - \cdot \text{HI} - \cdot \text{OEt} - \cdot \text{cétène}$ ) 6,5%, 81 (ion pyrilium) 4,4%.

*Anal.* Calc. pour C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>IO<sub>4</sub>: C, 36,8; H, 4,6. Trouvé: C, 37,05; H, 4,82.

**Méthyl-4-O-acétyl-2,3,6-tridésoxy-6-iodo- $\alpha$ -D-érythro-hex-2-énopyranoside (15).** — À une solution de **12** (6,80 mg, 2 mmol) dans l'orthoformate de méthyle (4 ml) on ajoute 0,1 ml d'éthérate de trifluorure de bore. On agite à température ambiante et la réaction est suivie par c.c.m. qui montre la disparition du produit initial au bout de 6 h. Après extraction au chloroforme (250 ml), lavage à l'eau-glace à 0°, puis avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium, la solution est séchée sur sulfate de sodium puis évaporée. On obtient le dérivé cristallisé (éther de pétrole)

**15** (536 mg, 86 %), p.f. 68–70°,  $[\alpha]_D^{20} +120,1^\circ$  (*c* 1,0, chloroforme);  $R_F$  0,63 (éluant C);  $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$  2960–2890 ( $\text{CH}_2$ ), 1760 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1280–1050  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ); r.m.n. ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  5,70 (s, 2 H, H-2 et H-3), 5,19 (d, 1 H,  $J_{4,5}$  9,6 Hz,  $J_{3,4}$  1,2 Hz, H-4), 4,81 (s, 1 H, W/2 1,7 Hz H-1), 3,95 (td, 1 H,  $J_{5,6}$  +  $J_{5,6'}$  13 Hz, H-5), 3,41 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3,29–3,07 (AB de ABX, 2 H,  $J_{6,6'}$  11,4 Hz,  $J_{6,5}$  9,4 Hz,  $J_{6,5}$  3,6 Hz, H-6 et H-6'), 1,76 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ); s.m.: *m/e* 312 ( $\text{M}^+$ ) absent, 281 ( $\text{M}^+ - \cdot\text{OMe}$ ) 7,8 %, 253 ( $\text{M}^+ - \cdot\text{AcO}$ ) 2,6 %, 221 ( $\text{M}^+ - \cdot\text{AcOH} - \cdot\text{OMe}$ ) 9,8 %, 185 ( $\text{M}^+ - \cdot\text{I}$ ) 4 %, 169 (rétro Diels–Alder) 2,3 %, 142 (rétro Diels–Alder) 100 %, 97 ( $\text{M}^+ - \cdot\text{CH}_2\text{I} - \cdot\text{OMe}$  – cétène) 4,2 %, 94 ( $\text{M}^+ - \cdot\text{I} - \cdot\text{AcOH} - \cdot\text{OMe}$ ) 16,9 %, 81 (ion pyrilium) 6,1 %.

*Anal.* Calc. pour  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{IO}_4$ : C, 34,61; H, 4,16. Trouvé: C, 34,79; H, 4,25.

**Éthyl-4-O-acétyl-2,3,6-tridésoxy-6-fluoro- $\alpha$ -D-érythro-hex-2-énopyranoside (19).**

— (a) *À partir du dérivé iodé (16).* À une solution du dérivé iodé **16** (1,1 g, 3,4 mmol) dans la pyridine anhydre (25 ml), on ajoute 1,5 g de fluorure d'argent (séché sur acide sulfurique) et on laisse pendant 10 jours à température ambiante. Après extraction à l'éther (100 ml), filtration, évaporation du solvant, on obtient, à côté des produits de dégradation, une huile qui est chromatographiée sur silice (éluant B) pour conduire au dérivé cristallisé **19** (60 mg, 8,1 %) de  $R_F$  0,55 et au dérivé diacétyle **8** (150 mg,  $R_F$  0,43). Le dérivé **19** présente les caractéristiques suivantes: p.f. 48–51°,  $[\alpha]_D^{20} +116,8^\circ$  (*c* 1,0, chloroforme);  $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$  1750 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1240–1150  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ); r.m.n.:  $\delta$  5,85 (s, 2 H, H-2 et H-3), 5,27 (d, 1 H,  $J_{4,5}$  9,6 Hz, H-4), 5,06 (s, 1 H, H-1, W/2 2,5 Hz), 4,53 (dd, 2 H,  $\frac{1}{2}J_{6,F}$  +  $J_{6F}$  48 Hz, H-6 et H-6'), 4,40–4,10 (m, 1 H, H-5), 4,00–3,40 (AB de ABX<sub>3</sub>, 2 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 2,05 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 1,20 (t, 3 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); s.m.: *m/e* 218 ( $\text{M}^+$ ) absent, 198 ( $\text{M}^+ - \cdot\text{HF}$ ) 1 %, 176 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ ) 7,8 %, 173 ( $\text{M}^+ - \cdot\text{OEt}$ ) 35 %, 156 (rétro Diels–Alder) 51 %, 143 ( $\text{M}^+ - \cdot\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ ) 2,5 %; 125 ( $\text{M}^+ - \cdot\text{AcOH} - \cdot\text{CH}_2\text{F}$ ) 3,2 %, 114 ( $[\text{OCH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{OEt}]^+$ ) 100 %, 113 ( $\text{M}^+ - \cdot\text{OEt} - \cdot\text{AcOH}$ ) 98 %, 97 ( $\text{OCHCH}_2\text{CH}=\text{CHOEtOH}]^+$  15,7 %, 86 [ $\text{OCHCH}_2\text{CH}=\text{CHOEt}-(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$  27 %, 85 [ $\text{OCHCH}_2\text{CH}=\text{CHOEt}-(\text{CHO})]^+$  23,5 %, 81 (ion pyrilium) 13,1 %.

*Anal.* Calc. pour  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{FO}_4$ : C, 55,04; H, 6,87. Trouvé: C, 54,93; H, 6,95.

(b) *À partir du dérivé tosylé 11.* Une solution du dérivé **11** (3,7 g, 10 mmol) dans le *N,N*-diméthylformamide (40 ml) est traitée par le fluorure de césum (3,7 g, 24 mmol) pendant 14 h à 120°. La réaction est suivie par c.c.m. Après traitement par un mélange eau–glace (100 mg), puis extraction au chloroforme (400 ml), la solution est lavée, séchée sur sulfate de sodium, puis évaporée. Elle fournit une huile chromatographiée sur colonne de silice (éluant B) pour donner le dérivé fluoré **19** (250 mg, 11,5 %) de  $R_F$  0,55 et le dérivé diacétyle **8** (240 mg) de  $R_F$  0,43.

**Méthyl 4-O-acétyl-2,3,6-tridésoxy-6-fluoro- $\alpha$ -D-érythro-hex-2-énopyranoside (18).** — À une solution de **13** (150 mg, 0,64 mmol) dans l'orthoformiate de méthyle (3 ml) on ajoute 0,03 ml d'éthérate de trifluorure de bore. La réaction est suivie par c.c.m. Le dérivé initial **13** a disparu au bout de 4 h à température ambiante. La solution est extraite au chloroforme (200 ml), lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium, puis évaporée. L'huile obtenue est chromatographiée sur colonne de silice (éluant C) pour conduire à une huile incolore (**18**, 60 mg, 45 %),  $[\alpha]_D^{20} +160,2^\circ$  (*c*, 1,0, chloro-

forme);  $R_F$  0,60 (éluant C);  $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$  2950 (C-H), 1750 (C=O), 1250–1100 cm<sup>-1</sup> (C-O-C); r.m.n.:  $\delta$  5,95 (s, 2 H, H-2 et H-3), 5,32 (d, 1 H,  $J_{4,5}$  10,2 Hz, H-4), 5,00 (s, 1 H, H-1), 4,59 (dd, 2 H,  $\frac{1}{2}(J_{6F} + J_{6'F})$  48 Hz, H-6 et H-6'), 4,40–3,75 (m, 1 H, H-5), 3,45 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>O), 2,08 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>CO); s.m.:  $m/e$  204 (M<sup>+</sup>) absent, 173 (M<sup>+</sup> - OCH<sub>3</sub>) 9,4%, 162 (M<sup>+</sup> - cétène) 3,3%, 142 (rétro Diels-Alder) 25%, 113 (M<sup>+</sup> - OCH<sub>3</sub> - AcOH) 39,6%, 100 (OHCCH<sub>2</sub>CH=CHOCH<sub>3</sub>) 100%, 85[OHCCH<sub>2</sub>-CH=CHOCH<sub>3</sub>-(CH<sub>3</sub>)]<sup>±</sup> 11,8%, 81 (ion pyrilium) 6,75%, 71[OHCCH<sub>2</sub>CHOCH<sub>3</sub>-(CHO)]<sup>±</sup> 20,4%.

*Anal.* Calc. pour C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>FO<sub>4</sub>: C, 52,94; H, 6,37. Trouvé: C, 52,97; H, 6,4.

*Éthyl 4-O-acétyl-2,3,6-tridésoxy-α-D-érythro-hexopyranoside* (27). — Une solution dans l'éthanol (10 ml) du dérivé 16 (528 mg, 1,62 mmol) est hydrogénée en autoclave en présence de palladium sur charbon 10% (90 mg) et de triéthylamine (164 mg), pendant 65 h sous 100 bars à température ambiante. La réaction est suivie par c.c.m. Après disparition du dérivé iodé, la solution est évaporée, reprise par du tétrachlorure de carbone, filtrée et évaporée sous vide pour fournir une huile incolore (27, 176 mg, 54%),  $[\alpha]_D^{20} +83,2^\circ$  (*c*, 1,5, chloroforme);  $R_F$  0,79 (éluant A);  $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$  2990 (C-H), 1760 (C=O), 1250 (C-O-C), 1140–1000 cm<sup>-1</sup> (C-O-C); r.m.n.:  $\delta$  4,74 (s, 1 H, H-1), 4,40 (m, 1 H, H-5), 4,00–3,30 (m, 3 H, H-4 et CH<sub>2</sub>), 1,99 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>CO), 1,90–1,70 (m, 4 H, H-2, H-2', H-3 et H-3'), 1,20 (t, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1,08 (d, 3 H,  $J_{5,\text{CH}_3}$  6,2 Hz, CH<sub>3</sub>).

*Anal.* Calc. pour C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>: C, 59,43; H, 8,91. Trouvé: C, 59,53; H, 8,70.

*Éthyl 4-O-acétyl-2,3,6-tridésoxy-6-fluoro-α-D-érythro-hexopyranoside* (28). — Une solution dans l'éthanol (10 ml) de dérivé 19 (150 mg, 0,75 mmol) est hydrogénée en autoclave pendant 48 h à température ambiante en présence de palladium sur charbon 10% (100 mg) sous 100 bars. La réaction est suivie par c.c.m. Après filtration du catalyseur, évaporation du solvant, on obtient une huile incolore (28, 129 mg, 85%),  $[\alpha]_D^{20} +195^\circ$  (*c* 1,0, chloroforme);  $R_F$  0,59 (éluant B);  $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$  2990 (C-H), 1750 (C=O), 1250–990 cm<sup>-1</sup> (C-O-C); r.m.n.:  $\delta$  4,91–4,45 (m, 2 H, H-4 et H-1), 4,45 (dd, 2 H,  $\frac{1}{2}(J_{6F} + J_{6'F})$  48 Hz, H-6 et H-6'), 4,05–3,30 (m, 3 H, H-5 et CH<sub>2</sub>), 2,0 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>CO), 1,85–1,68 (m, 4 H, H-2, H-2', H-3 et H-3'), 1,18 (t, 3 H, CH<sub>3</sub>).

*Anal.* Calc. pour C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>FO<sub>4</sub>: C, 54,54; H, 7,72. Trouvé: C, 54,78; H, 7,81.

*Éthyl 4-O-acétyl-1,2,6-tridésoxy-α-D-érythro-hex-2-énopyranoside* (21). — Le dérivé iodé 16 (1,05 g, 3,22 mmol) est dissout dans du benzène (400 ml) contenant de la triéthylamine (3,9 g). Sous agitation continue et sous atmosphère d'azote, cette solution est placée dans un réacteur photochimique irradié par une lampe Hanovia sans filtre, durant 16 h. Après élimination du benzène et extraction au tétrachlorure de carbone pour éliminer les sels d'amine formés, la solution est filtrée puis évaporée. L'huile obtenue est passée sur colonne de silice (éluant B) et conduit à une huile incolore 21 (110 mg, 17%),  $[\alpha]_D^{20} +163,3^\circ$  (*c* 1,0, chloroforme),  $R_F$  0,60 (éluant B);  $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$  2990–2870 (C-H), 1750 (C=O), 1240–950 cm<sup>-1</sup> (C-O-C); r.m.n.:  $\delta$  5,78 (s, 2 H, H-2 et H-3), 4,97 (dd, 1 H,  $J_{4,5}$  9,0 Hz,  $J_{4,3}$  1,3 Hz, H-4), 4,96 (s, 1 H, W/2 1,5 Hz, H-1), 3,97 (m, 1 H, H-5), 4,05–3,36 (AB de ABX<sub>3</sub>, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2,03 (s, 3 H,

$\text{CH}_2$ ), 2,03 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 1,19 (t, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1,17 (d, 3H,  $J_{5,\text{CH}_3}$ , 6,4 Hz,  $\text{CH}_3$ ).  
Anal. Calc. pour  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ : C, 59,98; H, 8,05. Trouvé: C, 60,22; H, 7,79.

## RÉFÉRENCES

- 1 D. E. ILEY ET B. FRASER-REID, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 2563–2565.
- 2 J. KISS, *Carbohydr. Res.*, 11 (1969) 579–581.
- 3 I. D. BLACKBURNE, P. M. FREDERICKS ET R. D. GUTHRIE, *Austr. J. Chem.*, 29 (1976) 381–391.
- 4 B. HELFERICH ET E. HIMMEN, *Ber.*, 61 (1928) 1825–1835.
- 5 A. MÜLLER, *Ber.*, 64 (1931) 1820–1826.
- 6 N. SUCIU ET L. M. LERNER, *Carbohydr. Res.*, 44 (1975) 112–115.
- 7 G. DESCOTES ET J.-C. MARTIN, *Carbohydr. Res.*, 56 (1977) 168–172.
- 8 R. U. LEMIEUX ET J.-C. MARTIN, *Carbohydr. Res.*, 13 (1970) 139–161.
- 9 W. W. BINKLEY ET R. W. BINKLEY, *Carbohydr. Res.*, 11 (1969) 1–8.
- 10 G. DESCOTES, A. FAURE ET J.-C. MARTIN, *J. Carbohydr. Nucleos. Nucleot.*, 1 (1974) 133–159.
- 11 B. FRASER-REID, D. L. WALKER, S. Y. K. TAM ET N. L. HOLDER, *Can. J. Chem.*, 51 (1973) 3950–3954.