

## NOUVELLE VOIE D'ACCÈS STÉRÉOSÉLECTIVE AUX ESTERS ACRYLIQUES ET SON APPLICATION EN CHIMIE DES SUCRES

JEAN-MICHEL VATÈLE

Laboratoire de Chimie Organique Multifonctionnelle, E.R.A. 479, Université Paris-Sud, Bt. 420, F-91405 Orsay (France)

(Reçu le 25 avril 1984; accepté sous forme révisée le 19 septembre 1984)

### ABSTRACT

Regio- and stereo-selective synthesis of an acryl residue by treatment of an allyl alcohol with (*Z,E*)-1-fluoro-1-methoxy-2-phenylsulfinylpropene was performed in three consecutive reactions in the same flask; displacement of F<sup>-</sup> by the alcohol, Claisen rearrangement, and dehydrosulfinylation. Thus, 1,5-anhydro-2-deoxy-4,6-*O*-isopropylidene-*D-arabino*-hex-1-enitol gave methyl 3,7-anhydro-6,8-*O*-benzylidene-2,4,5-trideoxy-2-*C*-methylene-*D-ribo*-oct-4-enonate and methyl 2-*O*-allyl-4,6-dideoxy- $\alpha$ -*D-erythro*-hex-4-enopyranoside gave methyl (methyl 2-*O*-allyl-3,4,6-trideoxy-5-*C*-methyl-6-*C*-methylene- $\alpha$ -*L-threo*-hept-3-enopyranosid)uronate, which has a chiral quaternary C-5 atom.

### SOMMAIRE

La synthèse régio- et stéréosélective d'une unité acrylate à partir d'un alcool allylique par réaction avec le (*Z,E*)-1-fluoro-1-méthoxy-2-phénylsulfinylpropène a lieu par trois réactions consécutives: déplacement de F<sup>-</sup> par l'alcoolate, réarrangement de Claisen du dérivé obtenu et déhydrosulfinylation. Ainsi le 1,5-anhydro-2-désoxy-4,6-*O*-isopropylidène-*D-arabino*-hex-1-énitol donne le 3,7-anhydro-2,4,5-tridésoxy-6,8-*O*-isopropylidène-2-*C*-méthylène-*D-ribo*-oct-4-énonate de méthyle et le (méthyl-2-*O*-allyl-3,4,6-tridésoxy-5-*C*-méthyl-6-*C*-méthylène- $\alpha$ -*L-threo*-hept-3-enopyranosid)uronate de méthyle, qui comporte un atome de carbone chiral en C-5, a été obtenu à partir du méthyl-2-*O*-allyl-4,6-didésoxy- $\alpha$ -*D-érythro*-hex-4-enopyranoside.

### INTRODUCTION

Dans le cadre d'un programme développé dans notre laboratoire, nous avons été conduits à examiner la préparation de **2** qui comporte, en plus d'une insaturation en 3,4, deux groupements géminés sur C-5, un groupe méthyle et un groupe 2-

\*Pour des communications préliminaires, voir réf. 1.

propénoate-2-yle en position *cis* de l'aglycone. L'introduction stéréospécifique de cette chaîne était la difficulté principale de la synthèse. Nous avons jugé que ce problème méritait une solution de caractère général en raison de l'importance de cette sous-structure en chimie organique<sup>2</sup> et dans les produits naturels. En effet, l'unité acrylate est présente dans certains produits biologiquement actifs<sup>3</sup> et c'est aussi un bon précurseur de l'unité 2-méthylène-4-butanolide<sup>4</sup> que l'on trouve dans de nombreux produits naturels, dont certains ont des propriétés antitumorales<sup>5</sup>.

Pour atteindre notre objectif, nous avons associé la grande efficacité du réarrangement de Claisen à la haute régiosélectivité de l'élimination oxydative du groupement sulfoxyde<sup>6</sup>, origine de la double liaison du résidu acrylique, en deux opérations consécutives conduites dans le même récipient à température modérée. Pour ceci, nous avons construit un réactif sur mesure (**18**), qui utilisé avec le méthyl-2-*O*-allyl-4,6-didésoxy- $\alpha$ -D-*érythro*-hex-4-énopyranoside<sup>7</sup> (**1**) permet, dans un mécanisme concerté, un transfert de chiralité C-3  $\rightarrow$  C-5<sup>9</sup>, donc la construction stéréospécifique de l'atome de carbone quaternaire chiral du (méthyl-2-*O*-allyl-3,4,6-tridésoxy-5-C-méthyl-6-C-méthylène- $\alpha$ -L-*thréo*-hept-3-énopyranosid)uronate de méthyle (**2**). Son utilisation avec un dérivé du 1,5-anhydro-2-désoxy-D-*arabino*-hex-1-enitol **29** nous a donné un acrylate  $\beta$ -C-glycosylé<sup>8</sup> (**30**).

## RESULTATS ET DISCUSSION

On prépare aisément le (*Z,E*)-1-fluoro-1-méthoxy-2-phénylsulfinylpropène (**8**) à partir de la 1,1,1-trifluoroacétone commerciale. La réduction en alcool **3** par l'hydrure de lithioaluminium suivie d'une *p*-toluènesulfonation donne l'ester **4**. Le déplacement par le benzénethiolate conduit au thioéther **5**, qui est oxydé par l'acide *m*-chloroperbenzoïque en sulfoxyde **6**. Le traitement de celui-ci par deux équivalents d'hydrure de sodium et un de méthanol à 0° donne le réactif, le sulfinylvinyl éther **8**. Vraisemblablement, l'élimination d'acide fluorhydrique, sous l'effet du méthylate de sodium formé *in situ*, donne intermédiairement le difluoréthylène électrophile **7**, dont un atome de fluor est substitué par un groupement méthoxyle, sous

TABLEAU I

CONDENSATION D'ALCOOLS ALLYLIQUES AVEC LE (*Z,E*)-1-FLUORO-1-METHOXY-2-PHÉNYLSULFINYL-PROPÈNE (**8**).

Alcool allylique	Produits formés	(Proportion)	Rendement (%)
<b>1</b>	<b>2</b>		54
<b>13</b>	<b>14</b>		65
<b>15</b>	<b>16</b>		72
<b>17</b>	<b>18 + 19</b>	(183:17)	73
<b>20</b>	<b>21 + 22</b>	(9:1)	70
<b>23</b>	<b>24 + 25</b>	(177:23)	80
<b>26</b>	<b>27 + 28</b>	(183:17)	75
<b>29</b>	<b>30 + 31</b>	(9:1)	75

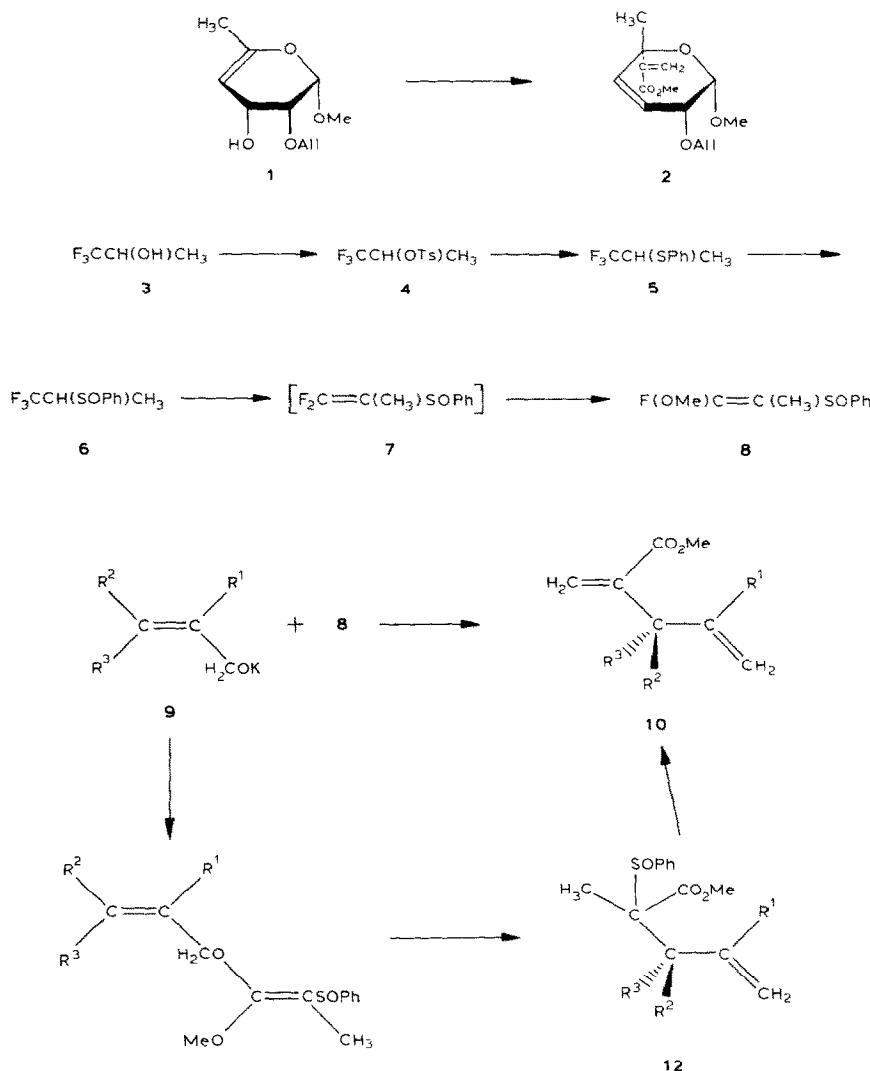
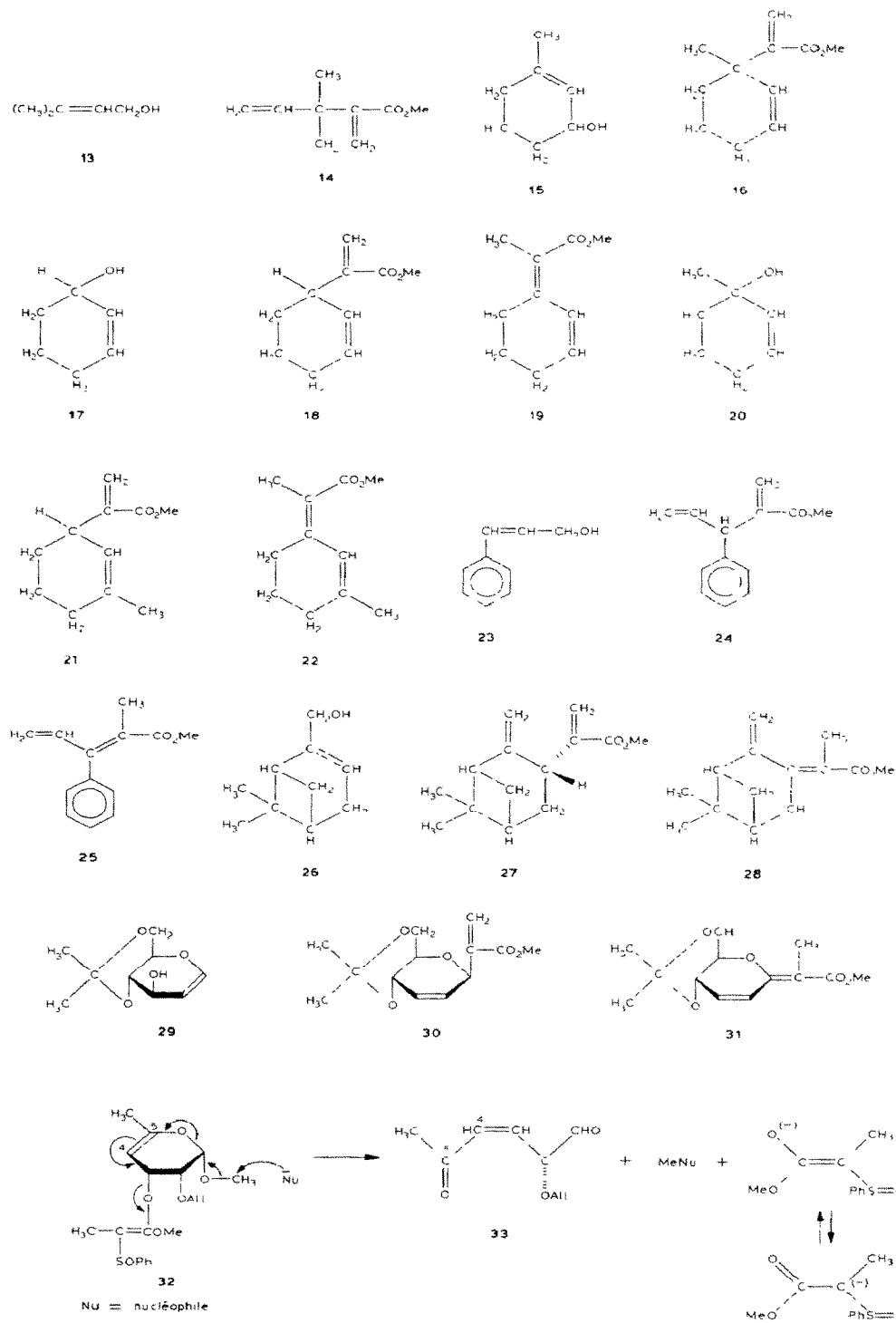


Schéma 1

l'effet du méthanolate régénéré par le deuxième équivalent d'hydrure de sodium. Le réactif 8 est un mélange d'isomères géométriques *E* et *Z*, dont la séparation n'est pas utile pour nos applications.

Avec les huit exemples donnés dans le Tableau I, la réaction a suivi le cours anticipé, conforme au Schéma 1. On prépare *in situ* l'alcoolate de potassium 9, on ajoute le réactif 8, et on maintient successivement à 0°, à température ambiante, et pendant 2-4 h à 80°. Le produit 10 résulte de trois réactions consécutives: substitution nucléophile de l'atome de fluor par l'alcoolate donnant 11, transposition de



Nu = nucéophile

Schéma 2

Claisen donnant **12**, et enfin élimination d'acide sulfénique. Nous avons éprouvé le réactif par des exemples de complexité croissante (Tableau I). Les alcools 3,3-di-substitués **13** et **15** ne peuvent donner chacun qu'un seul composé acrylate, qui a été obtenu avec un bon rendement et dont la composition et les propriétés spectrales sont conformes à la structure proposée. Avec le 2-cyclohexèn-1-ol (**17**) on observe une excellente régiosélectivité de l'élimination du groupement sulfoxyde qui a lieu préférentiellement en direction de l'atome de carbone le moins substitué. Cette propriété est générale, et, avec l'alcool cinnamique (**23**), on observe même que l'élimination de l'atome d'hydrogène du groupement méthyle est largement préférée à celle de l'atome d'hydrogène du groupement allylique tertiaire, en dépit de la stabilité thermodynamique supérieure du diène conjugué **25**. Ces résultats montrent que l'acidité de l'atome d'hydrogène soustrait et la stabilité de la double liaison formée ne sont pas des facteurs déterminants de la régiosélectivité de l'élimination du groupement sulfoxyde, contrairement à des suggestions antérieures<sup>6,11</sup>. Dans tous les cas, on observe un excellent rendement global.

Nous avons alors examiné la réaction avec des dérivés de sucres, et d'abord avec le 1,5-anhydro-2-désoxy-4,6-*O*-isopropylidène-*D*-arabino-hex-1-énitol (**29**). Il donne en quantité prépondérante (67%) l'acrylate **30**, hautement cristallin, dont le spectre r.m.n.-<sup>1</sup>H prouve que sa configuration est  $\beta$ -D. En effet les couplages  $J_{1,2}$  1 Hz et  $J_{1,3}$  2 Hz sont compatibles avec H-1 quasi-axial. Il se forme relativement peu de son isomère de position **31** (environ 7%) qui n'a jamais pu être isolé à l'état pur en raison de sa contamination par un des produits de décomposition de l'acide sulfénique.

Le 4-énoside **1**, pour lequel nous avons fait l'étude de cette nouvelle voie d'accès des esters acryliques, donne le moins bon résultat puisque l'acrylate **2** est obtenu avec un rendement de 51%. On peut donner une explication du relatif mauvais rendement en composé **2** en considérant les composants structuraux du premier intermédiaire de la réaction **32**. Celui-ci possède une fonction éther d'énon en C-4-C-5 dont l'atome d'oxygène participe à une fonction acétal et en position  $\beta$  de cette fonction éther un groupement énolate d'ester stabilisé par une fonction sulfoxyde qui lui confère un caractère de groupe partant. Cet arrangement fonctionnel va rendre la molécule labile et un nucléophile présent dans le milieu pourra provoquer une fragmentation concertée selon un mécanisme "push-pull" (Schéma 2). Il n'a pas été possible d'isoler les composés **33** et **34** qui sont supposés se former lors de la réaction de fragmentation. Le pH basique du milieu réactionnel, qui doit favoriser la condensation de **33** sur lui-même ou avec le composé **34** par réaction d'aldolisation, peut expliquer la difficulté d'isolement de ces composés.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

*Méthodes générales.* — Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés avec un polarimètre Jouan-Roussel. Les spectres de r.m.n.-<sup>1</sup>H ont été déterminés à l'aide des spectromètres Cameca TSN-250 (250 MHz) ou Perkin-Elmer R-32 (90 MHz) ou

d'un spectromètre à 400 MHz construit au laboratoire d'électronique de l'Université d'Orsay, sur des solutions dans le (<sup>2</sup>H)chloroform avec le tétraméthylsilane comme référence. Les chromatographies sur couche mince ont été réalisées sur des plaques Merck GF-254 de 0,25 mm d'épaisseur et les produits révélés soit à l'iode adsorbé sur gel de silice, soit à l'acide sulfurique 10% et par absorption u.v.

**1,1,1-Trifluoro-2-phénylthiopropane (5).** — On ajoute le 1,1,1-trifluoro-2-propanol<sup>10</sup> (23 g, 0,2 mol) à une solution pyridinique (150 mL) contenant du chlorure de *p*-toluènesulfonyle (58,5 g, 1,5 équiv.) et de la *p*-diméthylaminopyridine (2,5 g, 0,1 équiv.). La solution est agitée 48 h à température ambiante et diluée au dichlorométhane. On lave successivement la phase organique avec de l'eau, HCl 2M, une solution saturée de NaHCO<sub>3</sub> et de l'eau. On évapore à sec. Le résidu (4) est ajouté, à température ambiante, à une solution de benzénethiolate de sodium (3 équiv.) dans le *N,N*-diméthylformamide (200 mL), préparée à partir d'hydrure de sodium à 80% (18,5 g) et de thiophénol (79 g). La solution est chauffée à 80° pendant 5 h, refroidie, diluée à l'éther, et lavée successivement à l'eau, avec une solution à 5% de NaOH, et enfin à l'eau. Après évaporation de l'éther, le résidu est distillé et donne un liquide (22 g, 53%); p.éb.<sub>13</sub>Pa 32°; r.m.n.-<sup>1</sup>H (90 MHz):  $\delta$  7,4–7,2 (m, 5 H, Ph), 3,45 (q, 1 H, *J* 7 Hz), 1,45 (d, 3 H, *J* 7 Hz, CH<sub>3</sub>).

*Anal.* Calc. pour C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>F<sub>3</sub>S: C, 52,41; H, 4,40; S, 5,55. Trouvé: C, 52,67; H, 4,45; S, 15,67.

**(R\*,R\*,R\*,S\*)-2,2,2-Trifluoro-1-méthyléthyl phényl sulfoxyde (6).** — Le composé 5 (21 g, 0,1 mol) dissous dans le dichlorométhane (250 mL) est refroidi à -78°. À cette solution est ajouté l'acide *m*-chloroperoxybenzoïque à 85% (22,7 g, 1,1 équiv.) dissous dans le dichlorométhane (200 mL). Après 30 min à cette température, une c.c.m. (éther-hexane, 3:1) indique la disparition du produit de départ et l'apparition de deux taches plus polaires. On filtre l'acide *m*-chlorobenzoïque et on lave le filtrat avec une solution de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> puis à l'eau et on évapore à sec. Le résidu est distillé et donne un liquide (21 g, 89%), p.éb.<sub>7</sub>Pa 75°; r.m.n.-<sup>1</sup>H (90 MHz, mélange des diastéréoisomères):  $\delta$  7,55 (m, 5 H, Ph), 3,25 (m, 1 H), 1,26 (d, 0,7 H, *J* 7 Hz, CH<sub>3</sub>), 1,15 (d, 0,3 H, *J* 7 Hz, CH<sub>3</sub>).

*Anal.* Calc. pour C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>F<sub>3</sub>OS: C, 48,63; H, 4,08; S, 14,43. Trouvé: C, 48,88; H, 4,11; S, 14,53.

**(Z,E)-1-Fluoro-1-méthoxy-2-phénylsulfinylpropène (8).** — Le sulfoxyde 6 (7 g, 31  $\mu$ mol), dissous dans l'oxolane (30 mL), est ajouté à une suspension de NaH à 80% (2,1 g, 2,2 équiv.) dans l'oxolane (30 mL) refroidie à -5°. On ajoute goutte à goutte à la suspension du méthanol sec (1,5 mL, 1,2 équiv.). Après 15 min à cette température, on dilue la solution à l'éther, lave à l'eau, évapore à sec. Le résidu est chromatographié sur colonne de gel de silice (éther-pentane, 3:1). On recueille un liquide (3,92 g, 57%) (deux taches en c.c.m.);  $\nu$ <sub>max</sub><sup>film</sup> 1695 cm<sup>-1</sup>; r.m.n.-<sup>1</sup>H (250 MHz, isomère *E*):  $\delta$  7,5 (m, 5 H, Ph), 3,92 (s, 3 H, OMe), 1,52 (d, 3 H, *J*<sub>F,H</sub> 2,65 Hz, CH<sub>3</sub>); (isomère *Z*) 7,5 (m, 5 H, Ph), 3,88 (s, 3 H, OMe), 1,46 (d, *J*<sub>F,H</sub> 3,1 Hz, CH<sub>3</sub>).

*Anal.* Calc. pour C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>FO<sub>2</sub>S: C, 56,05; H, 5,17; S, 14,96. Trouvé: C, 55,96; H, 5,42; S, 14,83.

*Mode opératoire général pour la préparation des esters acryliques.* — À une suspension de KH (35%, 12 mmol), à 0°, dans l'oxolane sec (10 mL), est ajouté l'alcool allylique dans l'oxolane sec (10 mL). Après 30 min d'agitation à cette température, on ajoute **8** (13 mmol) dans l'oxolane (30 mL). On agite 30 min à 0°, 1 h à température ambiante, puis à 80° pendant 2 à 4 h selon les cas. On refroidit, dilue à l'éther, lave à l'eau, évapore à sec. Le résidu est chromatographié sur colonne de gel de silice. L'éluant est un mélange éther-hexane (1:19) sauf dans le cas des composés **2**, **30** et **31** où c'est le mélange éther-hexane (1:4). Dans le cas où les produits sont purifiés par distillation au tube à boules, la température d'ébullition donnée est celle du four. Lorsque les isomères géométriques ne sont pas séparables par chromatographie, leur rapport est déterminé par spectroscopie r.m.n.-<sup>1</sup>H.

*3,3-Diméthyl-2-méthylène-4-penténoate de méthyle (14).* — Rdt. 65%; p.éb.<sub>0,1</sub> MPa 120–125°; r.m.n.-<sup>1</sup>H (250 MHz):  $\delta$  6,0 (s, 1 H,  $-\text{C}=\text{CH}_2$ ), 5,96 (q, 1 H,  $J$  10 et 17 Hz, H-4), 5,56 (s, 1 H,  $-\text{C}=\text{CH}_2$ ), 5,0 (d, 1 H,  $J$  17 Hz, H-5), 4,96 (d, 1 H,  $J$  10 Hz, H-5), 3,72 (s, 3 H, OMe), 1,32 (s, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>).

*2-(1-Méthyl-2-cyclohexényl)propénoate de méthyle (16).* — Rdt. 72%; p.éb.<sub>1,6</sub> kPa 90–95°;  $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$  1615, 1730 cm<sup>-1</sup>; r.m.n.-<sup>1</sup>H:  $\delta$  6,04 (d,  $J$  1 Hz,  $-\text{C}=\text{CH}_2$ ), 5,73 (dt, 1 H,  $J$  10 et 3 Hz,  $-\text{CH}=\text{C}$ ), 5,54 (d, 1 H,  $J$  1 Hz,  $-\text{C}=\text{CH}_2$ ), 5,48 (dq, 1 H,  $J$  10, 2, 1 Hz,  $-\text{CH}=\text{C}-$ ), 3,72 (s, 3 H, OMe), 2,2–1,42 (m, 6 H), 1,26 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

*Anal.* Calc. pour C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>: C, 73,30; H, 8,95; O, 17,75. Trouvé: C, 73,31; H, 8,91; O, 17,13.

*2-(2-Cyclohexényl)propénoate de méthyle (18) et 2-(2-cyclohexén-1-ylidène)propanoate de méthyle (19).* — La première fraction est constituée du composé **18**: Rdt. 67%; p.éb.<sub>1,6</sub> kPa 80°;  $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$  1625, 1730 cm<sup>-1</sup>; r.m.n.-<sup>1</sup>H (250 MHz):  $\delta$  6,16 (d,  $J$  1,5 Hz,  $-\text{C}=\text{CH}_2$ ), 5,79 (m, 1 H,  $J$  10, 3,5, 2,5, 2 Hz,  $-\text{CH}=\text{C}-$ ), 5,5 (t, 1 H,  $J$  1 Hz,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5,47 (dq, 1 H,  $J$  10, 3,5, 2 Hz,  $-\text{CH}=\text{C}-$ ), 3,74 (s, 3 H, OMe), 3,32 (m, 1 H,  $-\text{CH}-$ ), 1,98–1,42 (m, 6 H).

*Anal.* Calc. pour C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>: C, 72,26; H, 8,49; O, 19,25. Trouvé: C, 72,24; H, 8,37; O, 19,37.

La deuxième fraction est constituée du composé **19**: Rdt. 6%, p.éb.<sub>1,6</sub> kPa 80°;  $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$  1590, 1625, 1725 cm<sup>-1</sup>; r.m.n.-<sup>1</sup>H (250 MHz; mélange d'isomères *Z* + *E*):  $\delta$  7,16 (d, 0,6 H,  $J$  10 Hz,  $-\text{CH}=\text{C}-$ ), 6,44 (d, 0,4 H,  $J$  10 Hz,  $-\text{CH}=\text{C}-$ ), 6,12 (q, 0,4 H,  $J$  10 et 5 Hz,  $-\text{CH}=\text{C}-$ ), 6,01 (q, 0,6 H,  $J$  10 et 5 Hz,  $-\text{CH}=\text{C}-$ ), 3,81 (s, 0,6 H, OMe), 3,76 (s, 0,4 H, OMe), 2,7–2,0 (m, 3 H), 1,93 (s, 1,2 H, CH<sub>3</sub>), 1,9 (s, 1,8 H, CH<sub>3</sub>), 1,82–1,54 (m, 3 H).

*Anal.* Calc. pour C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>: C, 72,26; H, 8,49; O, 19,25. Trouvé: C, 72,02; H, 8,50; O, 19,42.

*2-(3-Méthyl-2-cyclohexényl)propénoate de méthyle (21) et (Z,E)-2-(3-méthyl-2-cyclohexén-1-ylidène)propanoate de méthyle (22).* — Par chromatographie sur colonne on obtient le mélange pur d'isomères (70%; rapport 10:1); r.m.n.-<sup>1</sup>H (250 MHz):  $\delta$  6,22 (d, 1 H,  $J$  1 Hz,  $-\text{C}=\text{CH}_2$ ), 5,52 (t, 1 H,  $J$  1 Hz,  $-\text{C}=\text{CH}_2$ ), 5,22 (m, 1 H,  $-\text{CH}=\text{C}-$ ), 3,76 (s, 3 H, OMe), 3,32 (m, 1 H,  $-\text{CH}-$ ), 1,95–1,78 (m, 3 H), 1,7 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1,62–1,2 (m, 3 H). On observe aussi dans ce spectre 2 singulets à

3,72 et 3,76 correspondant aux isomères de géométrie *Z, E* du composé **22**.

*Anal.* Calc. pour  $C_{11}H_{16}O_2$  (mélange d'isomères): C, 73,3; H, 8,95; O, 17,75. Trouvé: C, 73,35; H, 8,94; O, 17,86.

*2-Méthylène-3-phényl-4-penténoate de méthyle (24) et 2-méthyl-3-phényl-2,4-pentadiénoate de méthyle (25).* — Par chromatographie sur colonne on obtient le mélange d'isomères (80%; rapport 177:23);  $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$  1600, 1625, 1640, 1725  $\text{cm}^{-1}$ ; r.m.n.- $^1\text{H}$  (90 MHz, mélange d'isomères):  $\delta$  7,5–7,25 (m, 5 H, Ph), 6,45 (q, 0,88 H, *J* 1 et 0,5 Hz,  $-\text{C}=\text{CH}_2$ ), 6,2 (sext., 0,88 H, *J* 17, 10 et 6,5 Hz,  $-\text{CH}=\text{C}-$ ), 5,63 (t, 0,88 H, *J* 1 Hz,  $-\text{C}=\text{CH}_2$ ), 5,25 (dt, 0,88 H, *J* 10 et 1,5 Hz,  $-\text{C}=\text{CH}_2$ ), 4,75 (md, 0,88 H, *J* 6,5 Hz,  $-\text{CH}-$ ), 3,85 (s, 0,34 H, OMe), 3,72 (s, 2,65 H, OMe), 1,8 (s, 0,3 H,  $\text{CH}_3$ ).

*Anal.* Calc. pour  $C_{13}H_{14}O_2$ : C, 77,20; H, 6,98; O, 15,82. Trouvé: C, 77,14; H, 6,86; O, 15,52.

*(3S)-2-[2(10)-Pinén-3-yl]propénoate de méthyle (27) et 2-[2(10)-pinén-3-ylidène]propanoate de méthyle (28).* — La première fraction est constituée du composé **27**: Rdt. 69%; p.éb.<sub>13 Pa</sub> 55–60°;  $[\alpha]_D^{20} +127^\circ$  (c 2,27, dichlorométhane);  $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$  1625 1640, 1725  $\text{cm}^{-1}$ ; r.m.n.- $^1\text{H}$  (400 MHz):  $\delta$  6,2 (s, 1 H,  $-\text{C}=\text{CH}_2$ ), 5,68 (t, 1 H, *J* 1 Hz,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 4,86 (t, 1 H, *J* 1 Hz, H-10a), 4,64 (t, 1 H, *J* 1 Hz, H-10b), 3,76 (s, 3 H, OMe), 3,71 (m, d, 1 H, *J* 10 Hz, H-3), 2,55 (t, 1 H, *J* 5 Hz, H-6a), 2,3 (m, 3 H, H-1,4a,6b), 2,01 (m, 1 H, H-5), 1,58 (td, 1 H, *J* 14 et 3,5 Hz, H-4b), 1,26 (s, 3 H, Ome), 0,8 (s, 3 H, OMe).

*Anal.* Calc. pour  $C_{14}H_{20}O_2$ : C, 76,32; H, 9,15; O, 14,53. Trouvé: C, 76,50; H, 8,98; O, 14,39.

La deuxième fraction est constituée du composé **28**: Rdt. 6%; p.éb.<sub>13 Pa</sub> 55–60°;  $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$  1620, 1715  $\text{cm}^{-1}$ ; r.m.n.- $^1\text{H}$  (400 MHz): 5,06 (s, 1 H,  $-\text{CH}$ , H-10a), 5,04 (s, 1 H,  $=\text{CH}$ , H-10b), 4,36 (s, 3 H, OMe), 2,74 (large s., 2 H, H-4), 2,46 (t, 1 H, *J* 5 Hz, H-6a), 2,3 (m, 2 H, H-1,6b), 2,14 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2,0 (m, 1 H, H-5).

*Anal.* Calc. pour  $C_{14}H_{20}O_3$ : C, 76,32; H, 9,15; O, 14,53. Trouvé: C, 76,59; H, 9,29; H, 14,53.

*3,7-Anhydro-2,4,5-tridésoxy-6,8-O-isopropylidène-2-C-méthylène-D-ribo-oct-4-énonate de méthyle (30) et 3,7-anhydro-2,4,5-tridésoxy-6,8-O-isopropylidène-2-C-méthyl-D-ribo-oct-2,4-diénonate de méthyle (31).* — La première fraction est constituée du composé **31** contaminé avec un produit de décomposition de l'acide sulfénique.

La deuxième fraction est constituée du composé **30**: Rdt. 67%; p.f. 78–79° (hexane),  $[\alpha]_D^{20} +151^\circ$  (c 1,25, dichlorométhane);  $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$  1630, 1710  $\text{cm}^{-1}$ ; r.m.n.- $^1\text{H}$  (250 MHz):  $\delta$  6,2 (d, *J* 1 Hz,  $-\text{C}=\text{CH}_2$ ), 5,94 (t, 1 H, *J* 1 Hz,  $-\text{C}=\text{CH}_2$ ), 5,86 (d, 1 H, *J* 10 Hz,  $-\text{CH}=\text{C}-$ ), 5,76 (dt, 1 H, *J* 10 et 2 Hz,  $-\text{CH}=\text{C}-$ ), 5,18 (large s., 1 H,  $-\text{CH}-$ ), 4,26 (d, 1 H, *J* 9 Hz), 3,96 (dd, 1 H, *J* 10,5 Hz), 3,84 (d, 1 H, *J* 10 Hz), 3,78 (s, 3 H, OMe), 3,56 (m, 1 H), 1,55 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1,44 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ).

*Anal.* Calc. pour  $C_{13}H_8O_5$ : C, 61,40; H, 7,14; O, 31,46. Trouvé: C, 61,20; H, 7,12; O, 31,63.

(Méthyl-2-O-allyl-5-C-méthyl-6-C-méthylène- $\alpha$ -L-thréo-hept-3-énopyrano-

*sid)uronate de méthyle (2).* — Rdt. 51%;  $[\alpha]_D^{20} +13^\circ$  (*c* 0,76, dichlorométhane); r.m.n.-<sup>1</sup>H (250 MHz):  $\delta$  6,3 (dd, 1 H, *J* 10 et 1,5 Hz, H-4), 6,2 (d, 1 H, *J* 1 Hz, -CH=CH<sub>2</sub>), 6,05 (d, 1 H, *J* 1 Hz, -C=CH<sub>2</sub>), 6,0-5,86 (m, 1 H, -CH=C, allyl), 5,78 (dd, 1 H, *J* 10 et 3,5 Hz, H-3), 5,26 (dq, 1 H, =CH, allyl), 5,1 (dq, 1 H, =CH, allyl), 4,87 (d, 1 H, *J* 3 Hz, H-1), 4,12 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>-C=C-), 3,95 (sext., 1 H, H-2), 3,75 (s, 3 H, OMe), 3,43 (s, 3 H, OMe), 1,36 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

*Anal.* Calc. pour C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>: C, 62,97; H, 7,50; O, 29,80. Trouvé: C, 62,80; H, 7,26; O, 29,72.

#### REMERCIEMENTS

Je remercie le Professeur S. David pour ses encouragements constants et ses judicieux commentaires concernant ce travail.

#### RÉFÉRENCES

- 1 J. M. VATÈLE, *Tetrahedron Lett.*, (1983) 1239-1242; *Symp. Int. Chim. Org. 8th*, (1983).
- 2 J. L. HERMANN, J. E. RICHMAN ET R. M. SCHLESSINGER, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 3267-3270; C. G. GORDON-GRAY ET C. G. WHITELEY, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, (1977) 2040-2046; H. L. HOLMES, *Org. React.*, 4 (1948) 60-173.
- 3 W. HERR, H. CHIKAMATSU ET L. R. TETUER, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 1632-1634; S. HAYASHI, N. HAYASHI ET T. MATSUURA, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 2647-2650; F. BOHLMANN, T. JAKUPOVIC ET M. LONITZ, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 301-314.
- 5 S. M. KUPCHAN, M. A. EAKIN ET A. M. THOMAS, *J. Med. Chem.*, 14 (1971) 1147-1152.
- 6 B. M. TROST, T. N. SALZMANN ET K. HIROI, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 4891-4896.
- 7 J. M. VATÈLE, résultats non publiés.
- 8 S. HANESSIAN ET A. G. PERNET, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 33 (1976) 111-188.
- 9 G. STORK ET S. RAUCHER, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1583-1584.
- 10 A. L. HENNE, M. S. NEWMAN, L. L. QUILL ET R. A. STAINFORTH, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 1819-1820; A. L. HENNE ET R. L. PELLEY, *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952) 1426-1428.