

## ACCÈS À DES SULFURES D'ALKYLE ET DE FURANNYLE À PARTIR DE DITHIO-ACÉTALS DE PENTOSES\*†

PIERRE ANGI BEAUD, JACQUES DEFAYE, HÉLÈNE FRANCONIE ET MICHÈLE BLANC-MUESSER

Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales,

Centre National de la Recherche Scientifique, B.P. 53, 38041 Grenoble (France)

(Reçu le 3 décembre 1975; accepté le 3 février 1976)

### ABSTRACT

Sodium iodide–zinc in *N,N*-dimethylformamide at 150° converted 2,5-anhydro-3,4-di-*O-p*-tolylsulfonyl-D-xylose diisobutyl dithioacetal into a mixture of three substituted furans, namely 2-[(isobutylthio)méthyl]furan (2), and its 3-isobutylthio- (3), and 4-isobutylthio- (5) derivatives. The relative proportions of 2, 3, and 5, determined by g.l.c.–mass spectrometry, varied according to the relative proportions of reactants employed. A similar type of transposition–elimination is also encountered in the absence of sodium iodide. Compound 3 is also produced from D-xylose diisobutyl dithioacetal by extended treatment with 2-methylpropanethiol–hydrochloric acid. The furan derivatives 3 and 5 were characterized mainly by n.m.r.–spectral studies on their Diels–Alder adducts with maleic anhydride, and the mechanism of their formation is discussed. 2,5-Anhydro-3,4-di-*O-p*-tolylsulfonyl-D-xylose ethylene dithioacetal (13), its *ribo* epimer (15), and its *L-arabino* diisobutyl dithioacetal analog (20) all reacted with sodium iodide–zinc in *N,N*-dimethylformamide exclusively by an E2 type of elimination with formation of the anticipated 3-alkenes, namely 2,5-anhydro-3,4-dideoxy-D-*glycero*-pent-3-énose ethylene dithioacetal (14) and its diisobutyl dithioacetal analog.

### SOMMAIRE

L'action de l'iodure de sodium en présence de zinc dans la *N,N*-diméthylformamide à 150° sur le 2,5-anhydro-3,4-di-*O-p*-tolylsulfonyl-D-xylose diisobutyl-dithio-acétal conduit à trois dérivés diéniques, les 2-[(isobutylthio)méthyl]furanne (2), 3-isobutylthio-2-[(isobutylthio)méthyl]furanne (3) et 4-isobutylthio-2-[(isobutylthio)méthyl]furanne (5). Les quantités respectives de 2, 3 et 5, étudiées par chromatographie en phase gazeuse et couplage avec la spectrométrie de masse, varient en fonction des proportions relatives de réactifs mis en œuvre. Une transposition–

\*Dédié à la mémoire du Professeur E. J. Bourne.

†Réactions d'Élimination avec Participation de Groupements Soufrés en Série Tétrahydrofurannique. III. Pour la seconde partie, voir la réf. 1. 17<sup>ème</sup> Communication dans la série 2,5-anhydrides de sucres; pour la 16<sup>ème</sup> Communication, voir réf. 2.

élimination du même type est également rencontrée en absence du réactif nucléophile. Le 3-isobutylthio-2-[(isobutylthio)méthyl]furanne (3) résulte par ailleurs de la mercaptolyse à température ambiante du D-xylose diisobutyl-dithio-acétal. Les dérivés furanniques 3 et 5 sont notamment caractérisés par étude en r.m.n. du produit d'addition selon Diels-Alder qu'ils forment avec l'anhydride maléique. Le mécanisme de leur formation est discuté. Le 2,5-anhydro-3,4-di-*O-p*-tolylsulfonyl-D-xylose éthylène-dithio-acétal (13), son épimère *ribo* (15) ainsi que l'isomère *L-arabino*-diisobutyl-dithio-acétal (20) donnent lieu uniquement, sous l'action de l'iodure de sodium en présence de zinc et dans le même solvant, à l'élimination de type E2 attendue avec formation du 3-alkène correspondant, respectivement les 2,5-anhydro-3,4-didésoxy-D-*glycéro*-pent-3-énoxe éthylène-dithio-acétals (14) et diisobutyl-dithio-acétal.

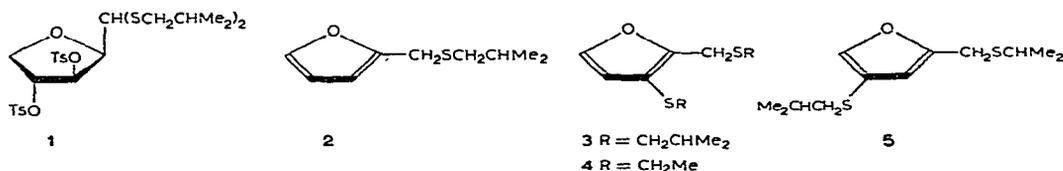
## INTRODUCTION

On connaît l'importance des systèmes insaturés en série glucidique et ce domaine, qui a connu d'importants développements récents, à également fait dans le même temps l'objet de mises au point documentées<sup>3</sup>. Un des aspects des méthodes d'élimination, exploité récemment dans cette série, concerne la possibilité d'introduction de groupements vinyliques du type sulfure de vinyle<sup>4-6</sup>, vinyl-azide<sup>5</sup>, voire nitroalkène<sup>7</sup> sur des hétérocycles contenant un cycle pyranose, par élimination catalysée par une base en position  $\beta$  de fonctions activées. On sait de façon générale que les sulfures et thio-acétals sont susceptibles de participation, dans des réactions d'élimination conduisant à des oléfines, par des intermédiaires épisulfonium<sup>8</sup>. Des  $\alpha$ -halogénomercaptals en chaîne ouverte forment en particulier aisément des  $\alpha,\beta$ -bis-(alkylthio)oléfines<sup>9</sup>. On pouvait donc attendre de ces résultats des applications en série glucidique acyclique ou cyclique à cinq chaînons, en anticipant sur l'éventuelle participation de substituants *p*-tolylsulfonyles et mercaptals. Le présent travail rapporte l'obtention de thioalkylfurannes par élimination dans des conditions douces de disulfonates vicinaux secondaires sur une structure 2,5-anhydropentose dithio-acétal. Ce résultat représente par ailleurs un cas d'élimination inhabituelle dans ce type de réaction, largement exploitée par ailleurs pour l'obtention d'oléfines en série acyclique<sup>10</sup> ou hétérocyclique<sup>11,12</sup> et dont des résultats préliminaires<sup>13</sup> indiquaient pour la première fois une possible limitation en série hétérocyclique à cinq chaînons.

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

Alors que l'action de l'iodure de sodium en présence de zinc en poudre dans la *N,N*-diméthylformamide à reflux<sup>10</sup> sur les 2,5-anhydro-3,4-di-*O-p*-tolylsulfonyl-D-ribose et -D-lyxose diisobutyl-dithio-acétals, -dibutylacétals et 2,5-anhydro-3,4-di-*O-p*-tolylsulfonyl-D-xylose dibutylacétal conduit en bon rendement au produit d'élimination unique attendu, respectivement les 2,5-anhydro-3,4-didésoxy-D- et -*L-glycéro*-

pent-3-énoxe diisobutyl-dithio-acétals et les dibutylacétals correspondants<sup>1,13</sup>, l'action du même réactif sur le disulfonate *xylo* 1 donne lieu, dans des conditions semblables, à la formation de trois produits 2, 3 et 5 qui ont pu être aisément détectés par chromatographie en phase gazeuse et caractérisés dans un premier temps en utilisant le couplage avec la spectrométrie de masse.



Le dérivé de moindre temps de rétention montre un pic moléculaire et quatre fragments (Fig. 1) en accord avec une structure 2-[(isobutylthio)méthyl]furanne (2). Les deux composés de temps de rétention immédiatement supérieur montrent également un ion moléculaire, de valeur identique dans les deux cas, associé à un ensemble de fragmentations ne différant qu'au niveau des intensités de certains ions (Fig. 1), ce qui suggère qu'ils sont isomères. Ce comportement en impact électronique est sensiblement parallèle pour ces deux derniers composés à celui obtenu par

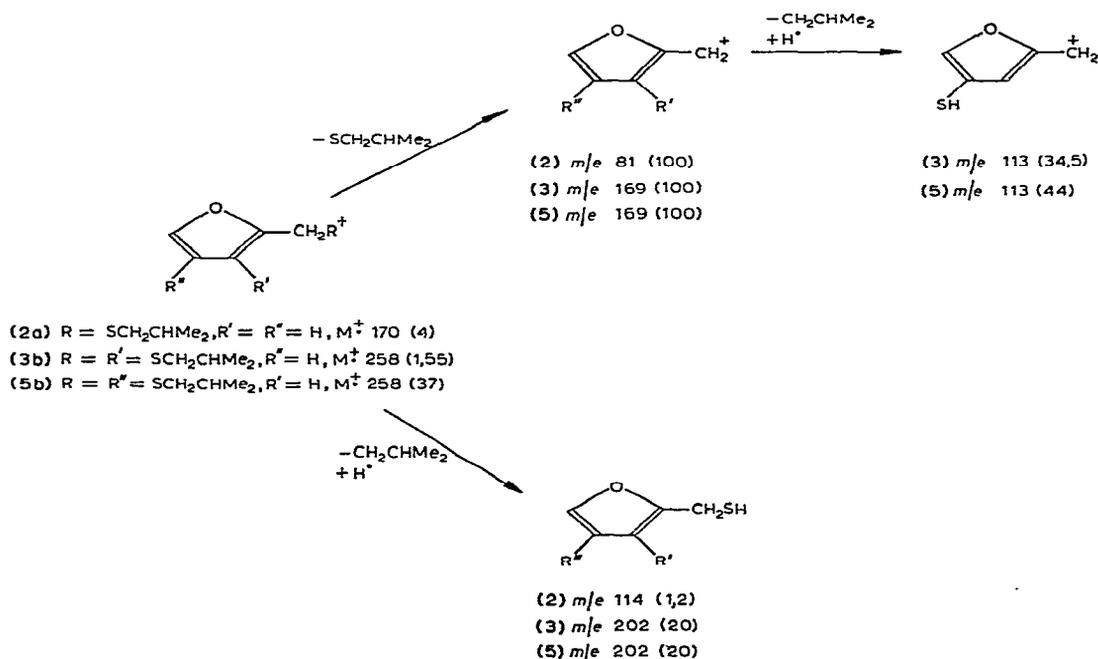


Fig. 1. Principales fragmentations des diènes 2, 3 et 5 sous impact électronique : a Avec une tension d'ionisation de 70 eV; b avec une tension d'ionisation de 30 eV.

Overend et coll.<sup>14</sup> pour un homologue inférieur, le 3-éthyl-2-[(éthylthio)méthyl]-furanne (4), qui résulte de l'éthanethiolyse du D-xylose diéthyl-dithio-acétal, et suggère par conséquent des structures voisines.

Une distillation fractionnée sous pression réduite a permis de séparer deux des composants essentiels différant très sensiblement par leur point d'ébullition. Le composé obtenu en tête de distillation, particulièrement volatil, a nécessité un piègeage efficace. Il correspond par son temps de rétention en phase gazeuse, et par ses caractéristiques de spectrométrie de masse, au dérivé pour lequel une structure tentative 2-[(isobutylthio)méthyl]furanne (2) avait précédemment été proposée sur la base de sa fragmentation. Cette structure est confirmée sur la base de l'analyse élémentaire en accord avec une formule brute  $C_9H_{14}OS$ , du spectre infra-rouge<sup>15</sup> et du spectre de r.m.n. dont les signaux à bas et moyen champs correspondent au système ABX décrit pour le 2-thiométhylfuranne<sup>16</sup>. Le second dérivé (5) obtenu par distillation correspond au composant de temps de rétention le plus élevé en chromatographie en phase gazeuse (c.p.g.). Apparenté à un 3-alkylthio-2-[(alkylthio)méthyl]-furanne par son spectre de masse et sa composition élémentaire  $C_{13}H_{22}OS_2$ , il diffère cependant de son homologue inférieur éthyle<sup>14</sup> (4) par son spectre ultra-violet, qui montre un seul maximum à 225 nm ( $\log \epsilon$  3,85), et son spectre de  $^1H$  r.m.n. (Tableau I) pour lequel on note en particulier à bas champ deux doublets de 1 proton chacun avec un couplage faible de 0,8 Hz, ainsi qu'un doublet de 2 protons à champ

TABLEAU I

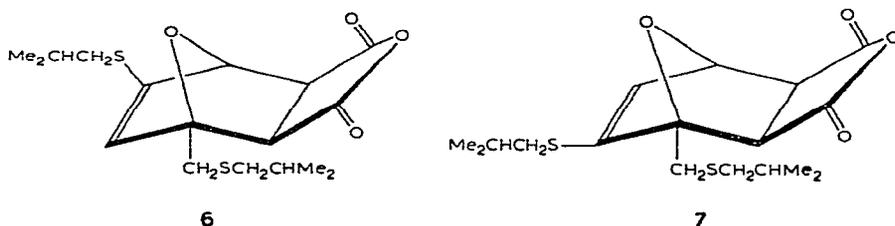
DONNÉES DE  $^1H$  R.M.N. POUR LES DIÈNES THIOALKYLFURANNIQUES 2, 3 ET 5<sup>a</sup>

Composés	$CH_2$ (C-2)	H-3	H-4	H-5	Autres protons
2	3,67s (2 H)	6,13m	6,27m	7,32q	2,38 (d 2 H $J$ 7 Hz, $SCH_2CHMe_2$ ) 1,75 (m 1 H, $CHMe_2$ ) 1,01 et 0,91 (2s 6 H, $Me_2$ )
3	3,78s large <sup>b</sup> (2 H)		6,35d <sup>b</sup> $J_{4,5}$ 2 Hz	7,33d	2,55 et 2,45 (2 d 4 H $J$ 9 Hz, $SCH_2CHMe_2$ ) 1,78 (m 2H, $CHMe_2$ ) 1,05, 1,01, 0,95 et 0,91 (4s 12 H, $Me_2$ )
5	3,62 (2 H) d $J_{CH_2,3}$ 0,7 Hz	6,16d large $J_{3,5}$ 0,8 Hz		7,28d	2,50 et 2,44 (2 d 4 H $J$ 9,5 Hz, $SCH_2CHMe_2$ ) 1,80 (m 2 H, $CHMe_2$ ) 1,04, 1,02, 0,98 et 0,96 (4s 12 H, $Me_2$ )

<sup>a</sup> Dans le chloroforme-*d*. Les mesures ( $\delta$ ) sont établies à la fréquence de 250 MHz (3 et 5) ou 60 MHz (2). <sup>b</sup> Un couplage  $J_{CH_2,4}$  de 0,4 Hz est détectable par double irradiation.

plus élevé avec un couplage du même ordre. Ceci est en opposition avec les doublets de 1,95 Hz décrits pour H-5 et H-4 et de 0,4 Hz pour le signal méthylénique en C-2 de 4, à des champs sensiblement comparables. Ce point est d'ailleurs confirmé par la synthèse du 3-isobutylthio-2-[(isobutylthio)méthyl]furanne (3) par application de la méthode décrite<sup>14</sup> au D-xylose diisobutyl-dithio-acétal. Ce résultat lève toute

ambiguïté quant à la non identité de ce diène diisobutyl-éther 3 avec celui isolé par distillation dans les présentes conditions partant du produit d'élimination du disulfonate *xylol* 1, mais confirme leur probable isomérisie et suggère la structure 5. Additionné d'anhydride maléique et porté à reflux dans le benzène, ce diène 5 donne un produit d'addition cristallin caractérisé comme étant le produit d'addition de Diels 6 par le fragment à  $M^{\ddagger} - 98$  ( $M^{\ddagger} - C_4H_2O_3$ ), qu'il donne en impact électronique, associé aux fragments ultérieurs précédemment décrits pour le diène libre (Fig. 1). Le



spectre de  $^1H$  r.m.n. de ce dérivé 6 (Tableau II), obtenu dans le benzène- $d_6$ , montre en particulier à 5,66 et 4,86 p.p.m., deux singulets de 1 proton chacun attribuables respectivement aux atomes d'hydrogène en C-2 et C-4 du système ponté. L'absence de couplage entre les protons en C-4 et C-5, attendue pour un produit d'addition de Diels *exo*, est confirmée par l'examen du système AB à 2,64 et 2,46 p.p.m. dû  $^{17}$  aux protons en C-5 et C-6 ( $J_{a,b}$  7 Hz). Un second système AB comportant un couplage géminial de 14 Hz à 3,03 p.p.m. est attribuable au groupement méthylène exocyclique en C-1 (Tableau II).

Le diène 3, traité dans des conditions identiques par l'anhydride maléique, conduit également à un composé d'addition 7, de fragmentation parallèle à son isomère 6 en spectrométrie de masse et dont le spectre de  $^1H$  r.m.n. (Tableau II), réalisé également dans le benzène- $d_6$ , montre pour H-3 un multiplet étroit du second ordre et pour H-4 un doublet de faible constante (1,9 Hz) attribuable au couplage vicinal avec le proton en C-4 du système ponté. On remarque par ailleurs un système AB non-symétrique attribuable au groupement méthylène exocyclique en C-1 avec, indépendamment du couplage  $J_{a,b}$  de 15 Hz, un second couplage asymétrique de 1 Hz vraisemblablement attribuable à un couplage  $^5J$  avec H-3, ce qui suggère une non-équivalence des deux protons méthyléniques due à un empêchement à la rotation du substituant (isobutylthio)méthylénique en C-1. L'irradiation du multiplet attribué à H-3 conduit bien à une restitution de la symétrie pour ce système AB, ce qui confirme l'hypothèse précédente. On remarque par ailleurs un heptuplet pour le groupement thiométhylénique en C-1, alors que ce même groupement porté par C-2 donne un doublet dans le présent solvant. Cette différence de comportement pourrait également être attribuable à une inéquivalence par empêchement à la rotation précédemment mentionnée. On doit noter dans cet ordre d'idée que le produit d'addition 6 montre uniformément pour les groupements thiométhyléniques en C-1 et C-3 deux systèmes heptuplets dans le benzène- $d_6$ , alors que l'utilisation du chloroforme- $d$

TABLEAU II  
 DONNÉES DE  $^1\text{H}$  R.M.N. POUR LES PRODUITS D'ADDITION SELON DIELS-ALDER 6 ET 7<sup>a</sup>

Composés	Solvant	$\text{CH}_2$ (C-1)	H-2	H-3	H-4	H-5, H-6	Autres protons
6	$\text{CDCl}_3$	3,18q $J_{a,b}$ 14 Hz	5,93s		5,16s	3,42 et 3,30 2d, $J_{5,6}$ 7 Hz	2,64 et 2,56 (2d 4 H, $J$ 6,75 Hz, $\text{SCH}_2\text{CHMe}_2$ ) 1,86 (m, 2 H, $\text{CHMe}_2$ ) 0,98 (4s, 12 H, $\text{Me}_2$ )
7	$\text{CDCl}_3$	3,16m	5,96d $J_{3,4}$ 1,6 Hz	5,38d		3,41 et 3,16 2d, $J_{5,6}$ 6,75 Hz	2,60 (oct, 2 H, $\text{SCH}_2\text{CHMe}_2$ ) 2,50 (d, 2 H $J$ 7 Hz, $\text{SCH}_2\text{CHMe}_2$ ) 1,90 et 1,78 (2m, 2 H, $\text{CHMe}_2$ ) 1,00 (4s, 12 H, $\text{Me}_2$ )
6	$\text{C}_6\text{D}_6$	3,03q $J_{a,b}$ 14 Hz	5,66s		4,86s	2,64 et 2,46 2d, $J_{5,6}$ 7 Hz	2,38 et 2,14 (2 hept, 4 H, $\text{SCH}_2\text{CHMe}_2$ ) 1,66 et 1,54 (2m, 2 H, $\text{CHMe}_2$ ) 0,96 (4s, 12 H, $\text{Me}_2$ )
7	$\text{C}_6\text{D}_6$	3,22 sext syst AB as <sup>b</sup> $J_{a,b}$ 15 Hz $J_{a,H-4}$ 1 Hz	5,08m		4,93d $J_{3,4}$ 1,9 Hz	2,51 et 2,38 2d, $J_{5,6}$ 7 Hz	2,37 (hept, 2 H, $\text{SCH}_2\text{CHMe}_2$ ) 2,13 (d, 2 H, $\text{SCH}_2\text{CHMe}_2$ ) 1,66 et 1,52 (2m, 2 H, $\text{CHMe}_2$ ) 1,00 (4s, 12 H, $\text{Me}_2$ )

<sup>a</sup>d Mesurées à la fréquence de 250 MHz. <sup>b</sup>Système décrit dans la discussion.

comme solvant conduit seulement à deux doublets pour ces mêmes protons. Ces résultats confirment donc bien la structure 5 pour le diène, de temps de rétention supérieur en c.p.g., obtenu par réaction d'élimination sur le disulfonate 1. Overend et coll.<sup>14</sup> avaient émis une hypothèse de ce type basée sur des résultats préliminaires antérieurs<sup>13</sup>. Ceci corrige par conséquent la structure précédemment avancée<sup>13</sup> pour ce composé majoritaire dans la réaction d'élimination sur le disulfonate 1.

La confirmation de structure du diène isomère 3 obtenu conjointement dans cette même réaction d'élimination n'a pu être obtenue que de façon indirecte. En effet, lorsque les conditions réactionnelles sont aménagées de façon à améliorer les rendements en ce dernier produit (Tableau III), la séparation d'avec son isomère 5 par distillation ne peut être obtenue. L'identification de ce composé avec la structure 3 a néanmoins été facilitée par comparaison de son temps de rétention en c.p.g., identique à celui du diène 3 obtenu par synthèse directe selon Ferrier *et al.*<sup>14</sup>, identité que l'on note par ailleurs pour les spectres de masse des deux composés.

Le bilan réactionnel précédent qui conduit à l'obtention des trois systèmes diéniques 2, 3 et 5 partant du disulfonate 1, inattendu au premier abord, s'explique cependant aisément si l'on fait intervenir dans un premier temps le déplacement anchimérique du groupement sulfonate en C-3 de 1 par assistance d'un groupement thioalkyle du dithio-acétal, suivie de la migration de ce groupement par effet mésomère de l'atome de soufre géminal. De telles migrations de groupements soufrés ont été mises en évidence par ailleurs en série glucidique<sup>18,19</sup>; le déplacement de charge résultant en C-1 est compensé par arrachement du proton adjacent par une base du milieu réactionnel, ce qui conduit en première étape à l'éther  $\alpha$ -alkylthio-sulfonyle *cis* 8 (Schéma 1). L'élimination *syn* catalysée par une base d'(alkylthio)-

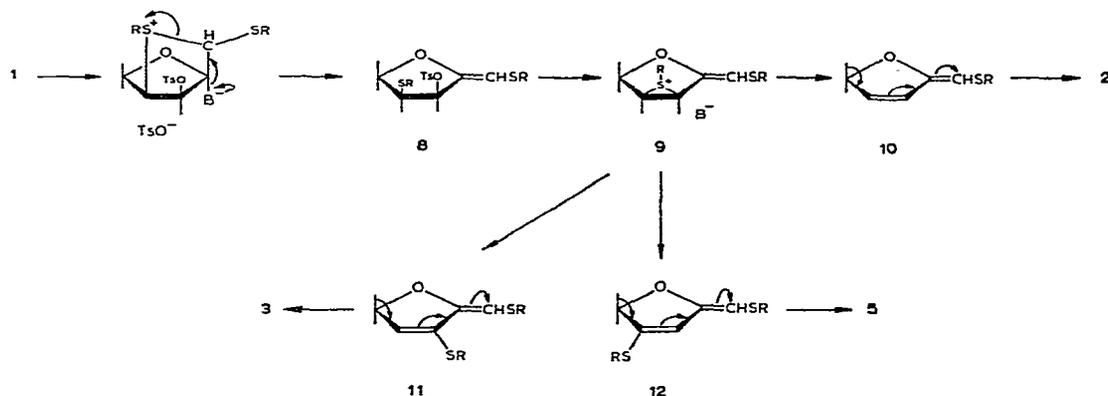


Schéma 1. Mécanisme proposé pour la formation des diènes 2, 3 et 5 à partir du disulfonate 1.

sulfonates *trans*-diéquatoriaux sur des hétérocycles à six chaînons à été décrite<sup>5,6</sup>; le mécanisme précis, concerté ou carbanionique, ne semble pas avoir été élucidé. Dans le cas présent, l'élimination de l' $\alpha$ -(alkylthio)sulfonate 8 ne peut faire intervenir un

mécanisme carbanionique car la présence du sulfure isomérique **3**, aussi bien que celle du dérivé monothioalkyle diénique **2** ne pourrait s'expliquer. La présence de ces isomères suppose en effet la formation d'un ion épisulfonium intermédiaire **9** dont l'évolution ultérieure par abstraction de l'un des protons en position  $\alpha$  conduirait en première étape aux diènes **11** et **12** ainsi qu'au sulfure monothioalkyle diénique **10**, suivie d'une isomérisation en les diènes **2**, **3**, et **5** par aromatisation. La formation inattendue du sulfure monothioalkyle diénique **2** est à rapprocher des résultats de Helmkamp<sup>20</sup> qui obtient le cyclooctène par action d'un agent nucléophile sur le cyclooctène-*S*-méthylépissulfonium trinitrobenzènesulfonate, avec formation concomitante de disulfure de diméthyle. Dans le cas présent, on note également la formation parmi les produits de la réaction (quelles que soient les conditions réactionnelles utilisées) de disulfure de diisobutyle caractérisé notamment par son ion moléculaire à *m/e* 178 ( $\text{Me}_2\text{CHCH}_2\text{S}^-$ )<sup>+</sup><sub>2</sub> en spectrométrie de masse. Notons également pour justifier l'hypothèse d'élimination *syn* que la formation de cet ion épisulfonium n'implique pas nécessairement une inversion de configuration préalable en C-3 sur **8** selon un mécanisme bimoléculaire, puisque le chauffage du disulfonate **1** dans la *N,N*-diméthylformamide seule et en absence de tout agent nucléophile donne lieu également à la formation des trois diènes en proportion sensiblement équimoléculaire. Les variations dans la proportion des diènes **2**, **3** et **5** en fonction de la composition du milieu réactionnel sont rapportées dans le Tableau III.

TABLEAU III

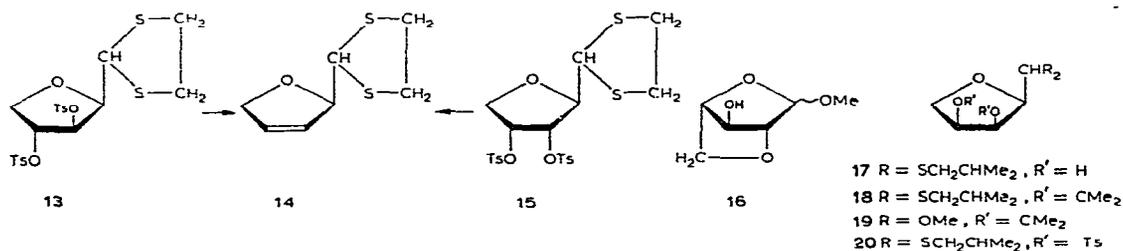
RENDEMENTS RESPECTIFS EN DIÈNES **2**, **3** ET **5**<sup>a</sup>

Proportions <i>NaI:Zn:1</i>	Diènes formés (%) <sup>b</sup>		
	<b>2</b> (2)	<b>3</b> (22)	<b>5</b> (27)
1:2:1	40	12	48
1:3:1	30	10	60
2:3:1	30	4	66
3:3:1	30	1	69
5:2:1	29	2	69
3:1:1	32	2	66
0:3:1	32	34	34
3:0:1	50	0	50
0:0:1	34	33	33

<sup>a</sup>Par action des proportions moléculaires des réactifs indiqués sur 1 mol du disulfonate **1** dans la *N,N*-diméthylformamide. Les rendements respectifs sont obtenus après chromatographie en phase gazeuse du mélange total (conditions précisées en partie expérimentale). Dans tous les cas, se forme le disulfure  $\text{Me}_2\text{CHCH}_2\text{SSCH}_2\text{CHMe}_2$  (temps de rétention 1,5 min). <sup>b</sup>Les temps de rétention (c.p.g., min) figurent entre parenthèses.

La première étape de la réaction postulée (**1**→**8**) conduisant à la migration du substituant thioalkyle de C-1 en C-4 est étayée par l'obtention, dans les conditions de traitement initiales<sup>1,13</sup>, du 2,5-anhydro-3,4-didésoxy-D-glycero-pent-3-énose éthylène-dithio-acétal (**14**) à partir du disulfonate en C-3 et C-4 correspondant **13**. Cette

oléfine est également obtenue à partir de l'isomère *ribo* **15**. Il paraît évident que le pontage du groupement dithioacétal dans le disulfonate **13** minimise les possibilités de participation de l'un des groupements soufrés.



De même, l'action du même réactif sur le 2,5-anhydro-3,4-di-*O-p*-tolylsulfonyl-L-arabinose diisobutyl-dithio-acétal (**20**) conduit également à l'oléfine<sup>13</sup> en C-3 *D-glycéro*. Notons que ce disulfonate **20** a été obtenu à partir du 5-*O-p*-tolylsulfonyl-L-arabinose<sup>21</sup> par une modification de la méthode de Cifonelli *et al.*<sup>22</sup> impliquant l'étape de déplacement intramoléculaire qui conduit à la formation de l'oxolanne au niveau d'une structure alkyl-glycofuranoside. On sait en effet<sup>23</sup> que les méthodes classiques de synthèse de 2,5-anhydropentoses<sup>24,25</sup> faisant intervenir une structure à chaîne ouverte ou supposant un état de transition du même type<sup>26</sup> ne sont pas applicables à l'arabinose du fait de sa conformation zig-zag planaire étendue en chaîne ouverte, ainsi qu'à la génération d'interactions lors de la formation de l'état de transition aboutissant à la cyclisation<sup>27</sup>. La structure oxolanne **17**, obtenue par mercaptolyse directe du système bicyclique **16**, a été confirmée par conversion en dérivé 3,4-*O*-isopropylidène **18** ainsi qu'en son diméthyl-acétal **19** précédemment obtenu en faible rendement par une autre voie<sup>26</sup>.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE

*Méthodes générales.* — Les mélanges réactionnels sont lavés à 0° par les solutions aqueuses mentionnées puis séchés sur sulfate de sodium et concentrés sous pression réduite à des températures ne dépassant pas 45°. Le cours des réactions ainsi que l'homogénéité des composés décrits sont contrôlés par chromatographie sur couche mince (c.c.m.) de gel de silice (Merck F 254, Merck, Darmstadt, Allemagne) avec révélation par pulvérisation d'acide sulfurique aqueux (1:1) et chauffage à 100°; l'éluant est le mélange dichlorométhane-éther (3:1, v/v) sauf indication contraire. Les séparations et purifications sont réalisées sur colonne de gel de silice (Merck 60, 70–230 mesh). Les chromatographies en phase gazeuse (c.p.g.) ont été réalisées sur appareil Girdel 3000 dans les conditions indiquées. Les points de fusion sont mesurés sur platine de Leitz, sous microscope, et sont corrigés. Les microanalyses élémentaires ont été réalisées par le Service Central de Microanalyse du C.N.R.S. (Thiais). Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés à l'aide du Quick polarimètre de Roussel et Jouan. Les spectres infra-rouges ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer 237;

les spectres ultra-violetes sur un appareil Beckman Acta C III. Les spectres de  $^1\text{H}$  r.m.n. ont été établis selon les cas à la fréquence de 60 MHz ou 100 MHz sur appareils Varian A-60 et HA-100, ou à la fréquence de 250 MHz par MM. Reutenauer et Rousseau sur appareil Cameca (Thomson-C.S.F., Paris); les déplacements chimiques sont données en  $\delta$  (p.p.m.) par rapport au signal du tétraméthylsilane pris comme référence interne. Les attributions sont le plus souvent confirmées par découplage de spin ou Indor. Les spectres de masse ont été enregistrés sur appareil MS 30 (A.E.I.) à double faisceau, soit en introduction directe, soit en couplage avec la chromatographie en phase gazeuse (interface à membrane); une tension d'ionisation de 70 eV est appliquée dans le premier cas, elle est abaissée à 30 eV dans le second cas. La tension d'accélération est de 4 kV et le courant électronique de 330  $\mu\text{A}$ . Les abondances relatives par rapport au pic de base sont données entre parenthèses.

*Méthyl-5-O-p-tolylsulfonyl- $\alpha,\beta$ -L-arabinofuranoside*. — Le 5-O-*p*-tolylsulfonyl-L-arabinose<sup>21</sup> (14 g) est dissous dans le méthanol contenant de l'acide chlorhydrique sec (49:1, v/p, 140 ml). Après un chauffage à reflux de 3 h, la solution est amenée à neutralité par addition, au bain de glace, d'ammoniaque ( $\rho$  0,92), concentrée et le résidu, repris par le chloroforme, est débarrassé des sels résiduels par filtration. La solution chloroformique, lavée par l'eau et séchée, conduit après concentration à une huile (9,97 g, 68%) homogène sur plaque de gel de silice et qui est un mélange des anomères  $\alpha$  et  $\beta$ ; spectre r.m.n. (chloroforme-*d*, 60 MHz):  $\delta$  4,78 (d,  $J_{1,2}$  2 Hz, H-1- $\alpha$ ), 4,81 (s large, H-1- $\beta$ ,  $\alpha:\beta \sim 5$ ).

*Méthyl-2,5-anhydro- $\alpha,\beta$ -L-arabinofuranoside (16)*. — La méthode décrite<sup>22</sup> pour le dérivé éthyle correspondant a été partiellement suivie. Le composé **16** est obtenu à partir du *p*-toluènesulfonate précédent (11,35 g) après chromatographie sur colonne de gel de silice (dichlorométhane-éther, 3:1, v/v) du mélange brut résultant de la concentration de la solution méthanolique (2,5 g, 47%); éb.<sub>0,05</sub> 35–40°,  $n_D^{23}$  1,4608,  $[\alpha]_D^{27}$  –153,6° (*c* 1,25, chloroforme); spectre r.m.n. (chloroforme-*d*, 60 MHz):  $\delta$  4,88 (s, H-1- $\alpha$ ), 3,47 (3 H, OCH<sub>3</sub>); litt.<sup>22</sup>:  $n_D^{22}$  1,4570,  $[\alpha]_D^{27}$  –167° (eau) pour un composé décrit comme étant l'anomère  $\alpha$  et obtenu avec un rendement de 26%.

*Anal.* Calc. pour C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>: C, 49,31; H, 6,89. Trouvé: C, 49,49; H, 6,90.

*2,5-Anhydro-L-arabinose diisobutyl-dithio-acétal (17)*. — Le méthyl-2,5-anhydro- $\alpha,\beta$ -L-arabinofuranoside (2,218 g) est dissous, au bain de glace, dans l'isobutanethiol (3 ml) et additionné d'acide chlorhydrique concentré ( $\rho$  1,19, 2 ml). Après 30 min d'agitation, le mélange réactionnel est additionné de dichlorométhane (30 ml) et d'eau (30 ml). Après séparation par décantation, la phase aqueuse est de nouveau extraite par le même solvant (2  $\times$  30 ml) et les solutions dichlorométhaniques réunies sont lavées par une solution froide d'hydrogénocarbonate de sodium, puis par l'eau. Après séchage et concentration de la solution, une huile (**4**, 188 g) qui montre en c.c.m. une tache essentielle ( $R_F$  0,33) est obtenue. La purification en est réalisée sur colonne de gel de silice (60 g) avec le même système éluant (dichlorométhane-éther 3:1 v/v); rdt. 3,233 g, 72%, éb.<sub>0,04</sub> 125–130°,  $n_D^{21}$  1,5200,  $[\alpha]_D^{26}$  –9,4° (*c* 1,16, chloroforme); spectre de masse: *m/e* 294 (6) ( $M^{\ddagger}$ ), 205 (22) ( $M^{\ddagger}$  – SisoBu), 191 (100) [ $\text{CH}(\text{=SisoBu})\text{SisoBu}$ ], 187 (0,8) ( $M^{\ddagger}$  – SisoBu – H<sub>2</sub>O).

*Anal.* Calc. pour  $C_{13}H_{26}O_3S_2$ : C, 53,02; H, 8,59; S, 21,77. Trouvé: C, 53,03; H, 8,68; S, 21,68.

*2,5-Anhydro-3,4-O-isopropylidène-L-arabinose diisobutyl-dithio-acétal (18).* — Le 2,5-anhydro-L-arabinose diisobutyl-dithio-acétal (17, 464 mg) est dissous dans l'acétone anhydre (10 ml) et additionné de sulfate de cuivre sec (500 mg) ainsi que d'acide sulfurique concentré (1 goutte). Le mélange réactionnel est agité magnétiquement à température ambiante jusqu'à disparition de la tache de départ en c.c.m., puis versé dans un excès d'ammoniaque ( $\rho$  0,92), filtré et concentré. L'huile obtenue (462 mg, 87%) est homogène en c.c.m. ( $R_F$  0,64) et correspond au produit attendu,  $\text{éb.}_{0,03}$  105–110°,  $n_D^{24}$  1,4935,  $[\alpha]_D^{24} + 12^\circ$  ( $c$  1,16, chloroforme); spectre de r.m.n. (benzène- $d_6$ , 100 MHz):  $\delta$  4,55 (dd,  $J_{3,4}$  6 Hz, H-3), 4,36 (s,  $J_{1,2}$  10,5 Hz, H-1), 4,23 (dd,  $J_{4,5b}$  3,5 Hz, H-4), 3,91 (d,  $J_{a,b}$  10,5 Hz, H-5a), 3,33 (dd,  $J_{2,3}$  3 Hz, H-2), 3,04 (q, H-5b), 2,74 (m, 4 H,  $\text{SCH}_2$ ), 1,91 (m, 2 H,  $\text{CH}(\text{Me})_2$ ), 1,48 et 1,23 (2 s, 6 H, Me de Ip), 1,05 et 0,98 (9 H, protons Me de isoBu).

*Anal.* Calc. pour  $C_{16}H_{30}O_3S_2$ : C, 57,46; H, 9,04; S, 19,16. Trouvé: C, 57,48; H, 8,82; S, 19,34.

*2,5-Anhydro-3,4-O-isopropylidène-L-arabinose diméthyl-acétal (19).* — Le dithio-acétal 18 (330 mg, 1 mmol), dissous dans le méthanol anhydre (15 ml), est additionné de carbonate de cadmium (500 mg) et de chlorure mercurique (1,06 g, 4 mmol). Après un chauffage à reflux de 4 h avec agitation, la suspension refroidie est filtrée sur Cérite et le filtrat méthanolique est, après concentration, repris par le chloroforme. La solution chloroformique est lavée par une solution aqueuse d'iodure de potassium (19:1, v/p), puis par l'eau et séchée. Une huile (178 mg, 83%) est obtenue par concentration du solvant;  $\text{éb.}_{0,02}$  45–50°,  $n_D^{24}$  1,4404,  $[\alpha]_D^{27} + 66^\circ$  ( $c$  1,18, chloroforme); litt.<sup>26</sup>:  $n_D^{21}$  1,4405,  $[\alpha]_D^{25} + 70^\circ$  ( $c$  1, chloroforme); spectres de masse et de r.m.n. superposables.

*Anal.* Calc. pour  $C_{10}H_{18}O_5$ : C, 55,03; H, 8,31. Trouvé: C, 54,90; H, 8,11.

*2,5-Anhydro-3,4-di-O-p-tolylsulfonyl-L-arabinose diisobutyl-dithio-acétal (20).* — Le 2,5-anhydro-L-arabinose diisobutyl-dithio-acétal (2,167 g, 3,5 mmol) est dissous dans la pyridine (20 ml) et additionné de chlorure de *p*-toluènesulfonyle (4,2 g, 14 mmol). Après 72 h à température ambiante, le di-*p*-toluènesulfonate attendu 20 est extrait comme décrit pour des disulfonates isomères<sup>1</sup>. La concentration de la solution chloroformique conduit à une huile (4,036 g, 91%) qui ne cristallise pas,  $[\alpha]_D^{27} - 7,9^\circ$  ( $c$  1,26, chloroforme); spectre de masse:  $m/e$  513 (0,5) ( $\text{M}^+ - \text{iBu}$ ), 341 (1,8) (513 – TsOH), 191 (17) [ $\text{CH}(\text{=SisoBu})\text{SisoBu}$ ], 172 (100) TsOH, 169 (14) 513 – 2TsOH, 155 (15) TsO°.

*Anal.* Calc. pour  $C_{27}H_{38}O_7S_4$ : C, 53,79; H, 6,35; S, 21,27. Trouvé: C, 53,96; H, 6,89; S, 20,49.

*2,5-Anhydro-3,4-di-O-p-tolylsulfonyl-D-xylose éthylène-dithio-acétal (13).* — Le D-xylose éthylène-dithio-acétal<sup>28</sup> (14 g, 62 mmol) est dissous dans la pyridine sèche (50 ml) et additionné lentement, à  $-5^\circ$  et avec agitation magnétique, de chlorure de *p*-toluènesulfonyle (12 g, 63 mmol) dissous dans la pyridine (50 ml). Après 24 h à température ambiante, une nouvelle quantité de chlorure de *p*-toluènesulfonyle

(26 g, 126 mmol) dissous dans la pyridine, est additionnée. Après de nouveau 48 h à température ambiante, le mélange réactionnel est concentré sous pression réduite en présence de toluène, jusqu'à obtention d'un résidu sirupeux qui est repris par le chloroforme (3 × 150 ml) et lavé successivement par une solution aqueuse d'hydrogénosulfate de potassium (5 %, p/v), par l'hydrogencarbonate de sodium à saturation, puis par l'eau. Après séchage, la solution chloroformique, concentrée sous pression réduite, conduit à une substance cristalline (20 g) qui montre en c.c.m. (dichlorométhane) deux composants ( $R_F$  0,21 et 0,73). La séparation en est réalisée sur colonne de gel de silice (350 g) avec le même éluant. Le disulfonate attendu **13** est élué en tête (9,5 g, 31 %); p.f. 154–155°;  $[\alpha]_D^{20} + 89^\circ$  ( $c$  1,5, chloroforme); spectre de masse:  $m/e$  516 (1,0) ( $M^+$ ), 411 (0,5) [ $M^+ - CH \equiv (SCH_2)_2^+$ ], 105 (100) [ $CH \equiv (SCH_2)_2^+$ ]; données de r.m.n. (chloroforme- $d$ , 250 MHz):  $\delta$  7,85 et 7,40 (2 m, 8 H, protons Ar de Ts), 5,18 (d app.,  $J_{4,5a}$  4,5 Hz, H-4), 4,89 (d app.,  $J_{2,3}$  3 Hz, H-3), 4,43 (d,  $J_{1,2}$  10 Hz, H-1), 4,20 (q,  $J_{a,b}$  11 Hz, H-5a), 3,99 (dd, H-2), 3,87 (d,  $J_{4,5b}$  0 Hz, H-5b), 3,12 [m,  $(SCH_2)_2$ ], 2,48 (s, Me de Ts).

*Anal.* Calc. pour  $C_{21}H_{24}O_7S_4$ : C, 48,81; H, 4,68; S, 24,82. Trouvé: C, 48,53; H, 4,56; S, 24,77.

Une seconde élution permet d'isoler le composé de  $R_F$  0,21, identifié au 2,5-anhydro-4-*O-p*-tolylsulfonyl-D-xylose éthylène-dithio-acétal (5,2 g, 22%), p.f. 156–160° (éther),  $[\alpha]_D^{20} + 2^\circ$  ( $c$  2,0, chloroforme); spectre de masse:  $m/e$  362 (0,5) ( $M^+$ ), 257 (2,1) [ $M^+ - CH \equiv (SCH_2)_2^+$ ], 190 (4) ( $M^+ - TsOH$ ), 105 (100) [ $CH \equiv (SCH_2)_2^+$ ], 85 (12) [ $M^+ - CH \equiv (SCH_2)_2^+ - TsOH$ ]; données de r.m.n. (chloroforme- $d$ , 100 MHz):  $\delta$  7,90 et 7,50 (2 m, 8 H, protons Ar de Ts), 4,70 (m, H-4), 4,48 (d,  $J_{1,2}$  10 Hz, H-1), 4,18 (m, non différencié, OH), 4,06 (q,  $J_{a,b}$  11 Hz, H-5a), 3,82 (q,  $J_{2,3}$  3,5 Hz, H-2), 3,68 (q,  $J_{4,5b}$  1 Hz, H-5b), 2,88 [m,  $(SCH_2)_2$ ], 2,48 (s, Me de Ts).

*Anal.* Calc. pour  $C_{14}H_{18}O_5S_2$ : C, 46,50; H, 4,95; S, 26,50. Trouvé: C, 46,41; H, 4,90; S, 26,50.

*2,5-Anhydro-3,4-di-O-p-tolylsulfonyl-D-ribose éthylène-dithio-acétal (15)*. — Le mode opératoire précédent a été suivi à partir du D-ribose éthylène-dithio-acétal<sup>29</sup> (14 g, 62 mmol). Un seul produit est obtenu après extraction (17,5 g, 77%) identifié au di-*p*-toluènesulfonate attendu **15**, p.f. 120–122° (éther),  $[\alpha]_D^{22} - 56^\circ$  ( $c$  1,5, chloroforme); spectre de masse:  $m/e$  516 (0,7) ( $M^+$ ), 411 (0,1) [ $M^+ - CH \equiv (SCH_2)_2^+$ ], 344 (1,3)  $M^+ - TsOH$ , 239 (11) [ $M^+ - CH \equiv (SCH_2)_2^+ - TsOH$ ], 172 (70)  $M^+ - 2TsOH$ , 105 (100) [ $CH \equiv (SCH_2)_2^+$ ]; données de r.m.n. (chloroforme- $d$ , 250 MHz): 5,05 (dd,  $J_{4,5a}$  5 Hz,  $J_{4,5b}$  9,5 Hz, H-4), 4,77 (t,  $J_{3,4}$  5,5 Hz, H-3), 4,46 (d,  $J_{1,2}$  3,5 Hz, H-1), 4,19 (dd,  $J_{2,3}$  5,5 Hz, H-2), 4,0 (m sym, 2 H, H-5a, H-5b).

*Anal.* Calc. pour  $C_{21}H_{24}O_7S_4$ : C, 48,81; H, 4,68; S, 24,82. Trouvé: C, 48,53; H, 4,56; S, 24,77.

*3-Isobutylthio-2-[(isobutylthio)méthyl]furanne (3)*. — Préparé selon une adaptation de la méthode décrite pour l'homologue inférieur éthyle<sup>14</sup>, en partant de D-xylose diisobutyl-dithio-acétal<sup>30</sup> (20 g) dissous à 0° dans l'isobutanethiol (50 ml) saturé d'acide chlorhydrique. Après retour à température ambiante, la Driérite (20 g) est ajoutée et le mélange réactionnel abandonné pendant 14 jours. L'éther de pétrole

est alors ajouté et la solution, neutralisée par le carbonate de plomb. Après filtration et concentration du filtrat, une huile brune (22 g) est obtenue, qui est placée sur une colonne de gel de silice (350 g). L'éluion par un mélange éther-hexane (7:1, v/v) permet de recueillir le composant le moins polaire sous la forme d'une huile (5 g) qui est distillée sous pression réduite. La fraction d'éb.<sub>0,2</sub> 100–105° est recueillie (2 g, 12%); spectre de masse, voir Fig. 1; données de r.m.n., voir Tableau I;  $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$  225 et 245 nm ( $\log \epsilon$  3,85 et 2,63);  $\nu_{\max}^{\text{film}}$  3100 (f), 1510, 1465, 1360, 1380, 1245, 1170, 1130, 1100, 1050, 890, 800 et 745  $\text{cm}^{-1}$ .

*Anal.* Calc. pour  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{OS}_2$ : C, 60,44; H, 8,59; S, 24,80. Trouvé: C, 59,99; H, 8,50; S, 25,40.

*Réactions d'élimination sur le 2,5-anhydro-3,4-di-O-p-tolylsulfonyl-D-xylose diisobutyl-dithio-acétal (1).* — La technique précédemment décrite<sup>1,13</sup> a été suivie en partant d'une mole du disulfonate **1**, mais en limitant toutefois le temps de réaction à 2 h et en utilisant des quantités variables en iodure de sodium et en poudre de zinc (Tableau III), voire même en supprimant totalement ces réactifs. Le mélange total obtenu après extraction par l'éther (au lieu du chloroforme comme décrit)<sup>1,13</sup>, lavage à l'eau de la solution étherée et séchage, conduit après concentration à une huile qui est dans un premier temps étudiée en chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse dans les conditions suivantes: colonne de verre Pyrex (3 m) silanisée avec une solution de DMCS à 10% dans le toluène et garnie de Chromosorb W.A.W. HMDS (80–100 mesh) imprégné de phase OV 225 à 3%. La température est d'abord isotherme pendant 5 min, puis programmée à raison de 2° par min. La température de l'injecteur et du détecteur est de 200° et la pression du gaz vecteur (azote en c.p.g. hors couplage avec la spectrométrie de masse et hélium dans le cas contraire) de 1,0 bar. Les conditions d'analyse en couplage sont: température de l'interface à membrane 130–140°, température de source 160°, tension d'ionisation 30 eV et courant électronique 330  $\mu\text{A}$ . Les temps de rétention, rendements et identifications figurent dans le Tableau III.

Dans un second temps, les produits isolables (**2** et **5**) sont séparés par distillation et identifiés comme suit. Les rendements moyens donnés dans le Tableau III pour l'étude en chromatographie en phase gazeuse doivent être affectés d'un coefficient correctif de  $\sim 0,5$  pour le rendement préparatif global en diène **2** et de  $\sim 0,70$  pour le diène **5**.

*2-[(Isobutylthio)méthyl]furanne (2).* — Éb.<sub>0,1</sub> 58–60°;  $\nu_{\max}^{\text{film}}$  3110 (f), 1720 (f), 1595, 1500, 1460, 1380, 1360, 1240, 1150, 1010, 930, 880, 800  $\text{cm}^{-1}$ ; spectre de masse, voir Fig. 1; données de r.m.n., voir Tableau I; litt.<sup>15</sup>: éb.<sub>16</sub> 94–96°.

*Anal.* Calc. pour  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{OS}$ : C, 63,51; H, 8,29; S, 18,80. Trouvé: C, 63,31; H, 8,29; S, 20,17.

*3-Isobutylthio-2-[(isobutylthio)méthyl]furanne (3).* — Décrit dans le paragraphe précédent.

*4-Isobutylthio-2-[(isobutylthio)méthyl]furanne<sup>13</sup> (5).* — Éb.<sub>0,1</sub> 110–120°;  $\nu_{\max}^{\text{film}}$  3100 (f), 1760 (f), 1590, 1460, 1380, 1360, 1240, 1110, 939, et 800  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$  225 nm ( $\log \epsilon$  3,92); spectre de masse, voir Fig. 1; données de r.m.n., voir Tableau I.

*Anhydride 3-isobutylthio-1-[(isobutylthio)méthyl]-7-oxabicyclo[2,2,1]hept-2-ène-exo-5,6-dicarboxylique (6).* — Le diène **5** (1,26 g, 4,5 mmol) en solution dans le benzène sec (20 ml) est additionné d'anhydride maléique (0,478 g, 4,5 mmol) et le mélange réactionnel est porté à reflux jusqu'à disparition du produit de départ **5** (c.c.m., dichlorométhane-éther, 4:1, v/v, 4 h). La concentration de la solution benzénique conduit à un résidu cristallin (740 mg, 43%), p.f. 61–63° (hexane);  $\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3}$  1800 et 1860  $\text{cm}^{-1}$  (C=O); spectre de masse:  $m/e$  356 (0,5) ( $M^+$ ), 259 (39,1) ( $M^+ - C_4H_2O_3$ ), 202 (32,4) ( $M^+ - C_4H_2O_3 - C_4H_8$ ), 169 (100) 258–SisoBu, 113 (89) 169– $C_4H_8$ , 81, (18,8), 57 (40,5) ( $C_4H_9^+$ ); données de r.m.n., voir Tableau II.

*Anal.* Calc. pour  $C_{17}H_{24}O_4S_2$ : C, 57,29; H, 6,79; S, 17,96. Trouvé: C, 57,02; H, 6,59; S, 17,84.

*Anhydride 2-isobutylthio-1-[(isobutylthio)méthyl]-7-oxabicyclo[2,2,1]hept-2-ène-exo-5,6-dicarboxylique (7).* — Le diène **3** (2,75 g, 10,3 mmol) est additionné d'anhydride maléique (0,98 g, 10 mmol) et le mélange réactionnel est traité dans les conditions décrites pour **6**. Des cristaux jaune foncé sont obtenus qui, redissous dans l'éther, sont traités par le charbon (2,7 g, 74%), p.f. 80–83° (éther-hexane);  $\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3}$  1800 et 1860  $\text{cm}^{-1}$ ; spectre de masse identique au produit d'addition isomère **7**; données de r.m.n., voir Tableau II.

*Anal.* Calc. pour  $C_{17}H_{24}O_4S_2$ : C, 57,29; H, 6,79; S, 17,96. Trouvé: C, 57,49; H, 6,71; S, 18,20.

*Réactions d'élimination sur les di-*p*-toluènesulfonates cis 15, 20 et trans 13.* — La technique précédemment décrite<sup>1,13</sup> a été suivie, le temps de chauffage étant toutefois limité à 2 h, ce qui dans tous les cas suffit à la complétion de la réaction (c.c.m.).

(a) À partir du 2,5-anhydro-3,4-di-*O-p*-tolylsulfonyl-D-ribose éthylène-dithio-acétal (**15**, 2,5 g), une huile homogène en c.c.m. est obtenue (0,63 g, 74%) qui est identifiée au 2,5-anhydro-3,4-didésoxy-D-glycéro-pent-3-énose éthylène-dithio-acétal (**15**), éb.<sub>0,15</sub> 95°,  $[\alpha]_D^{24} + 112^\circ$  (c 1,9, chloroforme); spectre de masse:  $m/e$  174 (5,6) ( $M^+$ ), 69 (19) [ $M^+ - CH=(SCH_2)_2^+$ ], 105 (100) [ $CH=(SCH_2)_2^+$ ]; données de r.m.n. (chloroforme-*d*, 100 MHz):  $\delta$  5,95 (m, 2 H, H-3 et H-4), 4,8 (m, 1 H, H-2), 4,70 (m, 2 H, H-5a, H-5b), 4,49 (d,  $J_{1,2}$  7 Hz, H-1), 3,22 [s,  $-S-(CH_2)_2-S$ ].

*Anal.* Calc. pour  $C_7H_{10}OS_2$ : C, 48,27; H, 5,79; S, 36,75. Trouvé: C, 48,37; H, 5,87; S, 36,39.

(b) À partir du 2,5-anhydro-3,4-di-*O-p*-tolylsulfonyl-D-xylose éthylène-dithio-acétal (**13**, 2,5 g), une huile homogène en c.c.m. est obtenue (0,72 g, 80%), éb.<sub>0,15</sub> 95°,  $[\alpha]_D^{22} + 102^\circ$  (c 1,7, chloroforme) dont les spectres de masse et de r.m.n. sont superposables à ceux de l'oléfine **14** obtenue à partir du disulfonate précédent *ribo* **15**, confirmant la structure **14** pour ce dérivé oléfinique.

(c) À partir du 2,5-anhydro-3,4-di-*O-p*-tolylsulfonyl-L-arabinose diisobutyl-dithio-acétal (**20**, 1 g), une huile homogène en c.c.m. est obtenue (426 mg, 98%) qui est identifiée au 2,5-anhydro-3,4-didésoxy-D-glycéro-pent-3-énose diisobutyl-dithio-acétal<sup>13</sup>, éb.<sub>0,02</sub> 75–80°,  $n_D^{24} + 1,5070$ ,  $[\alpha]_D^{27} + 97^\circ$  (c 1,07, chloroforme); litt.<sup>13</sup>:  $[\alpha]_D^{22} + 97,8^\circ$  (c 1,26, chloroforme),  $n_D^{23}$  1,5065.

*Anal. Calc.* pour  $C_{13}H_{24}OS_2$ : C, 59,98; H, 9,29; S, 24,58. Trouvé: C, 59,86; H, 9,26; S, 24,45.

## REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient Mr. Claude Bosso pour la réalisation et l'interprétation des spectres de masse et le Dr. J. C. P. Schwarz (Edinburgh) pour des discussions.

## RÉFÉRENCES

- 1 J. DEFAYE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 2099-2102.
- 2 J. DEFAYE, D. HORTON, S. S. KOKRADY ET Z. MACHON, *Carbohydr. Res.*, 43 (1975) 265-280.
- 3 R. J. FERRIER, *Adv. Carbohydr. Chem.*, 20 (1965) 67-137; 24 (1969) 199-266; Yu. A. ZHDANOV ET V. G. ALEKSEEVA, *Usp. Khim.*, 42 (1973) 1085-1120.
- 4 U. G. NAYAK, M. SHARMA ET R. K. BROWN, *Can. J. Chem.*, 45 (1967) 481-494.
- 5 S. HANESSIAN ET N. R. PLESSAS, *Chem. Commun.*, (1968) 706-708.
- 6 S. HANESSIAN ET P. A. STAUB, *Carbohydr. Res.*, 14 (1970) 424-426; *Can. J. Chem.*, 52 (1974) 1258-1265; *Carbohydr. Res.*, 16 (1971) 419-433.
- 7 H. H. BAER, *Methods Carbohydr. Chem.*, 6 (1972) 302-307 et références citées.
- 8 K. D. GUNDERMANN, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2 (1963) 674-677.
- 9 E. ROTHSTEIN, *J. Chem. Soc.*, (1940) 1553-1558; E. ROTHSTEIN ET R. WHITELEY, *ibid.*, (1953) 4012-4018; W. E. PARHAM, J. HEBERLING ET H. WYNBERG, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 1169-1174.
- 10 R. S. TIPSON ET A. COHEN, *Carbohydr. Res.*, 1 (1966) 338-340.
- 11 Voir réf. 1 et références citées.
- 12 D. HORTON, J. K. THOMSON ET C. G. TINDALL, JR., *Methods Carbohydr. Chem.*, 6 (1972) 297-301.
- 13 J. DEFAYE ET J. HILDESHEIM, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 940-943.
- 14 R. J. FERRIER, L. R. HATTON ET W. G. OVEREND, *Carbohydr. Res.*, 6 (1968) 87-96.
- 15 Y. OBATA, Y. ISHIKAWA ET T. FUJIMOTO, *Agr. Biol. Chem.*, 29 (1965) 345-350.
- 16 R. J. ABRAHAM ET H. J. BERNSTEIN, *Can. J. Chem.*, 39 (1961) 905-914.
- 17 D. GAGNAIRE, E. PAYO-SUBIZA ET A. ROUSSEAU, *Nucl. Magn. Reson.*, (1965) 165-171.
- 18 J. G. BUCHANAN, dans G. O. ASPINALL (Éd.), *MTP International Review of Science, Organic Chemistry Series One, Carbohydrates*, Vol. 7, Butterworths, Londres, 1973, pp. 31-70.
- 19 A. E. L. ASHMAWY, D. HORTON, L. G. MAGBANUA ET J. M. J. TRONCHET, *Carbohydr. Res.*, 6 (1968) 299-309; J. DEFAYE, T. NAKAMURA, D. HORTON, ET K. D. PHILIPS, *ibid.*, 16 (1971) 133-144.
- 20 D. J. PETTITT ET G. K. HELMKAMP, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 2702-2706.
- 21 P. A. LEVENE ET J. COMPTON, *J. Biol. Chem.*, 116 (1936) 189-202.
- 22 M. CIFONELLI, J. A. CIFONELLI, R. MONTGOMERY ET F. SMITH, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 121-125.
- 23 J. DEFAYE, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 25 (1970) 181-228.
- 24 H. ZINNER, H. BRANDHOFF, H. SCHMANDKE, H. KRISTEN ET R. HAUN, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 3151-3155.
- 25 J. DEFAYE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1964) 2686-2689.
- 26 J. DEFAYE, D. HORTON ET M. MUESSER, *Carbohydr. Res.*, 20 (1971) 305-318.
- 27 J. DEFAYE ET D. HORTON, *Carbohydr. Res.*, 14 (1970) 128-132.
- 28 H. ZINNER, W. BOCK ET H. P. KLOCKING, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 1307-1313.
- 29 H. ZINNER, *Chem. Ber.*, 83 (1950) 275-277.
- 30 H. ZINNER, G. REMBARZ, H. W. LINKE ET G. ULBRICHT, *Chem. Ber.*, 90 (1957) 1761-1768.