

121. Synthèse d'acétals de désoxy-3-hydroxyamino-3-furannoses

Note de laboratoire

par Jean M. J. Tronchet*, Ford Habashi, Jean-Pierre Fasel, Guido Zosimo-Landolfo, Françoise Barbalat-Rey et Gilles Moret

Institut de Chimie Pharmaceutique de l'Université, Sciences II, 30, quai Ernest-Ansermet, CH-1211 Genève 4

(19.III.86)

Synthesis of 3-Deoxy-3-(hydroxyamino)furanose Acetals

Reduction of sugar ketoximes with NaBH_3CN under acidic conditions constitutes a good synthetic pathway to deoxy(hydroxyamino)sugar derivatives. These compounds which are useful building blocks for the preparation of analogs of various classes of biologically important carbohydrates are reasonably stable.

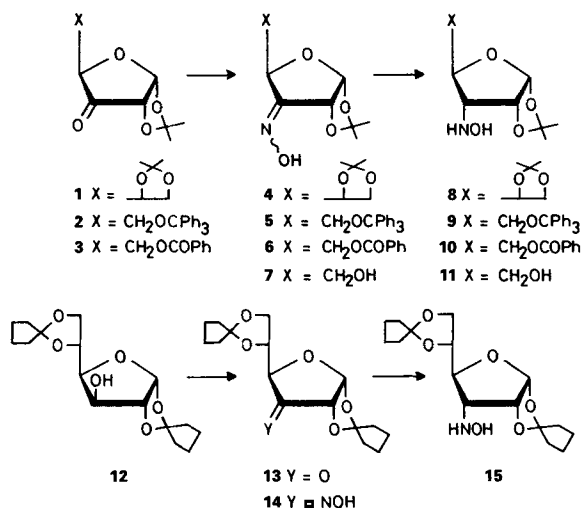
Introduction. – Avant notre première description [1] de composés de ce type, les *N*-hydroxy-osamines, sucres dans lesquels un atome de C autre qu'anomérique porte un groupe $-\text{N}(\text{OH})-$ à la place de l'habituel $-\text{O}-$ étaient inconnues¹⁾. Du fait de leur similitude avec les sucres classiques dont elles sont des 'homoisostères' (isostères de leur homologue supérieur au point de modification), ces *N*-hydroxy-osamines peuvent présenter des propriétés biologiques intéressantes [4]. Comme, d'autre part, ces composés sont facilement oxydables en radicaux libres nitroxydes dont les spectres de RPE fournissent des renseignements structuraux irremplaçables [5], ils constituent une nouvelle famille de dérivés de sucres potentiellement très intéressante.

Nous décrivons ci-dessous en détail, à titre d'exemple, la synthèse d'une série de ces composés, des désoxy-3-hydroxyamino-3-*O*-isopropylidène-1,2-furannoses.

Résultats et discussion. – Les céto-sucres bloqués **1** [6], **2** [7] et **3** [8] ont été convertis en oximes correspondantes **4**, partiellement décrite [9], **5** [7] et **6** [10]. La technique d'oximation qui, entre nos mains, fournit les meilleurs rendements (de l'ordre de 90%), consiste à utiliser comme solvant le mélange pyridine/EtOH 1:1 et à mettre en jeu 4 équiv. de $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$. L'oxime **7** a été préparée par débenzoylation de **6**. La technique la plus généralement satisfaisante pour la réduction d'oximes de sucres en hydroxylamines – la seule utilisée ici²⁾ – consiste à utiliser un gros excès de NaBH_3CN tout en maintenant le pH du milieu réactionnel entre 2 et 3 par affusion d' HCl/MeOH . Dans ces conditions, on prépare les composés **8–10** à partir des oximes correspondantes avec des rendements de 75–82%. Le composé **11** a été préparé par débenzoylation de **10**, son obtention par réduction de **7** n'ayant pas lieu avec les bons rendements habituels. La même suite de

¹⁾ Par contre, les *N*-hydroxyglycosyl-amines, composés dans lesquels cette modification intervient au niveau de l'atome de C anomérique, sont connues, au moins sous leur forme acyclique, depuis la fin du siècle dernier [2] et l'équilibre entre formes cyclique et acyclique mis en évidence au début du siècle [3].

²⁾ Dans certains cas particuliers, les complexes du borane avec la pyridine ou une trialkylamine ont donné de meilleurs résultats.



réactions a été appliquée à des dérivés di-*O*-cyclopentylidène, plus faciles à débloquer en milieu acide. Ainsi, **12** a été préparé à partir du glucose, oxydé en **13**, dont l'oxime **14** a été réduite en **15** avec les rendements habituels.

La voie synthétique utilisée est stéréospécifique et permet de plus le marquage des composés obtenus. Nous avons ainsi préparé les analogues ¹⁵N de **6** et **10** et le dérivé deutério-3 de **8** dont les paramètres spectroscopiques sont utiles pour l'interprétation des spectres RPE des nitroxydes formés par oxydation des desoxy(hydroxyamino)sucres³⁾. Le marquage isotopique amène les modifications attendues des SM, de même que les modifications habituelles des RMN sont obtenues par la deutériation de **8**. L'introduction de ¹⁵N n'affecte pas les spectres de ¹H-RMN, le HN de **10** étant échangé dans les conditions de mesure. Les couplages ¹⁵N, ¹³C suivants ont été mesurés: (*Z*)-**6**: $J(^{15}\text{N}, \text{C}(3)) = 3,9$, $J(^{15}\text{N}, \text{C}(2)) = 0$ et $J(^{15}\text{N}, \text{C}(4)) = 8,9$ Hz; (*E*)-**6**: $J(^{15}\text{N}, \text{C}(3)) = 4,1$, $J(^{15}\text{N}, \text{C}(2)) = 8,2$ et $J(^{15}\text{N}, \text{C}(4)) = 0$ Hz; **10**: $J(^{15}\text{N}, \text{C}(3)) = 5,2$, $J(^{15}\text{N}, \text{C}(4)) = 0,9$ et $J(^{15}\text{N}, \text{C}(2)) = 0$.

Bien que les hydroxylamines sous forme de base soient réputées être fréquemment instables [11], les composés **8–11** et **15** peuvent être conservés à –20° pour de longues périodes (> 1 an).

Alors que la réduction des cétoximes est univoque, celle des aldoximes peut conduire, suivant les conditions, soit à une mono- soit à une diglycosyl-hydroxylamine [12].

Du fait de leur accessibilité et de leur stabilité, ces *N*-hydroxy-osamines constituent de précieux intermédiaires de synthèse. Nous les avons utilisés pour la préparation de dérivés *C*-nitroso [13], de nitrones [14], d'analogues d'oligosaccharides [15] ou d'analogues d'esters phosphoriques de sucres [16].

³⁾ L'analyse RPE de ces composés fera l'objet d'une autre publication.

Partie expérimentale

Généralités. V. [17].

Préparation des oximes 4–6 et 14. Au cétosucre (60 mmol) sont ajoutés, sous forte agitation, de la pyridine (100 ml), de l'EtOH (100 ml) et enfin du $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (16,68 g, 240 mmol). On porte à l'ébullition sous reflux pendant 1 h, puis laisse revenir à temp. amb. (1 h; CCM: réaction terminée). Traitement du mélange de façon classique fournit un solide qui est recristallisé ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexane}$): 90% de 4, 85% de 5, 91,4% de 6 et 85% de 14.

Réduction des cétooximes. Dans un ballon à 3 cols (burette remplie de HCl 6N/MeOH 1:1, électrode de verre liée à un pH-mètre, agitation magnétique) on dispose une soln. de NaBH_3CN (15 g, 238 mmol; pesé sous Ar) dans du MeOH (300 ml), puis sous forte agitation, l'échantillon d'oxime (40 mmol). On amène le pH à 3 et le maintient entre 2 et 3 pendant toute la réaction (ca. 2 h). Lorsque la réaction est terminée (pH stable, CCM $\text{Et}_2\text{O}/\text{hexane}$ 2:1), le MeOH est évaporé (30°/12 Torr). Le sirop obtenu est repris par CHCl_3 (300 ml)⁴), extrait par une soln. dil. de HCl (150 ml, pH 2 à 3), puis par H_2O neutre (150 ml). Les phases aq. sont amenées à pH 8 (NaHCO_3), puis extraites par CHCl_3 (3 × 100 ml). Les phases org. sont séchées, évaporées et le résidu est cristallisé ($\text{CHCl}_3/\text{Et}_2\text{O}$).

Désoxy-3-O-isopropylidène-1,2-hydroxyimino-3- α -D-erythro-pentofurannose (7). A 6,15 g de 6 (20 mmol) dans 100 ml de MeOH, on ajoute une quantité catalytique de MeONa (pH $\approx$ 11). Le mélange est maintenu 10 h à temp. amb., puis neutralisé (Dowex 50, H^+), filtré et évaporé pour fournir, après cristallisation ($\text{Et}_2\text{O}/\text{hexane}$), 3,5 g (86%) de 7, p. f. 137,9–140,0°. R_f 0,29 et 0,26 ($\text{AcOEt}/\text{hexane}/\text{MeOH}$ 3:6:1). $[\alpha]_D^{25} = +3,5^\circ$. UV (EtOH): 229 (538). IR (KBr): 1115 et 1080 (C–O), 1015, 950. ^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3): isomère E: 8,48 (s, NOH), 6,04 (d, $J(1,2) = 4,8$, H–C(1)); 5,10 (dt, $J(2,4) = 1$, $J(4,5) = 4$, H–C(4)); 5,02 (dd, H–C(2)); 4,14 (ddd, $J(5a, 5b) = 12$, H_b –C(5)); 3,87 (ddd, H_a –C(5)), 2,32 (t, $J(5, \text{OH}) = 3$, OH); 1,54, 1,45 (2s, Me_2C); isomère Z: 8,35 (s, NOH), 5,99 (d, $J(1,2) = 4,8$, H–C(1)); 5,33 (dd, $J(2,4) = 1$, H–C(2)); 4,84 (dt, $J(4,5) = 3$, H–C(4)); 3,92 (d, 2 H–C(5)); 2,41 (t, $J(5, \text{OH}) = 3$, OH); 1,51, 1,45 (2s, Me_2C). ^{13}C -RMN (50,3 MHz): isomère E: 159,16 (C=N); 114,43 (Me_2C); 106,43 (C(1)); 80,81 (C(4)); 80,17 (C(2)); 62,44 (C(5)); 27,94, 27,79, 27,53 (Me_2C); isomère Z: 157,69 (C=N); 113,93 (Me_2C); 106,17 (C(1)); 79,88 (C(4)); 75,15 (C(2)); 64,19 (C(5)); 27,94, 27,79, 27,53 (Me_2C). SM: 188 (25, $M^+ - \text{Me}$), 172 (41), 140 (22), 100 (11), 99 (11), 70 (12), 59 (100). Anal. calc. pour $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_5$: C 47,29, H 6,45, N 6,89; tr.: C 47,18, H 6,44, N 6,87.

Désoxy-3-hydroxyamino-3-di-O-isopropylidène-1,2:5,6- α -D-allofurannose (8). A partir de 5 g (18,32 mmol) de 4: 4,36 g (87%) de 8, p. f. 137,8–140,0°. R_f 0,7 ($\text{AcOEt}/\text{hexane}$ 2:7). $[\alpha]_D^{25} = +63,4^\circ$. UV (EtOH): 213 (2010). IR (KBr): 1425, 1380 (Me_2C), 1265, 1210, 1170 et 1050 (C–O). ^1H -RMN (90 MHz, CDCl_3): 6,20 (s, NH, OH); 5,72 (d, $J(1,2) = 4$, H–C(1)); 4,80 (t, $J(2,3) = 4$, H–C(2)); 4,21 (ddd, $J(5, 6b) = 6$, $J(5, 6a) = 6$, $J(4,5) = 4,7$, H–C(5)); 4,20 (dd, $J(6a, 6b) = 8$, H_b –C(6)); 3,92 (dd, H_a –C(6)); 3,77 (dd, $J(3,4) = 7,3$, H–C(4)); 3,45 (dd, H–C(3)); 1,55, 1,41, 1,32 (3s, 2 Me_2C). ^{13}C -RMN (50,3 MHz): 143,83, 128,73, 127,83, 127,03 (Ph); 112,41 (Me_2C); 104,60 (C(1)); 79,16 (C(2)); 77,65 (C(4)); 76,58 (C(5)); 67,73 (C(3)); 66,74 (C(6)); 26,73, 26,47, 26,40, 25,11 (2 Me_2C). SM: 260 (23, $M^+ - \text{Me}$), 244 (24), 217 (28), 159 (24), 101 (67), 72 (25), 59 (100). Anal. calc. pour $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO}_6$: C 52,35, H 7,69, N 5,09; tr.: C 52,33, H 7,84, N 5,17.

Désoxy-3-hydroxyamino-3-O-isopropylidène-1,2-O-trityl-5- α -D-ribofurannose (9). A partir de 1 g (2,3 mmol) de 5: 0,70 g (72%) de 9, p. f. 83,4–83,5°. R_f 0,23 ($\text{Et}_2\text{O}/\text{hexane}$ 1:1). $[\alpha]_D^{25} = +35,4^\circ$. UV (EtOH): 212 (4619). IR (KBr): 1605 (C=C), 1380 (Me_2C), 1030 (C–O). ^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3): 7,1–7,6 (m, Ph_3C); 5,90 (d, $J(1,2) = 3,7$, H–C(1)); 5,45 (s, NH, OH); 4,65 (t, $J(2,3) = 3,7$, H–C(2)); 3,78 (ddd, $J(4, 5a) = 5,3$, $J(3,4) = 5$, $J(4, 5b) = 3,3$, H–C(4)); 3,39 (dd, $J(5a, 5b) = 10,7$, H_b –C(5)); 3,35 (dd, H–C(3)); 3,19 (dd, H_a –C(5)); 1,33, 1,50 (2s, Me_2C). ^{13}C -RMN (50,3 MHz): 143,83, 128,73, 127,83, 127,03 (Ph); 112,41 (Me_2C); 104,78 (C(1)); 86,79 (Ph $_3\text{C}$); 78,34 (C(2)); 77,02 (C(4)); 65,90 (C(3)); 63,89 (C(5)); 26,56 (Me_2C). SM: 245 (4), 244 (25), 243 (100), 228 (2), 188 (4), 165 (8). Anal. calc. pour $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{NO}_5$: C 72,46, H 6,53, N 3,13; tr.: C 72,52, H 6,71, N 3,23.

O-Benzoyl-5-désoxy-3-hydroxyamino-3-O-isopropylidène-1,2- α -D-ribofurannose (10). A partir de 15,35 g (50 mmol) de 6: 13,75 g (89%) de 10, p. f. 103,9–107,3°. R_f 0,18 ($\text{AcOEt}/\text{hexane}$ 1:2). $[\alpha]_D^{21} = +56,16^\circ$. UV (EtOH): 229 (11089), 265 (802), 272 (934), 278 (773). IR (KBr): 1710 (C=O), 1380 (Me_2C), 1250, 1215, 1110, 1000, 970. ^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3): 8,08, 7,48 (2m, Ph); 5,88 (d, $J(1,2) = 4$, H–C(1)); 5,78, 5,65 (2s, NH, OH); 4,78 (t, $J(2,3) = 4,5$, H–C(2)); 4,71 (dd, $J(4, 5b) = 1,5$, $J(5a, 5b) = 18$, H_b –C(5)); 4,42 (dd, $J(4, 5a) = 5,4$, H_a –C(5)); 4,03 (ddd, $J(3,4) = 10,1$, H–C(4)); 3,50 (dd, H–C(3)); 1,58, 1,39 (2s, Me_2C). ^{13}C -RMN (50,3 MHz): 166,37 (C=O); 133,17, 129,75, 128,38 (Ph); 112,64 (Me_2C), 104,71 (C(1)); 77,89 (C(2)); 76,11 (C(4)); 65,52 (C(5)); 64,35 (C(3)); 26,61, 26,45 (Me_2C). SM: 294 (6, $M^+ - \text{Me}$), 251 (37), 193 (13), 192 (100), 123 (11), 105 (97), 77 (13), 59 (6). Anal. calc. pour $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_6$: C 58,25, H 6,19, N 4,53; tr.: C 58,30, H 6,44, N 4,36.

⁴) A l'exception du produit 9 qui est cristallisé directement (le groupe trityloxy ne supporte pas le traitement en milieu acide).

Désoxy-3-hydroxyamino-3-O-isopropylidène-1,2-α-D-ribofuranose (**11**). A 6,18 g (20 mmol) de **10** dans 150 ml de MeOH, on ajoute une quantité catalytique de MeONa (pH ≈ 11). On laisse 2 h à temp. amb., puis on neutralise (Dowex 50, H⁺), filtre et évapore. La cristallisation (MeOH/Et₂O) fournit 2,5 g (61%) de **11**, p. f. 145,3–146,6°. *R*_f 0,72 (CH₂Cl₂/EtOH 1:1). [α]_D²³ = +49,32°. UV (EtOH): 208 (158). IR (KBr): 1380 (Me₂C), 1210, 1180 et 1070 (C–O), 1015. ¹H-RMN (200 MHz, CD₃OD): 5,81 (*d*, *J*(1,2) = 4, H–C(1)); 4,77 (*t*, *J*(2,3) = 4, H–C(2)); 3,82 (*dd*, *J*(4,5b) = 3, *J*(5a,5b) = 12, H_b–C(5)); 3,81 (*ddd*, *J*(4,5a) = 5, *J*(3,4) = 9, H–C(4)); 3,65 (*dd*, H_a–C(5)); 3,42 (*dd*, H–C(3)); 1,50, 1,35 (2*s*, Me₂C). ¹³C-RMN (50,3 MHz): 113,49 (Me₂C); 105,96 (C(1)); 80,42 (C(2)); 79,89 (C(4)); 66,04 (C(3)); 62,78 (C(5)); 26,95, 26,67 (Me₂C). SM: 190 (14, *M*⁺ – Me), 174 (15), 147 (53), 100 (85), 85 (76), 60 (47), 59 (100). Anal. calc. pour C₈H₁₅NO₅: C 46,82, H 7,37, N 6,83; tr.: C 46,68, H 7,56, N 6,93.

Dicyclopentylidène-1,2:5,6-α-D-glucofuranose (**12**). A une soln. de glucose anh. (30 g, 167 mmol) dans de la cyclopentanone fraîchement distillée (450 ml), on ajoute ZnCl₂ préalablement fondu et pulvérisé (36 g) et du H₃PO₄ à 85% (1 ml). Après 48 h à 40°, on filtre, concentre, reprend la gomme obtenue par CH₂Cl₂ (200 ml), lave (H₂O, 3 × 150 ml), sèche (CaCl₂) et concentre. Le sirop obtenu fournit, après cristallisation de l'hexane, 22 g (43%) de **12**, p. f. 106,0–107,4°. *R*_f 0,23 (AcOEt/hexane 1:4). [α]_D²⁵ = +8,9°. UV (EtOH): 201 (11). IR (KBr): 1340 (CH₂–C), 1125 et 1020 (C–O). ¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃): 5,93 (*d*, *J*(1,2) = 4, H–C(1)); 4,50 (*dd*, H–C(2)); 4,34 (*d*, *J*(3,4) = 2,75, H–C(3)); 4,30 (*ddd*, *J*(4,5) = 7,75, *J*(5,6a) = 5, *J*(5,6b) = 6,25, H–C(5)); 4,10 (*dd*, *J*(6a,6b) = 8,5, H_b–C(6)); 4,09 (*dd*, H–C(4)); 3,98 (*dd*, H_a–C(6)); 2,52 (*s*, OH); 1,88 (*m*, 2 CH₂); 1,70 (*m*, 6 CH₂). ¹³C-RMN (50,3 MHz): 121,4, 119,45 (2 (CH₂CH₂)₂C); 104,97 (C(1)); 85,14 (C(2)); 81,17 (C(4)); 75,04 (C(3)); 72,86 (C(5)); 67,51 (C(6)); 36,88, 36,56, 36,30, 35,98 (2 (CH₂CH₂)₂C). SM: 312 (3, *M*⁺), 283 (12), 199 (25), 127 (40), 85 (32), 69 (28), 55 (100). Anal. calc. pour C₁₆H₂₄O₆: C 61,52, H 7,74; tr.: C 61,44, H 7,63.

Di-O-cyclopentylidène-1,2:5,6-α-D-ribohexosulo(-3-)furanose (**13**). A un mélange de pyridine anh. (72 ml) et de CH₂Cl₂ redistillé (1 l), on ajoute par petites quantités, à 0–4°, 43 g de CrO₃, puis après 30 min, 12 g (38,5 mmol) de **12** dissout dans CH₂Cl₂ (150 ml). On agite 45 min, puis on neutralise à froid (bain de glace) par addition de 360 ml d'une soln. sat. de NaHCO₃. On décante, sépare la phase org. qui est lavée (3 × 100 ml H₂O), séchée (Na₂SO₄) et évaporée. Le résidu est ensuite repris par l'Et₂O (300 ml), additionné de charbon activé (2 g) et filtré sur *Celite*. Le sirop ainsi obtenu (9,6 g, 84%) est utilisé dans la synthèse de **14**. L'échantillon anal. est obtenu par une distillation de 400 mg de ce sirop (155°/0,2 Torr, four à boules), p. f. 59,4–61,1°. *R*_f 0,25 (AcOEt/hexane 1:4). [α]_D²⁵ = +124,7°. UV (EtOH): 203 (149). IR (CCl₄): 1780 (C=O), 1345 (CH₂), 1115 et 1045 (C–O). ¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃): 6,12 (*d*, *J*(1,2) = 4,5, H–C(1)); 4,38 (*dd*, *J*(2,4) = 1, H–C(2)); 4,31 (*dd*, *J*(4,5) = 2,8, H–C(4)); 4,29 (*dt*, *J*(5,6) = 7, H–C(5)); 3,98 (*m*, 2 H–C(6)); 1,89–1,69 (*m*, 8 CH₂). ¹³C-RMN (50,3 MHz): 209,85 (C=O); 123,24, 120,16 (2 (CH₂CH₂)₂C); 102,65 (C(1)); 79,20 (C(2)); 77,00 (C(4)); 76,14 (C(5)); 64,16 (C(6)); 38,00, 37,12, 36,08, 35,85 (2 (CH₂CH₂)₂C); 23,99, 23,54, 23,19, 23,01 (2 (CH₂CH₂)₂C). SM: 310 (2, *M*⁺), 281 (12), 169 (8), 127 (79), 111 (12), 97 (52), 85 (28), 69 (51), 55 (100). Anal. calc. pour C₁₆H₂₂O₆: C 61,92, H 7,15; tr.: C 61,63, H 7,41.

Di-O-cyclopentylidène-1,2:5,6-désoxy-3-hydroxyimino-3-α-D-ribo-hexofuranose (**14**). On opère comme décrit ci-dessus à partir de 18,5 g (60 mmol) de l'huile obtenue lors de la synthèse de **13**: 16 g (85%) de **14** qui est recristallisé dans l'hexane (2 isomères), p. f. 80,8–84,6°. *R*_f 0,22 et 0,26 (AcOEt/hexane 1:4). [α]_D²¹ = +166,54°. UV (EtOH): 205 (6993). IR (CCl₄): 1340 et 1130 (CH₂–C), 970. ¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃): isomère *Z*: 8,80 (*s*, NOH); 5,93 (*d*, *J*(1,2) = 4,5, H–C(1)); 5,26 (*dd*, *J*(2,4) = 1, H–C(2)); 4,73 (*dd*, *J*(4,5) = 5, H–C(4)); 4,32 (*ddd*, *J*(5,6) = 6, H–C(5)); 3,96 (*d*, 2 H–C(6)); 2,00–1,60 (*m*, 8 CH₂); isomère *E*: 8,77 (*s*, NOH); 6,00 (*d*, *J*(1,2) = 4,5, H–C(1)); 5,24 (*dd*, *J*(4,5) = 2,5, *J*(2,4) = 1,2, H–C(4)); 5,02 (*dd*, H–C(2)); 4,42 (*ddd*, *J*(5,6a) = 7, *J*(5,6b) = 6,5, H–C(5)); 4,01 (*dd*, *J*(6a,6b) = 9, H_b–C(6)); 3,90 (*dd*, H_a–C(6)); 2,00–1,60 (*m*, 8 CH₂). ¹³C-RMN (50,3 MHz): 157,92, 157,40 (C=N); 122,48, 119,97, 119,53 (2 (CH₂CH₂)₂C); 104,20, 103,87 (C(1)); 78,38, 77,11, 76,34, 73,97 (C(2), C(4), C(5)); 65,22, 64,67 (C(6)); 37,44, 37,25, 36,76, 36,08, 35,87, 35,81, 35,67 (2 (CH₂CH₂)₂C); 24,07, 23,98, 23,44, 23,36, 23,00, 22,98, 22,40 (2 (CH₂CH₂)₂C). SM: 325 (2, *M*⁺), 296 (10), 127 (82), 85 (36), 69 (33), 55 (100). Anal. calc. pour C₁₆H₂₃NO₆: C 59,07, H 7,13, N 4,30; tr.: C 59,25, H 7,30, N 4,19.

Di-O-cyclopentylidène-1,2:5,6-désoxy-3-hydroxyamino-3-α-D-allofuranose (**15**). On procède comme décrit ci-dessus à partir de 10 g (30 mmol) de **14** et on cristallise dans l'Et₂O; 7,4 g (76%) de **15**, p. f. 144,5–145,6°. *R*_f 0,06 (AcOEt/hexane 1:4). [α]_D²⁵ = +88,24°. UV (EtOH): 202 (411). IR (CHCl₃): 1340 (CH₂–C), 1105 et 1025 (C–O). ¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃): 5,81 (*d*, *J*(1,2) = 4, H–C(1)); 4,75 (*t*, *J*(2,3) = 4,5, H–C(2)); 4,14 (*q*, *J*(5,6) = 6, *J*(4,5) = 6, H–C(5)); 4,00 (*m*, 2 H–C(6)); 3,80 (*dd*, *J*(3,4) = 9,5, H–C(4)); 3,48 (*dd*, H–C(3)); 2,80 (*s*, NH OH); 2,07–1,65 (*m*, 8 CH₂). ¹³C-RMN (50,3 MHz): 121,28, 118,70 (2 (CH₂CH₂)₂C); 103,48 (C(1)); 78,35 (C(2)); 76,37 (C(4)); 75,35 (C(5)); 66,85 (C(3)); 65,70 (C(6)); 36,26, 35,42, 35,21, 34,95 (2 (CH₂CH₂)₂C); 22,66, 22,60, 22,33, 22,01 (2 (CH₂CH₂)₂C). SM: 326 (6, *M*⁺ – 1), 310 (9), 296 (22), 242 (12), 226 (12), 214 (27), 127 (34), 85 (36), 69 (11), 55 (100). Anal. calc. pour C₁₆H₂₅NO₆: C 58,70, H 7,70, N 4,28; tr.: C 58,70, H 7,54, N 4,28.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. M. J. Tronchet, E. Mihaly, *Helv. Chim. Acta* **1972**, 55, 1266.
- [2] P. Richsbieth, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1887**, 20, 2673.
- [3] R. Behrend, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1907**, 353, 106; H. Jacobi, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1891**, 24, 696.
- [4] J. M. J. Tronchet, K. Mekhael, J. Graf-Poncet, R. Benhamza, M. Geoffroy, *Helv. Chim. Acta* **1985**, 68, 1893.
- [5] J. M. J. Tronchet, E. Winter-Mihaly, J. Rupp, F. Barbalat-Rey, M. Geoffroy, *Carbohydr. Res.* **1985**, 136, 375.
- [6] O. Theander, *Acta Chem. Scand.* **1964**, 18, 2209; J. M. J. Tronchet, J. M. Bourgeois, *Helv. Chim. Acta* **1970**, 53, 1463.
- [7] W. Sowa, *Can. J. Chem.* **1968**, 46, 1586.
- [8] S. Nahar, W. G. Overend, N. R. Williams, *Chem. Ind. (London)* **1967**, 2114.
- [9] P. J. Beynon, P. M. Collins, W. G. Overend, *Proc. R. Soc. Chem.* **1964**, 342.
- [10] A. N. Fusiwara, E. M. Acton, L. Goodman, *J. Heterocycl. Chem.* **1970**, 7, 891.
- [11] P. A. S. Smith, 'Open-chain Nitrogen Compounds', Benjamin, New York, 1966, Vol. 2, pp. 4–6.
- [12] J. M. J. Tronchet, N. Bizzozero, G. Zosimo-Landolfo, F. Habashi, en préparation.
- [13] J. M. J. Tronchet, E. Jean, en préparation.
- [14] J. M. J. Tronchet, F. Habashi, O. R. Martin, A. P. Bonenfant, B. Baehler, J.-B. Zumwald, *Helv. Chim. Acta* **1979**, 62, 894.
- [15] J. M. J. Tronchet, A. P. Bonenfant, K. D. Pallie, F. Habashi, *Helv. Chim. Acta* **1979**, 62, 1622; J. M. J. Tronchet, E. Winter-Mihaly, F. Habashi, D. Schwarzenbach, U. Likic, M. Geoffroy, *ibid.* **1981**, 64, 610.
- [16] J. M. J. Tronchet, D. Schwarzenbach, E. Winter-Mihaly, C. Diamantides, U. Likic, G. Galland-Barrera, C. Jorand, K. D. Pallie, J. Ojha-Poncet, J. Rupp, G. Moret, *Helv. Chim. Acta* **1982**, 65, 1404.
- [17] J. M. J. Tronchet, M. A. M. Massoud, *Helv. Chim. Acta* **1979**, 62, 1632.