

SYNTHÈSE STÉRÉOSPÉCIFIQUE DE 4-DÉSOXYTÉTROSES ET DE D-xylo- ET -D-arabino-PENTOSES BRANCHÉS SUR LE CARBONE 2*

JEAN-CLAUDE DEPEZAY, ANNIE DURÉAULT ET MICHELE SANIERE

Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure associée au C N R S et Université René Descartes (Paris V), 24, rue Lhomond, 75005 Paris (France)

(Reçu le 24 juillet 1979, accepté sous forme modifiée le 29 novembre 1979)

ABSTRACT

4-Deoxytetroses and D-xylo- and D-arabino-pentoses having Me-, Et-, HOCH₂-, N₃CH₂-, and H₂NCH₂-2 were synthesised by stereospecific epoxidation of 3-hydroxy-2-methylene sugar diethyl acetal derivatives, followed by regiospecific opening of the epoxide by various nucleophilic reagents. Glycoside formation of the pentoses gave α- and β-furanosides.

SOMMAIRE

La synthèse de 4-désoxytétroSES et de D-xylo- et D-arabino-pentoses portant les groupements Me-, Et-, HOCH₂-, N₃CH₂- et H₂NCH₂-2 est réalisée par époxydation stéréospcifique de dérivés 3-hydroxy-2-méthylène d'acétals diéthyliques de sucres, suivie de l'ouverture régiospcifique de l'époxyde par divers réactifs nucléophiliques. La glycosidation des pentoses conduit aux α- et β-furanosides.

INTRODUCTION

Les sucres branchés sur C-2 sont des composés peu communs qui présentent un grand intérêt synthétique comme intermédiaires potentiels dans la chimie des nucléosides et dans celle des antibiotiques de nature osidique. Les dérivés 3-hydroxy-

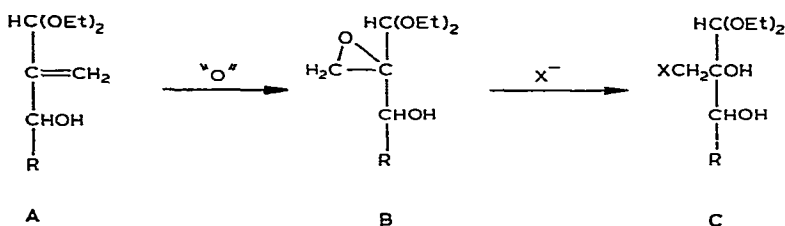


Schéma 1

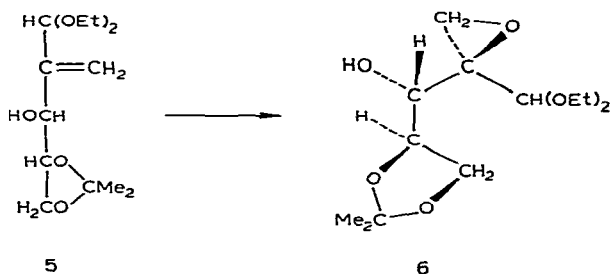
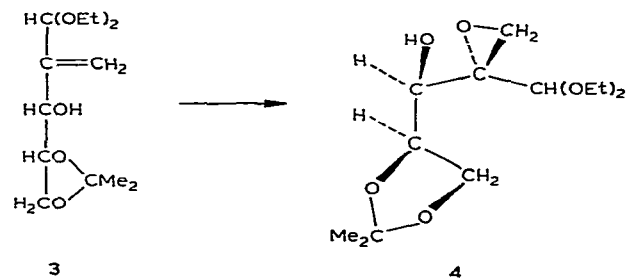
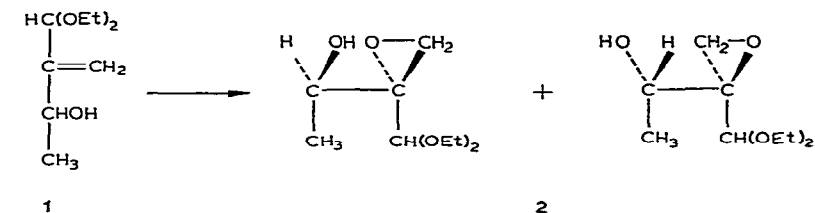
*Sucres branches, 2ème communication

2-méthylène des acétals diéthyliques¹ (A) dont le radical R a été convenablement choisi sont des précurseurs de sucres portant une ramification sur C-2. Le schéma de la synthèse de sucres branchés que nous proposons met en jeu une réaction d'époxydation stéréospécifique suivie d'une ouverture régiospécifique de l'époxyde B par différents réactifs nucléophiliques pour conduire à des sucres branchés du groupe déhydro (C) (voir Schéma 1)

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Nous avons réalisé la synthèse de dérivés de 4-désoxytétroses et de pentoses portant les groupements Me-, Et-, HOCH₂-, N₃CH₂- et H₂NCH₂-2

La méthode d'époxydation des alcools allyliques que nous avons retenue est celle de Sharpless et coll.² à l'hydroperoxyde de *tert*-butyle en présence d'oxyde de diacétylacétonatovanadium(IV). Cette méthode connue pour sa bonne stéréosélectivité s'est révélée compatible avec les fonctions acétals présentes et nous avons, dans chaque cas étudié, mis en évidence (c.p.v., r.m.n.) un seul produit. C'est ainsi qu'à partir de l'alcool racémique 1, nous obtenons un seul époxyde racémique 2,



et qu'à partir d'un seul diastéréoisomère **3** ou **5** nous obtenons un seul époxyde **4** ou **6**. Le rendement en produit distillé est de 70%.

La configuration de l'époxyde **4** est établie par corrélation avec l'éphamamélose (voir **13**).

Le modèle présenté dans le schéma 2 rassemble les résultats stéréochimiques de l'étude de l'époxydation des alcools allyliques secondaires^{2,3} de type $R-CH(OH)-C(R')=CH_2$. Sur la molécule dans la conformation où le groupement hydroxyle allylique éclipse le groupement méthylène, l'addition d'un atome d'oxygène à la double liaison a lieu dans le demi-espace qui contient l'atome d'hydrogène allylique.

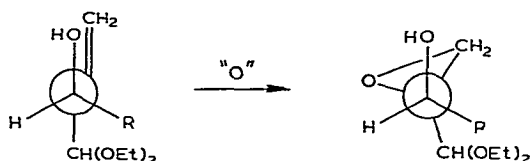
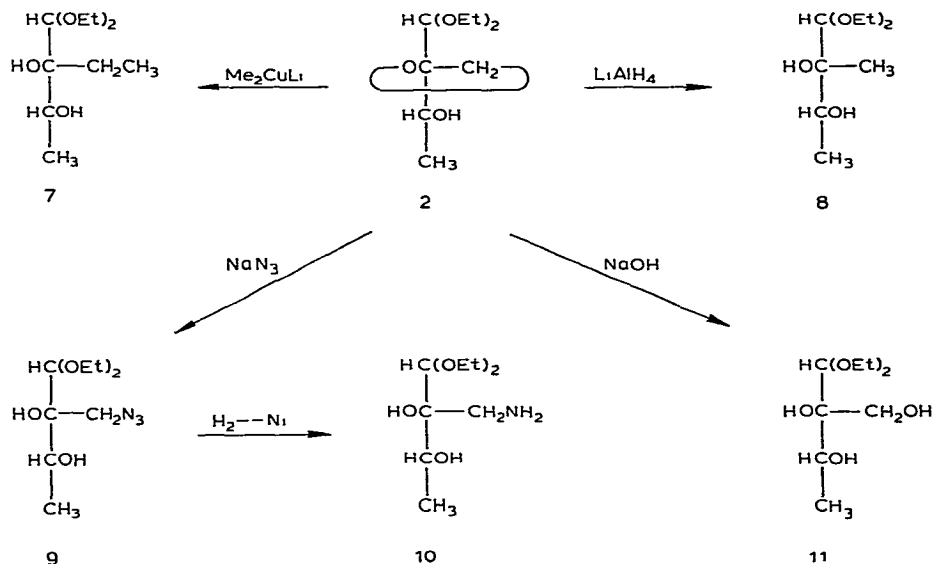


Schéma 2

L'ouverture régiospécifique des époxydes **2** conduit aux acétals de 4-désoxy-tétraoses branchés sur C-2. Ces réactions modèles effectuées sur le mélange racémique **2** conduisent aux racémiques **7**, **8**, **9**, **10**, **11**. (Sur le schéma, l'énantiomère représenté est celui qui conduit aux tétraoses **2S**, **3R**).



Les époxydes **4** et **6** soumis séparément à l'action des ions hydroxyle, hydrure et azoture conduisent respectivement aux acétals diéthyliques des pentoses branchés **12**, **14**, **16** et **19**, **21**, **23**. Chacun de ces acétals traité par une solution aqueuse diluée

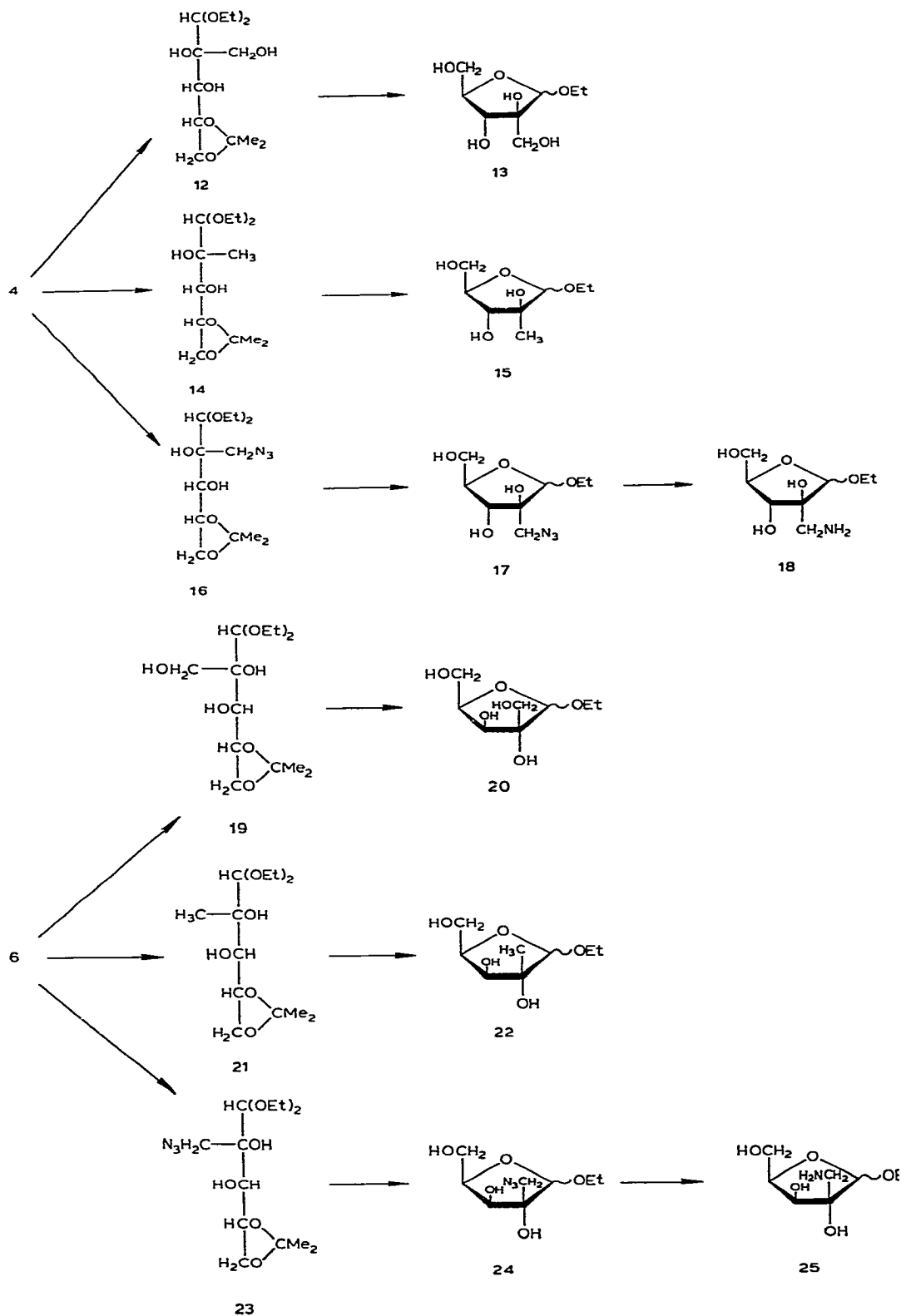


TABLEAU I

DONNÉES DE R M N ^1H DES ÉTHYL-GLYCOSIDES 13, 15, 17, 18, 20, 22, 24, 25^a

Composés	Déplacements chimiques (δ)					Constantes de couplage (Hz)								
	H-1	H-2'	H-3	H-4	H-5a	H-5b	OCH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₃	J _{3,4}	J _{4,5a}	J _{4,5b}	J _{5a,5b}	J _{2'gem}	J _{CH₃}
13 ^b	4,88s			← 3,3-4,1m →				1,22t, 1,24t						7
15 ^{c,d}	4,8s, 4,6s			← 3,0-4,35m →				1,25t, 1,03t						7
17 ^{c,d}	4,94s, 4,88s			← 3,2-4,3m →				1,24t, 1,29t						7
18 ^e	5,18s	3,43d, 3,49d		← 3,3-4,0m →				1,02t, 1,0t					7	7
20 ^e	4,85s, 4,98s	3,26-3,76m	4,02d, 3,96d	4,25m	← 3,26-3,76m →			1,03t, 1,0t	4	7	4			7
22 ^{c,d}	4,85s, 4,6s			← 3,3-4,2m →				1,35t, 1,30t						7
24 ^{c,d}	5,0s, 4,88s	3,36-4,40m	3,75d	4,51m	← 3,36-4,40m →			1,29t, 1,24t	5	5	5			7
25 ^e	4,52s, 4,80s	3,44d, 3,50d	3,47d	4,29m	← 3,34-4,14m →			1,04t, 1,0t	5	5	5		7	7

^aMe₂Si référence zéro, appareil Cameca 250, s, singulet, d, doublet, t, triplet, m, multiplet ^bSolvant acétone-*d*₆ ^cSolvant chloroforme-*d* ^dLes spectres de 17, 24, du mélange 15 + 22 et de 15 enregistrés dans le diméthyl sulfoxyde-*d*₆ présentent pour les groupements hydroxyyles les signaux suivants 17, OH-2 4,94-5,28 (2 s), OH-3 5,14-5,38 (2 d), OH-5 4,68-4,92 (2 t), 24, OH-2 5,40 (s), OH-3 4,78-4,79 (2 d), OH-5 3,8 (t), 15 + 22, les signaux de OH-2, OH-3 et OH-5 sont résolus en singulets, doublets et triplets respectivement, il n'a pas été possible de les attribuer à chaque isomère Nous n'avons pas obtenu pour le composé 15 seul la résolution des signaux des trois groupements hydroxyyles ^eSolvant D₂O

d'acide chlorhydrique dans le méthanol donne avec un rendement quantitatif les deux éthyl-furanosides correspondants. Les composés **12** et **13** sont des dérivés de l'épihamamélose (2-*C*-hydroxyméthyl-D-arabinose). Le composé **13** a été caractérisé, après hydrolyse acide à 100°, par sa *p*-toluènesulfonylhydrazone, identique à celle de l'épihamamélose⁵. La formation d'éthyl-glycoside lors des glycosidations indique que la *trans*-acétalisation par l'alcool méthylique est moins rapide que l'hydrolyse du groupement isopropylidène. La glycosidation se fait donc sous contrôle cinétique, on observe dans ces conditions uniquement la formation de furanosides dans tous les cas étudiés. L'hydrogénation des azotures **17** et **24** devait conduire aux amines primaires correspondantes **18** et **25**, ces composés caractérisés par spectroscopie r.m.n. ¹H et ¹³C n'ont pu être obtenus analytiquement purs.

La structure furanoside des glycosides **13**, **15**, **17**, **18**, **20**, **22**, **24**, **25** est proposée à partir de résultats de r.m.n. ¹H et ¹³C.

En ce qui concerne la r.m.n. ¹H (Tableau I), les spectres des composés (**15** + **22**), **17** et **24**, enregistrés* dans le diméthyl sulfoxyde-*d*₆, présentent pour les atomes d'hydrogène des groupes hydroxyles des signaux bien résolus, sous forme d'un singulet, d'un doublet et d'un triplet pour chaque anomère. Ces signaux disparaissent

TABLEAU II

DONNEES DE R.M.N. ¹³C DES ETHYL-GLYCOSIDES **13**, **15**, **17**, **18**, **20**, **22**, **24**, **25**^a

Composés	Déplacements chimiques (p.p.m.)							
	C-1	C-2	C-2'	C-3	C-4	C-5 ^b	OCH ₂ -CH ₃ ^b	OCH ₂ -CH ₃
13 ^c	102,23	81,90	60,41	76,14	82,62	61,39	64,56	14,39
	106,95	80,22	60,29	76,92	86,11	61,90	63,91	14,39
15 ^d	108,85d	78,88s	17,96q	76,61d	82,05d	64,64t	63,15t	15,59q
	105,80d	79,30s		79,20d	87,23d	63,15t	63,59t	16,09q
17 ^d	102,63	82,05	52,01	77,84	82,43	65,22	63,53	15,25
	107,29	81,53	51,49		87,29d	63,02	61,66	
18 ^c	103,01	79,64	41,51	76,66	82,16	64,62	63,13	14,46
	100,68	79,12	40,61		86,24	63,98	61,90	14,07
20 ^c	106,56	80,22	60,29	74,53	82,36	61,25	64,43	14,39
	103,40	81,97	60,03	75,95	83,59	61,84	65,66	14,13
22 ^d	105,80d	81,21s	17,57q	76,55d	81,98d	63,92t	62,18t	15,31q
	107,87d	78,42s	17,25q	79,46d	87,23d	64,70t	63,25t	14,92q
24 ^d	106,64	83,41s	52,40	77,19	81,85d	64,38	61,79	15,31
	102,68					65,15	61,40	
25 ^c	106,31d	80,87s	40,22t	75,85d	82,29d	64,62t	61,13t	14,46q
	100,87d	80,22s		76,40d		65,20t	59,96t	14,13q

^aMe₄Si référence zéro, appareil Bruker WH 90, off-resonance, s, singulet, d, doublet, t, triplet, q, quadruplet. ^bUne attribution inverse est possible, sur une même ligne horizontale. ^cSolvant D₂O. ^dSolvant chloroforme-*d*.

*L'enregistrement du spectre r.m.n. ¹H dans le diméthyl sulfoxyde nous a été suggéré par un des examinateurs de cet article que nous remercions.

par addition d'eau deutériée. Ces résultats sont en accord avec une structure furanoside⁶, en attribuant les signaux respectivement à OH-2 (s), OH-3 (d), OH-5 (t).

La structure furanoside des glycosides **13**, **15**, **17**, **18**, **20**, **22**, **24**, **25** est confirmée par les résultats de r m n ^{-13}C (Tableau II) de ces composés. En effet d'après les résultats de la littérature, on observe un déblindage de tous les atomes de carbone du cycle furanose par rapport à ceux du cycle pyranose correspondant. En particulier les déplacements chimiques du C-4 sont très significatifs, comme l'ont montré par exemple les travaux de Gorin et Mazurek⁷.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Méthodes générales — Les points de fusion ont été déterminés en tube capillaire avec un appareil Büchi. Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés à l'aide d'un polarimètre Perkin-Elmer, type 141-C. Les spectres infra-rouge ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 457. Les spectres de résonance magnétique nucléaire du proton ont été enregistrés sur les appareils Varian EM 390 ou Caméca 250 MHz, à 250 MHz les déplacements chimiques des protons ont été confirmés dans la plupart des cas par des expériences de découplage. Les spectres de masse ont été enregistrés sur appareil Varian CH7, sous 70 eV. Les analyses ont été effectuées par le Service Central de Microanalyse du C N R S.

Époxydation des groupements méthylènes — On introduit goutte à goutte, sous atmosphère d'azote, l'hydroperoxyde de *tert*-butyle (3,6 g, 40 mmol) dilué dans le benzène anhydre (35 mL) à une solution de dérivé 2-méthylène¹ (**A**) dans le benzène anhydre (35 mL) contenant 24 mg d'oxyde de diacétylacétonatovanadium(IV). On maintient l'agitation pendant 24 h à température ambiante, puis lave la phase organique à l'eau jusqu'à pH 7-8, sèche sur sulfate de magnésium, évapore le solvant et distille.

Acétal diéthylique du 2,2'-anhydro-4-désoxy-2-C-hydroxyméthyl-D,L-thréose (2). — À partir de **1** (9 g) 6,8 g (rdt 70%) de **2** distillé ont été obtenus, p_{éb} 0,05 mm 46°, c p v. (Carbowax 20-M, 10%, 130°). 1 pic unique, s m m/e (intensité rel) 145 (20), 129 (10), 115 (17), 104 (26), 103 (100), 101 (14), 99 (40), 87 (25), 75 (90), r m n ^{-1}H et ^{-13}C , voir Tableaux III et IV.

Anal Calc pour $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_4$ C, 56,8, H, 9,5. Trouvé C, 56,7, H, 9,2.

Acétals diéthyliques des 2,2'-anhydro-2-désoxy-2-C-hydroxyméthyl-4,5-O-isopropylidène-D-arabinose (4) et -D-xylose (6) — À partir de 4 g de **3** ou de **5** sont obtenus 2,7 g de **4** ou de **6** (rdt 65%) distillé.

Composé 4 p_{éb} 0,1 mm 115°, r m n ^{-1}H et ^{-13}C , voir Tableaux III et IV.

Anal Calc. pour $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_6$ C, 56,5, H, 8,8. Trouvé C, 56,2, H, 8,9.

Composé 6 p_{éb} 0,01 mm 102-105°, r m n ^{-1}H et ^{-13}C , voir Tableaux III et IV.

Anal Calc. pour $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_6$ C, 56,5, H, 8,8. Trouvé C, 56,3, H, 8,9.

À partir du mélange (7/3) des 2-désoxy-4,5-O-isopropylidène-2-C-méthylène-D-érythro- (**3**) et -D-thréo-pentose **5**, on obtient les époxydes **4** et **6** dans les mêmes proportions (rdt. 65%), p_{éb} 0,1 mm 112-116°, s m (ionisation chimique NH_3 , appareil

TABLEAU III

DONNÉES DE R M N ^1H DES EPOXYDES 2, 4, 6^a

Déplacements chimiques (δ) ^a	Composés		
	2	4	6
H-1	4,5s	4,5s	4,6s
H-2'(2H)	2,9d	2,9d	2,8d
	2,7d	3,0d	3,0d
H-3	4,15q	↑	3,3-4,1m
H-4	1,26d	4,0m	4,35
H-5(2H)		↓	3,3-4,1m
OCH ₂ CH ₃	3,65m	3,7m	3,3-4,1m
OCH ₂ -CH ₃	1,20t	1,2t	1,1t
	1,24t		
CMe ₂		1,3s	1,3s
		1,4s	1,35s
Constantes de couplage (Hz)	Composés		
	2	4	6
J _{2 gem}	4,5	5	7
J _{3 4}	6		
J _{CH₃}	7	7	7

^aMe₄Si référence zéro, solvant chloroforme-*d*, appareil Varian EM 390

TABLEAU IV

DONNÉES DE R M N ^{13}C DES EPOXYDES 2, 4, 6^a

Déplacements chimiques ($p p m$)	Composés		
	2	4	6
C-1	101,73d	102,57	102,31
C-2	61,01s	75,12	76,16
C-2'	45,99t	47,09	48,45
C-3	64,05d	66,38	65,93
C-4	18,16q	69,49	71,56
C-5		59,46	58,68
OCH ₂ -CH ₃	63,60t	64,18	64,83
	63,47t		
OCH ₂ -CH ₃	14,86q	15,31	15,24
C(CH ₃) ₂		25,47	26,38
		26,57	
C(CH ₃) ₂		109,04	109,17

^aMe₄Si référence zéro, solvant chloroforme-*d*, appareil Bruker WH 90, off-resonance, s, singulet, d, doublet, t, triplet, q, quadruplet

TABLEAU V

DONNÉES DE R M N ^1H DES 4-DÉSOXYTÉTROSES 7-11^a

Déplacements chimiques (δ)	Composés				
	7 ^{b,c,d}	8 ^{c,e}	9 ^{b,c}	10 ^{c,f}	11 ^{c,g,h}
H-1	4,48s	4,28s	4,66s	4,57s	4,6s
H-2'	1,48m	0,96s	3,24d	3,03d	3,6m
			3,42d	3,19d	
H-3	4,07q		4,06q	3,7m	3,6m
H-4	1,12d	1,05d	1,14d	1,16d	1,1d
OCH ₂ -CH ₃	3,7m	3,50m	3,65m	3,7m	3,6m
			3,87m		
OCH ₂ -CH ₃	1,25t	1,22t	1,25t	1,19t	1,2t
	1,24t	1,23t	1,27t	1,20t	1,2t

^aMe₄Si référence zero ^bSolvant chloroforme-*d* ^cAppareil Cameca 250 MHz ^dC₂-CH₂-CH₃ 0,94t^eSolvant tétrachlorure de carbone ^fSolvant acetone-*d*₆ ^gAppareil Varian EM 390 ^hOH-2, 3,2s, OH-2', 2,6t, OH-3, 2,9d

TABLEAU VI

DONNÉES DE R M N ^{13}C DES 4-DESOKYTÉTROSES 7-11^a

Déplacements chimiques ($p p m$) ^a	Composés				
	7 ^b	8	9	10	11
C-1	107,75d	108,65d	106,19d	105,35d	107,03d
C-2	75,57s	74,93s	78,42s	85,41s	75,38s
C-2'	26,12t	19,45q	53,76t	49,49t	66,58t
C-3	68,97d	69,17d	67,71d	70,78d	68,07d
C-4	15,05q	16,61q	16,54q	18,42q	16,99q
OCH ₂ -CH ₃	67,22t	66,61t	67,09t	66,84t	66,58t
	65,74t	65,99t	66,19t	64,83t	63,79t
OCH ₂ -CH ₃	15,31q	15,57q	15,63q	15,20q	15,63q
	15,57q				

^aMe₄Si référence zéro, solvant chloroforme-*d*, appareil Brucker WH 90, off-resonance, s, singulet, d, doublet, t, triplet, q, quadruplet ^bC₂-CH₂-CH₃ 7,67q

Riber R-10-10). *m/e* (intensité rel.) 294 ($\text{M}^+ + 18$) (40), 248 (80), 231 (100). L'analyse du mélange a été effectuée par c p v (Carbowax 20 M 10%, 160°) Les époxydes peuvent être séparés par chromatographie liquide de perméation de gel

Acétal diéthylique du 4-désoxy-2-C-éthyl-D,L-thréose (7) — On ajoute goutte à goutte, à -35° , une solution de 2 (950 mg, 5 mmol) dans l'éther anhydre à 17 mmol de diméthyl cuprate de lithium (obtenu à partir de 3,26 g d'iodure de cuivre dans 20 mL d'une solution de méthyllithium dans l'éther 1,7M) On agite pendant 2 h

à -25° , puis 1 h à -5° . On hydrolyse, extrait à l'éther, lave avec une solution saturée de chlorure de sodium, sèche sur sulfate de magnésium et évapore le solvant pour obtenir 910 mg de **7** (rdt 85%), p éb $0,05\text{ mm}$ 45° , s m m/e (intensité rel) 206 (M^{+}) (5), 116 (13), 115 (35), 114 (13), 102 (100), 88 (10), 87 (23), r m n ^{-1}H et ^{-13}C , voir Tableaux V et VI

Anal Calc pour $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_4$ C, 58,2, H, 10,7 Trouvé C, 58,3, H, 10,3

Acétal diéthylique du 4-désoxy-2-C-méthyl-D,L-thréose (8) — Sous atmosphère d'azote, une solution d'époxyde **2** (2,86 g, 15 mmol) dans l'éther anhydre (40 mL) est introduite goutte à goutte dans une suspension d'aluminohydrure de lithium (1,9 g 10 mmol) dans l'éther anhydre (75 mL). On porte au reflux pendant 4 h, refroidit, ajoute 1,9 mL d'eau puis 1,9 mL d'hydroxyde de sodium 15%, puis 5,7 mL d'eau. Il se forme un précipité blanc qui est filtré et le filtrat est séché (sulfate de magnésium) et évaporé. On distille pour obtenir 2,5 g (rdt 90%) de **8**, p éb $0,05\text{ mm}$ 44° , s m (ionisation chimique NH_3 , appareil Riber R-10-10) m/e (intensité rel) 210 ($M^{+} + 18$) (4), 193 ($M^{+} + 1$) (5), 192 (M^{+}) (3), 164 (100), 146 (20), 120 (30), 118 (53), 116 (15), 103 (22), r m n ^{-1}H et ^{-13}C , voir Tableaux V et VI

Anal Calc pour $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_4$ C, 56,3, H, 10,5 Trouvé C, 56,5, H, 10,5

Acétal diéthylique du 2-C-azidométhyl-4-désoxy-D,L-thréose (9) — On porte au reflux pendant 24 h une solution d'époxyde **2** (1,9 g, 10 mmol) dans le 1,4-dioxanne (15 mL) et d'azoture de sodium (1 g, 15 mmol) dans l'eau (3 mL). On lave la phase aqueuse avec du 1,4-dioxanne, sèche et évapore le solvant. Après distillation, on obtient 1,4 g (rdt 60%) de **9**, p éb $0,05\text{ mm}$ 72° , $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$ 2140 et 1300 cm^{-1} (N_3), r m n ^{-1}H et ^{-13}C , voir Tableaux V et VI

Anal Calc pour $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4$ C, 46,3, H, 8,3 Trouvé C, 46,3, H, 8,3

Acétal diéthylique du 2-C-aminométhyl-4-désoxy-D,L-thréose (10) — Le composé **9** (446 mg, 2 mmol) dans l'éthanol absolu (20 mL) est hydrogéné pendant 4 h en présence de nickel de Raney (1,6 mL). Après filtration de la solution et évaporation du solvant, on obtient 370 mg de **10**, r m n ^{-1}H et ^{-13}C , voir Tableaux V et VI

Anal Calc pour $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{NO}_4$ C, 51,5, H, 10,2 Trouvé C, 51,9, H, 10,0

Acétal diéthylique du 4-désoxy-2-C-hydroxyméthyl-D,L-thréose (11) — On porte au reflux pendant 1 h une solution d'époxyde **2** (960 mg, 5 mmol) dans l'hydroxyde de sodium M (20 mL), on refroidit, neutralise à l'acide sulfurique concentré, extrait au dichlorométhane, sèche et évapore le solvant. On obtient 760 mg (rdt 80%) d'un sirop; s m m/e (intensité rel) 117 (22), 102 (100), 100 (15), 74 (60), r m n ^{-1}H et ^{-13}C , voir Tableaux V et VI.

Anal Calc pour $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_5$ C, 52,0, H, 9,7. Trouvé C, 51,7, H, 10,0

Acétal diéthylique du 2-C-hydroxyméthyl-4,5-O-isopropylidène-D-arabinose (12) et -D-xyllose (19) — Les époxydes **4** ou **6** (550 mg, 2 mmol) sont traités par l'hydroxyde de sodium M à 100° selon le procédé décrit pour **11**. On obtient 450 mg (rdt 80%) de **12** ou **19**, sous forme d'huile

Composé **12** r.m.n.- ^{-1}H , voir Tableau VII.

Anal. Calc pour $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_7$ C, 53,1, H, 8,9 Trouvé C, 53,3, H, 9,0

Composé **19** r.m.n.- ^{-1}H , voir Tableau VII.

TABLEAU VII

DONNÉES DE R M N ^1H DES ACÉTAUX DIÉTHYLIQUES 12, 14, 16, 19, 21, 23^a

Composés Déplacements chimiques (δ)						Constantes de couplages (Hz)								
H-1	H-2	H-3	H-4	H-5a	H-5b	OCH ₂ -CH ₃	OCH ₂ -CH ₃	C(CH ₃) ₂	J _{3,4}	J _{4,5}	J _{5a,5b}	J _{2'gem}	J _{CH₃}	
12 ^b	4,68s	3,6-3,95m	3,8dd	4,32m	4,14dd	4,00	3,6-3,95	1,24t, 1,26t	1,38s, 1,44s	6	7	9	7	
14 ^b	4,47s	1,24s	3,56-3,74m	4,28m	4,12dd	4,0dd	3,56-3,74m	1,26t	1,38s, 1,43s	6	7	8	7	
16 ^c	4,62s	3,15d, 3,41d	3,52m	4,23m	4,02dd	3,87dd	3,52-3,82m	1,27t, 1,25t	1,29s, 1,38s	6	9	8	13	
19 ^b	4,70s	3,6-3,95m	3,65m	4,48ddd	4,08dd	4,00dd	3,6-3,95m	1,14t, 1,16t	1,38s, 1,43s	1,5	6,5	7	8	
21 ^c	4,35s	1,13s	3,52-4,04m	4,26m	← 3,52-4,04m →		1,24t	1,34s, 1,38s	2	7	7	7	7	
23 ^c	4,56s	3,38d, 3,53d	3,56m	4,51m	3,96dd	3,91dd	3,58-3,88m	1,23t, 1,24t	1,36s, 1,39s	1,5	7,5	8	13	7

^aMe₄Si référence zéro, appareil Cameca 250 ^bSolvant chloroforme *d* ^cSolvant tétrachlorure de carbone

TABLEAU VIII

DONNÉES DE R M N ^{-13}C DES ACÉTALS DIÉTHyliques 14, 16, 23^a

Déplacements chimiques (p p m)	Composés		
	14	16	23
C-1	107,87d	106,71d	105,48d
C-2	78,42s	76,80s	75,77s
C-2'	19,65q	53,63t	53,95t
C-3	75,64d	74,41d	73,31d
C-4	74,34d	70,01d	68,32d
C-5	74,93t	66,97t ^b	66,58t ^b
OCH ₂ -CH ₃	67,09t	66,32t ^b	66,97t ^b
	66,25t	66,45t ^b	66,12t ^b
OCH ₂ -CH ₃	15,57q	15,50q	15,63q
C(CH ₃) ₂	26,64q	26,77q	26,25q
	25,86q	25,75q	25,93q
C(CH ₃) ₂	108,72s	103,69s	109,50s

^aMe₄Si référence zero, solvant chloroforme-*d*, appareil Bruker WH 90, off-resonance, s, singulet, d, doublet, t, triplet, q, quadruplet ^bUne attribution inverse est possible sur une même ligne verticale

Anal Calc pour C₁₃H₂₆O₇ C, 53,1, H, 8,9 Trouvé C, 53,0, H, 9,1

Acétal diéthylique du 4,5-O-isopropylidène-2-C-méthyl-D-arabinose (14) — L'ouverture par l'aluminohydru de lithium de l'époxyde 4 (552 mg), réalisée dans les mêmes conditions que pour l'obtention de 8, conduit à 500 mg (rdt 90%) de 14, p f 51° (recristallisation dans l'hexane), $[\alpha]_D^{21} + 23,6^\circ$ (c 0,3, chloroforme), s m m/e (intensité rel) 263 (5), 131 (10), 129 (10), 117 (10), 103 (100), r m n ^{-1}H et ^{-13}C , voir Tableaux VII et VIII

Anal Calc pour C₁₃H₂₆O₆ C, 56,1, H, 9,4 Trouvé C, 56,3, H, 9,5

Acétal diéthylique du 4,5-O-isopropylidène-2-C-méthyl-D-xylose (21) — R m n ^{-1}H , voir Tableau VII Les spectres de ce composé ont été déduits des spectres du mélange 14 + 21

Acétal diéthylique du 2-C-azidométhyl-4,5-O-isopropylidène-D-arabinose (16) et -D-xylose (23) — L'ouverture des époxydes 4 et 6 par l'azoture de sodium a été réalisée dans les mêmes conditions que pour l'obtention de 9 Le rendement est de 80% dans chacun des cas

Composé 16 huile purifiée par chromatographie sur couche mince (Kieselgel 60 F₂₅₄ Merck, éluant, chloroforme-éther 1 l v/v, *R_F* 0,5), $[\alpha]_D^{21} + 17^\circ$ (c 0,5, chloroforme), $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$ 2140 et 1300 cm⁻¹ (N₃), r m n ^{-1}H et ^{-13}C , voir Tableaux VII et VIII.

Anal Calc. pour C₁₃H₂₆N₃O₆ C, 48,9, H, 7,6, N, 13,1 Trouvé C, 48,9, H, 7,8, N, 13,0.

Composé 23 p f 86° (recristallisation dans l'hexane), $[\alpha]_D^{21} - 11,6^\circ$ (c 5, chloroforme), $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$ 2140 et 1300 cm⁻¹ (N₃), r m n ^{-1}H et ^{-13}C , voir Tableaux VII et VIII

Anal Calc pour $C_{13}H_{26}N_3O_6$ C, 48,9, H, 7,6, N, 13,1 Trouvé C, 48,7, H, 7,9, N, 13,0

Préparation des glycosides 13, 15, 17, 20, 22 et 24 — À une solution respectivement des acétals diéthyliques **12**, **14**, **16**, **19**, **21** et **23** (20 mmol) dans le méthanol (15 mL), on ajoute 0,8 mL d'acide chlorhydrique M On agite à température ambiante pendant 4 h, neutralise avec du carbonate de plomb, filtre la suspension et évapore le filtrat On obtient une huile

Éthyl-2-C-hydroxyméthyl- α - et - β -D-arabinofuranoside (13) — Huile (rdt 80%), $[\alpha]_D^{20} -9^\circ$ (c 1, eau), s m *m/e* (intensité rel) 159 (12), 129 (20), 117 (40), 103 (100), 101 (26), 89 (33), 86 (33), 85 (100), r m n 1H et ^{13}C , voir Tableaux I et II

On porte à reflux pendant 24 h **13** (500 mg, 2,3 mmol) en présence de résine Amberlite IR-120 (H^+ , 2,5 g) dans l'eau (10 mL) neutralise au carbonate de baryum, filtre évapore l'eau à $<30^\circ$ et obtient 440 mg d'épihamamélose On porte au reflux pendant 15 min 115 mg (0,64 mmol) d'épihamamélose et 105 mg de *p*-toluènesulfonylhydrazine dans l'éthanol (0,4 mL) et filtre les cristaux obtenus (rdt 75%) de 2-C-hydroxyméthyl-D-arabinose-*p*-toluènesulfonylhydrazone (épihamamélose-*p*-toluènesulfonylhydrazone), p f 152–153° (recristallisation de méthanol-hexane, 4 1, v/v), $[\alpha]_D^{20} -68^\circ$ (c 0,26, pyridine), litt ⁵ p f 154–155°, $[\alpha]_D^{21} -69,6^\circ$ (c 0,5, pyridine)

Éthyl-2-C-méthyl- α - et - β -D-arabinofuranoside (15) — Huile (rdt 90%), $[\alpha]_D^{20} -20,4^\circ$ (c 1,2, chloroforme), r m n 1H et ^{13}C , voir Tableaux I et II

Anal Calc pour $C_8H_{16}O_5$ C, 50,0, H, 8,4 Trouvé C, 49,6, H, 8,4.

Éthyl-2-C-azidométhyl- α - et - β -D-arabinofuranoside (17) — Huile (rdt 70%) après purification par chromatographie sur couche mince préparative (Kieselgel 60 F₂₅₄ Merck, éluant, chloroforme-éther-méthanol, 5 4 1, v/v), $[\alpha]_D^{20} +18^\circ$ (c 1,2, chloroforme), r m n 1H et ^{13}C , voir Tableaux I et II

Anal Calc pour $C_8H_{15}N_3O_5$ C, 41,2, H, 6,5, N, 18,0 Trouvé C, 41,2, H, 6,7, N, 17,7

Éthyl-2-C-hydroxyméthyl- α - et - β -D-xylofuranoside (20) — Huile (rdt 80%), r m n 1H et ^{13}C , voir Tableaux I et II Ce composé n'a pas été obtenu analytiquement pur

Éthyl-2-C-méthyl- α - et - β -D-xylofuranoside (22) — R m n 1H et ^{13}C , voir Tableaux I et II. Les spectres de ce composé ont été déduits des spectres du mélange **15** + **22**

Éthyl-2-C-azidométhyl- α - et - β -D-xylofuranoside (24) — Huile (rdt 70%) après purification par chromatographie sur couche mince préparative (Kieselgel 60 F₂₅₄ Merck, éluant, chloroforme-éther-méthanol, 5 4 1, v/v), $[\alpha]_D^{20} -40^\circ$ (c 0,3, chloroforme), r m n 1H et ^{13}C , voir Tableaux I et II

Anal Calc pour $C_8H_{15}N_3O_5$ C, 41,2, H, 6,5; N, 18,0 Trouvé C, 41,3; H, 6,5, N, 17,7

Éthyl-2-C-aminométhyl- α - et - β -D-arabinofuranoside (18), et - α - et - β -D-xylofuranoside (25) — Les composés **17** ou **24** (200 mg) dans l'éthanol absolu (10 mL) sont hydrogénés pendant 1 h sous une pression de 10 atm en présence de 0,4 mL de nickel

de Raney. Après filtration et évaporation du solvant, on obtient 198 mg de **18** ou **25** sous forme d'huile, r m n ^{-1}H et ^{-13}C , voir Tableaux I et II. Ces composés n'ont pu être obtenus analytiquement purs.

REMERCIEMENTS

Nous remercions le Dr Le Sec, Chargé de Recherches au C N R S (Laboratoire de Physico-Chimie macromoléculaire E S P C I, Paris) pour avoir effectué la séparation des composés **4** et **6** par chromatographie liquide de perméation de gel.

RÉFÉRENCES

- 1 J. C. DEPEZAY ET Y. LE MERRER, *Carbohydr Res* 83 (1980) 51–62
- 2 K. B. SHARPLESS ET R. C. MICHAELSON, *J Am Chem Soc*, 95 (1973) 6136–6137, S. TANAKA, H. YAMAMOTO, H. NOZAKI, K. B. SHARPLESS, R. C. MICHAELSON ET J. D. CUTTING, *ibid*, 96 (1974) 5254–5255
- 3 P. CHAUTEPS ET J. L. PIERRE, *Tetrahedron*, 32 (1976) 549–557
- 4 J. C. DEPEZAY ET A. DURÉAULT, *Tetrahedron Lett*, (1978) 2869–2872, R. C. MICHAELSON, R. E. PALERMO ET K. B. SHARPLESS, *J Am Chem Soc*, 99 (1977) 1990–1992, A. O. CHONG ET K. B. SHARPLESS, *J Org Chem*, 42 (1977) 1587–1590
- 5 W. G. OVEREND ET N. R. WILLIAMS, *J Chem Soc*, (1965) 3446–3448
- 6 A. S. PERLIN, *Can J Chem*, 44 (1966) 539–550, W. MACKIE ET A. S. PERLIN, *ibid*, 44 (1966) 2039–2049
- 7 P. A. J. GORIN ET M. MAZUREK, *Can J Chem*, 53 (1975) 1212–1223