3. Oxydations et halogénations régiosélectives et réactions carbéniques de dérivés de sucres portant un groupement thioéther[1])

par **Jean M.J. Tronchet** et **Hansjörg Eder**[2])

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

(27.IX.79)

Regioselective Oxidations, Regioselective Halogenations and Carbene Reactions of Sugar Derivatives Bearing a Thioether Group

Summary

Regioselective stoechiometrically controlled procedures are described for the oxidation of thiosugars either at the sulfur atom (to sulfoxides or sulfones) or at a hydroxymethylene group (to ketosugars). Ruthenium tetraoxide reacted at both sites. Chloration (SO_2Cl_2) of β-ketothioether sugar derivative **3** took place exclusively at C(6). Evidence is given that a chlorosulfonium intermediate **C** was formed when the dichloroketothiosugar derivative **6** was treated with SO_2Cl_2. The carbene generated from the tosylhydrazone **16** rearranged to the enoses **17**–**20**, the migrating group coming in equal proportions from C(4) and C(6). Some stereochemical aspects of these reactions are discussed.

En chimie des sucres, la régiosélectivité des réactions est le plus souvent obtenue par blocage sélectif de groupements hydroxyles, les différentes positions d'une molécule d'aldose, à l'exception des atomes de carbone terminaux, possédant des réactivités très voisines. Nous décrivons ci-dessous des réactions où la régiosélectivité est due à des raisons différentes. Le dérivé de thiosucre **1** [3] possède *à priori* trois sites oxydables: l'atome de soufre, l'atome de carbone C(5) et, à un moindre degré, le groupement méthylène benzylique. Selon l'agent oxydant utilisé [3], on peut oxyder soit simultanément sur l'atome de soufre et en C(5) pour obtenir **4** (RuO_4), soit spécifiquement en C(5) en formant le cétosucre **3** (réactif de *Moffatt* [4]), soit spécifiquement sur l'atome de soufre pour obtenir la sulfone correspondante **8** (acide *m*-chloroperbenzoïque). Nous décrivons ci-dessous d'autres exemples d'oxydation conduisant aux sulfoxydes **7** et **9** et à la sulfone **10**. De plus le cétosucre **3**, intermédiaire de synthèse très riche [1] [5], peut être régiosélectivement monochloré en **5** ou dichloré en **6** [3], alors qu'*a priori* le carbone C(4) et le groupement méthylène benzylique sont l'un et l'autre des candidats

[1]) Thiosucres IV; III: [1].

[2]) La matière de cette communication constitue une partie de la thèse de Doctorat ès Sciences [2] de M. *H. Eder.*

0018-019X/80/1/0016-13$01.00/0 © 1980 Schweizerische Chemische Gesellschaft

à la chloration. Nous discuterons également l'observation selon laquelle il est impossible de chlorer la sulfone **4** en **A**, alors que le thioéther **3** est facilement chloré en **5** et que la sulfone **4** peut être transformée en dérivé monobromé **11** ou dibromé **12**, l'un et l'autre instables. Nous décrivons enfin le réarrangement du carbène formé à partir de la tosylhydrazone **16** et les aptitudes migratoires relatives des groupements voisins ainsi que le rôle joué par la conformation de ces molécules sur le déroulement de leurs réactions.

Le traitement de **1** par un léger défaut d'acide *m*-chloroperbenzoïque fournit le mélange (1:1) des sulfoxydes **7** (72%). Il n'y a donc aucune induction asymétrique par la copule glucidique. Pour tenter d'en donner une explication par des données conformationnelles, nous avons établi la conformation de la molécule. Le cycle furannique adopte une conformation $^3T_2$. Pour faciliter l'étude conformationnelle de la partie extracyclique nous avons préparé **2** ainsi que les analogues non aromatiques **13** et **14** de **1** et **2** respectivement. Des données de ^{1}H-RMN. relatives à ces produits sont rassemblées dans le *Tableau 1*. D'après la valeur élevée de $J_{4,5}$ pour tous les composés dont C(5) est hybridé sp^3, H–C(4) et H–C(5) sont antiparallèles dans la conformation privilégiée de la molécule. Des deux protons portés par C(6), l'un est fortement couplé avec H–C(5) et l'autre peu: la conformation privilégiée au niveau de la liaison C(5)–C(6) est donc celle dans laquelle les liaisons C(4)–C(5) et C(6)–S sont antiparallèles, la seconde conformation (antipériplanaire) qui rendrait compte de ces couplages étant à exclure du fait d'une «interaction parallèle-1,3 éclipsée» [6] défavorable entre O–C(4) et

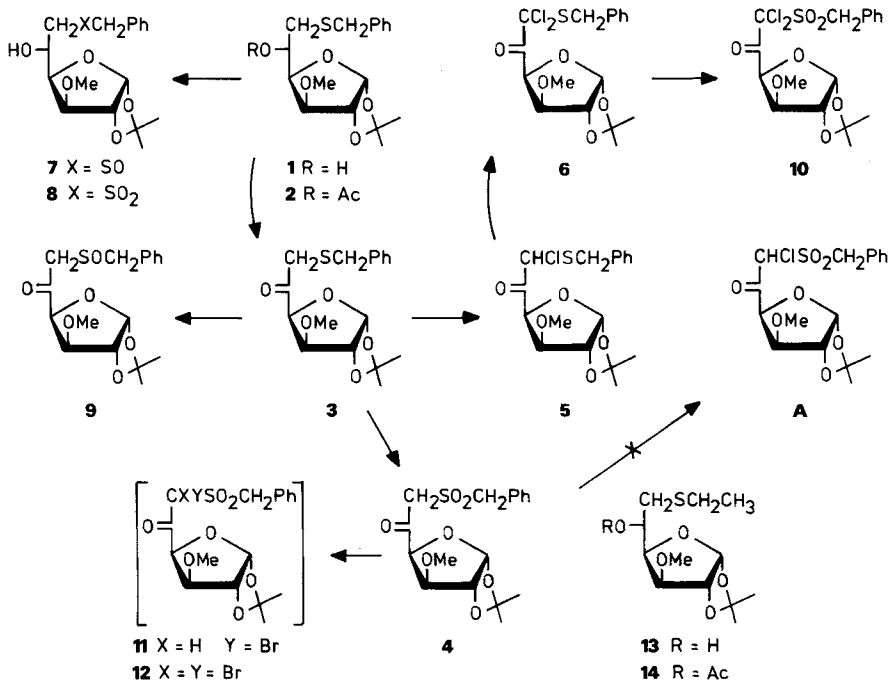


Tableau 1. *Quelques données de ^1H-RMN. relatives à quelques thioéthers, sulfoxydes et sulfones dérivés de sucres*

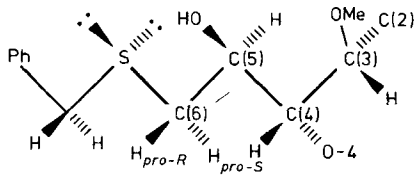
Composé	$J_{4,5}$	$J_{5,6pro\text{-}R}$	$J_{5,6pro\text{-}S}$	$J_{6pro\text{-}R,6pro\text{-}S}$
1	–	7,0	3,3	13,9
2	8,0	7,0	3,0	14,7
13				
14	8,2	7,0	3,1	14,6
7a	8,1	9,0	2,5	13,4
7b	8,5	8,3	3,3	13,2
8	8,0	9,4	3,1	15,2
3				16,0
4				16,7
9a				15,7
9b				15,7

Composé	δ H–C(4)	δ H–C(5)	δ $H_{pro\text{-}R}$–C(6)	δ $H_{pro\text{-}S}$–C(6)	δ H_A–CPh	δ H_B–CPh
1	3,95–4,13	3,95–4,13	2,59	2,88	3,75	3,75
2	4,36	5,31	2,66	3,01	3,75	3,75
13	3,92–4,15	3,92–4,15	2,40–2,80	2,89–3,12	2,58[a])	2,58[a])
14	4,37	5,28	2,74	3,12	2,58[a])	2,58[a])
7a	4,03	4,57	2,80	3,08	4,11	4,11
7b	4,11	4,60	2,84	3,03	4,07	4,07
8	4,05	4,51	3,07	3,32	4,25	4,42
3	4,78		3,22	3,49	3,72	3,72
4	4,73		3,94	4,25	4,50	4,50
9a	4,61		3,80	4,01	4,02	4,23
9b	4,68		3,80	4,01	4,02	4,23

[a]) SCH_2CH_3.

l'atome de soufre. De ce fait, celui des deux protons portés par C(6) qui est le plus fortement couplé avec H–C(5) est *pro-R*. Au niveau de la liaison C(6)–S, la conformation antipériplanaire est la plus probable (et elle rend compte de l'équivalence des protons du groupe méthylène benzylique). Il en est de même au niveau de la liaison Ph–CH_2, comme indiqué par le faible déblindage des protons H–C(6) de **1** et **2**, comparés respectivement à ceux de **13** et **14**. On est donc en présence d'une conformation en zig-zag étendu intéressant les atomes C(3), C(4), C(5), C(6), S, C(benzylique) et C_{ipso} du groupement phényle *(Schéma)*. L'absence de couplages inter-protons correspondant à des arrangements en W, l'équivalence des protons benzyliques, l'absence d'influence du cycle aromatique sur les déplacements chimiques des protons du cycle furannique (*cf.* δ H–C(4) de **1** et **13** et

Schéma



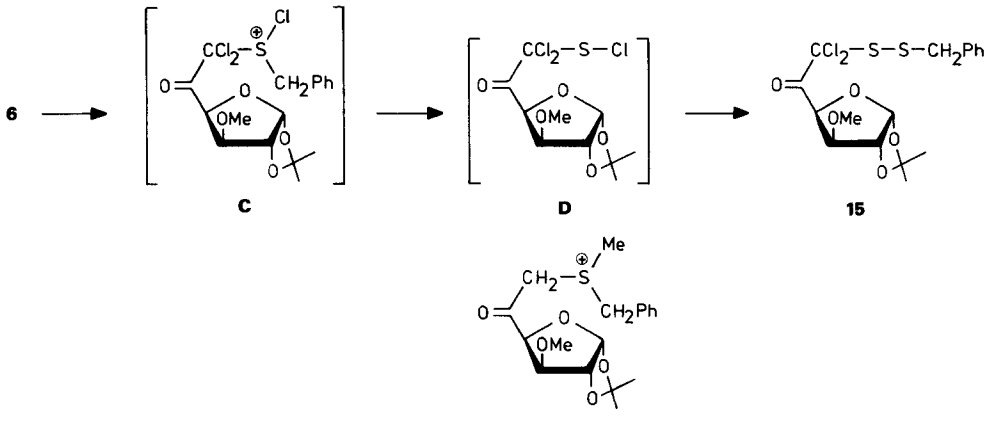
de **2** et **14** respectivement) et sur celui de H–C(5) confirment cette structure. La symétrie globale de l'extrémité de la molécule est rompue par la présence du groupement hydroxyle en C(5) avec lequel l'une des orbitales non-liantes de l'atome de soufre présente une relation parallèle-1,3 éclipsée. Dans ces conditions, l'absence d'induction asymétrique est assez étonnante même si les états de transition ressemblent aux produits finals. Les diastéréo-isomères de **7**, **7a** et **7b**, présentent des spectres de RMN. très peu différents. C'est un cas, fréquemment rencontré, d'«annulation conformationnelle partielle des effets d'une différence de configuration [7]». Ainsi les valeurs δ H–C(5) de **7a**, **7b** et **8** sont très voisines et supérieures d'environ 0,5 ppm à celles de **1**. Ce déblindage ne peut intervenir qu'à travers l'espace, car un déblindage à travers les liaisons serait plus faible et différent pour **7** et **8** (*cf.* δ H–C(6)). Il est donc indicatif de la conformation, l'atome (ou l'un des atomes) d'oxygène fixé à l'atome de soufre ayant la même relation topographique avec H–C(5) dans **7a**, **7b** et **8**. Si les liaisons S=O adoptent préférentiellement une relation décalée avec les substituants des atomes voisins [8], une telle liaison devrait être en relation parallèle-1,3 éclipsée avec H–C(5) dans chacun des composés **7a**, **7b** et **8**. Pour le sulfoxyde de configuration *S* au niveau de l'atome de soufre, ceci est compatible avec la disposition en zig-zag étendu, particulièrement favorable, et il est probable que cette configuration *S* et cette conformation correspondent à l'isomère de **7** le plus conformationnellement homogène (**7a**). Pour le second isomère, une conformation en «faucille» [6] devrait être adoptée. Le groupe méthylène benzylique et le groupe HO–C(5) étant parallèles-1,3 éclipsés, l'interaction défavorable pourrait être réduite d'une part par une légère diminution de l'angle dièdre O–S–C(6)–C(5) – ce qui rendrait compte du fait que H–C(5) de **7b** est très légèrement plus déblindé que H–C(5) de **7a** – et de l'autre par l'adoption d'une conformation imparfaitement décalée au niveau de la liaison S–CH_2Ph – phénomènes rendus possibles par la longueur élevée des liaisons C–S. Cette relative instabilité du conformère privilégié de **7b** diminuerait la pureté conformationnelle au niveau de C(5)–C(6), processus interdit à la sulfone **8** du fait de l'encombrement du groupement sulfonyle. Une alternative à cette hypothèse serait qu'une liaison S=O éclipse la liaison C(5)–C(6) dans chacun de ces composés.

L'oxydation de **3** par l'acide *m*-chloroperbenzoïque conduit, avec un excellent contrôle stoechiométrique, soit à **4** [3], soit au mélange (1:1) des isomères de **9** (89%), inséparables et présentant des spectres de ^{1}H-RMN. ne différant que par la valeur de δ H–C(4). Le composé **10** est préparé de manière analogue par oxydation de **6** (rdt. 80%).

La transformation en groupe carbonyle de HOHC(5) a pour effet de déblinder H–C(1) d'environ 0,15 ppm. Ceci implique une conformation prépondérante des cétones **3**–**6** et **9**–**12** dans laquelle la double liaison C=O éclipse la liaison C(4)–OC(4) conformément à des observations antérieures sur des composés voisins [9]. La conformation privilégiée n'est pas ici en zig-zag étendu O(C(4))–C(4)–C(5)–C(6)–S–C(H_2)–C_{ipso} (Ph) car, les deux protons H–C(6) étant symétriques par rapport au plan nodal du carbonyle, on obtiendrait alors une valeur de $J_{6pro\text{-}R,6pro\text{-}S}$ très élevée en valeur absolue, supérieure de 6 Hz à celle correspondant à une conformation où l'un des protons éclipse le carbonyle [10]. Il est impossible de

connaître la valeur que prendrait $^2J_{6,6'}$ dans cette dernière conformation. Cependant la comparaison de $^2J_{6,6'}$ de chacun des cétosucres soufrés avec la valeur correspondante d'un composé analogue dont C(5) est hybridé sp^3, et donc incapable de donner lieu à une hyperconjugaison entre groupements méthylène et carbonyle, fait apparaître que ces différences de couplage sont faibles (de l'ordre de 1,5 Hz). L'«annulation conformationnelle partielle des effets d'une différence de configuration» est particulièrement spectaculaire dans le cas de **9a** et **9b** du fait de l'absence de chiralité de C(5). La spécificité de ce phénomène est mise en évidence par le fait que subsistent des différences de déplacements chimiques notables entre les protons diastéréotopiques $H_{pro\text{-}R}$–C(6) et $H_{pro\text{-}S}$–C(6) de même que parfois entre ceux du groupement méthylène benzylique, même dans le cas de **4** dont tous les atomes extracycliques sont achiraux.

Alors que les chlorurations électrophiles en *a* d'un groupement carbonyle [11] ou en *a* de l'atome de soufre d'un thioéther [12] [13] sont bien documentées, les études relatives aux *β*-cétothioéthers sont beaucoup plus rares et, en particulier, aucune n'avait été réalisée en chimie des sucres. Le réactif que nous avons choisi est le chlorure de sulfuryle [13]. Le groupement carbonyle de **3** active les positions C(4) et C(6), alors que l'atome de soufre active C(6) et le groupe méthylène benzylique. Malgré ses trois sites potentiels d'halogénation, **3** est converti spécifiquement en **5** [3]. Par contre, lorsqu'on traite **1** par le même réactif dans un tube de RMN., on peut mettre en évidence la formation d'un mélange complexe de composés provenant d'halogénations en C(6) et sur le groupement méthylène benzylique, sans contrôle stoechiométrique ni régiosélectivité. Ces composés n'ont pas été isolés. La directivité de l'atome de soufre est donc manifeste mais la régiosélectivité de la chloruration du *β*-cétothioéther **3** est certainement due à l'acidité de $H_2C(6)$, acidité qui ne constitue pas une condition suffisante puisque la *β*-cétosulfone **4** et le sel de sulfonium **B** [5] sont réfractaires à la chloruration. La présence sur l'atome de soufre d'une paire d'électrons non-liants à capacité nucléophile semble nécessaire. Les théories classiques [14] relatives à la chloruration (SO_2Cl_2) de thioéthers proposent la formation initiale d'un sel de chlorosulfonium



dont l'atome de chlore électrophile serait ensuite échangé avec un proton porté par un atome de carbone voisin selon l'un ou l'autre de trois mécanismes intervenant chacun dans des conditions particulières; dans quelques cas, un intermédiaire dont la structure n'a pas été établie mais qui pourrait être le chlorosulfonium s'accumule dans le milieu. Dans les conditions où nous l'effectuons, la réaction est pratiquement instantanée ce qui rend impossible la mise en évidence d'un éventuel intermédiaire. Pour tenter de pallier cette difficulté, nous avons traité **6** par des quantités variables de SO_2Cl_2 *(cf. Tabl. 2)* pensant que la chloruration du groupe méthylène benzylique serait plus lente que celle de $H_2C(6)$ de **3** et que l'étude par ^{1}H-RMN. du déroulement de la réaction permettrait l'observation de l'éventuel sel de chlorosulfonium. En fait, aucune substitution d'atomes d'hydrogène par des atomes de chlore n'a lieu mais les signaux correspondant à **6** disparaissent, lentement remplacés par un nouveau jeu de signaux. L'analyse chromatographique (CCM., CG.) et la ^{1}H-RMN. du milieu réactionnel indiquent la présence d'un mélange de chlorure de benzyle et d'un composé non isolé auquel nous attribuons la structure du chlorure de sulfényle **D** [^{1}H-RMN. (CD_2Cl_2): 1,34 et 1,50 (2 *s*, 2×3 H, 2 C–CH_3); 3,37 (*s*, 3 H, OCH_3); 4,34 (*d*, $J_{3,4}$=4,3, 1 H, H–C(3)); 5,59 (*d*, 1 H, H–C(2)); 5,59 (*d*, 1 H, H–C(4)); 6,08 (*d*, 1 H, H–C(1))] sur la base des observations suivantes: **D** réagit rapidement avec le réactif KI/amidon et la réaction par laquelle il est formé n'est pas réversible. D'autre part, traité par le benzylmercaptan, il fournit le disulfure **15**. Ces observations rendent extrêmement probable l'hypothèse de la formation de **C** lors de la chlorolyse de **6** mais seuls des arguments indirects sont en faveur de l'intervention de chlorosulfoniums dans les chlorurations.

Le rôle important joué par l'atome de soufre dans ces chlorurations semble se retrouver également lors de réactions avec d'autres électrophiles. Ainsi, H_2–C(6) de **3** ne s'échangent pas avec des atomes de deutérium lorsque la réaction est catalysée par un acide dur comme le deutéron (DCl ou CF_3COOD dans des systèmes de solvants tels que CD_3OD, Me_2SO (D_6)+D_2O ou $CDCl_3$+D_2O) même à des températures comprises entre 40 et 80°, alors qu'en quelques minutes à 35° un acide mou comme Zn^{++} ($ZnCl_2$ dans CD_3OD) provoque la réaction.

Tableau 2. *Action de SO_2Cl_2 sur* **6** (en solution dans CCl_4 à 35°)

Nombre d'équivalents de SO_2Cl_2	Temps de réaction (min)	Nombre d'équivalents de **6** transformés (sans doute en **C**)
1	5	0 à 0,1
	20	*ca.* 0,17
	30	0,2
2	5	0,35
	20	0,45
	30	0,48
4	5	0,77
	15	0,81
	30	0,9 à 1,0
	210	1,0

La bromuration de **4** par le brome en milieu alcalin a certainement lieu par un mécanisme différent de celui de la chloruration par SO_2Cl_2 et faisant sans doute intervenir la base conjuguée de **4**. Le traitement d'une solution chloroformique de **4** par un équivalent de brome en présence d'une solution aqueuse à 10% de K_2CO_3 fournit quantitativement **11** comme un mélange (*ca.* 4:5) de deux diastéréo-isomères dont les spectres de ^{1}H-RMN. diffèrent le plus sensiblement pour le signal de H–C(6) (δ 5,58 et 5,88 respectivement). En utilisant deux équivalents de brome, on obtient **12** dont le spectre de ^{1}H-RMN. présente un couplage $J_{3,4}$ inhabituellement élevé (5,4 Hz), comme pour son analogue dichloré **10** (4,9 Hz) et le dichlorosulfure **6** (5,1 Hz). Les composés **11** et **12** sont trop instables pour effectuer des analyses élémentaires mais leur structure est établie par les spectres IR., ^{1}H-RMN. et leur SM.

La tosylhydrazone **16** de **3** est obtenue (97%) sous la forme d'un mélange (1,95:1) de ses isomères *E* et *Z* qui n'ont pu être séparés. Soumise à la réaction de *Bamford & Stevens* [15], elle fournit un mélange provenant du réarrangement du carbène intermédiaire, mélange résolu en **17** (15%), (*Z*+*E*)-**18** (49%), **19** (6%) et **20** (30%). Le rendement global en produits séparés est de 51%. En présence de cyclohexène, de diméthyl-2,3-butadiène-1,3 ou de diméthyl-2,3-butène-2 la réaction ne donne pas lieu à la formation de produits d'addition entre le carbène, intermédiaire éventuel, et l'oléfine ajoutée.

La configuration des isomères de **18** (*E*/*Z* 7:93) est établie principalement en se basant sur le déblindage à travers l'espace de H–C(5) ou des 2 H–C(6) provoqué par O–C(4) *(cf. Tabl. 3)*. La configuration de **19** et **20** est indiquée par la valeur de $J_{5,6}$. L'utilisation des constantes de couplage allylique [16] $^4J_{4,6}$ et/ou vicinal $^3J_{4,5}$ permet de définir la position de l'équilibre conformationnel de **17**, **19** et **20**. La conformation prépondérante (*ca.* 80%) de **19** et **20** est celle dans laquelle la double liaison éclipse H–C(4), alors que la population de cette même conformation est voisine de 15% pour **17**. Sous réserve d'une légère compression stérique entre l'atome de soufre et O–C(3) dans le conformère de **17** où la double liaison éclipse H–C(4), la différence fondamentale existant entre les

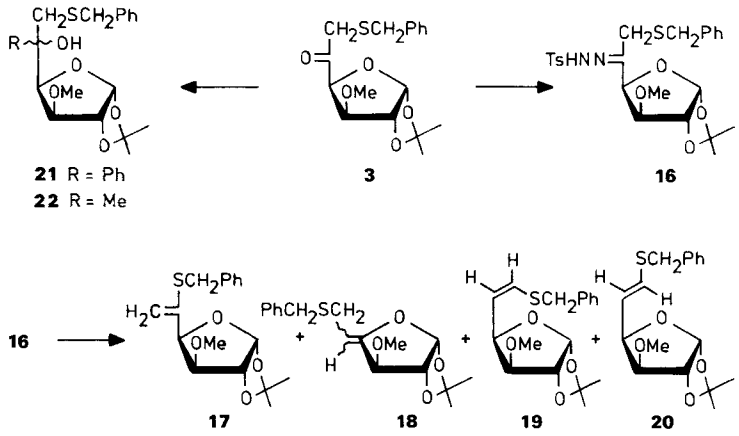


Tableau 3. *Données de ^{1}H-RMN. indicatives de la configuration et/ou de la conformation des sucres insaturés* **16** *à* **19**

Composé	$J_{4,5}$	$J_{5,6}$	$J_{4,6cisoïde}$	$J_{4,6transoïde}$	δ H–C(3)	δ H–C(4)	δ H–C(5)	δ H–C(6)
16			1,7	1,3	3,80	4,62		5,16 5,63
Z-**17**		7,7			4,03	4,68		3,23
E-**17**		8,0			4,21	5,19		3,07
18	7,5	9,7		1,0	3,66	4,97	5,68	6,20
19	7,6	15,3	≃0,5		3,56	4,59	5,67	6,43

populations de conformères de **17** et de **20**, principalement due à la position (respectivement en C(5) et en C(6)) du groupement benzylthio, donneur d'électrons par résonance, confirme notre analyse [9] de l'influence des effets orbitalaires sur ce type d'équilibres conformationnels.

Les groupements migrant vers le site carbénique proviennent, en proportions sensiblement égales, de C(4) (**18**, 49%) et de C(6) (**17**, **19** et **20**, 51%). Cependant, alors que soit l'un soit l'autre des deux types de restes portés par C(6) migrent vers C(5), des trois groupements différents fixés en C(4), seul H–C(4) le fait. Il est connu [17] que les groupements alcoxy migrent difficilement vers les sites carbéniques, mais les liaisons C,C le font facilement. Dans ces conditions, la migration spécifique de H–C(4) doit trouver une explication particulière. Il s'agit sans doute d'un contrôle par la conformation du carbène. Pour des raisons orbitalaires [9] et stériques, le conformère privilégé au niveau de la liaison C(4)–C(5) doit être celui dans lequel C(5)–C(6) se projette, selon C(4)–C(5), entre H–C(4) et C(4)–C(3). La moindre pureté conformationnelle au niveau de la liaison C(5)–C(6) rendrait compte du fait que les abondances relatives des produits formés par migration à partir de C(6) sont voisines de ce qu'on attendrait d'une migration statistiquement contrôlée bien que les groupements alkylthio possèdent une grande capacité migratoire dans ce type de réactions [17].

Pour déterminer dans quelle mesure une réaction de *Grignard* pourrait établir une diastéréo-différenciation entre les faces diastéréotopiques du groupe carbonyle de **3**, nous avons traité ce cétosucre par le bromure de phénylmagnesium et l'iodure de méthylmagnesium. Un seul diastéréo-isomère de **21** (76%) est formé stéréo-spécifiquement, alors que la réaction conduisant à **22** (83%) n'est que très stéréo-sélective (rapport des diastéréo-isomères 92:8).

Partie expérimentale

Généralités. Voir [18].

O-*Acétyl-5*-S-*benzyl-6*-O-*isopropylidène-1,2*-O-*méthyl-3-α*-D-*thio-6-glucofurannose* (**2**). A une solution de **1** [3] (2 g, 5,91 mmol) dans de la pyridine anhydre (20 ml), on ajoute goutte à goutte à 0°, sous agitation, de l'anhydride acétique (8 ml). On maintient 24 h à 20°, lave et sèche selon les techniques habituelles, soumet à une CLBP. (éther/hexane 3:1) qui fournit 2,03 g (90%) de **2** qui est

recristallisé (hexane/éther 19:1): Rf 0,65 (éther/hexane 3:1), Rf 0,17 (éther/hexane 1:1), F. 58,5–59,0°, $[\alpha]_D^{24} = -9{,}52°$ ($c = 1{,}1$, $CHCl_3$). – UV. (EtOH): 213 (5780). – IR. (KBr): 1740 (C=O), 1600, 1494 et 1453 (Ph), 1372 et 1380 cm^{-1} (2 CH_3 gém.). – ^{1}H-RMN.: 1,32 et 1,50 (2 *s*, 2×3 H, 2 CH_3 gém.); 2,08 (*s*, 3 H, CH_3CO); 2,66 (*d*×*d*, $J_{5,6pro\text{-}R} = 7{,}0$, $J_{6,6'} = 14{,}7$, 1 H, $H_{pro\text{-}R}$–C(6)); 3,01 (*d*×*d*, $J_{5,pro\text{-}S} = 3{,}0$, 1 H, $H_{pro\text{-}S}$–C(6)); 3,34 (*s*, 3 H, OMe); 3,70 (*d*, $J_{3,4} = 3{,}3$, 1 H, H–C(3)); 3,75 (*s*, 2 H, CH_2–Ph); 4,36 (*d*×*d*, $J_{4,5} = 8{,}0$, 1 H, H–C(4)); 4,53 (*d*, $J_{1,2} = 3{,}7$, 1 H, H–C(2)); 5,31 (*m*, 1 H, H–C(5)); 5,87 (*d*, 1 H, H–C(1)); 7,10–7,40 (*m*, 5 H, Ph). – SM.: 382 (19, M^+), 367 (17, $M^+ - CH_3$), 322 (79), 199 (62), 178 (73), 167 (25), 122 (23), 91 (100), 87 (62), 85 (21), 43 (19).

$C_{19}H_{26}O_6S$ (382,48) Calc. C 59,67 H 6,85 S 8,38% Tr. C 59,79 H 6,95 S 8,38%

*(*R–S *et* S–S*)-Benzylsulfinyl-6-désoxy-6-*O*-isopropylidène-1,2-*O*-méthyl-3-α-*D*-glucofurannose* (**7a** et **7b**). A une solution de **1** (500 mg, 1,47 mmol) dans CH_2Cl_2 (3 ml), on ajoute goutte à goutte sous agitation à 0° une solution d'acide *m*-chloroperbenzoïque à 90% (271 mg, 1,41 mmol) dans CH_2Cl_2 (5 ml). Après 1 h à 0° et 1 h à 20°, la réaction est terminée (papier KI/amidon). Le milieu réactionnel est évaporé à sec, repris par 4 ml d'éther et la solution éthérée versée en tête d'une colonne pour CC. sèche qui est lavée (éther). Le mélange de **7a** et **7b** élué (acétone) est soumis à une nouvelle CC. sèche (hexane/acétate d'éthyle 1:5) qui fournit 178 mg de **7a** et 182 mg de **7b** (Rdt. global basé sur le peracide 72%): sulfoxyde **7a** (sans doute *S*–*S*): Rf 0,26 (acétone/hexane 2:3); sirop, $[\alpha]_D^{25} = -72{,}7°$ ($c = 1{,}0$, $CHCl_3$). – UV. (EtOH): 210 (7530). – IR. (film): 3340 (OH), 1602, 1583, 1496 et 1458 (Ph), 1387 et 1377 cm^{-1} (2 CH_3 gém.). – ^{1}H-RMN.: 1,31 et 1,48 (2 *s*, 2×3 H, 2 CH_3 gém.); 2,80 (*d*×*d*, $J_{5,6pro\text{-}R} = 9{,}0$, $J_{6,6'} = 13{,}4$, 1 H, $H_{pro\text{-}R}$–C(6)); 3,08 (*d*×*d*, $J_{5,6pro\text{-}S} = 2{,}5$, 1 H, $H_{pro\text{-}S}$–C(6)); 3,43 (*s*, 3 H, OCH_3); 3,85 (*d*, $J_{3,4} = 3{,}1$, 1 H, H–C(3)); 4,03 (*d*×*d*, $J_{4,5} = 8{,}1$, 1 H, H–C(4)); 4,11 (*s*, 2 H, CH_2–Ph); 4,26 (*s* él., 1 H, OH); 4,55 (*d*, $J_{1,2} = 3{,}8$, 1 H, H–C(2)); 4,57 (*m*, 1 H, H–C(5)); 5,84 (*d*, 1 H, H–C(1)); 7,34 (*s*, 5 H, Ph). – SM.: 356 (~0,1, M^+), 341 (1, $M^+ - CH_3$), 266 (2), 149 (2), 91 (100), 87 (5), 85 (4), 71 (3), 65 (4), 59 (5), 45 (2), 43 (10).

$C_{17}H_{24}O_6S$ (356,44) Calc. C 57,29 H 6,79 S 9,0% Tr. C 57,20 H 6,94 S 8,90%

Sulfoxyde **7b** *(sans doute* R–S*):* Rf 0,17 (acétone/hexane 2:3); sirop, $[\alpha]_D^{26} = +22°$ ($c = 1{,}0$, $CHCl_3$). – UV. (EtOH): 210 (5600). – IR. (film): 3320 (OH), 1602, 1496 et 1458 (Ph), 1387 et 1377 cm^{-1} (2 CH_3 gém.). – ^{1}H-RMN.: 1,32 et 1,48 (2 *s*, 2×3 H, 2 CH_3 gém.); 2,84 (*d*×*d*, $J_{5,6pro\text{-}R} = 8{,}3$, $J_{6,6'} = 13{,}2$, 1 H, $H_{pro\text{-}R}$–C(6)); 3,03 (*d*×*d*, $J_{5,6pro\text{-}S} = 3{,}3$, 1 H, $H_{pro\text{-}S}$–C(6)); 3,42 (*s*, 3 H, OCH_3); 3,87 (*d*, $J_{3,4} = 3{,}2$, 1 H, H–C(3)); 4,00 (*s* él., 1 H, OH); 4,07 (*s* él., 2 H, CH_2–Ph); 4,11 (*d*×*d*, $J_{4,5} = 8{,}5$, 1 H, H–C(4)); 4,55 (*d*, $J_{1,2} = 3{,}8$, 1 H, H–C(2)); 4,60 (*m*, 1 H, H–C(5)); 5,85 (*d*, 1 H, H–C(1)); 7,31 (*s*, 5 H, Ph). – SM.: 356 (~0,5, M^+), 341 (1, $M^+ - CH_3$), 167 (12), 149 (28), 91 (92), 86 (67), 84 (100), 71 (9), 57 (20), 49 (20), 47 (26), 43 (17).

$C_{17}H_{24}O_6S$ (356,44) Calc. C 57,29 H 6,79 S 9,0% Tr. C 57,20 H 6,94 S 8,90%

*(*R–S+S–S*)-Benzylsulfinyl-6-désoxy-6-*O*-isopropylidène-1,2-*O*-méthyl-3-α-*D*-xylo-hexofuranno-sulose-5* (**9a**+**9b**). Une solution de **3** [3] (500 mg, 1,48 mmol) dans CH_2Cl_2 (4 ml) est traitée comme décrit pour la préparation de **7**. On obtient 438,5 mg (89%) d'un mélange (1:1) des sulfoxydes **9a** et **9b**, non séparables: Rf 0,17 (éther); sirop, $[\alpha]_D^{26}$ du mélange $= -68{,}6°$ ($c = 1{,}0$, $CHCl_3$). – UV. (EtOH): 216 (8000). – IR. (film): 1720 (C=O), 1602, 1498 et 1457 (Ph), 1387 et 1377 cm^{-1} (2 CH_3 gém.). – ^{1}H-RMN. de **9a**: 1,34 et 1,47 (2 *s*, 2×3 H, 2 CH_3 gém.); 3,34 (*s*, 3 H, OCH_3); 3,80 (*d*, $J_{6a,6b} = 15{,}7$, 1 H, H_a–C(6)); 4,01 (*d*, 1 H, H_b–C(6)); 4,02 (*d*, $J = 13{,}0$, 1 H, H_aC–Ph); 4,23 (*d*, 1 H, H_bC–Ph); 4,06 (*d*, $J_{3,4} = 3{,}8$, 1 H, H–C(3)); 4,57 (*d*, $J_{1,2} = 3{,}5$, 1 H, H–C(2)); 4,61 (*d*, 1 H, H–C(4)); 6,03 (*d*, 1 H, H–C(1)); 7,36 (*s*, 5 H, Ph). – ^{1}H-RMN. de **9b**: identique sauf pour δH–C(4) = 4,68. – SM.: 354 (11, M^+), 339 (4, $M^+ - CH_3$), 173 (6), 131 (5), 91 (100), 87 (21), 85 (12), 65 (11), 59 (8), 43 (7).

$C_{17}H_{22}O_6S$ (354,43) Calc. C 57,61 H 6,26 S 9,05% Tr. C 57,52 H 6,38 S 9,11%

*Benzylsulfonyl-6-dichloro-6,6-désoxy-6-*O*-isopropylidène-1,2-*O*-méthyl-3-α-*D*-xylo-hexofurannosul-ose-5* (**10**). A une solution de **6** [3] (602 mg, 1,48 mmol) dans CH_2Cl_2 (5 ml), on ajoute goutte à goutte à 0° sous agitation une solution d'acide *m*-chloroperbenzoïque à 80% (800 mg, 4,17 mmol) dans CH_2Cl_2 (25 ml). Après 20 min à 0° et 2 h à 20°, la réaction est terminée (CCM.). La solution est maintenue 15 h à −30°, filtrée et le filtrat lavé par une solution aqueuse à 10% de $Na_2S_2O_3$

(3×20 ml), par une solution aqueuse saturée de $NaHCO_3$ (3×20 ml), par de l'eau jusqu'à neutralité, séchée ($MgSO_4$) et évaporée à sec ce qui fournit après recristallisation ($CHCl_3$/hexane) **10** (519,3 mg, 80%): Rf 0,26 (éther/hexane 1:1), Rf 0,57 (éther/hexane 2:1); F. 131,8–135,6°; $[\alpha]_D^{24} = -6,5°$ ($c = 1,0$, $CHCl_3$). – UV. (EtOH): 216 (9440), 209 (épaulement). – IR. (KBr): 1740 (C=O), 1602, 1538 et 1495 (Ph), 1388 et 1376 cm^{-1} (2 CH_3 gém.). – ^{1}H-RMN.: 1,38 et 1,53 (2 *s*, 2×3 H, 2 CH_3 gém.); 3,44 (*s*, 3 H, OCH_3); 4,47 (*d*, $J_{3,4}$=4,9, 1 H, H–C(3)); 4,58 (*d*, $J_{a,b}$=13,0, 1 H, H_a–C–Ph); 4,63 (*d*, $J_{1,2}$=3,6, 1 H, H–C(2)); 4,82 (*d*, 1 H, H_b–C–Ph); 5,64 (*d*, 1 H, H–C(4)); 6,13 (*d*, 1 H, H–C(1)); 7,42 (*s*, 5 H, Ph). – SM.: 427 (1), 425 (3) et 423 (3, $M^+ - CH_3$), 283 (4), 225 (4), 183 (5), 173 (62), 143 (4), 115 (5), 91 (100), 87 (10), 85 (9), 43 (4).

$C_{17}H_{20}Cl_2O_7S$	Calc.	C 46,48	H 4,59	Cl 16,14	S 7,30%
(439,31)	Tr.	„ 46,39	„ 4,61	„ 16,30	„ 7,40%

S-*Ethyl-6-*O*-isopropylidène-1,2-*O*-méthyl-3-α-*D*-thio-6-glucofurannose* (**13**). A une solution de MeONa (1,75 g, 32,4 mmol) dans MeOH (50 ml), on ajoute rapidement, sous agitation, à 20°, de l'éthylmercaptan (2,42 ml, 32,4 mmol). Après 30 min, on ajoute goutte à goutte une solution de *O*-isopropylidène-1,2-*O*-méthyl-3-*O*-*p*-toluènesulfonyl-6-α-D-glucofurannose [19] [3] (8,42 g, 21,6 mmol) dans MeOH (20 ml). Après 45 min d'ébullition sous reflux la réaction est terminée (CCM.) et la solution, concentrée à ⅓ de son volume initial, reprise à l'éther (100 ml) séchée ($MgSO_4$) évaporée à sec est soumise à une CC. sèche (éther/hexane 2:1) qui fournit 3,7 g (61%) de **13**: Rf 0,44 (éther/hexane 3:1); sirop, $[\alpha]_D^{27} = -29,3°$ ($c = 1,0$, $CHCl_3$). – UV. (EtOH): 208,5 (1120), 223 (1470). – IR. (film): 3490 (OH), 1375 et 1380 cm^{-1} (2 CH_3 gém.). – ^{1}H-RMN.: 1,24 (*t*, J=7,2, 3 H, CH_3–CH_2); 1,31 et 1,47 (2 *s*, 2×3 H, 2 CH_3 gém.); 2,58 (*qa*, 2 H, CH_2–CH_3); 2,40–2,80 (*m*, 1 H, H_a–C(6)); 2,79 (*s*, 1 H, OH); 2,89–3,12 (*m*, 1 H, H_b–C(6)); 3,87 (*d*, 1 H, H–C(3)); 3,92–4,15 (*m*, 2 H, H–C(4) et H–C(5)); 4,55 (*d*, $J_{1,2}$=3,9, 1 H, H–C(2)); 5,88 (*d*, 1 H, H–C(1)). – SM.: 278 (6, M^+), 263 (23, $M^+ - CH_3$), 246 (40), 217 (48), 202 (37), 199 (100), 167 (24), 113 (28), 105 (35), 87 (70), 75 (27).

$C_{12}H_{22}O_5S$ (278,73) Calc. C 51,78 H 7,97 S 11,52% Tr. C 51,73 H 7,88 S 11,65%

O-*Acétyl-5-*S*-éthyl-6-*O*-isopropylidène-1,2-*O*-méthyl-3-α-*D*-thio-6-glucofurannose* (**14**). Obtenu avec un rendement de 88% selon la technique décrite pour la préparation de **2**: Rf 0,70 (éther/hexane 3:1); sirop, $[\alpha]_D^{27} = -14,2°$ ($c = 1,0$, $CHCl_3$). – UV. (EtOH): 207 (1290), 222 (1560). – IR. (film): 1740 (C=O), 1375 et 1380 cm^{-1} (2 CH_3 gém.). – ^{1}H-RMN.: 1,23 (*t*, J=7,4, 3 H, CH_3–CH_2); 1,32 et 1,50 (2 *s*, 2×3 H, 2 CH_3 gém.); 2,08 (*s*, 3 H, CH_3CO); 2,58 (*qa*, 2 H, CH_2–CH_3); 2,74 (*d*×*d*, $J_{5,6pro\text{-}R}$=7,0, $J_{6pro\text{-}R,6pro\text{-}S}$=14,6, 1 H, $H_{pro\text{-}R}$–C(6)); 3,12 (*d*×*d*, $J_{5,6pro\text{-}S}$=3,1, 1 H, $H_{pro\text{-}S}$–C(6)); 3,35 (*s*, 3 H, OCH_2); 3,71 (*d*, $J_{3,4}$=3,3, 1 H, H–C(3)); 4,37 (*d*×*d*, $J_{4,5}$=8,2, 1 H, H–C(4)); 4,54 (*d*, $J_{1,2}$=3,8, 1 H, H–C(2)); 5,28 (*m*, 1 H, H–C(5)); 5,88 (*d*, 1 H, H–C(1)). – SM.: 320 (40, M^+), 305 (39, $M^+ - CH_3$), 260 (73), 202 (30), 199 (73), 141 (50), 116 (40), 115 (100), 85 (32).

$C_{14}H_{24}O_6S$ (320,41) Calc. C 52,48 H 7,55 S 10,01% Tr. C 52,45 H 7,70 S 9,87%

*Benzyldithio-6-dichloro-6,6-désoxy-6-*O*-isopropylidène-1,2-*O*-méthyl-3-α-*D*-xylo-hexofurannosul-ose-5* (**15**). A une solution de **3** (100 mg, 0,296 mmol) dans CH_2Cl_2 (0,5 ml), on ajoute SO_2Cl_2 (0,9 mmol). Après 1 h à 35°, on ajoute du benzylmercaptan (*ca.* 0,4 ml, excès). Après une courte période d'induction (< 1 min), on note un dégagement gazeux et une décoloration de la solution initialement jaune pâle. Après quelques min la réaction est terminée (CCM.). Une CC. sèche (éther/hexane 1:1) du milieu réactionnel fournit 92 mg (71%) de **15** qui est recristallisé (éther/hexane): Rf 0,66 (éther/hexane 2:1); F. 86,3–93,4°; $[\alpha]_D^{23} = +45,5°$ ($c = 1,1$, $CHCl_3$). – UV. (EtOH): 213 (9726), 220 (10252). – IR. (KBr): 1747 (C=O), 1605, 1589, 1499 et 1468 (Ph), 1386 et 1379 cm^{-1} (2 CH_3 gém.). – ^{1}H-RMN.: 1,37 et 1,53 (2 *s*, 2×3 H, 2 CH_3 gém.); 3,39 (*s*, 3 H, OCH_3); 4,13 (*s*, 2 H, CH_2–Ph); 4,32 (*d*, $J_{3,4}$=4,4, 1 H, H–C(3)); 4,64 (*d*, $J_{1,2}$=3,6, 1 H, H–C(2)); 5,58 (*d*, 1 H, H–C(4)); 6,17 (*d*, 1 H, H–C(1)); 7,34 (*s*, 5 H, Ph). – SM.: 442 (2), 440 (6) et 438 (8, M^+), 427 (~0,3), 425 (1) et 423 (1, $M^+ - CH_3$), 173 (50), 145 (4), 123 (5), 115 (6), 91 (100), 87 (19), 85 (10), 65 (5), 59 (7), 43 (6).

$C_{17}H_{20}Cl_2S_2O_5$	Calc.	C 46,47	H 4,59	Cl 16,14	S 14,60%
(439,38)	Tr.	„ 46,61	„ 4,72	„ 16,25	„ 14,54%

S-*Benzyl-6-désoxy-5-*O*-isopropylidène-1,2-*O*-méthyl-3-tosylhydrazono-5-α-*D*-xylo-thio-6-hexofurannose* (**16**). A une solution de **3** (1 g, 2,96 mmol) dans EtOH (10 ml), on ajoute une solution de tosylhydrazine (650 mg, 3,5 mmol) dans EtOH (20 ml). Après 3 h à 25°, la réaction est terminée (CCM.). Le milieu réactionnel, évaporé à sec est soumis à une CC. (AcOEt/hexane 1:1) qui fournit 1,45 g (97%) du mélange (33:17) des isomères *E* et *Z* de **16**, non séparables. Rf 0,16 (éther/hexane 1:1), Rf 0,70 (AcOEt/hexane 1:1); $[\alpha]_D^{23}$ du mélange = −56,3° (*c* = 1,7, $CHCl_3$). – UV. (EtOH): 212 (12100), 230 (épaulement). – IR. (film): 3230 (NH), 1597, 1494 et 1454 (Ph), 1730 (C=N), 1385 et 1375 (2 CH_3 gém.), 1340 et 1165 cm^{-1} (SO_2). – ^{1}H-RMN.: *isomère E:* 1,33 et 1,47 (2 *s*, 2×3 H, 2 CH_3 gém.); 2,24 (*s*, 3 H, H_3C–Ph); 3,00 (*d*, $J_{6a,6b}$ = 14,4, 1 H, H_a–C(6)); 3,17 (*d*, 1 H, H_b–C(6)); 3,27 (*s*, 3 H, OCH_3); 3,30 (*s*, 2 H, CH_2–Ph); 3,99 (*d*, $J_{3,4}$ = 3,1, 1 H, H–C(3)); 4,59 (*d*, $J_{1,2}$ = 3,7, 1 H, H–C(2)); 4,85 (*d*, 1 H, H–C(4)); 6,02 (*d*, 1 H, H–C(1)); 7,00–7,36 (*m*, 7 H, Ph + 2 H_m–Ts); 7,80 (*m*, 2 H, 2 H_o–Ts); 9,73 (*s* él., 1 H, NH). *Isomère Z:* 1,33 et 1,47 (2 *s*, 2×3 H, 2 CH_3 gém.); 2,40 (*s*, 3 H, H_3C–Ph); 3,15 (*s*, 3 H, OCH_3); 3,16 (*d*, $J_{6a,6b}$ = 13,4, 1 H, H_a–C(6)); 3,45 (*d*, 1 H, H_b–C(6)); 3,46 (*d*, *J* = 13,0, 1 H, H_aC–Ph); 3,69 (*d*, 1 H, H_bC–Ph); 3,74 (*d*, $J_{3,4}$ = 3,7, 1 H, H–C(3)); 4,50 (*d*, $J_{1,2}$ = 3,7, 1 H, H–C(2)); 4,66 (*d*, 1 H, H–C(4)); 5,89 (*d*, 1 H, H–C(1)); 7,00–7,36 (*m*, 7 H, Ph + 2 H_m–Ts); 7,80 (*m*, 2 H_o–Ts); 9,13 (*s* él., 1 H, NH). – SM.: 506 (~0,1, M^+), 491 (2, $M^+ - CH_3$), 384 (64), 367 (2), 351 (4), 229 (100), 171 (12), 124 (12), 91 (95), 65 (17), 43 (29).

$C_{24}H_{30}N_2O_6S_2$	Calc.	C 56,90	H 5,97	N 5,53	S 12,66%
(506,64)	Tr.	„ 56,97	„ 6,23	„ 5,65	„ 12,60%

Réaction de Bamford-Stevens *de* **16**. A une solution de **16** (2,8 g, 5,53 mmol) dans le diméthyléther du diéthylèneglycol anhydre (20 ml) on ajoute rapidement sous azote, à −15° et sous agitation, MeONa (448 mg, 8,3 mmol). Après 1 h à −15° et 12 h à 20° on plonge brusquement le ballon contenant le milieu réactionnel dans un bain d'huile porté à 160°. Après 30 min, le produit initial est entièrement consommé (CCM.). Après élimination par filtration du précité de *p*-$CH_3C_6H_4SO_2Na$, la solution est versée sur de l'eau (100 ml). On extrait à l'éther (3×50 ml) et les solutions éthérées, lavées (4×100 ml d'eau) sont séchées ($MgSO_4$), évaporées à sec et reprises à l'éther/hexane 1:2 (50 ml). Après filtration sur silica gel *Merck* et évaporation du solvant, on obtient 1,17 g (66%) d'un mélange de **17**, **18**, **19** et **20** qui est résolu par CLBP. (éther/hexane 1:2) (Rdt. total 901 mg, 51%).

S-*Benzyl-5-didésoxy-5,6-*O*-isopropylidène-1,2-*O*-méthyl-3-α-*D*-xylo-hexéno-5-thio-5-furannose* (**17**). Obtenu comme décrit ci-dessus avec un rendement de 7,6%: Rf 0,3 (éther/hexane 1:2); sirop, $[\alpha]_D^{28}$ = −20,88° (*c* = 1,0, $CHCl_3$). – UV. (EtOH): 211 (8500). – IR. (film): 1605, 1500 et 1548 (Ph), 1618 (C=C), 1390 et 1380 cm^{-1} (2 CH_3 gém.). – ^{1}H-RMN.: 1,30 et 1,46 (2 *s*, 2×3 H, 2 CH_3 gém.); 3,36 (*s*, 3 H, OCH_3); 3,80 (*d*, $J_{3,4}$ = 3,3, 1 H, H–C(3)); 3,97 (*s*, 2 H, H_2C–Ph); 4,54 (*d*, $J_{1,2}$ = 3,7, 1 H, H–C(2)); 4,62 (*m*, $J_{4,6a}$ = 1,3, $J_{4,6b}$ = 1,7, 1 H, H–C(4)); 5,16 (*d*, 1 H, H_a–C(6)); 5,63 (*d*, 1 H, H_b–C(6)); 5,92 (*d*, 1 H, H–C(1)); 7,28 (*m*, 5 H, Ph). – SM.: 322 (24, M^+), 307 (3, $M^+ - CH_3$), 287 (18), 214 (14), 178 (18), 164 (9), 142 (12), 123 (10), 119 (18), 113 (10), 106 (12), 91 (100).

$C_{17}H_{22}O_4S$ (322,43) Calc. C 63,33 H 6,88 S 9,94% Tr. C 63,28 H 7,12 S 10,00%

*(E+Z)-*S*-Benzyl-6-didésoxy-5,6-*O*-isopropylidène-1,2-*O*-méthyl-3-β-*L*-thréo-hexéno-4-thio-6-furannose* (**18**). Obtenu comme décrit ci-dessus avec un rendement de 25% sous la forme d'un mélange d'isomères *Z* (93%) et *E* (7%) inséparables: Rf 0,47 (éther/hexane 1:2); Rf 0,65 (éther/hexane 1:1); sirop, $[\alpha]_D^{27}$ du mélange = −78,6° (*c* = 0,8, $CHCl_3$). – UV. (EtOH): 218 (11000). – IR. (film): 1600, 1495 et 1455 (Ph), 1686 (C=C), 1385 et 1375 cm^{-1} (2 CH_3 gém.). – ^{1}H-RMN. de l'isomère *Z:* 1,35 et 1,43 (2 *s*, 2×3 H, 2 CH_3 gém.); 3,23 (*d*, $J_{5,6}$ = 8,0, 2 H, $H_2C(6)$); 3,32 (*s*, 3 H, OCH_3); 3,71 (*s*, 2 H, CH_2–Ph); 4,03 (*s*, 1 H, H–C(3)); 4,49 (*d*, $J_{1,2}$ = 3,3, 1 H, H–C(2)); 4,68 (*t*, 1 H, H–C(5)); 6,03 (*d*, 1 H, H–C(1)); 7,10–7,40 (*m*, 5 H, Ph). – SM.: 322 (5, M^+), 307 (3, $M^+ - CH_3$), 199 (57), 167 (27), 141 (16), 113 (8), 91 (34), 87 (12), 59 (8), 55 (100), 43 (12).

$C_{17}H_{22}O_4S$ (322,43) Calc. C 63,33 H 6,88 S 9,94% Tr. C 63,29 H 6,98 S 10,0%

*(Z)-*S*-Benzyl-6-didésoxy-5,6-*O*-isopropylidène-1,2-*O*-méthyl-3-α-*D*-xylo-hexéno-5-thio-6-furannose* (**19**). Obtenu comme décrit ci-dessus avec un rendement de 3%: Rf 0,2 (éther/hexane 1:2); sirop, $[\alpha]_D^{30}$ = −169,4° (*c* = 1,1, $CHCl_3$). – UV. (EtOH): 213 (8050), 235 (7000). – IR. (film): 1605, 1498 et 1458 (Ph), 1730 (C=C), 1387 et 1379 cm^{-1} (2 CH_3 gém.). – ^{1}H-RMN.: 1,30 et 1,50 (2 *s*, 2×3 H,

2 CH_3 gém.); 3,33 (*s*, 3 H, OCH_3); 3,66 (*d*, $J_{3,4}$=3,3, 1 H, H–C(3)); 3,89 (*s*, 2 H, H_2C–Ph); 4,55 (*d*, $J_{1,2}$=3,8, 1 H, H–C(2)); 4,97 (*d*×*d*×*d*, $J_{4,5}$=7,5, $J_{4,6}$=1,0, 1 H, H–C(4)); 5,68 (*d*×*d*, $J_{5,6}$=9,7, 1 H, H–C(5)); 5,88 (*d*, 1 H, H–C(1)); 6,20 (*d*×*d*, 1 H, H–C(6)); 7,30 (*s* él., 5 H, Ph). – SM.: 322 (29, M^+), 307 (10, $M^+ - CH_3$), 287 (13), 231 (12), 199 (13), 179 (16), 178 (43), 173 (11), 91 (100), 87 (86), 85 (15).

$C_{17}H_{22}O_4S$ (322,43) Calc. C 63,33 H 6,88 S 9,94% Tr. C 63,35 H 7,17 S 9,80%

*(E)-S-Benzyl-6-didésoxy-5,6-O-isopropylidène-1,2-O-méthyl-3-α-*D*-xylo-hexéno-5-thio-6-furannose* (**20**). Obtenu comme décrit ci-dessus (Rdt. 15%): Rf 0,25 (éther/hexane 1:2), Rf 0,50 (éther/hexane 1:1); F. 78,0–79,0°; $[\alpha]_D^{22} = -56{,}6°$ (*c*=1,4, $CHCl_3$). – UV. (EtOH): 216 (6150), 232 (5600). – IR. (KBr): 1605, 1498 et 1459 (Ph), 1615 (C=C), 1389 et 1379 cm^{-1} (2 CH_3 gém.). – ^{1}H-RMN.: 1,32 et 1,50 (2 *s*, 2×3 H, 2 CH_3 gém.); 3,32 (*s*, 3 H, OCH_3); 3,56 (*d*, $J_{3,4}$=3,2, 1 H, H–C(3)); 3,93 (*s*, 2 H, H_2C–Ph); 4,55 (*d*, $J_{1,2}$=3,8, 1 H, H–C(2)); 4,59 (*d*×*d* él., $J_{4,5}$=7,6, $J_{4,6} \simeq 0{,}5$, 1 H, H–C(4)); 5,67 (*d*×*d*, $J_{5,6}$=15,3, 1 H, H–C(5)); 6,43 (*d* él., 1 H, H–C(6)); 7,15–7,42 (*m*, 5 H, Ph). – SM.: 322 (7, M^+), 307 (2, $M^+ - CH_3$), 179 (12), 178 (29), 115 (9), 91 (100), 87 (71), 85 (20), 65 (6), 59 (12), 43 (9).

$C_{17}H_{24}O_4S$ (322,43) Calc. C 63,33 H 6,88 S 9,94% Tr. C 63,48 H 6,98 S 9,90%

*S-Benzyl-6-O-isopropylidène-1,2-O-méthyl-3-C-phényl-5-α-*D*-gluco-(ou β-*L*-ido)-thio-6-furannose* (**21**). A une solution de bromure de phénylmagnésium (8,33 mmol) dans l'éther (15 ml), on ajoute goutte à goutte à 0°, une solution de **3** (500 mg, 1,48 mmol) dans l'éther (10 ml). Après 12 h à 0°, le milieu réactionnel, traité selon les techniques classiques, fournit après CC. sèche (éther/hexane 2:1) 470 mg (76%) de **21**: Rf 0,56 (éther/hexane 2:1); F. 78,2–79,2°; $[\alpha]_D^{29} = -86{,}8°$ (*c*=1,0, $CHCl_3$). – UV. (EtOH): 212 (12110). – IR. (KBr): 3475 (OH), 3065, 3040, 1600, 1495 et 1455 (Ph). – ^{1}H-RMN.: 1,29 et 1,49 (2 *s*, 2×3 H, 2 CH_3 gém.); 2,91 (*d*, $J_{6a,6b}$=13,6, 1 H, H_a–C(6)); 3,09 (*d*, 1 H, H_b–C(6)); 3,27 (*s*, 3 H, OCH_3); 3,47 (*s*, 2 H, H_2C–Ph); 3,72 (*d*, $J_{3,4}$=3,3, 1 H, H–C(3)); 4,17 (*s* él., 1 H, OH); 4,39 (*d*, $J_{1,2}$=3,8, 1 H, H–C(2)); 4,53 (*d*, 1 H, H–C(4)); 5,92 (*d*, 1 H, H–C(1)); 7,13–7,73 (*m*, 5 H, Ph). – SM.: 401 (~0,1, $M^+ - CH_3$), 280 (19), 279 (100), 243 (3), 222 (8), 221 (51), 147 (16), 138 (7), 120 (4), 105 (12), 91 (10).

$C_{23}H_{28}O_5S$ (416,54) Calc. C 66,32 H 6,78 S 7,70% Tr. C 66,45 H 6,85 S 7,78%

*S-Benzyl-6-O-isopropylidène-1,2-O-méthyl-3-C-méthyl-5-α-*D*-gluco-(et β-*L*-ido)-thio-6-furannoses* (**22**). A une solution d'iodure de méthylmagnésium (19,6 mmol) dans l'éther (7 ml), on ajoute à 0° sous N_2 une solution de **3** (500 mg, 1,48 mmol) dans l'éther (8 ml). Après 15 h à 0° et 1 h à 25°, la réaction n'est pas terminée; le milieu réactionnel est néanmoins traité selon les techniques habituelles puis soumis à une CC. sèche (éther/hexane 2:1) qui fournit 87,4 mg de **3** et 359 mg (83% après déduction de **3** récupéré) de **22** sous la forme d'un mélange (92:8) de deux diastéréo-isomères inséparables: Rf 0,32 (éther/hexane 2:1); sirop, $[\alpha]_D^{30}$ du mélange = $-72{,}7°$ (*c*=1,1, $CHCl_3$). – UV. (EtOH): 210 (6987). – IR. (film): 3510 (OH), 3075, 3040, 1602, 1585, 1496 et 1458 (Ph), 1388 et 1378 cm^{-1} (2 CH_3 gém.). – ^{1}H-RMN.: isomère principal: 1,31 et 1,48 (2 *s*, 2×3 H, 2 CH_3 gém.); 1,37 (*s*, 3 H, H_3C–C(5)); 2,52 (*d*, $J_{6a,6b}$=13,0, 1 H, H_a–C(6)); 2,74 (*d*, 1 H, H_b–C(6)); 3,21 (*s*, 3 H, OCH_3); 3,68 (*s*, 1 H, OH); 3,70 (*d*, $J_{3,4}$=3,2, 1 H, H–C(3)); 3,77 (*s*, 2 H, H_2C–Ph); 4,04 (*d*, 1 H, H–C(4)); 4,49 (*d*, $J_{1,2}$=4,0, 1 H, H–C(2)); 5,95 (*d*, 1 H, H–C(1)); 7,31 (*s* él., 5 H, Ph); isomère mineur: 3,43 (*s*, 3 H, OCH_3); 3,89 (*d*, $J_{3,4}$=3,1, 1 H, H–C(3)); 4,27 (*d*, 1 H, H–C(4)); 4,57 (*d*, $J_{1,2}$=4,2, 1 H, H–C(2)); 6,00 (*d*, 1 H, H–C(1)). – SM.: 354 (5, M^+), 339 (6, $M^+ - CH_3$), 217 (24), 213 (19), 159 (33), 138 (100), 123 (20), 113 (22), 91 (52), 88 (24), 86 (73), 41 (18).

$C_{18}H_{26}O_5S$ (354,47) Calc. C 60,99 H 7,39 S 9,05% Tr. C 61,15 H 7,41 S 9,16%

Nous exprimons notre reconnaissance au Dr *K. Eder* pour les analyses élémentaires. Nous remercions les Professeur *A. Buchs* et Mlle *O. Clerc* pour les SM., Mlle *M.-C. Dunand* pour son assistance technique et le *Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique* pour des subsides (No 2-383-75 et 2-781-77).

BIBLIOGRAPHIE

[1] *J.M.J. Tronchet & H. Eder,* Helv. *61*, 2254 (1978).

[2] *H. Eder,* «Synthèse et propriétés de nouveaux types de sucres soufrés». Thèse de Doctorat ès Sciences No 1909, Université de Genève 1979.

[3] *J.M.J. Tronchet & H. Eder,* Helv. *58*, 1507 (1975).

[4] *K.E. Pfitzner & J.G. Moffatt,* J. Amer. chem. Soc. *85*, 3027 (1963); ibid. *87*, 5661 (1965); *J.G. Moffatt,* J. org. Chemistry *36*, 1909 (1971).

[5] *J.M.J. Tronchet & H. Eder,* Helv. *58*, 1799 (1975).

[6] *P.L. Durette & D. Horton,* Adv. in Carbohydr. Chemistry and Biochemistry *26*, 49 (1971) et réf. citées.

[7] *J.M.J. Tronchet, F. Barbalat-Rey & J. Tronchet,* Carbohydr. Res. *41*, 1 (1975).

[8] *S. Wolfe,* Accounts chem. Res. *5*, 102 (1972) et réf. citées.

[9] *J.M.J. Tronchet & T. Nguyen-Xuan,* Carbohydr. Res. *67*, 469 (1978); *J.M.J. Tronchet & B. Baehler,* Helv. *54*, 546 (1971).

[10] *R. Cahill, R.C. Cookson & T.A. Crabb,* Tetrahedron *25*, 4681 (1969); ibid. *25*, 4711 (1969).

[11] *P. Wyman & P.R. Kaufman,* J. org. Chemistry *29*, 1956 (1964).

[12] *H. Böhme, H. Fischer & R. Frank,* Liebigs Ann. Chem. *563*, 54 (1949); *H. Böhme & H.-J. Gran,* ibid. *577*, 68 (1952).

[13] *W.E. Truce, G.H. Birum & E.T. McBee,* J. Amer. chem. Soc. *74*, 3594 (1952); *F.G. Bordwell & B.M. Pitt,* ibid. *77*, 572 (1955); *F.G. Bordwell, G.D. Cooper & H. Morita,* ibid. *79*, 376 (1957); *L.A. Paquette,* ibid. *86*, 4085 (1964).

[14] *D.L. Tuleen & T.B. Stephens,* J. org. Chemistry *34*, 31 (1969); *D.L. Tuleen & V.C. Marcum,* ibid. *32*, 204 (1967); *P. Calzavara, M. Cinquini, S. Colonna, R. Fornasier & F. Montanari,* J. Amer. chem. Soc. *95*, 7431 (1973); *S. Bory, R. Lett, B. Moreau & A. Marquet,* C.r. hebd. Séances Acad. Sci., Ser. C *276*, 1323 (1973); *A. Garbesi & A. Fava,* J. org. Chemistry *42*, 4029 (1977).

[15] *W.R. Bamford & T.S. Stevens,* J. chem. Soc. *1952*, 4735.

[16] *M. Barfield, R.J. Spear & S. Sternhell,* Chem. Rev. *76*, 593 (1976).

[17] *W. Kirmse & M. Buschhoff,* Chem. Ber. *100*, 1491 (1967); *J.H. Robson & H. Shechter,* J. Amer. chem. Soc. *89*, 7112 (1967).

[18] *J.M.J. Tronchet & M.A. Massoud,* Helv. *62*, 1632 (1979).

[19] *Y.A. Zhdanov & V.A. Polenov,* Carbohydr. Res. *16*, 466 (1971).