

UTILISATION DE DÉRIVÉS 2-ALKOXYCARBONYLÉS DANS LES RÉACTIONS DE GLUCOSYLATION. SYNTHÈSE STÉRÉOSÉLECTIVE D'ORTHO CARBONATES

EMMANUEL GENTIL, MARTINE POTIER, PAUL BOULLANGER* ET GÉRARD DESCOTES

Laboratoire de Chimie Organique II, C.N.R.S. U.A. 463, Université de Lyon I, E.S.C.I.L., 43 Bd. du 11 Novembre 1918, F-69622 Villeurbanne (France)

(Reçu le 27 janvier 1989; accepté le 28 avril 1989)

ABSTRACT

Glucopyranosyl bromides bearing a C-2 alkoxy-carbonyl protective group were treated with alcohols under Koenigs–Knorr conditions. Depending on the promotor, the condensations afforded β -D-glucosides, orthocarbonates, or both with a high stereoselectivity. The reaction mechanism implies a participating alkoxydioxocarbenium intermediate, followed by addition of alcohol to give β -D-glucosides and orthocarbonates *via* two independent pathways.

SOMMAIRE

Des bromures de glucopyranosyles portant un groupe protecteur alkoxy-carbonyle en C-2 ont été mis en réaction avec divers alcools dans les conditions de Koenigs–Knorr. En fonction des promoteurs utilisés, les condensations ont conduit à des β -D-glucosides, à des orthocarbonates ou aux deux avec une haute stéréosélectivité. Le mécanisme réactionnel suppose un intermédiaire de type alkoxydioxocarbenium dont la participation, suivie de l'attaque de l'alcool conduit aux β -D-glucosides et aux orthocarbonates par deux chemins réactionnels indépendants.

INTRODUCTION

Les dérivés *N*-allyloxy-carbonylés du 2-amino-2-désoxy-D-glucose s'étant révélés d'excellents promoteurs de β -D-glucosylation¹, il était intéressant d'étendre cette réaction aux composés analogues de la série du D-glucose et d'étudier la réactivité des composés 2-*O*-alkoxy-carbonylés dans les réactions de glucosylation. Comme dans la série du 2-amino-2-désoxy-D-glucose, le groupe protecteur carbonate en C-2 doit participer à la réaction, orienter la glucosylation vers le composé ayant une stéréochimie 1,2-*trans* et conduire de surcroît, si désiré, à l'obtention de

*À qui doit être adressée toute correspondance.

dérivés clivables sélectivement en position C-2 pour une élongation éventuelle vers des oligosaccharides de poids moléculaire supérieur.

L'étude approfondie de ces réactions de glucosylation doit permettre, également, une comparaison entre les carbonates et les esters en C-2, abondamment décrits dans la littérature², particulièrement en ce qui concerne le passage par des intermédiaires de type orthoester³.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les deux types de donneurs de glucosyle choisis (**7–11** et **12, 13**) peuvent être obtenus à partir du 1,3,4,6-tétra-*O*-acétyl- α -D-glucopyranose⁴ (**1**) par réaction avec un chloroformiate en présence de pyridine. Les carbonates de méthyle, d'éthyle et de 2-propyle (**2–4**) ont été préparés comme composés modèles de ces réactions ainsi que les carbonates de 2,2,2-trichloroéthyle (**5**) et d'allyle (**6**) pour la possibilité éventuelle de déprotection sélective^{5,6} ultérieure du groupe protecteur en C-2. Les composés **2–6** sont ensuite transformés, par les méthodes usuelles^{7,8}, en bromure de glucosyles (**7–11**), puis en dérivés β -acétylés (**12, 13**) qui constituent les agents glycosylants donneurs classiques respectivement dans des réactions de type Koenigs–Knorr⁹ ou dans des condensations catalysées par les acides de Lewis¹⁰.

Mis en réaction avec une quantité stoechiométrique d'alcool en présence d'un promoteur convenable, les donneurs de glucosyle **7–11** et **12, 13** subissent l'arrachement du groupe partant anomère puis la substitution par l'alcool. Les produits formés majoritairement dans ces réactions résultent d'une participation du groupe protecteur carbonate en C-2 comme nous l'avions anticipé. Les deux types de donneurs **7–11** et **12, 13** conduisent aux mêmes intermédiaires alkoxydioxocarbéniums (respectivement **14–18** et **14, 18**) qui peuvent réagir selon trois chemins réactionnels distincts (**a, b** et **c**) dont résulte respectivement la formation des β -D-glucosides **19–26**, des orthocarbonates **27–40** ou d'un carbonate 1,2-cyclique **41**.

Les promoteurs efficaces dans les réactions réalisées à partir des β -acétates **12, 13** sont les acides de Lewis¹⁰; avec ceux que nous avons testés (tétrachlorures d'étain et de titane, étherate de trifluorure de bore et trifluorométhanesulfonate de triméthylsilyle), le β -acétate **12** conduit avec des rendements moyens (50–75%) aux β -glucosides **19, 20** ou **21**. Cependant ces composés sont accompagnés de sous-produits (chlorure de glucosyle analogue du bromure **7** obtenu avec les tétrachlorures d'étain ou de titane, produit d'anomérisation acido-catalysée **2**, ainsi que plusieurs autres produits minoritaires non identifiés) ce qui limite l'intérêt synthétique de cette approche pour la préparation de glucosides. Dans les mêmes conditions, le β -acétate **13** conduit très majoritairement (75–100%) au carbonate cyclique **41** qui résulte d'une attaque nucléophile sur le groupement R déjà observée dans les glucosylations de dérivés *N*-allyloxy-carbonylés du 2-amino-2-désoxy-D-glucose.

En revanche, la réaction des alcools, réalisée sur les halogénures de gluco-

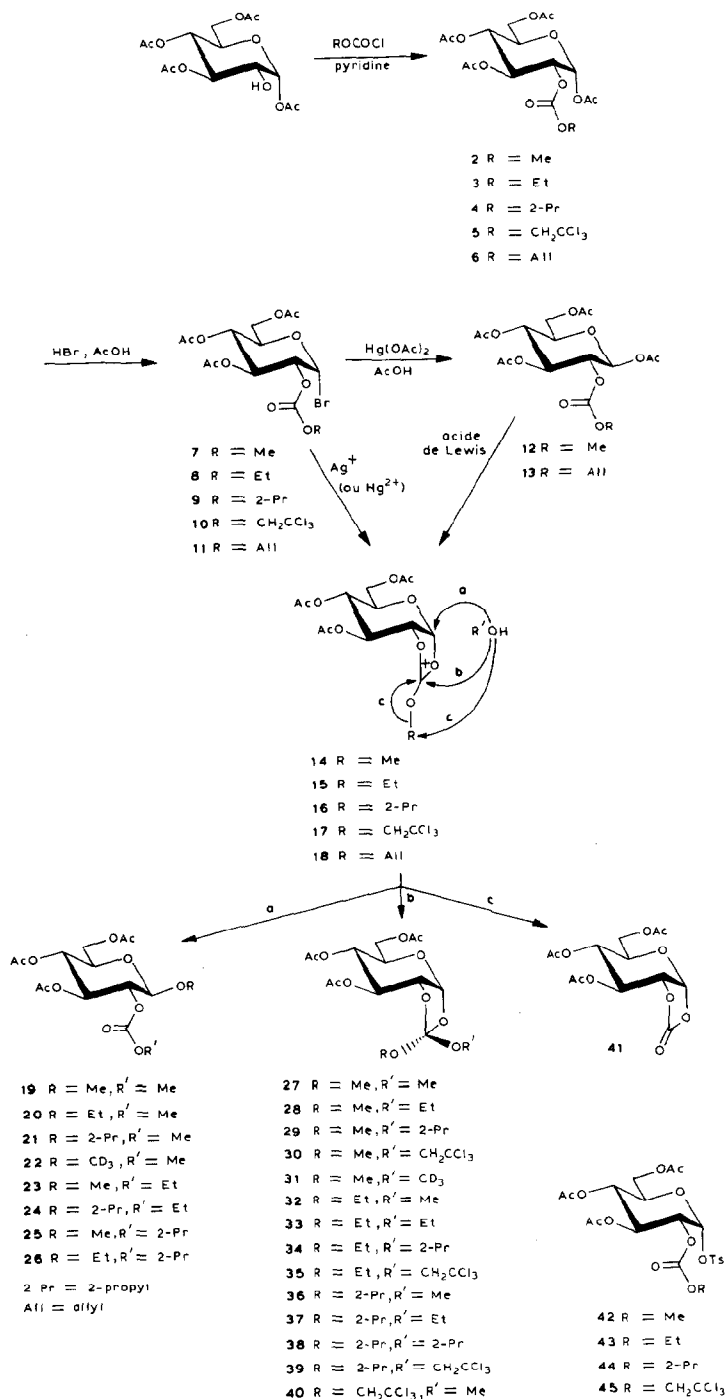


Schéma 1

TABLEAU I

RÉACTION DE L'HALOGÉNURE DE D-GLUCOPYRANOSYLE **8** AVEC LE MÉTHANOL ET LE 2-PROPANOL EN PRÉSENCE DE DIVERS PROMOTEURS^a

Système promoteur	Alcool	Mélange réactionnel final ^b (%)		
		Donneur (8)	β -D-Glucosides 23 ou 24 (%)	Orthocarbonates 32 ou 34 (%)
Ag ₂ CO ₃	Méthanol		71	10
Dichlorométhane–nitrométhane 1:1	2-Propanol		46	16
Ag ₂ CO ₃ –AgClO ₄ 5:1	Méthanol		70	
Chloroforme	2-Propanol		47	
Hg(CN) ₂	Méthanol		72	
Chloroforme	2-Propanol	90		
Triflate d'argent–2,4,6-tri- méthylpyridine 1:1	Méthanol		84	10
Dichlorométhane	2-Propanol		31	39
Triflate d'argent–2,4,6-tri- méthylpyridine 2:1				
Dichlorométhane	2-Propanol		53	5
4-Toluènesulfonate d'argent– 2,4,6-triméthylpyridine 1:1	Méthanol		c	79
Dichlorométhane	2-Propanol		c	62

^aLes réactions sont réalisées à température ambiante avec 1,0 équiv. d'alcool et 1,1 équiv. de sel métallique par rapport au bromure de glucosyle **8**. ^bLes rendements (%) correspondent à des produits isolés, purifiés et caractérisés. Aucune réaction n'est observée en utilisant le bromure de tétrabutylammonium comme promoteur (méthode à "l'ion commun")¹². ^cTraces.

syles **7–11**, s'est révélée d'un plus grand intérêt dans les glucosylations. Si la réaction du dérivé *O*-allyloxycarbonylé **11** conduit, à nouveau, au carbonate cyclique **41** majoritairement, quel que soit le promoteur métallique utilisé, il n'en est pas de même des composés **7–10**. La réaction d'un alcool sur ces derniers suit, en effet, les chemins réactionnels **a** et **b** qui conduisent aux β -D-glucosides **19–26** et aux orthocarbonates **27–40** dans des proportions qui dépendent à la fois du système promoteur et de l'alcool utilisés. Les résultats obtenus par réaction d'un seul équivalent de méthanol ou de 2-propanol sur le bromure de glucosyle *O*-éthoxycarbonylé **8** sont rassemblés, à titre d'exemple, dans le Tableau I.

Les proportions d'orthocarbonates sont plus importantes lorsque les conditions réactionnelles sont peu acides comme l'avaient déjà mentionné Banoub et Bundle¹¹ dans le cas des orthoesters. L'utilisation du 4-toluènesulfonate d'argent en présence de 2,4,6-triméthylpyridine comme promoteur de la réaction conduit à des pourcentages importants de 1,2-orthocarbonates (Tableau II).

La cinétique de ces réactions, suivie en h.p.l.c. analytique, montre que le β -D-glucoside et l'orthocarbonate sont formés simultanément au fur et à mesure de la disparition du bromure de glucopyranosyle de départ et qu'aucune évolution n'est plus observée après la disparition de ce dernier (Fig. 1). Cette cinétique, déjà décrite dans la littérature³ dans le cas de composés estérifiés en C-2, est suivie dans

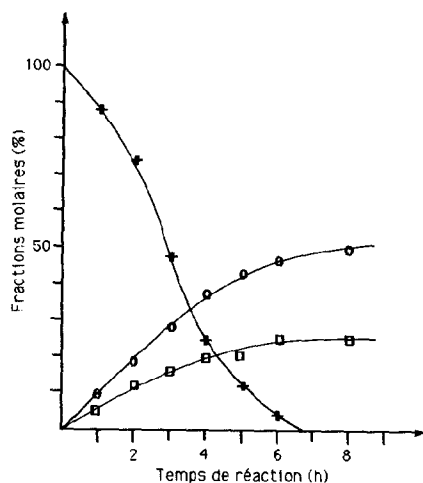


Fig. 1. Réaction du bromure de glucopyranosyle **8** avec le 2-propanol (1,5 équiv.) en présence de carbonate d'argent (1,1 équiv.) dans dichlorométhane-nitrométhane 1:1 à température ambiante. + = produit de départ **8**; O = β -D-glucoside **24**; □ = orthocarbonate.

TABLEAU II

RÉACTION DES HALOGÉNURES DE D-GLUCOPYRANOSYLE **7-10** AVEC DIVERS ALCOOLS EN PRÉSENCE DE 4-TOLUÈNESULFONATE D'ARGENT^a

Halogénure	Alcool	Orthocarbonates (%)	4-Toluène-sulfonates (%)
7	Méthanol	27 (31)	42 (32)
	Éthanol	28 (77), 32 (3)	42 (0)
	2-Propanol	29 (60) ^c	42 (13)
	2,2,2-Trichloroéthanol ^b	30 (20)	42 (14)
8	Méthanol	32 (75), 28 (4)	43 (0)
	Éthanol	33 (76) ^b	43 (2)
	2-Propanol	34 (62) ^c	43 (0)
	2,2,2-Trichloroéthanol ^b	35 (30) ^c	43 (45)
9	Méthanol	36 (86), 29 (4)	44 (0)
	Éthanol	37 (79) ^c	44 (12)
	2-Propanol	38 (58) ^c	44 (7)
	2,2,2-Trichloroéthanol ^b	39 (35) ^c	44 (9)
10	Méthanol	40 (0) ^d	45 (43)

^aRéactions réalisées avec 1,1 équiv. d'alcool, 1,1 équiv. de 4-toluènesulfonate d'argent et 1,1 équiv. de 2,4,6-triméthylpyridine par rapport à l'halogénure de glycosyle **7-10** dans le dichlorométhane à température ambiante. Les rendements correspondent à des produits isolés et purifiés par chromatographie. ^b1,5 Équiv. L'orthocarbonate épimère n'est pas détecté (rend. <3%). ^cLe bromure de départ **10** est toujours présent en fin de réaction (14%); des traces d'orthocarbonate **40** (δ_{OMe} 3,4) apparaissent avec 10 équiv. de méthanol.

tous les cas étudiés (R, R' = Me, Et, 2-Pr); seules les proportions des diverses entités varient avec les carbonates, les alcools et les promoteurs métalliques utilisés.

L'utilisation du 4-toluènesulfonate d'argent comme promoteur conduisant à des quantités importantes d'orthocarbonates, cette réaction a été mise à profit

(Tableau II) dans le but d'étudier ces composés dont un seul cas, à notre connaissance, a été signalé dans la littérature¹². Cette condensation ne conduit pratiquement pas à la formation de glucoside mais à celle de quantités parfois importantes d' α -(4-toluènesulfonates) **42–45**. Lorsqu'un carbonate de 2,2,2-trichloroéthyle est présent en position C-2 (**10**), une importante diminution de réactivité est observée même avec le méthanol utilisé en excès. Ce manque de réactivité, constaté également avec les autres systèmes promoteurs étudiés, se manifeste à la fois pour la glucosylation et pour l'orthocarbonatation. Comme on peut le noter dans le Tableau II, la formation des orthocarbonates est stéréosélective contrairement aux résultats obtenus avec les orthoesters où l'on doit avoir recours à l'utilisation de dialkylacétals de *N,N*-diméthylformamide¹³ pour observer une stéréosélectivité voisine. Les orthocarbonates formés correspondent très majoritairement, voire exclusivement, à une attaque stéréosélective de l'alcool R'OH sur la face *exo* de l'ion alkoxydioxocarbénium intermédiaire et aucune interconversion autour de l'atome de carbone quaternaire n'a été observée dans le cours de ces réactions.

La préparation de couples d'orthocarbonates épimères (R *endo*–R' *exo* et R' *endo*–R *exo*) a permis l'attribution de leurs configurations respectives à partir des déplacements chimiques très différenciés en r.m.n.-¹H des substituants *endo* et *exo* (Tableau IV), par référence aux déplacements chimiques des protons des groupes méthyles *endo* (δ 3,51) et *exo* (δ 3,37) du composé **27** décrits dans la littérature¹². Pour un même substituant, on peut noter un déblindage d'environ 0,15 p.p.m. des protons situés en 1,3 de l'atome de carbone quaternaire de la position *endo* par rapport à la position *exo*.

Des essais de réarrangement acide des orthocarbonates **27–40**, réalisés dans les conditions généralement utilisées pour celui des orthoesters², n'ont pas permis d'obtenir de façon stéréospécifique les β -D-glucosides **19–26**. Seul le complexe acide trifluorométhanesulfonique–2,4,6-triméthylpyridine, utilisé en quantités catalytiques, a permis des transformations où apparaissent, la plupart du temps, de nombreux produits à côté des glucosides escomptés (réarrangements, hydrolyse, anomérisation).

L'obtention de β -D-glucosides et celle d'orthocarbonates peut être comparée aux résultats de la littérature^{11,14} concernant les réactions de Koenigs–Knorr à partir d'halogénures de glycosyle portant un ester en position C-2; après arrachement du groupe partant anomère (**49**) (Schéma 2) et participation du groupe protecteur en C-2 (**50**), le plus grand nombre de sites sensibles à une attaque électrophile (O-1, O-2, OR, OR') des intermédiaires supposés permet de justifier une plus grande complexité des mélanges obtenus. En élargissant au cas des carbonates en C-2 les résultats de Garegg *et al.*¹⁴, un schéma réactionnel global (Schéma 2) laisse apparaître la formation possible d'orthocarbonates épimères (**46**), de glucosides porteurs d'un groupe carbonate en position C-2 (**58–61**), de glucosides et carbonates anomères porteurs d'un groupe hydroxyle libre en C-2 (**47**) et du carbonate cyclique **41** déjà signalé. Dans les conditions où sont effectuées les réactions (un seul équivalent d'alcool R'OH par rapport au donneur de glycosyle), la formation

TABLEAU III

DÉPLACEMENTS CHIMIQUES (δ) EN SPECTROMÉTRIE R.M.N. ^1H DES COMPOSÉS PORTEURS D'UN GROUPEMENT CARBONATE EN POSITION C-2 2-13 ET 19-26

Composé	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6a	H-6b	OCOCH_3 , $\text{OCOCH}_2\text{CH}_3$, $\text{OCOCH}(\text{CH}_3)_2$ $\text{OCOCH}_2\text{CCl}_3$ et $\text{OCOCH}_2\text{-CH=CH}_2$	OCH_3 , OCH_2CH_3 , $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{OCOCH}_2\text{CCl}_3$ et $\text{OCH}_2\text{-CH=CH}_2$
2	6,43	4,93	5,50	5,15	4,13	4,29	4,09	3,81	
3	6,45	4,95	5,52	5,16	4,13	4,32	4,10	4,22, 1,30	
4	6,35	4,93	5,45	5,05	4,10	4,29	4,10	4,88, 1,26	
5	6,45	4,98	5,53	5,15	4,14	4,31	4,11	4,83, 4,72	
6	6,42	4,94	5,49	5,14	4,12	4,29	4,10	5,91, 5,31, 4,64	
7	6,67	4,73	5,58	5,18	4,33	4,34	4,15	3,84	
8	6,67	4,73	5,56	5,14	4,31	4,33	4,15	4,24, 1,33	
9	6,67	4,73	5,55	5,16	4,31	4,33	4,15	4,89, 1,31	
10	6,66	4,79	5,60	5,17	4,33	4,35	4,13	4,85, 4,77	
11	6,66	4,74	5,57	5,17	4,33	4,31	4,13	5,93, 5,33, 4,66	
12	6,85	4,99	5,32	5,16	3,90	4,31	4,13	3,81	
13	5,74	4,95	5,31	5,13	3,87	4,31	4,11	5,91, 5,32, 4,65	
19	4,46	4,79	5,26	5,06	3,67	4,26	4,12	3,83	3,56
20	4,54	4,78	5,25	5,08	3,71	4,28	4,13	3,80	3,61, 3,93, 1,22
21	4,49	4,77	5,19	5,06	3,68	4,30	4,11	3,83	3,99, 1,21, 1,30
22	4,46	4,79	5,26	5,06	3,67	4,26	4,13	3,82	
23	4,47	4,78	5,24	5,10	3,73	4,29	4,15	4,22, 1,31	3,53
24	4,58	4,74	5,25	5,06	3,70	4,26	4,13	4,22, 1,30	3,94, 1,16, 1,24
25	4,46	4,78	5,23	5,10	3,71	4,27	4,15	4,88, 1,28, 1,30	3,53
26	4,50	4,78	5,24	5,09	3,70	4,27	4,14	4,87, 1,28, 1,30	3,60, 3,92, 1,22

^a Spectres réalisés à 200 et 300 MHz pour des solutions dans CDCl_3 . Les déplacements chimiques sont exprimés en valeurs δ (réf. interne: tétraméthylsilane). Tous les spectres contiennent les signaux complémentaires correspondant aux groupements acétyles. Pour H-5, H-6a et H-6b les attributions ne sont données qu'à titre indicatif (déplacements chimiques $\pm 0,03$ p.p.m.; constantes de couplage $\pm 0,2$ Hz).

TABLEAU IV

DÉPLACEMENTS CHIMIQUES (δ) EN SPECTROMÉTRIE R.M.N. ^1H DES ORHOCARBONATES 27-39^a

Composé	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6a	H-6b	R endo	R' exo
27	5,75	4,38	5,42	4,99	4,33	4,29	4,18	3,51	3,37
28	5,71	4,35	5,39	4,95	4,30	4,27	4,19	3,51	3,66, 1,23
29	5,71	4,35	5,39	4,95	4,28	4,24	4,18	3,52	4,09, 1,22
30	5,80	4,47	5,35	4,97	4,17-4,31	4,17-4,31	4,17-4,31	3,61	4,22
31	5,75	4,38	5,42	4,99	4,33	4,29	4,18	3,51	
32	5,72	4,35	5,38	4,96	4,32	4,28	4,19	3,83, 1,30	3,38
33	5,70	4,34	5,37	4,95	4,31	4,28	4,18	3,82, 1,29	3,67, 1,22
34	5,68	4,32	5,36	4,95	4,31	4,28	4,20	3,83, 1,28	4,09, 1,21
35	5,80	4,47	5,34	4,97	4,29	4,25	4,18	3,95, 3,96, 1,34	4,23
36	5,68	4,34	5,30	4,92	4,29	4,27	4,18	4,21, 1,27, 1,28	3,37
37	5,67	4,34	5,29	4,92	4,32	4,31	4,18	4,21, 1,27, 1,28	3,66, 1,21
38	5,66	4,32	5,30	4,92	4,31	4,22	4,19	4,27, 1,27, 1,29	4,07, 1,21
39	5,76	4,47	5,28	4,93	4,47	4,13-4,26	4,13-4,26	4,25, 1,32, 1,33	4,21

^aVoir note^a du Tableau III.

TABLEAU V

CONSTANTES DE COUPLAGE (Hz) EN SPECTROMÉTRIE R.M.N.-¹H DES COMPOSÉS **2-13** ET **19-39**^a

Composé	J						
	1,2	2,3	3,4	4,5	5,6a	5,6b	6a,6b
2	3,7	9,8	9,8	9,8	4,1	2,2	12,5
3	3,6	9,3	9,3	9,3	4,0	2,1	12,3
4	3,6	9,3	9,3	9,3	4,0	2,2	12,3
5	3,7	9,9	9,9	9,9	3,8	2,2	12,2
6	3,7	10,2	9,8	10,0	4,2	2,3	12,6
7	4,0	9,7	9,7	9,6	4,0	2,1	12,4
8	4,0	9,8	9,8	9,7	4,1	1,9	12,4
9	4,0	10,0	9,7	9,7	4,0	2,0	12,4
10	4,1	9,7	9,7	10,0	4,0	2,0	12,6
11	4,0	10,0	9,7	9,7	4,1	2,0	12,3
12	8,2	9,4	9,4	9,7	4,5	1,8	12,5
13	8,3	9,5	9,5	10,0	4,4	2,2	12,5
19	7,9	9,3	9,3	9,3	4,8	2,4	12,1
20	8,0	9,5	9,5	9,5	4,7	2,5	12,0
21	8,0	9,5	9,5	9,5	4,9	2,3	12,2
22	7,9	9,3	9,3	9,3	4,7	2,5	12,2
23	8,0	9,4	9,4	9,4	4,9	2,7	12,4
24	7,9	9,5	9,5	9,5	5,0	2,4	12,3
25	8,1	9,4	9,4	9,4	4,7	2,3	12,5
26	8,0	9,5	9,5	9,5	4,6	2,3	12,4
27	5,4	4,4	5,6	9,5	4,7	2,3	11,9
28	5,4	4,4	5,6	9,4	4,8	2,3	12,0
29	5,4	4,4	5,8	9,4	4,8	2,5	11,7
30	5,3	4,2	4,8	9,0			
31	5,4	4,4	5,6	9,0	4,7	2,3	11,9
32	5,3	4,3	5,1	9,7	4,8	2,3	12,1
33	5,3	4,2	5,2	9,7	4,8	2,3	12,1
34	5,5	4,3	5,5	9,5	4,9	2,5	11,5
35	5,3	4,3	4,3	9,0			
36	5,2	3,4	3,4	9,6	4,3	2,8	12,2
37	5,2	3,6	3,6	9,8		2,8	12,3
38	5,3	3,7	3,8	9,7	4,9	2,7	12,3
39	5,3	3,5	3,5	8,5			

^aVoir note^a du Tableau III.

d'une série de composés résultant d'une compétition entre l'alcool accepteur R'OH et l'alcool ROH (obtenu par réarrangement à partir de l'un des intermédiaires **55-57**) est tout à fait envisageable de surcroît. Les produits résultant de cette compétition et les composés hydroxylés en C-2 (**47**) sont, en fait, très minoritaires (<10%) quels que soient l'halogénure de départ, le promoteur métallique ou l'alcool utilisés. L'attaque électrophile sur O-1 ou O-2 (**54**, **53**) conduisant aux intermédiaires **57** et **48** ne constitue, par conséquent, qu'un chemin réactionnel secondaire dans la réaction. L'attaque électrophile sur le groupe OR (**52**), dont pourrait résulter une interconversion entre les substituants *endo* et *exo* du composé **46**, semble également minoritaire comme le montrent la stéréospécificité des ortho-carbonates obtenus et l'absence de glucosides (**60**) portant pour aglycone le groupe-

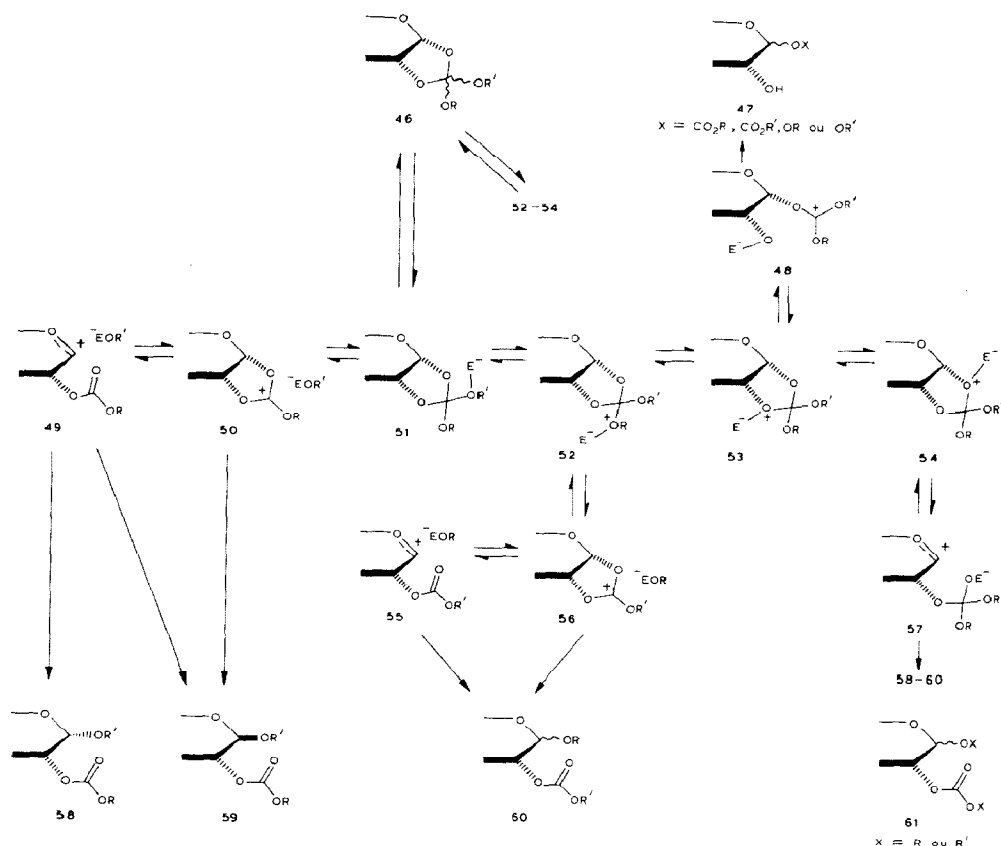


Schéma 2. Intermédiaires et produits de réaction des halogénures de glucosyle 7-11 avec les alcools (R'OH) en présence de catalyseurs métalliques.

ment OR provenant du groupe carbonate (les spectres r.m.n.- 1H des composés correspondants ont été comparés dans les cas où R et R' = Me, Et, 2-Pr (Tableaux III-V).

La série dans laquelle l'alcool R'OH réagit comme accepteur est, au contraire, observée dans toutes les réactions où l'on recueille majoritairement le β -D-glucoside **59** et l'orthocarbonate **46**. L'équilibre $49 \rightleftharpoons 50$ semble, quant à lui, déplacé fortement vers la forme **50** puisque le glucoside de configuration α , s'il est présent (aucun proton anomère n'est observable en r.m.n.- 1H au dessus de δ 5), reste très minoritaire et n'a jamais été séparé des mélanges réactionnels. Ce déplacement vers la forme **50** cyclique est probablement plus important dans le cas

des ions alkoxydioxocarbéniums que dans celui des ions dioxocarbéniums par suite d'un accroissement de l'énergie de résonance dû à la présence d'un atome d'oxygène supplémentaire¹⁵, cette stabilisation de l'intermédiaire **50** pourrait être à l'origine de la haute stéréosélectivité observée dans les réactions de glucosylation et d'orthocarbonatation.

Comme l'ont montré la cinétique de la réaction et les essais de réarrangement acide des orthocarbonates (où l'on retrouve dans les mélanges les deux glucosides **58-60** contrairement au résultat obtenu par glucosylation directe des halogénures **7-11**), les β -D-glucosides ne résultent pas, d'un réarrangement *in situ* de l'orthocarbonate **46** mais d'une attaque directe de l'alcool R'OH sur l'intermédiaire **50**. Ce même intermédiaire peut également être avancé pour la formation de l'orthocarbonate **46** par une voie parallèle et indépendante.

Ces résultats semblent confirmer que les réactions de glucosylation réalisées dans les conditions de Koenigs-Knorr, sur des halogénures de glucosyles possédant un groupe carbonate en C-2, conduisent aux glucosides 1,2-*trans* par attaque directe de l'alcool sur la position anomère de l'ion alkoxydioxocarbénium intermédiaire sans passer par la forme orthocarbonate qui résulterait d'une attaque parallèle et indépendante. Cette conclusion diffère de celle avancée par Garegg *et al.*¹⁴ dans le cas des halogénures de glucopyranosyles estérifiés en C-2 où les glucosides seraient formés par ouverture électrophile d'un orthoester intermédiaire. Cette différence pourrait être attribuée à un accroissement de l'énergie de résonance des intermédiaires alkoxydioxocarbéniums par rapport aux dioxocarbéniums.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Méthodes générales. — Les points de fusion ont été déterminés sur un appareil Büchi et ne sont pas corrigés. Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés sur un polarimètre Perkin-Elmer 241 en cellules de 1 dm. Les spectres i.r. ont été réalisés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 681. Les spectres de r.m.n.-¹H ont été réalisés sur des appareils Bruker AC 200, fonctionnant à 200 MHz, et Bruker AM 300 fonctionnant à 300 MHz et utilisant le tétraméthylsilane comme référence interne; outre les signaux indiqués dans les Tableaux III-V et dans la partie expérimentale, les spectres contiennent ceux correspondants aux groupes acétates. Les chromatographies ont été réalisées sur gel de silice Merck Si 60 (230-400 mesh). Les études cinétiques ont été effectuées sur une colonne de Lichrosorb Si 60 5 μ (Merck) en utilisant comme éluant l'acétate d'éthyle-hexane 1:2 (v/v) sous une pression de 2,5 MPa. Le débit de 1 mL·min⁻¹ est assuré par une pompe Chromatem 380 et la détection par un réfractomètre différentiel Waters R 401. Les microanalyses ont été effectuées par le Laboratoire Central d'Analyses du C.N.R.S. (Solaise, France).

Méthode générale de préparation des 1,3,4,6-tétra-O-acétyl-2-O-alkoxy-carbonyl- α -D-glucopyranoses (2-6). — À une solution de 1,3,4,6-tétra-O-acétyl- α -D-glucopyranose⁴ **1** (5,0 g, 14,37 mmol) dans le dichlorométhane (100 mL) et la

pyridine (45 mL), refroidie à 0°, est ajouté goutte à goutte le chloroformiate d'alkyle (80,0 mmol). Après 4 h d'agitation à température ambiante, le mélange est hydrolysé dans l'eau glacée (50 mL) et extrait au chloroforme. Les extraits organiques sont alors lavés avec une solution diluée de HCl jusqu'à neutralité et séchés (CaCl₂) avant filtration et évaporation. Les produits obtenus sont de pureté suffisante pour être utilisés directement dans l'étape suivante, mais une fraction est chromatographiée (éluant: acétate d'éthyle-hexane 2:3, v/v) dans un but analytique.

1,3,4,6-Tétra-O-acétyl-2-O-méthoxycarbonyl- α -D-glucopyranose (2). — Sirop incolore (95%), $[\alpha]_D^{20} +101^\circ$ (c 2,2, chloroforme); r.m.n.-¹H, voir Tableaux III et V.

Anal. Calc. pour C₁₆H₂₂O₁₂ (406,35): C, 47,29; H, 5,46. Trouvé: C, 47,52; H, 5,63.

1,3,4,6-Tétra-O-acétyl-2-O-éthoxycarbonyl- α -D-glucopyranose (3). — Sirop incolore (98%), $[\alpha]_D^{20} +105^\circ$ (c 1,5, chloroforme); r.m.n.-¹H voir Tableaux III et V.

Anal. Calc. pour C₁₇H₂₄O₁₂ (420,37): C, 48,57; H, 5,75. Trouvé: C, 48,67; H, 5,89.

1,3,4,6-Tétra-O-acétyl-2-O-(isopropoxycarbonyl)- α -D-glucopyranose (4). — Sirop incolore (98%), $[\alpha]_D^{20} +103^\circ$ (c 2,5, chloroforme); r.m.n.-¹H, voir Tableaux III et V.

Anal. Calc. pour C₁₈H₂₆O₁₂ (406,40): C, 49,77; H, 6,03. Trouvé: C, 47,75; H, 6,03.

1,3,4,6-Tétra-O-acétyl-2-O-(2,2,2-trichloroéthoxycarbonyl)- α -D-glucopyranose (5). — Sirop incolore (95%), $[\alpha]_D^{20} +86^\circ$ (c 2,8, chloroforme); r.m.n.-¹H, voir Tableaux III et V.

Anal. Calc. pour C₁₇H₂₁Cl₃O₁₂ (523,71): C, 38,99; H, 4,04. Trouvé: C, 38,87; H, 3,98.

1,3,4,6-Tétra-O-acétyl-2-O-allyloxycarbonyl- α -D-glucopyranose (6). — Sirop incolore (97%), $[\alpha]_D^{20} +98^\circ$ (c 2,8, chloroforme); r.m.n.-¹H, voir Tableaux III et V.

Anal. Calc. pour C₁₈H₂₄O₁₂ (432,38): C, 50,00; H, 5,59. Trouvé: C, 49,87; H, 5,61.

Méthode générale de préparation des bromures de 3,4,6-tri-O-acétyl-2-O-alkoxycarbonyl- α -D-glucopyranosyle (7-11). — Le dérivé carbonaté **2-6** (2,0 mmol) en solution dans l'acide acétique (10 mL) contenant de l'anhydride acétique (0,1 mL) est mis en réaction à température ambiante avec une solution de HBr (33%) dans l'acide acétique (2 mL). Après 5 h d'agitation à température ambiante, le mélange est lavé avec une solution aqueuse diluée de NaHCO₃, refroidie à 0°, jusqu'à neutralisation. Après séchage (CaCl₂) et évaporation, le bromure de glucopyranosyle (**7-11**) est recueilli avec un rendement pratiquement quantitatif dans un état de pureté suffisant (r.m.n.-¹H, voir Tableau III) pour être utilisé directement dans les réactions ultérieures.

1,3,4,6-Tétra-O-acétyl-2-O-méthoxycarbonyl- β -D-glucopyranose (12). — Le bromure de glucosyle **7** (2,0 g, 4,68 mmol), en solution dans l'acide acétique glacial

(10 mL), est traité pendant 3 h à température ambiante par l'acétate mercurique (1,65 g, 5,18 mmol). Après filtration, le mélange hydrolysé à l'eau glacée, est extrait au chloroforme et lavé avec une solution diluée de NaHCO_3 avant séchage et évaporation. Le produit récupéré est chromatographié sur gel de silice (éluant: acétate d'éthyle-hexane 2:3, v/v); rendement 72%, $[\alpha]_D^{20} +18,7^\circ$ (c 0,8, chloroforme); r.m.n.- ^1H , voir Tableaux III et V.

Anal. Calc. pour $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_{12}$ (406,35): C, 47,29; H, 5,46. Trouvé: C, 47,52; H, 5,63.

1,3,4,6-Tétra-O-acétyl-2-O-allyloxycarbonyl- β -D-glucopyranose (13). — Le même mode opératoire que précédemment, appliqué au bromure de glucosyle **11** permet d'obtenir, après chromatographie, le composé **13** avec un rendement de 68%; produit cristallisé blanc, p.f. 95–96°, $[\alpha]_D^{20} +18,4^\circ$ (c 2,0, chloroforme); r.m.n.- ^1H , voir Tableaux III et V.

Anal. Calc. pour $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_{12}$ (432,38): C, 50,00; H, 5,59. Trouvé: C, 50,30; H, 5,41.

Glucosylations réalisées à partir des halogénures de D-glucopyranosyles 7–11. — Le bromure de D-glucosyle (2,2 mol) et le promoteur métallique de la réaction (2,3 mmol) sont séchés sous vide, en présence de P_2O_5 , pendant 24 h dans un réacteur préalablement porté à 150° pendant 48 h. Après mise sous N_2 sec du mélange, le solvant (20 mL) et éventuellement la 2,4,6-triméthylpyridine (Tableau I) sont introduits dans le réacteur à l'aide d'une seringue et cette addition est suivie immédiatement de celle de l'alcool (2,2 mmol). La réaction, réalisée sous un faible débit de N_2 sec, à température ambiante et à l'abri de la lumière est suivie en chromatographie sur plaques de gel de silice. Après disparition du produit de départ (4–18 h), le mélange est filtré sur Célite, le précipité est rincé au chloroforme et les extraits chloroformiques lavés à l'eau et séchés (CaCl_2). Après évaporation, l'huile obtenue est chromatographiée sur colonne de gel de silice (éluant: acétate d'éthyle-hexane 2:3, v/v). Les orthocarbonates (**27–40**), élués en premiers (R_F 0,70), sont suivis par les β -D-glucosides (**19–26**; R_F 0,65); dans le cas où le promoteur métallique est le 4-toluènesulfonate d'argent, les 4-toluènesulfonates **42–45** sont élués en dernier lieu (R_F 0,60). Ces derniers composés n'ont été caractérisés que partiellement grâce à leurs paramètres r.m.n.- ^1H : δ 7,8 et 7,4 (2 d, 4 H, arom.), 6,10 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,8 Hz, H-1), 5,47 (t, 1 H, $J_{3,4}$ 9,5 Hz, H-3), 5,08 (t, 1 H, $J_{4,5}$ 9,5 Hz, H-4), 4,77 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 9,5 Hz, H-2), 4,30–3,55 (m, 3 H, H-5,6a,6b), 2,43 (s, 3 H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$).

Méthyl-3,4,6-tri-O-acétyl-2-O-méthoxycarbonyl- β -D-glucopyranoside (19) et ($^2\text{H}_3$)méthyl-3,4,6-tri-O-acétyl-2-O-méthoxycarbonyl- β -D-glucopyranoside (22). — Ces composés sont obtenus avec un rendement de 93% à partir du bromure **7** en utilisant le cyanure mercurique comme promoteur et le méthanol ou le tri-déutériométhanol comme alcool; sirops incolores, $[\alpha]_D^{20} -1,4^\circ$ (c 2,2, chloroforme); r.m.n.- ^1H , voir Tableaux III et V.

Anal. Calc. pour $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (378,34): C, 47,62; H, 5,86. Trouvé: C, 47,51; H, 5,97.

Éthyl-3,4,6-tri-O-acétyl-2-O-méthoxycarbonyl-β-D-glucopyranoside (20). — Ce composé est obtenu avec un rendement de 89% à partir du bromure **7** en utilisant le cyanure mercurique comme promoteur; sirop incolore, $[\alpha]_D^{20} -7,8^\circ$ (c 2,5, chloroforme); r.m.n.-¹H, voir Tableaux III et V.

Anal. Calc. pour C₁₆H₂₄O₁₁ (392,36): C, 48,98; H, 6,17. Trouvé: C, 48,81; H, 6,10.

Isopropyl-3,4,6-tri-2-O-méthocarbonyl-β-D-glucopyranoside (21). — Ce composé est obtenu avec un rendement de 94% à partir du bromure **7** en utilisant le cyanure mercurique comme promoteur; sirop incolore, $[\alpha]_D^{20} -11,3^\circ$ (c 1,9, chloroforme); r.m.n.-¹H, voir Tableaux III et V.

Anal. Calc. pour C₁₇H₂₆O₁₁ (406,39): C, 50,24; H, 6,45. Trouvé: C, 50,54; H, 6,58.

Méthyl-3,4,6-tri-O-acétyl-2-O-éthoxycarbonyl-β-D-glucopyranoside (23). — Ce composé est obtenu avec un rendement de 84% à partir du bromure **8** en utilisant le complexe triflate d'argent-2,4,6-triméthylpyridine (1:1) comme promoteur; sirop incolore, $[\alpha]_D^{20} -4,4^\circ$ (c 1,9, chloroforme); r.m.n.-¹H, voir Tableaux III et V.

Anal. Calc. pour C₁₆H₂₄O₁₁ (392,36): C, 48,98; H, 6,17. Trouvé: C, 48,98; H, 6,36.

Isopropyl-3,4,6-tri-O-acétyl-2-O-éthoxycarbonyl-β-D-glucopyranoside (24). — Ce composé est obtenu avec un rendement de 53% à partir du bromure **8** en utilisant le complexe triflate d'argent-2,4,6-triméthylpyridine (2:1) comme promoteur; sirop incolore, $[\alpha]_D^{20} -13,8^\circ$ (c 2,6, chloroforme); r.m.n.-¹H, voir Tableaux III et V.

Anal. Calc. pour C₁₈H₂₈O₁₁ (420,42): C, 51,43; H, 6,71. Trouvé: C, 51,21; H, 6,54.

Méthyl-3,4,6-tri-O-acétyl-2-O-isopropoxycarbonyl-β-D-glucopyranoside (25). — Ce composé est obtenu avec un rendement de 64% à partir du bromure **9** en utilisant le cyanure mercurique comme promoteur; sirop incolore, $[\alpha]_D^{20} -10,2^\circ$ (c 0,9, chloroforme); r.m.n.-¹H, voir Tableaux III et V.

Anal. Calc. pour C₁₇H₂₆O₁₁ (406,39): C, 50,24; H, 6,45. Trouvé: C, 49,93; H, 6,28.

Éthyl-3,4,6-tri-O-acétyl-2-O-isopropoxycarbonyl-β-D-glucopyranoside (26). — Ce composé est obtenu avec un rendement de 34% à partir du bromure **9** en utilisant le complexe triflate d'argent-2,4,6-triméthylpyridine (2:1) comme promoteur; sirop incolore, $[\alpha]_D^{20} -11,2^\circ$ (c 1,3, chloroforme); r.m.n.-¹H, voir Tableaux III et V.

Anal. Calc. pour C₁₈H₂₈O₁₁ (420,42): C, 51,43; H, 6,71. Trouvé: C, 51,16; H, 6,49.

3,4,6-Tri-O-acétyl-1,2-O-diméthoxyorthocarbonyl-α-D-glucopyranose (27) et 3,4,6-tri-O-acétyl-1,2-O-[[exo-(²H₃)méthoxy]méthoxyorthocarbonyl]-α-D-glucopyranose (31). — Ces composés sont obtenus avec un rendement de 28% à partir du bromure de glucosyle **7** en utilisant le complexe triflate d'argent-2,4,6-triméthyl-

pyridine (1:1) comme promoteur et le méthanol ou le ($^2\text{H}_3$)méthanol comme alcool. Les caractéristiques du produit **27** sont en accord avec celles décrites dans la littérature¹²; sirops incolores, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +56^\circ$ (c 2,1, chloroforme); r.m.n.- ^1H , voir Tableaux IV et V.

Anal. Calc. pour $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (378,34): C, 47,62; H, 5,86. Trouvé: C, 47,69; H, 5,87.

3,4,6-Tri-O-acétyl-1,2-O-[(exo-éthoxy)méthoxyorthocarbonyl]- α -D-glucopyranose (28). — Ce composé est obtenu avec un rendement de 23% à partir du bromure de glycosyle **7** en utilisant le complexe triflate d'argent-2,4,6-triméthylpyridine (1:1) comme promoteur; sirop incolore, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +69^\circ$ (c 1,8, chloroforme); r.m.n.- ^1H , voir Tableaux IV et V.

Anal. Calc. pour $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_{11}$ (392,36): C, 48,98; H, 6,17. Trouvé: C, 49,05; H, 6,28.

3,4,6-Tri-O-acétyl-1,2-O-[(exo-isopropoxy)méthoxyorthocarbonyl]- α -D-glucopyranose (29). — Ce composé est obtenu avec un rendement de 63% à partir du bromure de glycosyle **7** en utilisant le 4-toluènesulfonate d'argent comme promoteur; cristaux blancs, p.f. 72° , $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +60^\circ$ (c 2,7, chloroforme); r.m.n.- ^1H , voir Tableaux IV et V.

Anal. Calc. pour $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_{11}$ (406,39): C, 50,24; H, 6,45. Trouvé: C, 50,36; H, 6,40.

3,4,6-Tri-O-acétyl-1,2-O-[méthoxy(exo-2,2,2-trichloroéthoxy)carbonyl]- α -D-glucopyranose (30). — Ce composé est obtenu avec un rendement de 24% à partir du bromure de glycosyle **7** en utilisant le 4-toluènesulfonate d'argent comme promoteur; sirop incolore, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +38^\circ$ (c 1,5, chloroforme); r.m.n.- ^1H , voir Tableaux IV et V.

Anal. Calc. pour $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{Cl}_3\text{O}_{11}$ (495,70): C, 38,77; H, 4,27; Cl, 21,46. Trouvé: C, 38,97; H, 4,26; Cl, 21,03.

3,4,6-Tri-O-acétyl-1,2-O-[éthoxy(exo-méthoxy)orthocarbonyl]- α -D-glucopyranose (32). — Ce composé est obtenu avec un rendement de 92% à partir du bromure de glycosyle **8** en utilisant le 4-toluènesulfonate d'argent comme promoteur; sirop incolore, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +61^\circ$ (c 2,2, chloroforme); r.m.n.- ^1H , voir Tableaux IV et V.

Anal. Calc. pour $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_{11}$ (392,35): C, 48,98; H, 6,17. Trouvé: C, 48,80; H, 6,19.

3,4,6-Tri-O-acétyl-1,2-O-diéthoxyorthocarbonyl- α -D-glucopyranose (33). — Ce composé est obtenu avec un rendement de 75% à partir du bromure de glycosyle **8** en utilisant le 4-toluènesulfonate d'argent comme promoteur; sirop incolore, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +62^\circ$ (c 2,0, chloroforme); r.m.n.- ^1H , voir Tableaux IV et V.

Anal. Calc. pour $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_{11}$ (406,39): C, 50,24; H, 6,45. Trouvé: C, 50,24; H, 6,52.

3,4,6-Tri-O-acétyl-1,2-O-[éthoxy(exo-isopropoxy)orthocarbonyl]- α -D-glucopyranose (34). — Ce composé est obtenu avec un rendement de 61% à partir du bromure de glycosyle **8** en utilisant le 4-toluènesulfonate d'argent comme

promoteur; cristaux blancs, p.f. 79°, $[\alpha]_D^{20} +79^\circ$ (c 1,2, chloroforme); r.m.n.- ^1H , voir Tableaux IV et V.

Anal. Calc. pour $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_{11}$ (420,42): C, 51,43; H, 6,71. Trouvé: C, 51,61; H, 6,74.

3,4,6-Tri-O-acétyl-1,2-O-[éthoxy(exo-2,2,2-trichloroéthoxy)orthocarbonyl]- α -D-glucopyranose (35). — Ce composé est obtenu avec un rendement de 17% à partir du bromure de glycosyle **8** en utilisant le 4-toluènesulfonate d'argent comme promoteur; sirop incolore, $[\alpha]_D^{20} +45^\circ$ (c 2,2, chloroforme); r.m.n.- ^1H , voir Tableaux IV et V.

Anal. Calc. pour $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{Cl}_3\text{O}_{11}$ (509,73): C, 40,06; H, 4,55; Cl, 20,87. Trouvé: C, 40,07; H, 4,41; Cl, 20,82.

3,4,6-Tri-O-acétyl-1,2-O-[isopropoxy(exo-méthyl)orthocarbonyl]- α -D-glucopyranose (36). — Ce composé est obtenu avec un rendement de 95% à partir du bromure de glycosyle **9** en utilisant le 4-toluènesulfonate d'argent comme promoteur; sirop incolore, $[\alpha]_D^{20} +67^\circ$ (c 2,7, chloroforme); r.m.n.- ^1H , voir Tableaux IV et V.

Anal. Calc. pour $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_{11}$ (406,39): C, 50,24; H, 6,45. Trouvé: C, 50,11; H, 6,46.

3,4,6-Tri-O-acétyl-1,2-O-[isopropoxy(exo-éthoxy)orthocarbonyl]- α -D-glucopyranose (37). — Ce composé est obtenu avec un rendement de 84% à partir du bromure de glycosyle **9** en utilisant le 4-toluènesulfonate d'argent comme promoteur; cristaux blancs, p.f. 52°, $[\alpha]_D^{20} +44^\circ$ (c 2,3, chloroforme); r.m.n.- ^1H , voir Tableaux IV et V.

Anal. Calc. pour $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_{11}$ (420,42): C, 51,43; H, 6,71. Trouvé: C, 51,51; H, 6,64.

3,4,6-Tri-O-acétyl-1,2-O-(diisopropoxyorthocarbonyl)- α -D-glucopyranose (38). — Ce composé est obtenu avec un rendement de 56% à partir du bromure de glycosyle **9** en utilisant le 4-toluènesulfonate d'argent comme promoteur; cristaux blancs, p.f. 67°, $[\alpha]_D^{20} +45^\circ$ (c 2,1, chloroforme); r.m.n.- ^1H , voir Tableaux IV et V.

Anal. Calc. pour $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_{11}$ (434,44): C, 52,53; H, 6,96. Trouvé: C, 51,35; H, 6,89.

3,4,6-Tri-O-acétyl-1,2-O-[isopropoxy(exo-2,2,2-trichloroéthoxy)orthocarbonyl]- α -D-glucopyranose (39). — Ce composé est obtenu avec un rendement de 20% à partir du bromure de glycosyle **9** en utilisant le 4-toluènesulfonate d'argent comme promoteur; sirop incolore, $[\alpha]_D^{20} +42^\circ$ (c 1,1, chloroforme); r.m.n.- ^1H , voir Tableaux IV et V.

Anal. Calc. pour $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{Cl}_3\text{O}_{11}$ (523,75): C, 41,28; H, 4,81; Cl, 20,31. Trouvé: C, 41,51; H, 4,71; Cl, 20,79.

3,4,6-Tri-O-acétyl-1,2-O-carbonyl- α -D-glucopyranose (41). — Le bromure de glucosyle **11** (1,232 g, 2,73 mmol) en solution dans le dichlorométhane (10 mL) et le méthanol (0,1 mL) est traité pendant 4 h à température ambiante par SnCl_4 (2,73 mmol) en présence de tamis moléculaire 5Å. Après filtration, le mélange est lavé avec une solution diluée de NaHCO_3 , séché (CaCl_2) et évaporé avant chromato-

graphie sur gel de silice (éluant: acétate d'éthyle-hexane 1:1, v/v); **41**, recueilli sous forme d'un sirop incolore, est difficile à obtenir avec un haut degré de pureté; sa structure peut néanmoins être confirmée par ses spectres i.r. et r.m.n.- ^1H , $[\alpha]_D^{20} +21,5^\circ$ (c 4,4, chloroforme); $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$ 1820 (C=O, carbonate cyclique à cinq chaînons) et 1740 (C=O, acétate); r.m.n.- ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): δ 6,09 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 6,4 Hz, H-1), 5,25 (t, 1 H, $J_{2,3} = J_{3,4}$ 3,0 Hz, H-3), 4,99 (ddd, 1 H, $J_{2,4}$ 1,1, $J_{4,5}$ 7,7 Hz, H-4), 4,75 (ddd, 1 H, H-2), 4,00 (m, 1 H, $J_{5,6a}$ 5,2, $J_{5,6b}$ 3,8 Hz, H-5), 4,27 (m, 1 H, $J_{6a,6b}$ 12,2 Hz, H-6a), 4,24 (m, 1 H, H-6b); les fréquences de vibration i.r. sont en accord avec celles décrites par Komura *et al.*¹⁶ pour des composés analogues; les paramètres r.m.n.- ^1H suggèrent une conformation voisine de celle des dérivés de type 1,2-*O*-alkylidène- α -D-glucopyranose¹⁷.

RÉFÉRENCES

- 1 P. BOULLANGER, J. BANOUB, ET G. DESCOTES, *Can. J. Chem.*, 65 (1987) 1343-1348.
- 2 A. F. BOCHKOV ET G. E. ZAIKOV, *Chemistry of the O-Glycosidic Bond: Formation and Cleavage*, Pergamon Press, New York, 1979, pp. 16-48.
- 3 J. E. WALLACE ET L. R. SCHROEDER, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1977) 795-802.
- 4 B. HELFERICH ET J. ZIRNER, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 2604-2611.
- 5 A. F. COOK, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 3589-3593.
- 6 P. BOULLANGER, P. CHATELARD, G. DESCOTES, M. KLOOSTERMAN, ET J. H. VAN BOOM, *J. Carbohydr. Chem.*, 5 (1986) 541-559.
- 7 H. G. FLETCHER, JR., *Methods Carbohydr. Chem.*, 2 (1963) 226-228.
- 8 M. L. WOLFROM ET A. THOMSON, *Methods Carbohydr. Chem.*, 2 (1963) 211-215.
- 9 W. KOENIGS ET E. KNORR, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 34 (1901) 957-981.
- 10 S. HANESSIAN ET J. BANOUB, *Carbohydr. Res.*, 59 (1977) 261-267.
- 11 J. BANOUB ET D. R. BUNDLE, *Can. J. Chem.*, 57 (1979) 2091-2097.
- 12 R. U. LEMIEUX ET A. R. MORGAN, *Can. J. Chem.*, 43 (1965) 2199-2204.
- 13 J. BANOUB, P. BOULLANGER, M. POTIER, ET G. DESCOTES, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1986) 4145-4148.
- 14 P. J. GAREGG, P. KONRADSSON, I. KVARNSTROM, T. NORBERG, S. C. T. SVENSSON, ET B. WIGILIUS, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, 39 (1985) 569-577.
- 15 U. PINDUR, J. MULLER, C. FLO, ET H. WITZEL, *Chem. Soc. Rev.*, 16 (1987) 75-87.
- 16 H. KOMURA, T. YOSHINO, ET Y. ISHIDO, *Carbohydr. Res.*, 40 (1975) 391-395.
- 17 C. FOCES-FOCES, A. ALEMANY, M. BERNABE, ET M. MARTIN-LOMAS, *J. Org. Chem.*, 45 (1980) 3502-3506.