

DÉTERMINATION DES SITES D'OXYDATION DES DÉRIVÉS DU α -D-GLUCOFURANOSE UTILISÉS COMME DONNEURS*

GÉRARD DESCOTES, DENIS SINOU ET JEAN-PIERRE PRALY

Laboratoire de Chimie Organique II, Université Claude Bernard, Lyon I, E.S.C.I.L., Équipe de Recherche Associée au C.N.R.S. No 689, 69621 Villeurbanne (France)

(Reçu le 21 juillet 1978; accepté sous forme modifiée le 8 février 1979)

ABSTRACT

The sites of oxidation, by catalytic transfer of H, of derivatives of 1,2-*O*-isopropylidene- α -D-glucofuranose suggest a regiospecific reaction. Compounds having vicinal hydroxyl groups at C-5 and C-6, or at C-3 and C-5, are oxidized at OH-5, whereas compounds having two hydroxyl groups at C-3 and C-6 or three hydroxyl groups give first aldehydes and then lactones.

SOMMAIRE

La détermination des sites d'oxydation des dérivés du 1,2-*O*-isopropylidène- α -D-glucofuranose utilisés comme donneurs d'hydrogène dans la réaction de transfert catalytique d'hydrogène indique une régiospécificité de l'oxydation. Les sucres possédant deux groupes hydroxyles voisins en C-5 et C-6 ou en C-3 et C-5 conduisent à des produits de mono-oxydation en C-5, alors que ceux possédant deux groupes hydroxyles plus éloignés en C-3 et C-6 ou trois groupes hydroxyles subissent une transformation en aldéhydes puis en lactones.

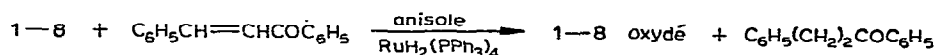
INTRODUCTION

De précédentes publications¹⁻⁴ ont montré que les monosaccharides et polyols pouvaient être utilisés comme donneurs d'hydrogène dans la réaction de transfert catalytique d'hydrogène sur des accepteurs tels que les énones. La réduction de l'énone était régiospécifique (saturation de la double liaison carbonée) et quantitative avec certains dérivés du D-glucofuranose. L'objet de cette étude est de préciser la régiosélectivité de l'oxydation des groupes hydroxyles des sucres et d'évaluer cette nouvelle méthode d'oxydation catalytique des sucres par rapport aux oxydations chimiques généralement utilisées⁵. Les sucres étudiés ont été les dérivés du 1,2-*O*-isopropylidène- α -D-glucofuranose 1-7 ainsi que le 1,2-*O*-isopropylidène- β -L-idofuranose (8).

*Transfert Catalytique d'Hydrogène, VI.

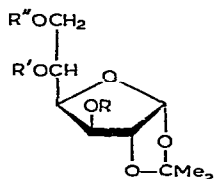
RÉSULTATS ET DISCUSSION

La réaction de transfert d'hydrogène avec les dérivés du D-glucofuranose utilisés comme donneurs peut se résumer par la réaction du Schéma 1. Les essais effectués (Tableau I) à différentes températures (25° à 150°) pour des taux d'accepteurs variables (1 à 6) indiquent que le taux de transformation de la 1,3-diphényl-2-propène-



9

Schéma 1

1 R = H, R' = R'' = CMe₂

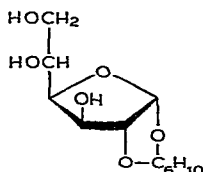
2 R = Me, R' = R'' = H

3 R = R' = H, R'' = Me

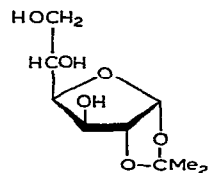
4 R = R' = H, R'' = Ac

5 R = R'' = H, R' = Me

6 R = R' = R'' = H



7



8

TABLEAU I

TRANSFERT D'HYDROGÈNE À L'AIDE DES 1-8^a

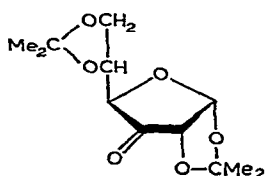
Composé	Temp. (°)	Proportion		Durée (h)	Réduct. de 9 (%)	Comp. (%)	Comp. isolé	
		9/1-8	1-8/catal.				No.	Rdt. (%) ^c
1	110	1	50	6	20	20	10	15
	100	6	50	24	28 ^b			
2	100	2	25	1,25	50	62	11	25
	25	2	25	22	26	21		21
3	100	2	25	17	21	42	12	24
	25	2	25	12	16	25		21
4	60	2	25	18	32	35	13	30
5	150	2	25	3	80	70	19	60
	25	2	25	24	66	52		50
6	150	1	50	3	100	70	20	18
							21	18
7	150	1	50	17	82	82	14	18
							15	15
8	150	1	50	0,5	100	60	20	3
							21	25

^aConcentration de 1-8, 0,1M; accepteur 9; catalyseur RuH₂(PPh₃)₄; solvant: anisole. ^bPourcentage ramené à la stoechiométrie. ^cCalculé sur le taux de composé engagé.

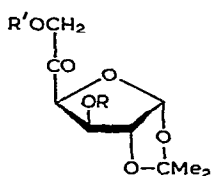
1-one (chalcone) (9) est très faible pour les osides à un seul groupe hydroxyle (1), augmente légèrement avec les dérivés à deux groupes hydroxyles (2, 3, 4), pour devenir élevé lorsque l'oside présente deux groupes hydroxyles en C-3 et C-6 (5) ou trois groupes hydroxyles (6, 7, 8). Le taux de transformation maximum est obtenu avec 6 et 8 à température élevée comme cela avait été précédemment signalé^{1,2}.

L'isolement des sucres oxydés résultant de la réaction de transfert d'hydrogène a permis de préciser la régiosélectivité de l'oxydation des sites hydroxylés des dérivés du D-glucofuranose.

Le taux de transformation du dérivé à groupe hydroxyle isolé 1 en 1,2:5,6-di-*O*-isopropylidène- α -D-*ribo*-hexofuranose-3-ulose (10) reste faible quel que soit le temps de chauffage ou le taux d'accepteur. La présence de 10 ne paraît pas être un poison catalytique puisque l'addition, en cours de réaction, de 6 provoque une réduction immédiate de la chalcone (9). La réaction de transfert est donc limitée du fait de la résistance^{5,6} du groupe hydroxyle *endo* à l'oxydation.



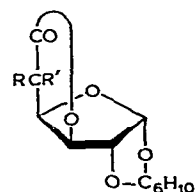
10



11 R = Me, R' = H

12 R = H, R' = Me

13 R = H, R' = Ac



14 R = OH, R' = H

15 R = H, R' = OH

Les sucres à deux groupes hydroxyles en 5, 6 (2) et en 3, 5 (3, 4) conduisent par transfert d'hydrogène à une mono-oxydation régiospécifique qui demeure limitée à température ordinaire. En effet, les cétosucres 11, 12 et 13 sont isolés avec des faibles rendements (~25%), compte tenu des dégradations thermique observées plus particulièrement pour 11. La structure des composés 11, 12 et 13 a été déterminée par r.m.n. (Tableau II). En effet, le cétosucre 11 présente pour le proton hydroxylique un triplet à 4,70 p.p.m. ($J_{\text{OH},6} = 5,6$ Hz) et pour H-6 et H-6' un doublet à 4,25 p.p.m. ($J_{6,\text{OH}} = 5,6$ Hz). Par addition d'acide trifluoroacétique, on n'observe plus qu'un singulet à 4,30 p.p.m., tandis que le signal à 4,70 p.p.m. disparaît. D'autre part, H-4 donne uniquement un doublet par couplage avec H-3. De même, les cétosucres 12 et 13 présentent un doublet pour le proton hydroxylique (5,72 p.p.m. et 5,82 p.p.m. respectivement) et un quadruplet pour le proton H-3 (4,39 et 4,31 p.p.m.) par couplage avec le proton hydroxylique et H-2. Par addition d'acide trifluoroacétique, ce quadruplet se transforme en doublet.

Le dérivé 5 constitue un donneur à groupes hydroxyles plus éloignés en 3,6 qui est transformé en D-glucuronolactone 19 qui résulte de l'oxydation de OH-6, suivie d'une nouvelle oxydation de l'hémiacétal ainsi obtenu. Cette oxydation du groupe hémiacétalique par transfert d'hydrogène se complique de processus parasites

TABLEAU II

VALEUR DES DÉPLACEMENTS CHIMIQUES DES PROTONS DE **11-13** EN R.M.N.^a

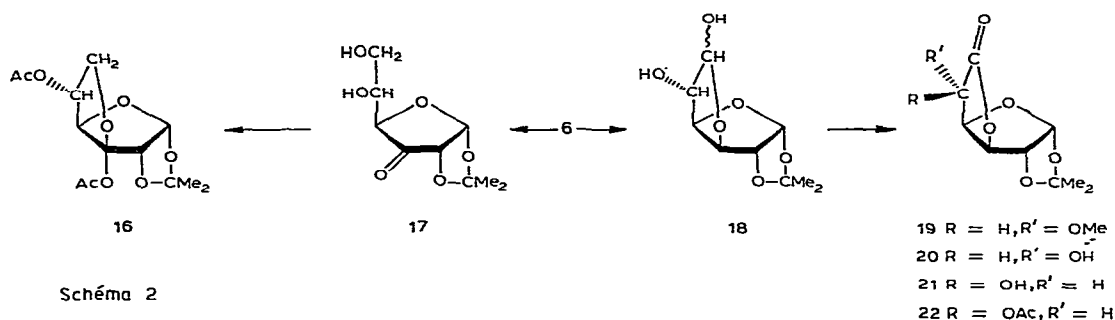
Protons	Composé		
	11	12	13
H-1	6,0d $J_{1,2}$ 3,4	6,02d $J_{1,2}$ 3,5	6,03d $J_{1,2}$ 3,0
H-2	4,75d $J_{2,1}$ 3,4	4,49d $J_{2,1}$ 3,5	4,48d $J_{2,1}$ 3,0
H-3	4,17d $J_{3,4}$ 3,7	4,39q $J_{3,4}$ 3,4 $J_{3,OH}$ 5,0 +F ₃ CCO ₂ H:4,39d	4,31q $J_{3,4}$ 3,0 $J_{3,OH}$ 5,0 +F ₃ CCO ₂ H:4,31d
H-4	4,81d $J_{4,3}$ 3,7	4,64d $J_{4,3}$ 3,4	4,63d $J_{4,3}$ 3,0
H-6, H-6'	4,25d $J_{6,OH}$ 5,6 +F ₃ CCO ₂ H 4,3s	4,27s	4,87s 4,89s
OH	4,70t $J_{OH,6}$ 5,6 ^b	5,72d $J_{OH,3}$ 5,0 ^b	5,82s $J_{OH,3}$ 5 ^b
OMe	3,33s	3,37s	
Ac			2,09s
C(Me) ₂	1,30s 1,45s	1,32s 1,45s	1,26s 1,40s

^a100 MHz, solution dans diméthyl sulfoxyde-*d*₆; *J* en Hz. ^bDisparaît avec addition d'acide trifluoroacétique (F₃CCO₂H).

de dismutation⁷ qui peuvent justifier les taux de réduction encore limités de la chalcone (**9**).

Par contre, si la réactivité décroissante⁸ de OH-5 et -3 permet de justifier la formation des cétosucres **12** et **13**, l'obtention du seul cétosucre **11** paraît plus surprenante compte tenu de la plus grande réactivité du groupe hydroxyle primaire signalée pour **5**. L'oxydation en C-5 peut cependant résulter d'une isomérisation d'un hexodialdose intermédiaire en **11** selon des processus déjà observés⁹.

L'oxydation des dérivés à trois groupes hydroxyles **6-8** est plus complexe puisque la nature des produits formés varie en fonction de la durée et de la température du traitement. Ainsi, à 150° durant 3 h, on obtient deux produits, à savoir la D-glucuronolactone **20** et la L-iduronolactone **21** (**14** et **15** dans le cas de **7**). Si la formation de **20** peut se justifier par l'oxydation préalable du groupe hydroxyle primaire, suivie d'une oxydation de l'hémiacétal **18** formé en lactone, l'obtention de **21** est plus surprenante et ne semble pas intervenir lors d'oxydations chimiques de **6** par l'acide chromique⁷ ou le carbonate d'argent sur Cérite^{10,11}. Ce résultat permet de justifier l'isomérisation précédemment supposée pour le transfert avec **2** et d'envisager une épimérisation au niveau de C-5 par un intermédiaire de type énediol. Cette isomérisation a été retrouvée en utilisant le L-idofuranose **8** comme donneur, ce qui permet de confirmer l'identification de la L-iduronolactone **21**. Néanmoins, dans ce



dernier cas, le transfert ne provoque qu'un faible taux de transformation en D-glucuronolactone **20** (rdt. 28%; rapport **21** à **20**: 91:9). L'ensemble de ces résultats, confirmé pour **7**, peut s'interpréter par le Schéma 2.

Quelle que soit la température utilisée pour la réaction de transfert (50° durant 24 h ou 150° durant 15 min), les produits de mono-oxydation de **6** correspondent à l'hémiacétal **18** caractérisé par r.m.n., et par ses constantes physiques analogues à celles données par Theander¹⁰, ainsi qu'au céto sucre **17** oxydé en C-3 et caractérisé sous forme acétylée. L'isolement de l'hémiacétal **18** permet donc de conclure à une oxydation privilégiée du groupe hydroxyle primaire accompagnée d'une épimérisation au niveau de C-5, puis d'une nouvelle oxydation de l'hémiacétal formé en lactones **20** et **21**.

En conclusion, la réaction de transfert d'hydrogène avec l'aide des dérivés du 1,2-*O*-isopropylidène- α -D-glucofuranose (**1**) est applicable aux acétonides et acétates et donne les meilleurs rendements pour des composés à plusieurs groupes hydroxyles libres. Dans ces cas, le groupe hydroxyle primaire est initialement oxydé en aldéhyde puis, lorsque la formation d'hémi-acétal est possible, transformé en lactone. Si l'hémi-acétalisation n'est pas possible, l'aldéhyde peut s'isomériser en ald-5-ulose. Quand le groupe hydroxyle primaire est protégé, l'oxydation est régiospécifique au niveau de C-5. Néanmoins, les conditions opératoires et les processus plus complexes d'oxydoréduction limitent l'intérêt synthétique de la réaction de transfert pour l'oxydation des sucres.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Matériel. — Le catalyseur $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ a été préparé selon le mode opératoire décrit par Levison et Robinson¹². L'anisole est purifié par distillation sur NaH sous azote et conservé sous azote.

Le 1,2;5,6-di-*O*-isopropylidène- α -D-glucofuranose¹³ (**1**), le 1,2-*O*-isopropylidène-3-*O*-méthyl- α -D-glucofuranose¹⁴ (**2**), le 1,2-*O*-isopropylidène-6-*O*-méthyl- α -D-glucofuranose¹⁵ (**3**), le 6-*O*-acétyl-1,2-*O*-isopropylidène- α -D-glucofuranose¹⁶ (**4**), le 1,2-*O*-isopropylidène-5-*O*-méthyl- α -D-glucofuranose¹⁷ (**5**), le 1,2-*O*-isopropylidène- α -D-glucofuranose¹³ (**6**), le 1,2-*O*-cyclohexylidène- α -D-glucofuranose¹⁸ (**7**) et le 1,2-*O*-isopropylidène- β -L-idofuranose¹⁹ (**8**) sont préparés selon des méthodes décrites

dans la littérature et purifiés soit par recristallisation, soit par chromatographie sur colonne de silice.

Mode opératoire général. — Une mélange de glucide (2 mmol), de 1,3-diphényl-2-propène-1-one (chalcone, **9**) (832 mg, 4 mmol) et de $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ (46 mg, 40 μmol) dans l'anisole (20 mL) sont chauffés à 100° sous azote dans un réacteur de 50 mL. Des prélèvements sont effectués à intervalles réguliers et analysés en chromatographie en phase vapeur (Intersmat IGC 112 F à ionisation de flamme) sur une colonne (2 m) de U.C.W. 98 à 10% et en chromatographie en couche mince (silice; éluant: acétate d'éthyle-hexane). À la fin de la réaction, le solvant est éliminé sous vide partiel (1 mm Hg) et le résidu est chromatographié sur une colonne de silice (longueur 60 cm). La phase mobile est hexane-acétate d'éthyle 1:1 (v/v) (pour **11-14**). Quand la différence de polarité des différents composés à séparer est plus importante (**6**, **7**, **12**, **14**, **15**, **20** et **21**), le recours au gradient d'élution est nécessaire: le mélange initial acétate d'éthyle-hexane 1:1 (v/v) est progressivement enrichi en acétate d'éthyle pur. Nous avons utilisé aussi acétate d'éthyle-éther de pétrole¹⁰ 1:1 (v/v) pour **18** et éther-éther de pétrole (pour **17**) après acétylation des composés monoxydés dérivés de **6** par anhydride acétique-pyridine.

*1,2-O-Isopropylidène-3-O-méthyl- α -D-xylo-hexofuranos-5-ulose (**11**).* — Huile, $[\alpha]_D^{20} -92,5^\circ$ (c 1, acétone); $\nu_{\text{max}}^{\text{filin}}$ 3600-3300 (C-OH) et 1740 cm^{-1} (C=O); s.m.: *m/e* 232 (M^+) 0,7%, 173 ($\text{M}^+ - \text{COCH}_2\text{OH}$) 47,6%, 87 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2^+$) 4,6%, 85 ($\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2^+$) 33,3%, 44 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^+$) 50,8%, 43 (CH_3CO^+) 33,3%, 40 (C_3H_4) 100%.

Anal. Calc. pour $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6$: C, 51,72; H, 6,94; O, 41,34. Trouvé: C, 49,98; H, 6,99; O, 41,37.

*1,2-O-Isopropylidène-6-O-méthyl- α -D-xylo-hexofuranos-5-ulose (**12**).* — Solide blanc, p.f. 93° (éther de pétrole), $[\alpha]_D^{20} -113^\circ$ (c 1,4, chloroforme); i.r.: $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 3400 (OH) et 1735 cm^{-1} (C=O); s.m.: *m/e* 217 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$) 7%, 174 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{COCH}_3$) 7%, 159 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{COCH}_3 - \text{CH}_3$) 100%, 129 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CO}^+ - \text{CH}_3$) 10%, 101 ($\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2^+$) 11%, 73 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}^+$) 15%, 59 ($\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^+$) 91%.

Anal. Calc. pour $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6$: C, 51,72; H, 6,94; O, 41,34. Trouvé: C, 51,92; H, 6,77; O, 41,54.

*6-O-Acétyl-1,2-O-isopropylidène- α -D-xylo-hexofuranos-5-ulose (**13**).* — Solide, p.f. 122-123° (éther), $[\alpha]_D^{20} -121^\circ$ (c 1, acétone); $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 3450 (C-OH) et 1745-1740 cm^{-1} (C=O); s.m.: *m/e* 260 (M^+) 3%, 245 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$) 36%, 185 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$) 19%, 159 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CO}$) 94%, 129 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2 - \text{CH}_3\text{COCH}_3$) 80%, 101 ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2^+$) 80%, 73 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}^+$) 80%, 59 ($\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^+$) 94%, 43 (CH_3CO^+) 100%.

Anal. Calc. pour $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_7$: C, 50,77; H, 6,20. Trouvé: C, 50,78; H, 6,07.

*1,2-O-Cyclohexylidène- α -D-glucosufuranurono-6,3-lactone (**14**).* — Solide, p.f. 147-148°, $[\alpha]_D^{20} +46,6^\circ$ (c 1, chloroforme); r.m.n. (CD_3COCD_3): δ 5.95 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 4 Hz, H-1), 4.9-4.5 (m, 4 H, H-2,-3,-4 et OH), 1.6-1.2 (m, 10 H, $-\text{CH}_2-$); litt.²⁴ p.f. 148-149°, $[\alpha]_D +48,1^\circ$ (c 2, chloroforme).

*1,2-O-Cyclohexylidène- β -L-idofuranurono-6,3-lactone (**15**).* — Solide, p.f. 111°, $[\alpha]_D^{20} +91,5^\circ$ (c 1,5, acétone); r.m.n. (CD_3COCD_3): δ 6,0 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,6 Hz, H-1),

5,60 (d, 1 H, $J_{\text{OH},5}$ 5,0 Hz, OH), 5,0 (d, 1 H, $J_{3,4}$ 3,2 Hz, H-3), 4,80 (d, 1 H, $J_{2,1}$ 3,6 Hz, H-2), 4,70 (d, 1 H, $J_{4,3}$ 3,2 Hz, H-4), 4,15 (d, 1 H, $J_{5,\text{OH}}$ 5,0 Hz, H-5), 1,6–1,2 (m, 10 H, $-\text{CH}_2-$).

Anal. Calc. pour $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6$: C, 56,24; H, 6,29; O, 37,46. Trouvé: C, 56,13; H, 6,21; O, 37,37.

3,5-Di-O-acétyl-3,6-anhydro-1,2-O-isopropylidène-1,2- α -D-ribo-hexofuranose-3-ulose-3-hémiacétal (16). — Solide, p.f. 123° (éther), $[\alpha]_{\text{D}}^{21} + 71,5^\circ$ (c 0,65, chloroforme); r.m.n. (CDCl_3): δ 5,97 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 4,0 Hz, H-1), 5,02 (d, 1 H, $J_{2,1}$ 4,0 Hz, H-2), 5,32 (m, 1 H, $J_{5,4}$ 4,3 Hz, $J_{5,6}$ 6,8 Hz, $J_{6,5}$ 7,2 Hz, H-5), 4,75 (d, 1 H, $J_{4,5}$ 4,3 Hz, H-4), 4,38 et 3,95 (2 q, 2 H, $J_{6,5}$ 6,8 Hz, $J_{6',5}$ 7,2 Hz, $J_{6',6}$ 9,2 Hz, H-6 et -6'), 2,05 (s, 3 H, OCOCH_3), 1,45 et 1,30 (2 s, 6 H, CMe_2); litt.²⁶ p.f. 124°, $[\alpha]_{\text{D}} + 72^\circ$ (c 1, chloroforme).

1,2-O-Isopropylidène- α -D-glucio-hexodialdo-1,4-furanose (18). — Solide blanc, p.f. 128° (acétate d'éthyle); $[\alpha]_{\text{D}}^{23} + 32^\circ$ (c 0,5, eau); r.m.n. (CD_3COCD_3): δ 6,0 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,5 Hz, H-1), 5,5 (s, 1 H, OH-1), 5,15 (d, 1 H, $J_{6,5}$ 4,0 Hz, H-6), 4,9–4,5 (m, 2 H, H-2 et -4), 4,0–3,95 (signal large, 2 H, H-5 et OH-6), 1,45 et 1,30 (2 s, 6 H, CMe_2) en accord avec Irimajiri *et al.*²⁵; litt.¹⁰ p.f. 125–126°, $[\alpha]_{\text{D}} + 34,2^\circ$ (c 0,5, eau).

1,2-O-Isopropylidène-5-O-méthyl- α -D-glucofuranurono-6,3-lactone (19). — Huile, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 73^\circ$ (c 1,5, chloroforme); r.m.n.: δ 5,99 (s, 1 H, $J_{1,2}$ 3,6 Hz, H-1), 5,03 (q, 1 H, $J_{4,3}$ 4,1 Hz, $J_{4,5}$ 2,8 Hz, H-4), 4,87 (d, 1 H, $J_{5,4}$ 2,8 Hz, H-5), 4,82 (d, 1 H, $J_{2,1}$ 3,6 Hz, H-2), 4,45 (d, 1 H, $J_{3,4}$ 4,1 Hz, H-3), 3,55 (s, 3 H, OCH_3), 1,50 et 1,33 (2 s, 6 H, CMe_2); litt.²⁰ $[\alpha]_{\text{D}} + 49^\circ$ (c 0,9, eau).

1,2-O-Isopropylidène- α -D-glucofuranurono-6,3-lactone (20). — Solide, p.f. 119°; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 72,7^\circ$ (c 1, acétone); r.m.n. (CD_3COCD_3): δ 6,0 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,5 Hz, H-1), 5,0–4,6 (m, 5 H, H-2,-3,-4,-5 et OH), 1,5 et 1,3 (2 s, 6 H, CMe_2); litt.²¹ p.f. 120°, $[\alpha]_{\text{D}} + 70^\circ$ (c 1, acétone).

1,2-O-Isopropylidène- β -L-idofuranurono-6,3-lactone (21). — Solide blanc, p.f. 135°; $[\alpha]_{\text{D}}^{26} + 99^\circ$ (c 1,9, acétone); r.m.n. (CD_3COCD_3): δ 5,97 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 4,0 Hz, H-1), 5,60 (d, 1 H, $J_{\text{OH},5}$ 5,6 Hz, OH), 4,85 (d, 1 H, $J_{2,1}$ 4,0 Hz, H-2), 5,00 (d, 1 H, $J_{3,4}$ 3,3 Hz, H-3), 4,70 (d, 1 H, $J_{3,4}$ 3,3 Hz, H-4), 4,18 (d, 1 H, $J_{5,\text{OH}}$ 5,6 Hz, H-5), 1,49 et 1,32 (2 s, 6 H, CMe_2) en accord avec Horton et Tsai²²; litt.²² p.f. 134–135°, $[\alpha]_{\text{D}} + 101,8^\circ$ (c 0,5, acétone). Ce composé est également obtenu par oxydation de 8 selon Heyns *et al.*²³ (rdt. 25%).

5-O-Acétyl-1,2-O-isopropylidène- β -L-idofuranurono-6,3-lactone (22). — Ce composé a été obtenu par acétylation de 21 (rdt. 95%); huile, $[\alpha]_{\text{D}}^{21} + 98^\circ$ (c 1, acétone); r.m.n. (CDCl_3): δ 6,0 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,8 Hz, H-1), 5,1 (d, 1 H, $J_{3,4}$ 3,8 Hz, H-3), 5,0 (s, 1 H, H-5), 4,9 (d, 1 H, $J_{2,1}$ 3,8 Hz, H-2), 4,8 (d, 1 H, $J_{4,3}$ 3,8 Hz, H-4), 2,15 (s, 3 H, OCOCH_3), 1,5 et 1,35 (2 s, 6 H, CMe_2).

Anal. Calc. pour $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_7$: C, 51,16; H, 5,47; O, 43,37. Trouvé: C, 51,16; H, 5,58; O, 42,07.

RÉFÉRENCES

- 1 G. DESCOTES ET D. SINOU, *Tetrahedron Lett.*, (1976) 4083-4086.
- 2 G. DESCOTES, D. SINOU ET J. PRALY, *Bull. Soc. Chim. Fr. II*, (1978) 153-157.
- 3 G. DESCOTES ET J. SABADIE, *Bull. Soc. Chim. Fr. II*, (1978) 158-162.
- 4 G. DESCOTES, J. C. MARTIN, D. SINOU ET TA CHI DUNG, *Bull. Soc. Chim. Fr. II*, (1979) 61-64.
- 5 R. F. BUTTERWORTH ET S. HANESSIAN, *Synthesis*, (1971) 70-88.
- 6 A. H. HAINES, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 33 (1976) 11-109.
- 7 G. DESCOTES, J. SABADIE ET D. SINOU, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 3351-3354.
- 8 D. E. KIELY, H. WALLS, JR., ET R. L. BLACK, *Carbohydr. Res.*, 31 (1973) 387-396.
- 9 J. C. SPEAK, *Adv. Carbohydr. Chem.*, 13 (1958) 63-103.
- 10 O. THEANDER, *Acta Chem. Scand.*, 17 (1963) 1751-1760.
- 11 S. MORGENLIE, *Carbohydr. Res.*, 59 (1977) 73-80.
- 12 J. J. LEVISON ET S. D. ROBINSON, *J. Chem. Soc., A*, (1970) 2947-2954.
- 13 O. T. SCHMIDT, *Methods Carbohydr. Chem.*, 2 (1963) 318-325.
- 14 B. S. SHASHA ET W. M. DOANE, *Carbohydr. Res.*, 34 (1974) 370-375.
- 15 K. FREUDENBERG ET G. HULL, *Ber.*, 74 (1941) 237-244.
- 16 G. H. COLEMAN, S. S. BRANDT ET C. M. MCCLOSKEY, *J. Org. Chem.*, 22 (1957) 1336-1338.
- 17 H. WEIDMANN, *Monatsh. Chem.*, 96 (1965) 766-773.
- 18 R. C. HOCKETT, R. E. MILLER ET A. SCATTERGOOD, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 3072-3076.
- 19 R. C. CHALK, D. H. BALL ET L. LONG, JR., *Carbohydr. Res.*, 20 (1971) 151-164.
- 20 J. K. N. JONES, *Can. J. Chem.*, 34 (1956) 310-312.
- 21 L. N. OWEN, S. PEAT ET W. J. G. JONES, *J. Chem. Soc.*, (1941) 339-344.
- 22 D. HORTON ET J.-H. TSAI, *Carbohydr. Res.*, 58 (1977) 89-108.
- 23 K. HEYNS, E. ALPERS ET J. WEYER, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 4199-4208.
- 24 H. PAULSEN ET D. STOYE, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 908-919.
- 25 T. IRIMAJIRI, H. YOSHIDA ET T. OGATA, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 43 (1970) 3242-3245.
- 26 J. M. J. TRONCHET ET J. M. BOURGEOIS, *Helv. Chim. Acta*, 54 (1971) 1580-1589.