Carbohydrate Research, 205 (1990) 323–331
Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam

Oxidation periodique de derivés du saccharose*,†

Agnès Badel, Gérard Descotes‡ et Julio Mentech**
Laboratoire de Chimie Organique II, U.R.A. du C.N.R.S. 463, Université Lyon I, 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, F-69622 Villeurbanne (France)

(Reçu le 5 décembre 1989; accepté sous forme revisée le 16 avril 1990)

ABSTRACT

The periodate oxidation of some derivatives of sucrose at primary positions is generally selective for the D-glucopyranoside group. A cleavage at C-2–C-3 or C-3–C-4 positions was observed for the 6,1′,6′-tri-*O*-trityl and 6,1′,6′-tri-*O*-(*tert*-butyldemethylsilyl) derivatives, respectively. The periodate oxidation was more complete for all other derivatives with a cleavage at C-2–C-3 and C-3–C-4.

SOMMAIRE

L'oxydation periodique de dérivés substitués sur les positions primaires du saccharose est généralement sélective pour le groupe D-glucopyranosidique. Une coupure en C-2–C-3 ou en C-3–C-4 est observée respectivement pour le dérivé 6,1′,6′-tri-*O*-trityle et le dérivé 6,1′,6′-tri-*O*-(*tert*-butyldiméthylsilyle). La réaction d'oxydation periodique est plus complète pour les autres dérivés avec une coupure en C-2–C-3 et C-3–C-4.

INTRODUCTION

L'étude de la coupure oxydante du saccharose réalisée à l'aide de periodate de sodium[2] indique que la sélectivité de cette coupure est dépendante des conditions de la réaction[3]. Nous avons étudié la sélectivité de cette coupure, en utilisant un large excès de periodate de sodium, dans le cas de dérivés du saccharose (**1**) protégés ou substitués sur les positions hydroxyles primaires. Les produits majoritaires de l'oxydation ont été successivement réduits et acétylés pour leur caractérisation. Les faibles rendements généralement obtenus sont dus aux difficultés des séparations.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Selon les données du Tableau I, le saccharose (**1**) et le 6,1′,6′-trichloro-6,1′,6′-tridésoxysaccharose[4] (**2**), tous deux hydrosolubles, sont rapidement oxydés (2 h). Les produits formés (**11** et **12**) résultant de la coupure des groupes alcooliques vicinaux,

* Dédié au Professeur Leslie Hough á l'occasion de son 65ème anniversaire.
† Sucrochimie, Communication VII. Pour la communication VI, voir la réf. 1.
‡ Auteur pour correspondance.
** Adresse actuelle: Société Beghin-Say, E.S.C.I.L., 43 Bd. du 11 Novembre 1918, F-69622 Villeurbanne, France.

0008-6215/90/$ 03.50 © 1990 – Elsevier Science Publishers B.V.

TABLEAU I

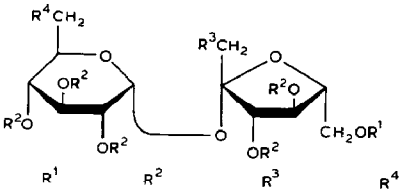
Coupure par oxydation periodique de derivés de saccharose

Composé	*$NaIO_4$ (équiv.[a])*	*Durée* (h)	*Produit[b]* (%)	*Produit[c]* (%)
1	4	2	**11** (25)	
2	5	2	**12** (38)	
3	9	12	**15** (16)	**16** (20)
4	16	12	**17** (50)	
5	11	12	**18** (19)	**19** (41)
6	11	12	**20** (16)	
7	4	12	**21** (25)	
9	9	12	**22** (30)	
10	4	12	**23** (13)	

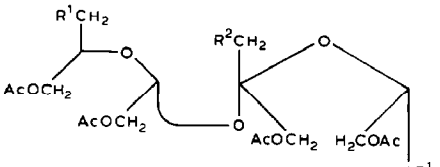
[a] Mombre de moles de $NaIO_4$/mole de produit de départ. [b] Produit obtenu après 1) $NaIO_4$, 2) $NaBH_4$, 3) Ac_2O. [c] Produit obtenu après 1) $NaIO_4$, 2) $NaBH_4$, 3) $NaIO_4$, 4) $NaBH_4$, 5) Ac_2O.

comportent en spectroscopies r.m.n.-^1H et r.m.n.-^{13}C, 7 groupements méthyléniques, 3 groupements méthiniques et respectivement 7 et 4 groupements acétyles. Les résultats obtenus sont comparables à ceux décrits lors de l'oxydation en milieu aqueux du méthyl α- ou β-D-glucopyranoside[5].

La triple coupure est aussi possible en employant le tétraacétate de plomb (4 équiv.). Ainsi, le 6,1′,6′-tri-*O*-tritylsaccharose[6] (**3**) et le 6,6′-di-*O*-(*tert*-butyldiméthylisilyl)saccharose[7] (**4**) conduisent respectivement à **13** et **14**. La régiosélectivité de coupure de cet oxydant[2] (1 ou 1,2 équiv.) sur l'unité D-fructofuranosidique signalée pour le saccharose, n'a pas été retrouvée sur ses dérivés **3** et **4**.



	R^1	R^2	R^3	R^4
1	OH	H	OH	OH
2	Cl	H	Cl	Cl
3	OTr	H	OTr	OTr
4	Bu^tMe_2SiO	H	OH	Bu^tMe_2SiO
5	Bu^tMe_2SiO	H	Bu^tMe_2SiO	Bu^tMe_2SiO
6	OTr	H	OH	OTr
7	Cl	H	Bu^tMe_2SiO	Cl
8	Cl	Ac	Bu^tMe_2SiO	Cl
9	Cl	H	OTr	Cl
10	OH	H	OH	OH



	R^1	R^2
11	OAc	OAc
12	Cl	Cl
13	OTr	OTr
14	Bu^tMe_2SiO	OAc

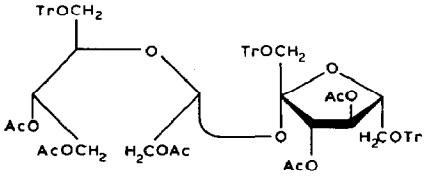
Lorsque les dérivés du saccharose (**3–7, 9** et **10**) ne sont plus hydrosolubles, il est possible de réaliser l'oxydation periodique en milieu éthanolique ou dans un mélange

eau–chloroforme en augmentant le nombre d'équivalents d'oxydant (de 4 à 9–16 équiv.), le temps de la réaction (de 2 à 12 h) et en ajoutant un agent de transfert de phase dans le cas de l'oxydation periodique de **3**.

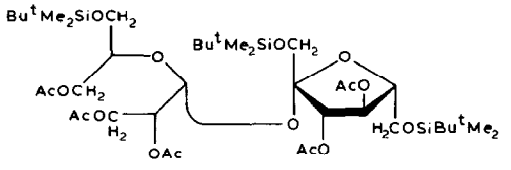
Les résultats montrent que: (*a*) L'oxydation periodique n'affecte pas le groupe D-fructofuranosidique lorsque le saccharose (**1**) est protégé par des groupements trityles ou silyles, sur les positions O-6, O-1′, O-6′, ou O-6, O-6′ ou O-6 quels que soient le temps de la réaction et le nombre d'équivalents d'oxydant utilisé. En effet, par spectroscopie r.m.n.-^{1}H, les signaux correspondant à H-3′ (d) et H-4′ (dd) sont retrouvés à δ 5,5–5,3; par spectrométrie de masse, l'ion oxocarbenium *m/z* 731 (ref. 8) est observé pour **15** et **16**.

(*b*) L'unité D-glucopyranosydique peut être coupée en une seule position C-2–C-3 ou C-3–C-4 respectivement pour les composés triprotégés **3** et **5**[9] conduisant à **15** et **18** dont les structures ont été déterminées par spectrométries r.m.n.-^{13}C (6 groupements méthiniques) et r.m.n.-^{1}H (5 groupements acétyles); la position de la coupure oxydante a été confirmée par la multiplicité du signal de H-1 [(dd) pour **15** et (d) pour **18**]. Par analogie, le méthyl 6-*O*-trityl-α-D-glucopyranoside s'oxyde sur la même position C-2–C-3 que le produit **3**.

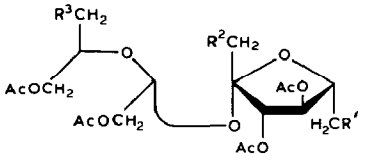
Par ailleurs, il est possible pour **3** et **5** de forcer les conditions de la réaction d'oxydation pour accéder à **16** et **19** après réduction préalable des produits carbonylés dus à l'oxydation periodique initiale. Cette méthodologie, largement exploitée[10] dans le cas des polysaccharides, permet de réduire les structures hémiacétaliques[11] formées par réaction entre les groupes aldéhydes créés lors de l'oxydation periodique et les groupes hydroxyles non protégés de la molécule. La double coupure du cycle glucopyranosy-



15


Bu^tMe2SiOCH2
Bu^tMe2SiOCH2
O
AcOCH2
AcO
AcOCH2
O
H2COSiBu^tMe2
OAc
AcO

18



	R^1	R^2	R^3
16	OTr	OTr	OTr
17	Bu^tMe_2SiO	OAc	Bu^tMe_2SiO
19	Bu^tMe_2SiO	Bu^tMe_2SiO	Bu^tMe_2SiO
20	OTr	OAc	OTr
21	Cl	Bu^tMe_2SiO	Cl
22	Cl	OTr	Cl
23	OAc	OAc	OTr

dique est généralement observée (5 groupements méthiniques sont présents en spectrométrie r.m.n.-^{13}C) pour les dérivés **4, 6, 7** et **9,10**, moins lipophiles et moins encombrés que les dérivés trisubstitués **3** et **5**.

En résumé, on peut observer des variations selon le nombre et la nature des substituants des groupes hydroxyles du saccharose, dans les sites et les degrés d'oxydation par coupure periodique du cycle pyranosydique de ce disaccharide. Malgré les difficultés d'extraction justifiant les faibles rendements obtenus, cette fragmentation régiosélective complète donc la double coupure des deux cycles du saccharose[2] et le processus d'oxydation sélectif du cycle furanosidique décrit pour le saccharose **1** par action du tétraacétate de plomb.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Méthodes générales. — Les points de fusion ont été mesurés sur un appareil Büchi et ne sont pas corrigés. Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés avec un polarimètre Perkin–Elmer 241, sur des solutions chloroformiques sauf indication contraire. Les chromatographies sur couche mince ont été réalisées sur Silice Amicon (30–70 μm, Matrex) en utilisant le mélange éluant employé pour la séparation chromatographique. La révélation est faite à 90–100° après vaporisation d'une solution méthanolique de H_2SO_4 (10% v/v). Les spectres de r.m.n.-^{1}H ont été enregistrés sur des appareils Brucker AC 200, Brucker AM 300 ou Cameca 350 et ceux de r.m.n.-^{13}C sur des appareils Brucker AC 200 (50 MHz) ou Brucker AM 300 (75 MHz). Les valeurs de δH et δC sont exprimées par rapport au signal du tétraméthylsilane dans le (^{2}H)chloroforme sauf indication contraire. La numérotation et la configuration des atomes de carbone correspondent à celles employées pour le saccharose. Les spectres de masse ont été réalisés sur ZAB-HF (matrice: alcool 4-nitrobenzylique). Les réactifs utilisés sont tous commerciaux et employés sans purification préalable.

Réactions de réduction et d'acétylation. — La réduction est réalisée sur les produits oxydés, solubilisés dans une solution alcoolique (par exemple éthanol ou butanol) par addition de $NaBH_4$ (4 équiv.). Après 12 h. d'agitation à température ambiante, une solution d'acide [acide acétique 55%, v/v, ou résine acide de type Biorex 70 (H^+)] est ajoutée jusqu'à l'arrêt de dégagement gazeux. Après filtration et évaporation en présence de méthanol, l'acétylation est réalisée en milieu pyridinique en ajoutant de l'anhydride acétique (20 équiv.) à une température voisine de 0°. Après 12 h d'agitation à température ambiante, l'évaporation azéotropique (toluène) fournit le mélange soumis à chromatographie.

*1'-O-(*tert*-Butyldiméthylsilyl)-6,6'-dichloro-6,6'-didésoxysaccharose* (**7**). — Une solution de 6,6'-dichloro-6,6'-didésoxy-saccharose[12] (0,22 g, 0,45 mmol) dans la pyridine (10 mL) est agitée pendant 12 h en présence de *tert*-butylchlorodiméthylsilane (0,32 g, 2,1 mmol) à température ambiante. Après addition d'eau distillée glacée (100 mL) et agitation de 30 min, la solution est extraite à l'éther éthylique (3 × 10 mL). Après évaporation de la phase organique, le sirop est chromatographié sur colonne de silice (éthanol–acétate d'éthyle–eau 4:54:3) pour donner **7** (0,26 g, 32%), p.f. 58° (éthanol),

$[\alpha]_D^{23}$ + 47,5° (*c* 1,0); r.m.n.-^{1}H: δ 5,4 (m, 1 H), 4,2–3,5 (m, 13H), 0,85 (s, 9H, $SiCMe_3$), 0,12 (s, 6 H, $SiMe_2$).

Anal. Calc. pour $C_{18}H_{34}Cl_2O_9Si$: C, 43,81; H, 6,95; Cl, 14,37. Trouvé: C, 43,55; H, 7,05; Cl, 14,46.

*2,3,4,3',4'-Penta-*O*-acétyl-1'-*O*-(*tert*-butyldiméthylsilyl)-6,6'-dichloro-6,6'-didésoxysaccharose* (**8**). — L'acétylation (pyridine–anhydride acétique) de **7** brut (0,2 g) conduit après séparation chromatographique sur colonne de silice (hexane–acétate d'éthyle 7:3), à **8** (0,16 g, 56%), p.f. 40° (éthanol), $[\alpha]_D^{21}$ +53,8° (*c* 0,7); r.m.n.-^{1}H: δ 5,70–3,50 (m, 14H), 2,00 (m, 15H, 5 Ac), 0,88 (s, 9H, $SiCMe_3$), 0,08 (s, 6H, $SiMe_2$).

Anal. Calc. pour $C_{28}H_{44}Cl_2O_{14}Si$: C, 47,80; H, 6,30. Trouvé: C, 47,71; H, 6,25.

Composé **11**. — L'oxysaccharose préparé selon Mitra et Perlin[2] (4,5 g) est agité avec $NaBH_4$ (1,45 g, 38,3 mmol) en milieu aqueux (15 mL) pendant 12 h à température ambiante. Après addition de résine Biorex 70 (H^+) et évaporation (méthanol), on obtient une mousse blanche (3,5 g) dont l'acétylation est faite dans la pyridine (100 mL) en présence d'anhydride acétique (29 mL, 0,31 mmol). Le liquide brun obtenu est chromatographié sur colonne de silice (hexane–acétate d'éthyle 1:1) pour conduire à **11** (2,0 g, 25% de rendement par rapport au saccharose), sirop, $[\alpha]_D^{21}$ +8,3 (*c* 1,4); r.m.n.-^{1}H (C_6D_6): δ 5,55 (t, 1H, $J_{1,2}$ 5,2 Hz, H-1), 4,47–4,39 (m, 4H), 4,30–4,17 (m, 12H), 1,77–1,75 (m, 21H, 7 Ac); r.m.n.-^{13}C (C_6D_6): δ 170,0–169,5 (C=O, Ac), 100,55 (C-2'), 94,10 (C-1), 71,86–69,19 (C-5,5'), 64,58–62,80 (CH_2), 20,4 (Me, Ac).

Anal. Calc. pour $C_{25}H_{38}O_{17}$: C, 49,2; H, 6,3. Trouvé: C, 49,1; H, 6,3.

Composé **12**. — Une solution aqueuse (4 mL) de **2** (0,1 g, 0,25 mmol) est amenée à 10° avant d'ajouter $NaIO_4$ (0,3 g, 1,4 mmol). Après 2 h d'agitation à température ambiante, puis neutralisation ($NaHCO_3$), la précipitation des sels inorganiques est effectuée par addition d'éthanol (5 mL × 3), suivie de filtrations et d'évaporations. La réduction est faite dans un mélange eau–éthanol 1:1 (4 mL) avant d'acétyler. Après séparation chromatographique sur colonne de silice [éther éthylique–éther de pétrole (40–60°) 2:1], on obtient **12** (0,05 g, 38%), $[\alpha]_D^{21}$ +2,6° (*c* 1,1); r.m.n.-^{1}H: δ 5,42 (dd, 1H), 4,39–4,17 (m, 8H), 4,23 (dd, 1H, H-2a), 4,14 (dd, 1H, $J_{1,2}$ 5,8 Hz, $J_{2a,2b}$ 11,8Hz, H-2b), 3,77–3,63 (m, 6H, H-6a,6b,1'a,1b',6'a,6'b), 2,13–2,10 (12 H, 4 Ac); r.m.n.-^{13}C: δ 171,26–170,39–169,60 (C=O, Ac), 101,23 (C-2'), 94,01 (C-1), 73,21–70,41 (C-5,5'), 64,08–63,66–63,16–62,85 (C-2,3',4'), 43,65–43,16 (C-6,1',6'), 20,66 (Me, Ac).

Anal. Calc. pour $C_{19}H_{29}Cl_3O_{11}$: C, 42,28; H, 5,42. Trouvé: C, 42,53; H, 5,65.

Composé **13**. — Une solution chloroformique (20 mL) de **3** (1 g, 0,9 mmol) est agitée pendant 12 h. à température ambiante en présence de tétraacétate de Pb (1,62 g, 3,7 mmol). Après addition d'acide oxalique (1,5 g), filtration et lavage par une solution saturée de $NaHCO_3$ (3 × 100 mL), ainsi que d'un lavage à l'eau distillée (3 × 100 mL), la phase organique est évaporée. Après réduction (butanol) et acétylation, la séparation chromatographique sur colonne de silice (hexane–acétate d'éthyle 2:1 avec 1% de triéthylamine), fournit **13** (0,58 g, 51%), p.f. 70° (éthanol), $[\alpha]_D^{21}$ −8,4° (c 1,0); r.m.n.-^{1}H: δ 7,44–7,20 (m, 45H, Tr), 5,03 (t, 1H, $J_{1,2}$ 4,9 Hz, H-1), 4,46 (d, 1H), 4,34–4,14 (m, 4H), 4,01 (d, 2H), 3,93 (dd, 1H, $J_{1,2}$ 5,1, $J_{2a,2b}$ 11,6 Hz, H-2a), 3,85 (dd, 1H, $J_{1,2}$ 4,8, $J_{2a,2b}$ 11,6 Hz, H-2b), 3,47–3,32 (m, 3H), 3,12–3,06 (m 4H), 1,92–1,88–1,87–1,82 (4s 12H, 4 Ac);

r.m.n.-^{13}C: δ 170,52–170,39–170,03–169,87 (C=O, Ac), 143,63–142,83 (C ipso, Tr), 128,76–127,01 (–CH=CH–Tr), 101,00 (C-2′), 95,84 (C-1), 86,96–74,53–69,18 (C-5,5′), 64,96–63,87–63,13–62,67–62,28–61,74 (C-2,4,6,1′,3′,4′,6′), 20,72–20,65 (Me, Ac), 86,69–86,48 (Tr).

Anal. Calc. pour $C_{76}H_{74}O_{14}$: C, 75,41; H, 6,20. Trouvé: C, 75,31; H, 6,02.

Composé **14**. — Une solution de **4** (1,0 g, 1,75 mmol) dans la pyridine (20 mL) est traitée par du tétraacétate de Pb (3,11 g, 7,0 mmol) pendant 12 h sous agitation à température ambiante. Après addition d'acide oxalique (3 g) et filtration, on additionne de l'eau distillée (100 mL), puis on extrait au chloroforme. La phase chloroformique est lavée par une solution (10% p/v) de $NaHCO_3$ (3 × 100 mL), puis par de l'eau (3 × 100 mL) avant évaporation. La réduction se fait dans l'éthanol (20 mL) avant acétylation. Après chromatographie sur colonne de silice (hexane–acétate d'éthyle 2:1), on obtient **14** (0,246 g, 19%), sirop translucide, $[\alpha]_D^{21}$ −7,1° (*c* 1,1); r.m.n.-^{1}H: δ 5,30 (m, 1H, $J_{1,2}$ 5,1 Hz, H-1), 4,27–4,03 (m, 11H), 3,93–3,90 (m, 1H), 3,66–3,60 (m, 4H), 2,03 (s, 15H, 5 Ac), 0,85 (s, 18H, 2 $SiCMe_3$), 0,84 (s, 12H, 2 $SiMe_2$); r.m.n.-^{13}C: δ 170,65–169,95 (C=O, Ac), 99,96 (C-2′), 93,84 (C-1), 74,73–71,07 (C-5,5′), 64,67–63.89–63,68–63,25–62,76, 62,57 (C-2,4,6,1′,3′,4′,6′), 25,77 ($SiCMe_3$), 20,78–20,68 (Me, Ac), 18,21–18,15 ($SiCMe_3$), −5,50 −5,62 ($SiMe_2$).

Anal. Calc. pour $C_{33}H_{62}O_{15}Si_2$: C, 52,50; H, 8,28. Trouvé: C, 52,47; H, 8,11.

Composé **15**. — A une solution (50 mL) chloroformique de **3** (2,98 g, 2,3 mmol), on ajoute de l'Aliquat 336 (chlorure de tricaprylméthylammonium) (1,2 g), ainsi que $NaIO_4$ (4,4 g, 20,6 mmol). Après 12 h d'agitation à température ambiante, filtration et évaporation, l'ammonium quaternaire est éliminé par chromatographie (hexane–acétate d'éthyle–triéthylamine 33:65:2). Après réduction (butanol) et acétylation, la séparation chromatographique sur colonne de silice (toluène–acétone–triéthylamine 90:9:1) conduit à **15** (0,47 g, 16%), p.f. 59–60° (éthanol), $[\alpha]_D^{21}$ −17,0° (*c* 1,0); r.m.n.-^{1}H: δ 7,43–7,14 (m, 45H, Tr), 5,68 (d, 1H, $J_{3',4'}$ 6,0 Hz, H-3′), 5,29–5,20 (m, 2 H, H-5,4′), 4,92 (dd, 1H, H-1), 4,42 (dd, 1H, $J_{6a,5}$ 6,5 Hz, H-6a), 4,13 (m, 1H, H-5′), 4,06–3,97 (m, 1H, H-4), 3,99 (dd, 1H, $J_{6b,6a}$ 12,0 Hz, H-6b), 3,86 (dd, 1H, $J_{2a,1}$ 4,7 Hz, H-2a), 3,80 (dd, 1H, $J_{2b,1}$ 5,6, $J_{2b,2a}$ 11,2 Hz, H-2b), 3,39 (dd, 1H, $J_{6'a,5'}$ 6,5 Hz H-6′a), 3,30 (d, 1H, H-1′a), 3,41–3,29 (m, 2H, H-3a,3b), 3,18 (d, 1H, $J_{1',b,1'a}$ 9,0 Hz, H-1′b), 3,03 (dd, 1H, $J_{6'b,5'}$ 4,3 $J_{6'b,6'a}$ 10,3 Hz, H-6′b), 1,98–1,92–1,91–1,74–1,62 (5s, 15H, 5 Ac); r.m.n.-^{13}C: δ 170,68–170,04–169,65–169,58 (C=O, Ac), 143,77–143,52–143,37 (C ipso, Tr), 128,74–126,97 (–HC=CH–, Tr), 102,99 (C-2′), 93,77 (C-1), 87,35–87,15–86,48 (CPh_3), 78,83–77,39–76,39–72,28–70,10 (C-4,5,3′,4′,5′), 66,32–64,96–64,72–62,84–60,24 (C-2,3,6,1′,6′), 20,90–20,82–20,55–20,49 (Me, Ac); s.m.: *m/z* 1303 ($M + Na^+$).

Anal. Calc. pour $C_{79}H_{77}O_{16}$: C, 73,99;H, 6,05. Trouvé: C, 73,77;H, 6,10.

Composé **16**. — Le solide blanc (0,5 g) obtenu après oxydation et réduction de **3** est oxydé et réduit à nouveau, dans les mêmes conditions d'obtention que **15**, avant d'être acétylé et chromatographié sur colonne de silice (toluène–acétone–triéthylamine 90:9:1) pour obtenir **16** (0,28 g, 41%), p.f. 64° (éthanol), $[\alpha]_D^{21}$ −26,9° (c 0,7, acétone); r.m.n.-^{1}H: δ 7,48–7,15 (m, 45H, Tr), 5,66 (d, 1H, $J_{3',4'}$ 6,4 Hz, H-3′), 5,40 (t, 1H, $J_{4',5'}$ 6,4 Hz, H-4′), 5,01 (t, 1H, H-1), 4,28 (q, 1H, H-5′), 3,87–3,75 (m, 5H, H-2), 3,41–3,20 (m, 4

H), 2,97 (d, 2 H), 2,01–1,97–1,81–1,63 (4s, 12H, 4 Ac); r.m.n.-^{13}C: δ 170,58–170,06–169,73–169,08 (C=O, Ac), 143,72–143,61–143,41 (C ipso, Tr), 128,96–127,02 (–HC=CH–, Tr), 103,20 (C-2'), 95,26 (C-1), 87,29–87,06–86,61 (CPh3), 78,84–77,15–76,35–73,66 (C-5,3',4',5'), 65,63–64,85–64,71–64,08–62,66 (C-2,4,6,1',6'), 20,92–20,75–20,62–20,56 (Me, Ac); s.m.: *m/z* 1207 (M – H), 1232 (M + Na), 731.

Anal. Calc. pour $C_{76}H_{72}O_{14}$: C, 75,48;H, 6,20. Trouvé: C, 75,15;H, 6.01.

Composé **17**. — Une solution chloroformique (4 mL) de **4** (0,2 g, 0,35 mmol) est ajoutée à une solution aqueuse (4 mL) de $NaIO_4$ (1,2 g, 5,6 mmol), maintenue à 10°. Après 12 h d'agitation à température ambiante, la phase chloroformique est évaporée pour donner un solide mousseux (0,2 g). Après réduction et acétylation, la séparation chromatographique sur colonne de silice (hexane–acétate d'éthyle 3:1) permet d'isoler **17** (0,13 g, 50%), $[\alpha]_D^{21}$ –20° (*c* 0,8); r.m.n.-^{1}H: δ 5,42 (t, 1H, *J* 5,4 Hz, H-4' ou 1), 5,36–5,32 (m, 2H, H-3',4' ou 1), 4,32–4,01 (m, 9H), 3,82–3,71 (d, 1H), 3,70–3,62 (m, 2H), 2,12–2,07 (m, 15H, 5 Ac), 0,89 (d, 18H, 2 $SiCMe_3$), 0,07 (s, 12H, 2 $SiMe_2$); r.m.n.-^{13}C: δ 170,65–170,32–170,01–169,77–169,56 (C=O, Ac), 102,98 (C-2'), 95,06 (C-1), 81,24–77,02–76,60–74,67 (C-5,3',4',5'), 64,72–63,93–63,83–63,37–62,59 (C-2,4,6,1',6'), 25,73 ($SiMe_2$), 20,66–20,53 (Me, Ac), 18,14 ($SiCMe_3$), –5,51, –5,56, –5,66, –5,99 ($SiMe_2$).

Anal. Calc. pour $C_{33}H_{60}O_{15}Si_2$: C, 52,64; H, 8,03. Trouvé: C, 52,61; H, 8,01.

Composé **18**. — Une solution de **5** (1,0 g, 1,5 mmol) dans le chloroforme (20 mL) est ajoutée à une solution aqueuse (20 mL) de $NaIO_4$ (3,1 g, 16 mmol) maintenue à 10°. Après 12 h d'agitation à température ambiante, la phase organique est évaporée pour obtenir une mousse blanche (1,0 g). Après réduction dans le butanol (20 mL) et acétylation, le sirop (1,2 g) est chromatographié sur colonne de silice (hexane–acétate d'éthyle 3:1) pour conduire à **18** (0,26 g, 19%), $[\alpha]_D^{21}$ –21,1° (c 0,8); r.m.n.-^{1}H: δ 5,42 (d, 1H, $J_{3',4'}$ 5,5 Hz, H-3'), 5,36 (t, 1H, $J_{4',5'}$ 6,0 Hz, H-4'), 5,26 (d, 1H, $J_{1,2}$ 3,4 Hz, H-1), 5,12–5,09 (m, 1H), 4,36 (m, 1H), 4,16–4,03 (m, 5H), 3,78–3,65 (m, 6H), 2,11–2,08–2,07–2,04–2,01 (5s, 15H, 5 Ac), 0,91–0,87 (m, 27H, 3 $SiCMe_3$), 0,10–0,04 (m, 18H, 3 $SiMe_2$); r.m.n.-^{13}C: δ 170,67–170,55–170,12–169,92–169,67 (C=O, Ac), 103,43 (C-2'), 94,68 (C-1), 80,96–74,73–72,34 (C-2,5,5'), 77,04 (C-3'), 76,38 (C-4'), 65,69–63,87–63,60–62,64–62,00 (C-3,4,1'6'), 25,71 ($SiCMe_3$), 20,87–20,55 (Me, Ac), 1, 1,5 ($SiCMe_3$).

Anal. Calc. pour $C_{40}H_{76}O_{16}Si_3$: C, 53,54; H, 8,54. Trouvé: C, 53,79; H, 8,80.

Composé **19**. — Le solide blanc amorphe (1,0 g) obtenu après oxydation et réduction de **5** est oxydé et réduit à nouveau, dans les mêmes conditions d'obtention que **18**, avant d'être acétylé. Par séparation chromatographique sur colonne de silice (hexane–acétate d'éthyle 7:3), on obtient **19** (0,24 g, 20%), $[\alpha]_D^{21}$ –24,0° (*c* 0,9); r.m.n.-^{1}H: δ 5,50 (d, 1H, $J_{3',4'}$ 6,1 Hz, H-3'), 5,39 (t, 1H, $J_{4',5'}$ 6,4 Hz, H-4'), 5,31 (t, 1H, $J_{1,2}$ 5,2 Hz, H-1), 4,18–3,64 (m, 12H), 2,10–2,05 (m, 12H, 4 Ac), 0,97–0,89 (m, 27H, 3 $SiMe_3$), 0,11–0,06 (m, 18H, 3 $SiMe_2$); r.m.n.-^{13}C: δ 170,76–170,31–170,02–169,69 (C=O, Ac), 103,68 (C-2'), 94,79 (C-1), 80,66–77,09–76,63–74,20 (C-5,3',4',5'), 65,36–65,03–64,07–63,70–62,64 (C-2,4,6,1',6), 25,81–25,79–25,75–25,65 ($SiCMe_3$), 20,87–20,82–20,76–20,70 (Me, Ac), 18,19 ($SiCMe_3$), –5,47, –5,51, –5,61 ($SiMe_2$).

Anal. Calc. pour $C_{37}H_{72}O_{16}Si_3$: C, 53,85; H, 8,80. Trouvé: C, 54,10; H, 8,85.

Composé **20**. — Une solution de **6** (réf. 6; 0,5 g, 0,6 mmol) dans le chloroforme (20

mL) est maintenue à 10° pendant l'addition d'une solution aqueuse (20 mL) de $NaIO_4$ (1,4 g, 6,6 mmol). Après 14 h d'agitation à température ambiante, la phase chloroformique est évaporée. Après réduction (butanol) et acétylation, on isole par chromatographie sur colonne de silice (hexane–acétate d'éthyle 1:1) **20** (0,10 g, 16%), p.f. 58° (2-propanol), $[\alpha]_D^{21}$ −39,5° (c 0,8); r.m.n.-^{1}H: δ 7,5–7,0 (m, 30H, Tr), 5,45 (t, 1H, $J_{4',5'}$ 6,0 Hz, H-4'), 5,37 (d, 1H, $J_{3',4'}$ 5,6 Hz, H-3'), 5,23 (t, 1H, $J_{1,2}$ 5,2 Hz, H-1), 4,33 (d, 1H, $J_{1'a,1'b}$ 12 Hz, H-1'a), 4,14 (d, 1H, H-1'b), 4,16–4,10 (m, 2H, H-1'b, 5'), 4,05 (q, 1H, $J_{2a,2b}$ 11,8 Hz, H-2a), 4,00–3,92 (m, 3H, H-2b,4a,4b), 3,78–3,75 (m, 1H, H-5), 3,38–3,34 (m, 1H, $J_{6'a,6'b}$ 15,0 $J_{6',a,5'}$ 5,6 Hz, H-6'a), 3,26–3,22 (m, 1H, H-6'b), 3,04–3,05 (m, 2H, H-6a,6b), 2,12–2,07–2,02–1,88–1,86 (5s, 5 Me, 5 Ac); r.m.n.-^{13}C: δ 170,31–169,50 (C=O, Ac), 143,50 (C ipso, Tr), 128,56–128,48–128,78–127,07 (–HC=CH–, Tr), 102,47 (C-2'), 95,04 (C-1), 86,95–86,76 (2 CPh_3), 79,31–76,47–76,10–73,50 (C-5,3',4',5'), 64,82–64,00–63,88–62,75 (C-2,4,6,1',6'), 20,83–20,59 (Me, Ac).

Anal. Calc. pour $C_{59}H_{60}O_{15}$: C, 70,22; H, 5,99. Trouvé: C, 70,11; H, 6,04.

Composé **21**. — Une solution de **7** (réf. 12; 0,22 g, 0,45 mmol) dans le chloroforme (5 mL) est ajoutée à une solution aqueuse (10 mL) de $NaIO_4$ (0,37 g, 1,7 mmol) maintenue à 10°. Après agitation pendant 12 h à température ambiante, la phase chloroformique est évaporée. Après réduction (butanol) et acétylation, la séparation chromatographique sur colonne de silice (hexane–acétate d'éthyle 3:1) fournit **21** (0,07 g, 25%), $[\alpha]_D^{21}$ −31,5° (*c* 0,75); r.m.n.-^{1}H: d 5,52 (d, 1H, $J_{3',4'}$ 5,3 Hz, H-3'), 5,35 (q, 1H), 5,30 (t, 1H, $J_{4',5'}$ 5,8 Hz, H-4'), 4,45–3,58 (m, 12H), 2,12–2,08 (m, 12H, 4 Ac), 0,93 (s, 9H, $SiCMe_3$), 0,13 (s, 6H, $SiMe_2$); r.m.n.-^{13}C: δ 170,51–169,81 (C=O, Ac), 104,07 (C-2'), 94,67 (C-1), 80,41–76,83–76,53–72,96 (C-5,3',4',5'), 65,22–64,22–64,66–63,82 (C-2,4,1'), 44,28–43,48 (C-6,6'), 25,67 ($SiCMe_3$), 20,77–20,59 (Me, Ac), 18,14 ($SiCMe_3$), −5,78, −5,67, −5,58 ($SiMe_2$).

Anal. Calc. pour $C_{25}H_{42}Cl_2O_{12}Si$: C, 47,39; H, 6,68. Trouvé: C, 47,21; H, 6,69.

Composé **22**. — Une solution de **9** (réf. 13; 0,65 g, 1,1 mmol) dans le chloroforme (20 mL) est maintenue à 10° pendant l'addition d'une solution aqueuse (20 mL) de $NaIO_4$ (2,2 g, 10,3 mmol). Après 12 h d'agitation à température ambiante, la phase chloroformique est évaporée. Après réduction (butanol) (30 mL) et acétylation, la séparation chromatographique sur colonne de silice (hexane–acétate d'éthyle 3:1) conduit à **22** (0,24 g, 30%), $[\alpha]_D^{21}$ −18,9° (*c* 1,1); r.m.n.-^{1}H: δ 7,47–7,23 (m, 15H, Tr), 5,68 (d, 1H, $J_{3',4'}$ 5,5 Hz, H-3'), 5,37 (t, 1H, $J_{4',5'}$ 5,8 Hz, H-4'), 5,01 (t, 1H, $J_{1,2}$ 5,4 Hz, H-1), 4,27–4,18 (m, 2H, H-5'), 4,11 (d, 1H), 4,07–4,04 (m, 2H), 3,95–3,93 (m, 2H, H-2a,2b), 3,79 (q, 1H), 3,72 (q, 1H), 3,47–3,44 (m, 3H), 2,11–2,06–2,05–1,88 (4s, 12H, 4 Ac); r.m.n.-^{13}C: δ 170,47–170,13–169,91–169,73 (C=O, Ac), 143,01 (C ipso, Tr), 128,68–127,99–127,34 (–CH=CH–, Tr), 103,99 (C-2'), 94,91 (C-1), 87,49 (CPh_3), 80,43–77,41–77,16–73,30 (C-5,3',4',5), 64,80–64,44–63,48 (C-2,4,1'), 44,44–44,43 (C-6,6'), 20,79–20,75–20,62–20,60 (Me, Ac).

Anal. Calc. pour $C_{38}H_{42}Cl_2O_2$: C, 59,93; H, 5,56. Trouvé: C, 59,73; H, 5,21.

Composé **23**. — Une solution éthanolique (20 mL) de **10** (réf. 14; 0,5 g, 0,8 mmol) est agitée pendant 12 h à température ambiante en présence de $NaIO_4$ (0,7 g, 3,3 mmol). Après neutralisation ($NaHCO_3$), une extraction au chloroforme est réalisée avant de

réduire dans l'éthanol (20 mL) et d'acétyler. Après passage sur colonne de silice (hexane–acétate d'éthyle–triéthylamine 25:25:1), on obtient **23** (0,083 g, 13%), $[\alpha]_D^{21}$ −23,9° (*c* 0,94); r.m.n.-^{1}H: δ 7,43–7,23 (m, 15H, Tr), 5,37–5,20 et 4,34–4,09 (m), 3,22 (d), 2,11–2,10–2,08–2,01–2,01–2,00–1,93 (6 Me, 6 Ac); r.m.n.-^{13}C: δ 170,73–169,76 (C=O, Ac), 143,57 (C ipso, Tr), 128,61–127,16 (–CH=CH–, Tr), 102,88 (C-2'), 95,40 (C-1), 86,96 (C, Tr), 78,67–76,23–75,32–73,94 (C-5',3',4',5'), 64,81–64,28–63,97–63,02 (C-2,4,6,1,6'), 20,75–20,55 (Me, Ac).

Anal. Calc. pour $C_{42}H_{48}O_{16}$: C, 62,37; H, 5,98. Trouvé: C, 62,40; H, 6,18.

RÉRÉRENCES

1 G. Descotes, J. Mentech et S. Veesler, *Carbohydr. Res.*, 190 (1989) 309–312.
2 A. K. Mitra et A. S. Perlin, *Can. J. Chem.*, 37 (1959) 2047–2052.
3 K. J. Hale, L. Hough et A. C. Richardson, *Tetrahedron Lett.*, 28 (1987) 891–894; De Witt, F. van Rantwijk, L. Maat et A. P. G. Kieboom, *Abstr. Vème. Eur. Symp. Carbohydr.*, (1989) A 21.
4 L. Hough, S. P. Phadnis et E. Tarelli, *Carbohydr. Res.*, 44 (1975) 12–13.
5 J. M. Bobbit, *Adv. Carbohydr. Chem.*, 11 (1956) 1–41; R. J. Yu et C. T. Bishop, *Can. J. Chem.*, 45 (1967) 2195–2203.
6 L. Hough, K. S. Mufti et R. Khan, *Carbohydr. Res.*, 21 (1972) 144–147; J. G. Buchanan, D. A. Cummercon et D. M. Turner, *Carbohydr. Res.*, 21 (1972) 283–292; C. W. Holzapfel, J. M. Koekemoer et C. F. Maruas, *S. Afr. J. Chem.*, 37 (1984) 57–61.
7 F. Franke et R. D. Guthrie, *Aust. J. Chem.*, 31 (1978) 1285–1290.
8 P. H. Fairclough, L. Hough et A. C. Richardson, *Carbohydr. Res.*, 40 (1975) 299–309.
9 F. Franke et R. D. Guthrie, *Aust. J. Chem.*, 30 (1977) 639–647.
10 P. C. Hemmer et J. J. Gonzalez, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 15 (1977) 321–331.
11 A. H. Haines, *Adv. Carbohydr. Chem.*, 33 (1976) 93–97.
12 H. Kashem, M. Ansiuzzaman et R. L. Whistler, *Carbohydr. Res.*, 61 (1978) 511–518; C. C. Chen, R. L. Whistler et J. R. Daniel *Carbohydr. Res.*, 117 (1983) 318–321.
13 R. Khan, M. R. Jenner et H. F. Jones, *Carbohydr. Res.*, 49 (1976) 259–265.
14 R. Khan, *Carbohydr. Res.*, 32 (1974) 375–379; R. Khan, K. S. Mufti et M. R. Jenner, *Carbohydr. Res.*, 65 (1978) 109–113.