

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 531 961**

②1 N° d'enregistrement national : **83 13205**

⑤1 Int Cl<sup>3</sup> : C 07 H 15/18; A 01 N 43/90.

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②2 Date de dépôt : 11 août 1983.

③0 Priorité US, 18 août 1982, n° 06/409 236.

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 8 du 24 février 1984.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : *CHEVRON RESEARCH  
COMPANY, constituée selon les lois de l'Etat de Dela-  
ware. — US.*

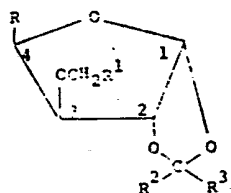
⑦2 Inventeur(s) : William Loh.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Rinuy et Santarelli.

⑤4 5-déoxy-3-O-(arylméthyle ou arylméthyle substitué)-1,2-O-alkylidène-a-D-xylofuranoses, compositions herbicides  
les contenant et leurs applications.

⑤7 L'invention a trait au domaine des pesticides.  
Elle concerne des 5-déoxy-3-O-arylméthyl- ou -(aryle substi-  
tué)-méthyl-1,2-O-alkylidène-a-D-xylofuranoses et leurs dérivés  
5-C-alkyliques et -alcényliques de formule :



dans laquelle R et R' sont des groupes organiques et R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup>  
représentent l'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur.

Application comme herbicides et comme substances de  
croissance des plantes.

**FR 2 531 961 - A1**

D

La présente invention a trait à des 5-déoxy-, 5-C-alkyl- et 5-C-alkylidène-5-déoxy-3-O-(arylméthyle et arylméthyle substitué)-1,2-O-alkylidène- $\alpha$ -D-xylofuranoses et à l'application de 5-déoxy-3-O-(arylméthyle et arylméthyle substitué)-1,2-O-alkylidène- $\alpha$ -D-xylofuranoses et de leurs dérivés 5-C-alkyliques et 5-C-alcényliques comme herbicides et comme substances de croissance des plantes. L'invention concerne également la préparation de ces composés.

La préparation en laboratoire du 3-O-benzyl-5-déoxy-1,2-O-isopropylidène- $\alpha$ -D-xylofuranose en vue de conduire des études théoriques sur des sucres, est rapportée dans Tetrahedron Letters N° 26, pages 2447-2448 (1979). La préparation de 3-O-benzyl-5-déoxy-1,2-O-isopropylidène-5-C-propyl- $\alpha$ -D-xylofuranose comme composé intermédiaire dans la synthèse en plusieurs étapes de l'antibiotique appelé (-)-canadensolide est décrite dans Tetrahedron Letters N° 35, pages 3233-3236 (1978) et dans J. Chem. Soc. Jap., Chem. Ind. Chem. 1981(5), 769-775 Chem. Abstracts, volume 83, N° 932 (1981), N° d'Abstract 317647. La préparation en laboratoire du 3-O-benzyl-5-déoxy-5-C-méthylène-1,2-O-isopropylidène- $\alpha$ -D-xylofuranose, relativement à certaines études théoriques, est décrite dans de nombreuses publications, telles que Synthesis 636 (1980) ; Tetrahedron Letters 4841 (1979) ; Carbohydrate Research 48, 143 (1976) ; Tetrahedron Letters 2623 (1975) ; Helv. Chim. Acta 1303 (1973) ; J. Chem. Soc. Perkin Trans I. 38 (1973) ; Carbohydr. Research 26, 230 (1973) ; Carbohydr. Research 22, 227 (1972) ; Carbohydr. Research, 215 (1970) ; J. Amer. Chem. Soc. 78, 2846 (1956) ; Carbohydr. Res. 7, 161 (1968), Methods in Carbohydr. Chem. volume VI 297 (1972).

La préparation en laboratoire du 3-O-benzyl-5-déoxy-5-C-éthylméthylène-1,2-O-isopropylidène- $\alpha$ -D-xylofuranose est décrite dans Tetrahedron Letters 3233 (1978) et la préparation en laboratoire du 3-O-benzyl-5,6-didéoxy-1,2-O-isopropylidène-5-C-méthylène- $\alpha$ -D-xylohexofuranose est décrite dans Helvetica Chimica Acta 58, 1501 (1975).

La préparation en laboratoire du 3-O-benzyl-6,7-didéoxy-1,2-O-isopropylidène- $\alpha$ -D-xyloheptofuranose-5-ulose et/ou du 3-O-benzyl-6-déoxy-1,2-O-isopropylidène- $\alpha$ -D-xylohexofuranose-5-ulose en vue d'études théoriques est  
5 décrite dans Carbohydrate Research 31 (1973), pages 387-396 ; Carbohydrate Research 29 (1973), pages 311-323 ; Bulletin of the Chemical Society of Japan, 51 (12) (1978), pages 3595-3598 ; Journal of Organic Chemistry 44 (1979), pages 4294-4299 et Journal of Organic Chemistry 46, (1981),  
10 pages 1296-1309 ; Helv. Chim. Acta 56, 1802 (1973) ; Carbohydrate Research 26, 441 (1973) ; Chem. Ber. 102, 820 (1969) et J. Org. Chem. 27, 2107 (1962).

Les brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 4 116 669, N° 4 146 384 et N° 4 330 320 et le brevet  
15 de la République Fédérale d'Allemagne N° 2 860 975 font connaître une large gamme de dérivés de tétrahydrofuranne et attribuent une activité herbicide à ces dérivés. Les brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 3 919 252, N° 4 004 911 et N° 4 207 088 révèlent des dérivés de dioxalane et des  
20 dérivés de dioxanne et attribuent une activité herbicide contre les graminées à ces dérivés. Le sel de sodium de l'acide 2,3:4,6-bis-O-(1-méthyléthylidène)-O-(L-xylo-2-hexulofuranosonique) est vendu comme agent de pincement pour les azalées et les plantes d'ornement et comme retar-  
25 dateur de croissance pour les arbustes, les haies et les plantes poussant en couverture et est décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 007 206.

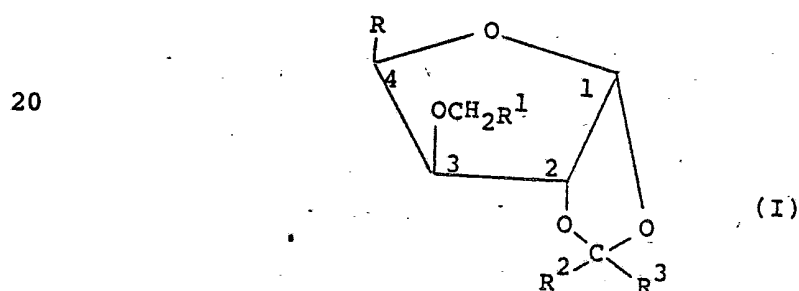
L'application d'un 5-C-alkyl-3-O-benzyl-1,2-O-isopropylidène- $\alpha$ -D-xylopentodialdofuranose comme herbicide  
30 et comme substance de croissance des plantes est décrite dans la demande de brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 387 590 déposée le 11 Juin 1982 au nom de B. McCaskey.

La présente invention propose des composés  
35 doués d'activité herbicide et d'activité en tant que substances de croissance des plantes et offre un procédé et des compositions pour empêcher et retarder une végétation non désirée et pour influencer la croissance d'une végétation. Certains des composés actifs ne sont formés

que d'hydrogène, d'oxygène et de carbone et, par conséquent, ils sont très avantageux du point de vue de l'environnement parce qu'ils se décomposent en fragments sans danger contenant du carbone et de l'oxygène et en eau.

- 5 On a en outre découvert que l'activité biologique des composés à noyau tétrahydrofurannyle était très imprévisible. Par exemple, bien que les composés et les compositions de la présente invention déploient une très bonne activité herbicide, notamment une activité herbicide en
- 10 pré-levée contre les graminées, et une très bonne activité en tant que substances influençant la croissance des plantes, plusieurs analogues étroitement apparentés et même les 3-épimères des composés de l'invention sont dépourvus de cette activité.

- 15 Selon l'un de ses aspects, l'invention propose des composés qui répondent à la formule :



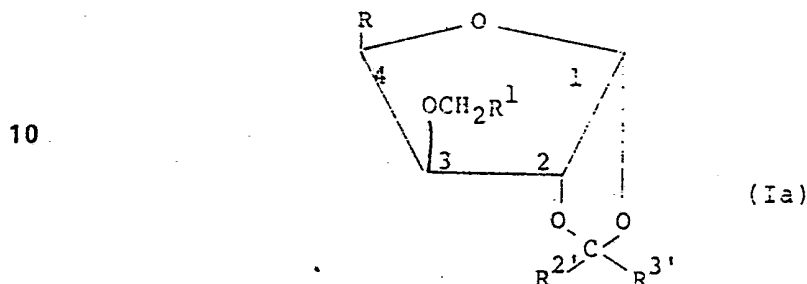
dans laquelle R est un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone ou alcényle ayant 2 à 4 atomes de carbone ;

- $R^1$  est un groupe 2-trifluorométhylphényle, aryle ayant 6 à 10 atomes de carbone, ou aryle substitué ayant 1 à 4 substituants choisis indépendamment dans le
- 30 groupe comprenant des radicaux alkyle inférieurs, alkoxy inférieurs et halogéno, sous réserve que, lorsque  $R^1$  est un groupe aryle substitué ayant plus de 2 substituants halogéno ou représente un groupe 2,3- ou 3,4-dihalogéno-
- 35 phényle, R soit alors un radical alkyle ; et

$R^2$  ou  $R^3$  est l'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur sous réserve que, lorsque R est un groupe méthyle, butyle, vinyle, 2-allyle ou but-1-ényle,  $R^2$  est un groupe

méthyle et  $R^3$  est un groupe méthyle,  $R^1$  ne soit alors pas un groupe phényle.

La présente invention propose une composition herbicide contenant un support et une quantité efficace  
 5 du point de vue herbicide d'un composé de formule :



15 dans laquelle

$R$  est un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe alcényle ayant 2 à 4 atomes de carbone ;

$R^1$  est un groupe 2-trifluorométhylphényle ou  
 20 un groupe aryle ayant 6 à 10 atomes de carbone, ou un groupe aryle substitué ayant 1 à 4 substituants choisis, indépendamment, dans le groupe des radicaux alkyle inférieurs, alkoxy inférieurs, halogéno, sous réserve que, lorsque  $R^1$  est un groupe 2,4- ou 3,4-dihalogénophényle,  
 25 ou comporte plus de deux substituants halogéno,  $R$  soit alors un radical alkyle ; et

$R^{2'}$  ou  $R^{3'}$  est l'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur.

Les composés de formules I et Ia sont doués  
 30 d'activité optique (D) et peuvent comporter divers isomères. Les formules (I) et (Ia) sont destinées à représenter les isomères purs respectifs de même que leurs mélanges, ayant les orientations relatives en positions 1-2, 3 et 4 indiquées dans les formules (I) et (Ia), et  
 35 ces isomères respectifs et leurs mélanges entrent dans le cadre de l'invention.

La présente invention propose également un procédé pour prévenir ou combattre le développement d'une

végétation indésirable, notamment de graminées, procédé qui consiste à traiter le milieu de croissance et/ou le feuillage de cette végétation avec une quantité efficace du point de vue herbicide du composé de formule Ia.

5 Selon un autre de ses aspects, la présente invention propose une composition influençant la croissance des plantes, comprenant un support et une quantité efficace du composé régulateur de croissance des plantes de formule Ia.

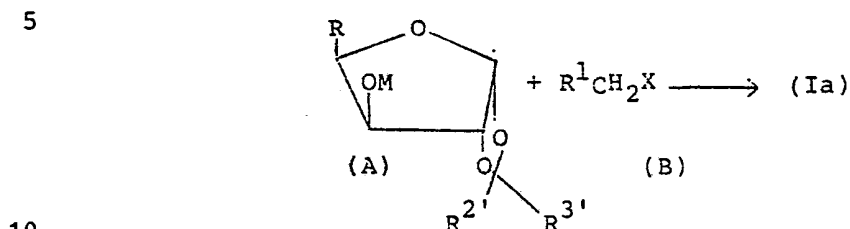
10 La présente invention offre également un procédé pour influencer la croissance des plantes, procédé qui consiste à traiter le milieu de croissance et/ou le feuillage de la végétation avec une quantité à effet régulateur de croissance des plantes du composé de formule Ia.

15 La présente invention concerne également des composés intermédiaires chimiques, et des procédés de préparation des composés de formule Ia, par exemple les composés de formule Ia dans laquelle R est un groupe alcényle, sont utiles comme composés intermédiaires pour les composés de formule Ia dans laquelle R est un groupe alkyle.

20 L'invention est illustrée en détail dans ce qui suit.

Des exemples de composés représentatifs de formule (I) selon la présente invention sont donnés par  
25 les exemples 4, 7 et 10 à 16 décrits plus loin. En ce qui concerne les substituants, les composés préférés sont ceux dans lesquels R est un groupe alkyle, notamment le groupe éthyle ou propyle. Le substituant  $R^1$  préconisé est un substituant aryle et aryle monosubstitué portant un seul  
30 substituant choisi dans le groupe comprenant des radicaux alkyle inférieurs, alkoxy inférieurs et halogéno. Plus particulièrement,  $R^1$  est un groupe phényle ou phényle substitué en position 2, notamment phényle, 2-méthylphényle, ou un groupe 2-halogénophényle, notamment 2-fluorophényle  
35 et 2-chlorophényle.  $R^2$  et  $R^3$  représentent avantageusement, indépendamment l'un de l'autre, l'hydrogène, le groupe méthyle ou le groupe éthyle et on apprécie notamment le cas où  $R^2$  et  $R^3$  sont chacun un groupe méthyle.

Les composés de formule Ia peuvent être préparés par le procédé illustré schématiquement par l'équation réactionnelle générale suivante :



dans laquelle R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup> ont les définitions données ci-dessus, X est un radical chloro ou bromo et M est un cation de métal alcalin, de préférence le sodium.

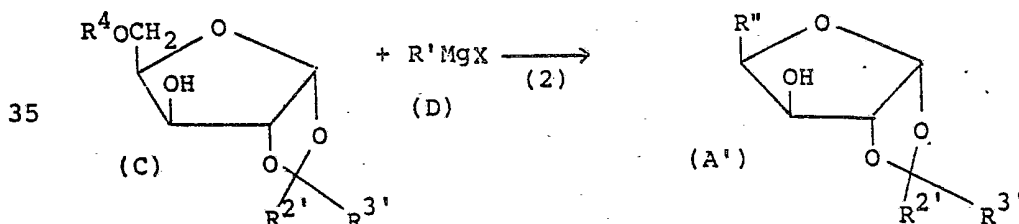
15 Ce procédé peut être mis en oeuvre par contact du composé (A) avec le composé B portant le groupe R<sup>1</sup> approprié, de préférence dans un solvant organique inerte (par exemple le tétrahydrofuranne) et en présence d'un catalyseur convenable. Ce procédé est mis en oeuvre, par  
20 exemple, à des températures comprises dans l'intervalle d'environ 0 à 140°C, notamment d'environ 25 à 75°C pendant une période d'environ 1 à 48 heures, de préférence d'environ 3 à 12 heures. On utilise normalement environ 1,0 à 1,25 mole et notamment environ 1,0 à 1,1 mole de (B) par  
25 mole de composé (A).

Des solvants organiques inertes que l'on peut utiliser avantageusement comprennent, par exemple, le tétrahydrofuranne, l'éther éthylique, le xylène, le toluène, le diméthylsulfoxyde, le diméthylformamide, etc. et leurs  
30 mélanges compatibles. Des catalyseurs convenables que l'on peut utiliser comprennent, par exemple, l'iodure de tétrabutylammonium, le bromure de tétrabutylammonium, le chlorure de benzyltriéthylammonium, etc. Normalement, on utilise un rapport du catalyseur au corps réactionnel (A) d'environ  
35 0,01 à 0,1 mole de catalyseur par mole de A. Généralement, on obtient les meilleurs résultats en utilisant le tétrahydrofuranne comme solvant, l'iodure de tétrabutylammonium comme catalyseur, et en conduisant la réaction à environ

25-65°C pendant environ 3 à 12 heures. Le composé Ia peut être séparé du mélange constituant le produit réactionnel par toute opération convenable ; on procède, par exemple, par chromatographie. La séparation du composé de formule Ia, dans laquelle R est le groupe méthyle, R<sup>1</sup> est le groupe phényle et R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup> sont chacun un groupe méthyle, est décrite, par exemple, dans Tetrahedron Letters N° 26, pages 2447-2448 (1979).

De même, à cause de réactions qui interfèrent, les composés de formule (Ia), dans laquelle l'un des groupes R<sup>2'</sup> et R<sup>3'</sup> ou les deux représentent de l'hydrogène, sont préparés de la meilleure façon à partir des composés correspondants de formule (Ia), dans laquelle R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup> sont chacun un groupe alkyle, comme décrit dans ce qui suit.

Le composé A peut être commodément préparé par réaction du composé correspondant à groupe hydroxy en position 3 (c'est-à-dire le composé dans lequel M est l'hydrogène) avec une base de métal alcalin telle que l'hydruide de sodium, l'hydruide de potassium, l'hydroxyde de sodium ; l'hydroxyde de potassium, etc. Normalement, on conduit cette réaction à une température d'environ 0 à 140°C, de préférence de 0 à 65°C pendant environ 0,5 à 12 heures, notamment 0,5 à 1 heure, en utilisant environ 1,0 à 1,1 mole de base de métal alcalin par mole d'analogue hydroxylique du composé A. On utilise aussi avantageusement les mêmes solvants organiques inertes que ceux qui sont décrits ci-dessus, ce qui facilite la préparation in situ du composé IA comme décrit ci-dessus. Les analogues 3-hydroxyliques appropriés dans lesquels R est un groupe alkyle ayant 2 à 4 atomes de carbone peuvent être préparés d'après le schéma réactionnel suivant :



dans lequel R' est un groupe alkyle ayant 1 à 3 atomes de carbone ; R'' est un groupe alkyle ayant 2 à 4 atomes de carbone ; R<sup>4</sup>O est un groupe aisément remplaçable ; X est un radical chloro, bromo ou iodo et R<sup>2</sup>' et R<sup>3</sup>' ont les  
5 définitions données ci-dessus.

La première étape de ce procédé peut être mise en oeuvre par contact du composé (C) avec un réactif de Grignard (D) ayant le groupe R' approprié, de préférence dans un solvant organique inerte (par exemple l'éther  
10 éthylique) et en présence d'un catalyseur convenable. Cette étape est normalement mise en oeuvre à des températures comprises dans l'intervalle d'environ -78 à 65°C, de préférence entre environ 25 et 65°C pendant environ 1 à 24 heures. La réaction est commodément conduite en utilisant environ 2 à 20, de préférence environ 5 à 8 moles de  
15 composé D par mole de composé C.

Des solvants organiques inertes convenables que l'on peut utiliser comprennent, par exemple, l'éther éthylique et le tétrahydrofuranne et des solvants similaires, et leurs mélanges compatibles. Des catalyseurs  
20 convenables que l'on peut utiliser comprennent, par exemple, le tétrachlorocuprate de dilithium (Li<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>) ; le chlorure ferrique, etc., et leurs mélanges compatibles. Normalement, on utilise par mole de composé C environ 0,001 à 0,01 mole  
25 de catalyseur.

Comme indiqué ci-dessus, R<sup>4</sup>O est un groupe qui est aisément remplacé par la portion R' du réactif de Grignard. R<sup>4</sup> peut être, par exemple, le groupe de formule :

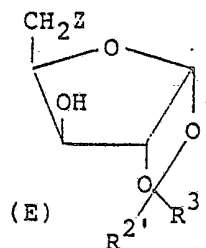
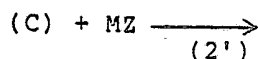


dans laquelle R<sup>5</sup> est un radical phényle, p-méthylphényle, alkyle inférieur. On obtient normalement de très bons résultats lorsque R<sup>4</sup> est le groupe tosyle ou mésyle. Les  
35 composés de formule C sont des composés généralement connus que l'on peut préparer par des procédés connus ou par des variantes évidentes de ces procédés. Par exemple, les composés de formule C dans laquelle R<sup>4</sup> est le groupe tosyle

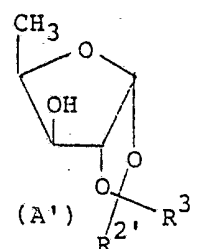
ou l'hydrogène et  $R^2$  et  $R^3$  sont chacun un groupe méthyle sont décrits dans Methods in Carbohydrate Chem., volume II 249 (1963). Des analogues portant des groupes partants  $R^4$  différents peuvent être obtenus en faisant réagir le composé à groupe hydroxy en position 3 avec un halogénure du groupe partant. Le substituant 1,2-O-isopropylidène de la matière de départ peut être préparé par réaction de l'analogue 1,2,3,5-tétrahydroxylique connu correspondant avec la diméthylcétone pour former l'analogue 1,2:3,5-di-O-isopropylidénique correspondant (voir J. Amer. Chem. Soc. 77, 5900 (1955)). Le groupe 3,5-O-alkylidène peut être clivé sélectivement sans clivage du groupe 1,2-O-alkylidène par hydrolyse acide douce (voir, également, J. Amer. Chem. Soc., 77, 5900 (1955)). Le 1,2-O-isopropylidène- $\alpha$ -D-xylofuranose est également disponible dans le commerce. On peut obtenir une variation des substituants  $R^2$  et  $R^3$  en remplaçant la diméthylcétone par la cétone approprié ou un aldéhyde, par exemple la diéthylcétone, l'acétaldéhyde, le formaldéhyde, la méthyléthylcétone, etc.

Les composés de formule A', dans laquelle R est le groupe méthyle, peuvent être obtenus par le procédé schématiquement représenté par la séquence réactionnelle générale suivante :

25



30



35

dans laquelle M, R<sup>2'</sup> et R<sup>3'</sup> ont les définitions données ci-dessus et Z est un radical iodo ou bromo.

L'étape 2' peut être mise en oeuvre par contact du composé C avec un bromure ou iodure de métal alcalin (par exemple l'iodure de sodium), de préférence dans un solvant organique inerte convenable. Ce procédé est normalement mis en oeuvre à des températures comprises dans l'intervalle d'environ 50 à 100°C, de préférence d'environ 80 à 90°C pendant environ 5 à 48 heures. Normalement, on utilise par mole de composé (C) environ 1,0 à 5,0, de préférence environ 1,5 à 2,0 moles d'halogénure alcalin. Des solvants organiques inerts convenables que l'on peut utiliser comprennent, par exemple, la 2-butanone, la 2-pentanone, la 3-pentanone, etc. La réaction est avantageusement conduite à la température de reflux du solvant. La synthèse du 5-déoxy-5-iodo-1,2-O-isopropylidène-α-D-xylofuranose dans lequel Z est le radical iodo et R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup> sont chacun un groupe méthyle, est également décrite dans J. Med. Chem. 22, 28 (1979).

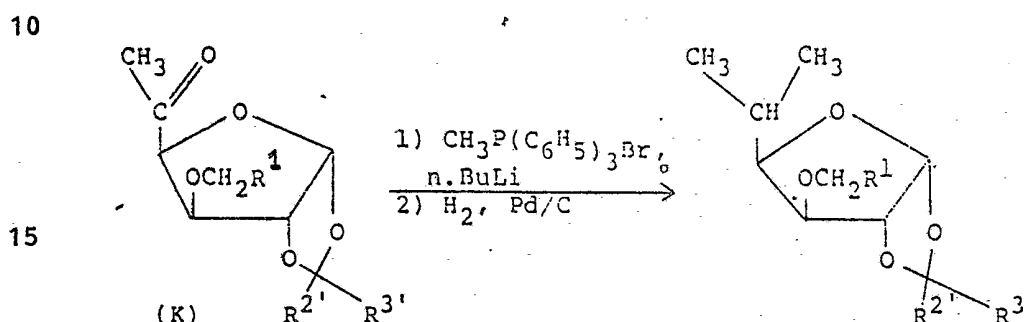
On conduit l'étape 3 par mise en contact du composé E avec l'hydrogène en présence d'un catalyseur d'hydrogénation convenable, de préférence dans un solvant organique inerte et avantageusement en présence d'un accepteur basique convenable. Cette réaction est normalement conduite à des températures comprises dans l'intervalle d'environ 0 à 50°C, avantageusement de 15 à 30°C pendant environ 1 à 5 heures. On utilise normalement environ 1 à 10 moles d'hydrogène (H<sub>2</sub>) par mole de composé E. Des solvants organiques inerts convenables que l'on peut utiliser comprennent, par exemple, des alcanols inférieurs (par exemple le méthanol et l'éthanol), l'acétate d'éthyle, etc., et leurs mélanges compatibles.

Etant donné que ce procédé donne de l'iodure d'hydrogène ou du bromure d'hydrogène comme sous-produit, il est préférable de conduire la réaction en présence d'un accepteur basique destiné à réagir avec l'halogénure d'hydrogène formé comme sous-produit. Des accepteurs basiques convenables que l'on peut utiliser comprennent, par

exemple, la triéthylamine, la pyridine, etc. et leurs mélanges compatibles.

L'étape 3 peut aussi être mise en oeuvre en utilisant  $\text{LiAlH}_4$  comme agent réducteur. La synthèse du 5-déoxy-1,2-O-isopropylidène- $\alpha$ -D-xylofuranose est également décrite dans J. Chem. Soc. 2140 (1953).

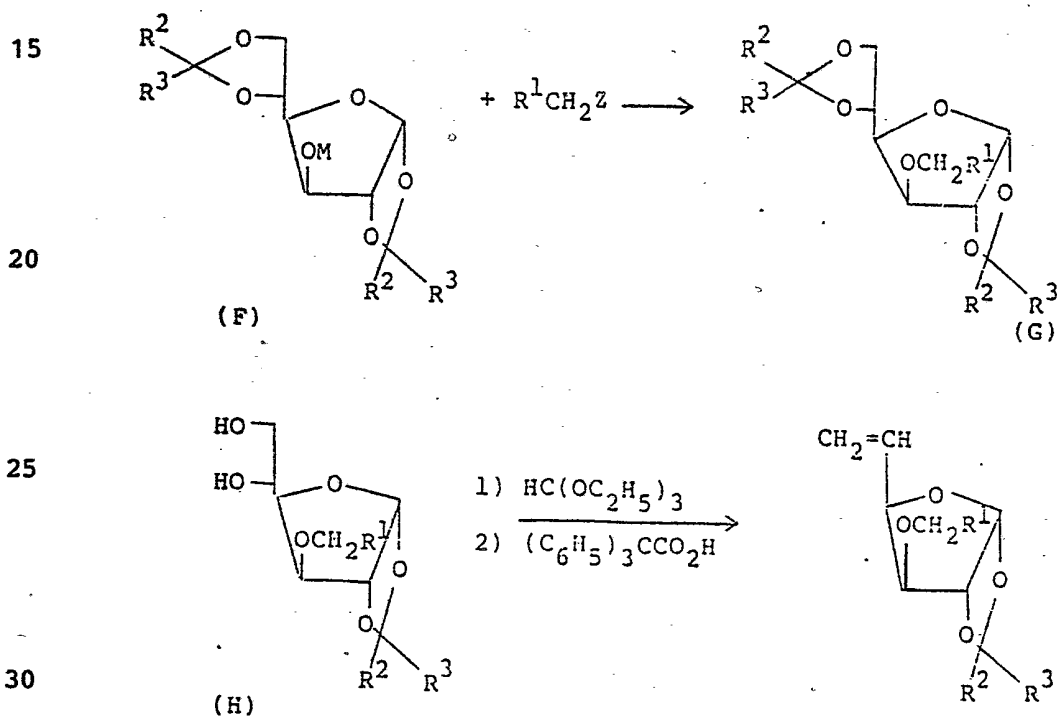
Les composés de formule Ia dans laquelle R est le groupe isopropyle peuvent être préparés selon le schéma réactionnel suivant :



La première étape de ce procédé peut être mise en oeuvre par contact du composé de formule K avec le bromure de triphénylméthylphosphonium et le n-butyl-lithium, de préférence dans un solvant organique inerte. Normalement, cette opération est conduite à des températures comprises dans l'intervalle d'environ 0 à 70°C, de préférence d'environ 20 à 30°C, en utilisant environ 0,8 à 3 moles de bromure de triphénylméthylphosphonium et environ 0,5 à 3 moles de butyl-lithium par mole de composé K. Des solvants convenables que l'on peut utiliser comprennent, par exemple, le tétrahydrofurane, le benzène, l'hexane, le diméthylsulfoxyde, le diméthoxyéthane, etc. Le produit alcénique de cette réaction peut être séparé en tant que produit désiré, ou hydrogéné en composé alkylique. La seconde étape est donc conduite par contact du produit réactionnel alcénique avec de l'hydrogène en présence d'un catalyseur d'hydrogénation convenable (par exemple le palladium fixé sur du carbone) dans un solvant organique inerte. Normalement, l'hydrogénation est conduite à des températures comprises dans

l'intervalle d'environ 15 à 50°C en utilisant environ 0,9 à 3 moles d'hydrogène par mole de composé intermédiaire. Normalement, on conduit la réaction par simple mise en contact du produit alcénique avec l'hydrogène jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'absorption d'hydrogène. Les mêmes solvants organiques inertes que ceux qui ont été utilisés pour la première étape peuvent aussi être utilisés pour l'hydrogénation, et cette dernière peut avantageusement être conduite in situ.

Les composés de formule Ia dans laquelle R est le groupe vinyle peuvent être préparés par un procédé représenté schématiquement par l'équation réactionnelle générale suivante :



dans laquelle  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ , M et Z ont les définitions données ci-dessus.

La première étape de ce procédé peut être mise en oeuvre de la manière décrite ci-dessus en ce qui concerne la réaction du composé A pour former le composé Ia.

La matière de départ de formule F peut être préparée à partir du substrat 1,2,3,5,6-pentahydroxylique connu par réaction avec la cétone appropriée, comme déjà décrit ci-dessus.

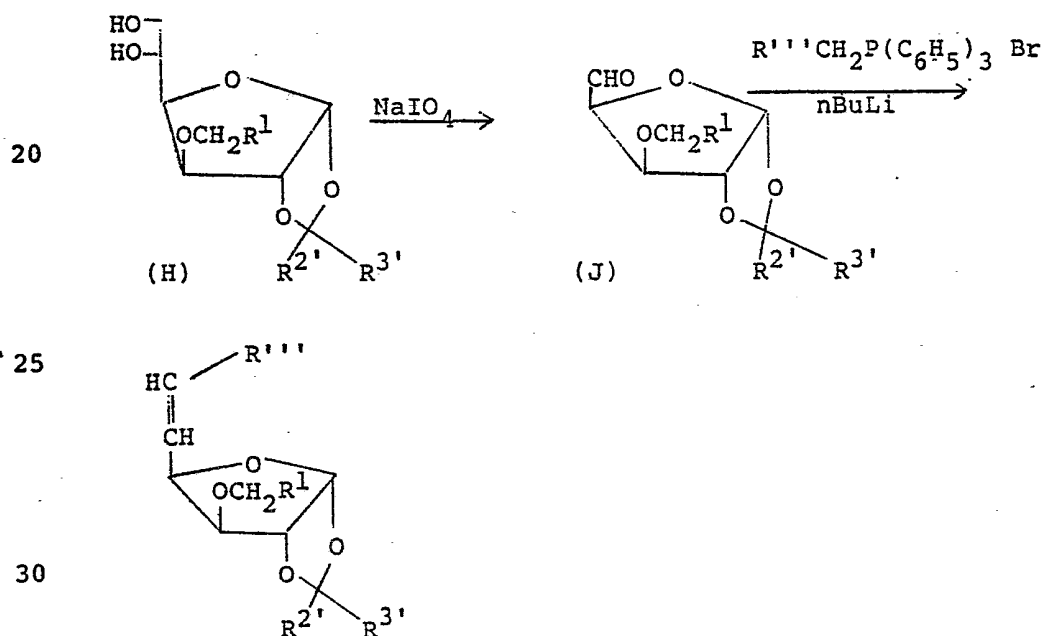
Dans l'étape suivante, le groupe 5,6-O-alkyldényle est clivé sélectivement. Cette opération peut être effectuée commodément par hydrolyse acide douce, par exemple par contact du composé G avec l'acide acétique aqueux à des températures comprises dans l'intervalle d'environ 25 à 100°C, de préférence d'environ 40 à 60°C, pendant environ 1 à 48 heures. L'hydrolyse est avantageusement conduite dans un solvant organique inerte convenable, par exemple l'acide acétique aqueux, l'acide trifluoracétique aqueux, l'acide chlorhydrique aqueux, etc., et leurs mélanges compatibles. La préparation des composés de formules F, G et H dans lesquelles  $R^1$  est le groupe phényle et  $R^2$  et  $R^3$  sont chacun un groupe méthyle, est également décrite dans Methods in Carbohydrate Chem., volume VI, 286 et 297 (1972).

La dernière étape, c'est-à-dire la transformation du groupe 5,6-dihydroxy en l'oléfine, est avantageusement conduite en deux phases. On peut conduire la première phase par contact du composé H avec un orthoformiate trialkylique (par exemple l'orthoformiate de triéthyle) dans des conditions protiques pour former le dérivé 5,6-O-alkoxyalkylénique correspondant du composé H.

Cette phase est avantageusement conduite à des températures comprises dans l'intervalle allant d'environ 100°C au point d'ébullition de l'orthoformiate de trialkyle, de préférence de 120 à 146°C pendant environ 3 à 12 heures. Une petite quantité d'un acide faible (par exemple acide acétique) est avantageusement ajoutée au mélange réactionnel pour réaliser des conditions protiques.

La phase suivante de cette étape peut être mise en oeuvre par chauffage du produit de la première phase en présence d'un acide. Cette phase est normalement conduite à des températures comprises dans l'intervalle d'environ 160 à 180°C pendant environ 3 à 6 heures. Des acides convenables que l'on peut utiliser comprennent, par exemple, l'acide triphénylacétique, l'acide benzoïque, l'acide p-chlorobenzoïque, etc. L'exemple dans lequel  $R^1$  est le groupe phényle et  $R^2$  et  $R^3$  sont chacun un groupe méthyle, est décrit dans Methods in Carbohydrate Chem., volume VI 297 (1972).

Les composés de formule Ia dans laquelle R est un groupe alcényle ayant 3 ou 4 atomes de carbone, dont la double liaison est en position 1', peuvent être préparés selon le mode opératoire suivant :



35 où  $R'''$  est un groupe alkyle ayant 1 ou 2 atomes de carbone ; et  $R^1$ ,  $R^2$  et  $R^3$  ont les définitions données ci-dessus.

La première étape de ce procédé peut être mise en oeuvre par contact du composé (H) avec un métapériodate de métal alcalin (par exemple le métapériodate de sodium) ou le tétra-acétate de plomb, avantageusement dans un solvant organique inerte. Normalement, cette opération est conduite à des températures comprises dans l'intervalle d'environ 0 à 70°C, de préférence de 0 à 30°C en utilisant environ 1,0 à 1,25 mole de métapériodate de métal alcalin par mole de composé (H). Des solvants convenables que l'on peut utiliser comprennent, par exemple, le tétrahydrofuranne, le méthanol, le benzène, le toluène, l'eau, etc.

La seconde étape peut être conduite par mise en contact du composé J avec le bromure de triphényléthyl- ou de triphénylpropylphosphonium et le n-butyl-lithium, avantageusement dans un solvant organique inerte. Normalement, cette opération est conduite à des températures comprises dans l'intervalle d'environ 0 à 70°C, notamment de 20 à 30°C, en utilisant environ 0,8 à 3 moles du bromure et environ 0,5 à 3 moles du butyl-lithium par mole de composé (J). Des solvants organiques inertes convenables que l'on peut utiliser comprennent, par exemple, le tétrahydrofuranne, le benzène, l'hexane, le diméthylsulfoxyde, le diméthoxyéthane, etc.

La préparation du composé dans lequel R<sup>1</sup> est le groupe éthyle, R<sup>1</sup> est le groupe phényle et R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup> représentent chacun un groupe méthyle, est également décrite dans Tetrahedron Letters N° 35, pages 3233-3236 (1978).

Les composés de formule (Ia), dans laquelle R est un groupe alcényle dont l'insaturation est en position 2', peuvent être préparés par contact du composé correspondant de formule Ia, mais dans laquelle R est le groupe formylméthyle [Helv. Chim. Acta 63, 1644 (1980)] avec le bromure de triphénylméthyl- ou de triphényléthylphosphonium et le butyl-lithium dans un solvant organique inerte (par exemple le tétrahydrofuranne). On peut conduire cette réaction de la manière décrite ci-dessus à propos de

la seconde étape.

Les composés de formule (Ia), dans laquelle R est un groupe alcényle dont l'insaturation est en position 3', peuvent être préparés par contact du composé correspondant de formule Ia, mais dans laquelle R est un groupe p-toluènesulfonyloxyméthyle, avec le réactif de Grignard du bromure ou du chlorure d'allyle, de préférence dans un solvant organique inerte (par exemple l'éther éthylique ou le tétrahydrofuranne) et en présence d'un catalyseur convenable, à la manière de la réaction de Grignard déjà décrite ci-dessus.

Les composés de formule Ia dans laquelle R est un groupe alkyle ayant 2 à 4 atomes de carbone peuvent aussi être préparés par hydrogénation du composé correspondant dans lequel R est un groupe alcényle, par exemple par hydrogénation en présence d'un catalyseur d'hydrogénation convenable tel que, par exemple, le palladium fixé sur du carbone.

Les composés de formule (Ia) dans laquelle  $R^{2'}$  et/ou  $R^{3'}$  représentent de l'hydrogène, peuvent être préparés à partir du composé correspondant de formule (Ia) dans laquelle  $R^{2'}$  et  $R^{3'}$  représentent chacun un groupe alkyle. On peut y parvenir commodément par contact du composé de formule (I), dans laquelle  $R^2$  et  $R^3$  sont des groupes alkyle, avec un aldéhyde présentant la substitution  $R^2$ ,  $R^3$  appropriée. Par exemple, le composé (Ia) dans lequel  $R^{2'}$  et  $R^{3'}$  représentent chacun l'hydrogène peut être préparé en utilisant le paraformaldéhyde et l'acide acétique cristallisable, l'opération étant suivie d'un contact avec une petite quantité d'un acide fort (par exemple l'acide sulfurique concentré), tandis que le composé (Ia) dans lequel  $R^{2'}$  ou  $R^{3'}$  représente l'hydrogène et l'autre est le groupe méthyle, peut être préparé par clivage du groupe 1,2-O-alkylidène par hydrolyse acide, puis contact du produit clivé avec l'acétaldéhyde. Normalement, la première étape de cette réaction, dans laquelle le groupe 1,2-O-alkylidène est clivé par un acide, peut être avantageusement conduite par hydrolyse

acide douce, par exemple par contact du composé avec l'acide trifluoracétique aqueux, de préférence à la température ambiante (environ 20-25°C) pendant environ 0,5 à 5 heures. L'hydrolyse est avantageusement conduite dans un solvant organique inerte convenable tel que, par exemple, l'acide acétique aqueux, l'acide trifluoracétique aqueux, l'acide chlorhydrique aqueux, etc., et leurs mélanges compatibles. La seconde étape de cette réaction est normalement conduite à des températures comprises dans un intervalle allant d'environ 25°C au point d'ébullition de l'aldéhyde pendant environ 1 à 24 heures en utilisant environ 1 à 10 moles d'aldéhyde par mole de composé (Ia), en présence d'une quantité catalytique d'acide (par exemple l'acide sulfurique concentré ou l'acide p-toluènesulfonique) et d'un agent déshydratant tel que le sulfate de cuivre anhydre, ou des tamis moléculaires.

On peut également faire varier des substituants alkyle  $R^{2'}$ ,  $R^{3'}$  dans le composé (Ia) par clivage du groupe 1,2-O-alkylidène par hydrolyse acide, puis contact du produit clivé avec la cétone appropriée portant la substitution  $R^{2'}$ ,  $R^{3'}$  désirée, en présence d'un agent déshydratant, comme mentionné ci-dessus en ce qui concerne les composés intermédiaires.

Dans les procédés décrits ci-dessus, il est généralement souhaitable de séparer les produits respectifs avant de passer à l'étape suivante dans la séquence réactionnelle, sauf spécification contraire. Ces produits peuvent être isolés de leurs mélanges réactionnels respectifs par toute opération convenable de séparation et de purification, par exemple par recristallisation et chromatographie. Des opérations avantageuses de séparation et de purification sont illustrées, par exemple, dans les exemples donnés plus loin. De même, il est généralement souhaitable d'utiliser l'isomère de départ approprié ayant la même orientation que le composé Ia. Toutefois, on peut aussi utiliser des mélanges d'isomères des matières de départ. Dans ce cas, le produit est un mélange de composé Ia et de

ses isomères. Le composé Ia peut ensuite être séparé du mélange d'isomères ou utilisé sous forme de mélange.

Généralement, les réactions décrites ci-dessus sont conduites en phase liquide et, par conséquent, la  
5 pression n'est généralement pas importante, si ce n'est qu'elle affecte la température (point d'ébullition) lorsque les réactions sont conduites au reflux. Par conséquent, ces réactions sont généralement conduites à des pressions de 40 à 400 kPa et elles sont avantageusement conduites  
10 à une pression de l'ordre de la pression atmosphérique ou à la pression ambiante. Dans le cas de l'hydrogénation décrite ci-dessus, cette hydrogénation est normalement conduite en faisant barboter de l'hydrogène dans le substrat, dissous dans un solvant, ou en plaçant la solution au  
15 substrat sous atmosphère d'hydrogène. Ainsi, l'hydrogénation est normalement conduite sous une pression modérée, allant normalement d'environ 0,107 à 4 MPa.

Il y a lieu de remarquer que lorsque les conditions usuelles ou préconisées (par exemple températures  
20 de réaction, temps, rapports molaires des corps réactionnels, solvants, etc.) ont été posées, d'autres conditions opératoires peuvent aussi être utilisées, bien que cela entraîne de faibles rendements ou s'effectue dans de mauvaises conditions économiques. Les conditions réactionnelles optimales (par exemple température, durée de réaction,  
25 rapports molaires, solvants, etc.) peuvent varier avec les réactifs ou les solvants organiques particuliers que l'on utilise, mais elles peuvent être déterminées par des méthodes classiques d'optimisation.

30 Lorsqu'on obtient des mélanges d'isomères optiques, on peut isoler les isomères optiques respectifs par des procédés classiques de résolution, par exemple par transformation du mélange d'isomères en un dérivé d'acide et réaction avec une base optiquement active qui  
35 donne un mélange de sels optiques du composé désiré, que l'on peut dédoubler par des opérations classiques (par exemple par cristallisation) en les sels optiques dextrogyre et lévogyre respectifs.

Les termes suivants utilisés dans le présent mémoire ont les définitions ci-après, sauf spécification contraire :

L'expression "alkyle inférieur" se réfère à la  
5 fois à des groupes alkyle à chaîne droite et à chaîne  
ramifiée totalisant 1 à 4 atomes de carbone et comprend  
des groupes alkyle primaires, secondaires et tertiaires.  
Des exemples de groupes alkyle inférieurs comprennent les  
groupes méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle,  
10 tertio-butyle.

L'expression "alcényle inférieur" se réfère  
à des groupes alcényle ayant 2 à 4 atomes de carbone et  
comprend, par exemple, les groupes vinyle, 1-propényle,  
2-propényle, 1-méthylvinyle, 1-butényle, 2-méthylprop-1-  
15 ényle, etc.

Le terme "halogéno" désigne les radicaux  
fluoro, chloro, bromo et iodo.

Le terme "aryle" se réfère à des groupes  
aryle ayant 6 à 10 atomes de carbone et couvre, par exemple,  
20 les groupes phényle, naphthyle, indényle, etc.

L'expression "aryle substitué" se réfère à  
des groupes aryle ayant 1 à 4 substituants choisis, indé-  
pendamment, entre des substituants alkyliques inférieurs,  
alkoxy inférieurs et halogéno. Des exemples de groupes  
25 aryle substitués comprennent les groupes 2-fluorophényle,  
2-chlorophényle, 2,6-diméthylphényle, 2-méthylphényle,  
2,4-diméthylphényle, 2,5-diméthylphényle, 2,4-dichloro-  
phényle, 2-méthoxyphényle, etc.

L'expression "température ambiante" désigne  
30 une température d'environ 20 à 25°C.

Les composés de formule (Ia) déploient une  
activité herbicide en pré-levée et en post-levée et exer-  
cent notamment une très bonne activité herbicide en pré-  
levée contre les graminées. En outre, par une réduction  
35 correcte de la dose, on peut appliquer les composés avec  
sûreté comme herbicides sélectifs en pré-levée contre les  
graminées pour inhiber ou réduire le développement de ces  
dernières parmi des plantes cultivées latifoliées telles

que le soja. Les composés herbicides de formule (I) que l'on apprécie sont ceux dans lesquels R est le groupe éthyle ou propyle et notamment le composé dans lequel R est le groupe éthyle.

- 5 D'une façon générale, pour des applications en post-levée, les composés herbicides sont appliqués directement au feuillage ou à d'autres parties des plantes. Pour des applications en pré-levée, les composés herbicides sont appliqués au milieu où la plante se développe ou  
10 doit se développer. La quantité optimale de composé ou de composition herbicide varie avec l'espèce végétale particulière et le degré de développement partiel de la plante et la région particulière de la plante qui est touchée. La dose optimale varie également avec le lieu  
15 général ou l'environnement de l'application (par exemple des aires protégées telles que des serres comparativement à des aires découvertes telles que des champs) et le type et le degré désirés d'inhibition. En général, pour la lutte tant en pré-levée qu'en post-levée, les composés  
20 de l'invention sont appliqués à des taux d'environ 0,2 à 60 kg/ha, de préférence d'environ 0,5 à 10 kg/ha.

- De même, bien que les composés puissent, en théorie, être appliqués sous une forme non diluée, on les applique généralement dans la pratique réelle sous  
25 la forme d'une composition ou formulation comprenant une quantité efficace du ou des composés et un support acceptable. Un support acceptable (du point de vue de l'agriculture) est un support qui n'affecte pas notablement l'effet biologique désiré exercé par les composés actifs,  
30 excepté le fait de les diluer. Normalement, la composition contient environ 0,05 à 95 % en poids du composé de formule (I) ou de mélanges de tels composés. On peut aussi préparer des concentrés à plus fortes concentrations, destinés à être dilués avant l'application. Le support  
35 peut être un support solide, un support liquide ou un aérosol. Les compositions réelles peuvent affecter la forme de granulés, de poudres, de poudres pour poudrage, de solutions, d'émulsions, de suspensions, d'aérosols, etc.

Des supports solides convenables que l'on peut utiliser comprennent, par exemple, des argiles naturelles (telles que le kaolin, l'attapulгите, la montmorillonite, etc.), des talcs, la pyrophyllite, la terre de diatomées, 5 la silice fine synthétique, l'aluminosilicate de calcium, le phosphate tricalcique, etc. On peut aussi utiliser comme supports des matières organiques telles que, par exemple, la poudre de coques de noix, les coques de graines de cotonnier, la farine de froment, la poudre de bois, la 10 poudre d'écorce, etc. Des diluants liquides convenables que l'on peut utiliser comprennent, par exemple, l'eau, des solvants organiques (tels que des hydrocarbures comme le benzène, le toluène, le diméthylsulfoxyde, le kérosène, le carburant diesel, l'huile combustible, un naphta de 15 pétrole, etc.), ainsi que d'autres. Des supports convenables pour aérosols que l'on peut utiliser comprennent des supports classiques pour aérosols tels que des alcanes halogénés, etc.

La composition peut aussi contenir divers 20 activateurs et divers agents tensio-actifs qui améliorent la vitesse de transport du composé actif dans le tissu de la plante, par exemple des solvants organiques, des agents mouillants et des huiles et, dans le cas de compositions destinées à être appliquées en pré-levée, des agents qui 25 réduisent l'aptitude à la lixiviation du composé.

La composition peut aussi contenir diverses substances compatibles telles que des adjuvants, des agents stabilisants, des agents de mise en condition, des insecticides, des fongicides et, le cas échéant, d'autres composés doués d'activité herbicide. 30

Les composés de la présente invention déploient également une activité comme substances de croissance des plantes et notamment une activité d'inhibition de la croissance des racines ; une activité d'inhibition de la reprise 35 de croissance du feuillage et une activité en faveur du développement des plantes cultivées. La première activité est utile lorsqu'on souhaite une croissance aérienne. L'inhibition de la reprise de croissance du feuillage est

souhaitable dans des cas tels que la récolte du coton. Dans la récolte du coton, on utilise fréquemment des défoliants et des agents de dessèchement pour retirer les feuilles du cotonnier de manière à rendre ainsi le  
5 coton plus accessible. Dans de tels cas, des inhibiteurs de reprise de croissance sont utiles pour inhiber une nouvelle croissance des feuilles avant que la récolte ne soit terminée. Une amélioration de la récolte est offerte par pincement et en favorisant le développement  
10 des rameaux portant les fruits dans le cas de plantes cultivées telles que le soja.

Les composés de formule (I) de l'invention peuvent être appliqués à l'état pur, mais on les utilise plus avantageusement, comme dans le cas de l'application  
15 des herbicides, en association avec un support. On peut aussi utiliser les mêmes types de supports que ceux qui ont été indiqués ci-dessus à propos des compositions herbicides. Selon l'application désirée, la composition influençant la croissance des plantes peut aussi contenir,  
20 ou peut être appliquée en association avec, d'autres ingrédients compatibles tels que des desséchants, des défoliants, des agents tensio-actifs, des adjuvants, des fongicides, des insecticides et des herbicides sélectifs. Normalement, la composition influençant la croissance des plantes con-  
25 tient au total environ 0,005 à 90 % en poids d'un ou plusieurs composés de formule (Ia) selon que la composition est destinée à être appliquée directement ou est tout d'abord diluée.

Une plus grande compréhension de l'invention  
30 ressortira de la Préparation et des Exemples non limitatifs suivants. Sauf spécification contraire, toutes les températures et toutes les plages de températures se réfèrent au système centigrade et l'expression "température ambiante" désigne une température d'environ 20 à 25°C. Le terme "pour-  
35 cent" ou le symbole "%" se réfère au pourcentage en poids et le terme "mole", au singulier ou au pluriel, se réfère à des molécules grammes. Le terme "équivalent" se réfère à la quantité de réactif égale en moles au nombre de moles

du corps réactionnel qui précède ou qui suit dans l'exemple en question, selon un nombre fini de moles ou selon un poids ou un volume fini. Lorsque les spectres de résonance magnétique des protons (RMP ou RMN) ont été mentionnés, ils ont été déterminés à 60 MHz, les signaux sont attribués comme singulets (s), larges singulets (ls), doublets (d), doubles doublets (dd), triplets (t), doubles triplets (dt), quadruplets (q) et multiplets (m) ; et cps désigne des cycles par seconde. De même, lorsque  
10 cela a été nécessaire, des exemples ont été répétés pour obtenir une quantité additionnelle de matière de départ en vue d'exemples suivants.

Exemple 1

1,2-O-isopropylidène-a-D-xylofuranose

15 Dans cet exemple, 5 ml d'acide sulfurique concentré à 96 % en poids ; 100 g de sulfate cuprique anhydre et 50 g de D-xylose ont été ajoutés successivement à 1 litre d'acétone. Le mélange résultant a ensuite été agité énergiquement pendant 25 heures à la température  
20 ambiante dans des conditions anhydres. La solution a ensuite été filtrée et lavée à l'acide chlorhydrique. On a ensuite ajouté 16 ml de solution aqueuse d'hydroxyde d'ammonium  $^{15}\text{N}$  au filtrat pour le rendre basique. Le filtrat a ensuite été filtré pour enlever les matières solides  
25 et évaporé sous pression réduite. Le mode opératoire ci-dessus a été répété en donnant un rendement total de 123 g de produit brut qui a ensuite été distillé à 114-118°C sous pression de 400 kPa, en offrant 102 g de 1,2:3,5-di-O-isopropylidène-a-D-xylofuranose sous la forme d'un  
30 sirop jaune clair épais. Ce produit a été confirmé par l'analyse RMN.

100 g du produit ci-dessus ont été chauffés ensuite jusqu'à la fusion dans un ballon à fond rond équipé d'un agitateur mécanique, puis ils ont été refroidis à la  
35 température ambiante et additionnés ensuite de 550 ml de solution aqueuse à 0,2 % en poids d'acide chlorhydrique. Le mélange résultant a été agité pendant 25 minutes à la température ambiante, puis filtré. Le filtrat a ensuite

été neutralisé à pH 7-8 par l'addition réglée de bicarbonate de sodium, puis il a été évaporé à sec sous pression réduite en donnant une suspension jaune. Cette suspension a été dissoute dans 500 ml de chloroforme et la solution a ensuite été filtrée. Le filtrat a été déshydraté sur du sulfate anhydre de magnésium et évaporé en donnant un sirop jaune. L'examen du sirop par chromatographie sur couche mince a montré que la réaction ne s'était effectuée qu'à 50 % environ. En conséquence, le sirop a été redissous dans une solution aqueuse à 0,2 % en poids d'acide chlorhydrique et le mode opératoire a été répété en donnant 61,9 g du produit indiqué dans le titre.

En suivant le même mode opératoire et en utilisant l'aldéhyde ou la cétone correspondant à la place de l'acétone, on peut préparer de la même façon les composés respectifs suivants :

1,2-O-éthylidène- $\alpha$ -D-xylofuranose ;  
1,2-O-(1-méthylpropylidène)- $\alpha$ -D-xylofuranose ;  
1,2-O-(1-propylpentylidène)- $\alpha$ -D-xylofuranose ;  
et

1,2-O-(1,2-diméthylpropylidène)- $\alpha$ -D-xylofuranose.

#### Exemple 2

#### 1,2-O-isopropylidène-5-O-tosyl- $\alpha$ -D-xylofuranose

Dans cet exemple, une solution contenant 68 g de chlorure de para-toluènesulfonyl dans 124 ml de chlorure de méthylène a été ajoutée lentement goutte à goutte à une solution anhydre contenant 61,9 g de 1,2-O-isopropylidène- $\alpha$ -D-xylofuranose dans 310 ml de pyridine à 0°C. Le mélange a été agité pendant 1 heure à 0°C, puis on l'a laissé reposer à la température ambiante pendant la nuit. La solution a été extraite ensuite trois fois avec 200 ml de chlorure de méthylène. Les extraits organiques rassemblés ont été lavés avec de l'acide sulfurique aqueux dilué froid pour éliminer la pyridine, puis ils ont été lavés à l'eau jusqu'à neutralité. L'extrait lavé a ensuite été déshydraté sur du sulfate de magnésium et évaporé à sec

sous vide en donnant 110 g de produit solide. Le produit solide a ensuite été recristallisé deux fois dans l'acétate d'éthyle en donnant le composé indiqué dans le titre, fondant à 134-136,5°C.

5 De même, en suivant le même mode opératoire et en utilisant les produits correspondants de l'exemple 1 comme matières de départ, on peut préparer, respectivement, les composés suivants :

10 1,2-O-éthylidène-5-O-tosyl-a-D-xylofuranose ;  
1,2-O-(1-méthylpropylidène)-5-O-tosyl-a-D-xylofuranose ;

1,2-O-(1-propylpentylidène)-5-O-tosyl-a-D-xylofuranose ; et

15 1,2-O-(1,2-diméthylpropylidène)-5-O-tosyl-a-D-xylofuranose.

### Exemple 3

#### 1,2-O-isopropylidène-5-déoxy-5-C-éthyl-a-D-xylofuranose

Dans cet exemple, on a ajouté 0,1 mmole de tétrachlorocuprate de dilithium ( $\text{Li}_2\text{CuCl}_4$ ) dans 1 ml de tétrahydrofurane à 0,14 mole de bromure d'éthylmagnésium  
20 dans 100 ml d'éther éthylique, puis on a refroidi le mélange à -78°C. On a ensuite ajouté 6,9 g (0,02 mole) de 1,2-O-isopropylidène-5-O-tosyl-a-D-xylofuranose dissous dans 30 ml de tétrahydrofurane. Le mélange réactionnel  
25 a ensuite été agité pendant 2 heures à la température ambiante, puis chauffé au reflux pendant la nuit (environ 12 heures). Le mélange a ensuite été versé dans un mélange d'acide sulfurique aqueux dilué et de glace, puis extrait  
30 trois fois avec 50 ml d'éther éthylique. Les phases d'extraction à l'éther ont ensuite été rassemblées et lavées deux fois avec 50 ml d'eau, puis déshydratées sur le sulfate de magnésium et évaporées à sec sous vide. Le résidu résultant a ensuite été cristallisé dans un mélange d'éther éthylique et d'hexane en donnant 3,4 g du composé  
35 indiqué dans le titre, fondant à 58-60°C.

De même, en suivant le même mode opératoire, mais en utilisant les produits correspondants de l'exemple 2 comme matières de départ, on peut préparer, respective-

ment, les composés suivants :

1,2-O-éthylidène-5-déoxy-5-C-éthyl- $\alpha$ -D-xylofuranose ;

1,2-O-(1-méthylpropylidène)-5-déoxy-5-C-éthyl- $\alpha$ -D-xylofuranose ;

1,2-O-(1-propylpentylidène)-5-déoxy-5-C-éthyl- $\alpha$ -D-xylofuranose ; et

1,2-O-(1,2-diméthylpropylidène)-5-déoxy-5-C-éthyl- $\alpha$ -D-xylofuranose.

De même, en suivant le même mode opératoire, mais en utilisant le bromure de méthylmagnésium à la place du bromure d'éthylmagnésium, on peut préparer, respectivement, les composés suivants :

1,2-O-isopropylidène-5-déoxy-5-C-méthyl- $\alpha$ -D-xylofuranose ;

1,2-O-éthylidène-5-déoxy-5-C-méthyl- $\alpha$ -D-xylofuranose ;

1,2-O-(1-méthylpropylidène)-5-déoxy-5-C-méthyl- $\alpha$ -D-xylofuranose ;

1,2-O-(1-propylpentylidène)-5-déoxy-5-C-méthyl- $\alpha$ -D-xylofuranose ; et

1,2-O-(1,2-diméthylpropylidène)-5-déoxy-5-C-méthyl- $\alpha$ -D-xylofuranose.

De même, en suivant le même mode opératoire, mais en utilisant le bromure de propylmagnésium et le bromure d'isopropylmagnésium, respectivement, à la place du bromure d'éthylmagnésium, on peut préparer, respectivement, les homologues 5-C-propylique et 5-C-isopropylique correspondants des composés ci-dessus.

#### Exemple 4

1,2-O-isopropylidène-3-O-benzyl-5-déoxy-5-C-éthyl- $\alpha$ -D-xylofuranose

Dans cet exemple, on a ajouté lentement 1,15 g (0,024 mole) d'hydrure de sodium à 50 % en poids à une solution contenant 4,0 g de 1,2-O-isopropylidène-5-déoxy-5-C-éthyl- $\alpha$ -D-xylofuranose dans 20 ml de tétrahydrofurane, sous une atmosphère d'azote, à la température ambiante. Au bout de 15 minutes, on a ajouté 0,3 g d'iodure de tétra-

butylammonium et 4,1 g (0,024 mole) de bromure de benzyle, puis on a agité le mélange réactionnel pendant la nuit à la température ambiante. Le mélange réactionnel a ensuite été concentré par évaporation sous vide, puis additionné de 100 ml d'eau et de 100 ml de chlorure de méthylène. La phase organique résultante a ensuite été séparée et lavée deux fois avec des portions de 100 ml d'eau, puis déshydratée sur du sulfate anhydre de magnésium et concentrée par évaporation sous vide. Le liquide concentré résultant a ensuite été dissous dans 100 ml d'acétonitrile, puis la solution a été lavée deux fois avec 20 ml d'hexane pour éliminer l'huile minérale. Le liquide a ensuite été évaporé sous vide en donnant un liquide qui a ensuite été distillé à 152-155°C sous un vide de 133,3 Pa en donnant 3,4 g du composé indiqué dans le titre.

De même, en suivant le même mode opératoire, mais en utilisant les produits correspondants de l'exemple 3 comme matières de départ, on peut préparer, respectivement, les composés suivants :

- 20 1,2-O-éthylidène-3-O-benzyl-5-déoxy-5-C-éthyl-a-D-xylofuranose ;  
1,2-O-(1-méthylpropylidène)-3-O-benzyl-5-déoxy-5-C-éthyl-a-D-xylofuranose ;  
1,2-O-(1-propylpentylidène)-3-O-benzyl-5-déoxy-5-C-éthyl-a-D-xylofuranose ; et  
25 1,2-O-(1,2-diméthylpropylidène)-3-O-benzyl-5-déoxy-5-C-éthyl-a-D-xylofuranose ;  
1,2-O-(isopropylidène)-3-O-benzyl-5-déoxy-5-C-méthyl-a-D-xylofuranose ;  
30 1,2-O-éthylidène-3-O-benzyl-5-déoxy-5-C-méthyl-a-D-xylofuranose ;  
1,2-O-(1-méthylpropylidène)-3-O-benzyl-5-déoxy-5-C-méthyl-a-D-xylofuranose ;  
1,2-O-(1-propylpentylidène)-3-O-benzyl-5-déoxy-5-C-méthyl-a-D-xylofuranose ;  
35 1,2-O-(1,2-diméthylpropylidène)-3-O-benzyl-5-déoxy-5-C-méthyl-a-D-xylofuranose ;  
1,2-O-isopropylidène-3-O-benzyl-5-déoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose ;

1,2-O-éthylidène-3-O-benzyl-5-déoxy-5-C-propyl-  
a-D-xylofuranose ;

1,2-O-(1-méthylpropylidène)-3-O-benzyl-5-déoxy-  
5-C-propyl-a-D-xylofuranose ;

5 1,2-O-(1-propylpentylidène)-3-O-benzyl-5-déoxy-  
5-C-propyl-a-D-xylofuranose ;

1,2-O-(1,2-diméthylpropylidène)-3-O-benzyl-5-  
déoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose ;

10 1,2-O-isopropylidène-3-O-benzyl-5-déoxy-5-C-  
isopropyl-a-D-xylofuranose ;

1,2-O-éthylidène-3-O-benzyl-5-déoxy-5-C-iso-  
propyl-a-D-xylofuranose ;

1,2-O-(1-méthylpropylidène)-3-O-benzyl-5-déoxy-  
5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose ;

15 1,2-O-(1-propylpentylidène)-3-O-benzyl-5-déoxy-  
5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose ;

1,2-O-(1,2-diméthylpropylidène)-3-O-benzyl-  
5-déoxy-5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose.

De même, en suivant le même mode opératoire,  
20 mais en utilisant le bromure de 2-chlorobenzyle à la place  
du bromure de benzyle, on peut préparer, respectivement,  
les composés suivants :

1,2-O-isopropylidène-3-O-(2'-chlorobenzyl)-5-  
déoxy-5-C-éthyl-a-D-xylofuranose ;

25 1,2-O-éthylidène-3-O-(2'-chlorobenzyl)-5-déoxy-  
5-C-éthyl-a-D-xylofuranose ;

1,2-O-(1-méthylpropylidène)-3-O-(2'-chloro-  
benzyl)-5-déoxy-5-C-éthyl-a-D-xylofuranose ;

30 1,2-O-(1-propylpentylidène)-3-O-(2'-chloro-  
benzyl)-5-déoxy-5-C-éthyl-a-D-xylofuranose ; et

1,2-O-(1,2-diméthylpropylidène)-3-O-(2'-chloro-  
benzyl)-5-déoxy-5-C-éthyl-a-D-xylofuranose ;

1,2-O-isopropylidène-3-O-(2'-chlorobenzyl)-5-  
déoxy-5-C-méthyl-a-D-xylofuranose ;

35 1,2-O-éthylidène-3-O-(2'-chlorobenzyl)-5-déoxy-  
5-C-méthyl-a-D-xylofuranose ;

1,2-O-(1-méthylpropylidène)-3-O-(2'-chloro-  
benzyl)-5-déoxy-5-C-méthyl-a-D-xylofuranose ;

1,2-O-(1-propylpentylidène)-3-O-(2'-chloro-  
benzyl)-5-déoxy-5-C-méthyl-a-D-xylofuranose ;

1,2-O-(1,2-diméthylpropylidène)-3-O-(2'-chloro-  
benzyl)-5-déoxy-5-C-méthyl-a-D-xylofuranose ;

5 1,2-O-isopropylidène-3-O-(2'-chlorobenzyl)-5-  
déoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose ;

1,2-O-éthylidène-3-O-(2'-chlorobenzyl)-5-déoxy-  
5-C-propyl-a-D-xylofuranose ;

1,2-O-(1-méthylpropylidène)-3-O-(2'-chloro-  
10 benzyl)-5-déoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose ;

1,2-O-(1-propylpentylidène)-3-O-(2'-chloro-  
benzyl)-5-déoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose ;

1,2-O-(1,2-diméthylpropylidène)-3-O-(2'-chloro-  
benzyl)-5-déoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose ;

15 1,2-O-isopropylidène-3-O-(2'-chlorobenzyl)-  
5-déoxy-5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose ;

1,2-O-éthylidène-3-O-(2'-chlorobenzyl)-5-  
déoxy-5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose ;

1,2-O-(1-méthylpropylidène)-3-O-(2'-chloro-  
20 benzyl)-5-déoxy-5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose ;

1,2-O-(1-propylpentylidène)-3-O-(2'-chloro-  
benzyl)-5-déoxy-5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose ;

1,2-O-(1,2-diméthylpropylidène)-3-O-(2'-  
chlorobenzyl)-5-déoxy-5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose.

25 De même, en suivant le même mode opératoire,  
mais en utilisant, respectivement, le bromure de 2-fluoro-  
benzyle ; le bromure de 2-trifluorométhylbenzyle ; le  
bromure de 2,6-diméthylbenzyle ; le bromure de 2-méthoxy-  
benzyle ; et le bromure de 2-naphtaméthyle, on peut pré-  
30 parer, respectivement, les composés suivants :

1,2-O-isopropylidène-3-O-(2'-fluorobenzyl)-  
5-déoxy-5-C-éthyl-a-D-xylofuranose ;

1,2-O-éthylidène-3-O-(2'-fluorobenzyl)-5-déoxy-  
5-C-éthyl-a-D-xylofuranose ;

35 1,2-O-(1-méthylpropylidène)-3-O-(2'-fluoro-  
benzyl)-5-déoxy-5-C-éthyl-a-D-xylofuranose ;

1,2-O-(1-propylpentylidène)-3-O-(2'-fluoro-  
benzyl)-5-déoxy-5-C-éthyl-a-D-xylofuranose ;

- 1,2-O-(1,2-diméthylpropylidène)-3-O-(2'-fluorobenzyl)-5-déoxy-5-C-éthyl-a-D-xylofuranose ;
- 1,2-O-isopropylidène-3-O-(2'-fluorobenzyl)-5-déoxy-5-C-méthyl-a-D-xylofuranose ;
- 5 1,2-O-éthylidène-3-O-(2'-fluorobenzyl)-5-déoxy-5-C-méthyl-a-D-xylofuranose ;
- 1,2-O-(1-méthylpropylidène)-3-O-(2'-fluorobenzyl)-5-déoxy-5-C-méthyl-a-D-xylofuranose ;
- 1,2-O-(1-propylpentylidène)-3-O-(2'-fluorobenzyl)-5-déoxy-5-C-méthyl-a-D-xylofuranose ;
- 10 1,2-O-(1,2-diméthylpropylidène)-3-O-(2'-fluorobenzyl)-5-déoxy-5-C-méthyl-a-D-xylofuranose ;
- 1,2-O-isopropylidène-3-O-(2'-fluorobenzyl)-5-déoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose ;
- 15 1,2-O-éthylidène-3-O-(2'-fluorobenzyl)-5-déoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose ;
- 1,2-O-(1-méthylpropylidène)-3-O-(2'-fluorobenzyl)-5-déoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose ;
- 1,2-O-(1-propylpentylidène)-3-O-(2'-fluorobenzyl)-5-déoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose ;
- 20 1,2-O-(1,2-diméthylpropylidène)-3-O-(2'-fluorobenzyl)-5-déoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose ;
- 1,2-O-isopropylidène-3-O-(2'-fluorobenzyl)-5-déoxy-5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose ;
- 25 1,2-O-éthylidène-3-O-(2'-fluorobenzyl)-5-déoxy-5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose ;
- 1,2-O-(1-méthylpropylidène)-3-O-(2'-fluorobenzyl)-5-déoxy-5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose ;
- 1,2-O-(1-propylpentylidène)-3-O-(2'-fluorobenzyl)-5-déoxy-5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose ;
- 30 1,2-O-(1,2-diméthylpropylidène)-3-O-(2'-fluorobenzyl)-5-déoxy-5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose ;
- 1,2-O-isopropylidène-3-O-(2'-trifluorométhylbenzyl)-5-déoxy-5-C-éthyl-a-D-xylofuranose ;
- 35 1,2-O-éthylidène-3-O-(2'-trifluorométhylbenzyl)-5-déoxy-5-C-éthyl-a-D-xylofuranose ;
- 1,2-O-(1-méthylpropylidène)-3-O-(2'-trifluorométhylbenzyl)-5-déoxy-5-C-éthyl-a-D-xylofuranose ;

- 1,2-O-(1-propylpentylidène)-3-O-(2'-trifluorométhylbenzyl)-5-déoxy-5-C-éthyl- $\alpha$ -D-xylofuranose ;
- 1,2-O-(1,2-diméthylpropylidène)-3-O-(2'-trifluorométhylbenzyl)-5-déoxy-5-C-éthyl- $\alpha$ -D-xylofuranose ;
- 5 1,2-O-isopropylidène-3-O-(2'-trifluorométhylbenzyl)-5-déoxy-5-C-méthyl- $\alpha$ -D-xylofuranose ;
- 1,2-O-éthylidène-3-O-(2'-trifluorométhylbenzyl)-5-déoxy-5-C-méthyl- $\alpha$ -D-xylofuranose ;
- 10 1,2-O-(1-méthylpropylidène)-3-O-(2'-trifluorométhylbenzyl)-5-déoxy-5-C-méthyl- $\alpha$ -D-xylofuranose ;
- 1,2-O-(1-propylpentylidène)-3-O-(2'-trifluorométhylbenzyl)-5-déoxy-5-C-méthyl- $\alpha$ -D-xylofuranose ;
- 1,2-O-(1,2-diméthylpropylidène)-3-O-(2'-trifluorométhylbenzyl)-5-déoxy-5-C-méthyl- $\alpha$ -D-xylofuranose ;
- 15 1,2-O-isopropylidène-3-O-(2'-trifluorométhylbenzyl)-5-déoxy-5-C-propyl- $\alpha$ -D-xylofuranose ;
- 1,2-O-éthylidène-3-O-(2'-trifluorométhylbenzyl)-5-déoxy-5-C-propyl- $\alpha$ -D-xylofuranose ;
- 20 1,2-O-(1-méthylpropylidène)-3-O-(2'-trifluorométhylbenzyl)-5-déoxy-5-C-propyl- $\alpha$ -D-xylofuranose ;
- 1,2-O-(1-propylpentylidène)-3-O-(2'-trifluorométhylbenzyl)-5-déoxy-5-C-propyl- $\alpha$ -D-xylofuranose ;
- 1,2-O-(1,2-diméthylpropylidène)-3-O-(2'-trifluorométhylbenzyl)-5-déoxy-5-C-propyl- $\alpha$ -D-xylofuranose ;
- 25 1,2-O-isopropylidène-3-O-(2'-trifluorométhylbenzyl)-5-déoxy-5-C-isopropyl- $\alpha$ -D-xylofuranose ;
- 1,2-O-éthylidène-3-O-(2'-trifluorométhylbenzyl)-5-déoxy-5-C-isopropyl- $\alpha$ -D-xylofuranose ;
- 30 1,2-O-(1-méthylpropylidène)-3-O-(2'-trifluorométhylbenzyl)-5-déoxy-5-C-isopropyl- $\alpha$ -D-xylofuranose ;
- 1,2-O-(1-propylpentylidène)-3-O-(2'-trifluorométhylbenzyl)-5-déoxy-5-C-isopropyl- $\alpha$ -D-xylofuranose ;
- 1,2-O-(1,2-diméthylpropylidène)-3-O-(2'-trifluorométhylbenzyl)-5-déoxy-5-C-isopropyl- $\alpha$ -D-xylofuranose ;
- 35 1,2-O-isopropylidène-3-O-(2',6'-diméthylbenzyl)-5-déoxy-5-C-éthyl- $\alpha$ -D-xylofuranose ;
- 1,2-O-éthylidène-3-O-(2',6'-diméthylbenzyl)-5-déoxy-5-C-éthyl- $\alpha$ -D-xylofuranose ;

- 1,2-O-(1-méthylpropylidène)-3-O-(2',6'-diméthylbenzyl)-5-déoxy-5-C-éthyl-a-D-xylofuranose ;
- 1,2-O-(1-propylpentylidène)-3-O-(2',6'-diméthylbenzyl)-5-déoxy-5-C-éthyl-a-D-xylofuranose ;
- 5 1,2-O-(1,2-diméthylpropylidène)-3-O-(2',6'-diméthylbenzyl)-5-déoxy-5-C-éthyl-a-D-xylofuranose ;
- 1,2-O-isopropylidène-3-O-(2',6'-diméthylbenzyl)-5-déoxy-5-C-méthyl-a-D-xylofuranose ;
- 1,2-O-éthylidène-3-O-(2',6'-diméthylbenzyl)-5-déoxy-5-C-méthyl-a-D-xylofuranose ;
- 10 1,2-O-(1-méthylpropylidène)-3-O-(2',6'-diméthylbenzyl)-5-déoxy-5-C-méthyl-a-D-xylofuranose ;
- 1,2-O-(1-propylpentylidène)-3-O-(2',6'-diméthylbenzyl)-5-déoxy-5-C-méthyl-a-D-xylofuranose ;
- 15 1,2-O-(1,2-diméthylpropylidène)-3-O-(2',6'-diméthylbenzyl)-5-déoxy-5-C-méthyl-a-D-xylofuranose ;
- 1,2-O-isopropylidène-3-O-(2',6'-diméthylbenzyl)-5-déoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose ;
- 1,2-O-éthylidène-3-O-(2',6'-diméthylbenzyl)-5-déoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose ;
- 20 1,2-O-(1-méthylpropylidène)-3-O-(2',6'-diméthylbenzyl)-5-déoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose ;
- 1,2-O-(1-propylpentylidène)-3-O-(2',6'-diméthylbenzyl)-5-déoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose ;
- 25 1,2-O-(1,2-diméthylpropylidène)-3-O-(2',6'-diméthylbenzyl)-5-déoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose ;
- 1,2-O-isopropylidène-3-O-(2',6'-diméthylbenzyl)-5-déoxy-5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose ;
- 1,2-O-éthylidène-3-O-(2',6'-diméthylbenzyl)-5-déoxy-5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose ;
- 30 1,2-O-(1-méthylpropylidène)-3-O-(2',6'-diméthylbenzyl)-5-déoxy-5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose ;
- 1,2-O-(1-propylpentylidène)-3-O-(2',6'-diméthylbenzyl)-5-déoxy-5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose ;
- 35 1,2-O-(1,2-diméthylpropylidène)-3-O-(2',6'-diméthylbenzyl)-5-déoxy-5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose ;
- 1,2-O-isopropylidène-3-O-(2'-méthoxybenzyl)-5-déoxy-5-C-éthyl-a-D-xylofuranose ;

- 1,2-O-éthylidène-3-O-(2'-méthoxybenzyl)-5-déoxy-5-C-éthyl-a-D-xylofuranose ;
- 1,2-O-(1-méthylpropylidène)-3-O-(2'-méthoxybenzyl)-5-déoxy-5-C-éthyl-a-D-xylofuranose ;
- 5 1,2-O-(1-propylpentylidène)-3-O-(2'-méthoxybenzyl)-5-déoxy-5-C-éthyl-a-D-xylofuranose ; et
- 1,2-O-(1,2-diméthylpropylidène)-3-O-(2'-méthoxybenzyl)-5-déoxy-5-C-éthyl-a-D-xylofuranose ;
- 1,2-O-isopropylidène-3-O-(2'-méthoxybenzyl)-5-déoxy-5-C-méthyl-a-D-xylofuranose ;
- 10 1,2-O-éthylidène-3-O-(2'-méthoxybenzyl)-5-déoxy-5-C-méthyl-a-D-xylofuranose ;
- 1,2-O-(1-méthylpropylidène)-3-O-(2'-méthoxybenzyl)-5-déoxy-5-C-méthyl-a-D-xylofuranose ;
- 15 1,2-O-(1-propylpentylidène)-3-O-(2'-méthoxybenzyl)-5-déoxy-5-C-méthyl-a-D-xylofuranose ;
- 1,2-O-(1,2-diméthylpropylidène)-3-O-(2'-méthoxybenzyl)-5-déoxy-5-C-méthyl-a-D-xylofuranose ;
- 1,2-O-isopropylidène-3-O-(2'-méthoxybenzyl)-5-déoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose ;
- 20 1,2-O-éthylidène-3-O-(2'-méthoxybenzyl)-5-déoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose ;
- 1,2-O-(1-méthylpropylidène)-3-O-(2'-méthoxybenzyl)-5-déoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose ;
- 25 1,2-O-(1-propylpentylidène)-3-O-(2'-méthoxybenzyl)-5-déoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose ;
- 1,2-O-(1,2-diméthylpropylidène)-3-O-(2'-méthoxybenzyl)-5-déoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose ;
- 1,2-O-isopropylidène-3-O-(2'-méthoxybenzyl)-5-déoxy-5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose ;
- 30 1,2-O-éthylidène-3-O-(2'-méthoxybenzyl)-5-déoxy-5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose ;
- 1,2-O-(1-méthylpropylidène)-3-O-(2'-méthoxybenzyl)-5-déoxy-5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose ;
- 35 1,2-O-(1-propylpentylidène)-3-O-(2'-méthoxybenzyl)-5-déoxy-5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose ;
- 1,2-O-(1,2-diméthylpropylidène)-3-O-(2'-méthoxybenzyl)-5-déoxy-5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose ;

1,2-O-isopropylidène-3-O-(2'-naphtaméthyl)-  
5-déoxy-5-C-éthyl-a-D-xylofuranose ;

1,2-O-éthylidène-3-O-(2'-naphtaméthyl)-5-déoxy-  
5-C-éthyl-a-D-xylofuranose ;

5 1,2-O-(1-méthylpropylidène)-3-O-(2'-naphta-  
méthyl)-5-déoxy-5-C-éthyl-a-D-xylofuranose ;

1,2-O-(1-propylpentyldène)-3-O-(2'-naphta-  
méthyl)-5-déoxy-5-C-éthyl-a-D-xylofuranose ; et

10 1,2-O-(1,2-diméthylpropylidène)-3-O-(2'-  
naphtaméthyl)-5-déoxy-5-C-éthyl-a-D-xylofuranose ;

1,2-O-isopropylidène-3-O-(2'-naphtaméthyl)-5-  
déoxy-5-C-méthyl-a-D-xylofuranose ;

1,2-O-éthylidène-3-O-(2'-naphtaméthyl)-5-  
déoxy-5-C-méthyl-a-D-xylofuranose ;

15 1,2-O-(1-méthylpropylidène)-3-O-(2'-naphta-  
méthyl)-5-déoxy-5-C-méthyl-a-D-xylofuranose ;

1,2-O-(1-propylpentyldène)-3-O-(2'-naphta-  
méthyl)-5-déoxy-5-C-méthyl-a-D-xylofuranose ;

20 1,2-O-(1,2-diméthylpropylidène)-3-O-(2'-  
naphtaméthyl)-5-déoxy-5-C-méthyl-a-D-xylofuranose ;

1,2-O-isopropylidène-3-O-(2'-naphtaméthyl)-  
5-déoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose ;

1,2-O-éthylidène-3-O-(2'-naphtaméthyl)-5-  
déoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose ;

25 1,2-O-(1-méthylpropylidène)-3-O-(2'-naphta-  
méthyl)-5-déoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose ;

1,2-O-(1-propylpentyldène)-3-O-(2'-naphta-  
méthyl)-5-déoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose ;

30 1,2-O-(1,2-diméthylpropylidène)-3-O-(2'-  
naphtaméthyl)-5-déoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose ;

1,2-O-isopropylidène-3-O-(2'-naphtaméthyl)-  
5-déoxy-5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose ;

1,2-O-éthylidène-3-O-(2'-naphtaméthyl)-5-  
déoxy-5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose ;

35 1,2-O-(1-méthylpropylidène)-3-O-(2'-naphta-  
méthyl)-5-déoxy-5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose ;

1,2-O-(1-propylpentyldène)-3-O-(2'-naphta-  
méthyl)-5-déoxy-5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose ;

1,2-O-(1,2-diméthylpropylidène)-3-O-(2'-naphtaméthyl)-5-déoxy-5-C-isopropyl- $\alpha$ -D-xylofuranose.

De même, en suivant le même mode opératoire mais en remplaçant, respectivement, le bromure de benzyle  
 5 par le bromure de 2-méthylbenzyle ; le bromure de 3-méthylbenzyle ; le bromure de 2,6-dichlorobenzyle ; le bromure de 2,3,4,6-tétrafluorobenzyle ; le bromure de 2-bromo-4-méthylbenzyle ; le bromure de 2,3-diméthyl-4-méthoxybenzyle ; le bromure de 2,4-diméthylbenzyle ; le  
 10 bromure de 2,5-diméthylbenzyle ; le bromure de 2,4-dibutylbenzyle ; le bromure de 3,4-diéthoxybenzyle ; le bromure de 2-chloro-4-iodobenzyle ; le bromure de 2-méthyl-5-méthoxybenzyle et le bromure de 6-éthyl-2-naphtaméthyle, on peut préparer, respectivement, les analogues 2-méthyl-  
 15 benzylique ; 3-méthylbenzylique ; 2,6-dichlorobenzylique ; 2,3,4,6-tétrafluorobenzylique ; 2-bromo-4-méthylbenzylique ; 2,3-diméthyl-4-méthoxybenzylique ; 2,4-diméthylbenzylique ; 2,5-diméthylbenzylique ; 2,4-dibutylbenzylique, 3,4-diéthoxybenzylique ; 2-chloro-4-iodobenzylique ; 2-  
 20 méthyl-5-éthoxybenzylique et 6-éthyl-2-naphtaméthylque correspondants de chacun des composés ci-dessus.

#### Exemple 5

##### 1,2-O-isopropylidène-5-déoxy-5-iodo- $\alpha$ -D-xylofuranose

Dans cet exemple, on a ajouté 25 g (170 mmoles)  
 25 d'iodure de sodium à une solution contenant 34 g de 1,2-O-isopropylidène-5-O-tosyl- $\alpha$ -D-xylofuranose dissous dans 250 ml de méthyléthylcétone, puis on a fait refluer le mélange en agitant pendant 24 heures. On a ensuite laissé refroidir le mélange réactionnel, puis on l'a filtré. Le  
 30 filtrat a ensuite été évaporé en donnant un concentré huileux qui a ensuite été dissous dans 150 ml de chloroforme, puis lavé avec 100 ml de solution aqueuse de thio-sulfate de sodium et lavé ensuite trois fois avec 150 ml d'eau. La phase chloroformique a été déshydratée sur du  
 35 sulfate anhydre de magnésium, puis évaporée sous vide en donnant le composé indiqué dans le titre, que l'on a fait recristalliser dans un mélange d'éther et d'hexane ;

P.F. 102-105°C.

De même, en suivant le même mode opératoire et en utilisant les produits correspondants préparés dans l'exemple 2, on peut préparer, respectivement, les composés suivants :

1,2-O-éthylidène-5-déoxy-5-iodo- $\alpha$ -D-xylofuranose ;

1,2-O-(1-méthylpropylidène)-5-déoxy-5-iodo- $\alpha$ -D-xylofuranose ;

10 1,2-O-(1-propylpentylidène)-5-déoxy-5-iodo- $\alpha$ -D-xylofuranose ; et

1,2-O-(1,2-diméthylpropylidène)-5-déoxy-5-iodo- $\alpha$ -D-xylofuranose.

Exemple 6

15 1,2-O-isopropylidène-5-déoxy- $\alpha$ -D-xylofuranose

Dans cet exemple, un mélange réactionnel contenant 2,0 g (10 mmoles) de 1,2-O-isopropylidène-5-déoxy-5-iodo- $\alpha$ -D-xylofuranose, 1,5 g (15 mmoles) de triéthylamine et 0,1 g d'oxyde de platine dans 30 ml de méthanol, a été hydrogéné à la température ambiante sous pression manométrique d'hydrogène de 70 kPa. L'hydrogénation a été poursuivie jusqu'à ce qu'on n'observe plus d'absorption d'hydrogène (environ 1 heure). Le mélange réactionnel a ensuite été filtré sur de la terre de diatomées. Le filtrat résultant a été évaporé en donnant le composé indiqué dans le titre sous la forme d'une substance solide d'un blanc légèrement sale. Cette substance solide a été recristallisée ensuite dans un mélange d'éther éthylique et d'hexane.

30 De même, en suivant le même mode opératoire, mais en utilisant, respectivement, les produits de l'exemple 5 comme matières de départ, on peut préparer, respectivement, les composés suivants :

1,2-O-éthylidène-5-déoxy- $\alpha$ -D-xylofuranose ;

35 1,2-O-(1-méthylpropylidène)-5-déoxy- $\alpha$ -D-xylofuranose ;

1,2-O-(1-propylpentylidène)-5-déoxy- $\alpha$ -D-xylofuranose ; et

1,2-O-(1,2-diméthylpropylidène)-5-déoxy-a-D-xylofuranose.

Exemple 7

1,2-O-isopropylidène-3-O-benzyl-5-déoxy-a-D-xylofuranose

5 Dans cet exemple, on a ajouté lentement sous  
atmosphère d'azote 1,15 g (0,024 mole) d'hydru-  
de sodium sous la forme d'un mélange à 50 % en poids avec de  
l'huile minérale, à une solution contenant 3,5 g de 1,2-O-  
isopropylidène-5-déoxy-a-D-xylofuranose dans 20 ml de  
10 tétrahydrofurane à la température ambiante. Au bout de  
15 minutes, on a ajouté 0,3 g d'iodure de tétrabutyl-  
ammonium et 4,1 g (0,024 mole) de bromure de benzyle.  
On a agité le mélange résultant pendant la nuit à la tempé-  
rature ambiante. Le mélange réactionnel a ensuite été  
15 concentré par évaporation sous pression réduite. On a  
ensuite ajouté au concentré 100 ml d'eau et 100 ml de  
chlorure de méthylène. La phase organique a été séparée  
et lavée deux fois à l'eau, et déshydratée en utilisant  
du sulfate de magnésium anhydre, et concentrée par évapo-  
20 ration, ce qui a donné un liquide jaune. Ce liquide a  
ensuite été dissous dans 100 ml d'acétonitrile et la  
solution a été lavée deux fois avec 15 ml d'hexane pour  
éliminer l'huile minérale. La phase d'acétonitrile a été  
séparée et évaporée en donnant un liquide qui a ensuite  
25 été distillé à 132-135°C et sous pression de 66,7 Pa,  
en donnant 3,6 g du composé indiqué dans le titre sous  
la forme d'un liquide incolore.

De même, en suivant le même mode opératoire  
et en utilisant les produits correspondants de l'exemple  
30 6 comme matières de départ, on peut préparer, respective-  
ment, les composés suivants :

1,2-O-éthylidène-3-O-benzyl-5-déoxy-a-D-xylo-  
furanose ;

35 1,2-O-(1-méthylpropylidène)-3-O-benzyl-5-déoxy-  
a-D-xylofuranose ;

1,2-O-(1-propylpentylidène)-3-O-benzyl-5-déoxy-  
a-D-xylofuranose ; et

1,2-O-(1,2-diméthylpropylidène)-3-O-benzyl-5-déoxy-a-D-xylofuranose.

De même, en suivant le même mode opératoire, mais en utilisant le bromure de 2-chlorobenzyle à la place  
5 du bromure de benzyle, on peut préparer, respectivement, les composés suivants :

1,2-O-isopropylidène-3-O-(2'-chlorobenzyl)-5-déoxy-a-D-xylofuranose ;

1,2-O-méthylène-3-O-(2'-chlorobenzyl)-5-déoxy-  
10 a-D-xylofuranose ;

1,2-O-éthylidène-3-O-(2'-chlorobenzyl)-5-déoxy-a-D-xylofuranose ;

1,2-O-(1-méthylpropylidène)-3-O-(2'-chlorobenzyl)-5-déoxy-a-D-xylofuranose ;

15 1,2-O-(1-propylpentylidène)-3-O-(2'-chlorobenzyl)-5-déoxy-a-D-xylofuranose ; et

1,2-O-(1,2-diméthylpropylidène)-3-O-(2'-chlorobenzyl)-5-déoxy-a-D-xylofuranose.

De même, en suivant le même mode opératoire, mais en utilisant le bromure de 2-fluorobenzyle à la place  
20 du bromure de benzyle, on peut préparer, respectivement, les composés suivants :

1,2-O-isopropylidène-3-O-(2'-fluorobenzyl)-5-déoxy-a-D-xylofuranose ;

25 1,2-O-méthylène-3-O-(2'-fluorobenzyl)-5-déoxy-a-D-xylofuranose ;

1,2-O-éthylidène-3-O-(2'-fluorobenzyl)-5-déoxy-a-D-xylofuranose ;

1,2-O-(1-méthylpropylidène)-3-O-(2'-fluorobenzyl)-5-déoxy-a-D-xylofuranose ;

30 1,2-O-(1-propylpentylidène)-3-O-(2'-fluorobenzyl)-5-déoxy-a-D-xylofuranose ; et .

1,2-O-(1,2-diméthylpropylidène)-3-O-(2'-fluorobenzyl)-5-déoxy-a-D-xylofuranose.

35 De même, en suivant le même mode opératoire, mais en remplaçant, respectivement, le bromure de benzyle par le bromure de 2-méthylbenzyle ; le bromure de 3-méthylbenzyle ; le bromure de 2,6-dichlorobenzyle ; le

bromure de 2,3,4,6-tétrafluorobenzyle ; le bromure de 2-bromo-4-méthylbenzyle ; le bromure de 2,3-diméthyl-4-méthoxybenzyle ; le bromure de 2,4-diméthylbenzyle ; le bromure de 2,5-diméthylbenzyle ; le bromure de 2,4-dibutylbenzyle ; le bromure de 3,4-diéthoxybenzyle ; le bromure de 2-chloro-4-iodobenzyle ; le bromure de 2-méthyl-5-méthoxybenzyle et le bromure de 6-éthyl-2-naphtaméthyle, on peut préparer, respectivement, les analogues correspondants 2-méthylbenzylique ; 3-méthylbenzylique ; 2,6-dichlorobenzylique ; 2,3,4,6-tétrafluorobenzylique ; 2-bromo-4-méthylbenzylique ; 2,3-diméthyl-4-méthoxybenzylique ; 2,4-diméthylbenzylique ; 2,5-diméthylbenzylique ; 2,4-dibutylbenzylique ; 3,4-diéthoxybenzylique ; 2-chloro-4-iodobenzylique ; 2-méthyl-5-éthoxybenzylique et 6-éthyl-2-naphtaméthylène de chacun des composés ci-dessus.

#### Exemple 8

##### 1,2:5,6-di-O-isopropylidène-a-D-glucofuranose

Dans cet exemple, on ajoute 125 g de D-glucose en poudre à une solution sous agitation de 120 ml d'acide sulfurique concentré à 96 % en poids dans 3 litres d'acétone et on agite le mélange énergiquement à la température ambiante pendant la nuit. On refroidit le mélange réactionnel à 10°C et on y fait barboter de l'ammoniac gazeux en maintenant la température au-dessous de 25°C. Les matières solides sont enlevées par filtration et le filtrat est concentré sous pression réduite. Le résidu est traité avec 1 litre d'eau et extrait trois fois avec 300 ml de chlorure de méthylène. Les extraits chlorométhyléniques sont rassemblés, lavés à l'eau, déshydratés sur du sulfate anhydre de magnésium et concentrés en donnant un résidu cristallin blanc de 1,2:5,6-di-O-isopropylidène-a-D-glucofuranose brut.

De même, en suivant le même mode opératoire, mais en utilisant la cétone correspondante à la place de l'acétone, on peut préparer, respectivement, les composés suivants :

1,2:5,6-di-O-(1-méthylpropylidène)-a-D-glucofuranose ;

1,2:5,6-di-O-(1-éthylpropylidène)-α-D-gluco-  
furanose ; et

1,2:5,6-di-O-(1-propylbutylidène)-α-D-gluco-  
furanose.

5 Exemple 9

1,2:5,6-di-O-isopropylidène-3-O-(2'-chlorobenzyl)-α-D-  
glucofuranose

Dans cet exemple, on a ajouté lentement sous  
atmosphère d'azote 4,9 g (0,1 mole) d'hydrure de sodium  
10 sous la forme d'un mélange à 50 % en poids avec une huile  
minérale à une solution refroidie contenant 26 g de 1,2:5,6-  
di-O-isopropylidène-α-D-glucofuranose dans 75 ml de tétra-  
hydrofuranne. On a ensuite ajouté à ce mélange 2 g de  
chlorure de benzyltriéthylammonium, puis on a ajouté  
15 16,1 g (0,1 mole) de chlorure de 2-chlorobenzyle. Le  
mélange réactionnel a ensuite été agité pendant la nuit  
(environ 12 heures) à la température ambiante. Le mélange  
réactionnel a été concentré par évaporation sous pression  
réduite en donnant un mélange visqueux qui a ensuite été  
20 dissous dans 200 ml d'éther de pétrole et la solution a  
été lavée trois fois avec 100 ml d'eau, puis déshydratée  
sur du sulfate anhydre de magnésium et évaporée sous vide.  
Le résidu liquide résultant a été distillé sous vide pour  
éliminer le chlorure de 2-chlorobenzyle n'ayant pas réagi,  
25 ce qui a donné le composé indiqué dans le titre sous la  
forme d'un liquide.

De même, en suivant le même mode opératoire  
et en utilisant, respectivement, les autres produits de  
l'exemple 8 comme matières de départ, on peut préparer,  
30 respectivement, les composés suivants :

1,2:5,6-di-O-(1-méthylpropylidène)-3-O-(2'-  
chlorobenzyl)-α-D-glucofuranose ;

1,2:5,6-di-O-(1-éthylpropylidène)-3-O-(2'-  
chlorobenzyl)-α-D-glucofuranose ; et

35 1,2:5,6-di-O-(1-propylbutylidène)-3-O-(2'-  
chlorobenzyl)-α-D-glucofuranose.

De même, en suivant le même mode opératoire,  
mais en utilisant, respectivement, le chlorure de benzyle ;

le chlorure de 2-fluorobenzyle ; le chlorure de 3-hexylbenzyle ; le chlorure de 3-bromobenzyle ; le chlorure de 4-méthoxybenzyle ; le chlorure de 2-fluoro-4-méthylbenzyle et le chlorure de 2,3,4,5-tétraméthylbenzyle, on peut  
5 préparer, respectivement, les composés suivants :

1,2:5,6-di-O-isopropylidène-3-O-benzyl- $\alpha$ -D-glucofuranose ;

1,2:5,6-di-O-(1-méthylpropylidène)-3-O-benzyl- $\alpha$ -D-glucofuranose ;

10 1,2:5,6-di-O-(1-éthylpropylidène)-3-O-benzyl- $\alpha$ -D-glucofuranose ; et

1,2:5,6-di-O-(1-propylbutylidène)-3-O-benzyl- $\alpha$ -D-glucofuranose ;

15 1,2:5,6-di-O-isopropylidène-3-O-(2'-fluorobenzyl)- $\alpha$ -D-glucofuranose ;

1,2:5,6-di-O-(1-méthylpropylidène)-3-O-(2'-fluorobenzyl)- $\alpha$ -D-glucofuranose ;

1,2:5,6-di-O-(1-éthylpropylidène)-3-O-(2'-fluorobenzyl)- $\alpha$ -D-glucofuranose ; et

20 1,2:5,6-di-O-(1-propylbutylidène)-3-O-(2'-fluorobenzyl)- $\alpha$ -D-glucofuranose ;

1,2:5,6-di-O-isopropylidène-3-O-(3'-hexylbenzyl)- $\alpha$ -D-glucofuranose ;

25 1,2:5,6-di-O-(1-méthylpropylidène)-3-O-(3'-hexylbenzyl)- $\alpha$ -D-glucofuranose ;

1,2:5,6-di-O-(1-éthylpropylidène)-3-O-(3'-hexylbenzyl)- $\alpha$ -D-glucofuranose ; et

1,2:5,6-di-O-(1-propylbutylidène)-3-O-(3'-hexylbenzyl)- $\alpha$ -D-glucofuranose ;

30 1,2:5,6-di-O-isopropylidène-3-O-(2'-bromobenzyl)- $\alpha$ -D-glucofuranose ;

1,2:5,6-di-O-(1-méthylpropylidène)-3-O-(2'-bromobenzyl)- $\alpha$ -D-glucofuranose ;

35 1,2:5,6-di-O-(1-éthylpropylidène)-3-O-(2'-bromobenzyl)- $\alpha$ -D-glucofuranose ; et

1,2:5,6-di-O-(1-propylbutylidène)-3-O-(2'-bromobenzyl)- $\alpha$ -D-glucofuranose ;

- 1,2:5,6-di-O-isopropylidène-3-O-(4'-méthoxybenzyl)-a-D-glucofuranose ;
- 1,2:5,6-di-O-(1-méthylpropylidène)-3-O-(4'-méthoxybenzyl)-a-D-glucofuranose ;
- 5 1,2:5,6-di-O-(1-éthylpropylidène)-3-O-(4'-méthoxybenzyl)-a-D-glucofuranose ;
- 1,2:5,6-di-O-(1-propylbutylidène)-3-O-(4'-méthoxybenzyl)-a-D-glucofuranose ;
- 10 1,2:5,6-di-O-(isopropylidène)-3-O-(2'-fluoro-4'-méthylbenzyl)-a-D-glucofuranose ;
- 1,2:5,6-di-O-(1-méthylpropylidène)-3-O-(2'-fluoro-4'-méthylbenzyl)-a-D-glucofuranose ;
- 1,2:5,6-di-O-(1-éthylpropylidène)-3-O-(2'-fluoro-4'-méthylbenzyl)-a-D-glucofuranose ;
- 15 1,2:5,6-di-O-(1-propylbutylidène)-3-O-(2'-fluoro-4'-méthylbenzyl)-a-D-glucofuranose ;
- 1,2:5,6-di-O-isopropylidène-3-O-(2',3',4',5'-tétraméthylbenzyl)-a-D-glucofuranose ;
- 1,2:5,6-di-O-(1-méthylpropylidène)-3-O-(2',3',4',5'-tétraméthylbenzyl)-a-D-glucofuranose ;
- 20 1,2:5,6-di-O-(1-éthylpropylidène)-3-O-(2',3',4',5'-tétraméthylbenzyl)-a-D-glucofuranose ; et
- 1,2:5,6-di-O-(1-propylbutylidène)-3-O-(2',3',4',5'-tétraméthylbenzyl)-a-D-glucofuranose.

25 Exemple 10

1,2-O-isopropylidène-3-O-(2'-chlorobenzyl)-a-D-glucofuranose

- Dans cet exemple, on a agité 167,9 g de 1,2:5,6-di-O-isopropylidène-3-O-(2'-chlorobenzyl)-a-D-glucofuranose
- 30 dans un mélange de 495 ml d'acide acétique et de 275 ml d'eau à 40-45°C pendant environ 12 heures. La réaction a été contrôlée par chromatographie sur couche mince. Le mélange réactionnel a ensuite été refroidi à la température ambiante et l'acide acétique a ensuite été neutralisé
- 35 soigneusement par la lente addition d'une solution aqueuse de carbonate de potassium saturé, puis le mélange a été extrait trois fois avec 500 ml de chlorure de méthylène. Les extraits ont été rassemblés, puis lavés deux fois à l'eau

et ensuite avec une solution saturée de chlorure de sodium. Les extraits lavés ont ensuite été déshydratés sur du sulfate de magnésium et évaporés sous pression réduite en donnant le composé indiqué dans le titre, sous la forme d'un sirop de couleur jaune paille.

De même, en suivant le même mode opératoire, les portions 5,6-isopropylidène sont sélectivement hydrolysées des produits de l'exemple 9.

Exemple 11

1,2-O-isopropylidène-3-O-(2'-chlorobenzyl)-5-déoxy-5-C-méthylène- $\alpha$ -D-xylofuranose

Dans cet exemple, 36 g (0,24 mole) d'orthoformiate de triéthyle et 2 ml d'acide acétique cristallisable ont été ajoutés à 37,6 g (0,109 mole) de 1,2-O-isopropylidène-3-O-(2'-chlorobenzyl)- $\alpha$ -D-glucofuranose. Le mélange résultant a été chauffé au reflux pendant 6 heures. L'orthoformiate de triéthyle en excès a ensuite été chassé par évaporation sous pression de 66,7 Pa. Le résidu résultant a ensuite été mélangé trois fois avec 100 ml de toluène, chaque opération de mélange étant suivie d'une évaporation pour éliminer toutes traces de solvant, ce qui a donné 45,3 g de 1,2-O-isopropylidène-3-O-(2'-chlorobenzyl)-5,6-O-(éthoxyméthylène)- $\alpha$ -D-glucofuranose sous la forme d'un sirop jaune.

45 g de ce produit ont ensuite été mélangés avec 0,5 g d'acide triphénylacétique et le mélange a ensuite été chauffé à 170°C (66,7 Pa) pendant 6 heures pour chasser par distillation l'éthanol formé comme sous-produit de la réaction. Le sirop résultant a ensuite été dilué avec 300 ml d'éther éthylique, puis neutralisé par l'addition de bicarbonate de sodium. Le mélange a été agité énergiquement et filtré. Le filtrat résultant a été lavé deux fois avec une solution aqueuse de bicarbonate de sodium, déshydraté sur du sulfate de magnésium, puis évaporé. Le résidu résultant a été distillé à 175-178°C sous pression de 160 Pa en donnant le composé indiqué dans le titre, sous la forme d'un sirop jaune.

De même, en suivant le même mode opératoire et en utilisant les produits correspondants de l'exemple 10 comme matières de départ, on prépare, respectivement, les composés suivants :

- 5                    1,2-O-(1-méthylpropylidène)-3-O-(2'-chloro-benzyl)-5-déoxy-5-C-méthylène-a-D-xylofuranose ;  
                      1,2-O-(1-éthylpropylidène)-3-O-(2'-chloro-benzyl)-5-déoxy-5-C-méthylène-a-D-xylofuranose ; et  
 10                   1,2-O-(1-propylbutylidène)-3-O-(2'-chloro-benzyl)-5-déoxy-5-C-méthylène-a-D-xylofuranose.

Exemple 12

1,2-O-isopropylidène-3-O-benzyl-5-déoxy-5-C-méthyl-méthylène-a-D-xylofuranose (R est un groupe  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-$ )

- Le composé indiqué dans le titre peut être  
 15 préparé par le mode opératoire suivant : 3,7 g (0,01 mole) de bromure de triphényléthylphosphonium sont ajoutés par portions à une solution de 0,01 mole de n-butyl-lithium dans 100 ml de tétrahydrofuranne, en agitant sous atmosphère d'azote. Après agitation pendant 4 heures à la  
 20 température ambiante, on ajoute goutte à goutte 2,8 g (0,01 mole) de 3-O-benzyl-1,2-O-isopropylidène-a-D-xylopentodialdo-1,4-furanose [Carbohydrate Research 14, 159-171 (1970)] dissous dans 20 ml de tétrahydrofuranne et on agite pendant la nuit. On chasse les solvants par évaporation et on  
 25 traite le résidu avec un mélange d'hexane et d'éther éthylique pour précipiter les matières solides. Après filtration, on concentre le filtrat sous pression réduite et on le purifie par chromatographie sur colonne à évaporation instantanée en utilisant un mélange de tétrahydrofuranne et d'hexane (1:4 en volume) comme éluant  
 30 pour obtenir le composé indiqué dans le titre.

Exemple 12a

1,2-O-isopropylidène-3-O-benzyl-5-déoxy-5-C-vinylméthyl-a-D-xylofuranose (R est un groupe  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ )

- 35                    Le composé indiqué dans le titre peut être préparé par le mode opératoire suivant : en traitant 3,6 g (0,01 mole) de bromure de triphénylméthylphosphonium avec

2,9 g (0,01 mole) de 3-O-benzyl-5-déoxy-1,2-O-isopropylidène-a-D-xylohexodialdo-1,4-furanose [Helv. Chim. Acta 63, 1644 (1980)] de la même manière que dans l'exemple 12, on obtient le composé indiqué dans le titre.

5 Exemple 12b

1,2-O-isopropylidène-3-O-benzyl-5-déoxy-5-C-diméthyl-a-D-xylofuranose (R est le groupe isopropyle)

Le composé indiqué dans le titre peut être préparé par le mode opératoire suivant : 3,6 g (0,01 mole) de bromure de triphénylméthylphosphonium sont amenés à réagir avec 3,0 g (0,01 mole) de 3-O-benzyl-6-déoxy-1,2-O-isopropylidène-a-D-xylo-hexofuranose-5-ulose [Carbohydrate Research, 31, 387-396 (1973)] de la manière décrite dans l'exemple 12 et le mélange est hydrogéné sous pression d'hydrogène de 0,14 MPa en utilisant comme catalyseur 0,5 g de palladium à 5 % en poids sur du charbon, comme décrit dans l'exemple 15, pour obtenir le composé indiqué dans le titre.

Exemple 13

20 1,2-O-méthylidène-3-O-benzyl-5-déoxy-5-C-méthylène-a-D-xylofuranose

Dans cet exemple, un mélange contenant 5,5 g (0,02 mole) de 1,2-O-isopropylidène-3-O-benzyl-5-déoxy-5-C-méthylène-a-D-xylofuranose, 10 g de paraformaldéhyde dans 35 ml d'acide acétique cristallisable, a été chauffé à 70-80°C pendant 15 minutes. On a ensuite ajouté 2,75 g d'acide sulfurique concentré, puis on a chauffé le mélange à 70-80°C pendant encore 2 heures. Le mélange a été refroidi, puis additionné d'eau. Il a ensuite été extrait au chlorure de méthylène. Les extraits rassemblés ont été lavés à l'eau, désactivés avec du bicarbonate de sodium solide, puis lavés à l'eau jusqu'à neutralité. Le mélange neutralisé a été déshydraté sur du sulfate de magnésium, évaporé, puis distillé à 150-184°C sous pression de 133,3 Pa. Le résidu a ensuite été chromatographié sur du gel de silice, l'élution étant effectuée avec des mélanges de tétrahydrofurane et d'hexane (1:4 en volume). Le processus entier a été répété deux fois de plus en donnant 4,2 g du

produit indiqué dans le titre, sous la forme d'un liquide incolore.

De même, en suivant le même mode opératoire et en utilisant les produits 1,2-O-isopropylidéniques des exemples 4, 7 et 11 comme matières de départ, on prépare des homologues de 1,2-O-méthylidène correspondants de ces produits.

De même, en suivant un mode opératoire similaire, mais en utilisant l'acétaldéhyde à la place du paraformaldéhyde, on prépare, respectivement, les homologues de 1,2-O-éthylidène correspondants de chacun des produits 1,2-O-méthylidéniques.

Exemple 14

1,2-O-(1-éthylpropylidène)-3-O-benzyl-5-déoxy-5-C-méthyl-a-D-xylofuranose

Dans cet exemple, un mélange contenant 5,6 g (0,02 mole) de 1,2-O-isopropylidène-3-O-benzyl-5-déoxy-5-C-méthyl-a-D-xylofuranose dans 40 ml d'un mélange d'acide trifluoracétique et d'eau contenant 9 parties en volume d'acide trifluoracétique par partie d'eau a été agité pendant 1 heure à la température ambiante. Les solvants ont ensuite été chassés à l'évaporateur rotatif à 50-55°C. Le résidu résultant a été mélangé avec 30 ml de pentanone, 0,5 ml d'acide sulfurique concentré et 5 g de sulfate de cuivre anhydre. Ce mélange a été agité pendant la nuit (environ 12-15 heures à la température ambiante). L'examen par chromatographie en couche mince a montré que la réaction était totale. On a ensuite ajouté du carbonate de sodium anhydre en poudre, on a agité, puis on a ajouté 200 ml d'éther éthylique et du bicarbonate de sodium aqueux saturé. La phase d'éther éthylique a été séparée, lavée à l'eau jusqu'à neutralité, puis déshydratée sur du sulfate anhydre de magnésium et concentrée par évaporation sous vide. Le concentré a été chromatographié sur une colonne à évaporation instantanée, l'élution étant effectuée avec des mélanges de tétrahydrofuranne et d'hexane (1:6 en volume) ; on a obtenu 3,2 g du composé indiqué dans le titre, sous la forme d'un liquide incolore.

De même, en suivant le même mode opératoire et en utilisant comme matières de départ les produits 1,2-O-isopropylidéniques ou d'autres produits 1,2-O-alkylidéniques des exemples 4, 7 et 11, on prépare, respectivement, les homologues 1,2-O-(1-éthylpropylidéniques) correspondants de chacun de ces produits. De même, en suivant le même mode opératoire, mais en utilisant d'autres aldéhydes ou cétones à la place de la pentanone, on prépare les homologues de 1,2-O-alkylidène ou de 1,2-O-(alkylidène substitué) correspondants.

Exemple 15

1,2-O-isopropylidène-3-O-(2'-chlorobenzyl)-5-déoxy-5-C-méthyl-a-D-xylofuranose

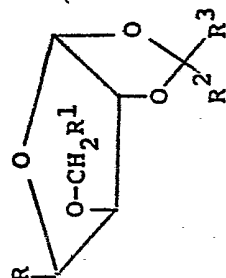
Dans cet exemple, 6 g de 1,2-O-isopropylidène-3-O-(2'-chlorobenzyl)-5-déoxy-5-C-méthylène-a-D-xylofuranose ont été dissous dans 150 ml d'éthanol, puis la solution a été additionnée de 1,5 g de catalyseur consistant en palladium à 5 % en poids fixé sur du charbon. Ce mélange a ensuite été hydrogéné sous pression manométrique d'hydrogène de 0,14 MPa pendant 20 minutes. Le mélange a ensuite été filtré sur de la terre de diatomées, puis évaporé en donnant une matière solide. Cette matière solide a ensuite été dissoute dans 100 ml de chlorure de méthylène, puis la solution a été lavée à l'eau et déshydratée sur du sulfate de magnésium, et évaporée sous vide. Le résidu a ensuite été recristallisé dans un mélange d'éthanol et d'eau en donnant 3,6 g du composé indiqué dans le titre, sous la forme d'une poudre blanche fondant à 68-69°C.

De même, en suivant le même mode opératoire, on hydrogène, respectivement, des portions des produits des exemples 11, 12 et 13 pour former le composé alkylique saturé correspondant.

Exemple 16

En appliquant les modes opératoires appropriés décrits dans les exemples ci-dessus et les matières de départ convenables, on a préparé les composés énumérés sur le tableau A ci-après.

TABLEAU A



| N° | R                                                                | R <sup>1</sup>       | R <sup>2</sup>   | R <sup>3</sup>   | Analyse élémentaire |        |           |        |
|----|------------------------------------------------------------------|----------------------|------------------|------------------|---------------------|--------|-----------|--------|
|    |                                                                  |                      |                  |                  | Carbone             |        | Hydrogène |        |
|    |                                                                  |                      |                  |                  | Calculé             | Trouvé | Calculé   | Trouvé |
| 1  | -CH <sub>3</sub>                                                 | Ø*                   | -CH <sub>3</sub> | -CH <sub>3</sub> | 68,16               | 68,14  | 7,63      | 7,90   |
| 2  | -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                                 | Ø                    | -CH <sub>3</sub> | -CH <sub>3</sub> | 69,04               | 67,90  | 7,97      | 7,90   |
| 3  | -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                                 | 2-Cl-Ø               | -CH <sub>3</sub> | -CH <sub>3</sub> | 61,44               | 63,11  | 6,77      | 7,12   |
| 4  | -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                                 | 2-F-Ø                | -CH <sub>3</sub> | -CH <sub>3</sub> | 64,85               | 63,75  | 7,14      | 7,27   |
| 5  | -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                                 | 2-CH <sub>3</sub> -Ø | -CH <sub>3</sub> | -CH <sub>3</sub> | 69,84               | 71,33  | 8,27      | 9,06   |
| 6  | -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                                 | 2-Cl-6-Cl-Ø          | -CH <sub>3</sub> | -CH <sub>3</sub> | 55,34               | 56,34  | 5,81      | 6,15   |
| 7  | -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                 | Ø                    | -CH <sub>3</sub> | -CH <sub>3</sub> | 69,84               | 69,90  | 8,27      | 8,70   |
| 8  | -CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | Ø                    | -CH <sub>3</sub> | -CH <sub>3</sub> | 70,56               | 71,05  | 8,55      | 8,30   |
| 9  | -CH=CH <sub>2</sub>                                              | Ø                    | -CH <sub>3</sub> | -CH <sub>3</sub> | 69,54               | 68,90  | 7,29      | 7,71   |
| 10 | -CH=CH <sub>2</sub>                                              | 2-Cl-Ø               | -CH <sub>3</sub> | -CH <sub>3</sub> | 61,84               | 64,19  | 6,16      | 6,48   |
|    |                                                                  |                      |                  |                  |                     |        |           | 48     |
|    |                                                                  |                      |                  |                  |                     |        |           | 0,09   |
|    |                                                                  |                      |                  |                  |                     |        |           | 0,34   |
|    |                                                                  |                      |                  |                  |                     |        |           | 0,09   |
|    |                                                                  |                      |                  |                  |                     |        |           | -      |
|    |                                                                  |                      |                  |                  |                     |        |           | -      |
|    |                                                                  |                      |                  |                  |                     |        |           | 0,01   |
|    |                                                                  |                      |                  |                  |                     |        |           | 0,04   |
|    |                                                                  |                      |                  |                  |                     |        |           | 0,57   |
|    |                                                                  |                      |                  |                  |                     |        |           | 0,22   |
|    |                                                                  |                      |                  |                  |                     |        |           | 0,08   |

\* Ø = phényle

TABLEAU A (Suite)

| N°   | R                                | R <sup>1</sup>         | R <sup>2</sup>                  | R <sup>3</sup>                  | Analyse élémentaire |        |           |        |         |        |
|------|----------------------------------|------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------|--------|-----------|--------|---------|--------|
|      |                                  |                        |                                 |                                 | Carbone             |        | Hydrogène |        | Azote   |        |
|      |                                  |                        |                                 |                                 | Calculé             | Trouvé | Calculé   | Trouvé | Calculé | Trouvé |
| 11   | -CH=CH <sub>2</sub>              | 2-F-ø                  | -CH <sub>3</sub>                | -CH <sub>3</sub>                | 65,29               | 68,58  | 6,51      | 7,11   | -       | -      |
| 12   | -CH=CH <sub>2</sub>              | 2-CH <sub>3</sub> -ø   | -CH <sub>3</sub>                | -CH <sub>3</sub>                | 70,32               | 73,65  | 6,60      | 8,03   | -       | -      |
| 13   | -CH=CH <sub>2</sub>              | 2-Cl-6-Cl-ø            | -CH <sub>3</sub>                | -CH <sub>3</sub>                | 55,67               | 56,36  | 5,26      | 5,52   | 0       | 0,06   |
| 14   | -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | ø                      | H                               | H                               | 67,18               | 67,65  | 7,25      | 7,60   | 0       | 0,02   |
| 15   | -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | ø                      | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> | 70,56               | 71,60  | 8,55      | 8,98   | 0       | 0,42   |
| 16   | -CH=CH <sub>2</sub>              | ø                      | H                               | H                               | 67,73               | 67,38  | 6,50      | 6,82   | 0       | 0,01   |
| 17   | -CH=CH <sub>2</sub>              | ø                      | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> | 71,03               | 70,96  | 7,95      | 7,84   | 0       | 0,03   |
| 18   | -CH=CH <sub>2</sub>              | 4-F-ø                  | -CH <sub>3</sub>                | -CH <sub>3</sub>                | 65,29               | 65,45  | 6,51      | 6,67   | -       | -      |
| 19   | -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | 4-F-ø                  | -CH <sub>3</sub>                | -CH <sub>3</sub>                | 64,85               | 65,65  | 7,14      | 7,42   | -       | -      |
| 20   | -CH=CH <sub>2</sub>              | 3-Cl-ø                 | -CH <sub>3</sub>                | -CH <sub>3</sub>                | 61,43               | 62,15  | 6,77      | 6,91   | -       | -      |
| 21   | -CH=CH <sub>2</sub>              | 4-Cl-ø                 | -CH <sub>3</sub>                | -CH <sub>3</sub>                | 61,83               | 62,25  | 6,16      | 6,36   | -       | -      |
| 22   | -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | 4-Cl-ø                 | -CH <sub>3</sub>                | -CH <sub>3</sub>                | 61,43               | 62,51  | 6,77      | 7,09   | -       | -      |
| 23C* | -CH=CH <sub>2</sub>              | 2,4-Cl <sub>2</sub> -ø | -CH <sub>3</sub>                | -CH <sub>3</sub>                | 55,66               | 56,14  | 5,25      | 5,43   | -       | -      |
| 24   | -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | 2,4-Cl <sub>2</sub> -ø | -CH <sub>3</sub>                | -CH <sub>3</sub>                | 55,34               | 56,09  | 5,81      | 6,10   | -       | -      |
| 25C  | -CH=CH <sub>2</sub>              | 3,4-Cl <sub>2</sub> -ø | -CH <sub>3</sub>                | -CH <sub>3</sub>                | 55,66               | 56,57  | 5,25      | 6,22   | -       | -      |
| 26   | -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | 3,4-Cl <sub>2</sub> -ø | -CH <sub>3</sub>                | -CH <sub>3</sub>                | 55,34               | 55,46  | 5,81      | 6,60   | -       | -      |
| 27   | -CH=CH <sub>2</sub>              | 3-CH <sub>3</sub> -ø   | -CH <sub>3</sub>                | -CH <sub>3</sub>                | 70,32               | 69,62  | 7,64      | 8,72   | -       | -      |
| 28   | -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | 3-CH <sub>3</sub> -ø   | -CH <sub>3</sub>                | -CH <sub>3</sub>                | 69,84               | 69,04  | 8,27      | 8,38   | -       | -      |

ø = phényle

\* Les composés dont le N° est suivi de la lettre "C" sont des composés de comparaison

TABLEAU A (Suite)

| N°   | R                                                | R <sup>1</sup>        | R <sup>2</sup>   | R <sup>3</sup>   | Analyse élémentaire |        |         |        |
|------|--------------------------------------------------|-----------------------|------------------|------------------|---------------------|--------|---------|--------|
|      |                                                  |                       |                  |                  | Carbone             |        | Azote   |        |
|      |                                                  |                       |                  |                  | Calculé             | Trouvé | Calculé | Trouvé |
| 29   | -CH=CH <sub>2</sub>                              | 4-CH <sub>3</sub> -Ø  | -CH <sub>3</sub> | -CH <sub>3</sub> | 70,32               | 72,37  | 8,06    | -      |
| 30   | -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                 | 4-CH <sub>3</sub> -Ø  | -CH <sub>3</sub> | -CH <sub>3</sub> | 69,84               | 69,62  | 8,48    | 0,68   |
| 31C* | -CH=CH <sub>2</sub>                              | 3-CF <sub>3</sub> -Ø  | -CH <sub>3</sub> | -CH <sub>3</sub> | 59,30               | 59,64  | 5,80    | -      |
| 32C  | -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                 | 3-CF <sub>3</sub> -Ø  | -CH <sub>3</sub> | -CH <sub>3</sub> | 58,95               | 60,12  | 6,11    | 0,64   |
| 33   | -CH=CH <sub>2</sub>                              | 2-OCH <sub>3</sub> -Ø | -CH <sub>3</sub> | -CH <sub>3</sub> | 66,65               | 67,19  | 7,24    | -      |
| 34   | -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                 | 2-OCH <sub>3</sub> -Ø | -CH <sub>3</sub> | -CH <sub>3</sub> | 66,21               | 66,25  | 7,84    | -      |
| 35   | -CH=CH <sub>2</sub>                              | 4-OCH <sub>3</sub> -Ø | -CH <sub>3</sub> | -CH <sub>3</sub> | 66,65               | 67,53  | 7,24    | -      |
| 36   | -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                 | 4-OCH <sub>3</sub> -Ø | -CH <sub>3</sub> | -CH <sub>3</sub> | 66,21               | 66,74  | 7,84    | -      |
| 37   | -CH <sub>3</sub>                                 | 2-Cl-Ø                | -CH <sub>3</sub> | -CH <sub>3</sub> | 60,30               | 60,36  | 6,41    | 0,05   |
| 38   | -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | 2-Cl-Ø                | -CH <sub>3</sub> | -CH <sub>3</sub> | 62,48               | 61,56  | 7,09    | 0,02   |
| 39   | -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                 | 1-naphtyle            | -CH <sub>3</sub> | -CH <sub>3</sub> | 73,14               | 74,45  | 7,37    | -      |
| 40   | -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                 | 3-Cl-Ø                | -CH <sub>3</sub> | -CH <sub>3</sub> | 61,43               | 62,15  | 6,77    | -      |

50

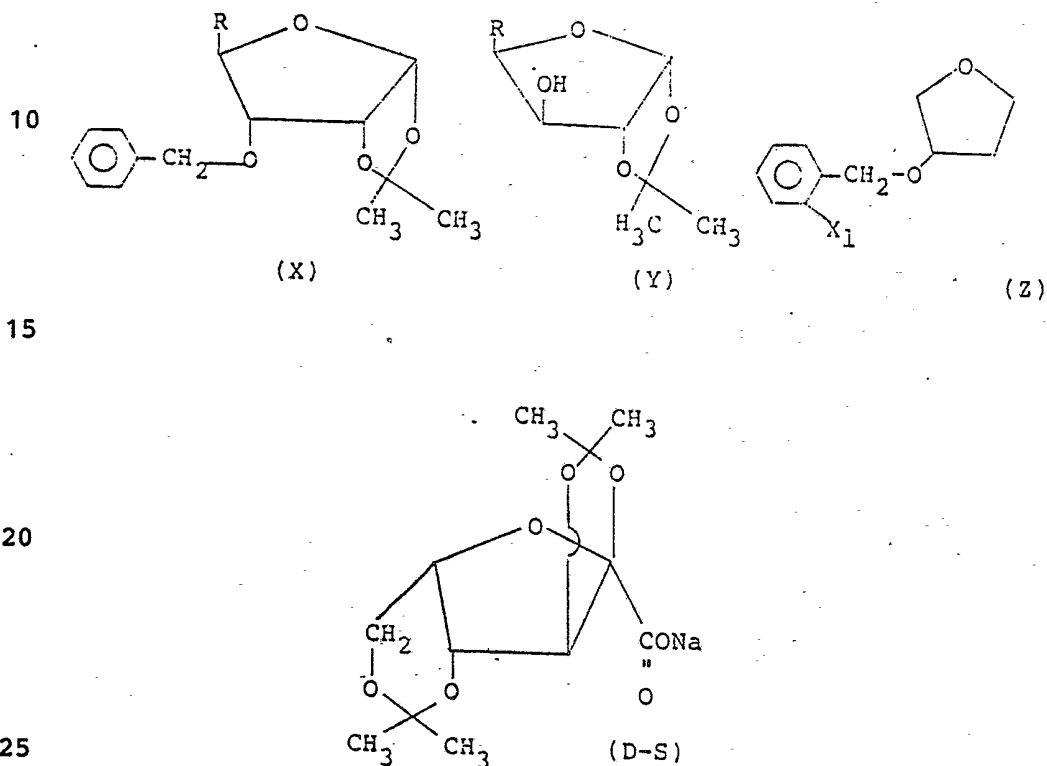
Ø = phényle

\* Les composés dont le N° est suivi de la lettre "C" sont des composés de comparaison

Plusieurs composés de tétrahydrofuranne, comprenant les épimères C-3 des composés 2 et 9 de la présente invention, ont été préparés en vue de la conduite d'essais comparatifs d'activité.

5

TABLEAU B

Composés de comparaison

| Analyse élémentaire |     |                                                  |         |        |           |        |         |        |      |
|---------------------|-----|--------------------------------------------------|---------|--------|-----------|--------|---------|--------|------|
| N° de<br>formule    | R   | X <sub>1</sub>                                   | Carbone |        | Hydrogène |        | Azote   |        |      |
|                     |     |                                                  | Calculé | Trouvé | Calculé   | Trouvé | Calculé | Trouvé |      |
| 30                  | X-1 | -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                 | ≠       | 69,04  | 70,68     | 7,97   | 8,02    | 0      | 0,01 |
|                     | X-2 | -CH=CH <sub>2</sub>                              | -       | 69,54  | 72,64     | 7,29   | 7,70    | 0      | 0,23 |
|                     | Y-1 | -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | -       | 59,39  | 59,79     | 8,97   | 9,32    | 0      | 0,01 |
|                     | Y-2 | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> | -       | 61,09  | 63,18     | 9,32   | 9,52    | 0      | 0,19 |
|                     | Z-1 | -                                                | H       | 74,13  | 74,52     | 7,92   | 8,18    | 0      | 0    |
| 35                  | Z-2 | -                                                | Cl      | 62,12  | 60,86     | 6,16   | 5,84    | 0      | 0,28 |
|                     | D-S | -                                                | -       | -      | -         | -      | -       | -      | -    |

Exemple 17

Dans cet exemple, les composés du tableau A et les composés de comparaison indiqués sur le tableau B ont été soumis, respectivement, à un essai d'activité en pré-levée et en post-levée contre diverses graminées et diverses plantes latifoliées comprenant une céréale cultivée et une plante cultivée latifoliée. Les composés utilisés dans les essais sont identifiés sur les tableaux A et B ci-dessous.

10 Essai herbicide en pré-levée

L'activité herbicide en pré-levée a été déterminée de la manière suivante :

Des solutions d'essai des composés respectifs ont été préparées comme suit :

- 15 355,5 mg de composé d'essai ont été dissous dans 15 ml d'acétone. 2 ml d'acétone contenant 110 mg d'un surfactant non ionique ont été ajoutés à la solution. 12 ml de cette solution-mère ont ensuite été ajoutés à 47,7 ml d'eau qui contenait le même surfactant non ionique à une concentration de 625 mg/l.

- 20 Des graines des plantes d'essai ont été semées dans un pot de terre et la solution d'essai a été appliquée par pulvérisation uniformément à la surface du sol à la dose de 27,5 microgrammes/cm<sup>2</sup>. Le pot a été arrosé et placé dans une serre. Le pot a été arrosé par intermittence et on a observé la levée des plantules, la vigueur des plantules levées etc., pendant une période de 3 semaines. A la fin de cette période, l'efficacité herbicide du composé a été évaluée sur la base d'observations physiologiques.
- 25 On a utilisé une échelle de 0 à 100, dans laquelle 0 représente l'absence de phytotoxicité et 100 représente la destruction totale. Les résultats de ces essais sont reproduits sur le tableau I.

Essai herbicide en post-levée

- 35 Le composé d'essai a été formulé de la manière décrite ci-dessus à propos de l'essai en pré-levée. Cette formulation a été appliquée uniformément par pulvérisation sur deux pots semblables contenant des plantes de 5 à 7,6 cm

de hauteur (excepté la folle avoine, le soja et le panic pied-de-coq qui avaient une hauteur de 7,6 à 10,2 cm) (environ 15 à 25 plantes par pot) à une dose de 27,5 microgrammes/cm<sup>2</sup>. Lorsque les plantes ont été sèches, on les a placées dans une serre, puis on les a arrosées au pied par intermittence, lorsque cela était nécessaire. On a observé les plantes périodiquement pour déceler les effets phytotoxiques et les réponses physiologiques et morphologiques au traitement. Au bout de 3 semaines, l'efficacité herbicide du composé a été évaluée sur la base de ces observations. On a utilisé une échelle de 0 à 100, 0 représentant l'absence de phytotoxicité et 100 représentant la destruction totale. Les résultats de ces essais sont récapitulés sur le tableau II.

15

TABLEAU I

## Activité herbicide en pré-levée

|    |               | Plantes latifoliées |          |         |      | Graminées        |                   |              |     |
|----|---------------|---------------------|----------|---------|------|------------------|-------------------|--------------|-----|
|    |               | Phytotoxicité, %    |          |         |      | Phytotoxicité, % |                   |              |     |
|    | N° du composé | Chéno-pode blanc    | Moutarde | Renouée | Soja | Panic sanguin    | Panic pied-de-coq | Folle Avoine | Riz |
| 20 | 1             | 0                   | 0        | 15      | 0    | 98               | 100               | 80           | 100 |
|    | 2             | 65                  | 25       | 68      | 50   | 100              | 100               | 96           | 100 |
|    | 3             | 65                  | 58       | 45      | 60   | 100              | 100               | 85           | 98  |
| 25 | 4             | 65                  | 15       | 60      | 35   | 100              | 100               | 99           | 99  |
|    | 5             | 83                  | 38       | 45      | 55   | 100              | 100               | 75           | 100 |
|    | 6             | 65                  | 50       | 45      | 28   | 100              | 100               | 45           | 58  |
|    | 7             | 0                   | 0        | 0       | 0    | 100              | 100               | 93           | 100 |
|    | 8             | 20                  | 0        | 0       | 10   | 93               | 100               | 25           | 0   |
|    | 9             | 55                  | 25       | 60      | 0    | 100              | 100               | 70           | 88  |
| 30 | 10            | 55                  | 18       | 0       | 0    | 99               | 99                | 35           | 40  |
|    | 11            | 60                  | 13       | 40      | 35   | 100              | 100               | 15           | 60  |
|    | 12            | 67                  | 0        | 25      | 0    | 100              | 99                | 0            | 23  |
|    | 13            | 55                  | 35       | 15      | 23   | 75               | 80                | 20           | 25  |
|    | 14            | 25                  | 0        | 15      | 35   | 100              | 100               | 0            | 90  |
|    | 15            | 10                  | 0        | 30      | 10   | 100              | 100               | 0            | 93  |
| 35 | 16            | 0                   | 0        | 0       | 0    | 95               | 100               | 0            | 20  |
|    | 17            | 10                  | 0        | 10      | 0    | 100              | 100               | 0            | 25  |
|    | 18            | 40                  | 15       | 45      | 0    | 80               | 80                | 0            | 58  |

TABLEAU I (Suite)

| Plantes latifoliées |               |                         |          |         |      | Graminées        |                          |                 |     |
|---------------------|---------------|-------------------------|----------|---------|------|------------------|--------------------------|-----------------|-----|
| 5                   | N° du composé | Phytotoxicité, %        |          |         |      | Phytotoxicité, % |                          |                 |     |
|                     |               | Chéno-<br>pode<br>blanc | Moutarde | Renouée | Soja | Panic<br>sanguin | Panic<br>pied-<br>de-coq | Folle<br>avoine | Riz |
| 10                  | 19            | 60                      | 60       | 60      | 25   | 100              | 100                      | 90              | 99  |
|                     | 20*           | -                       | -        | -       | -    | -                | -                        | -               | -   |
|                     | 21            | 0                       | 0        | 43      | 35   | 88               | 58                       | 0               | 0   |
|                     | 22            | 65                      | 20       | 60      | 0    | 100              | 100                      | 63              | 60  |
|                     | 23            | 0                       | 0        | 0       | 0    | 0                | 0                        | 0               | 0   |
|                     | 24            | 0                       | 0        | 0       | 0    | 92               | 75                       | 0               | 0   |
| 15                  | 25            | 0                       | 0        | 0       | 0    | 0                | 0                        | 0               | 0   |
|                     | 26            | 0                       | 0        | 0       | 0    | 20               | 55                       | 0               | 0   |
|                     | 27            | 0                       | 0        | 0       | 0    | 55               | 65                       | 0               | 0   |
|                     | 28            | 60                      | 15       | 0       | 0    | 99               | 100                      | 35              | 60  |
|                     | 29            | 0                       | 0        | 0       | 0    | 60               | 75                       | 0               | 0   |
|                     | 30            | 50                      | 30       | 55      | 35   | 100              | 100                      | 30              | 70  |
| 20                  | 31            | 0                       | 0        | 0       | 0    | 0                | 0                        | 0               | 0   |
|                     | 32            | 0                       | 0        | 0       | 0    | 0                | 0                        | 0               | 0   |
|                     | 33            | 63                      | 35       | 65      | 0    | 15               | 100                      | 63              | 15  |
|                     | 34            | 70                      | 18       | 65      | 0    | 75               | 30                       | 65              | 40  |
|                     | 35            | 50                      | 30       | 60      | 0    | 50               | 0                        | 65              | 0   |
|                     | 36            | 50                      | 40       | 53      | 10   | 94               | 43                       | 63              | 50  |
| 25                  | 37            | 0                       | 0        | 40      | 0    | 100              | 100                      | 55              | 60  |
|                     | 38            | 65                      | 0        | 0       | 0    | 100              | 100                      | 65              | 63  |
|                     | 39            | 52                      | 0        | 0       | 20   | 80               | 80                       | 0               | 0   |
|                     | 40            | 55                      | 0        | 30      | 20   | 99               | 100                      | 35              | 30  |
|                     | X-1           | 0                       | 0        | 0       | 0    | 0                | 0                        | 0               | 0   |
|                     | X-2           | 0                       | 0        | 0       | 0    | 0                | 0                        | 0               | 0   |
| 30                  | Y-1           | 0                       | 0        | 0       | 0    | 0                | 0                        | 0               | 0   |
|                     | Y-2           | 0                       | 0        | 0       | 0    | 0                | 0                        | 0               | 0   |
|                     | Z-1           | 10                      | 0        | 15      | 10   | 98               | 99                       | 60              | 100 |
|                     | Z-2           | 10                      | 10       | 10      | 0    | 100              | 98                       | 60              | 97  |
|                     | D-S           | 0                       | 83       | 55      | 45   | 43               | 40                       | 0               | 65  |

\* non testé

TABLEAU II  
Activité herbicide en post-levée

| 5  | N° du<br>composé | Plantes latifoliées     |          |         |      | Graminées        |                          |                 |     |
|----|------------------|-------------------------|----------|---------|------|------------------|--------------------------|-----------------|-----|
|    |                  | Phytotoxicité, %        |          |         |      | Phytotoxicité, % |                          |                 |     |
|    |                  | Chéno-<br>pode<br>blanc | Moutarde | Renouée | Soja | Panic<br>sanguin | Panic<br>pied-<br>de-cog | Folle<br>Avoine | Riz |
|    | 1                | 0                       | 0        | 0       | 0    | 0                | 0                        | 0               | 0   |
|    | 2                | 0                       | 0        | 0       | 0    | 45               | 80                       | 60              | 10  |
| 10 | 3                | 70                      | 65       | 60      | 68   | 40               | 65                       | 0               | 0   |
|    | 4                | 50                      | 15       | 0       | 55   | 50               | 80                       | 60              | 35  |
|    | 5                | 55                      | 40       | 25      | 60   | 20               | 45                       | 0               | 0   |
|    | 6                | 60                      | 45       | 38      | 60   | 30               | 65                       | 0               | 0   |
|    | 7                | 0                       | 0        | 0       | 0    | 0                | 0                        | 0               | 0   |
| 15 | 8                | 0                       | 0        | 0       | 0    | 0                | 0                        | 0               | 0   |
|    | 9                | 0                       | 0        | 0       | 0    | 0                | 0                        | 0               | 0   |
|    | 10               | 15                      | 0        | 0       | 55   | 0                | 0                        | 0               | 0   |
|    | 11               | 15                      | 0        | 0       | 15   | 0                | 0                        | 0               | 0   |
|    | 12               | 20                      | 0        | 0       | 45   | 0                | 0                        | 0               | 0   |
| 20 | 13               | 35                      | 0        | 0       | 10   | 0                | 0                        | 0               | 0   |
|    | 14               | 0                       | 0        | 0       | 0    | 0                | 0                        | 0               | 0   |
|    | 15               | 0                       | 0        | 0       | 0    | 0                | 0                        | 0               | 0   |
|    | 16               | 0                       | 0        | 0       | 0    | 0                | 0                        | 0               | 0   |
|    | 17               | 0                       | 0        | 0       | 0    | 0                | 0                        | 0               | 0   |
| 25 | 18               | 0                       | 0        | 0       | 18   | 0                | 0                        | 0               | 0   |
|    | 19               | 0                       | 0        | 0       | 0    | 22               | 75                       | 50              | 0   |
|    | 20*              | -                       | -        | -       | -    | -                | -                        | -               | -   |
|    | 21               | 0                       | 0        | 0       | 0    | 0                | 0                        | 0               | 0   |
|    | 22               | 0                       | 0        | 0       | 0    | 0                | 0                        | 0               | 0   |
| 30 | 23               | 0                       | 0        | 0       | 0    | 0                | 0                        | 0               | 0   |
|    | 24               | 0                       | 20       | 0       | 0    | 0                | 0                        | 0               | 0   |
|    | 25               | 0                       | 0        | 0       | 0    | 0                | 0                        | 0               | 0   |
|    | 26               | 0                       | 0        | 0       | 0    | 0                | 0                        | 0               | 0   |
|    | 27               | 0                       | 0        | 0       | 0    | 0                | 0                        | 0               | 0   |
| 35 | 28               | 0                       | 0        | 0       | 23   | 0                | 0                        | 0               | 0   |
|    | 29               | 0                       | 0        | 0       | 20   | 0                | 0                        | 0               | 0   |
|    | 30               | 0                       | 0        | 0       | 45   | 0                | 45                       | 0               | 0   |
|    | 31               | 0                       | 0        | 0       | 0    | 0                | 0                        | 0               | 0   |

\* non testé

TABLEAU II (Suite)

| 5  | N° du composé | Plantes latifoliées     |          |         |      | Graminées        |                          |                 |     |
|----|---------------|-------------------------|----------|---------|------|------------------|--------------------------|-----------------|-----|
|    |               | Phytotoxicité, %        |          |         |      | Phytotoxicité, % |                          |                 |     |
|    |               | Chéno-<br>pode<br>blanc | Moutarde | Renouée | Soja | Panic<br>sanguin | Panic<br>pied-<br>de-coq | Folle<br>avoine | Riz |
|    | 32            | 0                       | 0        | 0       | 0    | 0                | 0                        | 0               | 0   |
|    | 33            | 0                       | 0        | 0       | 25   | 0                | 0                        | 0               | 0   |
|    | 34            | 0                       | 15       | 35      | 0    | 0                | 0                        | 0               | 0   |
| 10 | 35            | 0                       | 0        | 0       | 0    | 0                | 0                        | 0               | 0   |
|    | 36            | 0                       | 0        | 0       | 0    | 0                | 0                        | 0               | 0   |
|    | 37            | 0                       | 0        | 0       | 0    | 0                | 0                        | 0               | 0   |
|    | 38            | 60                      | 15       | 20      | 63   | 0                | 0                        | 0               | 0   |
|    | 39            | 40                      | 0        | 0       | 0    | 0                | 0                        | 0               | 0   |
| 15 | 40            | 0                       | 0        | 0       | 18   | 0                | 0                        | 0               | 0   |
|    | X-1           | 0                       | 0        | 0       | 0    | 0                | 0                        | 0               | 0   |
|    | X-2           | 0                       | 0        | 0       | 0    | 0                | 0                        | 0               | 0   |
|    | Y-1           | 0                       | 0        | 0       | 0    | 0                | 0                        | 0               | 0   |
|    | Y-2           | 0                       | 0        | 0       | 0    | 0                | 0                        | 0               | 0   |
| 20 | Z-1           | 0                       | 0        | 0       | 0    | 0                | 0                        | 0               | 0   |
|    | Z-2           | 0                       | 0        | 0       | 0    | 0                | 0                        | 0               | 0   |
|    | D-S           | 55                      | 70       | 45      | 50   | 55               | 60                       | 10              | 55  |

Comme le montrent les tableaux I et II, à la dose testée, les compositions de la présente invention ont montré une très bonne activité herbicide en pré-levée contre les graminées et elles ont également montré dans quelques cas une activité herbicide en pré-levée contre des plantes latifoliées et une certaine activité en post-levée. Les composés comparatifs X-1 et X-2 (épimères en C-3 des composés N° 2 et 9, respectivement) ont été inactifs, comme l'ont été également le composé Y-1 (l'analogue 3-hydroxylique du composé 7) et le composé Y-2. Le composé D-S a présenté une faible activité en pré-levée contre les graminées. Les composés comparatifs Z-1 et Z-2 ont également fait preuve d'activité en pré-levée contre les graminées.

Exemple 18

Dans cet exemple, l'activité en pré-levée à des doses réduites a été déterminée pour certains des composés du tableau A et les composés comparatifs Z-1 et Z-2. On a conduit cet essai de la même manière que l'essai décrit dans l'exemple 17 ci-dessus, à la différence que les formulations d'essai ont encore été diluées pour atteindre les doses indiquées sur le tableau III suivant. Les résultats de cet essai sont récapitulés sur le tableau III suivant.

**T A B L E A U III**  
**Activité herbicide en pré-levée**  
**Essais à faible dose**

| N° du composé | Dose, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ * | Plantes latifoliées |          |         |      | Graminées        |                   |              |     |
|---------------|-----------------------------------|---------------------|----------|---------|------|------------------|-------------------|--------------|-----|
|               |                                   | Phytotoxicité, %    |          |         |      | Phytotoxicité, % |                   |              |     |
|               |                                   | Chénopode blanc     | Moutarde | Renouée | Soja | Panic sanguin    | Panic pied-de-coq | Folle avoine | Riz |
| 2             | 11                                | 57                  | 10       | 20      | 3    | 99               | 100               | 98           | 100 |
| 2             | 4,4                               | 33                  | 7        | 0       | 0    | 96               | 100               | 93           | 97  |
| 2             | 1,8                               | 27                  | 0        | 0       | 0    | 67               | 99                | 65           | 98  |
| 2             | 0,7                               | 0                   | 0        | 0       | 0    | 20               | 87                | 10           | 43  |
| 9             | 11                                | 43                  | 0        | 0       | 2    | 77               | 100               | 53           | 33  |
| 9             | 4,4                               | 25                  | 0        | 0       | 0    | 10               | 75                | 13           | 7   |
| 9             | 1,8                               | 13                  | 0        | 0       | 0    | 0                | 10                | 0            | 0   |
| 9             | 0,7                               | 0                   | 0        | 0       | 0    | 0                | 0                 | 0            | 0   |
| Z-1           | -                                 | -                   | -        | -       | -    | -                | -                 | -            | -   |
| Z-1           | 4,4                               | 0                   | 0        | 0       | 0    | 0                | 20                | 47           | 0   |
| Z-1           | 1,8                               | 0                   | 0        | 0       | 0    | 0                | 0                 | 10           | 0   |
| Z-1           | 0,7                               | 0                   | 0        | 0       | 0    | 0                | 0                 | 0            | 0   |
| 3             | 11                                | 52                  | 27       | 23      | 10   | 100              | 100               | 77           | 98  |
| 3             | 4,4                               | 42                  | 0        | 0       | 8    | 96               | 99                | 55           | 75  |
| 3             | 1,8                               | 20                  | 0        | 0       | 3    | 82               | 99                | 20           | 33  |
| 3             | 0,7                               | 20                  | 0        | 0       | 0    | 57               | 99                | 0            | 10  |
| 10            | 11                                | 43                  | 0        | 0       | 7    | 62               | 99                | 0            | 0   |
| 10            | 4,4                               | 33                  | 0        | 0       | 0    | 7                | 75                | 0            | 0   |
| 10            | 1,8                               | 0                   | 0        | 0       | 0    | 0                | 60                | 0            | 0   |
| 10            | 0,7                               | 0                   | 0        | 0       | 0    | 0                | 40                | 0            | 0   |

T A B L E A U III (Suite)

| N° du<br>composé | Dose,<br>µg/cm²* | Plantes latifoliées |          |         |      | Graminées        |                          |                 |     |
|------------------|------------------|---------------------|----------|---------|------|------------------|--------------------------|-----------------|-----|
|                  |                  | Phytotoxicité, %    |          |         |      | Phytotoxicité, % |                          |                 |     |
|                  |                  | Chénopode<br>blanc  | Moutarde | Renouée | Soja | Panic<br>sanguin | Panic<br>pied-<br>de-coq | Folle<br>avoine | Riz |
| Z-2              | 11               | -                   | -        | -       | -    | -                | -                        | -               | -   |
| Z-2              | 4,4              | 0                   | 0        | 0       | 0    | 0                | 53                       | 0               | 0   |
| Z-2              | 1,8              | 0                   | 0        | 0       | 0    | 0                | 0                        | 0               | 0   |
| Z-2              | 0,7              | 0                   | 0        | 0       | 0    | 0                | 0                        | 0               | 0   |
| 4                | 11               | 63                  | 0        | 60      | 2    | 100              | 100                      | 95              | 100 |
| 4                | 4,4              | 58                  | 0        | 43      | 0    | 98               | 100                      | 80              | 100 |
| 4                | 1,8              | 45                  | 0        | 20      | 0    | 73               | 98                       | 30              | 62  |
| 4                | 0,7              | 5                   | 0        | 18      | 0    | 33               | 73                       | 3               | 8   |
| 5                | 11               | 57                  | 3        | 27      | 0    | 97               | 100                      | 42              | 100 |
| 5                | 4,4              | 50                  | 0        | 23      | 0    | 87               | 98                       | 23              | 77  |
| 5                | 1,8              | 40                  | 0        | 13      | 0    | 62               | 87                       | 3               | 22  |
| 5                | 0,7              | 35                  | 0        | 3       | 0    | 7                | 68                       | 0               | 0   |
| 1                | 11               | 43                  | 0        | 50      | 0    | 47               | 82                       | 0               | 52  |
| 1                | 4,4              | 33                  | 0        | 22      | 0    | 0                | 47                       | 0               | 23  |
| 1                | 1,8              | 0                   | 0        | 0       | 0    | 0                | 0                        | 0               | 0   |
| 1                | 0,7              | 0                   | 0        | 0       | 0    | 0                | 0                        | 0               | 0   |
| 8                | 11               | 0                   | 0        | 0       | 0    | 0                | 0                        | 0               | 0   |
| 8                | 4,4              | 0                   | 0        | 0       | 0    | 0                | 0                        | 0               | 0   |
| 8                | 1,8              | 0                   | 0        | 0       | 0    | 0                | 0                        | 0               | 0   |
| 8                | 0,7              | 0                   | 0        | 0       | 0    | 0                | 0                        | 0               | 0   |

\*µg/cm² = microgrammes par centimètre carré

Comme le montrent les résultats reproduits sur le tableau III, les composés du tableau A qui ont été éprouvés à de faibles doses ont présenté généralement une excellente activité en pré-levée très supérieure à l'activité qu'ont présentée les composés comparatifs Z-1 et Z-2.

#### Exemple 19

Dans cet exemple, on a déterminé l'activité en pré-levée à des doses réduites contre une plus grande variété de mauvaises herbes pour le composé 2 du tableau A ci-dessus, qui est un composé de la présente invention, et le 3-O-benzyl-6,7-didéoxy-1,2-O-isopropylidène- $\alpha$ -D-xyloheptofuranose-5-ulose (formule X-3, dans laquelle R est un groupe de formule :



qui est décrit comme herbicide dans la demande de brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 387 590 déposée le 11 Juin 1982 au nom de B. McCaskey.

Cet essai a été conduit de la même manière que l'essai décrit dans l'exemple 17 ci-dessus, excepté la plus grande dilution du composé d'essai et le plus grand nombre d'espèces de plantes. Les résultats de cet essai sont reproduits sur les tableaux IV-VI ci-après.

T A B L E A U IV  
 Activité herbicide en pré-levée  
 Essais à faible dose

| N° du composé | Dose, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ * | Graminées        |                   |              |       |                      |                    |                         |
|---------------|-----------------------------------|------------------|-------------------|--------------|-------|----------------------|--------------------|-------------------------|
|               |                                   | Phytotoxicité, % |                   |              |       |                      |                    |                         |
|               |                                   | Panic sanguin    | Panic pied-de-coq | Folle avoine | Brome | Sorgho d'Alep vivace | Pani-cum virga-tum | Sétaire glauque Souchet |
| 2             | 11                                | 99               | 100               | -            | -     | -                    | -                  | -                       |
| 2             | 4,4                               | 96               | 100               | 93           | 100   | 100                  | 99                 | 100                     |
| 2             | 1,8                               | 67               | 99                | 65           | 95    | 91                   | 93                 | 90                      |
| 2             | 0,7                               | 20               | 87                | 10           | 47    | 55                   | 37                 | 67                      |
| X-3           | 11                                | 100              | 100               | 97           | -     | -                    | -                  | -                       |
| X-3           | 4,4                               | 100              | 100               | 88           | 100   | 100                  | 100                | 100                     |
| X-3           | 1,8                               | 88               | 99                | 85           | 63    | 93                   | 99                 | 97                      |
| X-3           | 0,7                               | 70               | 98                | 53           | 38    | 65                   | 43                 | 70                      |

\*  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  = microgrammes par centimètre carré

T A B L E A U V  
Activité herbicide en pré-levée  
Essais à faible dose

| N° du composé | Dose, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ * | Plantes cultivées latifoliées |         |            |          |      |                    |
|---------------|-----------------------------------|-------------------------------|---------|------------|----------|------|--------------------|
|               |                                   | Phytotoxicité, %              |         |            |          |      |                    |
|               |                                   | Soja                          | Luzerne | Coton-nier | Arachide | Pois | Betterave sucrière |
| 2             | 11                                | 3                             | -       | -          | -        | -    | -                  |
| 2             | 4,4                               | 0                             | 2       | 0          | 0        | 83   | 57                 |
| 2             | 1,8                               | 0                             | 3       | 0          | 0        | 60   | 32                 |
| 2             | 0,7                               | 0                             | 0       | 0          | 0        | 28   | 15                 |
|               |                                   |                               |         |            |          |      | 3                  |
|               |                                   |                               |         |            |          |      | 53                 |
|               |                                   |                               |         |            |          |      | 35                 |
|               |                                   |                               |         |            |          |      | 62                 |
| X-3           | 11                                | 43                            | -       | -          | -        | -    | -                  |
| X-3           | 4,4                               | 7                             | 23      | 23         | 15       | 72   | 75                 |
| X-3           | 1,8                               | 0                             | 5       | 2          | 0        | 48   | 35                 |
| X-3           | 0,7                               | 0                             | 0       | 0          | 0        | 32   | 20                 |
|               |                                   |                               |         |            |          |      | 37                 |

\*  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  = microgrammes par centimètre carré

**T A B L E A U VI**  
**Activité herbicide en pré-levée**  
Essais à faible dose

| N° du composé | Dose, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ * | Mauvaises herbes latifoliées |          |         |     | Graminées cultivées |        |        |            |  |
|---------------|-----------------------------------|------------------------------|----------|---------|-----|---------------------|--------|--------|------------|--|
|               |                                   | Phytotoxicité, %             |          |         |     | Phytotoxicité, %    |        |        |            |  |
|               |                                   | Chéno-<br>pode<br>blanc      | Moutarde | Renouée | Riz | Maïs                | Avoine | Sorgho | Blé<br>Riz |  |
| 2             | 11                                | 57                           | 10       | 20      | 100 | -                   | -      | -      | -          |  |
| 2             | 4,4                               | 33                           | 7        | 0       | 97  | 89                  | 99     | 100    | 98         |  |
| 2             | 1,8                               | 27                           | 0        | 0       | 98  | 67                  | 90     | 53     | 97         |  |
| 2             | 0,7                               | 0                            | 0        | 0       | 43  | 43                  | 73     | 10     | 17         |  |
| X-3           | 11                                | 62                           | 47       | 33      | 100 | -                   | -      | -      | -          |  |
| X-3           | 4,4                               | 50                           | 12       | 23      | 90  | 97                  | 99     | 100    | 100        |  |
| X-3           | 1,8                               | 37                           | 3        | 0       | 63  | 70                  | 85     | 70     | 92         |  |
| X-3           | 0,7                               | 27                           | 0        | 0       | 13  | 35                  | 72     | 33     | 63         |  |

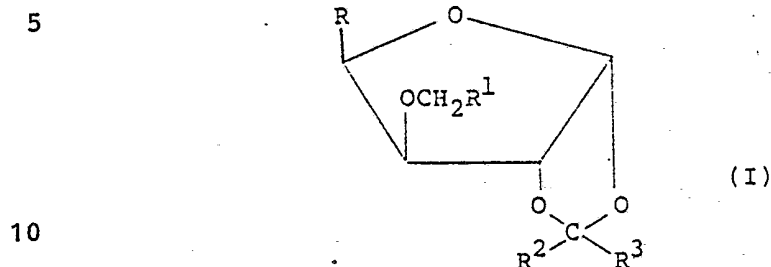
\*  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  = microgrammes par centimètre carré

Comme le montrent les tableaux IV à VI, les deux composés déploient une activité herbicide exceptionnelle en pré-levée contre les graminées, à des doses réduites, et en outre, le composé N° 2 peut être utilisé  
5 avec une grande sûreté dans le cas des plantes cultivées telles que le soja, la luzerne, le cotonnier et l'arachide.

Il va de soi que la présente invention n'a été décrite qu'à titre explicatif, mais nullement limitatif, et que de nombreuses modifications peuvent y être  
10 apportées sans sortir de son cadre.

REVENDICATIONS

1. Composé, caractérisé en ce qu'il répond à la formule :



dans laquelle R est un groupe alkyle inférieur ayant 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe alcényle ayant 2 à 4 atomes de carbone ;

15  $R^1$  est un groupe 2-trifluorométhylphényle, un groupe aryle ayant 6 à 10 atomes de carbone, ou un groupe aryle substitué portant 1 à 4 substituants choisis, indépendamment, entre des substituants alkyle inférieurs ayant 1 à 4 atomes de carbone, alkoxy inférieurs ayant 1 à 4 atomes de carbone et halogéno, sous réserve que, lorsque  $R^1$  est un groupe aryle substitué ayant plus de deux substituants halogéno ou représente un groupe 2,3- ou 2,4-dihalogénophényle, R soit alors un groupe alkyle ; et

25  $R^2$  et  $R^3$  représentent, indépendamment, l'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur, sous réserve que, lorsque R est un groupe méthyle, butyle, vinyle, 2-allyle ou but-1-ényle et que  $R^2$  et  $R^3$  représentent chacun un groupe méthyle,  $R^1$  ne soit alors pas un groupe phényle.

30 2. Composé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que  $R^1$  est un groupe aryle ou un groupe aryle monosubstitué portant un seul substituant choisi entre un substituant alkyle inférieur, un substituant alkoxy inférieur et un substituant halogéno.

35 3. Composé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que  $R^1$  est un groupe phényle ou phényle monosubstitué dont le seul substituant est en position 2, R étant de préférence un groupe alkyle.

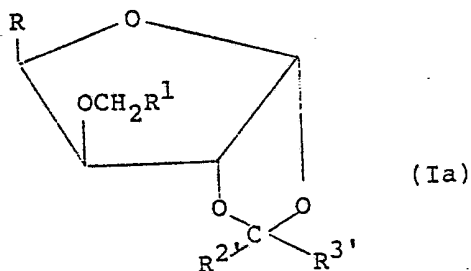
4. Composé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que R est un groupe éthyle ou propyle et R<sup>1</sup> est un groupe phényle, 2-chlorophényle, 2-fluorophényle ou 2-méthylphényle, R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup> étant de préférence chacun un groupe méthyle.

5. Composé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que R est un groupe alkyle inférieur, de préférence éthyle ou propyle.

6. Composé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que R est un groupe alcényle ayant 2 à 4 atomes de carbone, R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup> étant de préférence chacun un groupe méthyle et R<sup>1</sup> étant de préférence un groupe phényle, 2-chlorophényle, 2-fluorophényle ou 2-méthylphényle.

7. Composé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup> sont chacun un groupe méthyle, R est de préférence un groupe éthyle et R<sup>1</sup> est de préférence un groupe phényle, 2-chlorophényle, 2-fluorophényle ou 2-méthylphényle.

8. Composition herbicide, caractérisée en ce qu'elle contient une quantité efficace du point de vue herbicide d'un composé de formule :



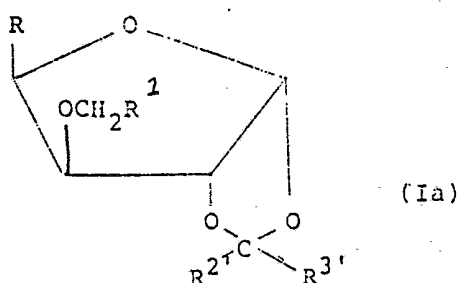
dans laquelle R est un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, de préférence éthyle ou propyle, ou un groupe alcényle ayant 2 à 4 atomes de carbone, de préférence vinyle ; R<sup>1</sup> est un groupe 2-trifluorométhylphényle, un groupe aryle ayant jusqu'à 6 à 10 atomes de carbone ou un groupe aryle substitué ayant 1 à 4 substituants choisis, indépendamment, entre des substituants alkyle inférieurs

ayant 1 à 4 atomes de carbone, alkoxy inférieurs ayant 1 à 4 atomes de carbone et halogéno, de préférence un substituant phényle, 2-chlorophényle, 2-fluorophényle ou 2-méthylphényle, sous réserve que lorsque  $R^1$  est un groupe aryle substitué ayant plus de deux substituants halogéno ou représente un groupe 2,3- ou 3,4-dihalogéno-phényle, R soit alors un groupe alkyle ; et

$R^{2'}$  et  $R^{3'}$  représentent, indépendamment, l'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur,  $R^{2'}$  et  $R^{3'}$  étant de préférence chacun un groupe méthyle.

9. Composition suivant la revendication 8, caractérisée en ce qu'elle contient une quantité dudit composé de formule (Ia) ou de mélanges desdits composés efficace lorsqu'elle est appliquée au milieu de croissance de graminées pour empêcher ou réduire la germination ou la croissance précoce de graminées, la composition contenant avantageusement 5 à 95 % en poids dudit composé de formule Ia.

10. Procédé pour combattre une végétation non désirée, caractérisé en ce qu'il consiste à apporter une quantité efficace du point de vue herbicide d'un composé de formule (Ia) donnée ci-dessous au feuillage et/ou au milieu de croissance de ladite végétation :



formule dans laquelle R est un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe alcényle ayant 2 à 4 atomes de carbone ;

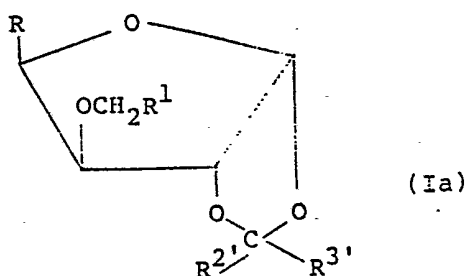
$R^1$  est un groupe 2-trifluorométhylphényle, aryle ayant 6 à 10 atomes de carbone ou aryle substitué ayant 1 à 4 substituants choisis, indépendamment, entre des substi-

tuants alkyle inférieurs ayant 1 à 4 atomes de carbone, alkoxy inférieurs ayant 1 à 4 atomes de carbone, halogéno, sous réserve que, lorsque  $R^1$  est un groupe aryle substitué portant plus de deux substituants halogéno ou représente un groupe 2,3- ou 3,4-dihalogénophényle, R soit alors un groupe alkyle ; et  $R^{2'}$  et  $R^{3'}$  représentent, indépendamment, l'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur.

11. Procédé suivant la revendication 10, caractérisé en ce que ladite végétation consiste en graminées, et on applique alors au milieu de croissance desdites graminées une quantité dudit composé de formule Ia et de mélanges de tels composés efficace pour réduire ou empêcher la germination ou la croissance précoce des graminées.

12. Composition destinée à influencer la croissance des plantes, caractérisée en ce qu'elle comprend un support compatible et une quantité efficace pour influencer la croissance des plantes d'un composé de formule Ia suivant la revendication 8.

13. Procédé pour modifier avantageusement le profil de croissance de plantes, caractérisé en ce qu'il consiste à faire entrer les graines ou le feuillage desdites plantes en contact avec une quantité efficace pour influencer la croissance, d'un composé de formule :



formule dans laquelle R est un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe alcényle ayant 2 à 4 atomes de carbone ;

$R^1$  est un groupe 2-trifluorométhylphényle, aryle ayant 6 à 10 atomes de carbone ou aryle substitué ayant 1

- à 4 substituants choisis, indépendamment, entre des substituants alkyle inférieurs ayant 1 à 4 atomes de carbone, alkoxy inférieurs ayant 1 à 4 atomes de carbone et halogéno, sous réserve que, lorsque  $R^1$  est un groupe aryle substitué portant plus de deux substituants halogéno ou représente un groupe 2,3- ou 3,4-dihalogénophényle, R soit
- 5 alors un groupe alkyle ; et
- $R^{2'}$  et  $R^{3'}$  représentent, indépendamment, l'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur.