SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS PHYSICOCHIMIQUES DE 5,6-DIDÉSOXY-6-HALOGÉNO-HEPT-5-ÉNO-1,4-FURANURONONITRILES*

JEAN M. J. TRONCHET[†] ET OLIVIER R. MARTIN

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

(Reçu le 4 septembre 1979; accepté le 3 novembre 1979)

ABSTRACT

The four 5,6-dideoxy-6-halogeno-1,2-O-isopropylidene-3-O-methyl- α -D-xylohept-5-eno-1,4-furanurononitriles (bromo, chloro, fluoro, and iodo) were prepared by treatment of 1,2-O-isopropylidene-3-O-methyl- α -D-xylo-pentodialdo-1,4-furanose with the corresponding (cyanohalogenomethylene)triphenylphosphorane. The geometrical isomers were separated by liquid chromatography. Spectral data of the four nitriles and of corresponding enurononitriles were used for identification of configuration and conformation.

SOMMAIRE

La série complète des 5,6-didésoxy-6-halogéno-1,2-O-isopropylidène-3-Ométhyl- α -D-xylo-hept-5-éno-1,4-furanurononitrile (bromo, chloro, fluoro et iodo) a été préparée par action sur le 1,2-O-isopropylidène-3-O-méthyl- α -D-xylo-pentodialdo-1,4-furanose du (cyanohalogénométhylène)triphénylphosphorane correspondant. Les mélanges d'isomères géométriques obtenus ont pu être résolus par chromatographie liquide. Les propriétés spectroscopiques de ces composés ainsi que celles d'énurononitriles apparentés sont discutées en particulier dans la mesure où elles permettent des attributions de configuration et de conformation.

INTRODUCTION

Nous avons antérieurement montré^{2,3} l'intérêt synthétique de sucres porteurs du groupement 2-bromo-2-cyanoéthényle, composés obtenus par réaction de Wittig du (bromocyanométhylidène)triphénylphosphorane sur une série d'aldéhydo-sucres. Pour déterminer quelle incidence aurait, sur les propriétés chimiques et physicochimiques de ces composés, le remplacement du brome par un autre halogène, nous

^{*}Recherche subventionnée par le Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique (subsides No. 2-383-75 et 2-781-77). Utilisation d'ylures du phosphore en chimie des sucres: Partie XXX. Pour la Partie XXIX voir réf. 1.

[†]Auteur auquel doit être adressée la correspondance relative à cet article.

avons entrepris la synthèse, à partir du 1,2-O-isopropylidène-3-O-méthyl-a-D-xylopentodialdo-1,4-furanose⁴ (6), de la série des 5,6-didésoxy-6-halogéno-1,2-O-isopropvlidène-3-O-méthyl-a-D-xylo-hept-5-éno-1,4-furanurononitriles 7-10 et du 5,6-didésoxy-1,2-O-isopropylidène-3-O-méthyl-α-D-xylo-hept-5-éno-1,4-furanurononitrile (11). Les (halogénocyanométhylène)triphénylphosphoranes 2-5 n'étaient pas connus, à l'exception de 4 partiellement décrit⁵; nous avons donc dû en mettre au point la préparation, rapportée dans un autre mémoire⁶. Comme d'autre part, lors de l'utilisation d'autres ylures stabilisés, nous avions mis en évidence¹ l'influence de la structure en C-3 de 1,2-O-isopropylidènepentodialdo-1,4-furanoses sur le pourcentage d'isomères géométriques formés, nous avons étendu certaines des réactions aux analogues O-Bzl-3 (12), 3-désoxy (14) et D-ribo (17) de 6. Pour pouvoir disposer d'un élément de comparaison supplémentaire pour les études spectroscopiques, nous avons également synthétisé des analogues non-halogénés des produits précédents. Nous rapportons ci-dessous la synthèse et l'étude des propriétés physicochimiques de ces énurononitriles. Certains de ces résultats ont fait l'objet d'une communication préliminaire³.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les (cyanométhylène)triphénylphosphoranes 1, 3, 4 et 5 ont été traités, dans le benzène, avec certains des aldéhydo-sucres 6 (réf. 6), 3-O-benzyl-1,2-O-isopropylidène- α -D-xylo-pentodialdo-1,4-furanose⁷ (12), 3-désoxy-1,2-O-isopropylidène- α -D-érythropentodialdo-1,4-furanose^{8.9} (14) et 1,2-O-isopropylidène-3-O-méthyl- α -D-ribo-pentodialdo-1,4-furanose^{10,11} (17) selon les modalités et avec les résultats rassemblés dans le Tableau I. Le (fluorocyanométhylène)triphénylphosphorane (2) a été formé *in situ* en présence de 6. L'examen du Tableau I indique que les rendements sont bons à excellents (64-95%) et que, pour les halogénonitriles, l'isomère E est toujours majoritaire, le rapport E à Z ne semblant pas sensible à la structure du sucre, si l'on en juge par la réaction de 4 avec 6, 12, 14 et 17. Le (cyanométhylène)triphénylphosphorane (1) conduit également avec 6, de façon prépondérante, à l'isomère dans lequel le reste glycosyle et le groupement cyano sont en *cis* (isomère Z dans cette



TABLEAU I

DONNÉES RELATIVES À LA PRÉPARATION LT À LA STPARATION DES URONONITRILLS 7-11, 13, 15, 16 ET 18

~	Uranonitrile o	blenu							
		8		10	11	13	15	16	18
aldéhydo-Sucre utilisé	9	6	6	6	9	12	14	14	17
Ylure	7	ы	4	ŝ	-	4	-	4	4
Durée (h)	u	7	S	12	6	ŝ	12		. ლ
Température (°)	n	25	25	25"	25	25	2	25	09
Equivalents d'ylure	a	1,1	1,15	1,10	1,07	1.15	2.3	1.4	1.2
Rendement (%)	64	95	84	06	94	80	64	84	62
Rapport $E \bar{a} Z (\%)$	67:33	19:6	73:27	14:11	47:153 ^r	7:3	29:21	73:27	37:13
Débits d'hexane (éther)"	5,5(0,5)	5,5(0,5)	5,4(0,6)	5.5(0.5)	4.8(1.2)	L -		5.5(0.5)	4.8(1.2)
Mélange initial de E:Z	13:37	23:77	1:3	33:67				77:23	27:23
Pûreté isomérique $E(Z) (\%)^{c}$	> 99(95)	100(99,5)	(66)001	(66)001	80(100)			(20)001	100(100)
Temps de rétention $E(Z)$ (min)	57(60)	54(60)	52(57)	73(85)	57(51.5)			78(90)	68(77)
$V_{RR}^{150} E(Z)$	0,24(0,32)	0,60(0,77)	1,10(1,35)	2,53(3,17)	1,18(0.58)			0.95(1.12)	1.80(2.11)/
$R_{F} \to (Z)^{\mu}$	0,60(0,60)	0,57(0,58)	0,56(0,56)	0,56(0,52)	0,41(0,42)		0,65(0,50) ¹	0,67(0,68)	0,52(0,51) ^h
"Voir nartie exnérimentale. ^h Anrès	ու ինույները որ	ndant I h à 55°	rl 'isoméria F		loreano U ac	t vonalo	ad nur Hal dEr	in the minuted of the second sec	irondano F

" voir partic experimentate. "Apres chautinge pendant i n a 55". "E isomerie E-Z est inversee lorsque H est remplacé par Hal, "En mL/min. "Les isomères E de 7, 8 et 9 ont été séparés par cristallisation. $I V_{ln} u^{180}$, "Éther-hexane 1;1 (v/v). "Éther-hexane 3:1 (v/v).



série) mais le même ylure 1 lorsqu'il réagit avec 14 fournit au contraire un peu plus d'isomère E que de Z.

Il est habituel (pour une revue cf. réf. 12) que l'action des ylures stabilisés sur les aldéhydes fournisse exclusivement les isomères E. Les aldéhydo-sucres se comportent tout à fait différemment, par exemple 12 avec 1 conduit presqu'exclusivement⁺ à l'isomère Z (rapport E à Z > 5:100). L'étude¹ de l'action d'(acylméthylidène)triphénylphosphoranes sur une série d'aldéhydo-sucres a permis d'établir qu'en l'absence, en position β et *cis* du groupement formyle, d'un substituant portant des électrons non-liants (cas de 14 et 17), on obtenait exclusivement l'isomère E mais que, dans le cas contraire (6 et 12 par exemple), un mélange d'isomères géométriques était formé. Le (cyanométhylidène)triphénylphosphorane donne lieu à un phénomène du même type—la présence, dans une disposition adéquate d'un groupement portant des électrons non-liants, comme les groupes méthoxyle et benzyloxy, favorisant la formation de l'isomère Z-mais le pourcentage d'isomère Z obtenu est toujours plus élevé qu'avec ses analogues acylés. Le (bromocyanométhylidène)triphénylphosphorane portant deux groupements encombrants sur l'atome de carbone lié à l'atome de phosphore, il est probable que les différences de stabilité existant entre les bétaïnes érythro et thréo doivent être moins prononcées que dans les cas précédents, qu'il doit en être de même des états de transition conduisant à ces bétaïnes et que, dans ces conditions, l'influence de la structure du sucre sur le pourcentage d'isomères obtenus est plus faible (cf. réf. 6).

La résolution des mélanges d'isomères géométriques a été très délicate. L'examen du Tableau I indique que, sauf dans le cas de 15, les R_F des deux isomères, même dans le solvant le plus adéquat, sont extrêmement proches. Leurs V_{RR} sont par contre notablement différents, l'isomère dans lequel les groupements cyano et glycosyle sont en *trans* possédant, d'autre part, toujours le volume de rétention le plus élevé. Le contrôle par spectrométrie r.m.n. a montré qu'aucune interconversion $Z \cong E$ n'inter-

venait sur la colonne. Néanmoins, les échantillons obtenus par c.g.l. n'étant pas parfaitement purs (légère perte de brome), nous avons effectué les séparations en combinant cristallisations, chromatographie en phase liquide (c.l.) et le cas échéant c.c.s. Dans la règle, l'isomère E, le plus abondant, a été cristallisé, les liqueurs-mères, enrichies en isomère Z soumises à la c.l. et l'isomère Z (temps de rétention toujours le plus élevée sauf pour 11) ainsi obtenu, presque pur (95-100% par c.g.i., cf. Tableau I), recristallisé. En définitive, tous les énurononitriles sauf E-11 et Z-13 ont été obtenus isomériquement purs. La configuration des énurononitriles est facilement établie lorsqu'il existe en C-6 un atome de fluor ou d'hydrogène. La spectrométrie r.m.n.-¹³C (vide infra) prouve également directement la configuration des dérivés iodés. La structure des dérivés bromés a été établie par voie chimique: par exemple, seul l'isomère Z de 9 fournit par *trans*-élimination l'ynurononitrile correspondant¹³ et d'autre part la formation d'aziridines par traitement de 9 par des amines est stéréospécifique dans certaines conditions². La preuve de la configuration des dérivés chlorés et la confirmation de la structure des autres énurononitriles sont apportées par l'examen de l'ensemble des données spectroscopiques relatives à ces composés, données qui font apparaître que, comme dans le cas des caractéristiques de migration chromatographique, des similitudes existent entre composés possédant la même configuration.

TABLEAU II

Composé	Constar	nte de couplage	Déplacer	nent chimique	e (δ)		
	$\frac{(H_z)}{J_{4,5}}$	$J_{4,6}(J_{4,F})$	H-5	H-4	H-3	¹³ C-6	¹³ C-5
	0.1	(1.2)	6 25	A 8A	3 77	124 21	
E-1 F-8	9,1 8 7	(1,2)	6.66	4,04	3.86	105.81	142 07
E-0	8.0		6,80	4 92	3,87	89.90	147.20
E-10	8.0		7.13	4.91	3.87	55.11	155.66
E-11	4.3	2.0	6.72	4.78	3.81	100.84	147.59
Z-7	7.8	(1.7)	5,94	5.04	3,77	132,51	121.27
Z-8	6.8		6,74	5.02	3,92	105,12	143,12
Z-9	6,8		7,02	4,92	3,95	91,10	146,59
Z-10	6,7		7,03	4,74	3,98	60,41	152,87
<i>Z</i> -11	7,5	1,2	6,57	5,06	3,92	101,46	148,72
E-13	8,2		6,93	4,94	4,09		
Z-13	6,7		7,05	4,91	4,16		
Z-15	7,5	1,2	6,46	5,08	a		
E-15	4,2	1,9	6,74	4,75	D		
<i>E</i> -16	8,0		6,77	4,94	c		
Z-16	6,7		6,95	4,97	đ		
<i>E</i> -18	8,3		6,75	4,71	3,53		
<i>Z</i> -18	8,2		6,84	4,87	3,57		

QUELQUES DONNÉES DE R.M.N.-¹H ET DE R.M.N.-¹³C DES ÉNURONONITRILES 7–11, 13, 15, 16 ET 17

^aHero-3 1,64, Hendo-3 2,38. ^bHero-3 1,60, Hendo-3 2,80. ^cHero-3 1,72, Hendo-3 2,39. ^dHero-3 1,63, Hendo-3 2,45.

Un certain nombre de données de r.m.n. sont rassemblées dans le Tableau II. Si l'on considère la constante de couplage $J_{4,5}$, on note que, sauf dans le cas de 18 qui sera discuté plus bas, il existe une différence appréciable entre les valeurs relatives à chacun des isomères d'une même paire. Sur la base des configurations, connues, des isomères de 7, 9, 10 et 11 et de la similitude des valeurs de $J_{4,5}$ de 8, 9 et 10, nous attribuons la configuration E (Z pour les composés non halogénés) à l'isomère possédant la valeur de $J_{4,5}$ la plus élevée. Ces attributions sont confirmées par un certain nombre d'autres considérations. Les conformations au niveau de la liaison C-4-C-5 des halogénoénurononitriles, étant, en définitive, peu différentes. la différence entre les valeurs de δ H-5 de deux isomères géométriques ($\Delta\delta$ H-5) dépend presqu'exclusivement des influences respectives à travers l'espace des groupements cyano et halogéno. Un groupement cyano fixé sur une double liaison déblinde de δ 0,15 par effet à travers l'espace le proton situé en cis^{14} . En soustravant cette grandeur à chacune des valeurs de δ H-5 des isomères Z, on obtient δ H-5_z correspondant. La différence δ H-5_E – δ H-5_Z correspondant (ou $\Delta_{corr}\delta$ H-5) représente l'effet propre, à travers l'espace, de chaque groupement halogéno. Elle est de δ 0,46 pour 7, 0,07 pour 8, 0,02 pour 9 et 0,25 pour 10. Ces valeurs sont en excellent accord avec celles de δ H-2_E – δ H-2_Z des halogéno-1-propènes¹⁵ (respectivement δ 0,58, 0,10, 0,02 et 0,26 pour les composés fluorés, chlorés, bromés et iodés). La configuration de 8, 9 et 10 est confirmée par le fait que les isomères E (CN et H-4 cisoïdes) qui possèdent la même conformation ont des valeurs de δ H-4 sensiblement identiques alors que leurs isomères Z (halogène et H-4 cisoïdes), série également conformationnellement homogène, ont des valeurs différentes de δ H-4. En spectrométrie r.m.n.-¹³C, les différences entre isomères sont très faibles, sauf en ce qui concerne les dérivés iodés 10. Il est connu¹⁶ que lorsqu'un atome d'iode est lié à un atome de carbone insaturé, l'isomère dans lequel le groupe iodo est en cis du plus gros groupement (Z dans notre série) est sujet à une diminution de l'ordre de la liaison π et à une plus grande séparation des charges que dans l'autre isomère. Il s'ensuit que dans l'isomère le plus encombré le déplacement chimique de l'atome de carbone portant le groupe iodo est plus élevé que pour l'autre isomère et que le contraire prévaut pour le carbone oléfinique voisin. Ceci établit la configuration des isomères de 10.

La conformation des cycles furaniques a été établie en portant dans un petit programme de calcul¹⁶ les valeurs des angles dièdres obtenues en utilisant la relation de Karplus modifiée par Abraham *et al.*¹⁷ et en utilisant pour **15** et **16** le programme¹⁸ DAERM. A l'exception de **18** [conformation $E_2(D)$], tous les autres cycles existent dans la conformation ${}^{3}T_2(D)$.

La conformation au niveau de la liaison C-4-C-5 dépend de facteurs orbitalaires et stériques¹⁹. Les dérivés non halogénés 11 et 15 adoptent un comportement standard, les isomères E existant principalement dans la conformation **B**, tandis que la population de **A** augmente lorsqu'on passe aux isomères Z. Le conformère **C** est trop encombré pour être représenté à l'équilibre. En ce qui concerne les halogénoénurononitriles, seul, des trois conformères éclipsés, **A** est suffisamment peu encombré pour exister à l'équilibre. Or, en aucun cas, la valeur de 11,6 Hz pour $J_{4,5}$ correspon $dant^{20}$ à la conformation A n'a été relevée. D'autres conformères existent donc, mais il est difficile de déterminer s'il s'agit des conformères décalés D et F ou de structures non classiques, intermédiaires entre B et D. Le fait que la population de A soit particulièrement élevée dans le cas de Z-18 où le conformère F est interdit pour des raisons stériques tendrait à indiquer que ce conformère est habituellement représenté. D'autres arguments seront développés à l'occasion de l'examen de la valeur des pouvoirs rotatoires de ces composés.



Les données les plus importantes relevées dans les spectres u.v., i.r. et de masse des urononitriles sont rassemblées dans le Tableau III, de même que les valeurs des pouvoirs rotatoires de ces composés. La longueur d'onde d'absorption u.v. (bande K) augmente avec la masse atomique de l'atome d'halogène, donc en relation inverse avec la capacité M + de ces atomes (cf. données de r.m.n.-¹³C, Tableau II) mais esttrès bien correlée avec les spectres photoélectroniques²¹ des halogénoéthènes (potentiels d'ionisation de l'HOMO de type π : de l'éthène 10,51 eV, du fluoroéthène 10,58 eV, du chloroéthène 10.04 eV, du bromoéthène 9.90 eV et de l'iodoéthène 9.32 eV). Des effets hypochromes et hypsochromes sans doute dus à la compression stérique se manifestent lorsqu'on passe d'un isomère E à l'isomère Z correspondant. En spectrométrie i.r., la fréquence de la vibration de valence $v_{C=C}$ est, comme attendu²², sensible à la nature de l'atome d'halogène de même que l'absorbance correspondant à la transition $v_{C=N}$ (absorbances particulièrement faibles lorsque l'halogène est le fluor ou le chlore). Il est difficile de mettre en évidence des différences significatives entre isomères géométriques, les absorbances de $v_{C=C}$ étant néanmoins généralement légèrement plus élevées pour les isomères E. En spectrométrie de masse, la plupart des ions proviennent des fragmentations habituelles²³ des dérivés 1,2-O-isopropylidènes de sucres furaniques. L'importance de la perte d'un atome d'halogène, nulle dans le cas du fluor, augmente avec les halogènes de masse atomique plus élevée.

Composé	U.v. (b	unde K)	<i>I.r.a</i>		<i>S.m.:</i> m	le ou aboude	ance ^h		a(x)u (degrés) در[م]
	Авгон	23	7C=C	$hC \equiv N$	÷W	M ⁺ – Me	$M^{\dagger} - H_{l}$	ul- Fragments principaux	•
E-1	210	5600	1675 m	2245 f	0	(56.4)	(0)	43. 85. 59. 127. 228. 58. 196. 115	-92 (22, 1,1)
E-8	222	8600	1630 F	2240 f	(1,5)	(39,5)	(2,0)	43, 59, 85, 115, 58, 143	- 70,4 (26, 1,1)
E-9	228	8000	1620 m	2225 m	(C)	(48,5)	(13,9)	85, 59, 43, 115, 58, 86, 57	- 84,8 (24, 1,2)
E-10	253	6250	1610 f	2220 f	(5,5)	(82,4)	(21,6)	85, 336, 115, 59, 43, 86, 58	- 56,0 (23, 1,2)
E-11			1643 m	2230 F	0	(14,9)	9	43, 85, 59, 58, 57, 115, 55, 109	
Z-7	210	4700	1680 F	2235 f	(0,04)	(12,8)	0	43, 59, 85, 58, 127, 57, 115	-73,9 (23, 1,0)
Z-8	219	7700	1630 t.f.	2230 t.f.	(3,7)	(38,6)	(0,0)	43, 59, 85, 115, 58, 143	-106,5 (24, 1,7)
6-Z	222	6500	1625 t.f.	2230 f	(5,9)	(111,4)	(38,4)	115, 85, 59, 288, 290, 187, 189, 86, 43, 58	-95 (23, 1,2)
Z-10	230	4400	1612 t.f.	2225 f	(2,0)	(15,0)	(25,0)	85, 115, 336, 43, 59, 86, 251, 58, 235	-81,5 (24, 1,0)
Z-11	210	4500	1630 f	2225 F	0	(21,2)	9	43, 85, 59, 109, 115, 58	-153,1 (24, 1,2)
E-13	227	6300	1620 t.f.	2230 t.f.	(4,3)	(3,70)	(0,0)	91, 129, 92, 55, 43, 130, 191, 86, 379, 381	-95 (20, 1,1)
E-15	209	8300	1645 m	2230 F	(0,0)	(100)	0	180, 43, 120, 92, 59, 85, 80, 181, 53, 137	-85,6 (21, 1,0)
Z-15	209	5500	? c.f.	2230 m	0	(100)	0	180, 43, 120, 59, 85, 92, 80, 181, 138, 52	- 14,7 (22, 1,3)
E-16	228	9100	1620 m	2225 m	(0'1)	(861)	(0,2)	258, 260, 198, 200, 43, 59, 85, 91, 90, 172, 170	-4,8 (25, 1,3)
Z-16	223	9300	1628 f	2230 m	(0,4)	(198)	(0,2)	258, 260, 198, 200, 59, 43, 85, 90, 91, 119	-1,2 (26, 1,1)
E-18	229	8200	1617 m	2225 F	(0'0)	(37,8)	(4,6)	43, 85, 115, 59, 187, 189, 58, 86, 203, 205	+52,2 (26, 1,1)
Z-18	229	7100	1630 e.f.	2235 t.f.	(0,8)	(37,2)	(1,3)	43, 59, 85, 115, 58, 187, 189, 86, 57, 288, 290	+50,9 (24, 1,1)
^a Abbrévia les dérivés	tions: f, f chlorés e	aible; m, st bromés	moyen; F, fi . ^e Pour solu	ort; e, extrêm tions dans le	ement; t, chlorofor	très. ^b Abonc me. Tempér	lance entr ature (en	e parenthèses (%). Somme des abondances des ion decrés) et concentration (c) entre parenthèses.	s isotopiques pour

194

QUELQUES DONNÉES DES SPECTRES U.V., I.R. ET S.M. ET POUVOIRS ROTATOIRES DES ÉNURONONITRILES 7-11, 13, 15, 16 ET 18

TABLEAU III

Comme noté précédemment²⁴, une grande différence entre la conformation de deux isomères géométriques (mise en évidence ici par la valeur de $J_{4,5}$) conduit à une grande différence dans les valeurs des pouvoirs rotatoires [cf. 15 et comparer E-13 (-95°) à Z-13 (-159,8°)]. Lorsqu'au contraire deux isomères géométriques ont des conformations voisines (18), il en est de même des valeurs de leurs pouvoirs rotatoires. Pour les composés 7-10, une situation intermédiaire prévaut. La série la plus démonstrative à cet égard est celle des dérivés de 14. Le groupement méthylène H₂C-3 et O-4 étant isostères, le cycle furanique possède un plan de "pseudo-symétrie" perpendiculaire au cycle et passant par C-4 et le centre de la liaison C-1-C-2. Les composés dans lesquels le substituant porté par C-4 est symétrique par rapport à ce même plan sont donc "pseudo-méso". On peut noter par exemple que E-16, molécule ou le conformère A symétrique est le plus abondant, possède un pouvoir rotatoire presque nul. À l'inverse, 14 ($\lceil \alpha \rceil_D - 106, 2^\circ$) et E-15 pour lesquels le conformère B est abondant possèdent des pouvoirs rotatoires élevés en valeur absolue. La valeur très faible du pouvoir rotatoire du bromoénurononitrile Z-16 dans lequel le conformère A n'est pas prépondérant indiquerait la présence de populations égales des conformères D et F (outre A), alors que son analogue non-bromé Z-15 présenterait une plus grande asymétrie (prépondérance de D sur F ou existence d'un conformère de structure intermédiaire entre celles de B et D). Ces résultats confirment l'existence déjà notée²⁵ de conformères décalés au niveau de liaisons σ sp²-sp³ et indiquent que les facteurs orbitalaires qui conditionnent partiellement les équilibres conformationnels de ces composés sont affectés par la présence d'un atome d'halogène lié à l'atome de carbone insaturé.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Méthodes générales. — Voir réf. 26.

(E)- et (Z)-5.6-Didésoxy-6-fluoro-1,2-O-isopropylidène-3-O-méthyl-a-D-xylohept-5-éno-1,4-furanurononitrile (E-7 et Z-7). — Dans un réacteur protégé de l'humidité on introduit du xylène anhydre (60 mL), l'aldéhydo-sucre 6 (0.95 g, 4,7 mmol), de la triphénylphosphine (2,32 g, 8,85 mmol) et du (chlorocyanofluorométhyl)phényl.mercure⁵ (4,65 g, 12,6 mmol). Le mélange est porté à l'ébullition sous reflux sous forte agitation, maintenu à cette température pendant 1,5 h, refroidi, filtré (Célite) et évaporé à sec. Le résidu est repris par un mélange chloroforme-hexane (2:1, v/v; 60 mL), filtré et le solide lavé à l'éther (100 mL). Les phases organiques, réunies, évaporées à sec sont soumises à une c.c.s. d'alumine neutre (éther-hexane 3:1. y/y). On recueille la triphénylphosphine non consommée puis 725 mg (64%) du mélange (2:1, c.g.l.) de E-7 et Z-7 dont E-7 peut être isolé par cristallisations répétées (éther-éther de pétrole). On peut également séparer les isomères de la façon suivante: 600 mg du mélange (E-7 et Z-7) précédent sont soumis à une c.c.s. d'alumine neutre (éther-hexane 3:2, v/v); on obtient 110 mg de E-7 (pureté >95%) qui peut être recristallisé, 230 mg d'un mélange d'isomères et 170 mg de Z-7 enrichi à 74%. Cette dernière fraction soumise à la c.l.h.p. fournit Z-7 pur à 95% qui est recristallisé (éther-éther de pétrole) pour fournir l'échantillon analytique de Z-7 (≥ 99 %, c.g.l.). *Isomère* E. P.f. 48,5-49,7°, r.m.n.-¹H (90 MHz): δ 6,25 (dd, 1 H, $J_{5,F}$ 13,5 Hz, H-5), 5,92 (d, 1 H, H-1), 4,84 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 9,1, $J_{4,F}$ 1,2 Hz, H-4), 4,63 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,6 Hz, H-2), 3,77 (d, 1 H, $J_{3,4}$ 3,3 Hz, H-3), 3,42 (s, 3 H, OMe), 1,52 et 1,33 (2 s, 2 × 3 H, CMe₂); r.m.n.-¹⁹F (84,6 MHz): δ 46,0 (d él., 1 F, F-6); r.m.n.-¹³C (25,2 MHz): δ 134,31 ($J_{C,F}$ 246,5 Hz, C-6), 121,11 ($J_{C,F}$ 19,8 Hz, C-5), 112,35 (CMe₂), 105,18 (C-1), 85,60 (C-4), 81,73 (C-2), 75,65 (C-3), 58,04 (OMe), 26,92 et 26,29 (CMe₂).

Anal. Calc. pour C₁₁H₁₄FNO₄ (243,24): C, 54,32; H, 5,80; F, 7,81; N, 5,76. Trouvé: C, 54,41; H, 5,93; F, 8,00; N, 5,77.

Isomère Z. P.f. 49,5–50,2°, r.m.n.–¹H (90 MHz): δ 5,94 (dd, 1 H, $J_{5,F}$ 33,3 Hz, H-5), 5,88 (d, 1 H, H-1), 5,04 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 7,8, $J_{4,F}$ 1,7 Hz, H-4), 4,60 (d, 1 H, $J_{1,2}$, 3,8 Hz, H-2), 3,77 (d, 1 H, $J_{3,4}$ 3,3 Hz, H-3), 3,39 (s, 3 H, OMe), 1,50 et 1,32 (2 s, 2 × 3 H, CMe₂); r.m.n.-¹⁹F (84,6 MHz): δ 44,2 (dd, 1 F, F-6); r.m.n.-¹³C (25,2 MHz): δ 132,51 ($J_{C,F}$ 250 Hz, C-6), 121,27 ($J_{C,F}$ 9,2 Hz, C-5), 112,11 (CMe₂), 104,99 (C-1), 85,39 (C-4), 81,65 (C-2), 73,46 (C-3), 58,04 (OMe), 26,83 et 26,19 (CMe₂).

Anal. Calc. pour C₁₁H₁₄FNO₄ (243,24): C, 54,32; H, 5,80; F, 7,81; N, 5,76. Trouvé: C, 54,37; H, 5,84; F, 7,94; N, 5,88.

Méthode générale de traitement des aldéhydosucres 6, 12, 14 et 17 par l'un des (cyanométhylidène)triphénylphosphoranes 1, 3-5. — À une solution d'aldéhydo-sucre (22,5 mmol) dans le benzène (100 mL) on ajoute 1 (réf. 27), 3 (réf. 6), 4 (réfs. 5 et 6) ou 5 (réf. 6), selon les modalités rassemblées dans le Tableau I. Après réaction, on évapore à sec, reprend par de l'éther (150 mL), filtre, concentre le filtrat, le reprend à l'éther isopropylique (150 mL), filtre, concentre et soumet à une c.c.s. (éther-hexane <math>3:1, v/v) qui fournit le mélange des deux isomères géométriques avec le rendement indiqué dans le Tableau I. Les conditions de séparation des deux isomères géométriques de cas en cas.

(E)- et (Z)-5,6-Didésoxy-1,2-O-isopropylidène-3-O-méthyl- α -D-xylo-hept-5-énol,4-furanurononitrile (E-11 et Z-11). — Le mélange d'isomères géométriques obtenu comme décrit ci-dessus est soumis à une c.l. qui fournit l'isomère E pur (>99,5%) et une fraction enrichie en isomère Z (80%).

Isomère E. Sirop, r.m.n.⁻¹H (90 MHz): δ 6,72 (dd, 1 H, H-5), 5,93 (d, 1 H, H-1), 5,73 (dd, 1 H, $J_{5,6}$ 16,0 Hz, H-6), 4,78 (m, 1 H, $J_{4,5}$ 4,3, $J_{4,6}$ 2,0 Hz, H-4), 4,62 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,6 Hz, H-2), 3,81 (d, 1 H, $J_{3,4}$ 3,3 Hz, H-3), 3,39 (s, 3 H, OMe), 1,49 et 1,35 (2 s, 2 × 3 H, CMe₂); r.m.n.⁻¹³C (25,2 MHz): δ 148,72 (C-5), 114,82 (CN), 112,16 (CMe₂), 105,16 (C-1), 101,46 (C-6), 85,92 (C-4), 81,90 (C-2), 76,64 (C-3), 58,08 (OMe), 26,89 et 26,29 (CMe₂).

Anal. Calc. pour C₁₁H₁₅NO₄ (225,25): C, 58,66; H, 6,71; N, 6,22. Trouvé: C, 58,94; H, 6,82; N, 6,04.

Isomère Z. Sirop, r.m.n.-¹H (90 MHz): δ 6,57 (dd, 1 H, H-5), 5,95 (d, 1 H, H-1), 5,52 (dd, 1 H, $J_{5,6}$ 11,2 Hz, H-6), 5,06 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 7,5, $J_{4,6}$ 1,2 Hz, H-4),

4,64 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,8 Hz, H-2), 3,92 (d, 1 H, $J_{3,4}$ 3,4 Hz, H-3), 3,39 (s, 3 H, OMe), 1,54 et 1,35 (2 s, 2 × 3 H, CMe₂); r.m.n.-¹³C (25,2 MHz): δ 147,59 (C-5), 104,82 (C-1), 100,84 (C-6), 86,0 (C-4), 82,25 (C-2), 79,17 (C-3), 58,08 (OMe), 26,89 et 26,29 (CMe₂).

Anal. Calc. pour $C_{11}H_{15}NO_4$ (225,25): C, 58,66; H, 6,71; N, 6,22. Trouvé: C, 58,75; H, 6,79; N, 6,15.

(E)- et (Z)-6-Chloro-5.6-didésoxy-1,2-O-isopropylidène-3-O-méthyl- α -D-xylohept-5-éno-1,4-furanurononitrile (E-8 et Z-8). — Du mélange d'isomères on cristallise E-8, les liqueurs-mères enrichies en Z-8 sont soumises à une c.l. qui fournit Z-8 pur à 99,5% et qui est recristallisé.

Isomère E. P.f. 90,5–92,5°, r.m.n.-¹H (90 MHz): δ 6,66 (d, 1 H, H-5), 5,94 (d, 1 H, H-1), 4,95 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 8,2 Hz, H-4), 4,62 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,5 Hz, H-2), 3,86 (d, 1 H, $J_{3,4}$ 3,3 Hz, H-3), 3,40 (s, 3 H, OMe), 1,52 et 1,33 (2 s, 2 × 3 H, CMe₂); r.m.n.-¹³C (25,2 MHz): δ 142,97 (C-5), 112,67 (CN), 112,40 (*CMe*₂), 105,81 (C-6), 105,22 (C-1),85,68 (C-4), 81,75 (C-2), 78,08 (C-3), 58,09 (OMe), 26,94et 26,30 (*CMe*₂).

Anal. Calc. pour C₁₁H₁₄ClNO₄ (259,69): C, 50,88; H, 5,43; Cl, 13,65: N, 5,39. Trouvé: C, 50,99; H, 5,56; Cl, 13,75; N, 5,44.

Isomère Z. P.f. 42,1–42,8°, r.m.n.-¹H (90 MHz): δ 6,74 (d, 1 H, H-5), 5,94 (d, 1 H, H-1), 5,02 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 6,8 Hz, H-4), 4,62 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,6 Hz, H-2), 3,92 (d, 1 H, $J_{3,4}$ 3,5 Hz, H-3), 3,40 (s, 3 H, OMe), 1,51 et 1,34 (2 s, 2 × 3 H, CMe₂); r.m.n.-¹³C (25,2 MHz): δ 143,12 (C-5), 114,25 (CN), 112,37 (CMe₂), 105,12 (C-6), 105,12 (C-1), 85,18 (C-4), 81,75 (C-2), 77,24 (C-3), 58,14 (OMe), 26,89 et 26,25 (CMe₂).

Anal. Calc. pour C₁₁H₁₄ClNO₄ (259,69): C, 50,88; H, 5,43; Cl, 13,65; N, 5,39. Trouvé: C, 50,99; H, 5,46; Cl, 13,56; N, 5,25.

(E)- et (Z)-6-Bromo-5,6-didésoxy-1,2-O-isopropylidène-3-O-méthyl-α-D-xylohept-5-éno-1,4-furanurononitrile (E-9 et Z-9). — Du mélange d'isomères, on cristallise E-9 et des liqueurs-mères enrichies en Z-9 on isole par c.l. Z-10 (>99%).

Isomère E. P.f. 97,7–99,4°, r.m.n.–¹H (90 MHz): δ 6,89 (d, 1 H, H-5), 5,93 (d, 1 H, H-1), 4,92 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 8,0 Hz, H-4), 4,62 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,7 Hz, H-2), 3,87 (d, 1 H, $J_{3,4}$ 3,4 Hz, H-3), 3,42 (s, 3 H, OMe), 1,52 et 1,33 (2 s, 2 × 3 H, CMe₂); r.m.n.-¹³C (25,2 MHz): δ 147,20 (C-5), 113,36 (CN), 112,37 (*CMe*₂), 105,14 (C-1), 89,90 (C-6), 85,49 (C-4), 81,67 (C-2), 79,12 (C-3), 58,1 (OMe), 26,90 et 26,29 (*CMe*₂).

Anal. Calc. pour C₁₁H₁₄BrNO₄ (304,15): C, 43,44; H, 4,64; Br, 26,27; N, 4,61. Trouvé: C, 43,41; H, 4,86; Br, 26,31; N, 4,54.

Isomère Z. Sirop, r.m.n.⁻¹H (90 MHz): δ 7,02 (d, 1 H, H-5), 5,95 (d, 1 H, H-1), 4,92 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 6,8 Hz, H-4), 4,59 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,7 Hz, H-2), 3,95 (d, 1 H, $J_{3,4}$ 3,4 Hz, H-3), 3,39 (s, 3 H, OMe), 1,52 et 1,34 (2 s, 2 × 3 H, CMe₂); r.m.n.⁻¹³C (25,2 MHz): δ 146,59 (C-5), 114,92 (CN), 112,17 (CMe₂), 105,14 (C-1), 91,10 (C-6), 85,03 (C-4), 81,68 (C-2), 79,44 (C-3), 58,17 (OMe), 26,90 et 26,25 (CMe₂).

Anal. Calc. pour C₁₁H₁₄BrNO₄ (304,15): C, 43,44; H, 4,64; Br, 26,27; N, 4,61. Trouvé: C, 43,61; H, 4,66; Br, 26,46; N, 4,47.

(E)- et (Z)-5,6-Didésoxy-6-iodo-1,2-O-isopropylidène-3-O-méthyl-a-D-xylo-

hept-5-éno-1,4-furanurononitrile (E-10 et Z-10). — Du mélange d'isomères on cristallise E-10 et des liqueurs-mères enrichies en Z-10 on isole par c.l. Z-10 (pur à 100%).

Isomère E. P.f. 93,1–93,6°, r.m.n.–¹H (90 MHz): δ 7,13 (d, 1 H, H-5), 5,90 (d, 1 H, H-1), 4,91 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 8,0 Hz, H-4), 4,59 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,8 Hz, H-2), 3,87 (d, 1 H, $J_{3,4}$ 3,4 Hz, H-3), 3,39 (s, 3 H, OMe), 1,50 et 1,31 (2 s, 2 × 3 H, CMe₂); r.m.n.–¹³C (25,2 MHz): δ 155,66 (C-5), 115,33 (CN), 112,36 (CMe₂), 105,02 (C-1), 85,42 (C-4), 81,69 (C-2), 80,41 (C-3), 58,14 (OMe), 55,11 (C-6), 26,91 et 26,29 (CMe₂). *Anal.* Calc. pour C₁₁H₁₄INO₄ (351,14): C, 37,63; H, 4,02; I, 36,14; N, 3,99.

Trouvé: C, 37,75; H, 4,17; I, 36,20; N, 4,14.

Isomère Z. P.f. 59,7–60,4°, r.m.n.–¹H (90 MHz): δ 7,03 (d, 1 H, H-5), 5,98 (d, 1 H, H-1), 4,74 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 6,7 Hz, H-4), 4,61 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,7 Hz, H-2), 3,98 (d, 1 H, $J_{3,4}$ 3,4 Hz, H-3), 3,39 (s, 3 H, OMe), 1,53 et 1,35 (2 s, 2 × 3 H, CMe₂); r.m.n.-¹³C (25,2 MHz): δ 152,87 (C-5), 117,01 (CN), 112,24 (CMe₂), 105,26 (C-1), 85,06 (C-4), 83,47 (C-2), 81,74 (C-3), 60,41 (C-6), 58,23 (OMe), 26,97 et 26,33 (CMe₂).

Anal. Calc. pour C₁₁H₁₄INO₄ (351,14): C, 37,63; H, 4,02; I, 36,14; N, 3,99. Trouvé: C, 37,71; H, 3,97; I, 36,04; N, 3,90.

(E)-3-O-Benzyl-6-bromo-5,6-didésoxy-1,2-O-isopropylidène- α -D-xylo-hept-5éno-1,4-furanurononitrile (E-13). — Une c.c.s. (éther–hexane 3:4, v/v) fournit un échantillon enrichi à 60% en isomère Z [r.m.n.-¹H (90 MHz): δ 7,33 (s él., 5 H, Ph), 7,05 (d, 1 H, H-5), 6,00 (d, 1 H, H-1), 4,91 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 6,7 Hz, H-4), 4,67 (d, 1 H, O-CH_BH_APh), 4,62 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,6 Hz, H-2), 4,42 (d, 1 H, J 12,0 Hz, O-CH_AH_BPh), 4,16 (d, 1 H, $J_{3,4}$ 3,3 Hz, H-3), 1,49 et 1,32 (2 s, 2 × 3 H, CMe₂)] et l'isomère E pur, sirop, r.m.n.-¹H (90 MHz): δ 7,32 (s él., 5 H, Ph), 6,93 (d, 1 H, H-5), 5,98 (d, 1 H, H-1), 4,94 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 8,2 Hz, H-4), 4,69 (d, 1 H, OCH_BH_APh), 4,63 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,6 Hz, H-2), 4,46 (d, 1 H, J 12,0 Hz, OCH_AH_BPh), 4,09 (d, 1 H, $J_{3,4}$ 3,4 Hz, H-3), 1,50 et 1,32 (2 s, 2 × 3 H, CMe₂).

Anal. Calc. pour C₁₇H₁₈BrNO₄ (380,25): C, 53,70; H, 4,77; Br, 21,01; N, 3,68. Trouvé: C, 53,85; H, 5,01; Br, 21,10; N, 3,61.

(E)- et (Z)-3,5,6-Tridésoxy-1,2-O-isopropylidène- α -D-érythro-hept-5-éno-1,4furanurononitrile (E-15 et Z-15). — Chacun des deux isomères est obtenu à l'état pur par résolution du mélange par c.c.s. (éther-hexane 3:1, v/v).

Isomère E. P.f. 69,5–71,0°, r.m.n.-¹H (90 MHz): δ 6,74 (dd, 1 H, H-5), 5,88 (d, 1 H, H-1), 5,70 (dd, 1 H, $J_{5,6}$ 16,1 Hz, H-6), 4,79 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 3,6 Hz, H-2), 4,75 (m, 1 H, $J_{4,5}$ 4,2, $J_{4,6}$ 1,9 Hz, H-4), 2,80 (dd, 1 H, $J_{3endo,4}$ 4,9 Hz, H_{endo} -3), 1,60 (m, 1 H, $J_{3exo,3endo}$ 13,0, $J_{2,3exo}$ 4,1, $J_{3exo,4}$ 10,8 Hz, H_{exo} -3), 1,51 et 1,32 (2 s, 2 × 3 H, CMe₂).

Anal. Calc. pour C₁₀H₁₃NO₃ (195,22): C, 61,53; H, 6,71; N, 7,17. Trouvé: C, 61,68; H, 6,74; N, 7,23.

Isomère Z. Sirop, r.m.n.⁻¹H (90 MHz): δ 6,46 (dd, 1 H, H-5), 5,87 (d, 1 H, H-1), 5,42 (dd, 1 H, $J_{5,6}$ 11,3 Hz, H-6), 5,08 (m, 1 H, $J_{4,5}$ 7,5, $J_{4,6}$ 1,2 Hz, H-4), 4,78 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 3,7 Hz, H-2), 2,38 (dd, 1 H, $J_{3endo,4}$ 4,5 Hz, H_{endo} -3), 1,64 (m,

1 H, $J_{3exo, 3endo}$ 13,1, $J_{2,3exo}$ 4,3, $J_{3exo, 4}$ 10,5 Hz, H_{exo} -3), 1,53 et 1,31 (2 s, 2 × 3 H, CMe₂).

Anal. Calc. pour C₁₀H₁₃NO₃ (195,22): C, 61,53; H, 6,71: N, 7,17. Trouvé: C, 61,67; H, 6,61; N, 6,97.

(E)- et (Z)-6-Bromo-3,5,6-tridésoxy-1,2-O-isopropylidène- α -D-érythro-hept-5éno-1,4-furanurononitrile (E-16 et Z-16). — Du mélange d'isomères, on cristallise E-16 et les liqueurs-mères enrichies soumises à une c.l. fournissent Z-16 pur à 97% dont la recristallisation le débarrasse des dernières traces de E-16.

Isomère E. P.f. 86,0–87,1°, r.m.n.-¹H (90 MHz): δ 6,77 (d, 1 H, H-5), 5,86 (d, 1 H, H-1), 4,94 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 8,0 Hz, H-4), 4,78 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 3,6 Hz, H-2), 2,39 (dd, 1 H, $J_{3endo,4}$ 4,7 Hz, H_{endo} -3), 1,72 (ddd, 1 H, $J_{3exo, 3endo}$ 13,1, $J_{2,3exo}$ 4,5, $J_{3exo,4}$ 10,6 Hz, H_{exo} -3), 1,55 et 1,35 (2 s, 2 × 3 H, CMe₂).

Anal. Calc. pour C₁₀H₁₂BrNO₃ (274,12): C, 43,82; H, 4,41; Br, 29,15; N, 5,11. Trouvé: C, 43,79; H, 4,49; Br, 29,35; N, 5,08.

Isomère Z. P.f. 122,5–122,9°, r.m.n.-¹H (90 MHz): δ 6,95 (d, 1 H, H-5), 5,87 (d, 1 H, H-1), 4,97 (ddd, $J_{4,5}$ 6,7 Hz, H-4), 4,78 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 3,7 Hz, H-2), 2,45 (dd, 1 H, $J_{3endo,4}$ 4,6 Hz, H_{endo} -3), 1,63 (ddd, 1 H, $J_{3exo,3endo}$ 13,3, $J_{2,3exo}$ 4,5, $J_{3exo,4}$ 10,9 Hz, H_{exo} -3), 1,55 et 1,33 (2 s, 2 × 3 H, CMe₂).

Anal. Calc. pour C₁₀H₁₂BrNO₃ (274,12): C, 43,82; H, 4,41; Br, 29,15; N, 5,11. Trouvé: C, 43,92; H, 4,35; Br, 29,05; N, 5,23.

(E)- et (Z)-6-Bromo-5,6-didésoxy-1,2-O-isopropylidène-3-O-méthyl-α-D-ribohept-5-éno-1,4-furanurononitrile (E-18 et Z-18). — Du mélange d'isomères, on cristallise E-18 et les liqueurs-mères, enrichies en Z-18 soumises à une c.l. fournissent Z-18 pur qui est recristallisé.

Isomère E. P.f. 126,0–126,6°, r.m.n.-¹H (90 MHz): δ 6,75 (d, 1 H, H-5), 5,83 (d, 1 H, H-1), 4,71 (t, 1 H, $J_{4.5}$ 8,3 Hz, H-4), 4,71 (dd, 1 H, $J_{1.2}$ 3,3 Hz, H-2), 3,53 (dd, 1 H, $J_{2.3}$ 4,2, $J_{3.4}$ 8,3 Hz, H-3), 3,49 (s, 3 H, OMe), 1,62 et 1,38 (2 s, 2 × 3 H, CMe₂).

Anal. Calc. pour C₁₁H₁₄BrNO₄ (304,15): C, 43,44; H, 4,64; Br, 26,27; N, 4,61. Trouvé: C, 43,38; H, 4,75; Br, 26,18; N, 4,55.

Isomère Z. P.f. 119,4–121,1°, r.m.n.-¹H (90 MHz): δ 6,84 (d, 1 H, H-5), 5,80 (d, 1 H, H-1), 4,87 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 8,2 Hz, H-4), 4,70 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 3,5 Hz, H-2), 3,57 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 4,1, $J_{3,4}$ 8,8 Hz, H-3), 3,48 (s, 3 H, OMe), 1,63 et 1,38 (2 s, 2 × 3 H, CMe₂).

Anal. Calc. pour C₁₁H₁₄BrNO₄ (304,15): C, 43,44; H, 4,64; Br, 26,27; N, 4,61. Trouvé: C, 43,59; H, 4,68; Br, 26,28; N, 4,53.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient vivement le Prof. A. Buchs et Melle O. Clerc de l'enregistrement des s.m., le Dr. U. Burger et M. J. P. Saulnier pour l'enregistrement des spectres r.m.n.-¹³C, ainsi que Monsieur G. Moret pour son assistance technique.

RÉFÉRENCES

- 1 J. M. J. TRONCHET ET B. GENTILE, Helv. Chim. Acta, 62 (1979) 977-984.
- 2 J. M. J. TRONCHET, O. R. MARTIN, J. B. ZUMWALD, N. LE HONG ET F. PERRET, *Helv. Chim. Acta*, 58 (1975) 1735–1738; J. M. J. TRONCHET ET O. R. MARTIN, *ibid.*, 59 (1976) 945–948; J. M. J. TRONCHET, O. R. MARTIN, A. GROUILLER ET N. SARDA, *ibid.*, 62 (1979) 833–837; J. M. J. TRONCHET, F. HABASCHI, O. R. MARTIN, A. P. BONENFANT, B. BAEHLER ET J. B. ZUMWALD, *ibid.*, 62 (1979) 894–898.
- 3 J. M. J. TRONCHET ET O. R. MARTIN, Helv. Chim. Acta, 60 (1977) 585-589.
- 4 J. M. J. TRONCHET, B. BAEHLER, H. EDER, N. LE HONG, F. PERRET, J. PONCET ET J. B. ZUMWALD, Helv. Chim. Acta, 56 (1973) 1310-1317.
- 5 A. J. SPEZIALE ET K. N. RATTS, J. Am. Chem. Soc., 85 (1963) 2790-2795.
- 6 J. M. J. TRONCHET ET O. R. MARTIN, Helv. Chim. Acta, 62 (1979) 1401-1405.
- 7 M. L. WOLFROM ET S. HANESSIAN, J. Org. Chem., 27 (1962) 1800-1804.
- 8 D. M. BROWN ET G. H. JONES, J. Chem. Soc., C, (1967) 249-252; D. H. MURRAY ET J. PROKOP, J. Pharm. Sci., 54 (1965) 1468-1473.
- 9 J. M. J. TRONCHET, B. GENTILE, A. P. BONENFANT ET O. R. MARTIN, *Helv. Chim. Acta*, 62 (1979) 696–699.
- 10 B. M. KAPUR ET H. ALLGEIER, Helv. Chim. Acta, 51 (1968) 89-94.
- 11 J. M. J. TRONCHET, B. GENTILE, J. OJHA-PONCET, G. MORET, D. SCHWARZENBACH, F. BARBALAT-REY ET J. TRONCHET, *Carbohydr. Res.*, 59 (1977) 87–93.
- 12 M. SCHLOSSER, Top. Stereochem., 5 (1970) 1-30.
- 13 J. M. J. TRONCHET ET O. R. MARTIN, résultats non publiés.
- 14 M. BREMOND, G. J. MARTIN ET M. CARIOU, Org. Magn. Reson., 11 (1978) 433-437.
- 15 M. Y. DE WOLF ET J. O. BALDESCHWIELER, J. Mol. Spectrosc., 13 (1964) 344–359; R. C. NEWMAN ET D. N. ROARK, *ibid.*, 19 (1966) 421–423.
- 16 T. NGUYEN-XUAN, résultats non publiés.
- 17 R. J. ABRAHAM, L. D. HALL, L. HOUGH ET K. A. MCLAUCHLAN, J. Chem. Soc., (1962) 3699-3705.
- 18 K. N. SLESSOR ET A. S. TRACEY, Can. J. Chem., 49 (1971) 2874-2884.
- 19 J. M. J. TRONCHET ET T. NGUYEN XUAN, Carbolydr. Res., 67 (1978) 469-478; J. M. J. TRONCHET ET B. BAEHLER, Helv. Chim. Acta, 54 (1971) 546-553.
- 20 E. W. GARBISCH, J. Am. Chem. Soc., 86 (1964) 5561-5564.
- 21 J. SCHANDER ET B. R. RUSSEL, J. Mol. Spectrosc., 65 (1977) 379-387; G. H. WAGNIERE, in S. PATAI (Ed.), The Chemistry of the Carbon-Halogen Bond, Part 1, Wiley, New York, 1973, pp. 1-49.
- 22 L. S. BELLAMY, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, 3ème édn., Chapman & Hall, Londres, 1975, p. 47.
- 23 A. BUCHS, A. GLANGETAS ET J. M. J. TRONCHET, Helv. Chim. Acta, 57 (1974) 1333-1340; Org. Mass. Spectrom., 10 (1975) 970-980; 12 (1977) 402-406; A. GLANGETAS, A. BUCHS ET J. M. J. TRONCHET, Biomed. Mass Spectrom., 3 (1976) 278-280.
- 24 J. M. J. TRONCHET ET J. M. BOURGEOIS, Helv. Chim. Acta, 53 (1970) 1463-1478.
- 25 J. M. J. TRONCHET, F. BARBALAT-REY ET N. LE HONG, Helv. Chim. Acta, 54 (1971) 2615-2627.
- 26 J. M. J. TRONCHET, A. BONENFANT ET F. BARBALAT-REY, Carbohydr. Res., 67 (1978) 564-573.
- 27 R. GREENWALD, M. CHAYKOVSKI ET E. J. COREY, J. Org. Chem., 28 (1963) 1128-1129.