

NOUVELLE SYNTHÈSE DE SPIRO-ORTHOESTERS D-GLUCOSIDIQUES PAR PHOTOCYCLISATION STÉRÉOSELECTIVE D'HYDROXYALKYL- D-GLUCOSIDES

JEAN-PIERRE PRALY ET GÉRARD DESCOTES*

*Laboratoire de Chimie Organique II, E.S.C.I.L., Université Lyon I, E.R.A. du C.N.R.S. 689, 43
Boulevard du 11 Novembre 1918, F-69622 Villeurbanne (France)*

MARIE-FLORENCE GRENIER-LOUSTALOT ET FRANCK METRAS

*Laboratoire de Chimie Organique Physique, Université de Pau et des Pays de l'Adour, E.R.A. du
C.N.R.S. 895, Avenue Philippon, F-64000 Pau (France)*

(Reçu le 27 mai 1983; accepté le 21 septembre 1983)

ABSTRACT

Irradiation of hydroxyalkyl glucosides in the presence of mercury(II) oxide and iodine gave glucosidic C-1-spiroorthoesters. Where the starting glycoside had CH_2OH , the cyclization was regio- and stereo-specific by α -attack. The C-1-spiroorthoesters were readily available in a "one-pot synthesis" starting from glucosyl halides.

SOMMAIRE

L'irradiation des hydroxyalkyl-glucosides en présence d'oxyde de mercure(II) a permis d'isoler les spiro-orthoesters en C-1 glucosidique. Lorsque le glucoside possède un groupe CH_2OH , la cyclisation est régio- et stéréo-spécifique par une attaque α . Les spiro-orthoesters en C-1 ont été préparés à partir des halogénures de glucosyle par une synthèse sans isolement des produits intermédiaires.

INTRODUCTION

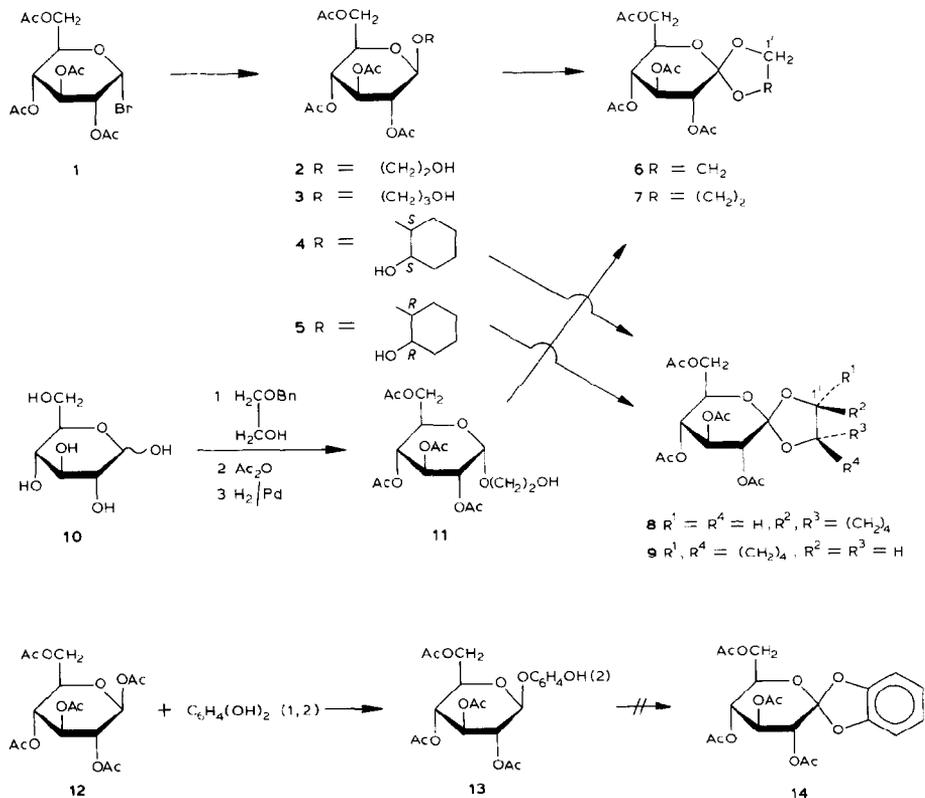
La structure d'un spiro-orthoester au niveau de C-1 d'oligosaccharides, mise en évidence récemment¹ chez les antibiotiques de la classe des "orthosomycines", est maintenant accessible par plusieurs voies de synthèses récentes s'inspirant de méthodes classiques²⁻⁴ ou originales^{5,6} tant en série osidique simple qu'en série 2-désoxy⁵. La réactivité du C-1 d'osides établie à partir de diverse groupements photoréactifs portés par le groupement aglycone montre la possibilité d'établir de nouvelles liaisons par voie radicalaire sur ce centre selon des processus régio- et stéréosélectifs⁷⁻⁹ conduisant à des motifs spiranniques difficilement accessibles^{10,11}.

*À qui doit être adressée toute correspondance.

Compte tenu de l'obtention d'éthers tétrahydrofuranniques au cours du traitement photochimique des hypoiodites dérivés d'alcools aliphatiques¹² ou stéroïdiques¹³, nous avons envisagé la photocyclisation de 2-hydroxyalkyl-glycosides en présence d'iode et d'oxyde de mercure¹⁴ pour créer, par voie radicalaire, une liaison C-1-O et accéder ainsi à la structure de spiroorthoester glycosidique. De plus, la stéréosélectivité de cette hétérocyclisation peut se comparer aux résultats de la bromation radicalaire de diverse osides par le *N*-bromosuccinimide¹⁵⁻¹⁷.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les 2-hydroxyalkyl-glycosides étudiés ont été préparés par la réaction de Koenigs-Knorr entre le bromure de 2,3,4,6-tétra-*O*-acétyl- α -D-glucopyranosyle (1) et le 1,2-éthanediol, le 1,3-propanediol et le *trans*-1,2-cyclohexanediol pour conduire, respectivement, aux β -D-glycosides 2 (79%, réf. 18), 3 (66%), 4 (24%) et 5* (28%, réf. 19). L'anomère α -D du 2-hydroxyéthyl-glucopyranoside (11) a été obtenu



*Une étude de diffraction de rayons X a montré¹⁹ que les atomes de carbone asymétriques cyclohexaniques de 5 ont une configuration absolue *R*. Il en découle une configuration *S* pour les atomes correspondants de 4.

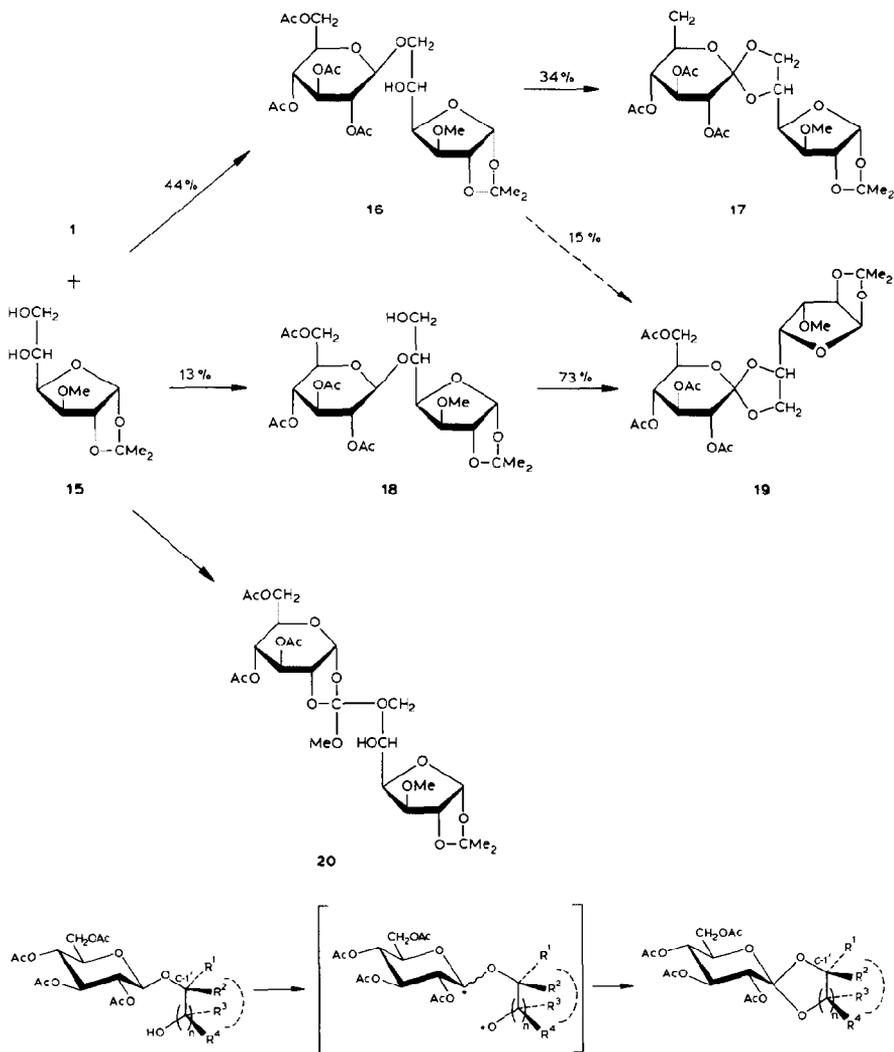


Schéma 1

nu par la méthode de Fischer à partir du D-glucose (10) et de l'éther monobenzylé du 1,2-éthanediol (7%), alors que le traitement du pentaacétate de β -D-glucose (12) par l'éthérate de trifluorure de bore, en présence de catéchol²⁰, conduit au 2-hydroxyphényl- β -D-glucopyranoside (13) (55%).

La glycosidation selon Koenigs-Knorr entre le bromure 1 et le 1,2-isopropylidène-3-O-méthyl- α -D-glucofuranose (15), dans le tétrachlorure de carbone, en présence d'oxyde de mercure(II) et de bromure de mercure(II) donne, outre le trisaccharide de bis(glycosidation) non étudié (20%), les β -D-glycosides 16 (44%) et 18 (13%) séparables par chromatographie sur silice. Avec ces mêmes composés 1

et **15**, dans l'acétonitrile [auquel le cyanure de mercure(II) est le plus souvent associé²¹], l'utilisation du carbonate d'argent favorise l'évolution de la réaction selon un processus différent qui conduit majoritairement à l'orthoester **20** (39%), séparable par chromatographie dans l'éther du mélange de **16** (10%) et **18** (20%).

La recherche des conditions expérimentales favorables à la réaction initialement envisagée (Schéma 1) a montré que l'emploi du tétraacétate de plomb dans le benzène à reflux²² favorise l'acétylation (32%) du 2-hydroxyéthyl- β -D-glycoside **2**, au détriment de l'orthoester obtenu avec un rendement inférieur à 15%. Par contre, le système iode-oxyde de mercure en suspension dans le tétrachlorure de carbone permet d'obtenir en 1,5 h **6** (68%) par photolyse des hypoiodites intermédiaires¹² au moyen d'une lampe de 100 watts à filament de tungstène, sans laquelle la vitesse de la réaction est très lente. Le traitement de l'anomère α -D **11** conduit à **6** avec un rendement voisin (66%) après un temps de réaction plus long (12 h). L'influence de la configuration anomérique semble donc moins sensible que dans le cas de la photocyclisation, selon Norrish II, des (3-oxobutyl)-glycopyranosides²³. Pour **3**, l'atome d'hydrogène du groupement acétalique, dont l'arrachement constitue une étape-clé de la réaction, occupe une position moins favorable (état de transition impliquant un diradical à sept chaînons), ce qui explique la formation de **7** avec un rendement modéré (25%).

L'étude des 2-hydroxycyclohexyl-glycosides **4** et **5** avec un groupement hydroxyle secondaire a donné des résultats dont l'interprétation demeure plus incertaine (Tableau I). En effet, si le diastéréoisomère **4** (configuration *S* des carbones asymétriques cyclohexaniques) conduit à l'orthoester attendu **8** (38%) après 5 h d'irradiation et séparation chromatographique, les essais visant à préparer l'orthoester à configuration *R* **9** dans différentes conditions de concentration et d'irradiation (voir Partie expérimentale) n'ont pas abouti. Le composé **5** se transforme partiellement et moins rapidement que son diastéréoisomère **4** pour donner un mélange dont la constitution n'a pu être établie. Par contre, l'échec de la cyclisation dans le cas du 2-hydroxyphényl- β -glucoside **13** en **14** s'interprète vraisemblablement par une oxydation du groupement hydroxyle phénolique suivie de dégradations qui n'ont pas été étudiées.

TABLEAU I

RENDEMENT EN SPIRO-ORTHOESTERS À PARTIR DES HYDROXYALKYL-GLYCOSIDES

Hydroxyalkyl-glycosides	Anomère	Aglycone	Orthoesters	
			Structure	Rdt. (%)
2	β	2-Hydroxyéthyl-	6	68
3	β	3-Hydroxypropyl-	7	25
4	β	1(<i>S</i>),2(<i>S</i>)-2-Hydroxycyclohexyl-	8	38
5	β	1(<i>R</i>),2(<i>R</i>)-2-Hydroxycyclohexyl-	9	0
11	α	2-Hydroxyéthyl-	6	60
13	β	2-Hydroxyphényl-	14	0

Ces premiers résultats qui démontrent la validité de l'approche réactionnelle (Schéma 1) et son intérêt synthétique (rendements intéressants, mise en oeuvre simple, conditions douces) ont été complétés en étudiant la stéréosélectivité de l'hétérocyclisation. Les β -glycosides disaccharidiques **16** et **18** qui permettent la différenciation des carbones dioxolanniques des orthoesters correspondants **17** et **19** ont été synthétisés dans ce but, puis traités dans des conditions identiques par un excès d'iode et d'oxyde de mercure(II). Le régioisomère **16** conduit, après 4 h 50 min d'irradiation et avec un rendement de 34% reflétant la réactivité moindre des groupements hydroxyles secondaires²⁴, au mélange des orthoesters **17** et **19** (proportion 17:3). Par contre, le traitement de **18** pendant 1 h conduit, avec un rendement de 73%, à l'orthoester **19** dont la structure a été établie par une étude²⁵ de diffraction des rayons X. La formation exclusive de **19** montre, dans ce cas, la régio- et stéréo-spécificité de cette hétérocyclisation. Ces résultats démontrent donc que la formation du cycle dioxolannique par voie radicalaire se fait de façon stéréosélective (**16**) ou stéréospécifique (**18**) pour créer la liaison C-1-O en position α . Une conclusion analogue a été signalée^{7,23} lors du traitement photochimique des phényl-glycosides orthocarbonylés de configuration α et β conduisant à la création d'une liaison nouvelle C-1-C par voie radicalaire en position également α . La stéréosélectivité de ces deux réactions s'explique probablement de la même manière par l'interconversion aisée des radicaux acétaliques et la plus grande stabilité de l'intermédiaire radicalaire qui favorise l'orientation axiale de l'orbitale non liée au niveau de l'atome de carbone anomérique²⁶.

L'utilisation possible de l'oxyde de mercure(II) conjointement au bromure de mercure(II) pour la réaction de Koenigs-Knorr, dans des conditions compatibles avec la photocyclisation, nous a incité à préparer les spiro-orthoesters précédents par une synthèse "one-pot" enchaînant ces deux réactions. Ainsi, le traitement du bromure de 2,3,4,6-tétra-*O*-acétyl- α -D-glucopyranosyle (**1**) par un excès de 1,2-éthanediol et de sels mercuriques dans le tétrachlorure de carbone ou l'acétonitrile conduit majoritairement au β -D-glucoside **2** directement transformé, par addition d'iode et irradiation, en orthoester **6**, isolé après cristallisation du diéthyl éther (30%). D'une manière analogue, l'emploi du *trans*-1,2-cyclohexanediol permet d'obtenir, après séparation chromatographique, le seul orthoester **8** avec un rendement de 15%, en accord avec la faible réactivité constatée pour **5**. Enfin, un mélange équimolaire de **1** et **15** traité dans ces conditions conduit, après chromatographie sur silice, au mélange des orthoesters **17** et **19** (34%) dont **19** est séparé par cristallisation (10%).

Les structures des composés étudiés et isolés au cours de ce travail ont été établies par r.m.n. ⁻¹H et ⁻¹³C (voir la Partie expérimentale et les Tableaux II-IV) et confirmées, dans le cas des orthoesters **8** et **19**, par des études de diffraction^{19,25} des rayons X.

Les valeurs observées pour les constantes de couplage $J_{1,2}$ des glycosides **2-5**, **13**, **16**, et **18** confirment la configuration anomérique β des glycosides **2**, **3-5**, **13**, **16**, et **18** et α dans le cas de **11**, attributions qui trouvent un argument supplémen-

TABLEAU II

DONNÉES DE R.M.N.¹H (250 MHz) DES COMPOSÉS **2-8**, **11** ET **13**^a

Composé	Déplacements chimiques (δ)											Constantes de couplage (Hz)					
	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6a	H-6b	CH ₃	Autres	J _{1,2}	J _{2,3}	J _{3,4}	J _{4,5}	J _{5,6a}	J _{5,6b}	J _{6a,6b}	
2	4,56	5,06	5,25	5,01	4,21	3,76	3,86	1,82, 1,85, 1,87, 1,91	3,40-3,65 (m, 4 H)	8,1	10,2	9,8	10,1	4,1	7,3	13,2	
3	4,54	5,02	5,22	4,99	4,01	4,16	4,26	2,01, 2,03, 2,06, 2,09	1,82 (m, 2 H); 3,71 (m, 4 H)	8,1	9,2	9,6	9,3	3,0	7,3	13,0	
4	4,68	5,22	5,05	5,06	3,75	4,14	4,22	2,05, 2,07, 2,09, 2,10	2,29-3,12 (m, 8 H); 5,00 (m, 2 H)	8,1	8,7	10,1	9,8	3,7	7,3	13,2	
5	4,51	5,22	4,97	5,02	3,30	4,25	4,19	2,01, 2,05, 2,08, 2,10	2,12-2,27 (m, 8 H); 5,15 (m, 2 H)	8,2	9,1	10,1	9,9	3,4	7,21	13,5	
6	5,22	5,34	5,34	5,17	3,75	4,10	4,17	2,00, 2,03, 2,07, 2,09	4,20 (m, 4 H)	9,4	10,1	10,1	10,0	3,8	7,4	13,4	
7	5,14	5,34	5,34	5,37	3,82	4,02	4,20	1,98, 2,02, 2,11	1,88 (m, 2 H); 3,92 (m, 4 H)	9,3	10,1	10,1	10,0	3,9	7,5	13,4	
8	5,22	5,20	5,20	5,43	3,72	4,15	4,25	2,03, 2,05, 2,07, 2,11	1,4 (m, 4 H); 3,6 (m, 4 H); 4,28 (m, 2 H)	8,9	10,1	10,1	10,2	4,0	7,8	13,3	
11	4,85	5,16	5,25	5,21	4,17	3,81	3,70	1,85, 1,90, 2,01, 2,09	3,45-3,60 (m, 4 H)	3,2	9,8	10,5	9,8	4,2	7,5	13,4	
13	4,48	5,24	5,20	5,15	3,85	4,18	4,30	2,04, 2,05, 2,10, 2,12	6,28 (m, 2 H); 7,02 (m, 2 H)	8,5	9,3	10,2	10,0	3,6	7,4	13,7	

^aPour une solution dans le ²H)chloroforme.

TABLEAU III

DONNÉES DE R.M.N. ^1H POUR LES COMPOSÉS 15-20^a

Données	Composés					
	15	16	17	18	19	20
<i>Déplacements chimiques (δ) de:</i>						
H-1	5,89	4,68		4,11		5,71
H-2	4,58	5,10	5,20	5,07	5,17	5,20
H-3	4,10	5,21	5,35	5,21	5,42	4,57
H-4	3,98	5,08	5,30	4,77	5,35	4,90
H-5	3,87	4,15	4,55	4,18	4,63	3,94
H-6a	3,86	4,05	3,85	4,07	3,80	3,74
H-6b	3,76	3,90	3,75	3,88	3,84	3,89
H-1'		5,91	5,85	5,82	5,87	5,86
H-2'		4,56	4,61	4,52	4,78	4,46
H-3'		3,85	4,17	3,83	4,15	3,81
H-4'		3,95	4,22	3,89	4,48	3,72
H-5'		3,75	4,22	3,81	4,48	3,68
H-6'a		3,70	3,48	3,75	3,52	3,98
H-6'b		3,60	3,72	3,70	3,65	3,98
CH ₃	1,23, 1,53, 3,41	1,23, 1,51, 2,05, 2,06, 2,10, 2,18, 3,48	1,38, 1,44, 2,02, 2,04, 2,07, 2,17, 3,35	1,31, 1,48, 2,00, 2,02, 2,07, 2,08, 3,52	1,31, 1,45, 2,00, 2,03, 2,09, 2,12, 3,38	1,30, 1,44, 1,73, 2,09, 2,10, 2,11 3,52
<i>Constantes de couplages (Hz):</i>						
$J_{1,2}$	3,8	8,7		8,3		5,2
$J_{1,3}$	0,3	9,4	7,9	9,5	8,8	3,5
$J_{3,4}$	3,1	9,4	9,5	9,8	9,5	3,4
$J_{4,5}$	5,5	9,6	9,8	9,8	9,8	8,9
$J_{5,6a}$	3,1	4,3	2,8	4,2	3,4	4,1
$J_{5,6b}$	7,2	8,0	7,7	7,3	7,4	7,2
$J_{6a,6b}$	13,0	13,2	13,2	13,5	13,2	13,8
$J_{1',2'}$		3,9	3,8	3,8	3,8	4,3
$J_{2',3'}$		0,0	0,0	0,0	3,8	0,3
$J_{3',4'}$		2,9	3,2	3,2	3,1	3,0
$J_{4',5'}$		5,3	7,8	5,2	7,2	5,2
$J_{5',6'}$		3,7	3,2	2,8	2,8	2,7
$J_{5',6'b}$		7,2	6,4	6,4	6,5	6,8
$J_{6'a,6'b}$		13,2	14,5	12,8	14,0	12,5

^aPour une solution dans le (^2H)chloroforme.

taire dans la comparaison des déplacements chimiques de H-1 [δ H-1 (11) > δ H-1 (2)] et de C-3 et C-5 [δ C-3 (11) < δ C-3 (2, 3, 4, 5, 13) et δ C-5 (11) < δ C-5 (2, 3, 4, 5, 13)] (effet²⁷ γ). Pour tous ces composés à l'état dissous, les différentes constantes de couplage $J_{\text{H-H}}$ sont en accord avec une conformation 4C_1 (D) non déformée du cycle glucopyranosidique. Malgré l'analyse préalable du 1,2-*O*-isopropylidène-3-*O*-méthyl- α -D-glucofuranose (15), la r.m.n.- ^1H s'est révélée insuffisante

TABLEAU IV

DONNÉES DE R. M. N. ^{13}C POUR LES COMPOSÉS 2-8, 11, 13 ET 15-19^aDéplacements chimiques (δ)

Composé	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-1'	C-2'	C-3'	C-4'	C-5'	C-6'	CH ₃	CH ₂ CO	Autres
2	101,5	73,0	72,8	72,1	71,5	62,2	68,7	62,0					20,6	169,5, 170,2, 170,7	
3	100,9	72,1	72,9	71,5	67,6	62,1	68,7	32,3	60,1				20,5, 20,6, 20,8	169,3, 170,2, 170,5	
4	101,2	73,0	72,1	72,0	68,7	62,2	86,5	73,5	31,3	23,8	24,3	32,2	20,6	169,3, 169,5, 170,2, 170,5	
5	101,2	72,7	72,0	71,5	68,7	62,0	87,9	73,0	30,9	23,7	24,3	32,1	20,5, 20,8	169,0, 169,3, 170,1, 170,5	
6	117,7	70,1	72,0	68,7	68,0	61,6	65,2	65,8					20,5, 20,6	169,1, 169,6, 170,3	
7	108,7	71,3	71,1	69,4	68,7	61,8	59,1	23,8	60,2				20,6, 20,7	169,2, 169,4, 169,8, 170,4	
8	117,1	70,1	72,3	69,9	68,0	61,6	80,5	84,1	29,0	28,9	23,4	23,2	20,4, 20,5	168,9, 169,1, 169,6, 170,7	
11	96,4	70,9	70,7	70,2	67,6	62,1	68,7	61,6					20,6	169,7, 170,2, 170,7	
13	101,8	72,5	72,5	71,6	68,5	61,8	147,6	144,3	125,4	117,9	116,8	120,3	20,5, 20,6	169,2, 169,7, 170,0, 170,4	
15	105,2	84,7	80,0	91,5	69,6	64,5							26,3, 26,8, 57,9		111,9
16	101,0	72,2	72,6	71,7	71,3	61,8	104,9	83,7	79,0	81,4	67,2	68,2	20,5, 20,6, 26,1, 26,7, 57,9	169,1, 169,2, 169,8, 170,3	
17	117,9	70,4	72,2	69,1	68,1	61,6	105,2	83,9	79,2	81,6	75,2	68,1	20,6, 20,8, 26,3, 27,0, 58,1	169,2, 169,9, 170,5	
18	99,7	71,6	72,7	71,6	68,2	62,6	104,8	82,7	79,2	80,9	76,2	62,0	20,3, 20,5, 26,1, 26,7, 57,9	169,1, 169,2, 169,8, 170,3	
19	117,8	70,1	71,9	68,1	66,3	61,3	105,2	83,1	79,5	81,5	74,1	68,1	20,5, 20,7, 26,1, 26,8, 58,1	169,2, 169,6, 170,3	

^aPour une solution dans le (^2H)chloroforme.

pour l'attribution des structures de **16** et **18** qui ne présentent que des signaux larges, de groupements hydroxyles sans multiplicité apparente. Cette ambiguïté a été levée par la r.m.n.- ^{13}C , compte tenu de la différence de déplacement chimique observée pour un groupement méthylène porteur de substituants oxygénés²⁸ ($\delta_{\text{CH}_2\text{OR}} - \delta_{\text{CH}_2\text{OH}} \sim 6$ p.p.m.) et de la multiplicité des raies du spectre "off-resonance".

La structure d'orthoester des composés **6-8**, **17** et **19** découle d'une part de la disparition du signal de H-1 et, d'autre part, de l'apparition du signal d'un atome de carbone tétrasubstitué vers δ 117,8 (cycle dioxolannique) ou 108,7 (cycle dioxannique), en accord avec les observations de Buchanan *et al.*²⁹ reliant les déplacements chimiques des atomes de carbone et la taille du cycle 1,3-dioxa. Pour **6**, l'attribution des signaux des groupements méthylènes dioxolanniques, faiblement différenciés, découle de la comparaison des résultats acquis au laboratoire dans la série des dioxaspiro[4,5]décanes³⁰ avec des données publiées concernant des oxaspiro[4,5]décanes³¹. Les mêmes raisonnements ont été utilisés pour **7**, **8**, **17** et **19** en tenant compte, pour ces derniers, des attributions faites pour **15**. Cependant, étant donné le faible écart observé pour certaines raies de résonance et afin de confirmer nos résultats, une étude de diffraction des rayons X a été effectuée²⁵ sur **19**, aboutissant à une conclusion analogue et définitive. Ces différents orthoesters, en dépit de la spiroannélation, adoptent à l'état dissous une conformation $^4\text{C}_1$ (D) non déformée du cycle glucopyranosidique, alors qu'un aplatissement sensible ($J_{1,2}$ 5,25; $J_{2,3}$ 3,5; $J_{3,4}$ 3,4 Hz) apparaît au niveau du fragment C-1-C-2-C-3-C-4 du 1,2-orthoester **20**, qui présente en r.m.n.- ^1H un signal à δ 5,71 pouvant être attribué à H-1.

L'ensemble de ces résultats montre que la nouvelle méthode proposée par sa régio- et stéréosélectivité constitue une voie d'accès intéressante aux spiro-orthoesters glycosidiques, soit à partir des 2-hydroxyalkyl-glycosides de configuration α ou β , soit directement à partir d'un halogénure de glycosyle et d'un diol, selon une synthèse "one-pot". Cette méthode devrait pouvoir s'appliquer à la synthèse des orthoesters spiranniques rencontrés dans les orthosomycines. Outre son intérêt sur le plan synthétique, justifié par la simplicité et la douceur du protocole expérimental (compatible avec la stabilité des groupes acétate, isopropylidène, méthoxy-le), cette méthode illustre les possibilités et les spécificités des réactions radicalaires au niveau de l'atome de carbone anomérique des osides avec pour particularité une création de liaison C-C ou C-O en position α du cycle glucopyranosidique³². Ces résultats, complétés récemment en étudiant la réduction radicalaire d'halogénures de glycosyle par le deutériure de tributylétain³³, permettent la généralisation des effets stéréo-électroniques³⁴⁻³⁶ aux processus homolytiques intéressant l'atome de carbone anomérique des osides.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Méthodes générales. — Les pouvoirs rotatoires et les points de fusion, non corrigés, ont été mesurés respectivement sur un polarimètre Perkin-Elmer 141 et

un appareil Büchi-Tottoli. Les spectres i.r., de r.m.n.-¹H et de r.m.n.-¹³C des substances en solution dans le (²H)chloroforme ont été tracés respectivement sur les spectromètres suivants: Perkin-Elmer 237 E, Bruker WP 80 CW ou Bruker WM 250 fonctionnant en détection quadratique et relié à un ordinateur Bruker Aspect 2000, muni d'un programme Lagoon III et utilisé dans les conditions ci-après pour la r.m.n.-¹H (250 MHz) ou, selon les indications entre parenthèses, pour la r.m.n.-¹³C (62,89 MHz): angle d'impulsion: 90°, 4 μs (90°, 25 μs); temps d'attente: 30 s (20 s); nombre d'accumulations: 16 (500-1000); résolution digitale 0,153 Hz/point (1,092) correspondant à une largeur spectrale de 2500 Hz (15 000 Hz) et un espace mémoire de 32 K (32 K). Les différents atomes de carbone ont été attribués par irradiation sélective hétéronucléaire et par différents spectres "off resonance". Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés par rapport au tétraméthylsilane, les constantes de couplage sont données en hertz. Les chromatographies sur couches minces (c.c.m.) ou sur colonne ont été réalisées avec des adsorbants commerciaux (Kieselgel 60 F 254 et Kieselgel 60 Merck) élués par un mélange dichlorométhane-diéthyl-éther 2:1 (v/v), sauf indication contraire.

• (2-Hydroxyéthyl)-2,3,4,6-tétra-O-acétyl-β-D-glucopyranoside (2). — Ce composé a été obtenu selon la méthode de Karjala et Link¹⁸, avec un rendement de 79%; p.f. 104-105° (eau); [α]_D²⁰ -21,8° (c 1,4, acétone); [litt.¹⁸ p.f. 105-106°; [α]_D²³ -26,3° (c 3,5, eau)].

(2-Hydroxyéthyl)-2,3,4,6-tétra-O-acétyl-α-D-glucopyranoside (11). — Le D-glucose anhydre (10,0 g, 55,6 mmol) dissous dans l'acide chlorhydrique (8,5 mL, d 1,19) est agité pendant 24 h à température ambiante en présence de chlorure de zinc (10 g) et de 2-benzyloxyéthanol (15 g, 100 mmol). Après neutralisation par le carbonate de sodium (5,4 g) le mélange, réparti sur une couche de 5 cm de silice disposée dans un entonnoir cylindrique fritté (diam. 100 mm) est élué par des fractions de 200 mL d'un mélange chloroforme-acétone, progressivement enrichi en méthanol jusqu'à la proportion de 2:1:1 (v/v) respectivement. Les fractions contenant les glycosides sont concentrées puis, afin d'éliminer le chlorure de zinc, additionnées de pyridine, filtrées et concentrées à nouveau. Le traitement par l'anhydride acétique (30 mL) et la pyridine (30 mL) pendant 15 h à température ambiante, conduit au mélange des glycosides peracétylés qui est agité pendant 3 h sous hydrogène en présence de palladium sur charbon (500 mg Pd-C à 10%, 280 mL d'hydrogène absorbés). La séparation par chromatographie (diéthyl-éther) conduit aux (2-hydroxyéthyl)-D-glucosides attendus, de configuration α (11; 1,43 g; 6,5%) et β (2; 1,53 g, 7,0%). Composé 11: p.f. 77-78° (diéthyl-éther); [α]_D²⁰ +126,7° (c 0,85, acétone).

Anal. Calc. pour C₁₆H₂₄O₁₁: C, 48,98; H, 6,17. Trouvé: C, 48,78; H, 6,19.

(3-Hydroxypropyl)-2,3,4,6-tétra-O-acétyl-β-D-glucopyranoside (3). — Le bromure de 2,3,4,6-tétra-O-acétyl-α-D-glucopyranosyle (1, 8,2 g, 20 mmol) est agité pendant 4 h à température ambiante en présence de 1,3-propanediol (7,6 g, 100 mmol), de carbonate d'argent (3,3 g, 12 mmol) et de sulfate de calcium (1 g) dans l'acétonitrile (10 mL). Après élimination des sels par filtration sur Célite, le filtrat,

additionné d'eau (10 mL) est extrait par le benzène (3 × 20 mL) pour conduire, après concentration et cristallisation, à **3** (4,22 g). La chromatographie du mélange contenu dans les eaux-mères donne encore 1,16 g de **3** (66% au total); p.f. 94–95° (diéthyl-éther); $[\alpha]_D^{20} -22,0^\circ$ (c 0,85, acétone).

Anal. Calc. pour C₁₇H₂₆O₁₁: C, 50,24; H, 6,45. Trouvé: C, 50,41; H, 6,61.

[I(S),2(S)-(2-Hydroxycyclohexyl)]-2,3,4,6-tétra-O-acétyl-β-D-glucopyranoside (**4**) et [1(R),2(R)-(2-hydroxycyclohexyl)]-2,3,4,6-tétra-O-acétyl-β-D-glucopyranoside (**5**). — La réaction de Koenigs–Knorr entre le bromure de 2,3,4,6-tétra-O-acétyl-α-D-glucopyranosyle (**1**, 12,3 g, 30 mmol) et le *trans*-1,2-cyclohexanediol (5,30 g, 45 mmol) en présence d'oxyde de mercure(II) (9,90 g, 45 mmol), de bromure mercurique (1,62 g, 4,5 mmol) et de sulfate de calcium (16 g) dans le tétrachlorure de carbone (200 mL) conduit, après 60 h à la température ambiante, au mélange des deux glucosides diastéréoisomères **4** et **5**. Après filtration des sels, lavage de la phase organique à l'eau et concentration, le résidu, cristallisé dans l'éthanol, conduit à 3,7 g (28%) de **5** dont la purification complète nécessite une chromatographie sur silice. La configuration (*R*) des atomes de carbone asymétriques de **5** a été établie à la suite d'une étude¹⁹ de diffraction des rayons X; p.f. 168–169° (diéthyl-éther); $[\alpha]_D^{20} -22,0^\circ$ (c 0,75, acétone).

Anal. Calc. pour C₂₀H₃₀O₁₁: C, 53,80; H, 6,77. Trouvé: C, 53,99; H, 6,91.

Le résidu résultant de la séparation de **5** conduit, après chromatographie à 3,1 g (24%) de **4**; p.f. 122–123° (diéthyl-éther–éther de pétrole); $[\alpha]_D^{20} -6,3^\circ$ (c 0,8, acétone).

Anal. Calc. pour C₂₀H₃₀O₁₁: C, 53,80; H, 6,77. Trouvé: C, 53,77; H, 6,77.

(2-Hydroxyphényl)-2,3,4,6-tétra-O-acétyl-β-D-glucopyranoside (**13**). — Ce glucoside a été préparé à partir du pentaacétate de β-D-glucose (rdt. 55%) selon la méthode de Bretschneider et Beran²⁰; p.f. 66–68° (méthanol–eau); $[\alpha]_D^{20} -14,2^\circ$ (c 1,1, chloroforme); litt.²⁰ p.f. 73–75° (méthanol); $[\alpha]_D^{20} -14,6^\circ$ (c 3,5, chloroforme).

1,2-O-Isopropylidène-3-O-méthyl-6-O-(2,3,4,6-tétra-O-acétyl-β-D-glucopyranosyl)-α-D-glucofuranose (**16**); 1,2-O-isopropylidène-3-O-méthyl-5-O-(2,3,4,6-tétra-O-acétyl-β-D-glucopyranosyl)-α-D-glucofuranose (**18**) et 3,4,6-tri-O-acétyl-1,2-(1,2-O-isopropylidène-3-O-méthyl-α-D-glucofuranose-6-yl-orthoacétyl)-α-D-glucopyranose (**20**). — (a) Glycosidation réalisée dans le tétrachlorure de carbone. Le bromure de 2,3,4,6-tétra-O-acétyl-α-D-glucopyranosyle (**1**, 1,645 g, 4 mmol) et le 1,2-O-isopropylidène-3-O-méthyl-α-D-glucofuranose (**15**, 0,936 g, 4 mmol) sont agités pendant 24 h à 20° dans le tétrachlorure de carbone (40 mL) en présence d'oxyde de mercure(II) (5,6 g, 26 mmol), de bromure de mercure(II) (0,322 g, 0,9 mmol) et de tamis 4 A (4 g). Après filtration des sels sur Célite et concentration, le résidu est chromatographié (chloroforme–acétone, 20:3, v/v) pour conduire à un trisaccharide résultant de la bis(glycosidation) (0,497 g), puis à **16** (0,990 g, 44%) et à **18** (0,291 g, 13%).

Composé **16**: p.f. 94–95° (diéthyl-éther); $[\alpha]_D^{20} -36,6^\circ$ (c 1,4, acétone).

Anal. Calc. pour C₂₄H₃₆O₁₅: C, 51,06; H, 6,43. Trouvé: C, 50,68; H, 6,50.

Composé **18**: solide amorphe; $[\alpha]_D^{20} -27,2^\circ$ (c 0,9, acétone).

Anal. Calc. pour $C_{24}H_{36}O_{15}$: C, 51,06; H, 6,43. Trouvé: C, 50,66; H, 6,20.

(b) *Glycosidation réalisée dans l'acétonitrile.* Le bromure de 2,3,4,6-tétra-*O*-acétyl- α -D-glucopyranosyle (**1**, 4,11 g, 10 mmol) et le 1,2-*O*-isopropylidène-3-*O*-méthyl- α -D-glucofuranose (2,35 g, 10 mmol) sont agités pendant 15 h à 20° dans l'acétonitrile (40 mL) en présence de carbonate d'argent (1,8 g, 6,5 mmol) et de sulfate de calcium (3 g). Le résidu obtenu, après filtration des sels sur Célite et concentration, est chromatographié (diéthyl-éther) pour conduire à **20** (2,2 g, 39%), solide amorphe; $[\alpha]_D^{20} -16,9^\circ$ (c 1,4, acétone) et **16** et **18** (1,65 g; rendements respectifs 10 et 20%).

Anal. Calc. pour $C_{24}H_{36}O_{15}$: C, 51,06; H, 6,43. Trouvé: C, 50,80; H, 6,30.

1,2-*O*-(2,3,4,6-Tétra-*O*-acétyl-D-glucopyranosylidène)éthanediol (**6**). — (a) *Par photolyse des hypoiodites.* Dans un ballon à trois cols de 50 mL, immergé dans un bain d'eau thermostaté et éclairé par une lampe à incandescence de 100 W placée à une distance de 2 cm, le (2-hydroxyéthyl)-2,3,4,6-tétra-*O*-acétyl- β -D-glucopyranoside (**2**, 392 mg, 1 mmol) dissous dans le tétrachlorure de carbone (27 mL) est agité en présence d'oxyde de mercure(II) (1,32 g, 6 mmol) et d'iode (2,04 g, 8 mmol). La c.c.m. montre que **2** a disparu après 1,5 h et 65 min pour des températures de bain respectives de 20 et 40°. Après élimination des sels par filtration sur Célite, le filtrat est lavé successivement par des solutions aqueuses de thiosulfate de sodium (3 lavages), de carbonate de sodium enfin par l'eau, puis séché et évaporé pour conduire à un résidu sirupeux dont **6** est extrait soit par cristallisation dans le diéthyl-éther (rdt. 62–63%), soit par chromatographie (acétate d'éthyle-hexane 2:1, v/v) (rdt. 68–70%); p.f. 154–155° (diéthyl-éther); $[\alpha]_D^{21} +53,8^\circ$ (c 0,9, acétone); litt.³ p.f. 143–145° (toluène); $[\alpha]_D^{22} +51^\circ$ (c 1,0, chloroforme).

Anal. Calc. pour $C_{16}H_{22}O_{11}$: C, 49,23; H, 5,68. Trouvé: C, 49,18; H, 5,72.

Le composé **6** peut aussi être obtenu en traitant dans les mêmes conditions le (2-hydroxyéthyl)-2,3,4,6-tétra-*O*-acétyl- α -D-glucopyranoside (**11**, 392 mg, 1 mmol), totalement transformés après 12 h d'irradiation (rdt. 66%); p.f. 154–155° (diéthyl-éther); $[\alpha]_D^{25} +54,6^\circ$ (c 0,6, acétone).

(b) *Par traitement en présence de tétraacétate de plomb.* On ajoute à **2** (196 mg, 0,5 mmol) dans le benzène anhydre au reflux (10 mL), contenant de la pyridine anhydre (0,3 mL) en plusieurs fois, le tétraacétate de plomb (733 mg, 1,65 mmol) et l'hydrogénocarbonate de sodium (359 mg, 4,3 mmol). Le composé **2** est transformé après 4 h de chauffage. Après filtration des sels, lavage à l'eau de la phase organique étendue de diéthyl-éther et concentration, le résidu conduit par chromatographie (acétate d'éthyle-hexane 1:1, v/v) à une fraction impure (33 mg) de **6** (<15%) mis en évidence par r.m.n.-¹H et c.c.m. et à l'acétate correspondant à **2** (68 mg, 32%), identique à un échantillon obtenu par traitement dans l'anhydride acétique et la pyridine. Les autres sous-produit n'ont pas été caractérisés.

1,3-*O*-(2,3,4,6-Tétra-*O*-acétyl-D-glucopyranosylidène)propanediol (**7**). — Le composé **3** (812 mg, 2 mmol) préalablement dissous dans le dichlorométhane (3 mL) est traité comme indiqué pour **2**, en présence d'oxyde de mercure(II) (2,63 g,

12 mmol) et d'iode (4,29 g, 17 mmol) dans le tétrachlorure de carbone (50 mL) (température du bain d'eau: 20°). La réaction n'étant pas complète après 14 h d'irradiation (c.c.m.), on rajoute de l'oxyde de mercure(II) (2,6 g, 12 mmol); 2,5 h d'irradiation supplémentaires suffisent à transformer totalement **3**. Le mélange obtenu après traitement de la phase organique conduit après chromatographie (dichlorométhane-diéthyl-éther 4:1, v/v) à **7** (196 mg, 25%) difficile à séparer d'un composé mineur élué immédiatement après. Par une seconde chromatographie dans les mêmes conditions, **7** est obtenu sous forme d'une huile incolore qui cristallise difficilement; p.f. 110–111° (diéthyl-éther-éther de pétrole); $[\alpha]_D^{20} +52,6^\circ$ (c 0,7, acétone).

Anal. Calc. pour $C_{17}H_{24}O_{11}$: C, 50,49; H, 5,98. Trouvé: C, 50,35; H, 6,15.

1,2-O-(2,3,4,6-Tétra-O-acétyl-D-glucopyranosylidène)-trans-1(S),2(S)-cyclohexanediol (8). — Dans un tube de quartz, une suspension agitée constituée de **4** (223 mg, 0,5 mmol) préalablement dissous dans le dichlorométhane (2 mL) d'oxyde de mercure(II) (270 mg, 1,25 mmol) et d'iode (317 mg, 1,25 mmol) dans le tétrachlorure de carbone (14 mL) est éclairée par une lampe à vapeur de mercure Hanovia (450 W, moyenne pression) équipée d'un filtre Pyrex. Le composé **4** disparaît complètement après 45 min d'irradiation (c.c.m.). Toutefois, celle-ci est poursuivie pendant 5 h. La solution est alors traitée et concentrée pour donner une huile (242 mg) qui conduit, après chromatographie (dichlorométhane-diéthyl-éther 3:1, v/v) à 84 mg (38%) de **8** identique à l'échantillon obtenu par synthèse "one-pot"; huile; $[\alpha]_D^{20} +47,5^\circ$ (c 0,8, acétone).

Anal. Calc. pour $C_{20}H_{28}O_{11}$: C, 54,05; H, 6,35. Trouvé: C, 54,01; H, 6,26.

Traitement du [1(R),2(R)-(2-hydroxycyclohexyl)]-2,3,4,6-tétra-O-acétyl-β-D-glucopyranoside (5). — Le composé **5** (446 mg, 1 mmol) en présence d'oxyde de mercure(II) (2,5 mmol) et d'iode (2,5 mmol) dans le tétrachlorure de carbone (25 mL) est traité comme indiqué pour **4**. Après 8,5 h d'irradiation avec la même lampe que précédemment, le composé de départ n'est que partiellement transformé (c.c.m.). Cette suspension conduit, après traitement, à un mélange (450 mg) et, après chromatographie, à des fractions impures et peu abondantes (31, 13 et 18 mg), à l'exception d'une fraction (126 mg) qui donne, à l'issue d'une nouvelle chromatographie, **5** (c.c.m.; 80 mg, 18%); p.f. 166–167°.

Au cours d'un autre essai, l'irradiation pendant 15 h de **5** (1 mmol) en présence d'oxyde de mercure(II) (10 mmol) et d'iode (10 mmol) par la même lampe Hanovia ne permet pas la transformation totale de **5**. Après 5 h d'irradiation supplémentaire aucun composé en quantité significative n'est observé par c.c.m.

1,2-O-Isopropylidène-3-O-méthyl-5,6-O-[1(R)-2,3,4,6-tétra-O-acétyl-D-glucopyranosylidène]-α-D-glucofuranose³⁷ (17) et 1,2-O-isopropylidène-3-O-méthyl-5,6-O-[1(S)-2,3,4,6-tétra-O-acétyl-D-glucopyranosylidène]-α-D-glucofuranose³⁷. (19). — (a) *Par traitement de 16.* Le composé **16** (555 mg, 0,98 mmol) en présence d'oxyde de mercure(II) (1,30 g, 6 mmol) et d'iode (1,52 g, 6 mmol) dans le tétrachlorure de carbone (25 mL) est éclairé pendant 4,5 h par une lampe à incandescence de 100 W, en contrôlant la température par immersion du ballon dans

un bain d'eau à 20°. Après traitement et chromatographie (acétate d'éthyle-hexane 2:1, v/v), la composition du mélange des spiro-orthoesters **17** et **19** (188 mg, rdt. global: 34%) estimée par r.m.n.-¹H (80 MHz; CDCl₃) en comparant les signaux des groupements méthoxyles à δ 3,30 et 3,40 est en faveur de **17** (17:3). Ces données sont confirmées par l'obtention, après deux chromatographies successives (acétate d'éthyle-hexane 1:1, v/v) de **19** (13 mg) d'un mélange (25 mg) et de **17** (102 mg), obtenu pur, sous forme d'un solide amorphe après une nouvelle chromatographie (chloroforme-acétone 40:3, v/v); [α]_D²⁰ +48° (c 0,8, acétone).

Anal. Calc. pour C₂₄H₃₄O₁₅: C, 51,24; H, 6,09. Trouvé: C, 51,10; H, 6,12.

(b) *Par traitement de 18.* Le composé **18** (564 mg, 1 mmol) traité dans les mêmes conditions que précédemment est totalement transformé après 30 min au profit d'un seul composé (c.c.m.; acétate d'éthyle-hexane 1:1, v/v). L'irradiation est interrompue après 1 h et le milieu traité pour conduire à une huile (570 mg) pure en r.m.n.-¹H (CDCl₃) et constituée d'un seul des isomères possibles (un signal pour un groupement méthoxyle, unique à δ 3,30) la cristallisation dans le diéthyl-éther conduit à **19** (413 mg; 73%) identique à l'échantillon obtenu par synthèse "one-pot"; p.f. 170-171° (diéthyl-éther); [α]_D²⁰ +13,45° (c 1,5, acétone); et dont la structure a été établie²⁵ par diffraction des rayons X.

Anal. Calc. pour C₂₄H₃₄O₁₅: C, 51,24; H, 6,09. Trouvé: C, 51,08; H, 5,98.

Synthèses "one-pot". — (a) *Avec le 1,2-O-isopropylidène-3-O-méthyl- α -D-glucopyranose (15).* Un mélange de bromure de 2,3,4,6-tétra-O-acétyl- α -D-glucopyranosyle (**1**, 1,645 g, 4 mmol), de **15** (935 mg, 4 mmol), d'oxyde de mercure(II) (2,600 g, 12 mmol), de bromure de mercure(II) (161 mg, 0,45 mmol) dans le tétrachlorure de carbone sec (40 mL) contenant du tamis 4 A (4 g) est agité pendant 24 h à température ambiante et à l'abri de l'humidité jusqu'à disparition de **1** (c.c.m., acétate d'éthyle). Cette suspension, additionnée d'iode (2,53 g, 10 mmol) et de tétrachlorure de carbone (65 mL) est éclairée pendant 4 h sous agitation par une lampe de 100 W jusqu'à disparition des glucosides intermédiaires (c.c.m.; acétate d'éthyle-hexane 2:1, v/v). Le mélange obtenu après traitement et chromatographie (acétate d'éthyle-hexane 2:1, v/v) conduit à un mélange équimolaire de **17** et **19** (763 mg, 34%; comparaison en r.m.n.-¹H des signaux des groupements méthoxyles à δ 3,30 et 3,40). La cristallisation dans le diéthyl-éther conduit à **19** (230 mg, 10%); cristaux incolores, p.f. 170-171° (diéthyl-éther); [α]_D²⁰ +13,8° (c 0,7, chloroforme).

(b) *Avec le 1,2-éthanediol et le trans-1,2-cyclohexanediol.* Dans des conditions voisines de celles indiquées précédemment et décrites par ailleurs⁶, le traitement du bromure de 2,3,4,6-tétra-O-acétyl- α -D-glucopyranosyle (**1**) par un excès de 1,2-éthanediol ou une quantité équimolaire de *trans*-1,2-cyclohexanediol, conduit respectivement à **6** (29-30%) purifié par cristallisation dans le diéthyl éther ou à **8** (14-15%) après chromatographie (acétate d'éthyle-hexane 2:3, v/v) sans mise en évidence possible de l'isomère **9** de configuration 1(R),2(R).

RÉFÉRENCES

- 1 D. E. WRIGHT, *Tetrahedron*, 35 (1979) 1207–1237.
- 2 J. YOSHIMURA ET M. TAMARU, *Carbohydr. Res.*, 72 (1979) c9–c11.
- 3 M. TAMARU, S. HORITO ET J. YOSHIMURA, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53 (1980) 3687–3690.
- 4 J. YOSHIMURA, S. HORITO ET H. HASHIMOTO, *Chem. Lett.*, (1981) 375–376.
- 5 G. JAURAND, J. M. BEAU ET P. SINAY, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 701–703.
- 6 J. P. PRALY ET G. DESCOTES, *Tetrahedron Lett.*, (1982) 849–852.
- 7 J. P. PRALY ET G. DESCOTES, *Carbohydr. Res.*, 95 (1981) c1–c4.
- 8 C. BERNASCONI, L. COTTIER, G. DESCOTES, J. P. PRALY, G. REMY, M. F. GRENIER ET F. METRAS, *Carbohydr. Res.*, 115 (1983) 105–116.
- 9 G. REMY, L. COTTIER ET G. DESCOTES, *J. Carbohydr. Chem.*, 1 (1982) 37–47.
- 10 K. ECKARDT, D. TRESSELT ET W. IHN, *Tetrahedron*, 34 (1978) 399–404.
- 11 M. R. BARDONE, E. MARTINELLI, L. F. ZERILLI ET C. CORONELLI, *Tetrahedron*, 30 (1974) 2747–2754.
- 12 K. HEUSLER ET J. KALDOVA, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 518–531.
- 13 M. AKHTAR ET D. H. R. BARTON, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 1528–1536.
- 14 M. L. MIHAILOVIC, Z. CEKOVIC ET J. STANKOVIC, *Chem. Commun.*, (1969) 981–982.
- 15 R. J. FERRIER ET P. C. TYLER, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, (1980) 1533–1539.
- 16 R. J. FERRIER ET P. C. TYLER, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, (1980) 2762–2773.
- 17 L. SOMSAK, G. BATTÀ ET I. FARKAS, *Carbohydr. Res.*, 106 (1982) c4–c5.
- 18 S. KARJALA ET K. P. LINK, *J. Am. Chem. Soc.*, 62 (1940) 917–920.
- 19 J. P. PRALY, G. DESCOTES, R. FAURE ET H. LOISELEUR, *Cryst. Struct. Commun.*, 11 (1982) 1323–1327.
- 20 H. BRETSCHNEIDER ET K. BERAN, *Monatsh. Chem.*, 80 (1949) 262–270.
- 21 A. F. BOCHKOV ET G. E. ZAIKOV, *Chemistry of the O-Glycosidic Bond: Formation and Cleavage*, Pergamon Press, Oxford, 1979.
- 22 V. M. MICOVIC, S. STOJIC, M. BRALOVIC, S. MLADENOVIC, D. JEREMIC ET M. STEFANOVIC, *Tetrahedron*, 25 (1969) 985–993.
- 23 G. REMY, L. COTTIER ET G. DESCOTES, *Can. J. Chem.*, 58 (1980) 2660–2665.
- 24 M. L. MIHAILOVIC ET Z. CEKOVIC, *Synthesis*, (1970) 209–224.
- 25 J. P. PRALY, G. DESCOTES, R. FAURE ET H. LOISELEUR, résultats non publiés.
- 26 V. MALATESTA, R. D. MCKELVEY, B. W. BABCOCK ET K. U. INGOLD, *J. Org. Chem.*, 44 (1979) 1872–1873.
- 27 A. J. DE HOOG, *Org. Magn. Reson.*, 6 (1974) 233–241.
- 28 M.-F. GRENIER-LOUSTALOT, résultats non publiés.
- 29 J. G. BUCHANAN, A. R. EDGAR, D. I. RAWSON, P. SHAHIDI ET R. H. WIGHTMAN, *Carbohydr. Res.*, 100 (1982) 75–86.
- 30 P. IRACABAL, M. F. GRENIER-LOUSTALOT, A. LICHANOT ET F. METRAS, *Org. Magn. Reson.*, 14 (1980) 451–458.
- 31 G. C. LEVY, *Top. Carbon-13 Spectrosc.*, 3 (1979) 262–282.
- 32 G. DESCOTES, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 91 (1982) 973–983.
- 33 J. P. PRALY, *Tetrahedron Lett.*, (1983) 3075–3078.
- 34 P. DESLONGCHAMPS, *Stereoelectronic Effects in Organic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1982.
- 35 V. MALATESTA ET K. U. INGOLD, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 609–614.
- 36 A. L. J. BECKWITH ET C. J. EASTON, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 615–619.
- 37 J. WEILL-RAYNAL, *Ann. Chim.*, 3, (1968) 393–402.