

Confirmation d'une Réaction de Photocarboxylation Stéréospécifique de l'(Oxo-3 butyl) Tétracétyl-2,3,4,6 β-D-Glucopyrannoside par Détermination de la Structure Cristalline du Tétracétyl-2,3,4,6 Désoxy-1β-D-Glucopyrannoside-1-spiro-2'-(méthyl-3' tétrahydrofurannol-3')^{1,4}B (cis et trans)

PAR GEORGES RÉMY, LOUIS COTTIER ET GÉRARD DESCOTES

*Laboratoire de Chimie Organique II, ESCIL, Université Lyon I, ERA 689 CNRS,
43 boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne, France*

ET RENÉ FAURE, HENRI LOISELEUR ET GERMAINE THOMAS-DAVID

*Laboratoire de Chimie Analytique II, Université Claude Bernard, Lyon I, 43 boulevard du 11 Novembre 1918,
69622 Villeurbanne, France*

(Reçu le 1 juin 1979, accepté le 17 novembre 1979)

Abstract

Crystals of *cis* and *trans* C₁₈H₂₆O₁₁, *M_r* = 418.4, are triclinic, space group *P*1, with respectively *a* = 5.569 (2), 5.709 (2); *b* = 9.478 (2), 9.491 (2); *c* = 10.803 (3), 10.412 (2) Å; *α* = 108.56 (2), 105.72 (2); *β* = 99.92 (2), 98.37 (2); *γ* = 98.21 (2), 98.25 (2)°; *Z* = 1; *V* = 520.4, 527.3 Å³; *d_x* = 1.335, 1.317 Mg m⁻³; *μ* = 0.95 mm⁻¹ for λ(Cu *Kα*); *F*(000) = 222. Cu *Kα* intensities were collected on an automatic four-circle diffractometer and the structures were determined by means of the tangent-formula procedure and Fourier syntheses. Anisotropic least-squares refinements were performed yielding final *R* values of 0.049 and 0.035 respectively involving 1373 and 1903 actually measured reflections. The *cis* and *trans* isomerism of the spiran compound was determined from usual spectral data. In ¹H NMR spectra, the coupling constants of the protons H(2), H(3) [*J*_{H(2)H(3)} = 3 and 2 Hz] predict a boat conformation for the tetrahydro-pyranic ring. These results are confirmed by the crystal structure determination which also shows the configuration of the spiran C of each isomer. Thus the spectrometric and X-ray data of this compound prove the stereospecificity of the photocarboxylation reaction.

Introduction

L'obtention de systèmes spiroacétaliques est une étape déterminante dans la préparation de composés polycycliques ionophores (Jeminet, 1976; Cresp, Probert & Sondheimer, 1978; Fukuyama, Akasaka, Karanewsky, Wang, Schmid & Kishi, 1979). Nous avons déjà montré que l'irradiation photochimique de cétoacétals

conduit à des hydroxyspirocétals isomères avec de bons rendements (Bernasconi, Cottier & Descotes, 1977; Rémy, Cottier & Descotes, 1979). Afin de préciser la stéréochimie de ces composés cette réaction a été appliquée à des sucres de configuration définie. Ainsi la photolyse de l'(oxo-3 butyl) tétra-O-acétyl-2,3,4,6 β-D-glucopyrannoside (1) conduit uniquement à un mélange de deux spiroglucopyrannosides isomères (2) *A* et *B* (Rémy, 1978) pour lesquels une conformation chaise était attendue (Fig. 1).

La structure dioxaspirannique des composés (2) *A* et *B* a été montrée par les méthodes spectrales usuelles. En RMN du proton les constantes de couplage des protons H(2), H(3), H(4) des isomères *A* et *B* [*J*_{H(2)H(3)} = 3 et 2 Hz, *J*_{H(3)H(4)} = 8 Hz, *J*_{H(4)H(5)} = 9 Hz] sont différentes de celles du glucoside de départ et semblent indiquer une conformation bateau du cycle tétrahydropyranique. En RMN de ¹³C les déplacements chimiques du carbone méthylique et ceux des deux carbonés quaternaires permettent d'envisager une structure *cis* au niveau du cycle tétrahydrofurannique pour l'isomère *A* et *trans* pour l'isomère *B*. Cependant ces mesures et la spectroscopie IR ne permettent pas de

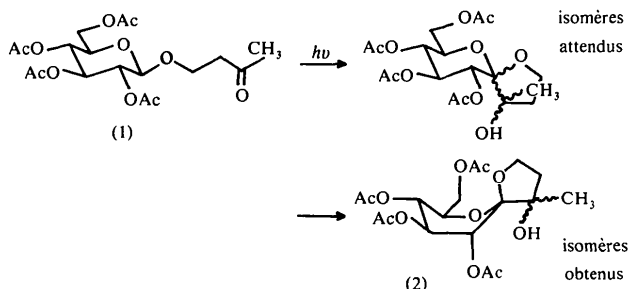


Fig. 1. Photolyse de (1) en (2).

caractériser la conformation des cycles et la configuration au niveau des deux carbones quaternaires. Nous avons donc entrepris la détermination des structures cristallines de ces deux isomères.

Résultats expérimentaux

La synthèse détaillée a été décrite par ailleurs (Rémy, 1978; Rémy, Cottier & Descotes, 1979). Les monocristaux ont été obtenus à température ambiante par évaporation lente à l'air d'une solution dans l'éther pour l'isomère *cis* et dans le chloroforme pour l'isomère *trans*. L'examen sur chambres de Weissenberg et de précession ne révèle aucune symétrie et le groupe d'espace est *P1* pour les deux isomères.

Les intensités de 2056 réflexions indépendantes d'une demi-sphère de réflexion de l'isomère *cis* ont été examinées en rayonnement Cu K α avec balayage ω - θ pour $1 \leq \theta \leq 76^\circ$, sur un diffractomètre CAD-4 Nonius (Centre de Diffractométrie, Université Claude Bernard). Le cristal avait été taillé en parallélépipède de dimensions 0,3 \times 0,1 \times 0,1 mm. Seules 1373 réflexions émergeant de plus de 30% du fond continu ont été réellement mesurées et prises en considération pour la détermination et l'affinement de la structure. Les

nombre correspondant à l'isomère *trans* dans les mêmes conditions sont: 2119; 0,2 \times 0,2 \times 0,25 mm; 1903. Dans les deux cas, les corrections de Lorentz et de polarisation ont été effectuées. L'absorption a été négligée ($\mu = 0,95 \text{ mm}^{-1}$).

Détermination des structures

La mise à l'échelle absolue des 2056 et 2119 intensités I_o/Lp a été effectuée par une variante de la méthode de Wilson. Les phases des facteurs de structure normalisés de module élevé ont été déterminées à l'aide du programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1970). Après tâtonnements, nous avons introduit dans ce programme 250 facteurs $|E| \geq 1,54$ pour l'isomère *cis* et 270 facteurs $|E| \geq 1,45$ pour l'isomère *trans*. Parmi les séries de phases engendrées, nous avons retenu pour chacun des isomères celle qui présentait la figure de mérite ψ_o la plus faible. Les séries de Fourier correspondantes ont donné pour chaque isomère une image partielle de l'enchaînement des cycles tétrahydropyrannique et tétrahydrofurannique. Dans les deux cas, 14 atomes sont ainsi localisés dont 8 de carbone et 6 d'oxygène. Les synthèses Fourier suivantes ont fait apparaître peu à peu tous les autres

Tableau 1. Coordonnées relatives ($\times 10^4$) avec écarts-type et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents des atomes de carbone et d'oxygène

Isomère <i>cis</i>	Isomère <i>trans</i>				Isomère <i>trans</i>	Isomère <i>trans</i>			
	x	y	z	B_{eq} (Å ²)		x	y	z	B_{eq} (Å ²)
C(1)	7500 (8)	7750 (5)	3000 (5)	0,8	C(1)	7500 (5)	7750 (3)	3000 (3)	1,8
C(2)	6739 (11)	6174 (7)	3046 (7)	1,5	C(2)	6939 (6)	6193 (4)	3138 (3)	1,9
C(3)	5981 (12)	4906 (7)	1646 (7)	2,9	C(3)	6413 (6)	4981 (4)	1759 (3)	1,8
C(4)	6320 (12)	5522 (7)	554 (7)	2,0	C(4)	6892 (6)	5623 (4)	623 (3)	2,4
C(5)	8905 (12)	6555 (8)	973 (7)	1,9	C(5)	9293 (6)	6710 (4)	1059 (3)	1,9
O(1)	9205 (10)	7797 (6)	2175 (6)	2,1	O(1)	9359 (5)	7905 (3)	2266 (3)	2,7
C(6)	8747 (13)	9107 (8)	4313 (8)	2,9	C(6)	8200 (6)	9064 (4)	4332 (3)	2,8
C(7)	8146 (19)	10426 (8)	3898 (9)	4,1	C(7)	7431 (9)	10303 (5)	3790 (4)	3,5
C(8)	5833 (16)	9763 (9)	2763 (10)	0,3	C(8)	5444 (7)	9554 (4)	2585 (4)	1,9
O(2)	5265 (10)	8129 (6)	2496 (6)	1,9	O(2)	5322 (5)	7972 (3)	2332 (3)	2,2
O(3)	8924 (11)	5940 (7)	3857 (6)	2,7	O(3)	9061 (5)	6020 (4)	3976 (3)	2,6
C(9)	8533 (14)	4842 (8)	4376 (8)	3,0	C(9)	8746 (9)	4928 (5)	4569 (4)	2,2
C(10)	10914 (20)	4770 (11)	5226 (12)	4,1	C(10)	11033 (12)	4845 (8)	5397 (6)	4,9
O(4)	6537 (13)	4032 (8)	4134 (7)	3,6	O(4)	6824 (8)	4132 (5)	4416 (4)	2,5
O(5)	3421 (10)	4151 (6)	1413 (6)	2,2	O(5)	3929 (5)	4238 (3)	1492 (3)	2,4
C(11)	2926 (13)	2612 (7)	949 (9)	3,0	C(11)	3483 (7)	2744 (4)	1035 (4)	2,8
O(6)	4450 (12)	1876 (7)	716 (9)	4,3	O(6)	4987 (6)	2016 (4)	791 (4)	3,8
C(12)	249 (17)	1972 (12)	781 (19)	4,0	C(12)	894 (8)	2120 (5)	835 (9)	6,6
O(7)	6336 (12)	4264 (7)	-635 (6)	3,1	O(7)	7169 (6)	4447 (4)	-515 (3)	3,3
C(13)	4367 (16)	3824 (9)	-1716 (8)	5,5	C(13)	5415 (9)	3989 (5)	-1630 (4)	5,9
C(14)	4872 (24)	2668 (11)	-2873 (9)	5,7	C(14)	6104 (12)	2847 (5)	-2730 (4)	7,8
O(8)	2550 (14)	4352 (9)	-1685 (8)	6,6	O(8)	3624 (9)	4473 (7)	-1700 (4)	10,2
C(15)	9501 (15)	7163 (10)	-113 (9)	0,8	C(15)	9855 (6)	7404 (4)	-39 (4)	2,0
O(9)	7586 (12)	7966 (6)	-416 (6)	2,4	O(9)	7861 (6)	8099 (4)	-381 (3)	1,4
C(16)	6496 (18)	7661 (9)	-1706 (9)	1,1	C(16)	7300 (7)	8174 (4)	-1633 (4)	2,6
O(10)	7048 (20)	6720 (10)	-2602 (8)	2,7	O(10)	8436 (7)	7754 (6)	-2488 (3)	0,2
C(17)	4555 (20)	8530 (11)	-1865 (10)	1,6	C(17)	5090 (7)	8826 (5)	-1824 (4)	2,2
C(18)	7691 (18)	9047 (10)	5512 (10)	1,8	C(18)	10795 (8)	9428 (6)	5060 (4)	5,8
O(11)	11363 (13)	9220 (8)	4718 (9)	5,5	O(11)	6627 (6)	8799 (4)	5219 (3)	2,0
					H(26)	7110 (60)	8400 (40)	5790 (40)	

atomes de carbone et d'oxygène des deux structures. Les affinements avec paramètre d'agitation thermique isotrope ont permis après quelques itérations de préciser définitivement l'espèce des atomes localisés; sans aucune ambiguïté les isomères se différencient par

l'échange des positions de l'atome d'oxygène alcoolique et de l'atome de carbone méthylique.

La huitième et dernière itération produit un indice de coïncidence $R = \sum \|F_o\| - |F_c| / \sum |F_o|$ égal à 0,121 pour l'isomère *cis* et 0,125 pour l'isomère *trans*. Les positions des 26 atomes d'hydrogène de chaque isomère ont été déterminées par les séries-différence consécutives. Les paramètres β_{ij} des atomes de carbone et d'oxygène ont ensuite été affinés en trois itérations, les paramètres des atomes d'hydrogène traités en isotropie étant présents dans les calculs. Un dernier cycle d'affinement a été effectué par blocs, avec deux itérations pour chaque bloc, concernant d'abord les atomes d'hydrogène et leurs atomes porteurs, puis les autres atomes et enfin uniquement les coordonnées de tous les atomes. Pour les 1373 réflexions retenues l'indice R final obtenu pour l'isomère *cis* est 0,049, l'indice pondéré $[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}$ étant 0,071. Les valeurs obtenues avec les 1903 réflexions retenues pour l'isomère *trans* sont 0,035 et 0,051. La pondération utilisée était du type $w = (a + b|F_o|)^{-2}$ établie d'après la courbe de variation de la moyenne des différences $\|F_o\| - |F_c|$ en fonction de la valeur moyenne de $|F_o|$, calculées pour divers intervalles en suivant l'ordre de valeur croissante des $|F_o|$. Les facteurs de diffusion, sous forme analytique, ont été extraits des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Le Tableau 1 rassemble les coordonnées atomiques affinées.*

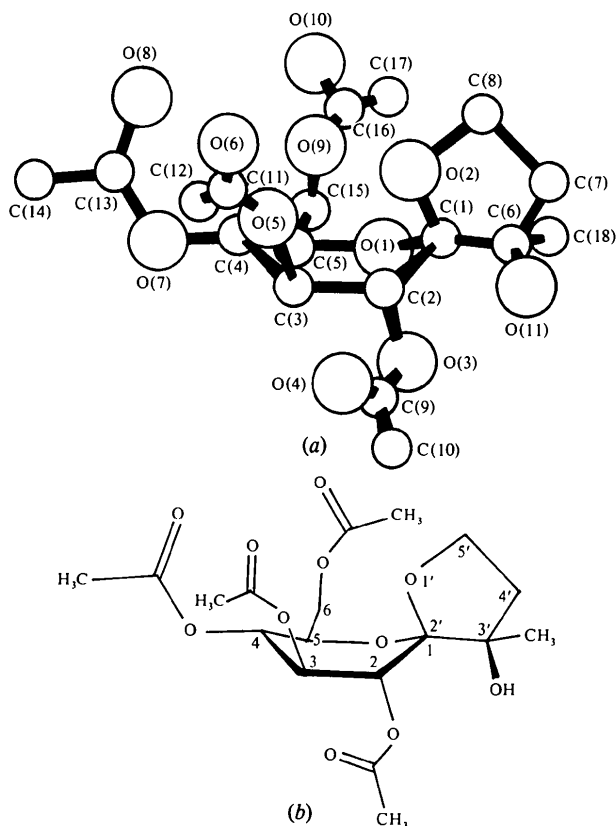


Fig. 2. Numérotation (a) cristallographique et (b) systématique de la molécule.

* Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques anisotropes et des coordonnées des atomes d'hydrogène affinés ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34996: 25 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 2. Distances de liaison (Å)

	<i>cis</i>	<i>trans</i>		<i>cis</i>	<i>trans</i>		<i>cis</i>	<i>trans</i>
C(1)—C(2)	1,512 (6)	1,517 (3)	C(7)—H(5)	0,89 (9)	0,77 (4)	O(9)—C(16)	1,340 (8)	1,320 (3)
C(2)—C(3)	1,545 (7)	1,534 (4)	C(7)—H(6)	0,94 (9)	0,88 (4)	C(16)—O(10)	1,207 (8)	1,192 (4)
C(3)—C(4)	1,501 (7)	1,511 (4)	C(8)—H(7)	0,55 (5)	0,90 (3)	C(16)—C(17)	1,469 (11)	1,494 (5)
C(4)—C(5)	1,526 (6)	1,519 (3)	C(8)—H(8)	0,99 (5)	1,06 (3)	C(6)—C(18)	1,525 (9)	1,508 (4)
C(5)—O(1)	1,413 (6)	1,438 (3)	C(10)—H(9)	1,15 (9)	1,16 (5)	C(6)—O(11)	1,425 (7)	1,423 (3)
O(1)—C(1)	1,415 (6)	1,409 (3)	C(10)—H(10)	0,60 (8)	0,73 (5)	C(12)—H(14)	0,77 (9)	0,78 (6)
C(1)—C(6)	1,547 (8)	1,549 (4)	C(10)—H(11)	1,25 (8)	1,05 (5)	C(14)—H(15)	0,80 (11)	1,30 (6)
C(6)—C(7)	1,517 (8)	1,526 (5)	C(12)—H(12)	0,59 (9)	0,88 (6)	C(14)—H(16)	1,16 (11)	0,80 (6)
C(7)—C(8)	1,514 (11)	1,496 (5)	C(12)—H(13)	0,68 (9)	1,05 (6)	C(14)—H(17)	1,09 (11)	1,12 (6)
C(8)—O(2)	1,458 (7)	1,442 (3)	C(3)—O(5)	1,442 (5)	1,441 (3)	C(15)—H(18)	0,87 (6)	1,02 (3)
O(2)—C(1)	1,412 (5)	1,406 (3)	O(5)—C(11)	1,352 (5)	1,341 (3)	C(15)—H(19)	1,20 (5)	0,97 (3)
C(2)—O(3)	1,460 (5)	1,443 (3)	C(11)—O(6)	1,184 (6)	1,191 (4)	C(17)—H(20)	0,76 (6)	1,08 (3)
O(3)—C(9)	1,339 (6)	1,347 (4)	C(11)—C(12)	1,484 (9)	1,474 (6)	C(17)—H(21)	0,80 (6)	1,07 (3)
C(9)—C(10)	1,501 (9)	1,480 (6)	C(4)—O(7)	1,450 (6)	1,437 (3)	C(17)—H(22)	0,86 (6)	0,89 (3)
C(9)—O(4)	1,193 (8)	1,203 (5)	O(7)—C(13)	1,363 (7)	1,343 (4)	C(18)—H(23)	1,20 (6)	0,76 (6)
C(2)—H(1)	1,05 (6)	1,00 (3)	C(13)—C(14)	1,476 (11)	1,491 (7)	C(18)—H(24)	1,05 (6)	1,02 (6)
C(3)—H(2)	1,01 (7)	0,90 (3)	C(13)—O(8)	1,192 (9)	1,180 (6)	C(18)—H(25)	0,79 (6)	0,92 (6)
C(4)—H(3)	1,03 (6)	0,97 (3)	C(5)—C(15)	1,525 (8)	1,516 (3)	O(11)—H(26)	0,36 (11)	0,82 (4)
C(5)—H(4)	0,84 (6)	1,01 (3)	C(15)—O(9)	1,447 (7)	1,443 (4)			

Tableau 3. Principaux angles de liaison (°)

	<i>cis</i>	<i>trans</i>		<i>cis</i>	<i>trans</i>		<i>cis</i>	<i>trans</i>
O(1)–C(1)–C(6)	103,4 (4)	106,5 (2)	O(5)–C(3)–C(4)	110,4 (4)	110,1 (2)	C(4)–C(5)–C(15)	112,6 (4)	112,2 (2)
O(1)–C(1)–O(2)	110,9 (4)	111,4 (2)	C(3)–O(5)–C(11)	116,6 (3)	116,9 (2)	O(1)–C(5)–C(15)	108,9 (4)	107,6 (2)
O(1)–C(1)–C(2)	112,1 (3)	112,1 (2)	O(5)–C(11)–O(6)	123,9 (5)	124,1 (3)	C(5)–C(15)–O(9)	107,6 (4)	107,3 (2)
C(2)–C(1)–O(2)	105,6 (3)	105,2 (2)	O(6)–C(11)–C(12)	124,7 (5)	124,4 (4)	C(15)–O(9)–C(16)	118,4 (5)	119,1 (2)
C(1)–C(2)–O(3)	105,2 (3)	105,9 (2)	C(12)–C(11)–O(5)	111,5 (5)	111,6 (3)	O(9)–C(16)–O(10)	121,4 (7)	123,0 (3)
C(1)–C(2)–C(3)	113,4 (4)	112,3 (2)	C(3)–C(4)–C(5)	108,4 (4)	109,9 (2)	O(10)–C(16)–C(17)	126,0 (8)	125,5 (3)
C(3)–C(2)–O(3)	109,9 (3)	109,4 (2)	C(3)–C(4)–O(7)	108,4 (3)	109,0 (2)	O(9)–C(16)–C(17)	112,6 (5)	111,5 (3)
C(2)–O(3)–C(9)	116,6 (4)	116,1 (2)	C(5)–C(4)–O(7)	105,8 (4)	105,5 (2)	C(1)–O(2)–C(8)	106,7 (4)	108,3 (2)
O(3)–C(9)–O(4)	122,3 (5)	122,7 (3)	C(4)–O(7)–C(13)	118,6 (4)	118,3 (3)	C(8)–C(7)–C(6)	105,7 (5)	106,2 (3)
O(4)–C(9)–C(10)	126,8 (6)	125,8 (4)	O(7)–C(13)–O(8)	122,5 (6)	123,1 (3)	C(7)–C(6)–C(1)	100,6 (5)	99,5 (2)
O(3)–C(9)–C(10)	110,9 (5)	111,5 (4)	O(7)–C(13)–C(14)	110,4 (7)	110,4 (4)	C(7)–C(6)–C(18)	111,5 (6)	113,5 (3)
C(2)–C(3)–C(4)	111,9 (3)	111,8 (2)	O(8)–C(13)–C(14)	127,1 (7)	126,5 (4)	C(7)–C(6)–O(11)	112,4 (5)	107,0 (3)
C(2)–C(3)–O(5)	109,0 (4)	108,5 (2)	C(4)–C(5)–O(1)	111,9 (3)	112,0 (2)	C(18)–C(6)–O(11)	105,8 (6)	110,6 (3)

Tableau 4. Distances (Å) aux plans moyens des cycles tétrahydropyrannique et tétrahydrofurannique

Isomère *cis*

Cycle tétrahydropyrannique

Plan défini par les six atomes du cycle

C(1)	0,360 (5)	C(5)	–0,294 (7)	O(3)	–1,619 (6)
C(2)	–0,224 (7)	O(1)	–0,110 (6)	O(5)	0,648 (6)
C(3)	–0,150 (7)	O(2)	1,759 (6)	O(7)	0,076 (7)
C(4)	0,417 (7)	C(6)	0,145 (8)	C(15)	0,151 (9)

Plan défini par les atomes C(2), C(3), C(5), O(1)

C(1)	0,509 (5)	C(3)	0,062 (7)	C(5)	–0,068 (7)
C(2)	–0,063 (7)	C(4)	0,657 (7)	O(1)	0,069 (6)

Cycle tétrahydrofurannique

Plan défini par les cinq atomes du cycle

C(1)	–0,243 (5)	C(8)	–0,041 (9)	C(18)	1,668 (10)
C(6)	0,197 (8)	O(2)	0,182 (6)	O(11)	–0,535 (8)
C(7)	–0,095 (9)	O(1)	–1,654 (6)		

Plan défini par les atomes C(6), C(7), C(8), O(2)

C(1)	–0,569 (5)	C(8)	0,021 (9)	C(18)	1,429 (10)
C(6)	0,013 (8)	O(2)	–0,013 (6)	O(11)	–0,766 (8)
C(7)	–0,020 (9)	O(1)	–1,959 (6)		

Isomère *trans*

Cycle tétrahydropyrannique

Plan défini par les six atomes du cycle

C(1)	0,385 (3)	C(5)	–0,287 (4)	O(3)	–1,633 (3)
C(2)	–0,243 (4)	O(1)	–0,123 (3)	O(5)	0,716 (3)
C(3)	–0,139 (4)	O(2)	1,765 (3)	O(7)	0,067 (4)
C(4)	0,406 (4)	C(6)	0,273 (4)	C(15)	0,233 (4)

Plan défini par les atomes C(2), C(3), C(5), O(1)

C(1)	0,561 (3)	C(3)	0,065 (4)	C(5)	–0,069 (4)
C(2)	–0,066 (4)	C(4)	0,628 (4)	O(1)	0,070 (3)

Cycle tétrahydrofurannique

Plan défini par les cinq atomes du cycle

C(1)	–0,236 (3)	C(8)	–0,016 (4)	C(18)	–0,448 (5)
C(6)	0,207 (3)	O(2)	0,164 (3)	O(11)	1,623 (3)
C(7)	–0,119 (5)	O(1)	–1,639 (3)		

Plan défini par les atomes C(6), C(7), C(8), O(2)

C(1)	–0,559 (3)	C(8)	0,044 (4)	C(18)	–0,674 (4)
C(6)	0,027 (3)	O(2)	–0,029 (3)	O(11)	1,406 (3)
C(7)	–0,043 (5)	O(1)	–1,958 (3)		

Description des structures

La molécule d'isomère *trans*, sans les atomes d'hydrogène, est schématisée avec la numérotation cristallographique sur la Fig. 2(a). La Fig. 2(b) explicite la nature des groupements fonctionnels et la numérotation des cycles. L'isomère *cis*, non figuré, s'en déduit par échange des positions de l'atome d'oxygène alcoolique O(11) et du carbone méthylitique C(18). Les distances et les principaux angles de liaison sont groupés dans les Tableaux 2 et 3. On peut déjà constater que la partie de la molécule commune aux deux isomères, c'est à dire l'essentiel de la molécule, est peu modifiée par l'isomérisation.

Pour les deux isomères, le cycle tétrahydropyrannique présente la conformation bateau. L'examen des distances atomiques par rapport au plan moyen du cycle (Tableau 4) montre que les atomes C(1) et C(4), correspondant au carbone spirannique C(1) et au C(4) du cycle, forment les sommets du bateau. Cela est confirmé par le fait que les atomes du cycle C(2), C(3), C(5) et O(1) forment un plan à moins d'un dixième d'ångström près et que les atomes C(1) et C(4) sont situés du même côté de ce plan, vers le haut sur la Fig. 2(a,b) à une distance de 0,5–0,6 Å.

Les cycles tétrahydrofuranniques ne sont pas plans (Tableau 4). Pour les deux isomères, le meilleur plan moyen qu'on puisse calculer est défini par les atomes C(6), C(7), C(8) et O(2), et c'est le carbone spirannique C(1) qui s'en écarte de –0,56 Å environ. Les distances au plan moyen du cycle sont comptées positivement pour les atomes situés en avant du plan du Fig. 2(a,b) et négativement dans le cas contraire. L'angle entre les plans moyens des deux cycles tétrahydropyrannique et tétrahydrofurannique est de 66,5 (3)° pour l'isomère *cis* et 64,8 (1)° pour l'isomère *trans*. Il en résulte que l'isomérisation ne provoque pas de modification appréciable dans l'enchaînement des deux cycles. D'autre part, l'isomérisation est bien confirmée par l'examen des distances des atomes d'oxygène pyrannique O(1) et alcoolique

O(11) par rapport au plan moyen du cycle tétrahydrofurannique de chaque isomère (Tableau 4).

Pour les deux isomères les liaisons de substitution du cycle tétrahydropyrannique se font de manière identique: la liaison C(1)–C(6) entre les deux carbones quaternaires (1 et 3') est équatoriale tandis que la liaison C(1)–O(2) entre le carbone (1) et l'oxygène furannique est axiale. Les liaisons avec les groupements OAc sont axiales pour C(2)–O(3), équatoriales pour C(3)–O(5) mais avec une distance de l'atome O(5) relativement élevée par rapport au plan moyen du cycle, et équatoriales pour C(4)–O(7). La partie CH₂–OAc se fixe elle aussi en position équatoriale. Cette disposition des liaisons est étayée par la valeur des distances des atomes substituants par rapport au plan moyen du cycle de chaque isomère (Tableau 4).

Enfin, au sujet de l'empilement des molécules dans le cristal on peut indiquer, pour l'isomère *trans* seulement, qu'il existe une liaison hydrogène unique intermoléculaire parallèlement à l'axe [001]. Elle implique l'atome H(26) de l'hydroxyle alcoolique et on calcule: O(11)–H(26) = 0,82 (4); O(10^l)...H(26) = 2,12 (4); O(11)...O(10^l) = 2,934 (4) Å, avec O(11)–H(26)–O(10^l) = 170 (3)°, l'indice (i) caractérisant la position (x, y, z + 1). On peut noter aussi que l'empilement dans l'isomère *trans* se fait avec une augmentation de volume d'environ 1,3% malgré une diminution de 0,4 Å du paramètre *c* dans la direction de cette liaison hydrogène.

Discussion

La réaction de Norrish II appliquée à l'anomère β (1) conduit donc uniquement à la formation de deux diastéréoisomères (2) au lieu des quatre prévisibles (Fig. 1). L'isomérisation *cis* et *trans* a été établie à partir des résultats de RMN précédemment signalés en série hétérocyclique (Cottier & Descotes, 1977). En RMN de ¹H les constantes de couplage H(2), H(3) de l'ordre de 3 Hz, analogues à celles trouvées par Martin-Lomas (1979) dans le cas de tri-*O*-acétyl-3,4,6 *O*-alkylidène-1,2 α-D-glucopyranose, permettent d'envisager une

conformation bateau du cycle tétrahydropyrannique. La détermination des structures cristallines confirme ces résultats et précise la position de la liaison C(1)O(2) (Fig. 2a), qui ne pouvait être donnée par les méthodes spectrales usuelles. La position 'mât' de cette liaison dans les isomères (2) *cis* et *trans* prouve que la photocyclisation s'effectue avec rétention de configuration.

En conclusion les données spectrales et les déterminations de structure ont permis de décrire avec certitude la structure des spiro-C-1 sucres (2) et de conclure à la stéréospécificité de la photocyclisation de l'(oxo-3 butyl) tétra-*O*-acétyl-2,3,4,6 β-D-glucopyranoside en composés spiranniques (2).

Les calculs ont été effectués sur ordinateur IBM 370-168 à Orsay (CIRCE) par l'intermédiaire du Terminal de l'Institut de Recherches sur la Catalyse de Lyon et à l'aide d'une bibliothèque de programmes classiques organisée par H. Loiseleur au laboratoire de Chimie Analytique II (Quagliéri, Loiseleur & Thomas, 1972).

Références

- BERNASCONI, C., COTTIER, L. & DESCOTES, G. (1977). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 106–112.
- COTTIER, L. & DESCOTES, G. (1977). *J. Heterocycl. Chem.* pp. 1271–1273.
- CRESP, T. M., PROBERT, C. & SONDEHEIMER, F. (1978). *Tetrahedron Lett.* pp. 3955–3958.
- FUKUYAMA, T., AKASAKA, K., KARANEWSKY, D. S., WANG, C. L. J., SCHMID, G. & KISHI, Y. (1979). *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 262–263.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 274–285.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
- JEMINET, G. (1976). *Ann. Biol.* **15**, 449–469.
- MARTIN-LOMAS, M. (1979). Communication privée.
- QUAGLIÉRI, P., LOISELEUR, H. & THOMAS, G. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2583–2590.
- RÉMY, G. (1978). Thèse, Université Lyon I, n° 78.4.
- RÉMY, G., COTTIER, L. & DESCOTES, G. (1979). *Tetrahedron Lett.* pp. 1847–1850.