

## ÉQUILIBRES CONFORMATIONNELS DE GLUCIDES AU NIVEAU DE LIAISONS $\sigma$ $sp^2$ - $sp^3$

PARTIE V\*. DÉRIVÉS 2,3-*O*-ISOPROPYLIDÈNE DE PYRANOSIDES HYBRIDES  $sp^2$  EN C-4. COMPARAISON AVEC LEURS ANALOGUES SATURÉS†

JEAN M. J. TRONCHET‡, FRANÇOISE BARBALAT-REY ET JEAN M. CHALET

Institut de Chimie Pharmaceutique de l'Université, 10, boulevard d'Yvoy, 1205 Genève (Suisse)

(Reçu le 12 décembre 1972; accepté le 2 février 1973)

### ABSTRACT

The conformation in solution of derivatives of methyl hexopyranosides has been studied by n.m.r. The esters of methyl 2,3-*O*-isopropylidene- $\alpha$ -D-manno- and -talopyranosides as well as their 4-deoxy-4-*C*-methyl analog having a *manno* configuration exist mainly in a flattened ( ${}^{4,0}F$ ) chair conformation ( ${}^4C_1$ ). The presence in the *talo* epimer of the 4-deoxy-4-*C*-methyl analog of the bulky methyl group on the *endo* side of the bicyclic system results in a skew form ( ${}^3S_1$ ). The methyl 4-deoxy-2,3-*O*-isopropylidene-4-*C*-methylene- $\alpha$ -D-*lyxo*-hexopyranosides monosubstituted at C-4' adopt, in solution, a conformation close to  ${}^3S_1$ , whichever their configuration (*cis* or *trans*) at the double bond, as indicated by their allylic coupling constants.

### SOMMAIRE

La conformation en solution de dérivés de méthyl-hexopyranosides a été étudiée par r.m.n. Les esters des méthyl-2,3-*O*-isopropylidène- $\alpha$ -D-manno- et -talopyranosides existent principalement dans une conformation chaise ( ${}^4C_1$ ) aplatie ( ${}^{4,0}F$ ). Il en est de même de leur analogue 4-désoxy-4-*C*-méthyle de configuration *manno* alors que pour son épimère *talo*, la présence du volumineux groupement méthyle sur la face *endo* du système bicyclique amène la participation à l'équilibre conformationnel d'une forme croisée ( ${}^3S_1$ ). Les méthyl-4-désoxy-2,3-*O*-isopropylidène-4-*C*-méthylène- $\alpha$ -D-*lyxo*-hexopyranosides monosubstitués en C-4' adoptent en solution une conformation voisine de  ${}^3S_1$  quelle que soit leur configuration (*cis* ou *trans*) au niveau de la double liaison, comme indiqué en particulier par leurs constantes de couplage allyliques.

\*La référence 1 constitue la 4<sup>e</sup> communication de cette série.

†Recherche subventionnée par le Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique (subsides n<sup>os</sup> 2123-69 et 2479-71). La matière de cette communication constitue une partie de la thèse de Doctorat ès Sciences<sup>2</sup> de J.M.C.

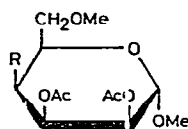
‡Auteur à qui doit être adressée la correspondance relative à cet article.

## INTRODUCTION

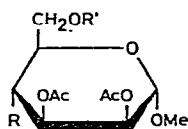
En l'absence de facteurs de complication (atomes de carbone hybridés  $sp^2$ , cycles supplémentaires soudés au cycle principal), les sucres pyraniques existent en solution sous forme de chaises  ${}^4C_1$  \* et  ${}^1C_4$  \* en équilibre. Les techniques de r.m.n. à température variable ont permis de déterminer dans des cas privilégiés les paramètres thermodynamiques et cinétiques de cette interconversion<sup>4</sup> et nos connaissances de ce problème sont maintenant bien établies et ont fait l'objet de revues récentes très documentées<sup>3,5</sup>. Les modifications apportées à l'équilibre conformationnel par l'introduction d'un cycle dioxolanne soudé en C-2-C-3 au cycle pyranique sont par contre beaucoup moins bien connues. Quant aux pyranoses portant un groupement 2,3-*O*-isopropylidène et ayant leur atome C-4 hybridé  $sp^2$ , leur étude conformationnelle n'a jamais, à notre connaissance, été réalisée bien que l'on ait généralement et plus ou moins explicitement admis pour ces composés une conformation chaise (cf. p. ex. Réf. 6). La présence dans ce dernier type de composés d'un atome de carbone  $sp^2$  diminue le nombre des couplages vicinaux, paramètres sur la base desquels ont été effectuées la plupart des analyses conformationnelles en chimie des sucres. Néanmoins, lorsque l'atome de carbone  $sp^2$  porte un groupement méthylène monosubstitué, de nouveaux paramètres sont introduits — constantes de couplage allyliques et déplacements chimiques des protons allyliques — qui, comme nous l'avons montré dans d'autres séries<sup>1,7</sup>, sont très utiles pour l'analyse conformationnelle. Nous nous proposons dans cette communication d'étudier l'incidence de l'introduction d'un groupement 2,3-*O*-isopropylidène sur la conformation de méthylpyranosides de configuration  $\alpha$ -D-*manno* et  $\alpha$ -D-*talo* et de déterminer quelles nouvelles modifications conformationnelles interviennent lorsque l'atome C-4 de ces dérivés 2,3-*O*-isopropylidène est hybridé  $sp^2$ .

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les composés qui font l'objet de cette étude ont été antérieurement décrits<sup>2,8,9</sup>. Il s'agit des méthyl-pyranosides acétylés 1, 2, 3 (Réf. 10) et 4 (série A), des dérivés 2,3-*O*-isopropylidènes 5-10 (série B) et des méthyl-pyranosides à C-4 hybridé  $sp^2$  11-18 (série C).

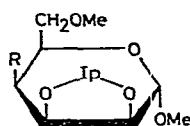


- 1 R = OAc  
2 R = Me

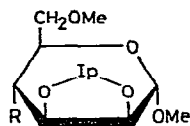


- 3 R = OAc, R' = Ac  
4 R = R' = Me

\*Selon la terminologie de Stoddart, adaptée de Hough et Richardson<sup>3</sup>.



- 5 R = OAc  
 6 R = O<sub>2</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(3,5)  
 7 R = Me



- 8 R = OAc  
 9 R = O<sub>2</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(3,5)  
 10 R = Me

Les composés de la série A adoptent principalement en solution la conformation <sup>4</sup>C<sub>1</sub> comme indiqué, en particulier, par la valeur très faible de J<sub>1,2</sub> (Tableau I). Les paramètres observés diffèrent notablement de ceux que l'on pourrait attendre de chaises parfaites. Ces irrégularités peuvent être expliquées par de légères déformations et par l'influence des substituants électronégatifs.

TABLEAU I

QUELQUES CONSTANTES DE COUPLAGE (EN Hz) DES COMPOSÉS DE LA SÉRIE A<sup>a</sup>

Composé	J <sub>1,2</sub>	J <sub>2,3</sub>	J <sub>3,4</sub>	J <sub>4,5</sub>	J <sub>2,4</sub>	J <sub>4,4'</sub>
1	1,5	3,5	4,0	≈ 2		
2	≈ 1	3,8	5,2	2,6	≈ 1,6	7,0
3	1,5	2,7	7,0	10,5		
4	1,5	3,1	11,5	9,5		7,0

<sup>a</sup>Déterminées à 100 MHz sur une solution dans le chloroforme-*d* à 34°.

TABLEAU II

QUELQUES CONSTANTES DE COUPLAGE (EN Hz) DES COMPOSÉS DE LA SÉRIE B<sup>a</sup>

Composé	J <sub>1,2</sub>	J <sub>2,3</sub>	J <sub>3,4</sub>	J <sub>4,5</sub>	J <sub>4,4'</sub>
5	≈ 0	6,5	5,5	2,0	
6	≈ 0,5	6,5	5,25	2,0	
7 <sup>b</sup>	1,2	7,0	4,0	5,6	7,6
8	≈ 1,0	≈ 6,0	≈ 7,0	10,0	
9	≈ 0,5	5,5	7,4	10,0	
10 <sup>c</sup>	1,0	5,13	9,15	≈ 9,0	6,6

<sup>a</sup>Déterminées à 100 MHz sur une solution dans le chloroforme-*d* à 34°. <sup>b</sup>Spectre calculé à l'aide des programmes NMREN et NMRIT<sup>13</sup>. <sup>c</sup>Sous-spectre H-1, H-2, H-3, H-4 calculé.

Dans la série B, les constantes de couplage des dérivés de configuration α-D-manno (8–10) (Tableau II) sont peu différentes de celles de leurs analogues acétylés, si l'on excepte J<sub>2,3</sub> qui est plus élevé de 2 à 3 Hz et, dans le cas de 10, J<sub>3,4</sub> qui est inférieur de 1,35 Hz. Pour les composés de configuration α-D-talo portant un groupement acyloxy en C-4 (5 et 6), on note une augmentation de J<sub>2,3</sub> (environ 3 Hz) et de

$J_{3,4}$  (environ 1,5 Hz),  $J_{4,5}$  n'étant pas modifié. Par contre, dans le cas de 7 qui porte un groupement méthyle en C-4, on observe une augmentation de  $J_{2,3}$  (3,2 Hz) et  $J_{4,5}$  (3,0 Hz) et une diminution de  $J_{3,4}$  (1,2 Hz). Des spectres de r.m.n. de 8 et 9 enregistrés à des températures variant entre la température ambiante et  $-80^\circ$  ne font apparaître aucune modification des constantes de couplage. Par contre, dans les mêmes conditions,  $J_{4,5}$  de 6 s'annule pour les températures inférieures à  $-30^\circ$  alors que  $J_{4,5}$  de 5 diminue légèrement sans s'annuler.

L'étude par diffraction des rayons X de l'iodhydrate de 1,2-*O*-aminoisopropylidène- $\alpha$ -D-glucopyranose<sup>11</sup> a montré que ce composé, auquel (en solution) une conformation *S* avait été attribuée<sup>12</sup>, existe à l'état cristallin dans une conformation chaise aplatie, compatible d'ailleurs avec les données de r.m.n. En fait, pour les composés de la série B, on peut *a priori* penser que ce sont ces deux types de conformation qui sont les plus probables, en l'occurrence  $^3S_1$  et la conformation chaise aplatie provenant d'une déformation de la chaise  $^4C_1$  par une rotation autour des liaisons C-1-C-2 et C-2-C-3 amenant C-2 dans le plan des atomes C-1, C-3, C-4. Dans ces chaises aplaties, quatre atomes sont situés dans le même plan, les deux atomes restants se trouvant l'un et l'autre du même côté du plan, soit au-dessus, soit en dessous. Nous proposons de représenter ces conformations par la lettre *F* [pour « flattened (chair) »] portant, selon les conventions générales<sup>3</sup> en haut et à gauche ou en bas et à droite les indices des atomes se trouvant respectivement au-dessus ou en dessous du plan de référence. La chaise aplatie définie ci-dessus (Schéma 1) serait donc représentée par le symbole  $^{4,0}F$ .

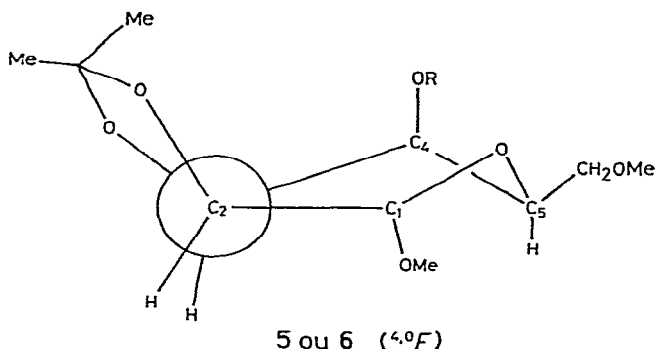


Schéma 1

L'examen des Tableaux I et II montre que, dans la série *manno*, les paramètres des spectres sont en accord avec un léger aplatissement de la chaise  $^4C_1$  lorsqu'on passe des composés de la série A à ceux de la série B, l'angle dièdre H-C-3-C-4-H n'étant que peu (10) ou pas (8 et 9) affecté par la déformation.

Pour les composés de configuration *talo*, la situation est compliquée par le fait que le substituant volumineux fixé en C-4 se trouve sur la face *endo* du cycle pyranique et est susceptible d'interaction stérique défavorable avec le groupement méthyle

*endo* du cycle dioxolanne. Dans la conformation  ${}^4C_1$ , le cycle dioxolanne est bloqué dans une conformation  ${}^3T_2$  (dans laquelle C-3 et C-2 du cycle pyranique sont respectivement au-dessus et en dessous du plan moyen du cycle à cinq atomes), ce qui dirige le groupement méthyle *endo* vers le centre du cycle pyranique. La diminution de l'angle O-C-2-C-3-O restitue sa mobilité au cycle dioxolanne qui peut alors adopter une conformation éloignant son groupement méthyle *endo* du centre, encombré, de la molécule. De plus, l'abaissement en dessous du plan de la molécule de C-4 par passage à une conformation  ${}^3S_1$  a l'effet complémentaire de diriger le groupement méthyle *endo* du groupement *O*-isopropylidène vers C-1 et O-5, zone peu encombrée de la molécule. Il semble bien que les compressions stériques des dérivés *talo* soient réduites par la mise en jeu de ces deux processus.

Les paramètres relatifs à quelques conformations compatibles avec des valeurs respectivement très faibles et élevées de  $J_{1,2}$  et  $J_{2,3}$  sont rassemblés dans le Tableau III.

TABLEAU III

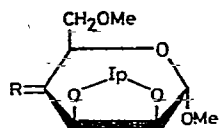
ANGLES DIÈDRES MESURÉS SUR MODÈLES DE DREIDING ( $\phi$ ) ET CONSTANTES DE COUPLAGE VICINALES (en Hz) CALCULÉES<sup>a</sup> POUR CERTAINES CONFORMATIONS DES COMPOSÉS 5 À 7

Angles dièdres ( $\phi$ ) et constantes de couplage vicinales (J)	Conformations			
	${}^3S_1$	${}^0H_5$	${}^{4,0}F$	${}^0H_1$
$\phi_{1,2}$	75	85	80	60
$J_{1,2}$	0,3	-0,2	0	2,0
$\phi_{2,3}$	20	0	20	0
$J_{2,3}$	7,8	9,0	7,8	9,0
$\phi_{3,4}$	70	0	25	0
$J_{3,4}$	0,8	9,0	7,4	9,0
$\phi_{4,5}$	25	60	60	40
$J_{4,5}$	7,4	2,0	2,0	5,2

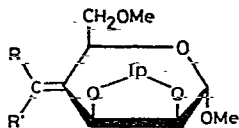
<sup>a</sup>Réf. 14.

Pour les dérivés *talo* portant un groupement acyloxy en C-4 (5 et 6), la conformation qui rend le mieux compte des constantes de couplage observées est la conformation  ${}^{4,0}F$ . Les petits écarts observés et la variation de  $J_{4,5}$  avec la température pourraient s'expliquer par une certaine flexibilité de cette conformation, principalement au niveau de C-4. Pour 7, la valeur relativement faible de  $J_{3,4}$  et la valeur plus élevée de  $J_{4,5}$  doivent correspondre à la participation à l'équilibre de la conformation  ${}^3S_1$ .

En série C la faible valeur de  $J_{1,2}$  et la valeur élevée de  $J_{2,3}$  trouvées pour les dérivés 11-18, très homogènes dans la série, indiquent que tous ces composés doivent exister dans des conformations identiques, ou en tout cas très voisines, dans lesquelles C-1 se trouve en dessous du plan moyen de la molécule. On peut *a priori* envisager soit la conformation  ${}^4C_1$  plus ou moins aplatie qui a été jusqu'à présent admise<sup>6</sup> pour le méthyl-6-désoxy-2,3-*O*-isopropylidène- $\alpha$ -D-*lyxo*-hexopyranos-4-uloside, soit la con-



11 R = O

12 R = NNHC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>(3,5)

13 R = CN, R' = H

14 R = SMe, R' = H

15 R = SO<sub>2</sub>Me, R' = H

16 R = H, R' = CN

17 R = H, R' = SMe

18 R = H, R' = SO<sub>2</sub>Me

formation croisée  $^3S_1$ , soit la conformation bateau  $^{3,0}B$ , soit la conformation demi-chaise  $^0H_1$ . Nous avons rassemblé, dans le Tableau IV, les valeurs des angles dièdres entre protons vicinaux et les constantes de couplage correspondantes<sup>12</sup>; les angles dièdres définissant la position relative de la double liaison et des protons allyliques<sup>15</sup> et les constantes de couplage associées ont été lues sur le diagramme de Newsoroff et Sternhell<sup>15</sup>, ceci pour une conformation  $^4C_1$  aplatie ( $^{4,0}F$ ) et pour les conformations  $^0S_4$  (légèrement différentes de la conformation  $^3S_1$  du fait de l'hybridation  $sp^2$  de C-4),  $^{3,0}B$  et  $^0H_1$ . Dans ce même Tableau IV, nous avons disposé en regard des valeurs des constantes de couplage ainsi estimées ( $J_{est}$ ) les constantes de couplage expérimentales ( $J_{exp}$ ) des composés 11-18. L'examen du tableau montre que seule la conformation  $^0S_4$  (schéma 2) peut être retenue comme probable et qu'en particulier la conformation  $^4C_1$  aplatie ( $^{4,0}F$ ) est incompatible avec les paramètres expérimentaux.

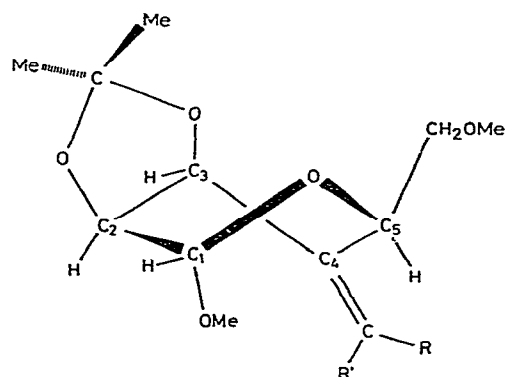
13-18 ( $^0S_4$ )

Schéma 2

Cette attribution de conformation est confirmée par l'étude des déplacements chimiques des protons allyliques. Le fait que les déplacements chimiques de H-3 et H-5 ne soient pas sensiblement affectés par l'électronégativité d'un substituant en C-4' en disposition transoïde indique que les déblindages provoqués par un tel

TABLEAU IV

ANGLES DIÈDRES MESURÉS SUR MODÈLES DE DREIDING ( $\phi$ ), CONSTANTES DE COUPLAGE (EN Hz) CALCULÉES<sup>a</sup> POUR CERTAINES DES CONFORMATIONS POSSIBLES DES COMPOSÉS 13 À 18 ET VALEURS EXPÉRIMENTALES DES CONSTANTES DE COUPLAGE DE CES COMPOSÉS<sup>b</sup>

Angles dièdres ( $\phi$ ) et constantes de couplage calculées (J)	Conformations				Constantes de couplage (J) observées pour les composés							
	<sup>3</sup> O <sub>B</sub>	<sup>9</sup> S <sub>4</sub>	<sup>4</sup> O <sub>F</sub>	<sup>0</sup> H <sub>1</sub>	11	12	13	14 <sup>c</sup>	15 <sup>c</sup>	16	17 <sup>c</sup>	18
$\phi_{1,2}$	95	75	75	75								
$J_{1,2}$	-0,2	0,3	0,3	0,3	0,5	≈ 0	≈ 0,5	< 0,5	0,5	0,5	0,7	< 0,5
$\phi_{2,3}$	20	20	20	10								
$J_{2,3}$	7,8	7,8	7,8	8,7	6,7	7,8	7,5	7,5	7,2	7,5	7,2	7,5
$\phi_{3,4'}$	110	110	160	140								
$J_{3,4'}$ cisolde	0,4	0,4	-2,8	-1,7			0	0	0			
$J_{3,4'}$ transolde	0,3	0,3	-2,5	-2,3						0	0	0
$\phi_{4',5}$	160	130	190	170								
$J_{4',5}$ cisolde	-2,6	-1,2	-2,6	-2,6						1,5	1,1	0,9
$J_{4',5}$ transolde	-2,8	-1,5	-2,8	-2,8			1,5	1,5	1,6			

<sup>a</sup>Réf. 14. <sup>b</sup>Déterminées à 100 MHz sur une solution de chloroforme-*d* à 34°. <sup>c</sup>À 60 MHz. <sup>d</sup>Spectre calculé.

TABLEAU V

DÉPLACEMENTS CHIMIQUES DES PROTONS H-3, H-5 ET H-6 DES COMPOSÉS DE LA SÉRIE C

Composé	H-3	H-5	Différence entre H-3 et H-5	Ha-6	Hb-6	H- $\delta_{moyen}$ <sup>a</sup>	Différence entre H-3 et H- $\delta_{moyen}$
13	5,36	5,13	+0,23	6,14	6,41	6,28	-0,92
16	4,83	5,60	-0,77	6,29	6,50	6,40	-1,57
Différence <sup>b</sup>	+0,53	-0,47	1,00	-0,15	-0,09		0,65
14	5,38	5,37	+0,01	6,27	6,58	6,43	-1,05
17	4,87	5,61	-0,74	6,26	6,73	6,50	-1,63
Différence <sup>b</sup>	+0,51	-0,24	0,75	+0,01	-0,15		0,58
15	5,43	4,51	+0,92	6,06	6,33	6,20	-0,77
18	4,01	5,60	-1,59	6,22	6,55	6,39	-1,38
Différence <sup>b</sup>	+1,42	-1,09	2,51	-0,16	-0,22		0,61

<sup>a</sup>0,5·( $\tau$  Ha-6 +  $\tau$  Hb-6). <sup>b</sup>Différence entre  $\tau$  H-*cis* et  $\tau$  H-*trans*.



substituant lorsqu'il est en disposition cisoïde sont des effets intervenant à travers l'espace et donc utilisables pour des attributions configurationnelles<sup>2,8</sup> et conformationnelles. Ces effets de déblindage sont portés dans le Tableau V. Nous avons montré<sup>7</sup> qu'on peut estimer respectivement à 0,40–0,50 p.p.m. et 1,00–1,50 p.p.m. les déblindages provoqués au niveau d'un proton par les groupements cyano et méthylsulfonyl en disposition *cis*-1,3-diaxiale. Les données du Tableau V montrent que H-3 est sensiblement dans le plan de la double liaison, que H-5 en est légèrement distant et que Ha-6 et Hb-6 en sont très éloignés.

Des spectres de r.m.n. de **16** effectués entre la température ambiante et  $-90^{\circ}$  ne font apparaître aucune modification de ses constantes de couplage, ce qui est en faveur de la pureté conformationnelle du composé\*. L'influence faible, voire négligeable, de la configuration au niveau de la double liaison sur la conformation de la molécule donne à penser que la conformation de la cétone **11** et de l'hydrazone **12** est la même que celles des autres composés de la série. En plus les sucres insaturés ramifiés, du fait des informations fournies par les constantes de couplage allyliques, peuvent être utilisés comme des « indicateurs de conformation » pour des composés voisins comportant également un carbone hybridé  $sp^2$ , mais dont l'atome juxtaposé ne porte pas d'atome d'hydrogène.

## CONCLUSIONS

La présence d'un groupement 2,3-*O*-isopropylidène sur un méthyl- $\alpha$ -D-mannou ou talopyranoside provoque un aplatissement de la chaise  ${}^4C_1$ , l'existence d'un substituant volumineux en C-4 amenant dans la série *talo* la participation à l'équilibre conformationnel de la forme croisée  ${}^3S_1$ . La présence simultanée d'un groupement 2,3-*O*-isopropylidène et d'une hybridation  $sp^2$  en C-4 entraîne, pour un méthyl- $\alpha$ -D-lyxopyranoside, l'adoption d'une conformation croisée  ${}^0S_4$ .

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les spectres de r.m.n. ont été effectués sur des solutions (10–20 %) dans le chloroforme-*d*, sauf dans le cas des expériences à basse température où le solvant a été l'acétone-*d*<sub>6</sub>. Le tétraméthylsilane ( $\tau = 10,00$ ) a servi d'étalon interne. Les constantes de couplage ont été déterminées sur des expansions du spectre (1 Hz  $\geq$  0,45 cm). Lorsque nécessaire, les attributions ont été confirmées par double résonance. Les spectres à 60 MHz ont été effectués à  $35^{\circ}$  sur appareil Perkin-Elmer R12 et les spectres à 100 MHz à  $34^{\circ}$  (sauf pour les expériences à basses températures) sur appareil Varian XL 100.

\*Note ajoutée le 22 mai 1973 : L'étude cristallographique<sup>16</sup> de **13** indique que ce composé existe, à l'état solide, dans la conformation  ${}^0S_4$ .

## REMERCIEMENTS

Nous remercions le Dr. U. Burger (Département de Chimie Organique, Genève) pour l'enregistrement des spectres de r.m.n. à 100 MHz.

## RÉFÉRENCES

- 1 J. M. J. TRONCHET, F. BARBALAT-REY, J. M. BOURGEOIS, R. GRAF ET J. TRONCHET, *Helv. Chim. Acta*, 55 (1972) 803.
- 2 J. M. CHALET, Thèse de Doctorat ès Sciences n° 1583, Université de Genève, Suisse, 1971.
- 3 J. F. STODDART, *Stereochemistry of Carbohydrates*, Wiley-Interscience, New-York, 1971, p. 99; L. HOUGH ET A. C. RICHARDSON in S. COFFEY (Ed.), *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*; Vol. IF, Elsevier, Amsterdam, 1967, p. 90.
- 4 P. L. DURETTE, D. HORTON ET N. S. BHACCA, *Carbohydr. Res.*, 10 (1969) 565.
- 5 P. L. DURETTE ET D. HORTON, *Advan. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 26 (1971) 49.
- 6 P. M. COLLINS ET W. G. OVEREND, *J. Chem. Soc.*, (1965) 1912.
- 7 J. M. J. TRONCHET ET B. BAEHLER, *Helv. Chim. Acta*, 54 (1971) 546.
- 8 J. M. J. TRONCHET ET J. M. CHALET, *Helv. Chim. Acta*, 53 (1970) 364; *Carbohydr. Res.*, 24 (1972) 263; *ibid.*, 24 (1972) 283.
- 9 J. M. J. TRONCHET, J. M. BOURGEOIS, J. M. CHALET, R. GRAF, R. GURNY ET J. TRONCHET, *Helv. Chim. Acta*, 54 (1971) 687.
- 10 J. K. DALE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 46 (1924) 1046; W. N. HAWORTH, E. L. HIRST ET J. I. WEBB, *J. Chem. Soc.*, (1930) 651.
- 11 J. TROTTER ET J. K. FAWCETT, *Acta Cryst.*, 21 (1966) 366.
- 12 B. COXON ET L. D. HALL, *Tetrahedron*, 20 (1964) 1685.
- 13 J. D. SWALEN ET C. A. REILLY, *J. Chem. Phys.*, 37 (1962) 21.
- 14 R. J. ABRAHAM, L. D. HALL, L. HOUGH ET K. A. McLAUCHLAN, *J. Chem. Soc.*, (1962) 3699.
- 15 G. P. NEWSOROFF ET S. STERNHELL, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 6117.
- 16 G. BERNARDINELLI, R. GERDIL ET J. M. J. TRONCHET, résultats non publiés.