

## Note

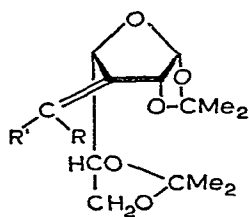
**3-Désoxy-3-*C*-halogénométhylène-1,2:5,6-di-*O*-isopropylidène- $\alpha$ -D-xylo-hexofuranoses\***

JEAN M. J. TRONCHET† ET DOMINIQUE SCHWARZENBACH

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

(Reçu le 7 mai 1974; accepté le 18 juillet 1974)

Nous avons antérieurement rapporté la synthèse de 3-désoxy-3-*C*-halogénométhylène-1,2:5,6-di-*O*-isopropylidène- $\alpha$ -D-ribo-hexafuranoses<sup>2</sup> et décrivons ci-après la préparation de leurs épimères *xylo* 1-8 obtenus avec des rendements compris entre 31 et 65 % par traitement du 1,2:5,6-di-*O*-isopropylidène- $\alpha$ -D-xylo-hexofuranos-3-ulose<sup>3</sup> (9) par un certain nombre d'halogénométhylènetriphénylphosphoranes.



- |   |            |
|---|------------|
| 1 | R=R'=Br    |
| 2 | R=R'=Cl    |
| 3 | R=H, R'=Br |
| 4 | R=Br, R'=H |
| 5 | R=H, R'=Cl |
| 6 | R=Cl, R'=H |
| 7 | R=H, R'=I  |
| 8 | R=I, R'=H  |

Le dibromométhylènetriphénylphosphorane nécessaire à la préparation de 1 a été obtenu par traitement de tétrabromométhane par de la triphénylphosphine mais, dans tous les autres cas, il s'est avéré que la meilleure technique était celle qui consiste à faire réagir la triphénylphosphine sur un halogénocarbène formé *in situ* selon Seyferth *et al.*<sup>4</sup> à partir du dihalogénométhylphénylmercure correspondant (un trihalogénométhylphénylmercure pour la préparation de 2). Les isomères *cis*<sup>†</sup> et *trans*<sup>‡</sup> des composés 3-8 ont été séparés par c.c.m. Les alcènes 1-8 sont tous des solides cristallins. Leur configuration a été établie par l'application de règles que nous avons précédemment énoncées<sup>2,3,5</sup>. Ainsi, l'absence de couplage «isopropylidénique» (<sup>4</sup>J<sub>2,4</sub> < 0,5 Hz) dans le spectre de r.m.n. des composés 1 à 8 prouve leur configuration *xylo*. L'attribution de la configuration au niveau de la double liaison des composés 3-8 est

\*Utilisation d'ylides du phosphore en chimie des sucres. Partie XXII. Pour la 21<sup>ème</sup> communication voir Réf. 1. Recherche subventionnée par le Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique (Subsides n° 2479-71 et 2845-73).

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

‡Nous appelons *cis* les composés dans lesquels H-3' et C-2 sont en relation *cis*.

faite en se basant sur certaines données de r.m.n. et sur le pouvoir rotatoire. Le premier critère utilisable est la valeur de  $\tau$  H-2 et  $\tau$  H-4, l'halogène déblindant celui des deux protons H-2 et H-4 avec lequel il se trouve en relation cisoïde. Nous avons montré<sup>3,5</sup> que pour les composés de cette série la conformation du cycle furannique était conditionnée par la configuration en C-3'. Les isomères *trans* existent dans une conformation voisine de  $^1E$ . Cette conformation est interdite aux isomères *cis* du fait de la compression stérique qui, dans ce cas, existerait entre les substituants de C-3' et C-4 et ces composés adoptent une conformation plutôt voisine de  $^1T_2$ . Cette différence de conformation entraîne deux conséquences. La constante de couplage allylique  $^4J_{2,3'}$  est toujours plus faible pour les isomères *cis* que pour les isomères *trans* et est généralement invisible dans le spectre de ces premiers composés. Le pouvoir rotatoire des isomères *cis* est toujours notablement inférieur à celui des isomères *trans*. Dans tous les cas où nous avons effectué des mesures de dispersion rotatoire optique<sup>3</sup>, nous avons noté un effet Cotton négatif dans la série *cis*, positif dans la série *trans*. Ces quelques observations établissent sans ambiguïté la configuration des composés 3-8 au niveau de leur double liaison.

Nous avons noté pour les épimères *ribo* des composés 3-8 que la configuration en C-3' avait une incidence très importante sur la conformation au niveau de la liaison C-4-C-5, les composés portant sur leur atome de carbone C-3' un substituant volumineux en relation cisoïde avec H-4 présentant une faible constante de couplage  $J_{4,5}$  (2,8-4,0 Hz), alors que pour ceux portant à cette position un atome d'hydrogène cette constante de couplage était plus élevée (> 5,0 Hz). Dans la série *xylo*, les différences sont moins accusées et sans doute difficilement utilisables pour une attribution de configuration, mais il est intéressant de noter que c'est la situation inverse qui prévaut. Une autre régularité existe dans cette série : la valeur de  $\tau$  H-3' est plus faible pour les composés *cis* que pour leur isomère *trans* alors que c'était l'inverse dans la série *ribo*, sauf pour les dérivés iodométhyléniques.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

*Méthodes générales*<sup>6</sup>. — Le solvant de c.c.m. (analytique et préparative) était l'éther-hexane (1:1, v/v).

*3-C-Dibromométhylène-3-désoxy-1,2:5,6-di-O-isopropylidène- $\alpha$ -D-xylo-hexofuranose (1)*. — À une solution, maintenue à 0°, sous azote et à l'abri de la lumière, de tétrabromométhane (1,3 g, 4 mmoles) dans le dichlorométhane anhydre (10 ml) on ajoute une solution de triphénylphosphine (2,1 g, 8 mmoles) dans le dichlorométhane anhydre (7,5 ml). À la solution de dibromométhylènetriphénylphosphorane<sup>7</sup> ainsi obtenue, on ajoute goutte à goutte à 0° une solution de 1,2:5,6-di-O-isopropylidène- $\alpha$ -D-xylo-hexofuranose-3-ulose (9, 400 mg, 1,55 mmole) dans le dichlorométhane anhydre (10 ml). Après 15 min, on ajoute 150 ml de pentane, filtre et lave le résidu par 25 ml de pentane. Les extraits organiques réunis, concentrés, soumis à une c.c.p. fournissent 255 mg (41 %) de 1, p.f. 106,3-107,6°;  $[\alpha]_D^{23} + 8,5^\circ$  (c 0,9, chloroforme); c.c.m. :  $R_F$  0,53; c.g.l. :  $V_{RR}^{180^\circ}$  4,33; spectre u.v. :  $\lambda_{\max}^{EtOH}$  (e) 228 nm (2800); spectre i.r. :

$\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  1642 (C=C), 1370 et 1380  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CMe}_2$ ); données de r.m.n. (90 MHz) :  $\tau$  4,10 (d, 1p,  $J_{1,2}$  4,3 Hz, H-1), 4,96 (d, 1p, H-2), 5,31 (d, 1p,  $J_{4,5}$  7,5 Hz, H-4), 5,44 (q, 1p,  $J_{5,6}$  7,2 Hz, H-5), 5,99 (d, 2p, H<sub>2</sub>-6), 8,39, 8,52, 8,61 et 8,65 (4s, 4  $\times$  3p,  $\text{CMe}_2$ ); s.m. : 101 (100), 55 (14,8), 59 (13), 73 (9,6), 72 (6), 61 (5,9), 399 (4,1) ( $\text{M}^+ - \text{Me}^\cdot$ ), 83 (3,6), 115 (3,4), 119 (2,9) ... 397 (2,1) ( $\text{M}^+ - \text{Me}^\cdot$ ) ... 401 (2) ( $\text{M}^+ - \text{Me}^\cdot$ ).

*Anal.* Calc. pour  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{O}_5$  (414,10) : C, 37,71; H, 4,38; Br, 38,59. Trouvé : C, 37,64; H, 4,55; Br, 38,64.

*3-C-Dichlorométhylène-3-désoxy-1,2:5,6-di-O-isopropylidène- $\alpha$ -D-xylo-hexofuranose (2).* — Une solution de **9** (300 mg, 1,16 mmole), triphénylphosphine (2,62 g, 10 mmoles) et de trichlorométhylphénylmercure<sup>8</sup> (2,77 g, 7 mmoles) dans le xylène (7 ml) est maintenue à 90° pendant 3 h. Le milieu réactionnel est filtré et le résidu lavé à l'éther (3  $\times$  10 ml). Les extraits organiques réunis concentrés sont soumis à une c.c.p. La recristallisation (éther-éther de pétrole) du produit obtenu fournit 136 mg (40 %) de **2**, p.f. 86–87°;  $[\alpha]_{\text{D}}^{23} + 10,8^\circ$  (c 0,9, chloroforme), c.c.m. :  $R_F$  0,5; c.g.l. :  $V_{\text{RR}}^{170^\circ}$  1,79; spectre u.v. :  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$  (e) 231,5 nm (372); spectre i.r. :  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  1648 (C=C), 1373 et 1384  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CMe}_2$ ); données de r.m.n. (90 MHz) :  $\tau$  4,14 (d, 1p,  $J_{1,2}$  4,1 Hz, H-1), 4,91 (d, 1p, H-2), 5,25 (d, 1p,  $J_{4,5}$  7,7 Hz, H-4), 5,50 (dt, 1p,  $J_{5,6a}$  5,0 Hz,  $J_{5,6b}$  8,1 Hz, H-5), 6,03 (dd, 1p,  $J_{6a,6b}$  8,4 Hz, H<sub>a</sub>-6), 6,08 (dd, 1p, H<sub>b</sub>-6), 8,42, 8,54, 8,63 et 8,66 (4s, 4  $\times$  3p,  $\text{CMe}_2$ ); s.m. : 101 (100), 309 (9,9) ( $\text{M}^+ - \text{Me}^\cdot$ ), 311 (6,4) ( $\text{M}^+ - \text{Me}^\cdot$ ), 73 (6,4), 102 (6,2), 55 (5), 59 (4,7), 191 (3,7), 251 (3,5), 193 (2,3) ... 313 (1,1) ( $\text{M}^+ - \text{Me}^\cdot$ ).

*Anal.* Calc. pour  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{O}_5$  (325,19) : C, 48,02; H, 5,58; Cl, 21,80. Trouvé : C, 48,02; H, 5,79; Cl, 21,93.

*Bromométhylation de 9.* — Une solution de dibromométhylphénylmercure<sup>4</sup> (2,2 g, 6 mmoles), de triphénylphosphine (1,83 g, 7 mmoles) et de **9** (400 mg, 1,55 mmole) dans le xylène (5 ml) est maintenue à 90° pendant 4 h. Le mélange réactionnel est alors filtré à chaud et le résidu lavé à l'éther (4  $\times$  10 ml). Les extraits organiques réunis sont filtrés à nouveau, concentrés et soumis à une c.c.p. qui fournit deux fractions constituées respectivement des composés **3** (42,5 %) et **4** (57,5 %). Rendement total : 339 mg (65 %).

*cis-3-C-Bromométhylène-3-désoxy-1,2:5,6-di-O-isopropylidène- $\alpha$ -D-xylo-hexofuranose (3).* — Ce produit a été obtenu comme décrit ci-dessus, p.f. 116–117°;  $[\alpha]_{\text{D}}^{23} - 75,1^\circ$  (c 1,0, chloroforme); c.c.m. :  $R_F$  0,4; c.g.l. :  $V_{\text{RR}}^{170^\circ}$  2,49; spectre u.v. :  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$  (e) 227 nm (679); spectre i.r. :  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  1655 (C=C), 1366 et 1378  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CMe}_2$ ); données de r.m.n. (90 MHz) :  $\tau$  3,33 (d, 1p,  $J_{3',4}$  1,8 Hz, H-3'), 4,16 (d, 1p,  $J_{1,2}$  3,8 Hz, H-1), 5,15 (d, 1p, H-2), 5,27 (dd, 1p,  $J_{4,5}$  8,0 Hz, H-4), 5,45 (m, 1p,  $J_{5,6a}$  6,0 Hz,  $J_{5,6b}$  7,7 Hz, H-5), 5,97 (dd, 1p,  $J_{6a,6b}$  8,3 Hz, H<sub>a</sub>-6), 6,02 (dd, 1p, H<sub>b</sub>-6), 8,42, 8,53, 8,63 et 8,69 (4s, 4  $\times$  3p,  $\text{CMe}_2$ ); s.m. : 101 (100), 319 (7,8) ( $\text{M}^+ - \text{Me}^\cdot$ ), 321 (7,5) ( $\text{M}^+ - \text{Me}^\cdot$ ), 73 (6,9), 55 (6,2), 102 (5,6), 72 (4,4), 59 (4,4), 255 (4,1), 201 (3,1).

*Anal.* Calc. pour  $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{BrO}_5$  (335,20) : C, 46,58; H, 5,71; Br, 23,84. Trouvé : C, 46,55; H, 5,85; Br, 23,83.

*trans-3-C-Bromométhylène-3-désoxy-1,2:5,6-di-O-isopropylidène- $\alpha$ -D-xylo-hexofuranose (4).* — Ce produit a été obtenu comme décrit ci-dessus, p.f. 89–90°;  $[\alpha]_{\text{D}}^{23} + 91,1^\circ$  (c 1,3, chloroforme); c.c.m. :  $R_F$  0,52; c.g.l. :  $V_{\text{RR}}^{170^\circ}$  1,94; spectre u.v. :  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$  (e)

230,5 nm (430); spectre i.r. :  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  1648 (C=C), 1368 et 1382  $\text{cm}^{-1}$  (CMe<sub>2</sub>); données de r.m.n. (90 MHz) :  $\tau$  3,51 (t, 1p,  $J_{2,3'}$  1,3 Hz,  $J_{3',4}$  1,7 Hz, H-3'), 4,18 (d, 1p,  $J_{1,2}$  3,9 Hz, H-1), 4,91 (dd, 1p, H-2), 5,41 (dd, 1p,  $J_{4,5}$  6,4 Hz, H-4), 5,62 (q, 1p,  $J_{5,6a}$  5,9 Hz,  $J_{5,6b}$  7,0 Hz, H-5), 5,98 (dd, 1p,  $J_{6a,6b}$  8,2 Hz, H<sub>a</sub>-6), 6,21 (dd, 1p, H<sub>b</sub>-6), 8,43, 8,58, 8,63 et 8,64 (4s, 4  $\times$  3p, CMe<sub>2</sub>); s.m. : 101 (100), 102 (5,9), 255 (5), 319 (4,9) ( $\text{M}^{\ddagger} - \text{Me}^{\cdot}$ ), 321 (4,7) ( $\text{M}^{\ddagger} - \text{Me}^{\cdot}$ ), 73 (4), 59 (3,3), 139 (3,1), 203 (2,8), 201 (2,8).

*Anal.* Calc. pour C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>BrO<sub>5</sub> (335,20) : C, 46,58; H, 5,71; Br, 23,84. Trouvé : C, 46,46; H, 5,69; Br, 23,94.

*Chlorométhylénation de 9.* — Une solution de dichlorométhylphénylmercure<sup>4</sup> (1,96 g, 6 mmoles), de triphénylphosphine (1,83 g, 7 mmoles) et de 9 (400 mg, 1,55 mmole) dans le xylène (7 ml) est maintenue pendant 3 h à 80°. Le mélange réactionnel est alors refroidi, filtré et le résidu lavé par 20 ml d'éther. Les extraits organiques réunis sont concentrés et soumis à une c.c.p. qui fournit deux fractions constituées respectivement des composés 5 (58 %) et 6 (42 %). Rendement total : 221 mg (49 %).

*cis-3-C-Chlorométhylène-3-désoxy-1,2:5,6-di-O-isopropylidène- $\alpha$ -D-xylo-hexofuranose (5).* — Ce composé est préparé comme décrit ci-dessus, p.f. 87,5–89°;  $[\alpha]_{\text{D}}^{23} - 55,6^{\circ}$  (c 1,0, chloroforme); c.c.m. :  $R_F$  0,45; c.g.l. :  $V_{RR}^{170^{\circ}}$  1,57; spectre u.v. :  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$  (e) 227,5 nm (291); spectre i.r. :  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  1669 (C=C), 1369 et 1380  $\text{cm}^{-1}$  (CMe<sub>2</sub>); données de r.m.n. (90 MHz) :  $\tau$  3,51 (d, 1p,  $J_{3',4}$  1,8 Hz, H-3'), 4,16 (d, 1p,  $J_{1,2}$  3,8 Hz, H-1), 5,12 (d, 1p, H-2), 5,18 (dd, 1p,  $J_{4,5}$  7,9 Hz, H-4), 5,49 (m, 1p,  $J_{5,6} \approx 7$  Hz, H-5), 6,03 (d, 2p, H<sub>2</sub>-6), 8,41, 8,52, 8,62 et 8,67 (3s, 4  $\times$  3p, CMe<sub>2</sub>); s.m. : 101 (100), 157 (10,5), 275 (8,6) ( $\text{M}^{\ddagger} - \text{Me}^{\cdot}$ ), 102 (6,2), 73 (4,7), 59 (4,4), 72 (3,6), 217 (3,3), 159 (2,9), 277 (2,7) ( $\text{M}^{\ddagger} - \text{Me}^{\cdot}$ ).

*Anal.* Calc. pour C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>ClO<sub>5</sub> (290,75) : C, 53,70; H, 6,59; Cl, 12,19. Trouvé : C, 53,58; H, 6,53; Cl, 12,08.

*trans-3-C-Chlorométhylène-3-désoxy-1,2:5,6-di-O-isopropylidène- $\alpha$ -D-xylo-hexofuranose (6).* — Ce composé est préparé comme décrit ci-dessus, p.f. 74–75°;  $[\alpha]_{\text{D}}^{23} + 75,9^{\circ}$  (c 1,0, chloroforme); c.c.m. :  $R_F$  0,33; c.g.l. :  $V_{RR}^{170^{\circ}}$  1,21; spectre u.v. :  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$  (e) 229 nm (314); spectre i.r. :  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  1650 (C=C), 1365 et 1378  $\text{cm}^{-1}$  (CMe<sub>2</sub>); données de r.m.n. (90 MHz) :  $\tau$  3,67 (t, 1p,  $J_{2,3'}$  1,2 Hz,  $J_{3',4}$  1,6 Hz, H-3'), 4,20 (d, 1p,  $J_{1,2}$  3,8 Hz, H-1), 4,83 (dd, 1p, H-2), 5,37 (dd, 1p,  $J_{4,5}$  6,3 Hz, H-4), 5,62 (q, 1p,  $J_{5,6a}$  6,2 Hz,  $J_{5,6b}$  7,2 Hz, H-5), 5,99 (dd, 1p,  $J_{6a,6b}$  8,2 Hz, H<sub>a</sub>-6), 6,23 (dd, 1p, H<sub>b</sub>-6), 8,44, 8,58, 8,63 et 8,64 (4s, 4  $\times$  3p, CMe<sub>2</sub>); s.m. : 101 (100), 275 (6,6) ( $\text{M}^{\ddagger} - \text{Me}^{\cdot}$ ), 102 (5,3), 157 (5,1), 72 (4,2), 59 (3,8), 277 (2,3), ( $\text{M}^{\ddagger} - \text{Me}^{\cdot}$ ), 39 (2,1), 131 (1,9), 55 (1,9).

*Anal.* Calc. pour C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>ClO<sub>5</sub> (290,75) : C, 53,70; H, 6,59; Cl, 12,19. Trouvé : C, 53,64; H, 6,75; Cl, 12,16.

*Iodométhylénation de 9.* — Une solution de diiodométhylphénylmercure<sup>4</sup> (2,29 g, 6 mmoles), de triphénylphosphine (1,83 g, 7 mmoles) et de 9 (466 mg, 1,82 mmole) dans le xylène (5 ml) est maintenue pendant 4 h à 80°, refroidie et filtrée. Le résidu est lavé avec 30 ml d'éther et les extraits organiques réunis concentrés sont soumis à une c.c.p. qui fournit deux fractions constituées respectivement de 7 (36 %) et de 8 (64 %). Rendement total : 213 mg (31 %).

*cis-3-Désoxy-4-C-iodométhylène-1,2:5,6-di-O-isopropylidène- $\alpha$ -D-xylo-hexofura-*

*nose* (7). — Ce composé a été obtenu comme décrit ci-dessus, p.f. 125–127°;  $[\alpha]_D^{22}$  –61,4° (c, 1,0, chloroforme); c.c.m. :  $R_F$  0,43; c.g.l. :  $V_{RR}^{175^\circ}$  4,18; spectre u.v. :  $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$  (ε) 228 nm (4433); spectre i.r. :  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  1637 (C=C), 1366 et 1380  $\text{cm}^{-1}$  (CMe<sub>2</sub>); données de r.m.n. (90 MHz) : τ 3,14 [m, largeur à mi-hauteur 2,6 Hz, non affecté par l'irradiation de H-2 devenant un singulet fin (1,3 Hz) par irradiation du massif H-4–H-5, 1p,  $J_{3',4} \approx 1,3$  Hz, H-3'], 4,13 (d, 1p,  $J_{1,2}$  3,9 Hz, H-1), 5,14 (d, 1p, H-2), 5,32–5,46 (m, 2p, H-4 et H-5), 5,80–6,11 (m, 2p, H<sub>2</sub>-6), 8,39, 8,49, 8,60 et 8,67 (4s, 4×3p, CMe<sub>2</sub>); s.m. : 101 (100), 367 (9,5) (M<sup>+</sup> – Me·), 73 (6,8), 102 (6,3), 139 (3,2), 255 (3,2), 122 (2,8), 72 (2,5), 249 (2,5), 309 (1,6).

*Anal.* Calc. pour C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>IO<sub>5</sub> (382,20) : C, 40,85; H, 5,01; I, 33,20. Trouvé : C, 40,85; H, 5,19; I, 33,21.

*trans-3-Désoxy-3-C-iodométhylène-1,2:5,6-di-O-isopropylidène-α-D-xylo-hexofuranose* (8). — Ce composé a été obtenu comme décrit ci-dessus, p.f. 111–112,7°;  $[\alpha]_D^{22}$  +93,4° (c 1,0, chloroforme); c.c.m. :  $R_F$  0,55; c.g.l. :  $V_{RR}^{175^\circ}$  2,84; spectre u.v. :  $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$  (ε) 229,5 nm (8434); spectre i.r. :  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  1635 (C=C), 1366 et 1378  $\text{cm}^{-1}$  (CMe<sub>2</sub>); données de r.m.n. (90 MHz) : τ 3,38 (t, 1p,  $J_{2,3'}$  1,1 Hz,  $J_{3',4}$  1,5 Hz, H-3'), 4,16 (d, 1p,  $J_{1,2}$  3,8 Hz, H-1), 5,06 (dd, 1p, H-2), 5,41 (dd, 1p,  $J_{4,5}$  6,6 Hz, H-4), 5,60 (m, 1p,  $J_{5,6a}$  5,9 Hz,  $J_{5,6b}$  7,1 Hz, H-5), 5,99 (dd, 1p,  $J_{6a,6b}$  8,3 Hz, H<sub>a</sub>-6), 6,20 (dd, 1p, H<sub>b</sub>-6), 8,40, 8,56, 8,60 et 8,62 (4s, 4×3p, CMe<sub>2</sub>); s.m. : 101 (100), 367 (11,2) (M<sup>+</sup> – Me·), 255 (5,1), 102 (4,5), 122 (3,9), 139 (3,9), 249 (3,4), 73 (3,4), 197 (2,2), 195 (1,7).

*Anal.* Calc. pour C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>IO<sub>5</sub> (382,20) : C, 40,85; H, 5,01; I, 33,20. Trouvé : C, 40,80; H, 5,27; I, 33,44.

#### REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient vivement le Professeur A. Buchs et M. A. Glangetas pour les s.m., le Dr Françoise Barbalat-Rey pour le calcul de certains des spectres de r.m.n., le Dr K. Eder pour les analyses élémentaires, M. G. Moret et M<sup>lle</sup> D. Argo pour leur assistance technique.

#### RÉFÉRENCES

- 1 J. M. J. TRONCHET, T. NGUYEN-XUAN ET M. M. ROUILLER, *Carbohydr. Res.*, 36 (1974) 404–407.
- 2 J. M. J. TRONCHET, J.-M. BOURGEOIS ET D. SCHWARZENBACH, *Carbohydr. Res.*, 28 (1973) 129–134; J. M. J. TRONCHET ET D. SCHWARZENBACH, *ibid.*, 30 (1973) 395–399.
- 3 J. M. J. TRONCHET, J.-M. BOURGEOIS, R. GRAF ET J. TRONCHET, *C. R. Acad. Sci., Paris, Ser. C*, 269 (1969) 420–423; J. M. J. TRONCHET ET J.-M. BOURGEOIS, *Helv. Chim. Acta*, 53 (1970) 1463–1478.
- 4 D. SEYFERTH ET H. D. SIMMONS, *J. Organomet. Chem.*, 6 (1966) 306–315; D. SEYFERTH, H. D. SIMMONS ET G. SINGH, *J. Organomet. Chem.*, 3 (1965) 337–339.
- 5 J. M. J. TRONCHET, F. BARBALAT-REY, J.-M. BOURGEOIS, R. GRAF ET J. TRONCHET, *Helv. Chim. Acta*, 55 (1972) 803–814.
- 6 J. M. J. TRONCHET ET J. TRONCHET, *Carbohydr. Res.*, 33 (1974) 237–248.
- 7 C. RAULET ET E. LEVAS, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 2598–2606.
- 8 T. J. LOGAN, *Org. Syn.*, 46 (1966) 98–101.