

$m = 71$  et  $m = 72$ . Les résultats obtenus en posant  $n = 8$ ,  $k = 5$ ,  $N_H = 5$  et  $N_D = 3$  sont:

$$\text{Ion } m = 69: I_0 = C_0^3 \times C_5^5/C_5^8 = 1,8\%$$

$$\text{Ion } m = 70: I_1 = C_1^3 \times C_4^5/C_5^8 = 26,8\%$$

$$\text{Ion } m = 71: I_2 = C_2^3 \times C_3^5/C_5^8 = 53,6\%$$

$$\text{Ion } m = 72: I_3 = C_3^3 \times C_2^5/C_5^8 = 17,8\%$$

On obtiendrait évidemment le même résultat en considérant non pas les ions formés mais les fragments perdus. Pour l'exemple décrit ici on aurait alors  $k = 3$ . On obtient alors le pourcentage d'élimination de respectivement  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{CH}_2\text{D}^+$ ,  $\text{CHD}_2^+$  et  $\text{CD}_3^+$  à partir de l'ion  $\text{C}_5\text{H}_5\text{D}_3\text{O}^+$ . Par exemple, dans le cas de la perte du radical  $\text{CH}_2\text{D}^+$  avec formation de l'ion de masse  $m = 71$  on aurait:

$$\% \text{ d'élimination} = C_1^3 \times C_2^5/C_5^8 = 53,6\%$$

Les valeurs qui figurent dans le tableau 5 ont été calculées par cette méthode.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. D. Roberts & Ch. W. Sauer, J. Amer. chem. Soc. 71, 3925 (1949).  
 [2] A. Streitwieser, R. H. Jagow, R. C. Fahey & S. Suzuki, J. Amer. chem. Soc. 80, 2326 (1958).  
 [3] R. U. Lemieux & J. W. Lown, Canad. J. Chemistry 42, 893 (1964).  
 [4] E. W. Garbisch, J. org. Chemistry 30, 2109 (1965).  
 [5] R. M. Acheson, J. chem. Soc. 1956, 4232.  
 [6] J. Dale, J. chem. Soc. 1961, 910.  
 [7] A. Buchs, Helv. 51, 688 (1968); M. K. Styrong & C. Djerassi, Org. Mass Spectrom. 2, 631 (1969).  
 [8] H. Budzikiewicz, C. Djerassi & D. H. Williams, 'Mass Spectrometry of Organic Compounds', p. 107, Holden-Day, San Francisco 1967.

## 55. Equilibres conformationnels de dérivés de sucres à insaturation terminale

par J.M.J. Tronchet et Br. Baehler

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

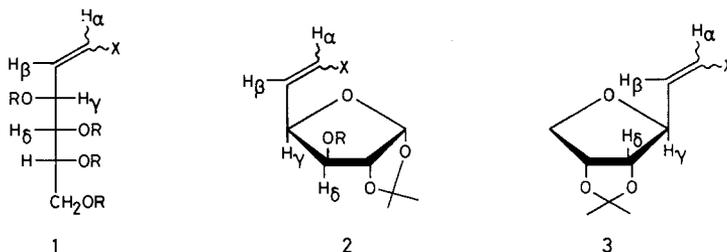
(13 I 71)

*Summary.* The conformation in solution of several unsaturated sugars of the general type  $\text{XHC}=\text{CH}$ -glycosyl has been studied by NMR. In the *trans* series, the population of the sterically permitted *gauche* conformer increases with the *M*-ability of X. In the *cis* series, the population of the *trans* conformer increases with the space requirements of X. These phenomena are discussed.

Notre laboratoire est engagé [1] dans l'étude de réactions de la double liaison de sucres insaturés, des types 1, 2 et 3 (v. Schéma 1), et, en particulier de réactions de cyclo-additions dipolaires-1,3 dont on sait [2] qu'elles possèdent des énergies d'activation peu élevées. Les deux faces des doubles liaisons considérées sont diastéréotopiques selon la définition de *Mislow & Raban* [3] et les cycloadditions auxquelles elles donnent lieu conduisent à deux diastéréoisomères.

Bien que, théoriquement, la libre rotation autour de la simple liaison  $C_{\beta}-C_{\gamma}$  entre le système insaturé et le reste de la molécule n'annule pas la non-équivalence des faces, les différences stéréodynamiques de celles-ci ne seront pas forcément très accusées, et l'extension et le sens de l'induction asymétrique dépendront de deux facteurs: l'énergie libre relative des différents états de transition possibles; l'équilibre conformationnel des sucres insaturés de départ. La position de l'équilibre conforma-

Schéma 1



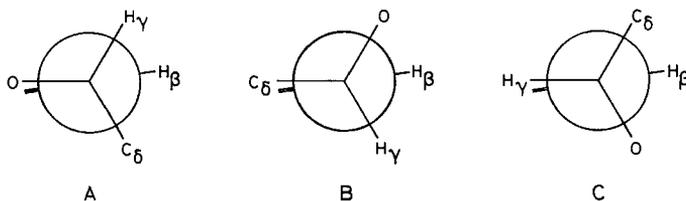
tionnel des produits de départ se reflétera d'autant plus dans la nature des produits de la réaction que l'énergie d'activation de celle-ci sera moins élevée comparative-ment aux barrières d'énergie séparant les différents conformères des sucres insaturés utilisés. D'autre part, un certain nombre des observations relatives à l'équilibre conformationnel des sucres insaturés substrats pourront être étendues aux états de transition. C'est pour cette raison, et également parce qu'une connaissance approfondie de ces molécules est indispensable à la compréhension d'effets pharmacodynamiques éventuels, que nous avons étudié la conformation des sucres insaturés 4 à 23 principalement au niveau de la liaison  $C_{\beta}-C_{\gamma}$ .

Les composés dans lesquels X est un groupement cyano [4], méthoxy [5], méthylthio [6] [7] ou phényle [4] ont été préparés par des réactions de Wittig, et les dérivés méthylsulfonyles, par oxydation ( $OsO_4$ ,  $H_2O_2$ ) [4] des composés méthylthiovinyles correspondants.

Quelques paramètres des spectres de RMN. des composés 4 à 23 figurent dans le tableau I. La résolution totale de la chaîne des composés du type 1 n'a été obtenue que pour les dérivés acétylés qui semblent adopter une conformation en zig-zag, phénomène habituel pour les dérivés de sucres linéaires de configuration *arabino*, mis en évidence par RMN. par *Horton & Wander* [8] et décrit par notre laboratoire [9] [10] dans d'autres séries.

Les valeurs de  $J_{\alpha,\beta}$  *trans* rencontrées sont comprises entre 12,2 et 16,3 Hz et sont toujours supérieures aux valeurs de  $J_{\alpha,\beta}$  *cis* (6 à 11,4 Hz).

Il est classiquement admis (cf. p.ex. [11] [12]) que les conformations privilégiées des alcènes sont celles dans lesquelles la double liaison éclipe l'un des substituants du



carbone tétraédrique voisin, ce qui conduit dans notre série aux conformations A, B et C.

Si l'on admet que les molécules existent bien dans ces conformations – les formes *anti* de certaines hydrazones de dérivés de sucres acycliques semblent s'écarter de ce schéma [10] – nous disposons pour étudier leur équilibre conformationnel de trois paramètres principaux sensibles à l'orientation relative des substituants au niveau de la liaison  $C_\beta-C_\gamma$  à savoir  ${}^3J_{\beta,\gamma}$ ,  ${}^4J_{\alpha,\gamma}$  et  $\nu$   $H-C_\gamma$ .

**Constantes de couplage vicinales  ${}^3J_{\beta,\gamma}$ .** – Les valeurs de  $J_{\beta,\gamma}$  *gauche* et  $J_{\beta,\gamma}$  anti-parallèle ( $J_{\beta,\gamma}$  *anti*) n'ayant pu être déterminées directement à basse température, nous en sommes réduits à des appréciations. D'après Garbisch [13] les constantes de couplage  $H-\overset{\parallel}{C}-H$  comportent une composante  $\sigma$  et une composante  $\pi$  et sont liées à l'angle dièdre  $\phi$   $H_\beta C_\beta - H_\gamma C_\gamma$  par les équations

$${}^3J \sim \begin{cases} 6,6 \cos^2\phi + 2,6 \sin^2\phi; & 0^\circ < \phi < 90^\circ \\ 11,6 \cos^2\phi + 2,6 \sin^2\phi; & 90^\circ < \phi < 180^\circ \end{cases}$$

On obtiendrait ainsi les valeurs suivantes:  ${}^3J$  *gauche* = 5,13 Hz,  ${}^3J$  *anti* = 11,6 Hz.

La valeur de  ${}^3J$  *gauche* peut être écartée, dans la mesure où les conformations privilégiées de nos molécules sont bien les conformations A, B et C, car nous trouvons dans le tableau I de nombreuses valeurs de  ${}^3J_{\beta,\gamma}$  considérablement inférieures à 5 Hz. Bothner-By & Gunther [14] proposent les valeurs suivantes:  ${}^3J$  *gauche* = 3,7 Hz et  ${}^3J$  *anti* = 11,5 Hz. La valeur observée pour le propène (6,5 Hz) citée par Pople et coll. [15] est en bon accord avec ces chiffres:  ${}^3J^{\text{est}} = 0,66 \cdot 3,7 + 0,33 \cdot 11,5 = 6,3$  Hz.

Les valeurs déterminées par Karabatsos [16] dans le cas d'hydrazones sont  ${}^3J$  *gauche*  $\cong$  3–4 Hz,  ${}^3J$  *anti*  $\cong$  9–10 Hz; elles sont de l'ordre de grandeur de celles rencontrées dans le système  $H-C-C-H$  des sucres linéaires (cf. p. ex. [8]).

Dans ce qui suit, nous adopterons  ${}^3J$  *gauche* = 3,5 Hz et pour  ${}^3J$  *anti* nous comparerons les résultats obtenus avec  ${}^3J$  *anti* = 9,5 Hz et  ${}^3J$  *anti* = 11,5 Hz.

*Isomères trans.* L'examen des modèles moléculaires montre que dans cette série aucune des conformations A, B et C ne présente la moindre interaction stérique entre X et le reste de la molécule. On devrait donc, *a priori*, s'attendre à ce que  $J_{\beta,\gamma}$  ait la même valeur pour tous ces composés. Dans la mesure où la conformation B peut être exclue (sauf pour les composés 21 et 22) sur la base de la compression stérique qui s'y manifesterait au niveau des protons  $H-C_\alpha - H-C_\delta$  on peut écrire  ${}^3J_{\beta,\gamma}^{\text{est}} = \frac{1}{2} \cdot 9,5 + \frac{1}{2} \cdot 3,5 = 6,5$  Hz ou  ${}^3J_{\beta,\gamma}^{\text{est}'} = \frac{1}{2} \cdot 11,5 + \frac{1}{2} \cdot 3,5 = 7,5$  Hz selon le jeu de paramètres choisi. Les valeurs obtenues sont proches des valeurs observées pour les composés 16 (7,4 Hz) dans lequel X = OMe et 17 (6,5 Hz, X = SMe) mais sont très différentes de celles correspondant à d'autres molécules de la série, qui sont notablement plus faibles. Comme nous allons le voir les variations avec la nature de X observées (3,4 à 7,4 Hz) présentent une bonne corrélation avec l'aptitude *M*- de ce substituant. Le déblindage de  $H-C_\beta$  *cis* est un bon indice de la contribution de la forme canonique II



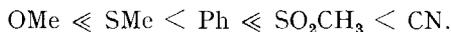
Tableau I. Quelques paramètres des spectres de RMN. de sucres insaturés des types 1, 2 et 3  
 Pour les constantes de couplage, nous avons fait figurer leur valeur absolue en Hz

N°	TYPE R	Conf. X	$\tau\text{H-C}_x$	$\tau\text{H-C}_\beta$	$\tau\text{H-C}_\gamma$	$J_{x,\beta}$	$J_{x,\gamma}$	$J_{\beta,\gamma}$	$J_{\gamma,\delta}$	$\rho$	$J_{x,\gamma}^{\text{est}}$	$\rho'$	$J_{x,\gamma}^{\text{est}}$	Solvent	Réf.
a)														Fréquence	
														MHz	
4	1	CMe <sub>2</sub>	Cis	OCH <sub>3</sub>	4,05	6								CDCl <sub>4</sub>	60 [5]
5	1	CMe <sub>2</sub>	Cis	SCH <sub>3</sub>	3,80	9,6	0,6	8,2		0,78	0	0,58	0,70	CDCl <sub>3</sub>	60 [6]
6	1	CMe <sub>2</sub>	Cis	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3,39	11,4	< 0,5	9	7,9	0,92	0,45	0,69	0,35	Acétone- D <sub>6</sub>	100 [4]
7	1	CMe <sub>2</sub>	Cis	CN	4,49	5,24	11,2	1	7,6	7,1	0,68	-0,30	0,51	CDCl <sub>3</sub>	60 [4]
8	1	CMe <sub>2</sub>	Cis	Ph	3,21	4,31	5,25	11,3	≈ 0,5	9,1	6,8	0,93	0,50	CDCl <sub>3</sub>	60 [4]
9	1	Ac	Cis	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3,60	3,93	3,52	10,85	≈ 0,8	8,7	2,5	0,86	0,25	CDCl <sub>3</sub>	100 [4]
10	1	3,4 CMe <sub>2</sub> 5,6 H	Cis	CN	4,47	3,46	5,12	11,1	0,9	7,7	0,70	0,25	0,52	CDCl <sub>3</sub>	60 [4]
11	2	CH <sub>2</sub> -Ph	Cis	SCH <sub>3</sub>	3,68	4,23	4,97	9,8	≈ 0,7	7,4	3,3	0,66	0,40	CDCl <sub>3</sub>	60 [7]
12	2	CH <sub>2</sub> -Ph	Cis	CN	4,53	3,38	4,92	11,1	1,3	7,6	3,3	0,68	0,30	CDCl <sub>3</sub>	60 [4]
13	2	CH <sub>2</sub> -Ph	Cis	Ph	3,17	4,00	4,96	11,4	< 0,5	8,7	3,1	0,86	0,25	CDCl <sub>3</sub>	60 [4]
14	2	Me	Cis	SCH <sub>3</sub>	3,79	4,32	5,02	10	≈ 0,7	7,5	3,3	0,69	0,30	CDCl <sub>3</sub>	60 [7]
15	3		Cis	SCH <sub>3</sub>	3,84	4,55		9,5	1,6	6,6	0,50	0,90	0,37	CDCl <sub>3</sub>	60 [7]
16	1	CMe <sub>2</sub>	Trans	OCH <sub>3</sub>	3,51	5,35	12,2		7,4		0,66	0,40	0,49	CCl <sub>4</sub>	60 [5]
17	1	CMe <sub>2</sub>	Trans	SCH <sub>3</sub>	3,56	4,65	15,1		0,8	6,5	0,5	0,75	0,37	CDCl <sub>3</sub>	60 [6]
18	1	CMe <sub>2</sub>	Trans	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3,31	2,98	5,42	15	≈ 1,3	3,4	8	0	1,9	CDCl <sub>3</sub>	100 [4]
19	1	CMe <sub>2</sub>	Trans	CN	4,26	3,14	5,50	16,3	1,9	3,9	7,8	0,067	1,74	CDCl <sub>3</sub>	60 [4]
20	1	CMe <sub>2</sub>	Trans	Ph	3,22	3,77	5,44	15,7	≈ 1 Hz	5,8	7,3	0,38	1,03	CDCl <sub>3</sub>	60 [4]
21	1	Ac	Trans	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3,47	3,18	4,22	15	≈ 1,2	3,9	2,8	0,07	1,74	CDCl <sub>3</sub>	100 [4]
22	1	Ac	Trans	CN	4,47	3,35	16		1,75	4,1	0,1	1,67	0,07	CDCl <sub>3</sub>	100 [4]
23	3		Trans	SCH <sub>3</sub>	3,64	4,75	15	≈ 1	5		0,25	1,33	0,19	CDCl <sub>3</sub>	60 [7]

a) voir schéma I

à la structure de la molécule, l'effet de l'anisotropie magnétique de X étant négligeable à cette distance, et les effets inductifs, moins importants que les effets de résonance (cf.  $\tau$  H-C $_{\beta}$  *cis* pour X = OMe et X = SMe).

Si sur cette base on classe les groupements X par effet *M*- croissant on obtient



Les valeurs de  $J_{\beta,\gamma}$  sont les suivantes pour les composés de type 1, R = -CMe<sub>2</sub>-:

$$7,4 (\text{OMe}) > 6,5 (\text{SMe}) > 5,8 (\text{Ph}) > 3,9 (\text{CN}) \cong 3,4 (\text{SO}_2\text{CH}_3).$$

Cette excellente corrélation entre les valeurs de  $J_{\beta,\gamma}$  et l'aptitude *M*- de X pourrait être, *a priori*, expliquée de deux façon: modification de  $^3J$  *gauche* et (ou)  $^3J$  *anti* par suite de variations dans l'ordre de liaison de l'alcène; modification de l'équilibre conformationnel.

Bien que l'ordre de liaison ait sans doute une influence sur les constantes de couplage, ses variations ne rendent pas compte de l'amplitude du phénomène. Les valeurs calculées par *Pople* [15] pour les constantes de couplage correspondantes du propène et du *trans*-butèn-2-al sont très proches, de même que les valeurs expérimentales (6,5 et 6,9 Hz) citées dans son article.

On peut donc admettre que l'effet observé est dû à une modification de l'équilibre conformationnel et que la conformation *gauche* A dans laquelle un groupement volumineux est éclipsé par la double liaison est d'autant plus favorisée que l'aptitude *M*- de X est plus élevée.

Ceci est à rapprocher sans doute des cas du butène-1 et du propanal [12] qui comportent respectivement à l'équilibre environ  $1/3$  de chacun des trois conformères pour le premier et, pour le second, principalement le conformère dans lequel la double liaison est éclipsée par le groupement méthyle. Ainsi, les sucres insaturés *trans* du type 1 (R = -Me<sub>2</sub>C-) pour lesquels X est un groupement cyano, un groupement méthylsulfonyle ou un groupement phényle existent presque exclusivement dans la conformation *gauche* A et le composé dans lequel X est un groupement méthoxy possède au moins  $1/2$  de conformation antiparallèle. On peut supposer une attraction de la double liaison par l'oxygène du cycle dioxolanne porté par C $_{\gamma}$  lorsque X a un effet *M*- et peut-être une répulsion lorsque la double liaison est plus riche en électrons.

Cet effet sur la conformation ne doit certainement pas être rapporté à la modification du moment de dipôle au niveau de la double liaison lorsque X varie car on devrait s'attendre alors, du fait de la déstabilisation de la conformation *gauche*, à une augmentation de  $J_{\beta,\gamma}$  avec le moment dipolaire du groupement vinyle.

De plus, l'étude de composés stériquement apparentés aux sucres insaturés *trans*, du type 1, à savoir les hydrazones *syn* du di-O-isopropylidène-2,3:4,5-D-arabinose montre [10] que la constante de couplage homologue de  $^3J_{\beta,\gamma}$  ( $^3J_{1,2}$ ) n'est pas sensiblement modifiée lorsque le moment dipolaire du groupement hydrazono varie.

A l'appui de l'hypothèse selon laquelle la modification conformationnelle n'est pas due à un effet de dipôle mais à un phénomène plus général vient le fait que les valeurs de  $^3J_{\beta,\gamma}$  rencontrées dans les sucres acétylés linéaires (type 1, R=Ac) conformationnellement très libres, surtout, au niveau de la liaison C $_{\gamma}$ -O sont très voisines de celles des acétals (type 1, R = -CMe<sub>2</sub>-) portant le même substituant X (cf. 18 et 21, 19 et 22). Par contre, dans le cas de composés conformationnellement plus rigides dans

lesquels les positions relatives de la double liaison et de l'oxygène porté par  $C_\gamma$  (en particulier de ses paires d'électrons non liantes), sont différentes (17 et 23), des valeurs sensiblement divergentes de  ${}^3J_{\beta,\gamma}$  sont obtenues (6,5 et 5 Hz).

Il semble donc bien que dans les sucres insaturés terminaux *trans* une interaction existe entre les substituants volumineux du carbone allylique et la double liaison qu'il porte, que cette interaction croît avec la capacité que possède le substituant du carbone terminal d'attirer les électrons par résonance et que ce phénomène stabilise d'autant plus le, ou les conformères *gauches* qu'il est plus intense.

*Isomères cis.* L'examen des modèles moléculaires indique que la conformation B doit être beaucoup plus riche en énergie que les deux autres par suite de l'interaction entre X et  $H-C_\delta$  et doit de ce fait posséder une population négligeable.

La compression stérique semble d'autre part moindre dans la conformation anti-parallèle C que dans la conformation *gauche* A.

Les constantes de couplage  ${}^3J_{\beta,\gamma}$  dans cette série augmentent avec la taille de X, ce qui reflète un déplacement de l'équilibre conformationnel vers la conformation antiparallèle C lorsque l'exigence stérique de X croît. Dans les composés de type 1, ( $R = -CMe_2-$ ), par exemple, nous obtenons les valeurs suivantes de  ${}^3J_{\beta,\gamma}$  lorsque X varie:



Nous avons porté dans le tableau I les valeurs estimées de la fraction molaire de la conformation C ( $p$  et  $p'$ ) obtenues respectivement en portant dans les équations classiques suivantes, les deux jeux de paramètres retenus pour  ${}^3J$  *gauche* et  ${}^3J$  *anti*:

$${}^3J_{\beta,\gamma}^{obs} = p \cdot 9,5 + (1 - p) \cdot 3,5, \quad {}^3J_{\beta,\gamma}^{obs} = p' \cdot 11,5 + (1 - p') \cdot 3,5.$$

**Constantes de couplage allyliques  ${}^4J_{\alpha,\gamma}$ .** – Les valeurs observées figurent dans le tableau I. On sait que ces constantes de couplage allyliques sont sensibles à l'orientation relative du proton allylique et de la double liaison. Les valeurs estimées de  ${}^4J_{\alpha,\gamma}$  pour les conformations A et C de nos composés ont été calculées d'après les équations de *Newsoroff & Sternhell* [17]: composés *cis* (relation transoïde  $H-C_\alpha$  et  $H-C_\gamma$ ): conformation A: – 2,48 Hz, conformation C: + 0,71 Hz; composés *trans* (relation cisoïde de  $H-C_\alpha$  et  $H-C_\gamma$ ): conformation A: – 1,90 Hz, conformation C: + 0,40 Hz.

En utilisant les valeurs de  $p$  précédemment établies on peut déterminer  ${}^4J_{\alpha,\gamma}^{est}$  à l'aide des équations suivantes:

$$\text{alcènes } cis: {}^4J_{\alpha,\gamma}^{est} = 0,71 p - 2,48 (1 - p);$$

$$\text{alcène } trans: {}^4J_{\alpha,\beta}^{est} = 0,40 p - 1,90 (1 - p).$$

Les valeurs absolues des paramètres ainsi calculés sont portées dans le tableau I. La comparaison des deux séries de valeurs estimées avec les valeurs observées fait apparaître que le meilleur accord est obtenu avec le deuxième jeu de paramètres ( $J_{\beta,\gamma}$  *gauche* = 3,5 Hz,  $J_{\beta,\gamma}$  *anti* = 11,5 Hz) les valeurs de  $J^{est}$  sont néanmoins un peu faibles quand  $X = CN$  et un peu trop élevées quand  $X = SO_2CH_3$ . Il semble donc bien que la nature de X ait une influence sur les valeurs de  ${}^3J_{\beta,\gamma}$  ou (et)  ${}^4J_{\alpha,\gamma}$ .

**Déplacement chimique de  $H-C_\gamma$ .** –  $\tau H-C_\gamma$  des sucres insaturés *cis* est affecté par la position de l'équilibre conformationnel, le proton  $H-C_\gamma$  étant d'autant plus soumis

aux effets de l'anisotropie magnétique de X que le conformère C dans lequel H-C<sub>γ</sub> est en relation *cis*-parallèle avec X est plus abondant à l'équilibre. La valeur observée du déplacement chimique d'un proton est la moyenne pondérée des déplacements chimiques de ce proton dans les différentes conformations de la molécule.

$$\nu^{\text{obs}} = \phi \nu_C + (1 - \phi) \nu_A.$$

Si l'on admet que le déblindage à travers l'espace de H-C<sub>γ</sub> par X est négligeable dans la conformation A des alcènes *cis*, on peut assimiler  $\nu_A^{\text{cis}}$  à  $\nu^{\text{obs trans}}$ , ce qui permet de déterminer  $\nu_C^{\text{cis}}$  dès lors que l'on connaît  $\phi$ ,  $\nu^{\text{obs trans}}$  et  $\nu^{\text{obs cis}}$ . Les valeurs de  $\nu_C^{\text{cis}}$  et de ( $\nu_C^{\text{cis}} - \nu_A^{\text{cis}}$ ) ont été calculées pour les alcènes dont le substituant X est un groupement phényle, un groupement cyano et un groupement méthylsulfonyle, à l'aide des deux paramètres  $\phi$  et  $\phi'$ . Elles figurent dans le tableau II, ainsi que la grandeur  $\tau$  H-C<sub>β</sub>*trans* qui constitue un indice de l'anisotropie magnétique de X.

Tableau II. Déplacements chimiques et équilibre conformationnel  
Les symboles primés correspondent à  $\phi'$  ( $\nu$  dans l'échelle des  $\tau$ )

Composés examinés	X	$\nu_C^{\text{cis}}$	$\nu_C^{\text{cis}} - \nu_A^{\text{cis}}$	$\nu_{\text{H-C}_\beta^{\text{cis}}} - \nu_{\text{H-C}_\beta^{\text{trans}}}$	$\nu_C^{\text{cis}}$	$\nu_C^{\text{cis}} - \nu_A^{\text{cis}}$
6 et 18	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	4,41	- 1,01	0,65	3,82	- 1,60
7 et 19	CN	5,11	- 0,39	0,38	5,0	- 0,50
8 et 20	Ph	5,23	- 0,21	0,54	5,18	- 0,26
9 et 21	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3,39	- 0,83	0,75	3,14	- 1,08

En l'absence de modifications conformationnelles de X et étant donné que la distance moyenne X ... H-C<sub>γ</sub> dans la conformation C est bien inférieure à la distance X ... H-C<sub>β</sub> rencontrée dans les alcènes *trans*, on devrait avoir pour chaque couple d'isomères *cis-trans*:  $|\nu_C^{\text{cis}} - \nu_A^{\text{cis}}| > |\nu_{\text{H-C}_\beta^{\text{cis}}} - \nu_{\text{H-C}_\beta^{\text{trans}}}|$ .

Dans le cas des alcènes cyanés 7 et 19 dans lesquels le substituant X n'est pas susceptible de modification conformationnelle, la valeur calculée avec le paramètre  $\phi'$  semble plus adéquate que celle obtenue avec  $\phi$ .

Pour les sulfones, les valeurs de 1,01 et 0,83 ppm obtenues avec le paramètre  $\phi$  semblent également faibles dans la mesure où l'interaction *cis*-parallèle-1,3 doit correspondre au déblindage maximum que l'on peut attendre d'un groupement sulfonyle et que nous avons rencontré dans d'autres séries [18] des effets de déblindage supérieurs à 1 ppm.

Pour les dérivés benzyliéniques, les résultats obtenus indiquent que dans les composés *cis* le cycle benzénique et la double liaison ne sont pas coplanaires.

Ainsi, les paramètres des spectres de RMN. des sucres à insaturation terminale étudiés indiquent que ces composés existent dans les conformations A et C, que les valeurs de  ${}^3J_{\beta,\gamma}$  *gauche* et de  ${}^3J_{\beta,\gamma}$  *anti* sont respectivement voisine de 3,5 Hz et comprise entre 9,5 et 11,5 Hz et que la position de l'équilibre conformationnel au niveau de la liaison C<sub>β</sub>-C<sub>γ</sub> est très sensible à la nature du substituant X dont l'aptitude *M*-intervient pour les composés *trans* et la taille pour les composés *cis*.

**Partie expérimentale.** - Les spectres de RMN. à 60 MHz ont été enregistrés sur *Perkin-Elmer* R 12 muni du dispositif de découplage; les spectres à 100 MHz, sur *Varian* Ha 100. Les attributions ont été confirmées par double résonance. Les constantes de couplage ont été mesurées sur des expansions du spectre en 100 Hz.

Les analyses élémentaires effectuées par le D<sup>r</sup> K. Eder (Université de Genève) et les spectres IR., enregistrés sur *Perkin-Elmer 157*, de tous les composés nouveaux cités étaient en accord avec la formule proposée.

Nous remercions le *Fonds National de la Recherche scientifique* d'un subside (No. 2133–69).

Nous exprimons notre gratitude au D<sup>r</sup> J.-F. Oth (E.P.F., Zurich) pour l'enregistrement des spectres de RMN. à 100 MHz. Nous remercions M<sup>lle</sup> F. Perret pour les spectres des composés 15 et 23 et M. N. Le-Hong pour ceux des composés 11 et 14.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. M. J. Tronchet, A. Jotterand, N. Le-Hong, F. Perret, S. Thorndahl-Jaccard, J. Tronchet, J.-M. Chalet, L. Faivre, C. Hausser & C. Sebastian, *Helv.* 53, 1484 (1970).
- [2] R. Huisgen, *Angew. chem. (International Edition)* 2, 633 (1963).
- [3] K. Mislow & M. Raban, *Topics in Stereochemistry* 1, 1 (1967).
- [4] J. M. J. Tronchet & Br. Baehler, manuscrit en préparation.
- [5] J. M. J. Tronchet, E. Doelker & Br. Baehler, *Helv.* 52, 308 (1969).
- [6] J. M. J. Tronchet, S. Jaccard-Thorndahl & Br. Baehler, *Helv.* 52, 817 (1969).
- [7] J. M. J. Tronchet, N. Le-Hong & F. Perret, *Helv.* 53, 154 (1970).
- [8] D. Horton & J. D. Wander, *Carbohydrate Research* 10, 279 (1969).
- [9] J. M. J. Tronchet, A. Jotterand & N. Le-Hong, *Helv.* 52, 2569 (1969).
- [10] A. Jotterand, Thèse de Doctorat ès Sciences, Université de Genève, n° 1549 (1971); J. M. J. Tronchet & A. Jotterand, manuscrit en préparation.
- [11] L. M. Jackman & S. Sternhell «Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry». Pergamon Press, 1969, et références citées.
- [12] E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal & G. A. Morrison, «Conformational Analysis», Interscience Publishers 1965, et références citées.
- [13] E. W. Garbisch, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 5561 (1964).
- [14] A. A. Bothner-By & H. Gunther, *Discussions Faraday Society* 34, 127 (1962).
- [15] G. E. Maciel, J. W. McIver, N. S. Ostlund & J. A. Pople, *J. Amer. chem. Soc.* 92, 4497 (1970).
- [16] G. J. Karabatsos & R. A. Taller, *Tetrahedron* 24, 3923 (1968).
- [17] G. P. Newsoroff & S. Sternhell, *Tetrahedron Letters* 1968, 6117.
- [18] J. M. J. Tronchet & J.-M. Chalet, *Helv.* 53, 364 (1970); J. M. J. Tronchet & J.-M. Bourgeois, *Helv.* 53, 1463 (1970).

## 56. Kinetik und Mechanismus einer Dis-Azokupplung

22. Mitteilung zur Kenntnis der Azokupplungsreaktion<sup>1)</sup>

von B. Gloor und H. Zollinger

Technisch-Chemisches Laboratorium  
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

(9. I. 71)

*Summary.* The kinetics of the second step in the formation of a dis-azocompound from 4,4'-bis-diazobiphenyl (bisdiazotized benzidine) with 2-naphthol-3,6-disulfonic acid have been investigated at 25°C, ionic strength  $I = 0.01$  in aqueous buffers (pH 6.78 to 7.71). As expected the reaction is first order with respect to the naphtholdisulfonate (triple) anion, but astonishingly it has only an apparent order  $n = 0.65$  with respect to the electrophilic reagent. This order is due to an aggregation equilibrium in which dimeric and oligomeric aggregates are formed whose electrophilicity is at least 50 times lower than that of the monomeric diazonium ion.

<sup>1)</sup> 21. Mitteilung: Snyckers & Zollinger [1]. Jene Arbeit wurde versehentlich als 20. Mitteilung bezeichnet. 20. Mitteilung: Koller & Zollinger [2].