

- [7] S. Morocchi, A. Ricca, A. Zanarotti, G. Bianchi, R. Gandolfi & P. Grünanger, *ibid.* 1969, 3329.  
A. Battaglia & A. Dondoni, *ibid.* 1970, 1221.  
[8] R. Huisgen, *Ang. Chem. (Intern. Edition)* 2, 633 (1963); *J. org. Chemistry* 33, 2291 (1968).  
[9] R. E. Dessy, Y. Okuzumi & A. Chen, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 2899 (1962).  
[10] R. Huisgen, K. Adelsberger, E. Aufderhaar, H. Knupfer & G. Wallbillich, *Mh. Chem.* 98, 1618 (1967).

## 68. Utilisation d'ylides du phosphore en chimie des sucres VII<sup>1</sup>). Synthèse de sucres ramifiés des types « streptose » et « apiose »

Communication préliminaire<sup>2</sup>)

par J. M. J. Tronchet, J.-M. Bourgeois, J.-M. Chalet, R. Graf,  
R. Gurny<sup>3</sup>) et M<sup>me</sup> J. Tronchet

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

(10 II 71)

*Summary.* A new high-yielding route to branched-chain sugars of the streptose or the apiose type having at the branching point a configuration epimeric with that which would be obtained by the classical synthesis using *Grignard* reagents is described. The main steps are the preparation of branched-chain unsaturated cyano sugars by reaction of cyanomethylene triphenylphosphorane with *keto* sugars and the *cis*-dihydroxylation (KMnO<sub>4</sub>) of the so obtained cyano sugars. The *cis* and the *trans* isomers of a series of cyanovinylidenic sugars have been separated and the stereo-dependence of the long-range coupling constants in this class of compounds has been examined.

Nous avons précédemment décrit [1] [2] [3] la synthèse, par l'intermédiaire de sucres méthylthiovinylidéniques, de sucres ramifiés portant au point de ramification un hydrogène et un groupement méthyle.

Les sucres à chaîne ramifiée portant au point de ramification un hydroxyle et un chaînon monocarboné formyle (type streptose) ou hydroxyméthyle (type apiose) ont une importance biologique considérable. Un certain nombre de ces composés, p.ex. le streptose [4] et l'apiose [5] [6], ont été synthétisés par action de magnésiens vinyliques sur des sucres cétoniques. Cette technique généralement très stéréosélective ne conduit qu'à celui des deux épimères dont le chaînon monocarboné se trouve sur la face *la moins encombrée* du *céto*-sugre de départ.

Nous décrivons ci-dessous une nouvelle technique d'accession, depuis des sucres cétoniques, à des sucres *gem*-hydroxy-formyle et *gem*-hydroxy-hydroxyméthyle. Cette nouvelle voie hautement stéréosélective conduit à celui des deux épimères au niveau du nouveau carbone asymétrique qui porte un chaînon monocarboné sur la face *la plus encombrée* du carbonyle de départ. Cette méthode est donc complémentaire de la technique classique de préparation de ce type de sucres ramifiés au moyen de réactifs de *Grignard*.

Dans un premier stade on prépare des sucres cyanovinylidéniques par action du cyanométhylène-triphénylphosphorane sur des *céto*-sucres. Cette réaction, effectuée

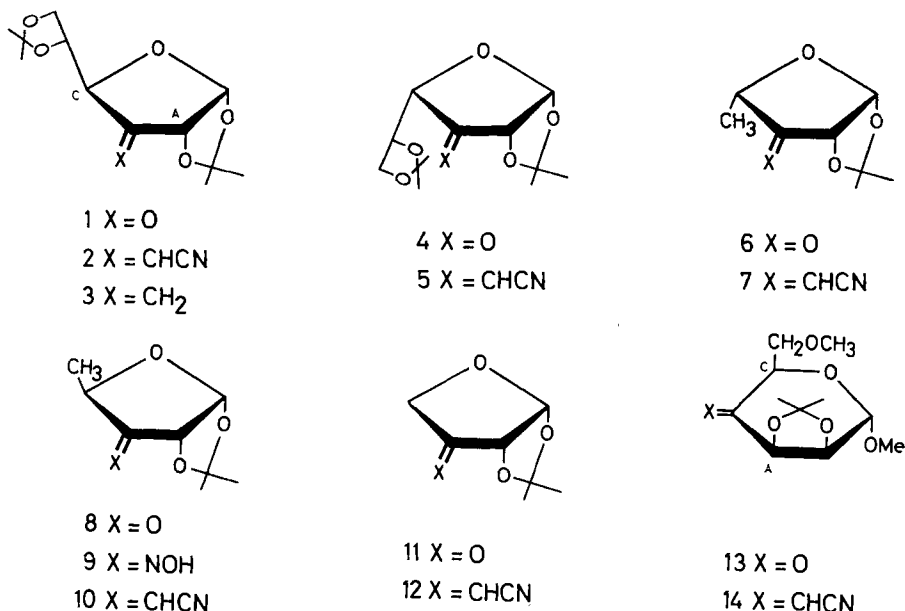
1) Suite de la série «Utilisation d'ylides de phosphore non stabilisés en chimie des sucres». Communication précédente v. [3].

2) Une communication plus détaillée est destinée à paraître dans cette revue.

3) Etudiant en pharmacie dont le travail de diplôme a été utilisé pour une partie de cette note.



des sucres insaturés obtenus figurent dans le tableau 1. Nous préciserons l'incidence des conditions de la réaction sur les rendements et le pourcentage des isomères *cis-trans* dans des communications ultérieures.



La configuration au niveau de la double liaison des représentants de cette nouvelle classe<sup>5)</sup> de sucres insaturés a été établie par RMN.<sup>6)</sup> le groupement cyano déblindant légèrement le proton allylique avec lequel il se trouve en relation cisoidé. Ainsi, ce déblindage affecte celui des protons allyliques porté par le carbone de plus faible indice numérique (H-C<sub>A</sub>) pour les isomères *trans*, l'inverse étant observé pour les composés de configuration *cis* (les isomères *cis* étant définis comme ayant une

Tableau 2. Constantes de couplage <sup>4</sup>J (en Hz) de sucres cyanovinylidéniques (interprétation du premier ordre)

Composé	<sup>4</sup> J <sub>A,B</sub>	<sup>4</sup> J <sub>B,C</sub>	<sup>4</sup> J <sub>A,C</sub>	Composé	<sup>4</sup> J <sub>A,B</sub>	<sup>4</sup> J <sub>B,C</sub>	<sup>4</sup> J <sub>A,C</sub>
<i>cis</i> -2	≈ 1,8	≈ 1,8		<i>cis</i> -5	1,1	2,2	0
<i>trans</i> -2	1,6	2,15	1,2	<i>trans</i> -5	1,5	2	0
<i>cis</i> -10	1,5	2,5	1,8	<i>cis</i> -7	1,2	2,4	0
<i>trans</i> -10	1,3	2,2	1	<i>trans</i> -7	1,7	2,1	0
<i>cis</i> -12	1,15	<sup>4</sup> J <sub>B,C<sub>a</sub></sub> = 2,45 <sup>4</sup> J <sub>B,C<sub>b</sub></sub> = 2,45	<sup>4</sup> J <sub>A,C<sub>a</sub></sub> = 1,15	<i>cis</i> -14	< 0,5	1,6	0
<i>trans</i> -12	1,45	<sup>4</sup> J <sub>B,C<sub>a</sub></sub> = 2,30 <sup>4</sup> J <sub>B,C<sub>b</sub></sub> = 1,85	<sup>4</sup> J <sub>A,C<sub>a</sub></sub> = 1,05	<i>trans</i> -14	< 0,5	1,35	0

<sup>5)</sup> Un composé de ce type semble avoir été récemment préparé, mais non isolé par Rosenthal [10].

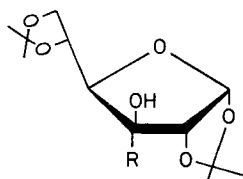
<sup>6)</sup> Sauf indication contraire 60 MHz, CDCl<sub>3</sub>.

disposition *cis* du proton oléfinique et du carbone allylique de plus faible indice numérique).

Les constantes de couplage du système proton oléfinique ( $H-C_B$ ) – protons allyliques ( $H-C_A$  et  $H-C_C$ ) sont portées dans le tableau 2.

Les valeurs  $^4J_{A,C}$  obtenues confirment la règle que nous avons précédemment énoncée [3] selon laquelle les sucres furanniques dont les carbones C1 et C2 sont inclus dans un cycle dioxolanne et dont le carbone C3 est hybridé  $sp^2$  possèdent une constante de couplage  $^4J_{2,4}$  notable si l'hydrogène porté par C4 est en position *endo*, et n'en possèdent pas si cet hydrogène est en position *exo*. Cette constante de couplage  $^4J_{2,4}$  est également repérable dans le spectre du mélange des oximes *syn* et *anti* **9**. L'intérêt de la détermination des constantes de couplage allyliques pour l'étude conformationnelle de ces molécules sera développé dans des communications ultérieures.

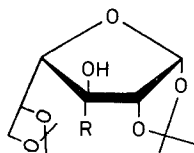
La dihydroxylation ( $KMnO_4$ , acétone) de l'un ou l'autre des isomères de **2** conduit avec un rendement de 70% à l'aldéhyde **15** (sirop;  $[\alpha]_D^{22} = 50,8^\circ$ ,  $c = 0,7$ ,  $CHCl_3$ ) qui présente en RMN. un singulet à  $\tau = 0,23$  (CHO) et depuis lequel on forme l'O-méthyl-oxime **16** (F. 75–76°;  $[\alpha]_D^{22} = +82,2^\circ$ ,  $c = 1,0$ ,  $CHCl_3$ ) dont le spectre de RMN. ( $\tau = 2,45$ , s, 1p ( $CH=NOCH_3$ )) et le chromatogramme gaz-liquide indiquent qu'il s'agit d'un seul des deux isomères géométriques possibles.



15 R = CH=O

16 R = CH=NOCH<sub>3</sub>

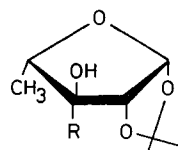
17 R = CH<sub>2</sub>OH



18 R = CH=O

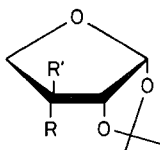
19 R = CH=NOCH<sub>3</sub>

20 R = CH<sub>2</sub>OH



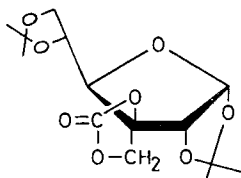
21 R = CH=O

22 R = CH<sub>2</sub>OH

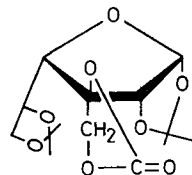


23 R = CH<sub>2</sub>OH R' = OH

24 R = OH R' = CH<sub>2</sub>OH



25



26

Par réduction ( $NaBH_4$ ) de **15** ou dihydroxylation ( $KMnO_4$ ) de **3** [11], on obtient le sucre ramifié **17** ( $[\alpha]_D^{22} = +22,1^\circ$ ,  $c = 1,1$ ,  $CHCl_3$ ) depuis lequel on prépare facilement ( $COCl_2$ ) le carbonate cyclique **25** (sirop;  $[\alpha]_D^{22} = +18,3^\circ$ ,  $c = 0,6$ ,  $CHCl_3$ ). Cette dernière opération déblindé les protons  $H_2-C3$  de **25** qui apparaissent comme un système *AB* centré sur  $\tau = 5,38$  ( $J = 9$  Hz) alors que les protons homologues de son épimère en **4**, **26**, apparaissent comme un système  $A_2$  ( $\tau = 5,20$ ).

De la même façon la dihydroxylation de **5** conduit à l'aldéhyde **18** qui n'est pas isolé mais depuis lequel on prépare l'O-méthoxyoxime **19** (sirop;  $[\alpha]_D^{22} = +38,2^\circ$ ,  $c = 0,9$ ,  $\text{CHCl}_3$ ), l' $\alpha$ -glycol **20** ( $[\alpha]_D^{22} = -24^\circ$ ,  $c = 1,0$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) et le carbonate cyclique **26** (sirop;  $[\alpha]_D^{22} = -20^\circ$ ,  $c = 0,9$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

La structure de **21**, épimère en **3** de l'O-isopropylidène-1,2- $\beta$ -L-streptofurannose est prouvée par spectroscopie (en particulier RMN.:  $\tau = 0,01$ ,  $s$ , 1p. (CHO)). Sa réduction permet d'obtenir **22** (F. 86-87°;  $[\alpha]_D^{24} = -26,3^\circ$ ,  $c = 0,4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

Que, dans cette série, la dihydroxylation a bien lieu depuis la face la moins encombrée de l'alcène est prouvé par le fait que **12** conduit à **23**, identique à un échantillon authentique préparé selon [12] depuis des feuilles de *Zostera marina*, et différent de son épimère en **3**, **24**, que nous avons antérieurement synthétisé [5].

Nous remercions le *Fonds National de la Recherche Scientifique* d'un subside (n° 2123-69). Nous exprimons notre reconnaissance au Prof. *A. Buchs* (Ecole de Chimie de l'Université, Genève), et au D<sup>r</sup> *B. Willhalm* (*Firmenich & Cie*, Genève) pour les spectres de masse et au Prof. *J.-F. Oth* (EPF Zurich) pour un spectre de RMN. à 100 MHz.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] *J. M. J. Tronchet, J. M. Bourgeois, R. Graf & J. Tronchet*, C.r. hebd. Séances Acad. Sci. [C] 269, 429 (1969).
- [2] *J. M. J. Tronchet & J. M. Chalet*, Helv. 53, 364 (1970).
- [3] *J. M. J. Tronchet & J. M. Bourgeois*, Helv. 53, 1463 (1970).
- [4] *J. R. Dyer, W. E. McConigal & K. C. Rice*, J. Amer. chem. Soc. 87, 654 (1965).
- [5] *J. M. J. Tronchet & J. Tronchet*, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. [C] 267, 626 (1968).
- [6] *J. M. J. Tronchet & J. Tronchet*, Helv. 53, 1174 (1970).
- [7] *P. J. Beynon, P. M. Collins, P. T. Doganges & W. G. Overend*, J. chem. Soc. [C] 1966, 1131.
- [8] *V. M. Parikh & J. K. N. Jones*, Canad. J. Chemistry, 43, 3452 (1965).
- [9] *A. K. Bose, M. S. Manhas & R. M. Ramer*, J. chem. Soc. [C] 1969, 2728.
- [10] *A. Rosenthal & D. A. Baker*, Tetrahedron Letters 1969, 397.
- [11] *A. Rosenthal & M. Sprinzl*, Canad. J. Chemistry, 47, 3941 (1969).
- [12] *F. A. Carey, D. H. Ball & L. Long Jr.*, Carbohydrate Research 3, 205 (1966).

## 69. Etude par RMN. de polyaminocarboxylates de terres rares, II. Nitrilotriacétates de scandium, yttrium, lanthane et lutécium<sup>1)</sup>

par **A. Merbach** et **F. Gnaegi**

Institut de Chimie minérale et analytique de l'Université de Lausanne

(13 I 71)

*Summary.* Proton nuclear magnetic resonance has been used to study the chemistry of the diamagnetic nitrilotriacetate complexes of scandium, yttrium, lanthanum and lutecium in aqueous solution. Complexes with ligand-to-metal ratios of 1 and 2 are present depending of the solution conditions. The ligand exchanges by spontaneous and by acid catalysed dissociation of the metal-bis-nitrilotriacetate, and also by a bimolecular process involving the free ligand and the complex. The ligand exchange rate constants decrease with the ionic radii: lanthanum > yttrium > lutecium > scandium.

<sup>1)</sup> Extrait de la thèse de *F. Gnaegi* [1].