

- [19] *I. Yamamoto, Y. Tabo & H. Gotoh*, Tetrahedron Letters 1971, 2295.
 [20] *R. D. Reynolds & R. J. Conboy*, J. org. Chemistry 30, 2251 (1965), and literature cited therein; *F. Sparatore*, Ann. Chim. 49, 2102 (1952); *A. E. Blood & C. R. Noller*, J. org. Chemistry 22, 873 (1957).
 [21] *A. F. M. Iqbal*, unpublished results.
 [22] *A. Rosenthal & J. Gervay*, Canad. J. Chemistry 42, 1490 (1964).
 [23] *B. L. Booth, M. J. Else, R. Fields, H. Goldwhite & R. N. Haszeldine*, J. organometal. Chemistry 14, 417 (1968).

86. Equilibres conformationnels de glucides au niveau de liaisons σ sp^2 – sp^3 C–C. IV¹⁾. Furannoses hybridés sp^2 en C(3)

par **J. M. J. Tronchet, Mme F. Barbalat-Rey, J. M. Bourgeois, R. Graf,**
 et **Mme J. Tronchet**

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

(17 I 72)

Summary. The conformation of 34 branched-chain unsaturated sugars, prepared by reacting different *Wittig* reagents with a series of 1, 2-O-isopropylidene-furannosul-3-oses, has been studied by PMR spectroscopy. The position of each compound in the flexible conformational cycle has been established by using the known stereo-dependence of the allylic coupling constants and checked with the other parameters of the spectra. An 'isopropylidenic' $^4J_{2,4}$ coupling constant, present in all compounds whose H–C(4) is *endo* and absent in their C(4)-epimers has proved useful for configurational assignment at C(4).

L'analyse conformationnelle des sucres pyranosiques et furannosiques dont tous les carbones sont hybridés sp^3 a fait l'objet de très nombreux travaux dont *Stoddart* a donné une revue récente [2]. La RMN. a beaucoup facilité ce développement dans la mesure surtout où la présence dans ces composés de nombreuses constantes de couplage vicinal dont la stéréodépendance est bien connue permettait une détermination sûre et précise de la conformation moyenne des furannoses alors que dans le cas des sucres pyranosiques pour lesquels les barrières d'énergie entre conformations sont plus élevées la RMN. à différentes températures permettait même d'obtenir les paramètres cinétiques et thermodynamiques des équilibres conformationnels [3].

La présence, dans le cycle d'un sucre, de carbones hybridés sp^2 diminue le nombre des couplages vicinaux et par là même réduit considérablement la somme des informations pour l'analyse conformationnelle. Dans le cas des pyranoses possédant une double liaison intracyclique, cet appauvrissement de l'information est compensé par une diminution considérable de la flexibilité de la molécule.

Une situation beaucoup plus difficile est rencontrée dans les dérivés furannosiques dont le carbone 3 est hybridé sp^2 . Dans ces composés en effet un seul couplage vicinal (H–C(1)–H–C(2)) subsiste et la mobilité conformationnelle du cycle n'est pas réduite par la présence d'un carbone sp^2 . Nous avons préparé un nombre assez important de dérivés de furannosul-3-oses (oximes, hydrazones, dérivés C-méthyléniques) et l'ana-

¹⁾ La référence [1] constitue la troisième communication de cette série.

Tableau 1. Détermination des conformations les plus probables des sucres insaturés ramifiés 1-34 à l'aide des constantes de couplage allyliques (en Hz)

Composé n°	Configura- tion H-C(3')	Configura- tion H-C(4)	X	R	$J_{2,3'}$	$\phi_{2,3'}$	$J_{3,4}$	$\phi_{3,4}$	Position probable dans le cycle conformationnel	Fréquence (MHz)	Réf.
1	<i>trans</i>	<i>endo</i>	H	a)	?	?	?	?	?	60	[14]
2	<i>trans</i>	<i>endo</i>	SCH ₃	H	1,1	47	1,8	38	¹ E	60	[4] [10]
3	<i>trans</i>	<i>endo</i>	SCH ₃	CH ₃	1,3	44	2,0	36	¹ E	100	[4] [8]
4	<i>trans</i>	<i>endo</i>	SCH ₃	a)	1,5	42	1,8	38	¹ T ₀ ¹ E	60	[4] [5]
5	<i>trans</i>	<i>endo</i>	CN	H	1,5	42	2,4	30	¹ E	100 ^{b)}	[6] [10]
6	<i>trans</i>	<i>endo</i>	CN	CH ₃	1,3	44	2,3	31	¹ E	100	[6] [7]
7	<i>trans</i>	<i>endo</i>	CN	a)	1,5	42	2,2	33	¹ E	60	[6] [9]
8	<i>trans</i>	<i>endo</i>	SO ₂ CH ₃	H	1,2	46	2,0	36	¹ E	60	[10]
9	<i>trans</i>	<i>endo</i>	SO ₂ CH ₃	CH ₃	1,5	42	2,0	36	¹ E	60	[8]
10	<i>trans</i>	<i>endo</i>	SO ₂ CH ₃	a)	≈ 1	≈ 48	≈ 2	≈ 36	¹ E	60	[5]
11	<i>trans</i>	<i>endo</i>	Ph	a)	1,2	46	2,0	36	¹ E	60	[14]
1	<i>cis</i>	<i>endo</i>	H	a)	?	?	?	?	?	60	[9]
12	<i>cis</i>	<i>endo</i>	SCH ₃	H	0,7	56	2,0	36	¹ E- ¹ T ₂	60	[4] [10]
13	<i>cis</i>	<i>endo</i>	SCH ₃	CH ₃	1,2	46	2,3	33	¹ E	100	[4] [8]
14	<i>cis</i>	<i>endo</i>	SCH ₃	a)	1,7	40	1,8	39	¹ T ₀	220 ^{b)}	[4] [5]
15	<i>cis</i>	<i>endo</i>	CN	H	1,1	49	1,9	38	¹ T ₀ ¹ E	100 ^{b)}	[6] [10]
16	<i>cis</i>	<i>endo</i>	CN	CH ₃	1,6	42	2,5	30	¹ E	100 ^{b)}	[6] [7]
17	<i>cis</i>	<i>endo</i>	CN	a)	1,8	38	1,8	39	¹ T ₀	60	[6] [9]
18	<i>cis</i>	<i>endo</i>	CN	CH ₂ OAc CHOAc	1,7	40	1,7	40	¹ T ₀	100	[9] [12]

19	<i>cis</i>	<i>endo</i>	SO ₂ CH ₃	H	1,2	46	2,0	36	¹ E	60	[10]
20	<i>cis</i>	<i>endo</i>	SO ₂ CH ₃	CH ₃	1,8	36	1,8	39	¹ T ₀	60	[8]
21	<i>cis</i>	<i>endo</i>	SO ₂ CH ₃	^{a)}	1,7	40	1,7	40	¹ T ₀	60	[5]
22	<i>cis</i>	<i>endo</i>	Ph	^{a)}	1,7	40	2,2	34	¹ T ₀ ¹ E	60	[9]
2	<i>trans</i>	<i>exo</i>	SCH ₃	H	1,1	47	1,2	46	¹ E ¹ T ₂ F ₂	60	[4] [10]
23	<i>trans</i>	<i>exo</i>	SCH ₃	CH ₃	1,4	44	1,5	43	¹ T ₂	100	[4] [8]
24	<i>trans</i>	<i>exo</i>	SCH ₃	^{a)}	1,0	48	1,3	46	¹ E ¹ T ₂ E ₂	100 ^{b)}	[4] [5]
5	<i>trans</i>	<i>exo</i>	CN	H	1,5	43	1,8	39	¹ E ¹ T ₂	100 ^{b)}	[6] [10]
25	<i>trans</i>	<i>exo</i>	CN	CH ₃	1,7	40	2,1	34	¹ E	100	[6] [7]
26	<i>trans</i>	<i>exo</i>	CN	^{a)}	1,5	43	2,0	36	¹ E	60	[6] [9]
8	<i>trans</i>	<i>exo</i>	SO ₂ CH ₃	H	1,2	46	2,0	36	¹ E	60	[10]
27	<i>trans</i>	<i>exo</i>	SO ₂ CH ₃	^{a)}	1,3	45	1,9	38	¹ E ¹ T ₂	60	[5]
28	<i>trans</i>	<i>exo</i>	Ph	^{a)}	1,1	47	1,6	42	¹ T ₂ E ₂	100	[9]
12	<i>cis</i>	<i>exo</i>	SCH ₃	H	0,7	56	2,0	37	¹ E ¹ T ₂	60	[4] [10]
29	<i>cis</i>	<i>exo</i>	SCH ₃	CH ₃	0,5	60	2,0	37	¹ T ₂	60	[4] [8]
30	<i>cis</i>	<i>exo</i>	SCH ₃	^{a)}	0	70	1,6	40	¹ T ₂	100 ^{b)}	[4] [5]
15	<i>cis</i>	<i>exo</i>	CN	H	1,1	48	3,3	0	E ₀ ¹ T ₀	100 ^{b)}	[6] [10]
31	<i>cis</i>	<i>exo</i>	CN	CH ₃	1,1	48	2,3	34	¹ E	100	[6] [7]
32	<i>cis</i>	<i>exo</i>	CN	^{a)}	1,0	50	2,1	36	¹ E ¹ T ₂	60	[6] [9]
19	<i>cis</i>	<i>exo</i>	SO ₂ CH ₃	H	1,2	47	2,0	37	¹ E	60	[10]
33	<i>cis</i>	<i>exo</i>	SO ₂ CH ₃	CH ₃	<0,5	>70	1,8	39	¹ T ₂ ?	60	[8]
34	<i>cis</i>	<i>exo</i>	Ph	^{a)}	≈0,7	≈56	2,0	37	¹ T ₂	60	[9]

a) O-isopropylidène-1,2-D-glycolyle.
 b) Paramètres calculés à l'ordinateur.

lyse conformationnelle de ces dérivés est indispensable à la compréhension de certaines de leurs propriétés et de leurs réactions.

Nous avons choisi comme composés modèles pour l'étude conformationnelle de cette série, les sucres insaturés ramifiés **1-34** (schéma A) que nous avons préparés [4-10] par des réactions de *Wittig* sur les furannosuloses correspondants. Tous ces composés sont constitués d'un cycle furannosique portant un groupement O-isopropylidène-1,2 et un groupement méthylénique substitué en C(3). Ils diffèrent par la nature de R et de X, la configuration *endo* ou *exo* de H-C(4) et la configuration *cis* ou *trans* des substituants de la double liaison (nous appelons *cis* les composés dans lesquels H-C(3') est en disposition *cis* relativement à C(2)). Les configurations en C(4) sont déterminées par les modalités d'obtention de ces dérivés et les configurations au niveau de la double liaison par les effets de déblindage dont sont l'objet les protons H-C(2) et H-C(4) du fait de l'anisotropie magnétique de X.

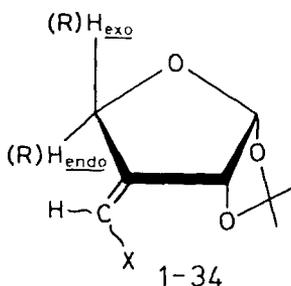


Schéma A

L'on sait (cf. p. ex. [2]) que les cycles furannosiques existent dans des conformations enveloppes (E) et tordues (T) et que l'ensemble de ces vingt conformations constitue un cycle flexible, les barrières d'énergie entre conformations étant très faibles. L'analyse conformationnelle en série furannosique consiste donc bien plus dans l'estimation de la forme générale moyenne de la molécule, que dans l'établissement des populations relatives d'un certain nombre de rotamères bien différenciés comme c'est habituellement la règle. Cette étude a été réalisée par RMN. (solvant CDCl_3) et les paramètres du spectre que nous avons le plus largement utilisés sont les constantes de couplage allyliques, les déplacements chimiques de H-C(4) et H-C(5) et la constante de couplage $J_{1,2}$. Nous avons également examiné la stéréodépendance de la constante de couplage $J_{2,4}$.

Constantes de couplage allyliques $J_{2,3}$ et $J_{3',4}$. – La stéréodépendance des constantes de couplage allyliques a été établie par *Garbisch* [11] et *Newsoroff & Sternhell* [12]. Ces derniers auteurs ont proposé une relation graphique entre la constante de couplage allylique et l'angle que font la liaison H-C_{allylique} et la droite passant par le carbone allylique et perpendiculaire au plan de la double liaison. Comme le caractère cyclique de nos composés maintient les valeurs de ces angles dans certaines limites, nous avons défini l'angle ϕ (cf. schéma B) d'une façon un peu différente de celle de *Sternhell* ce qui simplifie l'écriture et n'a pas d'incidence sur les résultats. Nous

avons porté dans le tableau 1 pour chacun des composés **1** à **34** les valeurs des constantes de couplage ${}^4J_{2,3'}$ et ${}^4J_{3',4}$ ainsi que les valeurs estimées des angles ϕ correspondants lues sur le diagramme de *Newsoroff et Sternhell*.

Pour vérifier la validité de ce traitement nous avons examiné la série des sucres ramifiés insaturés **2**, **5**, **8**, **12**, **15** et **19** qui portent deux atomes d'hydrogène sur C(4).

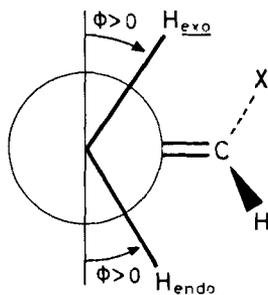


Schéma B

Du fait que ce carbone est inclus dans un cycle à cinq atomes, l'angle $H_{endo}-C(4)-H_{exo}$ est d'environ 111° ce qui conduit à une valeur de 69° ($180^\circ-111^\circ$) pour $\phi_{3',4\ endo} + \phi_{3',4\ exo}$. L'examen du tableau 2 montre que les valeurs obtenues pour la plupart de ces composés sont proches de celle attendue. Le cas du composé **15** pour lequel $J_{3',4\ exo}$ (3,3 Hz) est supérieur à toutes les valeurs déterminées par *Sternhell* indique que le diagramme utilisé devrait être légèrement modifié pour les valeurs très élevées de J . Il semble également ressortir du tableau 2 que comme nous l'avons antérieurement

Tableau 2. Valeurs estimées des angles ϕ (en degrés) dans les composés pour lesquels $R=H$

n° du Composé	Configuration H-C(3')	X	$\phi_{3',4\ exo}$	$\phi_{3',4\ endo}$	$\phi_{3',4\ exo} + \phi_{3',4\ endo}$
2	<i>trans</i>	SCH ₃	46	38	84
12	<i>cis</i>	SCH ₃	37	36	73
5	<i>trans</i>	CN	39	30	69
15	<i>cis</i>	CN	0	38	38
8	<i>trans</i>	SO ₂ CH ₃	36	36	72
19	<i>cis</i>	SO ₂ CH ₃	37	36	73

ment noté dans le cas de sucres à insaturation terminale [15], la nature de X influe légèrement sur la valeur des constantes de couplage allyliques qui est particulièrement élevée en valeur absolue lorsqu'un groupement cyano se trouve sur la double liaison. Ces observations indiquent que cette technique de détermination des angles ϕ est valable dès lors qu'on n'exige d'elle qu'une valeur approchée de ces angles, suffisante pour l'analyse conformationnelle.

Au niveau de H-C(2), un problème est posé par le fait que l'appartenance de C(2) à deux cycles à cinq atomes doit modifier son hybridation. Estimant la distorsion des

angles valentiels de C(2) peu importante nous avons négligé ce facteur et construit le cycle furannique à l'aide de modèles de *Dreiding* classiques (W. Büchi, Flawil). Les angles $\phi_{2,3}$ et $\phi_{3,4}$ définis ci-dessus ainsi que l'angle dièdre $\phi_{1,2}$ (H-C(1)-C(2)-H) ont été mesurés sur les modèles pour chacune des vingt conformations, repérées par les symboles proposés par *Stoddart* [2], et les valeurs obtenues portées dans le tableau 3.

En comparant pour chaque composé les valeurs estimées de $\phi_{2,3}$ et de $\phi_{3,4}$ avec les valeurs correspondantes, mesurées sur les modèles, de chacune des vingt conformations il a été possible de déterminer la position approximative de chacun des sucres

Tableau 3. Angles en degrés mesurés sur des modèles de *Dreiding* des différentes conformations d'un cycle furannosique hybridé sp^2 en C(3)

Conformation	$\phi_{2,3}$	$\phi_{3,4}$ <i>exo</i>	$\phi_{3,4}$ <i>endo</i>	$\phi_{1,2}$	Conformation	$\phi_{2,3}$	$\phi_{3,4}$ <i>exo</i>	$\phi_{3,4}$ <i>endo</i>	$\phi_{1,2}$
E_1	5	30	35	40	1E	45	30	35	35
2T_1	0	20	45	40	1T_2	55	40	25	35
2E	-10	10	55	35	E_2	55	55	10	35
2T_3	-15	5	60	28	3T_2	60	60	5	30
E_3	-5	0	65	20	3E	55	65	0	25
4T_3	0	0	65	10	3T_4	55	70	-5	10
4E	0	0	65	0	E_4	50	70	-5	0
4T_0	25	5	60	10	0T_4	40	65	0	10
E_0	40	10	55	25	0E	25	55	10	20
1T_0	40	20	45	30	0T_1	15	45	20	30

insaturés **1-34** dans le cycle conformationnel. Ces attributions figurent dans le tableau 2. La bonne cohérence des résultats obtenus est indiquée, en particulier, par le fait que dans le cas de la série de sucres ramifiés pour lesquels R=H les conformations apparaissant comme les plus probables sont les mêmes quelque soit le proton porté par C(4) (H-C(4) *endo* ou H-C(4) *exo*) que l'on examine.

Les conformations proposées se trouvent rassemblées dans une zone restreinte du cycle conformationnel, à savoir entre les conformations 1T_0 et E_2 , la plupart d'entre elles entre 1T_0 et 1T_2 . On peut noter que les composés *trans-endo* existent presque tous exclusivement dans la conformation 1E alors que les dérivés *cis-endo* se répartissent entre les conformations 1E et 1T_0 , cette dernière conformation étant adoptée par les composés dont au moins l'un des deux groupements R et X est volumineux. Dans le cas des composés *exo* la conformation 1T_0 n'est pas représentée et la majorité de ces sucres insaturés adoptent l'une des conformations 1E ou 1T_2 .

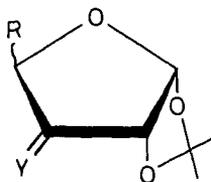


Schéma C

Constantes de couplage vicinal $J_{1,2}$ et déplacements chimiques. – Les constantes de couplage $J_{1,2}$ des composés **1–34** sont toutes voisines de 4 Hz ce qui est en accord avec des conformations dans la zone 1T_0 ($\phi_{1,2} = 30^\circ$) – E_2 ($\phi_{1,2} = 35^\circ$) du cycle conformationnel. De plus, la fréquence de la conformation 1T_0 pour les composés *cis-endo* se marque par une valeur moyenne plus élevée de $J_{1,2}$ dans cette série (tableau 4).

Les groupements X sont susceptibles de déblinder celui des protons allyliques avec lequel ils se trouvent en disposition relative *cis*, et ceci d'autant plus que le proton considéré est plus proche du plan de la double liaison, si l'on admet que du fait de la libre rotation autour de la liaison C(3')–X (SCH₃, SO₂CH₃) ou du fait de la symétrie cylindrique de X (CN) l'anisotropie magnétique de ces substituants est symétrique par rapport à ce plan. On peut estimer [15] à environ 1,50 ppm. le déblindage par SO₂CH₃ d'un proton *cis*-1,3 coplanaire et à 0,50 ppm. le même type de déblindage provoqué par CN. La comparaison des déplacements chimiques des protons H–C(4) et H–C(5) dans les isomères *cis* permet de déterminer lequel de ces deux protons est le plus proche du plan de la double liaison et de confirmer ou d'infirmer ainsi l'attribution d'une conformation à la molécule.

Nous avons choisi à titre d'exemple pour cette vérification la série des dérivés C-méthyléniques dont le groupement R est un méthyle. L'avantage de cette série réside dans le fait que les résultats sont indépendants de la position de l'équilibre conformationnel au niveau de la liaison C(4)–C(5), que le centre de gravité du groupement méthyle est sensiblement symétrique de H–C(4) par rapport au plan de la double liaison lorsque celle-ci bissecte l'angle C(5)–C(4)–H et que le déplacement chimique du signal H₃C(5) est toujours facilement repérable sur le spectre. Nous portons dans le tableau 5 un certain nombre de valeurs de τ H–C(4) et τ H–C(5) exprimées sous forme de différences ce qui les rend plus facilement comparables. Le composé *cis-endo* **16** est le seul pour lequel les protons H–C(4) et H–C(5) sont affectés de la même façon par la présence du groupement X. Dans tous les autres cas, le proton H–C(4) est l'objet d'un déblindage plus intense que H₃C(5), phénomène qui est particulièrement prononcé pour la sulfone **20**.

L'examen attentif des valeurs de τ portées dans le tableau 5 montre que, pour les composés de configuration *cis*, l'augmentation de la taille de X amène un réajustement conformationnel tel que le groupement méthyle s'écarte de plus en plus du plan de la double liaison et que ce phénomène est plus sensible pour les composés *exo* que pour leurs épimères *endo*. Les valeurs des déplacements chimiques de H–C(4) et H–C(5) pour la série *cis* confirment donc les attributions de conformations faites sur la base de la valeur des constantes de couplage allyliques.

Ainsi, en présence d'un groupement X peu encombrant (CN), la conformation des composés (**6**, **16**, **25**, **31**; R=CH₃) est voisine de 1E et passe à 1T_0 dans la série *endo* et à 1T_2 dans la série *exo* lorsque la taille de X croît. Que ce phénomène se produise non seulement dans la série *cis* mais également, quoiqu'à un moindre degré, dans la série *trans* est peut-être explicable par une interaction dans cette dernière série entre X et H–C(2). L'examen du tableau 1 montre que ce phénomène est général, plus accentué lorsque R est plus volumineux qu'un méthyle (R = O-isopropylidène-1,2-D-glycolyle), moins net lorsque R est un hydrogène.

Tableau 4. Autres paramètres des spectres de R.M.N. des composés 1-34 (J en Hz)

n°	Configu- ration H-C(3')	Configu- ration H-C(4)	X	R	J _{1,2}	J _{4,5}	τ H-C(2)	τ H-C(4)	τ H-C(3')	τ H-C(6a)	τ H-C(6b)	τ CMe ₂	J _{2,4}
1	trans	endo	H	a)	4,0	?	5,07	\approx 5,3	\approx 4,5			8,47 8,55 8,61 8,61	?
2	trans	endo	SCH ₃	H	4,0		4,89	5,33	3,80			8,51 8,62	1,1
3	trans	endo	SCH ₃	CH ₃	4,3	6,0	4,89	5,26	4,00	8,68		8,52 8,63	1,2
4	trans	endo	SCH ₃	a)	4,0	?	4,92	5,44	3,47	?	?	8,51 8,58 8,62 8,62	1,3
5	trans	endo	CN	H	4,0		4,87	5,27	4,52			8,52 8,62	1,4
6	trans	endo	CN	CH ₃	4,1	6,3	4,86	5,16	4,71	8,67		8,53 8,64	1,1
7	trans	endo	CN	a)	4,0	7,0	4,80	5,32	4,01	?	?	8,5 8,58 8,58 8,65	1,5
8	trans	endo	SO ₂ CH ₃	H	4,0		4,25	5,52	3,59			8,51 8,59	1
9	trans	endo	SO ₂ CH ₃	CH ₃	4,3	6,1	4,12	5,02	3,63	8,60		8,49 8,58	1
10	trans	endo	SO ₂ CH ₃	a)	?	\approx 5,5	4,13	5,34	3,10	?	?	8,48 8,54 8,59 8,64	1
11	trans	endo	Ph	a)	4,0	\approx 5	4,93	5,2	3,01	5,83	?	8,43 8,57 8,60 8,60	1,2
1	cis	endo	H	a)	4,0	?	5,07	\approx 5,3	\approx 4,5			8,47 8,55 8,61 8,61	
12	cis	endo	SCH ₃	H	4,0		5,01	5,50	3,62			8,51 8,62	1,4
13	cis	endo	SCH ₃	CH ₃	4,3	6,0	5,06	5,10	3,74	8,61		8,54 8,63	1,4
14	cis	endo	SCH ₃	a)	4,3	4,7	4,95	5,07	3,55	5,69	6,20	8,58 8,60 8,60 8,67	1,7
15	cis	endo	CN	H	4,0		5,08	5,17	4,38			8,54 8,64	1,24
16	cis	endo	CN	CH ₃	4,2	6,6	5,03	4,91	4,38	8,45		8,56 8,63	1,7
17	cis	endo	CN	a)	4,5	3,9	4,00	4,95	4,21	5,80	5,85-6,10	8,60 8,60 8,60 8,60	1,5
18	cis	endo	CN	CH ₂ OAc CHOAc	4,5	?	4,65 4,97	4,65 4,97	4,17	4,65 4,97	5,50	8,58 8,58	1,5

19	<i>cis</i>	<i>endo</i>	SO ₂ CH ₃ H	4,0	5,02	≈ 5	3,47		8,51 8,59	?
20	<i>cis</i>	<i>endo</i>	SO ₂ CH ₃ CH ₃	4,2	4,80	4,32	3,42	8,55	8,56 8,56	1,8
21	<i>cis</i>	<i>endo</i>	SO ₂ CH ₃ a)	5,0	4,86	4,24	3,39	≈ 5,80	≈ 6,17	8,60 8,60 8,64 8,67 1,7
22	<i>cis</i>	<i>endo</i>	Ph a)	4,6	4,89	4,5	3,16	5,85	6,22	6,5
2	<i>trans</i>	<i>exo</i>	SCH ₃ H	4,0	4,89	5,65	3,80		8,51 8,62	0
23	<i>trans</i>	<i>exo</i>	SCH ₃ CH ₃	4,0	4,93	5,36	3,95	8,55	8,46 8,61	0
24	<i>trans</i>	<i>exo</i>	SCH ₃ a)	3,85	5,68	6,16	4,46	6,36	6,74	6,96
5	<i>trans</i>	<i>exo</i>	CN H	4,0	4,87	5,54	4,52		8,52 8,62	0
25	<i>trans</i>	<i>exo</i>	CN CH ₃	4,1	4,86	5,34	4,64	8,53	8,51 8,63	0
26	<i>trans</i>	<i>exo</i>	CN a)	3,6	4,85	5,27	4,35	5,69	6,20	6,20
8	<i>trans</i>	<i>exo</i>	SO ₂ CH ₃ H	4,0	4,25	5,18	3,59		8,51 8,59	0
27	<i>trans</i>	<i>exo</i>	SO ₂ CH ₃ a)	3,7	4,29	5,25	3,34	5,55	5,92	6,13
28	<i>trans</i>	<i>exo</i>	Ph a)	4,0	5,04	5,31	3,31	5,51	5,96	6,12
12	<i>cis</i>	<i>exo</i>	SCH ₃ H	4,0	5,01	5,50	3,62		8,51 8,62	0
29	<i>cis</i>	<i>exo</i>	SCH ₃ CH ₃	3,7	5,16	5,26	3,70	8,54	8,44 8,68	0
30	<i>cis</i>	<i>exo</i>	SCH ₃ a)	3,9	5,18	5,38	3,57	5,54	6,07	6,12
15	<i>cis</i>	<i>exo</i>	CN H	4,0	5,08	5,31	4,38		8,45 8,56 8,67 8,70 0	0
31	<i>cis</i>	<i>exo</i>	CN CH ₃	3,9	5,09	5,04	4,38	8,34	8,54 8,64	0
32	<i>cis</i>	<i>exo</i>	CN a)	4,0	5,05	5,26	4,25	5,60	?	?
19	<i>cis</i>	<i>exo</i>	SO ₂ CH ₃ H	4,0	5,02	≈ 5	3,47		8,41 8,52 8,59 8,60 0	0
33	<i>cis</i>	<i>exo</i>	SO ₂ CH ₃ CH ₃	4,0	5,05	4,46	3,47	8,31	8,51 8,59	0
34	<i>cis</i>	<i>exo</i>	Ph a)	3,6	5,04	4,77	3,15	4,48	6,28	6,75

a) O-isopropylidène-1,2-D-glycolyle.

Tableau 5. Utilisation de valeurs de déplacements chimiques pour la confirmation des attributions de conformations dans la série de composés pour lesquels $R = CH_3$

Composés n°	Configura- tion H-C(4)	X	$\tau_{H-C(4)trans}$	$\tau_{H-C(5)trans}$	$\tau_{H-C(5)cis}$	$\tau_{H-C(4)cis}$	$\tau_{H-C(4)trans}$	$\tau_{H-C(5)cis}$	$\tau_{H-C(5)trans}$	Conformation
			$-\tau_{H-C(4)cis}$	$-\tau_{H-C(5)cis}$	$-\tau_{H-C(4)cis}$	$-\tau_{H-C(4)trans}$	$-\tau_{H-C(5)cis}$	$-\tau_{H-C(5)trans}$		
6 et 16	<i>endo</i>	CN	0,25	0,22	3,54	3,51	3,51	-0,14	0,09	<i>cis</i> : ¹ E <i>trans</i> : ¹ E
25 et 31	<i>exo</i>	CN	0,30	0,19	3,30	3,19	3,19	-0,21	-0,04	<i>cis</i> : ¹ E <i>trans</i> : ¹ E
3 et 13	<i>endo</i>	SCH ₃	0,16	0,07	3,51	3,42	3,42	0,03	0,11	<i>cis</i> : ¹ E <i>trans</i> : ¹ E
23 et 29	<i>exo</i>	SCH ₃	0,10	0,01	3,28	3,19	3,19	-0,02	0,03	<i>cis</i> : ¹ T ₂ <i>trans</i> : ¹ T ₂
9 et 20	<i>endo</i>	SO ₂ CH ₃	0,70	0,05	4,23	3,58	3,58	-0,01	0,07	<i>cis</i> : ¹ T ₀ <i>trans</i> : ¹ E
33	<i>exo</i>	SO ₂ CH ₃			3,85			-0,21		<i>cis</i> : ¹ T ₂

a) Moyenne des déplacements chimiques des deux méthyles.

Constantes de couplage ${}^4J_{2,4}$. – Ce couplage existe (cf. tableau 4) dans tous les composés dont la configuration de H–C(4) est *endo* et dans aucun de leurs épimères en C(4) (H–C(4) *exo*). La détermination de ce paramètre du spectre constitue donc une technique utile pour la détermination de la configuration des molécules de cette série. Ce phénomène est d'autant plus intéressant qu'il est également rencontré [16] dans les composés possédant la structure représentée par le schéma C dans lequel l'atome juxtacyclique – qui ne porte pas d'hydrogène – peut être un carbone (Y = CCl₂, $J_{2,4} = 1,5$ Hz [9]), un oxygène (Y = O) ou un azote (Y = N–OR, Y = N–NR_{Ar}) tandis que R représente un chaînon à un ou deux carbones.

Dans une revue récente, *Barfield et al.* [17] font le point de nos connaissances très rudimentaires de l'origine et de la stéréodépendance de ces constantes de couplage «isopropylidéniques».

On peut *a priori* supposer que ce couplage s'établisse par l'intermédiaire des électrons σ , ${}^4J^\sigma$, ou des électrons π , ${}^4J^\pi$. La théorie [18] prévoit que ${}^4J^\pi$ serait négatif et donné par la formule

$${}^4J^\pi = -4,72 \sin^2 \phi \sin^2 \phi'$$

dans laquelle ϕ et ϕ' sont les angles dièdres que font respectivement H–C(2) et H–C(4) avec le plan défini par les trois carbones qui les séparent. Quant à ${}^4J^\sigma$, il est positif et d'autant plus élevé que les angles ϕ et ϕ' définis comme ci-dessus ont des valeurs plus faibles, la disposition la plus favorable étant le classique W. La façon la plus rationnelle de déterminer si dans les séries qui nous occupent ces couplages sont dus à des interactions σ ou π consisterait à déterminer le signe de ${}^4J_{2,4}$. Bien que l'opération soit rendue difficile par la faible valeur des constantes de couplage allyliques et «isopropylidéniques», nous pensons être en mesure de la réaliser ultérieurement mais on peut dès à présent faire les observations suivantes relatives au tableau 6 dans lequel

Tableau 6. Calcul de la valeur approchée de ${}^4J_{2,4}^\pi$ (en Hz)

Configuration H–C(4)	Conformation	ϕ°	ϕ'°	$\phi + \phi'$	${}^4J_{2,4}^\pi$ calculé
<i>endo</i>	1E	45	55	100	–1,58
<i>endo</i>	1T_0	50	45	95	–1,38
<i>exo</i>	1E	45	60	105	–1,77
<i>exo</i>	1T_2	35	50	85	–0,91
<i>exo</i>	E_2	35	35	70	–0,51

sont rassemblées quelques données pertinentes à cette question: l'hypothèse selon laquelle le phénomène serait exclusivement dû à une interaction par l'intermédiaire des électrons π n'explique pas la différence entre les séries *endo* et *exo*; il est d'autre part peu probable que ${}^4J^\pi$ soit annulé par une composante ${}^4J^\sigma$ exclusivement dans le cas des dérivés *exo*; en effet bien que la disposition relative *cis* de H–C(2) et H–C(4) rencontrée dans cette série soit un peu plus favorable à l'établissement d'un couplage de type σ que la disposition *trans* de leurs épimères *endo*, dans les conformations 1E par exemple, très largement représentées, la grandeur $\phi + \phi'$ est très élevée ($\approx 100^\circ$) ce qui devrait conduire à des valeurs très faibles de ${}^4J^\sigma$.

Cette constante de couplage ${}^4J_{2,4}$ dont la stéréodépendance n'est pas explicable dans l'état actuel de nos connaissances peut donc, indépendamment de son intérêt pour la détermination des configurations de cette série, être très utile à l'amélioration de notre compréhension des couplages à longue distance.

Partie expérimentale

Les composés 1–34 présentaient des analyses élémentaires et des spectres de masse en accord avec leur formule. Les spectres de RMN. à 60 MHz ont été enregistrés sur *Perkin-Elmer* R12 muni de l'accessoire de double résonance, les spectres à 100 MHz sur *Varian* HA 100. Les constantes de couplage ont été mesurées sur des expansions du spectre (1 Hz = 0,45 cm). Chaque fois que nécessaire les attributions ont été confirmées par double résonance. Les calculs de spectres ont été effectués à l'aide des programmes NMRIT et NMREN [19] sur l'ordinateur CDC 3800 de l'Université de Genève.

Nous remercions le *Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique* de subsides (n° 2123–69 et 2479–71).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. M. J. Tronchet, F. Barbalat-Rey & N. Le-Hong, *Helv.* **54**, 2615 (1971).
 - [2] J. F. Stoddart, « Stereochemistry of Carbohydrates » Wiley-Interscience New York, 1971.
 - [3] P. L. Durette, D. Horton & N. S. Bhacca, *Carbohydrate Research* **10**, 565 (1969).
 - [4] J. M. J. Tronchet, J. M. Bourgeois, R. Graf & J. Tronchet, *C.r. hebd. Séances Acad. Sci. [C]* **269**, 420 (1969).
 - [5] J. M. J. Tronchet & J. M. Bourgeois, *Helv.* **53**, 1463 (1970).
 - [6] J. M. J. Tronchet, J. M. Bourgeois, J. M. Chalet, R. Graf, R. Gurny & J. Tronchet, *Helv.* **54**, 687 (1971).
 - [7] J. M. J. Tronchet, R. Graf, R. Gurny, *Helv.* **55**, 613 (1972).
 - [8] J. M. J. Tronchet & R. Graf, en préparation.
 - [9] J. M. J. Tronchet & J. M. Bourgeois, en préparation.
 - [10] J. M. J. Tronchet & J. Tronchet, en préparation.
 - [11] E. W. Garbisch, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 5561 (1964).
 - [12] G. P. Newsoroff & S. Sternheli, *Tetrahedron Letters* **1968**, 6117.
 - [13] J. M. J. Tronchet & J. M. Bourgeois, *Helv.* **54**, 1580 (1971).
 - [14] A. Rosenthal & M. Sprinzl, *Canad. J. chem.* **47**, 3941 (1969).
 - [15] J. M. J. Tronchet & B. Baehler, *Helv.* **54**, 546 (1971).
 - [16] J. M. J. Tronchet, F. Barbalat-Rey, J. M. Bourgeois, R. Graf & J. Tronchet, en préparation.
 - [17] M. Barfield & B. Chakrabarti, *Chem. Rev.* **69**, 757 (1969).
 - [18] M. Barfield, *J. chem. Physics* **48**, 4463 (1968).
 - [19] J. D. Swalen & C. A. Reilly, *J. chem. Physics* **37**, 21 (1962).
-