

INFLUENCE DU GROUPE TRICHLOROACÉTYLE SUR LES DÉPLACEMENTS CHIMIQUES DES SIGNAUX DES ATOMES DE CARBONE DU 1,2,3,4,6-PENTA-*O*-ACÉTYL- β -D-GLUCOPYRANOSE ET DU β -GENTIOBIOSE OCTAACÉTATE EN R.M.N.-¹³C

MICHEL R. VIGNON ET PHILIPPE J. A. VOTTERO

Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales, C.N.R.S., 53 X - 38041 Grenoble (France)

(Reçu le 1er avril 1976; accepté sous forme révisée le 31 août 1976)

ABSTRACT

The influence of the trichloroacetyl group on the ¹³C chemical shift of the substituted and vicinal carbon atoms allows the unambiguous assignment of the signals of the carbon atoms. For derivatives of 1,2,3,4,6-penta-*O*-acetyl- β -D-glucopyranose and β -gentiobiose octaacetate, the "α-effect" is +4 to +5 p.p.m. (deshielding), whereas the "β-effect" has smaller and always negative values.

SOMMAIRE

L'influence intense et localisée du groupe trichloroacétyle sur les déplacements chimiques de l'atome de carbone porteur et de ses voisins immédiats permet l'attribution non ambiguë des signaux des atomes de carbone des oses. Les signaux de l'atome de carbone porteur du groupe subissent un déplacement à champ faible important (effet α : $\Delta\delta +4$ à +5 p.p.m.), les signaux des atomes de carbone vicinaux un déplacement moindre mais de signe opposé (effet β : $\Delta\delta -0.4$ à -1 p.p.m.), ce qui a permis l'attribution des signaux aux atomes de carbone du 1,2,3,4,6-penta-*O*-acetyl- β -D-glucopyranose et du β -gentiobiose octaacétate.

INTRODUCTION

Depuis les premiers travaux de Hall et Johnson¹, Perlin et Casu², Dorman et Roberts³, de nombreux mémoires ont été publiés sur l'application de la résonance magnétique nucléaire du ¹³C au domaine des hydrates de carbone. Récemment, plusieurs publications ont montré l'intérêt que présentait cette technique appliquée au domaine des oligo- et polysaccharides⁴. Cependant, certains résultats qui sont apparus dans la littérature ont mis peu à peu en évidence des incertitudes, voire des incohérences dans l'attribution des signaux aux atomes de carbone des substrats étudiés. On en trouve le premier exemple, d'ailleurs souligné par Dorman et Roberts³, dans la comparaison des premières attributions faites^{2,3}. L'étude qui fait l'objet de ce mémoire s'applique aux dérivés du β -D-glucose et du β -gentiobiose peracétylés et montre l'utilisation possible d'une substitution chimique par un groupe fortement

électronégatif, comme complément ou remplacement de méthodes d'investigations purement physiques, plus rigoureuses mais parfois difficiles à mettre en œuvre.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Pour assigner les pics d'un spectre ^{13}C on dispose de quatre méthodes principales: la première est l'enrichissement isotopique en ^{13}C ou ^2H . La deuxième méthode est l'irradiation sélective du spectre protonique. L'irradiation « monochromatique » dans le spectre protonique a un double effet sur le spectre du ^{13}C : (a) Le signal de l'atome de carbone portant le proton irradié se trouve découplé de ce proton et apparaît sous forme d'un singulet alors que les signaux des autres atomes de carbone du cycle conservent la structure résultant de la persistance des couplages $^1J_{^{13}\text{C}-^1\text{H}}$. (b) Le signal de cet atome de carbone bénéficie d'un effet Overhauser nucléaire qui se traduit par une intensité du signal nettement accrue par rapport aux autres signaux du spectre. La description précédente s'applique bien entendu au cas idéal où le proton irradié se trouve isolé et éloigné des autres protons, l'irradiation « monochromatique » étant très fine. Ces deux conditions ne sont en général pas remplies et cela se traduit par un spectre de ^{13}C , plus ou moins clairement et intensément perturbé, donc par une caractérisation plus ou moins facile (Fig. 1). On sait que

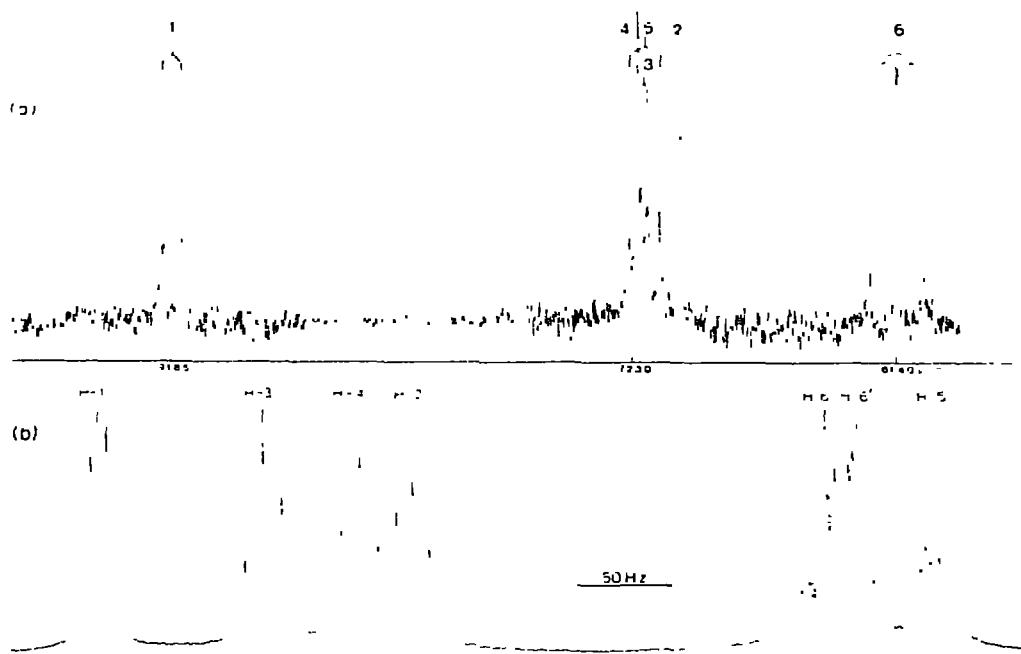


Fig. 1. (a) Spectre de r.m.n.- ^{13}C avec irradiation sélective de H-4 à 62,86 MHz du 1,2,3,6-tetra-O-acétyl-4-O-trichloroacétyl- β -D-glucopyranose (8). (b) Spectre de r.m.n.- ^1H à 250 MHz du dérivé 8.

lors d'une irradiation « off-résonance », on doit observer pour le signal d'un atome de carbone un couplage résiduel $^1J_{^{13}\text{C}-^1\text{H}}$ donné par la relation⁵ $J_r = J\Delta\omega/\gamma_8\text{H}_2$. On pourra s'aider de cette propriété, s'ajoutant aux perturbations (a) et (b) pour affecter des signaux issus d'une expérience donnée d'irradiation sélective*. Comme le montre la Fig. 1, on pourra même dans certains cas favorables se contenter d'une seule expérience pour caractériser plusieurs signaux à la fois. En général, le nombre des expériences à réaliser augmentera avec la complexité du spectre protonique; c'est le cas du β -gentiobiose octaacétate.

La troisième méthode est le calcul des spectres de double irradiation. Cette méthode peut être considérée comme dérivée de la précédente et destinée à permettre l'attribution des signaux ^{13}C avec un nombre réduit d'expériences. La quatrième méthode consiste en la modification spécifique du déplacement chimique des atomes de carbone par substitution. La substitution du groupement hydroxyle d'un hydrate de carbone par un groupe quelconque conduit à une perturbation des déplacements chimiques des signaux des atomes de carbone dont l'origine est multiple⁶. En comparant les déplacements chimiques de ces derniers dans le cas des alcools simples et de leurs acétates, Roberts et coll.⁷ ont pu montrer que l'acétylation déplaçait systématiquement à champ faible le signal de l'atome de carbone dont le groupement hydroxyle est estérifié. La méthylation a un effet encore plus prononcé. La même constatation peut être faite pour les hydrates de carbone, et le déplacement vers les champs faibles après substitution par des groupements méthyles a déjà été utilisé pour caractériser la position d'un atome de carbone**.

L'utilisation d'un substituant tel que le groupe trichloroacétyle présente plusieurs avantages: (a) Il peut être introduit et retiré facilement⁸. (b) Il conduit en général à des produits qui cristallisent bien. (c) Il occasionne un déplacement chimique spécifique du signal de l'atome de carbone substitué dont l'importance est beaucoup plus marquée que celui d'un groupe acétyle, soit 4-5 p.p.m. supplémentaires vers les champs faibles par rapport à ce dernier. On constate également un effet perturbateur en position β dont la grandeur et le signe peuvent également concourir à l'attribution des signaux des atomes de carbone.

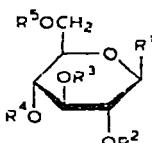
Synthèse des dérivés étudiés. — Le 1,3,4,6-tétra-*O*-acétyl-2-*O*-trichloroacétyl- β -D-glucopyranose (**5**) a été préparé à partir du 3,4,6-tri-*O*-acétyl-1-déoxy-1-pipéridino- β -D-glucopyranose⁹, par l'intermédiaire du dérivé monochloroacétylé **1**. Le groupe hydroxyle anomérique de ce dernier est libéré par l'acide pour donner **2** qui conduit à **3** par acétylation classique. On obtient ainsi un mélange des anomères α et β en proportion 1:3. Par traitement à la thiourée en milieu acetonitrile-eau¹⁰ on libère O-2, et **4** ainsi obtenu est trichloroacétylé¹¹ pour donner **5**. La cristallisation de **4** permet d'obtenir l'anomère β pur.

*Soulignons qu'une condition à remplir est la non compensation des effets dus à J et à $J\Delta\omega$ dans leur contribution à J_r . Cette restriction se trouve en général levée dans les sucres pour lesquels les $^1J_{(\text{C}-\text{H})}$ varient relativement peu d'une position à l'autre, si l'on excepte le site anomérique.

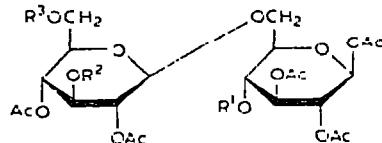
**Voir P. A. J. Gorin et M. Mazurek, *Carbohydr. Res.*, 48 (1976) 171-186 et réf. citées; travail publié après la soumission du présent travail.

Le composé **7** résulte de la trichloroacétylation du 1,2,5,6-di-*O*-isopropylidène- α -D-glucofuranose, ultérieurement débloqué puis peracétylé de manière classique et enfin cristallisé pour séparer l'anomère β .

Tous les dimères ont été préparés par condensation, dans les conditions d'Helserich et Zirner¹², du bromure d' α -D-glucopyranosyle approprié sur le monomère adéquat ayant la position 6 libre.



- 1 $R^1 = C_5H_{10}N$; $R^2 = ClCH_2CO$, $R^3 = R^4 = R^5 = Ac$
- 2 $R^1 = CH$, $R^2 = ClCH_2CO$, $R^3 = R^4 = R^5 = Ac$
- 3 $R^1 = OAc$, $R^2 = ClCH_2CO$, $R^3 = R^4 = R^5 = Ac$
- 4 $R^1 = OAc$, $R^2 = H$, $R^3 = R^4 = R^5 = Ac$
- 5 $R^1 = OAc$, $R^2 = Cl_3CCO$, $R^3 = R^4 = R^5 = Ac$
- 6 $R^1 = OAc$, $R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = Ac$
- 7 $R^1 = OAc$, $R^2 = R^4 = R^5 = Ac$, $R^3 = Cl_3CCO$
- 8 $R^1 = OAc$, $R^2 = R^3 = R^5 = Ac$, $R^4 = Cl_3CCO$
- 9 $R^1 = OAc$, $R^2 = R^3 = R^4 = Ac$, $R^5 = Cl_3CCO$



- 10 $R^1 = R^2 = R^3 = Ac$
- 11 $R^1 = Cl_3CCO$; $R^2 = R^3 = Ac$
- 12 $R^1 = R^3 = Ac$, $R^2 = Cl_3CCO$
- 13 $R^1 = R^2 = Ac$, $R^3 = Cl_3CCO$

Analyse des spectres. — Par comparaison du spectre de **6** avec les spectres des dérivés mono(trichloroacétylés) **5**, **7**, **8**, **9** et du spectre de **10** avec les spectres des dérivés correspondants **11**, **12**, **13**, on peut constater que: (a) le déplacement du signal de l'atome de carbone portant le groupe électronégatif se fait toujours vers les champs faibles¹³ ($\Delta\delta > 0$); cet effet, de grandeur variable, se situe entre 3,90 p.p.m. et 4,85 p.p.m.; (b) les signaux des atomes de carbone en position β par rapport au substituant ont toujours un déplacement inverse du précédent ($\Delta\delta < 0$) compris entre 0,45 p.p.m. et 1,10 p.p.m.; (c) les signaux des atomes de carbone en position γ montrent un effet qui ne dépasse pas 0,40 p.p.m. et qui ne respecte pas la règle d'alternance; le signe du $\Delta\delta$ est positif ou négatif de façon apparemment aléatoire.

Les observations (a) et (b) peuvent être considérées comme règles et servir à l'attribution des signaux des atomes de carbone. En effet, toutes les affectations réalisées ainsi ont été contrôlées par irradiation sélective et aucune exception à ces deux règles n'a été observée. Le critère retenu pour l'attribution des signaux des atomes de carbone par cette dernière méthode a été l'absence de couplage résiduel sur le signal de l'atome de carbone portant le proton irradié, accompagné de l'effet Overhauser nucléaire maximum sur le signal. Dans le spectre de **8** (Fig. 1), le proton H-4 est irradié sélectivement. Les groupes de signaux à champ le plus faible (doublet) et le plus fort (triplet) peuvent être attribués respectivement à la résonance des C-1 et C-6, compte tenu des résultats de la littérature et de la structure de triplet du signal du C-6. On peut affecter à C-4 le signal singulet le plus intense (72,30 p.p.m.). Dans

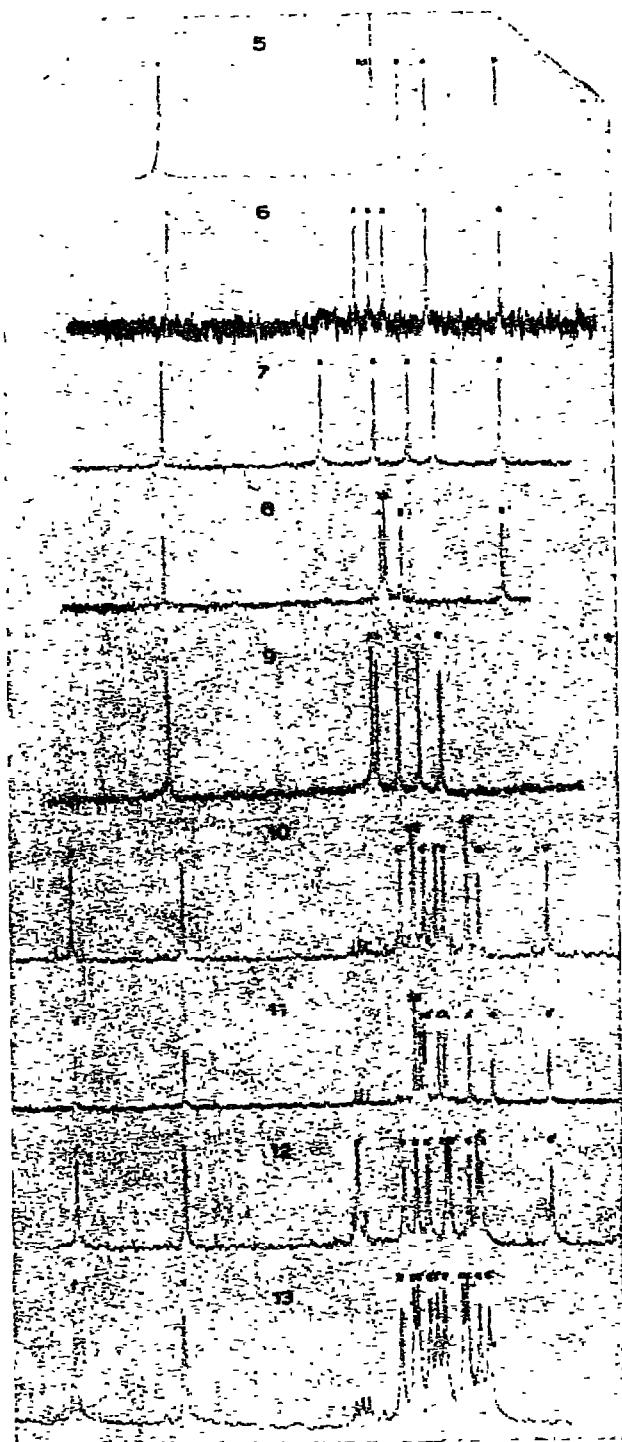


Fig. 2. Spectres de r.m.n.-¹³C à 62.86 MHz des composés 5-13 dans le chloroforme-*d*.

ce massif situé entre 70 p.p.m. et 73 p.p.m., un autre singulet plus large et moins intense que le précédent à 70,45 p.p.m. est attribuable à C-2 (puisque H-2 est tout près de H-4), tandis que deux doublets centrés à 71,95 p.p.m. et d'écart $J_{3 \text{ résiduel}} = 17,5 \text{ Hz}$ et $J_{5 \text{ résiduel}} = 80 \text{ Hz}$ ne peuvent être rattachés qu'à C-3 et C-5, respectivement, d'après les déplacements chimiques de H-3 et H-5 relatifs à H-4 dans le spectre protonique. Les mêmes conclusions sont obtenues par comparaison des spectres de **6** et **8** sur la Fig. 2 en appliquant les règles (a) et (b) énoncées plus haut. Pour **6**, à l'aide de l'effet de solvant dû au benzène (à la concentration de 40%), nous avons pu séparer suffisamment les signaux de C-3 et C-5 (19,84 Hz) pour permettre leur affectation. De l'irradiation sélective de H-5 dans ces conditions résulte l'attribution du pic à champ fort au C-5 (Fig. 3).

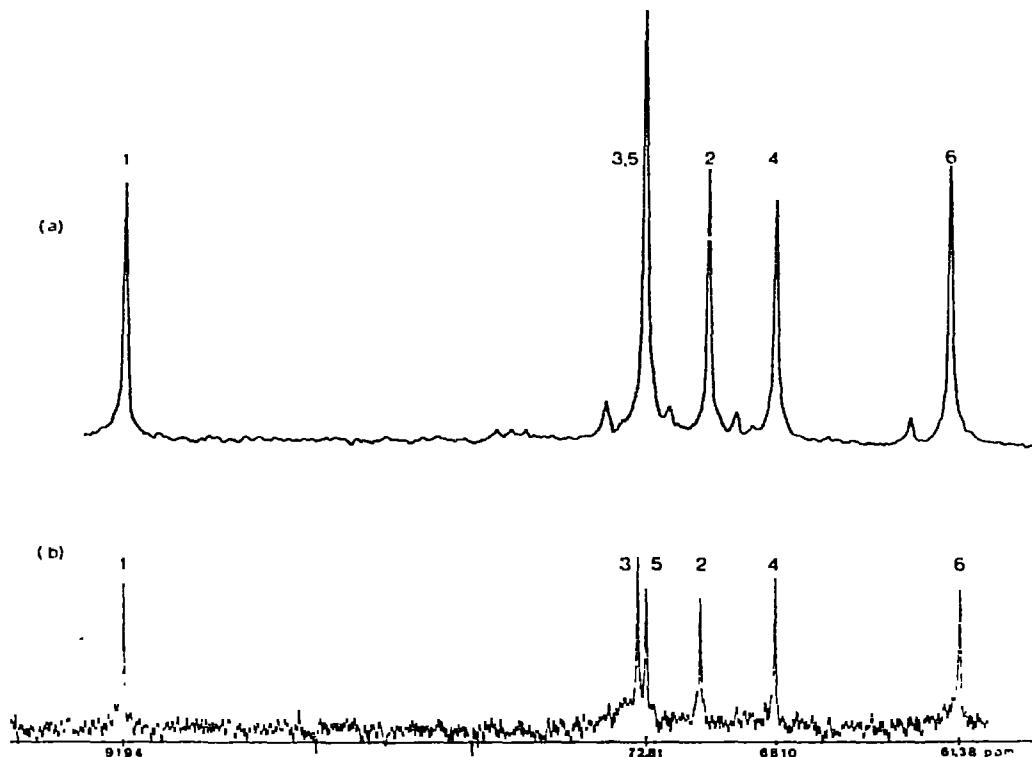


Fig. 3. Spectres de r.m.n.- ^{13}C à 62,86 MHz du 1,2,3,4,5-penta-*O*-acetyl- β -D-glucopyranose (**6**): (a) dans le chloroforme-*d*, (b) dans le benzène-*d*₆.

Le spectre ^{13}C de **10** (Tableau I) a été analysé mais l'irradiation sélective ne permet pas une attribution non ambiguë des signaux correspondant à C-3 et C-3' d'une part, C-4 et C-4' d'autre part¹⁴.

La Fig. 4 montre l'imbrication des protons H-3, H-3', H-2, H-4', H-4 et H-2' sur une bande de fréquence de 100 Hz.

TABLEAU I
DONNÉES DE $R_{M,N} \cdot {}^{13}C$ POUR LES COMPOSÉS 5-13

<i>Composé</i>	<i>C-1</i>	<i>C-2</i>	<i>C-3</i>	<i>C-4</i>	<i>C-5</i>	<i>C-6</i>	<i>C-7</i>	<i>C-2'</i>	<i>C-3'</i>	<i>C-4'</i>	<i>C-5'</i>	<i>C-6'</i>
6	91,80	70,50	72,75	68,10	72,80	61,70						
5'	91,05	74,40	71,85	67,90	73,15	61,35						
	-0,75	+3,90	-0,90	-0,20	+0,35	-0,25						
7'	91,55	69,85	77,40	67,55	72,70	61,30						
	-0,25	-0,65	+4,65	-0,55	-0,10	-0,40						
8'	91,65	70,45	71,95	72,30	71,95	61,40						
	-0,15	-0,05	-0,80	+4,20	-0,85	-0,30						
9'	91,65	70,10	72,70	68,35	72,20	66,35						
	-0,15	-0,20	-0,05	+0,25	-0,60	+4,65						
10	91,70 ^a	70,419	72,968 ^a	68,599 ^a	74,012	67,579	100,714	71,075	72,871 ^a	68,526 ^a	72,046	61,972
			(72,871) ^a	(68,526) ^a				(72,968) ^a	(68,599) ^a			
11'	91,635	70,492	72,167	72,483	72,895	66,784	100,447	70,954	72,895 ^a	68,478	72,046	61,948
	-0,05	+0,05	-0,80	+3,90	-1,10	-1,00	-0,25	-0,10		-0,05		
12'	91,611	70,298	72,774	68,477	73,794	67,482	100,374	70,104	77,580	67,798	71,852	61,754
	-0,10	-0,10	-0,20	-0,10	-0,20	-0,10	-0,35	-0,95	+4,70	-0,75	-0,20	
13'	91,708	70,444	72,920	68,599	73,988	67,579	100,592	71,026	72,604	68,890	71,609	66,890
		+0,05	+0,05				-0,10	+0,05	-0,25	+0,35	-0,45	+4,85

^aLes écarts δ avec les données de 6 sont donnés dans la ligne inférieure. Voir le texte pour l'attribution de C-3 et C-3', C-4 et C-4'. Les écarts δ avec les données de 10 sont donnés dans la ligne inférieure; ils ont été arrondis à la 2^{me} décimale et ceux <0,05 p.p.m. considérés comme nuls.

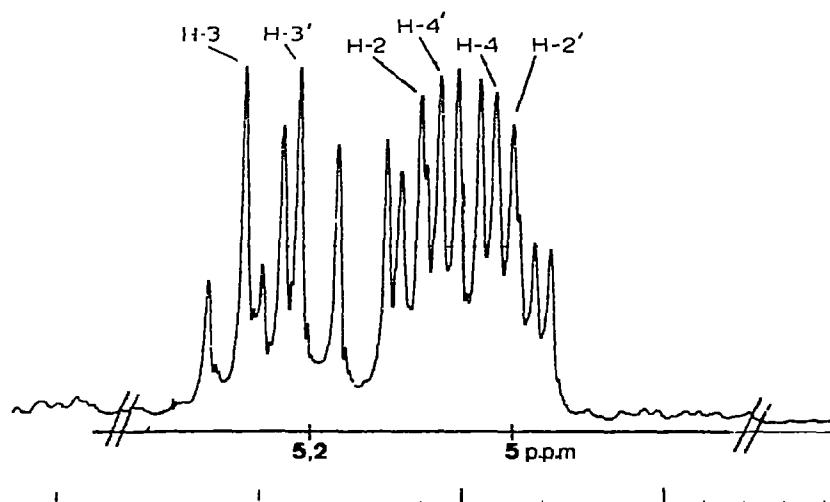


Fig. 4 Spectre de r.m.n. ^1H partiel à 250 MHz du β -D-gentiofuranose octaacetate (10) dans le chloroform-*d* (H-2, H-2', H-3, H-3', H-4, H-4')

Le spectre de **11** est, dans les limites de précision de l'expérience (1 canal = 1,52 Hz), superposable au spectre de **10** pour tous les signaux ne subissant pas d'effet α ou β . Ainsi, C-3', C-5' et C-6' sont exactement superposés dans les deux spectres. Il en résulte la possible affectation de C-3 ($\Delta\delta = -0,80$ p.p.m. dans le spectre de **11**) au signal à champ faible du doublet des signaux de C-3 et C-3' dans le spectre de **10**. Par un raisonnement identique, on doit faire correspondre C-4' au pic à champ fort du doublet des signaux de C-4 et C-4' dans le spectre de **10**. Ces conclusions sont corroborées par la comparaison des spectres de **10** et de **13** (Tableau I).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Méthodes générales. — Les points de fusion (non corrigés) ont été mesurés sur un appareil Büchi-Tottoli. Les pouvoirs rotatoires ont été déterminés à l'aide d'un polarimètre « Quick » Roussel-Jouan. Les spectres de r.m.n.- ^1H ont été enregistrés sur un spectromètre Cameca 250 MHz; les déplacements chimiques (δ) dans le chloroform-*d* sont exprimés en p.p.m. à partir du signal du tétraméthylsilane. Les spectres r.m.n.- ^{13}C , pour lesquels on effectue un découplage par bruit des protons, ont été obtenu à 62,86 MHz sur un spectromètre Cameca en transformée de Fourier (mémoire 16 K, bande spectrale 12 500 Hz, résolution digitale 1,5 Hz). Ils sont réalisés dans le chloroform-*d*, en tube de 5 mm (200 mg dans 0,5 ml); les déplacements chimiques sont donnés en p.p.m. par rapport au tétraméthylsilane (référence interne). La durée de l'impulsion est de 10 μs ($\sim 70^\circ$) et l'intervalle entre les impulsions de 0,6 s (ce qui correspond au temps d'acquisition). Les découplages par irradiation selective ont été obtenus par application d'une onde continue de fréquence fixe et d'une puissance voisine de 100 mG.

3,4,6-Tri-O-acétyl-2-O-chloroacétyl-1-désoxy-1-pipéridino-β-D-glucopyranose (1).

— Le composé 1 est préparé à partir du 3,4,6-tri-O-acétyl-1-désoxy-1-pipéridino-β-D-glucopyranose⁹ (2,24 g, 6 mmol) dissous dans le benzène anhydre (100 ml) et la pyridine (3 ml); on refroidit à 0° et on ajoute lentement le chlorure de monochloroacétyle (0,72 ml, 9 mmol) dilué dans le benzène (20 ml). On agite pendant 5 h avant d'ajouter dans le milieu réactionnel un mélange eau-glace (100 ml). La phase aqueuse est extraite au chloroforme. Le dérivé 1 (2,4 g, 89%) est cristallisé dans l'éther diisopropylique, p.f. 93°, $[\alpha]_D^{20} + 3^\circ$ (*c* 1, chloroforme).

Anal. Calc. pour $C_{19}H_{28}ClNO_9$: C, 50,72; H, 6,27; Cl, 7,88; N, 3,11. Trouvé: C, 50,76; H, 6,28; Cl, 8,04; N, 3,38.

3,4,6-Tri-O-acétyl-2-O-chloroacétyl-β-D-glucopyranose (2). — Le composé 1 (2,25 g, 5 mmol) est dissous dans un mélange d'acétone (45 ml) et d'acide chlorhydrique M (5 ml). Après 5 h d'agitation à température ambiante, on dilue par de l'eau et on évapore l'acétone; 2 précipite. Il cristallise après solubilisation dans l'éthanol (1,350 g, 70,5%), p.f. 150°, $[\alpha]_D^{20} + 24^\circ$ (*c* 1, chloroforme, 10 min) → +82° (plusieurs jours).

Anal. Calc. pour $C_{14}H_{19}ClO_{10}$: C, 43,93; H, 5,00; Cl, 9,26. Trouvé: C, 44,02; H, 4,95; Cl, 9,28.

1,3,4,6-Tétra-O-acétyl-2-O-chloroacétyl-D-glucopyranose (3). — Le composé 2 (0,77 g, 2 mmol) est dissous dans le chloroforme (20 ml). On refroidit la solution à 0° avant d'ajouter de la pyridine (1 ml) et de l'anhydride acétique (1 ml). Après 12 h d'agitation on ajoute de l'eau glacée (20 ml). On extrait par le chloroforme, lave, séche et cristallise 3 dans l'éthanol pour obtenir 0,76 g (89%) de cristaux qui correspondent d'après la r.m.n.-¹H et -¹³C au mélange des deux anomères dans le rapport α à β 1:3.

1,3,4,6-Tétra-O-acétyl-β-D-glucopyranose (4). — Le composé 3 (0,250 g, 0,6 mmol) est mis en solution dans un mélange acétone-nitrile-eau 2:1 (v/v) (45 ml). On agite pendant 48 h en présence de thiourée (300 mg). La réaction étant complète (c.c.m.), on évapore à sec. On reprend par trituration avec du chloroforme, on décante et le résidu obtenu par évaporation du chloroforme est dissous dans l'éther. L'addition d'un peu d'éther de pétrole entraîne la cristallisation. Les point de fusion et pouvoir rotatoire sont conformes aux données de la littérature¹³: p.f. 137–138°, $[\alpha]_D^{20} + 26^\circ$ (*c* 0,9, chloroforme).

1,3,4,6-Tétra-O-acétyl-2-O-trichloroacétyl-β-D-glucopyranose (5). — Le composé 4 (0,175 g, 0,5 mmol) est trichloroacétylé selon le mode opératoire décrit par Stevens et Blumbergs¹¹. On recueille 0,195 g (78,5%) de cristaux, p.f. 163°, $[\alpha]_D^{20} + 14^\circ$ (*c* 1, chloroforme); litt.¹⁵: p.f. 165–166°, $[\alpha]_D^{20} + 17,9^\circ$ (*c* 1, chloroforme); litt.¹⁶: p.f. 167°, $[\alpha]_D^{15} + 28,8^\circ$ (*c* 3, nitrobenzène); r.m.n. (250 MHz, chloroforme-*d*): δ 5,88 (d, $J_{1,2}$ 8,5 Hz, H-1), 5,48 (t, $J_{2,3} = J_{3,4}$ 9,5 Hz, H-3), 5,23 (q, $J_{1,2}$ 8,5 Hz, $J_{2,3}$ 9,5 Hz, H-2), 5,20 (t, $J_{3,4} = J_{4,5}$ 9,5 Hz, H-4), 4,36 (q, $J_{5,6a}$ 4,5 Hz, $J_{6a,6b}$ 12 Hz, H-6a), 4,16 (q, $J_{5,6b}$ 2 Hz, H-6b), 3,93 (oct, H-5).

Anal. Calc. pour $C_{16}H_{19}Cl_3O_{11}$: C, 38,93; H, 3,88; Cl, 21,54. Trouvé: C, 39,03; H, 3,84; Cl, 21,33.

Les composés **7** (réf. 17), et **8** ont été préparés par trichloroacétylation du dérivé hydroxylé correspondant selon le mode opératoire décrit par Stevens et Blumbergs¹¹ pour **9**. Les dérivés **10** et **13** (réf. 8) ont été préparés par condensation du bromure de 2,3,4,6-tétra-*O*-acétyl- α -D-glucopyranosyle (éventuellement trichloroacétylé) sur le 1,2,3,4-tétra-*O*-acétyl- β -D-glucopyranose selon la méthode de Koenigs-Knorr modifiée selon Helferich et Zirner¹².

1,2,3,4-Tétra-*O*-acétyl-6-*O*-(2,4,6-tri-*O*-acétyl-3-*O*-trichloroacétyl- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranose (12). — Le 1,2,3,4-tétra-*O*-acétyl- β -D-glucopyranose (0,348 g, 1 mmol), le bromure de 2,4,6-tri-*O*-acétyl-3-*O*-trichloroacétyl- α -D-glucopyranosyle¹⁷ (0,309 g, 0,6 mmol), Hg(CN)₂ (0,189 g, 0,75 mmol) et HgBr₂ (10 mg) sont dissous dans le dichloroéthane (5 mL). On agite pendant 24 h à 40° et on rajoute du bromure de 2,4,6-tri-*O*-acétyl-3-*O*-trichloroacétyl- α -D-glucopyranosyle (0,309 g, 0,6 mmol); on continue l'agitation pendant 24 h. En fin de réaction (c.c.m.), le solvant est évaporé et le résidu repris par le chloroforme; on filtre l'insoluble (sels de Hg) avant de laver la phase chloroforme par une solution saturée de KBr (deux fois) et par l'eau (deux fois). On sèche (Na₂SO₄) et on cristallise **12** dans l'éther éthylique (0,5 g, 64%), p.f. 173°, $[\alpha]_D^{20} - 6^\circ$ (c 1, chloroforme); r.m.n. (250 MHz, chloroformé-*d*): δ 5,72 (d, $J_{1,2}$ 8 Hz, H-1), 5,4-5,2 (3 t, tous $J \sim 9,5$ Hz, H-3, H-3', H-4'), 5,16 (q, $J_{1',2'}$ 8 Hz, $J_{2',3'}$ 9,5 Hz, H-2'). 5,09 (q, $J_{1,2}$ 8 Hz, $J_{2,3}$ 9,5 Hz, H-2), 5 (t, $J_{3,4} = J_{4,5}$ 9,5 Hz, H-4), 4,64 (d, $J_{1',2'}$ 8 Hz, H-1'), 4,28 (q, $J_{5',6'}$ 4,5 Hz, $J_{6',6'}$ 12,5 Hz, H-6'a), 4,14 (q, $J_{5',6'}$ 2 Hz, H-6'b), 3,95 (q, $J_{5,6a}$ 2 Hz, $J_{6a,6b}$ 11,5 Hz, H-6a), 3,83 (oct, H-5), 3,73 (oct, H-5'), 3,61 (q, $J_{5,6b}$ 6 Hz, H-6b).

Anal. Calc. pour C₂₈H₃₅Cl₃O₁₉: C, 43,01; H, 4,51; Cl, 13,6. Trouvé: C, 43,19; H, 4,46; Cl, 13,74.

REMERCIEMENTS

Nous remercions Mr. le Professeur D. Gagnaire pour de fructueuses discussions et l'intérêt qu'il a porté à ce travail, Dr. G. Excoffier pour un échantillon des composés **8** et **11** ainsi que Mr. H. Reutenuer du Laboratoire Grenoblois de Résonance Magnétoque Nucléaire de Haute Résolution pour la part prise à la réalisation des spectres.

RÉFÉRENCES

- 1 L. D. HALL ET L. F. JOHNSON, *Chem. Commun.*, (1969) 809.
- 2 A. S. PERLIN ET B. CASU, *Tetrahedron Lett.*, (1969) 2921-2924.
- 3 D. E. DORMAN ET J. D. ROBERTS, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 1355-1361.
- 4 M. VINCENDON, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1973) 3501-3511.
- 5 R. R. ERNST, *J. Chem. Phys.*, 45 (1966) 3845-3861.
- 6 J. D. ROBERTS, F. J. WEIGERT, J. I. KROSCHEITZ ET H. J. REICH, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 1338-1347.
- 7 M. CHRISTL, H. J. REICH ET J. D. ROBERTS, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 3463-3468.
- 8 G. EXCOFFIER, D. GAGNARE ET M. VIGNON, *Carbohydr. Res.*, 46 (1976) 201-203.
- 9 J. E. HODGE ET C. E. RIST, *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952) 1498-1500.
- 10 N. HÉRAN, J. P. UTILLE ET P. J. A. VOTTERO, *Carbohydr. Res.*, 53 (1977) 268-275.

- 11 C. L. STEVENS ET P. BLUMBERGS, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 2723-2728.
- 12 B. HELFERICH ET J. ZIRNER, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 2604-2611.
- 13 J. B. STOTHERS, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Academic Press, New-York, 1972, p. 55.
- 14 D. GAGNAIRE, F. R. TARAVEL ET M. VIGNON, *Carbohyd. Res.*, 51 (1976) 157-168.
- 15 R. U. LEMIEUX ET G. HUBER, *Can. J. Chem.*, 31 (1953) 1040-1047.
- 16 P. BRIGL, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.*, 116 (1921) 1-52.
- 17 G. EXCOFFIER, D. GAGNAIRE ET M. VIGNON, *Carbohyd. Res.*, 51 (1976) 280-286.