

Note

Effets de substituants sur les déplacements chimiques en r.m.n.- ^{13}C pour la série du D-xylose*

JEAN-PIERRE UTILLE ET PHILIPPE J. A. VOTTERO†

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

(Reçu le 21 septembre 1979; accepté le 9 janvier 1980)

Grant et coll.^{2–6} ont étudié l'effet du groupe méthyle sur les déplacements chimiques des atomes de carbone des alcanes et des cyclanes tandis que Roberts et coll.^{7–8} ont rationalisé l'effet des groupes hydroxyles ou acétyles d'alcanols, de cyclanols et aussi d'inositols pris comme modèles d'hydrates de carbone. D'autres groupes esters ont été étudiés^{9–11}. Enfin, Gorin et Mazurek¹² ont utilisé l'effet de substituant du deutérium pour attribuer les signaux ^{13}C d'un grand nombre d'aldoses et de leurs dérivés glycosides de méthyle. Au cours du travail qui fait l'objet du présent rapport, nous avons voulu vérifier la cohérence interne des effets de déplacements chimiques des groupements acétyles sur les signaux du C-13 de quelques dérivés de la série du D-xylose.

L'analyse des spectres de r.m.n.- ^{13}C des huit dérivés tri-*O*-acétylés du D-xylopyranose possibles et la comparaison des déplacements chimiques de chacun des atomes de carbone avec l'atome de carbone homologue du dérivé tétra-*O*-acétylé correspondant permettent d'obtenir des différences de déplacements chimiques $\Delta\delta$. Ces différences sont systématisées en effet α , β , γ , δ suivant les positions relatives du substituant et du site observé. Les dérivés de référence sont les tétraacétates anomères du D-xylopyranose (1 et 2).

Une telle démarche nous permet de dresser deux tableaux d'effets (un pour chaque configuration anomérique). Le Tableau I se rapporte à la configuration α -D et montre un fort effet β dont l'écart maximum va de $-1,89$ à $-3,91$ p.p.m. Les effets α , γ et δ sont d'intensité nettement plus faible. Une "anomalie" semble exister pour le déplacement chimique du C-5 pour le composé 3 (Tableau I) qui conduirait à un " $\Delta\epsilon$ " ou " $\Delta\gamma$ à travers l'atome d'oxygène" de $+2,33$ p.p.m. Le Tableau II contient les effets dans la configuration β -D. La grandeur moyenne de l'effet β est du même ordre que pour la configuration α -D (écart maximum de $-2,38$ p.p.m. à $-3,74$

*Partie de la Thèse de Doctorat de J.-P. Uttille¹.

†Adresse actuelle: B.P. 265, Constantine, Algérie.

TABLEAU I

EFFET OBSERVÉ SUR LES TRI-*O*-ACÉTYL- α -D-XYLOPYRANOSES (3, 4, 5, 6) PAR COMPARAISON AU 1,2,3,4-TÉTRA-*O*-ACÉTYL- α -D-XYLOPYRANOSE (1)

| Effet | Groupement libre | | | |
|---------------------|------------------|--------------------------|-------------|-------------|
| | OH-1 | OH-2 | OH-3 | OH-4 |
| $\Delta\alpha$ | -0,87 | -0,36 | +0,41 | +0,12 |
| $\Delta\beta$ | -1,89 | -2,45 (C-1) ^a | -2,40 (C-2) | -3,91 (C-3) |
| | | -3,30 (C-3) | -2,28 (C-4) | -3,18 (C-5) |
| $\Delta\gamma$ | +0,05 | +0,17 | -0,17 (C-5) | 0 |
| | | | -0,36 (C-1) | |
| $\Delta\delta$ | -0,53 | 0 | | -0,29 |
| $\Delta\varepsilon$ | +2,33 | | | |

^aEntre parenthèses, l'atome de carbone sur lequel s'exerce l'effet.

TABLEAU II

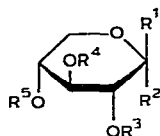
EFFETS OBSERVÉS SUR LES TRI-*O*-ACÉTYL- β -D-XYLOPYRANOSES (7, 8, 9, 10) PAR COMPARAISON AU 1,2,3,4-TÉTRA-*O*-ACÉTYL- β -D-XYLOPYRANOSE (2)

| Effet | Groupement libre | | | |
|---------------------|------------------|--------------------------|-------------|-------------|
| | OH-1 | OH-2 | OH-3 | OH-4 |
| $\Delta\alpha$ | -3,69 | -0,97 | -0,66 | +0,39 |
| $\Delta\beta$ | -3,42 | -2,38 (C-1) ^a | -2,89 (C-4) | -3,74 (C-3) |
| | | -2,67 (C-3) | -2,50 (C-2) | -2,99 (C-5) |
| $\Delta\gamma$ | -0,61 | -0,36 | -0,22 (C-1) | -0,34 |
| | | | -0,05 (C-5) | |
| $\Delta\delta$ | -0,68 | -0,15 | | -0,27 |
| $\Delta\varepsilon$ | +0,17 | | | |

^aEntre parenthèses, l'atome de carbone sur lequel s'exerce l'effet.

p.p.m.). Les effets α , γ et δ sont relativement plus faibles avec une exception notable pour l'effet α "anormal" du composé 7 qui atteint -3,69 p.p.m.

En supposant pour toutes les structures moléculaires étudiées ici une conformation ${}^4C_1(D)$ du cycle pyranique (ce qui peut n'être pas tout à fait vrai pour la configuration¹⁵ β -D), nous avons utilisé ces incréments pour prévoir les déplacements chimiques des atomes de carbone des composés 11-14, 19 et 21, les déplacements chimiques calculés sont indiqués entre parenthèses dans le Tableau III. Le calcul est fait en considérant l'égalité $\delta_{calc.} C_x = \delta^{OAc} C_x - \sum_{\alpha \rightarrow \delta}$ dans laquelle x est le numéro de l'atome de carbone et Δ les effets α , β , γ , ... Les effets ayant été calculés à la deuxième décimale, le résultat entre parenthèses est donc arrondi à cette précision tandis que les quatre chiffres après la virgule proviennent du calculateur du spectromètre.



- 1 $R^1 = H, R^2 = OAc, R^3 = R^4 = R^5 = Ac$
- 2 $R^1 = OAc, R^2 = H, R^3 = R^4 = R^5 = Ac$
- 3 $R^1 = H, R^2 = OH, R^3 = R^4 = R^5 = Ac$
- 4 $R^1 = R^3 = H, R^2 = OAc, R^4 = R^5 = Ac$
- 5 $R^1 = R^4 = H, R^2 = OAc, R^3 = R^5 = Ac$
- 6 $R^1 = R^5 = H, R^2 = OAc, R^3 = R^4 = Ac$
- 7 $R^1 = OH, R^2 = H, R^3 = R^4 = R^5 = Ac$
- 8 $R^1 = OAc, R^2 = R^3 = H, R^4 = R^5 = Ac$
- 9 $R^1 = OAc, R^2 = R^4 = H, R^3 = R^5 = Ac$
- 10 $R^1 = OAc, R^2 = R^5 = H, R^3 = R^4 = Ac$
- 11 $R^1 = H, R^2 = OH, R^3 = R^4 = Ac, R^5 = H$
- 12 $R^1 = OAc, R^2 = H, R^3 = Ac, R^4 = R^5 = OH$
- 13 $R^1 = H, R^2 = OMe, R^3 = H, R^4 = R^5 = Ac$
- 14 $R^1 = OMe, R^2 = H, R^3 = H, R^4 = R^5 = Ac$
- 15 $R^1 = OAc, R^2 = H, R^3 = R^5 = Ac, R^4 = Me$
- 16 $R^1 = H, R^2 = OMe, R^3 = R^4 = R^5 = Ac$
- 17 $R^1 = OMe, R^2 = H, R^3 = R^4 = R^5 = Ac$

Le calcul est effectué selon le schéma que nous donnons en exemple pour le composé **II**:

$$\begin{aligned}
 \delta^{11} \text{ C-1} &= \delta^1 \text{ C-1} - \Delta\alpha^3 \text{ C-1} - \Delta\delta^6 \text{ C-4} = 89,3534 + 0,87 + 0,29 = 90,51 \\
 \delta^{11} \text{ C-2} &= \delta^1 \text{ C-2} - \Delta\beta^3 \text{ C-1} - \Delta\gamma^6 \text{ C-4} = 69,4486 + 1,89 + 0 = 71,34 \\
 \delta^{11} \text{ C-3} &= \delta^1 \text{ C-3} - \Delta\gamma^3 \text{ C-1} - \Delta\gamma^6 \text{ C-4} = 69,4486 + 3,91 - 0,05 = 73,31 \\
 \delta^{11} \text{ C-4} &= \delta^1 \text{ C-4} - \Delta\delta^3 \text{ C-1} - \Delta\alpha^6 \text{ C-4} = 68,7689 + 0,53 - 0,12 = 69,18 \\
 \delta^{11} \text{ C-5} &= \delta^1 \text{ C-5} - \Delta\epsilon^3 \text{ C-1} - \Delta\beta^6 \text{ C-4} = 60,7341 - 2,33 + 3,18 = 61,58
 \end{aligned}$$

Pour ce cas, l'écart le plus grand entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales est de 0,94 p.p.m. pour C-2. Les autres écarts sont inférieurs à 0,25 p.p.m. ce qui les ramène dans la marge d'imprécision résultant de conditions expérimentales non rigoureusement systématisées quant à l'obtention des spectres de r.m.n.- ^{13}C . Ainsi, des dilutions différentes ou des températures d'expériences variables ont été utilisées afin d'obtenir les spectres les mieux résolus possibles pour chaque échantillon.

Il reste remarquable que la valeur " $\Delta\epsilon$ " déjà mentionnée comme "anormale" ne semble pas un artéfact mais le reflect exact d'une conjonction d'effets structuraux et électroniques dont nous n'avons pas encore d'explication satisfaisante.

Nous avons en effet tenté, sans succès, une corrélation incrémentielle du composé **3** avec d'une part le D-xylopyranose lui même, d'autre part le tétrahydropyranne en utilisant les valeurs d'effet de substituants rapportées par Roberts *et al.*⁷. Les chiffres obtenus sont complètement erronés bien que l'on parvienne à des résultats satisfaisants pour le tétrahydropyranne si l'on tente de le "dériver" du cyclohexane

TABLEAU III

DÉPLACEMENTS CHIMIQUES^a EN SPECTROMÉTRIE R.M.N. ¹³C OBSERVÉS (ET CALCULÉS^b) DE DÉRIVÉS SUBSTITUÉS DE LA SÉRIE DU D-XYLOPYRANOSE

| Composé | C-1 | C-2 | C-3 | C-4 | C-5 | C-1' ^c | C-2' | C-3' | C-4' | C-5' |
|---------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|-------------------|------|------|------|------|
| Tétrahydropyrrane ¹³ | 68,6 | 27,2 | 24,2 | 27,2 | 68,6 | | | | | |
| D-Xylose ^d (réf. 14) | | | | | | | | | | |
| α anomère | 93,08 | 72,38 | 73,75 | 70,28 | 61,81 | | | | | |
| β anomère | 97,51 | 74,96 | 76,74 | 70,12 | 66,01 | | | | | |
| 1 | 89,3534 | 69,4486 | 69,4486 | 68,7689 | 60,7341 | | | | | |
| 2 | 92,1693 | 69,6428 | 71,1478 | 68,4533 | 62,8945 | | | | | |
| 3 | 90,2273 | 71,3420 | 69,4000 | 69,3029 | 58,4038 | | | | | |
| 4 | 91,8052 | 69,8127 | 72,7499 | 68,5990 | 60,7342 | | | | | |
| 5 | 89,7176 | 71,8517 | 69,0359 | 71,0507 | 60,9041 | | | | | |
| 6 | 89,6447 | 69,4486 | 73,3567 | 68,6475 | 63,9140 | | | | | |
| 7 | 95,8589 | 73,0654 | 71,7546 | 69,1330 | 62,7246 | | | | | |
| 8 | 94,5481 | 70,6137 | 73,8179 | 68,8174 | 63,0402 | | | | | |
| 9 | 92,4605 | 72,2644 | 71,9488 | 71,4633 | 63,0402 | | | | | |
| 10 | 92,4363 | 69,9826 | 74,8860 | 68,0549 | 65,8802 | | | | | |
| 11 | 90,4458 | 72,3129 | 73,4295 | 68,9388 | 61,5352 | | | | | |
| | (90,51) | (71,34) | (73,31) | (69,18) | (61,58) | | | | | |
| 12 | 92,8975 | 72,7256 | 75,0802 | 70,1525 | 66,2201 | | | | | |
| | (92,66) | (72,48) | (75,55) | (70,95) | (66,69) | | | | | |

| | | | | | | | | | |
|---------------------------|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|------------|-----------|-----------|-----------|
| 13 | 99,5729 (98,85) | 71,0749 (70,81) | 73,0169 (72,40) | 69,1087 (68,60) | 58,6465 (57,66) | | | | |
| 14 | 104,2821 (104,02) | 71,7546 (71,19) | 73,8665 (74,86) | 69,3757 (68,84) | 62,5304 (62,05) | | | | |
| 15 | 92,1935 | 69,3515 | 78,1630 | 69,2786 | 62,1420 | | | | |
| 16 ^d (réf. 14) | 96,40 | 70,46 | 69,10 | 68,77 | 57,66 | | | | |
| 17 | 101,6362 | 70,8322 | 71,5604 | 69,046 | 62,0449 | | | | |
| 18 | 92,0722 | 70,2496 | 76,9008 | 68,6232 | 62,3605 | | | | |
| 19 ^e | 98,5776 (98,4122) | 74,0364 (74,9796) | 84,3772 (83,6308) | 70,7575 (69,2732) | 66,0016 (65,3305) | | | | |
| 20 | 92,4120 | 70,1525 | 72,1673 | 74,3277 | 63,4771 | | | | |
| 21 ^e | 102,9712 (102,4899) | 72,6042 (72,7976) | 83,7218 (83,0195) | 67,5498 (69,1573) | 64,9092 (64,6266) | | | | |
| 22 | 99,8399 | 71,4876 | 76,6095 | 69,1573 | 61,4866 | | | | |
| 23 ^e | 101,7818 | 72,7741 | 74,0606 | 75,8084 | 63,2343 | | | | |
| 24 | 100,2040 | 71,2206 | 72,0945 | 74,6190 | 62,6518 | | | | |
| 24 ^e | 99,8932 | 71,4681 | 72,5847 | 75,0607 | 62,8750 | | | | |
| | | | | | | 101,0293 | 70,1282 | 70,8079 | 68,6232 |
| | | | | | | 100,3496 | 73,3081 | 74,2791 | 70,8322 |
| | | | | | | (103,8993) | (73,9382) | (77,8779) | (71,4832) |
| | | | | | | 99,7426 | 70,6380 | 70,8079 | 68,5990 |
| | | | | | | | | | 61,8264 |
| | | | | | | | | | 63,0887 |
| | | | | | | | | | (65,0164) |
| | | | | | | | | | 61,8264 |

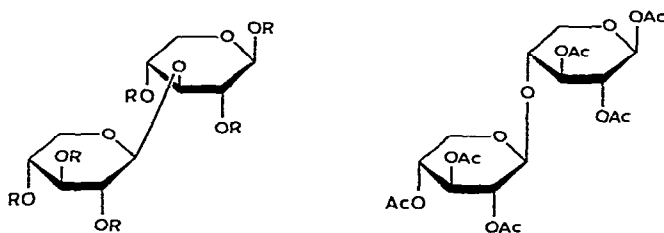
^a Les déplacements chimiques sont donnés en p.p.m. par rapport au Me₄Si. Tous les spectres ont été obtenus à partir des solutions chloroformiques des dérivés (Me₄Si en référence interne) sauf exceptions notées. L'attribution des signaux ¹³C a été effectuée par irradiation sélective du proton. ^b Les valeurs entre parenthèses correspondent à des valeurs calculées. ^c Les atomes de carbone dont les chiffres sont primés appartiennent à l'extrémité non-réductrice. ^d En solution dans D₂O (Me₄Si en référence externe). ^e En solution dans Me₂SO-*d*₆ (40,3 p.p.m. par rapport à Me₄Si).

par substitution d'un atome d'oxygène (auquel on attribue l'incrément d'un groupe hydroxyle) à un atome de carbone. Roberts *et al.*⁷ donnent une moyenne: $\Delta\alpha^{\text{OH}} = +43,2$ pour $\text{OH}_{\text{eq.}}$ ou $+37,8$ pour $\text{OH}_{\text{ax.}}$, $\Delta\beta^{\text{OH}} = +8$ pour $\text{OH}_{\text{eq.}}$ ou $+5$ pour $\text{OH}_{\text{ax.}}$, $\Delta\gamma^{\text{OH}} = -1$ pour $\text{OH}_{\text{eq.}}$ ou -7 pour $\text{OH}_{\text{ax.}}$, $\Delta\delta^{\text{OH}} = -1-3$ p.p.m. pour $\text{OH}_{\text{eq.}}$ et $\text{OH}_{\text{ax.}}$. En prenant la moyenne de chacun de ces effets (en position axiale et équatoriale) pour chaque position, puisque l'atome d'oxygène est dans le cycle, on obtient: $\Delta\alpha = 0,5 (43,2 + 37,8) = +40,5$; $\Delta\beta = 0,5 (8 + 5) = +6,5$; $\Delta\gamma = 0,5 (-1 - 7) = -4$ p.p.m. D'où pour le tétrahydropyranne, à partir de la valeur de 27,7 p.p.m. du cyclohexane: $\delta \text{C-1} = 27,7 + 40,5 = 68,2$ (68,6); $\delta \text{C-2} = 27,7 + 6,5 = 34,2$ (27,2); $\delta \text{C-3} = 27,7 - 4 = 23,7$ (24,2) p.p.m. La mauvaise concordance obtenue par introduction de l'effet $\Delta\beta$ semble refléter la difficulté à traduire correctement cet effet lorsque l'on substitue un groupe quelconque à H-2. Les effets $\Delta\beta_{\text{e}} = 1,7 \pm 0,3$, $\Delta\beta_{\text{a}} = 0,6$ d'où $\overline{\Delta\beta} 1,15$; et $\Delta\gamma_{\text{e}} = 2,8 \pm 0,3$, $\Delta\gamma_{\text{a}} = -2,3$ d'où $\overline{\Delta\gamma} 0,25$ p.p.m. proposés par Dorman *et al.*⁸ pour les inositols permettent d'obtenir un calcul meilleur pour $\delta \text{C-2} = 27,7 + 1,15 = 28,85$ p.p.m., mais moins bon pour $\delta \text{C-3} = 27,7 + 0,25 = 27,95$ p.p.m.

L'introduction d'un $\Delta_{\alpha}^{\text{OH}}$ lié à la présence de OH-1 conduit au calcul d'un $\delta \text{C-1}$ notablement trop grand: $\delta \text{C-1}^{\text{OH}_{\text{eq.}}} = 68,6 + 43,2 = 111,8$; $\delta \text{C-1}^{\text{OH}_{\text{ax.}}} = 68,6 + 37,8 = 106,4$ p.p.m., si l'on compare ces valeurs à celles du D-xylopyranose ou de 3 par exemple. Cette distortion ne fait que croître avec l'introduction de OH-2 par addition de l'effet $\Delta\beta$ sur C-1 de OH-2. La présence de OH-3 et -4 ne parvient pas à compenser les écarts du calcul et de l'expérience par effets $\Delta\gamma$ et $\Delta\delta$. Ceci semble explicable par la nature hémiacétalique de C-1 du D-xylopyranose et plus généralement des sucres. En effet, si l'on se réfère à un composé tel que le diéthyl acétal de l'acétaldéhyde $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OEt})_2]$, on relève une valeur de $\delta \text{C-1}$ 99,5 p.p.m. tout à fait dans l'ordre de grandeur des déplacements chimiques des atomes C-1 des glycosides; ainsi les méthyl-2,3,4-tri-O-acétyl- α - ($\delta \text{C-1}$ 96,40) et β -D-xylopyranoside ($\delta \text{C-1}$ 101,64 p.p.m.). Pour **12**, on trouve une bonne convergence des valeurs calculées pour les déplacements chimiques des signaux des atomes de carbone avec les valeurs expérimentales. L'écart maximum (0,8 p.p.m.) est rencontré pour C-4. Le fait marquant est que l'on ne retrouve pas le désaccord des valeurs sur C-2, souligné par la configuration α . Ce désaccord semble donc bien lié à la position axiale du substituant en C-1. Enfin, si l'on tente de retrouver les valeurs de déplacements chimiques des atomes de carbone du xylobiose libre (**19**), à partir des effets de substituant du Tableau II et des déplacements chimiques des atomes de carbone du xylobiose peracétylé¹⁶ (**18**), on s'aperçoit qu'un certain accord d'ensemble est obtenu. Mais quatre valeurs divergent (Tableau III); pour C-4, $\Delta\delta$ 1,48, C-1', $\Delta\delta$ 3,55, C-3', $\Delta\delta$ 3,60, C-5', $\Delta\delta$ 1,93 p.p.m. Le même type de calcul effectué à propos du β -D-(1 \rightarrow 3)-xylane^{1,17} montre que l'on a un écart maximal sur C-4 de $\Delta\delta$ 1,6 p.p.m. du même ordre de grandeur que pour **19**. De ces deux derniers exemples, il faut conclure que notre méthode qui donne d'assez bons résultats pour les monomères n'est pas très adaptée pour les oligomères ou les polymères. En effet, la présence de la fonction

glycosylée semble introduire des variations de déplacements chimiques que nos paramètres $\Delta\alpha$, $\Delta\beta$, ... ne contiennent pas.

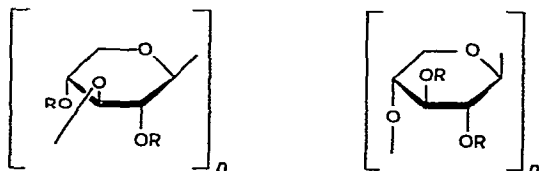
Pour les dérivés contenant un groupe méthyle (**13**, **14**, **15**) nous avons essayé de déterminer là aussi la grandeur des effets de substituants. Nous avons conservé pour les groupements hydroxyles les chiffres des Tableaux I et II et l'effet dû à la glycosylation par le méthanol a été quantifié en comparant les déplacements chimiques des atomes de carbone des anomères α - (**16**) et β - (**17**) du méthyl-2,3,4-tri-*O*-acétyl-D-xylopyranoside avec ceux des dérivés peracétylés correspondant **1** et **2**, $\Delta x = \delta^{\text{OMe}} - \delta^{\text{OAc}}$, avec $x = \alpha, \beta, \gamma, \delta$. On a obtenu pour la configuration α -D: $\Delta\alpha + 7,05$, $\Delta\beta + 1$, $\Delta\gamma - 0,35$, $\Delta\delta 0$, " $\Delta\epsilon$ " $-3,07$ p.p.m.; et pour la configuration β -D: $\Delta\alpha + 9,47$, $\Delta\beta + 1,19$, $\Delta\gamma + 0,41$, $\Delta\delta + 0,56$, " $\Delta\epsilon$ " $-0,85$ p.p.m. On remarque à nouveau l'existence d'une situation "anormale" pour C-5. Avec ces valeurs et en appliquant la règle d'additivité des effets dûs à OH et OMe-1, on obtient pour **13** et **14** les valeurs calculées des déplacements chimiques figurant entre parenthèses dans le Tableau III. La concordance n'est pas très satisfaisante, encore que les différences entre valeurs calculées et expérimentales n'occasionnent pas de croisement des déplacements chimiques entre les atomes de carbone et de ce fait autorisent l'emploi de ces effets pour l'attribution des signaux.



18 R = Ac

19 R = H

20



21 R = H

22 R = Ac

23 R = H

24 R = Ac

Dans l'étude des spectres de poly- ou d'oligo-saccharides il est souvent tentant d'adopter, comme composés modèles, des dérivés beaucoup plus simples dans lesquels l'unité cyclique voisine est remplacée par un groupement alkyle. Une telle

démarche conduit ici à assimiler du point de vue de la r.m.n.- ^{13}C le β -D-(1 \rightarrow 3)-xylane sous forme acétylée^{1,17} (**22**) à **15** en ce qui concerne le déplacement chimique du C-3 et à **17** en ce qui concerne C-1. Un bref examen du Tableau III montre que cette démarche est abusive. En effet, la juxtaposition des valeurs δ C-3 pour **15** et pour **22** montre une différence sensible des fréquences observées, $\delta^{15}\text{ C-3} - \delta^{22}\text{ C-3} = 1,55$ p.p.m., l'application de l'effet $\Delta_{\delta}^{\text{OMe}} - 0,35$, provenant de la glycosylation, dans le cas de **22** n'apporte pas une correction suffisante. Les conclusions sont semblables si l'on rapproche pour δ C-1 le méthyl-2,3,4-tri-*O*-acétyl- β -D-xylopyranoside de **21** ou **24**: $\delta^{\text{OMe}}\text{ C-1} - \delta^{22}\text{ C-1} = 1,80$; $\delta^{\text{OMe}}\text{ C-1} - \delta^{23}\text{ C-1} = 1,43$ p.p.m. Une autre observation intéressante est le peu d'effet de la nature du substituant en C-1 sur le déplacement chimique de C-3 (ou C-4 suivant le polymère), bien visible dans la comparaison: $\delta^{22}\text{ C-3 } 76,6095$, $\delta^{18}\text{ C-3 } 76,9008$ ou encore $\delta^{24}\text{ C-4 } 74,6190$, $\delta^{20}\text{ C-4 } 74,3277$ p.p.m.

Les disaccharides acétylés apparaissent donc comme de bons modèles pour l'attribution des signaux des spectres de r.m.n.- ^{13}C de polysaccharides au moins au niveau des atomes de carbone de la chaîne.

Dorman *et al.*⁸ ont discuté en détail l'effet d'un groupement axial sur les déplacements chimiques des atomes de carbone en position γ . Ils considèrent comme stérique l'origine de cet effet de glissement à champ fort. La compression stérique étant transmise par H-1,-3 diaxiaux par rapport au substituant axial, dans les hydrates de carbone, on doit donc observer un glissement des fréquences, à champ fort, pour C-3 et -5 lorsque l'on va de l'anomère β à l'anomère α -D. L'effet stérique réciproque explique en partie que $\delta^{\beta}\text{ C-1} > \delta^{\alpha}\text{ C-1}$. Le phénomène a été spécifiquement étudié par Koch et Perlin¹⁸ pour les deux anomères du D-glucopyranose. La comparaison des couples de composés α - et β -D-xylopyranose, **3** et **7**, **1** et **2**, **16** et **17**, et **13** et **14** permet de tirer les conclusions suivantes pour les dérivés du D-xylose étudiés: (a) L'effet de compression sur C-5 est toujours plus fort que l'effet sur C-3. (b) Comme pour le D-glucose, l'effet d'un groupe axial est relativement faible voire nul sur C-4. (c) Sur C-2, la nature du substituant semble importer. Ceci apparaît dans la comparaison **16-17**, **1-2** ou **13-14** d'une part, **3** et **7** ou α - et β -D-xylopyranose d'autre part. La présence de OH-1 entraîne donc un effet maximal par rapport à -OMe ou -OAc. (d) On constate un faible effet sur C-3, $\Delta\delta$ 0,85 p.p.m., dans le couple **13-14** par opposition au glissement observé pour C-5, $\Delta\delta$ 3,88 p.p.m.

Les résultats analysés ici démontrent que des corrélations sont possibles entre des familles de composés de structure proche, mais elles trouvent des limites d'application assez étroites. C'est ce qui nous était déjà apparu dans la série du D-glucose¹¹. Nous nous efforçons d'obtenir pour des groupes comme les hydroxyles ou les esters une incrémentation spécifique plus fine, comparable à celle obtenue pour les groupes méthyle et hydroxyle présents sur des alcanes ou des structures benzéniques qui permette son utilisation sur une échelle de structure plus étendue. La courte discussion commencée ici à propos du tétrahydropyranne corrélié au cyclohexane, montre que cet espoir n'est pas utopique. D'autres calculs préliminaires effectués sur des composés discutés ici vont dans le même sens. Mais la rationalisation complète de ces résultats

fragmentaires nécessite un traitement mathématique et l'analyse de l'équilibre conformationnel d'un certain nombre de structures types.

REMERCIEMENTS

Tous les spectres ont été réalisés sur appareil Cameca à 62,86 MHz au sein du Laboratoire Grenoblois de Résonance Magnétique Haute Résolution. L'ensemble du travail conduit dans le laboratoire de Monsieur le Professeur D. Gagnaire a bénéficié de son appui constant et des fruits de fréquentes discussions, nous l'en remercions très vivement.

RÉFÉRENCES

- 1 J.-P. UTILLE, Thèse d'État, *Préparation par synthèse chimique ou par hydrolyse acide de xylanes, des oligomères de la série du D-xylose. Étude de ces composés et des polysaccharides correspondants par r.m.n. du proton et du carbone* (1979), Grenoble (France).
- 2 W. R. WOOLFENDEN ET D. M. GRANT, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 1496-1502.
- 3 T. D. ALGER, D. M. GRANT ET E. G. PAUL, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 5397-5406.
- 4 D. M. GRANT ET B. V. CHENEY, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 5315-5318.
- 5 D. K. DALLING ET D. M. GRANT, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 6614-6622.
- 6 B. V. CHENEY ET D. M. GRANT, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 5319-5327.
- 7 J. D. ROBERTS, F. J. WEIGERT, J. I. KROSCWITZ ET H. J. REICH, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 1338-1347.
- 8 D. E. DORMAN, S. J. ANGYAL ET J. D. ROBERTS, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 1351-1354.
- 9 Y. TERVI, K. TORI ET N. TSUJI, *Tetrahedron Lett.*, (1976) 621-628.
- 10 M. R. VIGNON ET P. J. A. VOTTERO, *Tetrahedron Lett.*, (1976) 2445-2448.
- 11 M. R. VIGNON ET P. J. A. VOTTERO, *Carbohydr. Res.*, 53 (1977) 197-207.
- 12 P. A. J. GORIN ET M. MAZUREK, *Can. J. Chem.*, 53 (1975) 1212-1223.
- 13 L. F. JOHNSON ET W. C. JANKOVSKI, *Carbon-13 N.M.R. Spectra*, Wiley-Interscience, New York, 1972.
- 14 K. BOCK ET C. PEDERSEN, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, 29 (1975) 258-264.
- 15 P. L. DURETTE ET D. HORTON, *Carbohydr. Res.*, 10 (1969) 565-577.
- 16 J.-P. UTILLE ET P. J. A. VOTTERO, *Tetrahedron Lett.*, soumis pour publication.
- 17 N. BELORIZKY, D. GAGNAIRE ET J.-P. UTILLE, résultats non publiés.
- 18 H. J. KOCH ET A. S. PERLIN, *Carbohydr. Res.*, 15 (1970) 403-410.