

Note

Effets de substituants sur les déplacements chimiques en r.m.n.-¹³C 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 ¹³C 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.-¹³C des huits 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. Utille¹.

†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**)

<i>Effet</i>	<i>Groupement libre</i>			
	<i>OH-1</i>	<i>OH-2</i>	<i>OH-3</i>	<i>OH-4</i>
$\Delta\alpha$	-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
$\Delta\delta$	-0,53	0	-0,36 (C-1)	
$\Delta\epsilon$	+2,33			-0,29

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

TABLEAU II

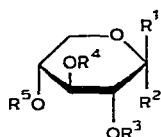
EFFETS OBSERVÉS SUR LES TRI-*O*-ACÉTYL- β -D-XYLOPYRANOSES (**7**, **8**, **9**, **10**) PAR COMPARAISON AU 1,2,3,4-TÉTRA-*O*-ACÉTYL- β -D-XYLOPYRANOSE (**2**)

<i>Effet</i>	<i>Groupement libre</i>			
	<i>OH-1</i>	<i>OH-2</i>	<i>OH-3</i>	<i>OH-4</i>
$\Delta\alpha$	-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
$\Delta\delta$	-0,68	-0,15	-0,05 (C-5)	
$\Delta\epsilon$	+0,17			-0,27

^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 pyrannique (ce qui peut n'être pas tout à fait vrai pour la configuration¹⁵ β -D), nous avons utilisé ces incrément 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 $\delta_{\text{calc.}} C_x = \delta^{\text{OAc}} C_x - \sum_{\alpha \rightarrow \delta}$ 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 11:

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

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.-¹³C. 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 “ $\Delta\varepsilon$ ” déjà mentionnée comme “anormale” ne semble pas un artefact 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
DISPLACEMENTS 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-J/c	C-2'	C-3'	C-4'	C-5'
Tétrahydropyranose ¹³ D-Xylose ^d (réf. 14)	68,6	27,2	24,2	27,2	68,6					
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	69,6628	71,1418	68,4533		62,8945				
3	90,2273	71,3620	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	95,8889	73,0534	71,7546	69,11330		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 (92,66)	72,7256 (72,48)	75,0802 (75,55)	70,1525 (70,95)		66,2201 (66,69)				

13	99,5729	71,0749	73,0169	69,1087	58,6465
	(98,85)	(70,81)	(72,40)	(68,60)	(57,66)
14	104,2821	71,7546	73,8665	69,3757	62,5304
	(104,02)	(71,19)	(74,86)	(68,84)	(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	74,0364	84,3772	70,7575	66,0016
	(98,4122)	(74,9796)	(83,6308)	(69,2732)	(65,3305)
20	92,4120	70,1525	72,1673	74,3277	63,4771
21^e	102,9712	72,6042	83,7218	67,5498	64,9092
	(102,4899)	(72,7976)	(83,0195)	(69,1573)	(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

^aLes déplacements chimiques sont donnés en p.p.m. par rapport au Me₃Si. Tous les spectres ont été obtenus à partir des solutions chloroformiques des dérivés (Me₃Si en référence interne) sauf exceptions notées. L'attribution des signaux ¹³C a été effectuée par irradiation sélective du proton. ^bLes valeurs entre parenthèses correspondent à des valeurs calculées. ^cLes atomes de carbone dont les chiffres sont primés appartiennent à l'extrémité non-réductrice.

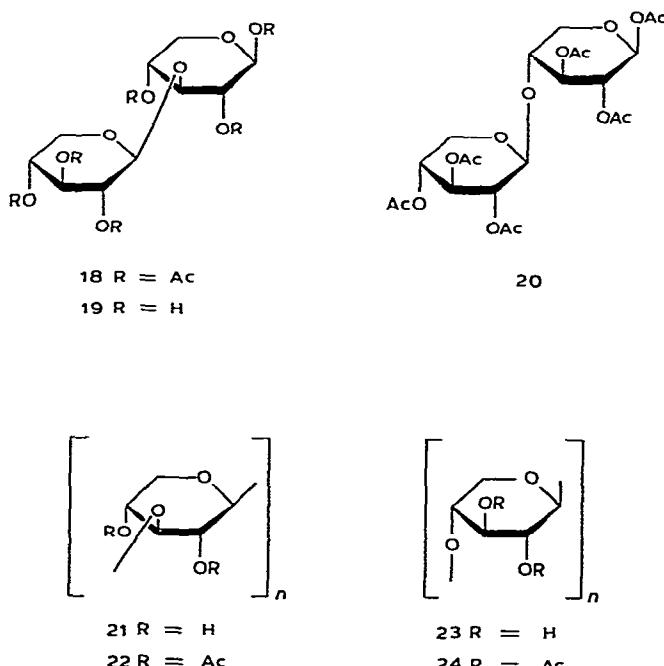
^dEn solution dans D₂O (Me₃Si en référence externe). ^eEn solution dans Me₂SO-*d*₆ (40,3 p.p.m. par rapport à Me₃Si).

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 $\Delta\beta_e = 1,7 \pm 0,3$, $\Delta\beta_a = 0,6$ d'où $\overline{\Delta\beta} 1,15$; et $\Delta\gamma_e = 2,8 \pm 0,3$, $\Delta\gamma_a = -2,3$ 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: $\delta \text{C-1}^{\text{OH eq.}} = 68,6 + 43,2 = 111,8$; $\delta \text{C-1}^{\text{OH ax.}} = 68,6 + 37,8 = 106,4$ 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: $\Delta\alpha +7,05$, $\Delta\beta +1$, $\Delta\gamma -0,35$, $\Delta\delta 0$, " $\Delta\varepsilon$ " $-3,07$ p.p.m.; et pour la configuration β -D: $\Delta\alpha +9,47$, $\Delta\beta +1,19$, $\Delta\gamma +0,41$, $\Delta\delta +0,56$, " $\Delta\varepsilon$ " $-0,85$ 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.



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.-¹³C le β -D-(1→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, δ^{15} C-3 — δ^{22} 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**: δ^{OMe} **17** C-1 — δ^{22} C-1 = 1,80; δ^{OMe} C-1 — ²³ δ 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: δ^{22} C-3 76,6095, δ^{18} C-3 76,9008 ou encore δ^{24} C-4 74,6190, δ^{20} 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.-¹³C 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 diaiaux 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 δ^β C-1 > δ^α 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 corrélé 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. KROSCHWITZ 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. BEGORIZKY, D. GAGNAIRE ET J.-P. UTILLE, résultats non publiés.
- 18 H. J. KOCH ET A. S. PERLIN, *Carbohydr. Res.*, 15 (1970) 403-410.