

## Note

---

### Le groupe chloroacétyle protecteur temporaire des groupements hydroxyiles dans la série du D-xylose

NICOLE HERAN\*, 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 28 mai 1976; accepté sous forme modifiée le 13 septembre 1976)

Depuis la mise en évidence par Bertolini et Glaudemans<sup>1</sup> de l'intérêt présenté par l'introduction du groupe chloroacétyle en chimie des glucides, nous en avons montré l'utilisation possible en série D-glucose comme groupe temporaire<sup>2</sup>. Le présent article a pour but d'illustrer l'emploi que nous avons fait de l'ester chloroacétate, comme protection temporaire, dans la série du D-xylose. Nous avons pu préparer des monomères pour la synthèse d'oligoxylopyranoses<sup>3</sup>  $\beta$ -D-(1 $\rightarrow$ 4), des dérivés acétylés sélectivement deutériés du D-xylofuranose<sup>4</sup> ou du D-xylopyranose<sup>5</sup> dans de bonnes conditions. Les avantages de ce groupement protecteur peuvent se résumer en cinq points: (a) bon rendement à l'addition comme au retrait, (b) obtention de dérivés ayant en général une bonne aptitude à la cristallisation, (c) caractérisation facile de la présence du groupe soit par analyse (dosage du chlore), soit par r.m.n.-<sup>1</sup>H ou -<sup>13</sup>C, (d) spécificité du retrait, même en présence de groupes esters acétiques, (e) bonne stabilité des produits obtenus.

La quasi totalité des produits décrits dans cet article a été préparée avec un très bon rendement, y compris le 5-O-chloroacétyl-1,2-O-isopropylidène- $\alpha$ -D-xylofuranose (**3**) qui résulte de la substitution sélective de la position 5 en présence de la position 3 libre. Il faut ajouter que l'on obtient une substitution des groupements hydroxyiles anomères dans le cas du 1,2,3,5-tétra-O-chloroacétyl-D-xylofuranose (**11**) et du 2,3-di-O-acétyl-1,4-di-O-chloroacétyl-D-xylopyranose<sup>3</sup> avec un très bon rendement également. Le composé **11** ne présente évidemment qu'un intérêt académique.

L'intérêt essentiel réside dans la très bonne sélectivité du retrait de ce groupe. On peut le réaliser de deux manières: (a) en traitant par l'acétate d'hydrazine dans le *N,N*-diméthylformamide, ce qui constitue une méthode très douce nous ayant permis de retirer seulement l'un des deux groupes monochloroacétyles portés par le 3,5-di-O-chloroacétyl-1,2-O-isopropylidène- $\alpha$ -D-xylofuranose (**2**) avec un rendement pratiquement quantitatif: (b) par action de la thiourée dans l'alcool à 95° ou le mélange

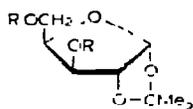
---

\* Décédée accidentellement le 28 janvier 1977.

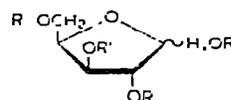
acétonitrile-eau (2:1, v/v) à température ambiante pendant 48 h ou 24 h. On élimine ainsi tous les groupes chloroacétylés présents.

En r.m.n.- $^1\text{H}$  les signaux du groupe chloroacétyle se trouvent entre 4 et 4,2 p.p.m. suivant la série (pyranose ou furanose) et selon la position du substituant sur le cycle. Dans tous les dérivés préparés jusqu'ici nous avons toujours eu une bonne séparation des pics correspondant aux groupements chloroacétylés avec une solution dans le chloroforme et à 60 MHz. Il semble donc que dans le cas de plusieurs groupes sur la même molécule, la discrimination des signaux soit plus facile que pour les acétates. Seul le 3,5-di-*O*-chloroacétyl-1,2-*O*-isopropylidène- $\alpha$ -D-xylofuranose fait exception et présente un signal unique.

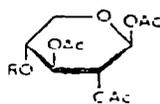
De la même façon en r.m.n.- $^{13}\text{C}$  on observe une singularisation remarquable de l'atome de carbone portant le groupe chloroacétyle. Ce atome de carbone subit en effet un fort déblindage dû à l'effet attractif de l'atome de chlore. L'atome de carbone portant l'atome de chlore se situe lui, sous forme d'un signal isolé, entre la zone des signaux des atomes de carbone des groupes méthyles des groupements acétates et celle des signaux des atomes de carbone du cycle. Nous étudions actuellement l'intérêt que peut présenter le groupe chloroacétyle dans le domaine de la r.m.n.- $^{13}\text{C}$  des



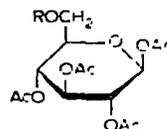
- 1  $R = R' = \text{H}$   
 2  $R = R = \text{ClCH}_2\text{CO}$   
 3  $R = \text{H}, R' = \text{ClCH}_2\text{CO}$   
 4  $R = \text{Ac}, R' = \text{ClCH}_2\text{CO}$



- 5  $R = R' = \text{H}, R'' = R''' = \text{ClCH}_2\text{CO}$   
 6  $R = R' = \text{Ac}, R'' = R''' = \text{ClCH}_2\text{CO}$   
 7  $R = R = \text{Ac}, R' = R' = \text{H}$   
 8  $R = R' = \text{H}, R'' = \text{Ac}, R''' = \text{ClCH}_2\text{CO}$   
 9  $R = R' = R'' = \text{Ac}, R''' = \text{ClCH}_2\text{CO}$   
 10  $R = R' = \text{Ac}, R'' = \text{H}, R''' = \text{ClCH}_2\text{CO}$   
 11  $R = R' = R'' = \text{H}, R''' = \text{ClCH}_2\text{CO}$



- 12  $R = \text{ClCH}_2\text{CO}$   
 13  $R = \text{H}$



- 14  $R = \text{ClCH}_2\text{CO}$   
 15  $R = \text{H}$

sucres. Un aspect intéressant du groupe chloroacétyle observé dans la préparation de 7, 10 et 13 est que le groupe peut être retiré en présence d'un substituant acétate en position anomère avec un excellent rendement. Nous avons observé la même propriété en série D-glucose en position 2 (résultats non publiés) ou 6 (15).

Les possibilités du groupe chloroacétyle en chimie du D-xylose sont illustrées par une série de dérivés décrits dans la partie expérimentale. Les composés 2, 3, 4, qui présentent un blocage acétalique en C-1 et C-2 et, de ce fait sont obtenus « anomé-

riquement purs», cristallisent facilement. Les autres composés dont le groupe hydroxyle anomère est soit libre, soit acétylé, donnent un mélange d'anomères qui doivent être séparés par chromatographie sur colonne de gel de silice ou préparés de façon univoque. La cristallisation fractionnée ou la séparation chromatographique des diols **7** étant relativement aisée, nous avons pu synthétiser directement les composés **6 $\alpha$**  et **6 $\beta$** , **9 $\alpha$**  et **9 $\beta$** . Les isomères  $\beta$  de chacun de ces produits n'ont pu être obtenus sous forme cristalline et de ce fait ont été isolés en petite quantité par chromatographie.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE

*Conditions générales.* — Les chromatographies en couche mince ont été réalisées sur plaques finies Merck (ref. 5724, Darmstadt, Allemagne) développées avec benzène-acétone 3:1 (v/v). Les colonnes de gel de silice utilisent les supports Merck Kieselgel 0,05-0,2 (ref. 7734). Les solvants commerciaux ont été distillés, purifiés et rendus anhydre selon les modes opératoires décrits dans « Purification of Laboratory Chemicals »<sup>7</sup>. Les pouvoirs rotatoires ont été pris avec un polarimètre électronique Quick-Polarimètre de Jouan. Les spectres de r.m.n. ont été obtenus, soit à 60 MHz sur appareil Varian A-60A soit à 250 MHz sur appareil Cameca au sein du Laboratoire Grenoblois de Résonance Magnétique. Dans les deux cas le chloroforme-*d* a été utilisé comme solvant. Les déplacements chimiques sont donnés par rapport à Me<sub>4</sub>Si en échelle  $\delta$ .

*3,5-Di-O-chloroacétyl-1,2-O-isopropylidène- $\alpha$ -D-xylofuranose (2).* — Le 1,2-O-isopropylidène- $\alpha$ -D-xylofuranose<sup>6</sup> (**1**) (2,38 g, 12,5 mmol) est dissous dans l'acétonitrile anhydre (150 ml). Cette solution est concentrée par distillation de 50 ml de solvant pour s'assurer de l'absence totale d'eau dans le milieu réactionnel. Après addition de pyridine (2,2 ml) soigneusement séchée, on refroidit la solution à 0° (mélange eau-glace) et on ajoute lentement (3 h) l'acétonitrile (50 ml) contenant le chlorure de monochloroacétyle (2,2 ml). La réaction est complétée en poursuivant l'agitation pendant une nuit à température ambiante. On évapore la solution sous pression réduite en présence de toluène (3  $\times$  100 ml) et le produit solide obtenu est repris dans le chloroforme (100 ml). Après lavage avec une solution saturée de NaHCO<sub>3</sub> et eau, la phase organique est évaporée à sec et le sirop obtenu chromatographié rapidement sur colonne (100 g de silice). L'éluant employé est un mélange benzène-10% éther éthylique (v/v). Les fractions rassemblées donnent **2** (3,88 g, 90%) que l'on cristallise dans l'éther éthylique, p.f. 102°,  $[\alpha]_D^{20}$  -15° (c 1, chloroforme): c.c.m.: R<sub>F</sub> 0,59; r.m.n.:  $\delta$  1,32 et 1,53 (méthyles), 4,13 (chloroacétyles), 4,38 (m, H-5a, H-5b), 4,56 (m, H-4), 4,59 (d, J<sub>1,2</sub> 3,75 Hz, H-2), 5,33 (d, J<sub>3,4</sub> 3 Hz, H-3), 5,97 (d, H-1).

*Anal.* Calc. pour C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: C, 41,98; H, 4,66; Cl, 20,70. Trouvé: C, 41,94; H, 4,72; Cl, 20,76.

*5-O-Chloroacétyl-1,2-O-isopropylidène- $\alpha$ -D-xylofuranose (3).* — (a) À partir de **1**. On met en solution dans l'acétonitrile anhydre (10 ml) **1** (230 mg, 1,2 mmol). À -15°, on ajoute du chlorure de monochloroacétyle (0,1 ml) et on agite pendant

~ 5 min. En maintenant la température à  $-15^{\circ}$ , on ajoute goutte à goutte en 1 h de la pyridine anhydre (0,1 ml). La réaction est arrêtée au bout d'une nuit. On additionne et évapore plusieurs fois du toluène sec ( $3 \times 10$  ml), puis on cristallise **3** à partir de l'éther (140 mg), p.f.  $84,5^{\circ}$ ; litt.<sup>3</sup>: p.f.  $84,5^{\circ}$ .

(b) *À partir de 2*. On met **2** (343 mg, 1 mmol) en solution dans le *N,N*-diméthylformamide (1 ml). On agite pendant 1 h à température ambiante avec de l'acétate d'hydrazine (110 mg, 1,2 mmol). En fin de réaction (c.c.m.) on dilue avec du chloroforme (25 ml) et on lave avec une solution aqueuse saturée de NaCl. On sèche la phase chloroformique, évapore à sec, reprend et cristallise dans l'éther (239 mg, 90%), p.f.  $84,5^{\circ}$ . Le produit est identique au produit obtenu en (a).

*3-O-Acétyle-5-O-chloroacétyle-1,2-O-isopropylidène- $\alpha$ -D-xylofuranose (4)*. — Ce dérivé est obtenu par acétylation de **3** (2,66 g, 10 mmol) dissous dans le benzène (50 ml) et traité par l'anhydride acétique (1,2 ml) et la pyridine sèche (1,3 ml) à température ambiante pendant 24 h. On ajoute de l'éthanol (0,2 ml) pour détruire l'excès d'anhydride et on continue d'agiter pendant 3 h. On évapore 3 fois en présence de toluène. Le résidu sirupeux, repris par le même solvant, est lavé avec une solution de  $\text{NaHCO}_3$  saturée, puis avec l'eau. On évapore et on cristallise au réfrigérateur dans l'éther éthylique. En concentrant deux fois, on obtient au total 2,90 g de **4** (94%), p.f.  $87,5^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{20} - 20^{\circ}$  (c 0,1, chloroforme): c.c.m.  $R_F$ : 0,57; r.m.n.:  $\delta$  2,10 (acétates), 4,10 (chloroacétate), 5,25 (d,  $J$  2,5 Hz, H-3), 5,95 (d,  $J$  3,6 Hz, H-1).

*Anal.* Calc. pour  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{ClO}_7$ : C, 46,68; H, 5,51; Cl, 11,51. Trouvé: C, 46,72; H, 5,48; Cl, 11,47.

*3,5-Di-O-chloroacétyle-D-xylofuranose (5)*. — Le composé **2** est hydrolysé (1,03 g, 3 mmol) en 0,5 h à température ambiante par l'acide trifluoroacétique aqueux (9:1, v/v, 3 ml). Après addition de toluène (60 ml), on évapore à sec sous pression réduite à  $40-50^{\circ}$ . Le résidu solubilisé avec l'acétate d'éthyle (30 ml) est évaporé une nouvelle fois à sec avec du toluène (30 ml). Le produit solide obtenu est à nouveau traité dans les mêmes conditions pour parfaire l'hydrolyse. À la fin de cette deuxième opération, on obtient **5** (0,91 g, 100%), c.c.m. (acétate d'éthyle):  $R_F$  0,49; r.m.n.:  $\delta$  4,10 et 4,13 (chloroacétyles). Ce composé est utilisé sans purification ultérieure.

*1,2-Di-O-acétyle-3,5-di-O-chloroacétyle-D-xylofuranose (6)*. — (a) *À partir de 5*. On dissout dans le benzène (30 ml) et la pyridine (3 ml) anhydres **5** (2 g, 6,6 mmol). À cette solution on ajoute l'anhydride acétique (2,7 ml), à température ambiante, et on agite pendant 12 h. Après addition de quelques gouttes d'eau pour détruire l'excès d'anhydride, on poursuit l'agitation pendant 1 h et on évapore en présence de toluène sous pression réduite à  $40-50^{\circ}$ . Le résidu solubilisé dans le chloroforme est lavé à l'eau, puis la phase organique séchée est évaporée pour donner un mélange 1:1 des deux anomères acétylés (2,5 g). Ils sont séparables par chromatographie sur colonne de silice avec benzène-5% éther éthylique (v/v).

(b) *À partir de 7 $\alpha$  et 7 $\beta$* . Ces composés sont chloroacétylés selon le mode opératoire décrit pour **2**. On obtient **6 $\alpha$**  et **6 $\beta$**  avec un rendement quantitatif, c.c.m.:  $R_F$  0,54.

*Composé 6 $\alpha$* . P.f.  $130^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{20} + 62,4^{\circ}$  (c 1,7, chloroforme); r.m.n.:  $\delta$  2,10 (acétyles)

4,04 et 4,06 (chloroacétyles), 4,20–4,35 (m, H-5b, H-5a), 4,62 (m, H-4), 5,30 (q,  $J_{1,2}$  4,5 Hz,  $J_{2,3}$  6 Hz, H-2), 5,60 (t,  $J_{2,3} = J_{3,4}$ , H-3), 6,37 (d, H-1).

**Composé 6 $\beta$ .** Sirop,  $[\alpha]_D^{20} - 24,8^\circ$  (c 6, chloroforme); r.m.n.:  $\delta$  2,10 et 2,13 (acétyles), 4,15 et 4,20 (chloroacétyles), 4,25–4,45 (m, H-5b, H-5a) 4,68 (m, H-4), 5,32 (s large, H-2), 5,53 (q,  $J_{2,3}$  1,8 Hz,  $J_{3,4}$  5,2 Hz, H-3) 6,11 (s,  $J_{1,2} \approx 0$ , H-1); s.m.: *m/e* 327 ( $M^+ - 59$ , 3,3), 293 ( $M^+ - 93$ , 8), 250 ( $M^+ - 77$ , 7,3), 233 ( $M^+ - 94$ , 4,5), 199 [ $M^+ - (93 + 94)$ , 11,3], 191 [ $M^+ - (59 + 42 + 94)$ , 100], 157 [ $M^+ - (93 + 94 + 42)$ , 120], 97 [ $M^+ - (59 + 42 + 94 + 94)$ , 93].

Les s.m. des isomères sont pratiquement identiques.

**Anal.** Calc. pour  $C_{13}H_{16}Cl_2O_9$  (mélange  $\alpha, \beta$ ): C, 40,31; H, 4,13; Cl 18,34. Trouvé: C, 40,28; H, 4,15; Cl, 18,35.

**1,2-Di-O-acétyl-D-xylofuranose (7).** — On dissout **6** (6,15 g) dans le méthanol (80 ml). On ajoute de la pyridine (40 ml) et on chauffe à 60° en agitant pendant une nuit. On évapore plusieurs fois en présence de toluène pour éliminer la pyridine et on reprend le sirop dans l'acétonitrile. On filtre le précipité formé et on concentre la solution. On reprend par l'éther et après avoir décoloré avec du charbon végétal on filtre et on concentre à nouveau. On recueille 3,5 g de produit brut. Les anomères  $\alpha$  et  $\beta$  sont séparés par chromatographie sur colonne de silice (100 g, fractions 200 ml) avec benzène-acétonitrile (9:1, v/v) comme éluant. Les fractions 9–11 contiennent une majorité d'anomère  $\alpha$ . L'anomère  $\beta$  constitue principalement les fractions 15–17. Ces deux groupes de fractions respectivement rassemblées permettent la cristallisation dans l'éther de chacune des formes. La forme  $\beta$  très peu soluble dans le chloroforme peut être lavée dans ce solvant pour éliminer d'éventuelles traces de cristaux de forme  $\alpha$ . Le rendement global en produits cristallisés est de 80% et les deux formes sont obtenues dans un rapport  $\alpha$  à  $\beta$  de 3:2.

**Composé 7 $\alpha$ .** P.f. 91°,  $[\alpha]_D^{20} + 107^\circ$  (c 1, chloroforme).

**Anal.** Calc. pour  $C_9H_{14}O_7$ : C, 46,15; H, 5,98. Trouvé: C, 45,96; H, 5,97.

**Composé 7 $\beta$ .** P.f. 119°,  $[\alpha]_D^{20} - 56^\circ$  (c 1, chloroforme).

**Anal.** Calc. pour  $C_9H_{14}O_7$ : C, 46,15; H, 5,98. Trouvé: C, 46,17; H, 5,95.

**1,2,3-Tri-O-acétyl-5-O-chloroacétyl-D-xylofuranose (9).** — L'acétylation du composé **8** est conduite dans les conditions classiques (rdt. 100%); c.c.m.:  $R_F$  0,54. Les composés **9 $\alpha$**  et **9 $\beta$**  sont séparés par chromatographie sur colonne (silice) avec cyclohexane-acétate d'éthyle 4:1 (v/v). Ils sont aussi obtenus par acétylation de **10 $\alpha$**  et **10 $\beta$**  dans les conditions classiques.

**Composé 9 $\alpha$ .** P.f. 142°,  $[\alpha]_D^{20} + 114^\circ$  (c 1, chloroforme); r.m.n.:  $\delta$  2,07 et 2,09 (acétyles), 4,07 (chloroacétyl), 4,20–4,35 (m, H-5b, H-5a), 4,52 (m, H-4) 5,27 (q,  $J_{1,2}$  4,5 Hz,  $J_{2,3}$  6 Hz, H-2), 5,50 (t,  $J_{2,3} = J_{3,4}$ , H-3), 6,40 (d,  $J_{1,2}$  4,5 Hz, H-1).

**Composé 9 $\beta$ .** Sirop.  $[\alpha]_D^{20} - 21,3^\circ$  (c 1,8, chloroforme); r.m.n.:  $\delta$  2,14, 2,15, 2,16 (acétyles), 4,10 (chloroacétyl), 4,25–4,50 (m, H-5b, H-5a), 4,70 (m, H-4), 5,28 (d,  $J_{2,3}$  1,8 Hz, H-2), 5,41 (q,  $J_{3,4}$  4,8 Hz, H-3), 6,17 (s,  $J_{1,2} \approx 0$ , H-1); s.m.: *m/e* 293  $M^+ - 59$  (12), 157 [ $M^+ - (59 + 42 + 94)$ , 49], 156 [ $M^+ - (59 + 43 + 94)$ , 81], 139 [ $M^+ - (59 + 60 + 94)$ , 92], 97 [ $M^+ - (59 + 60 + 42 + 94)$ , 100].

Les s.m. de **9 $\alpha$**  et **9 $\beta$**  sont identiques.

*Anal.* Calc. pour  $C_{13}H_{17}ClO_9$  (mélange  $\alpha, \beta$ ): C, 44,25; H, 4,82; Cl, 10,07. Trouvé: C, 44,23; H, 4,88; Cl, 10,12.

*1,2-Di-O-acétyl-5-O-chloroacétyl-D-xylofuranose (10).* — Le mode opératoire ci-dessous est valable pour les anomères  $\alpha$  ou  $\beta$ :

(a) *À partir de 7.* On dissout le diol **7** (47 mg, 0,2 mmol) dans l'acétonitrile anhydre (3 ml) et on ajoute, après refroidissement à  $-15^\circ$ , du chlorure de monochloroacétyle (0,025 ml). Après 15 min d'agitation, on laisse tomber goutte à goutte très lentement dans le mélange (2–3 h) de l'acétonitrile anhydre (2 ml) contenant de la pyridine sèche (0,040 ml). Après disparition totale du produit de départ (6–8 h) (c.c.m.) on quintuple le volume avec du toluène et on évapore à sec. L'évaporation du toluène est répétée 3 fois. Afin de se débarrasser de la légère coloration éventuellement apparue en cours de réaction, on chromatographie rapidement sur colonne de silice (5 g). On lave avec 10 fractions (100 ml) de benzène contenant 10% d'éther éthylique et l'on isole le produit en portant la proportion d'éther éthylique à 25%. Par évaporation on recueille **10** (40 mg, 65%).

(b) *À partir de 6.* On traite dans le *N,N*-diméthylformamide (1 ml) **6** (60 mg, 0,2 mmol) par l'acétate d'hydrazine (24 mg, 0,26 mmol). Lorsque la réaction est complète, on dilue avec du chloroforme (5 ml) et on lave avec une solution aqueuse saturée de NaCl. On sèche la phase organique et on évapore à sec. On chromatographie rapidement sur une colonne de silice (5 g) avec éluant benzène–ether éthylique (9:1, v/v) et on isole **10** chromatographiquement pur.

*Composé 10 $\alpha$ .* Sirop [pur en c.c.m. et r.m.n.:  $\delta$  6,27 (d,  $J_{1,2}$  4,5 Hz, H-1)];  $[\alpha]_D^{20} + 63^\circ$  (c 2,35, chloroforme).

*Composé 10 $\beta$ .* Sirop [pur en c.c.m. et r.m.n.:  $\delta$  6,05 (d,  $J_{1,2}$  1 Hz, H-1)];  $[\alpha]_D^{20} - 22,2^\circ$  (c 1,35, chloroforme).

*Anal.* Calc. pour  $C_{11}H_{15}ClO_8$  (mélange  $\alpha, \beta$ ): C, 42,51; H, 4,83; Cl, 11,43. Trouvé: C, 42,76; H, 5,06; Cl, 11,43.

*1,2,3,5-Tétra-O-chloroacétyl- $\alpha$ - et  $\beta$ -D-xylofuranose (11).* — Le composé **5** (545 mg, 1,8 mmol) est mis en solution à  $0^\circ$  dans l'acétonitrile anhydre (20 ml) additionné de pyridine sèche (0,4 ml). On ajoute lentement (3 h) du chlorure de monochloroacétyle (0,4 ml) en solution dans l'acétonitrile anhydre (10 ml). On laisse réchauffer et on poursuit la réaction en continuant d'agiter pendant 1 nuit à température ambiante. On évapore sous pression réduite vers  $30-40^\circ$  en présence de toluène ( $3 \times 10$  ml) et l'on reprend le résidu par du chloroforme. On lave avec l'eau, sèche ( $Na_2SO_4$ ) et en concentrant sous vide on obtient **11** (780 mg, 95%). Ce produit est constitué du mélange  $\alpha, \beta$  (11:9). On chromatographie sur colonne de silice (100 g) avec du cyclohexane. On obtient **11 $\alpha$**  pur (r.m.n.); **11 $\beta$**  est enrichi à 80%.

*Composé 11 $\alpha$ .* R.m.n.:  $\delta$  4,14–4,18 (4 chloroacétyles distincts), 4,34–4,40 (m, H-5b, H-5a), 4,77 (m, H-4), 5,53 (q,  $J_{1,2}$  4,5 Hz, H-2), 5,70 (t,  $J_{2,3} = J_{3,4}$  6,5 Hz, H-3), 6,55 (d, H-1).

*Composé 11 $\beta$ .* R.m.n.:  $\delta$  6,26 (s, H-1).

*Anal.* Calc. pour  $C_{13}H_{17}Cl_4O_9$ : C, 34,13; H, 3,39; Cl, 30,99. Trouvé: C, 34,23; H, 3,42; Cl, 30,88.

*1,2,3-Tri-O-acétyl-4-O-chloroacétyl-β-D-xylopyranose (12)*. — On met en solution dans le dichloroéthane anhydre (30 ml) le 2,3-di-O-acétyl-1,4-di-O-chloroacétyl-β-D-xylopyranose<sup>3</sup> (4,5 g, 11,6 mmol). On traite pendant 1 h à 0° puis 1 h à température ambiante par la solution commerciale à 40% de HBr dans l'acide acétique (30 ml). En fin de réaction, on évapore 2 fois avec du toluène (60 ml). Le sirop obtenu est repris par l'acide acétique (50 ml) et on agite pendant une nuit à température ambiante avec de l'acétate d'argent (2,5 g). Le mélange réactionnel est filtré et l'acide acétique co-évacué avec du toluène jusqu'à élimination totale de l'acide. On reprend le résidu par l'éther éthylique et on décolore avec du charbon. On concentre et on cristallise **12** (3,48 g, 85%), p.f. 132°,  $[\alpha]_D^{20} - 30^\circ$  (*c* 0,8, chloroforme); r.m.n.: δ 2,08 et 2,13 (acétyles), 3,61 (q,  $J_{4,5b}$  8,3 Hz,  $J_{5a,5b}$  12,5 Hz, H-5b), 4,06 (s, chloroacétyle), 4,20 (q,  $J_{4,5a}$  5 Hz, H-5a), 5,05 (q,  $J_{1,2}$  6,5 Hz,  $J_{2,3}$  8 Hz, H-2), 5,06 (m,  $J_{3,4}$  8,1 Hz, H-4), 5,25 (t, H-3), 5,76 (d, H-1).

*Anal.* Calc. pour C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>ClO<sub>9</sub>: C, 44,25; H, 4,82; Cl, 10,07. Trouvé: C, 44,14; H, 4,69; Cl, 10,34.

*1,2,3-Tri-O-acétyl-β-D-xylopyranose (13)*. — On dissout **12** (570 mg, 1,6 mmol) dans un mélange d'acétonitrile (1,5 ml) et d'eau (0,5 ml) et on lui ajoute de la thiourée (258 mg, 3,4 mmol). On agite pendant 1 nuit à température ambiante. On évapore, reprend par trituration avec du chloroforme, lave avec une solution aqueuse saturée de NaCl, concentre à sec et solubilise le résidu dans l'éther éthylique. Après séchage et décoloration avec du charbon, on cristallise en concentrant la solution (402 mg, 90%), p.f. 112°,  $[\alpha]_D^{20} - 28^\circ$  (*c* 1, chloroforme); r.m.n.: δ 2,08–2,12 (acétyles), 2,92 (d,  $J$  6,5 Hz, OH-4), 3,53 (q,  $J_{4,5b}$  9 Hz,  $J_{5a,5b}$  11,8 Hz, H-5b), 3,85 (m, H-4), 4,11 (q,  $J_{4,5a}$  3,9 Hz, H-5a), 5,02 (m, H-2, H-3), 5,72 (m, H-1). Les protons H-2 et H-3 sont très proches ( $\Delta\delta < 2$  Hz) et de ce fait H-1 apparaît comme la partie X (6 raies) d'un système ABX.

*Anal.* Calc. pour C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>: C, 47,80; H, 5,80. Trouvé: C, 47,76; H, 5,83.

*1,2,3,4-Tétra-O-acétyl-β-D-glucopyranose (15)*. — Le composé<sup>2</sup> **14** (50 mg, 0,12 mmol) mis en solution dans l'acétonitrile (0,5 ml) et l'eau (0,5 ml) est traité par la thiourée (50 mg) pendant 1 nuit à température ambiante. La c.c.m. du milieu réactionnel montre que la réaction est pratiquement terminée. La prolongation pendant 48 h de l'action de la thiourée ne fait apparaître aucun produit secondaire. Le produit **15** est isolé par évaporation, trituration avec le chloroforme, lavage à l'eau, évaporation, reprise par l'éther et cristallisation. On obtient **15** (35 mg, 85%), p.f. 125° (non corrigé); litt.<sup>8</sup>: 128–129° (corr.).

#### REMERCIEMENTS

Nous remercions Monsieur le Professeur D. Gagnaire qui a soutenu ce travail par de fréquentes discussions, Mademoiselle Bassieux pour sa contribution technique et le Laboratoire Grenoblois de Résonance Magnétique Nucléaire Haute Résolution pour les spectres de r.m.n. à 250 MHz.

## RÉFÉRENCES

- 1 M. BERTOLINI ET C. P. J. GLAUDEMANS, *Carbohydr. Res.*, 15 (1970) 263-270.
- 2 D. Y. GAGNAIRE ET P. J. A. VOTTERO, *Carbohydr. Res.*, 28 (1973) 165-170
- 3 J. P. UTILLE ET P. J. A. VOTTERO, *Carbohydr. Res.*, 52 (1976) 241-245.
- 4 J. P. UTILLE ET P. J. A. VOTTERO *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1976, 1101.
- 5 J. P. UTILLE ET P. J. A. VOTTERO, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1976, 387.
- 6 P. A. LEVENE ET A. L. RAYMOND, *J. Biol. Chem.*, 102 (1933) 317-330.
- 7 D. D. PERRIN, W. L. F. ARMAREGO ET D. R. PERRIN, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon, Londres, 1966.
- 8 B. HELFERICH ET W. KLEIN, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 450 (1926) 219-229.