

BIBLIOGRAPHIE

- [1] CCle comm.: *Helv.* **49**, 2012 (1966).
 [2] TH. ZINKE, *Liebigs Ann. Chem.* **216**, 298 (1883).
 [3] A. BREUER & TH. ZINKE, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **11**, 1404 (1878). J. VOLHARD, *Liebigs Ann. Chem.* **296**, 29 (1897); K. AUWERS & G. KARL, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36**, 3910 (1903); H. CARTER & E. J. VAN LOON, *J. Amer. chem. Soc.* **60**, 1077 (1938).
 [4] H. STOBBE & A. LIPPOLD, *J. prakt. Chem.* [2] **90**, 284 (1914).
 [5] E. FOURNEAU & M. TIFFENEAU, *C.r. Séances Acad. Sc.* **140**, 1596 (1905).
 [6] W. S. EMERSON & E. P. AGNEW, *J. Amer. chem. Soc.* **67**, 518 (1945).
 [7] E. EBERHARDT & R. STADLER, *brev. amer.* 2246299; *Chem. Abstr.* **35**, 5914 (1941).
 [8] W. S. EMERSON, *USP* 2360301; *Chem. Abstr.* **39**, 1178 (1945).
 [9] G. TOENNIS & R. P. HOMILLER, *J. Amer. chem. Soc.* **64**, 3055 (1942); D. SWERN, G. N. BILLEN, T. W. FINDLEY & J. T. SCANLAN, *ibid.* **67**, 1786 (1945); F. P. GREENSPAN, *ibid.* **68**, 907 (1946); *Ind. Eng. Chemistry* **39**, 847 (1947).
 [10] T. W. FINDLEY, D. SWERN & J. T. SCANLAN, *J. Amer. chem. Soc.* **67**, 412 (1945); D. SWERN, G. N. BILLEN, T. W. FINDLEY & J. T. SCANLAN, *ibid.* **67**, 1786 (1945).
 [11] P. HUNAUS & TH. ZINKE, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **10**, 1487 (1877); TH. ZINKE, *Liebigs Ann. Chem.* **216**, 305, 307 (1883).

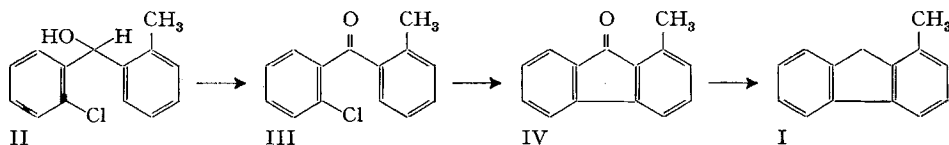
38. Sur l'acylation des méthylfluorènes I. Benzoylation et acétylation du méthyl-1-fluorène

par Louis Chardonnes et Roland Dousse

(28 XII 66)

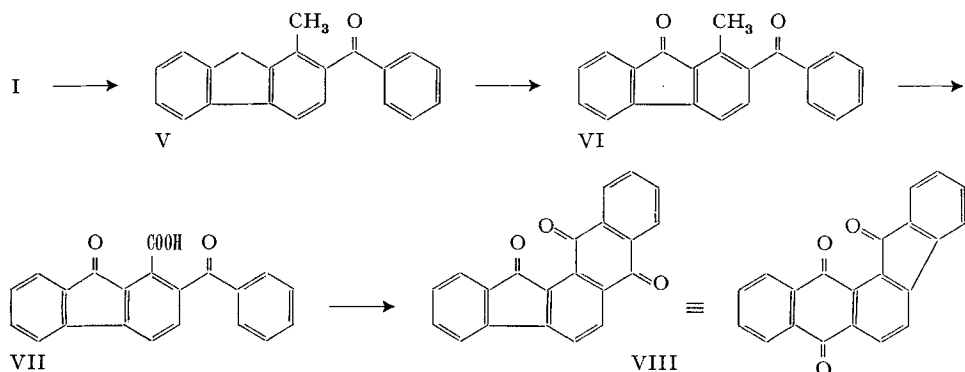
Le problème de l'aracylation des méthylfluorènes s'est posé dans nos recherches de synthèses univoques d'indénofluorènes et de bis-indénofluorènes. Il n'a pas été, à notre connaissance, abordé jusqu'ici. Etendant la question, nous avons étudié systématiquement l'acylation suivant FRIEDEL-CRAFTS des méthylfluorènes. Le présent travail est consacré à la benzoylation et l'acétylation du méthyl-1-fluorène (I).

Cet hydrocarbure est connu. Les synthèses publiées [1] [2] étant de rendements médiocres, nous en avons élaboré une meilleure. Par réaction du magnésien de l'*o*-bromotoluène sur l'*o*-chlorobenzaldéhyde, on obtient avec un bon rendement le méthyl-2-chloro-2'-benzhydrol (II), mentionné déjà [3] mais sans mode de préparation; son oxydation fournit quantitativement la méthyl-2-chloro-2'-benzophénone (III), déjà obtenue d'autre manière [4]; la cyclisation de III par élimination de HCl [5] donne la méthyl-1-fluorénone (IV), et la réduction de celle-ci suivant WOLFF-KISHNER, le méthyl-1-fluorène (I) avec un rendement global des 4 étapes de 38,5% de la théorie.

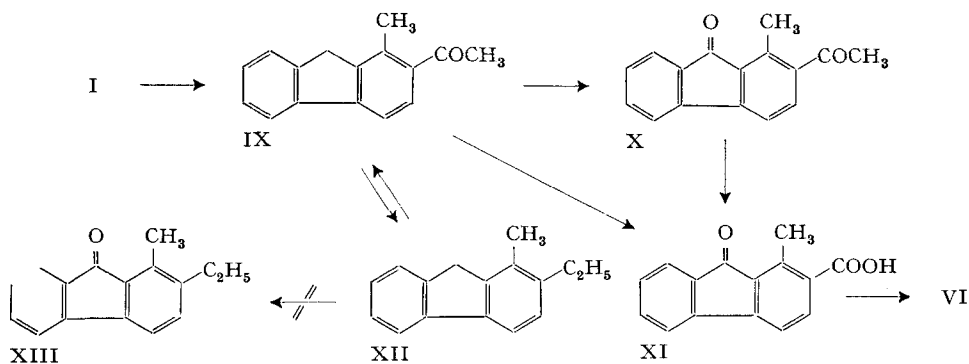


En condensant dans le sulfure de carbone bouillant, au moyen de chlorure d'aluminium, le chlorure de benzoyle avec le méthyl-1-fluorène, on obtient comme produit unique (rdt 77%) un dérivé monobenzoylé. Nous lui attribuons la constitution du

méthyl-1-benzoyl-2-fluorène (V). En effet, deux oxydations successives, d'abord par le dichromate de sodium en solution acétique, ensuite par l'acide nitrique dilué sous pression, le transforment en un acide benzoylfluorénonecarboxylique qui, chauffé en solution dans l'acide sulfurique concentré à 125–130°, donne un dérivé anthraquinonique cuvable. La benzoylation du méthyl-1-fluorène a donc dû se faire en 2, l'oxydation au dichromate donnant la méthyl-1-benzoyl-2-fluorénone (VI), et l'oxydation de celle-ci à l'acide nitrique, l'acide benzoyl-2-fluorénonecarboxylique-1 (VII). La cyclisation de VII par l'acide sulfurique fournit la phtalyl-1,2-fluorénone (ou trioxo-7,12,13-dihydro-12,13-7*H*-indéno[2,1-*a*]anthracène) (VIII), produit jaune de F. 284°, donnant une cuve alcaline de dithionite rouge brun. Ce dérivé est, croyons-nous, nouveau, mais on connaît les deux phtalyl-2,3 [6] et phtalyl-3,4 [7] fluorénones isomères. Il se peut qu'un composé F. 274–276°, mentionné dans un brevet [8] comme produit secondaire obtenu à côté de la phtalyl-2,3-fluorénone, soit la phtalyl-1,2-fluorénone (VIII) décrite ici.



Comme on pouvait le supposer, l'acétylation du méthyl-1-fluorène (I) par l'anhydride acétique dans le sulfure de carbone selon FRIEDEL-CRAFTS conduit au méthyl-1-acétyl-2-fluorène (IX), F. 139° (rdt 78%)¹⁾. Son oxydation, en effet, fournit, à côté



¹⁾ Au terme d'une synthèse en 7 étapes partant de l'indène, HOWELL & TAYLOR [2] ont obtenu en petite quantité un corps F. 132° qu'ils considèrent comme étant le méthyl-1-acétyl-2-fluorène (IX). Malgré la différence des F., ce produit et le nôtre sont probablement identiques. Une comparaison directe n'a pas pu être faite.

de la méthyl-1-acétyl-2-fluorénone (X), un acide XI qui doit être l'acide méthyl-1-fluorénonecarboxylique-2 car son chlorure, condensé sur le benzène, donne la méthyl-1-benzoyl-2-fluorénone (VI) dont la nature a été établie plus haut. Réduit selon CLEMMENSEN, IX fournit le méthyl-1-éthyl-2-fluorène (XII). L'oxydation prudente de ce dernier conduit non pas à la méthyl-1-éthyl-2-fluorénone (XIII) comme nous l'espérions, mais au méthyl-1-acétyl-2-fluorène (IX) dont on est parti; le méthylène du groupe éthyle est donc oxydé avant celui du cycle fluorénique.

Dans un travail récent dont nous n'avons eu connaissance qu'une fois nos essais terminés, ARENE & TAYLOR [9] ont, comme nous, traité le méthyl-1-fluorène par l'anhydride acétique, mais dans des conditions différentes: avec le nitrobenzène comme solvant et opérant d'abord à 0°, puis à la température ordinaire, ils ont obtenu le méthyl-1-acétyl-7-fluorène, F. 131°. (En travaillant selon leurs indications, nous avons pu reproduire leurs résultats.) Ils en apportent la preuve par l'oxydation de leur produit au dichromate de sodium en un acide méthylfluorénonecarboxylique, F. 330–332°, dont l'ester méthylique est identique à celui de l'acide méthyl-1-fluorénonecarboxylique-7 synthétisé sans ambiguïté par MULHOLLAND & WARD [10]. La non-identité du méthyl-acétyl-fluorène d'ARENE & TAYLOR, F. 131°, et du nôtre, F. 139°, est établie d'une part par l'épreuve du mélange (début de F. 100–102°; clair à 114°), d'autre part par la comparaison des produits d'oxydation, l'acide méthyl-1-fluorénonecarboxylique-2 obtenu par nous, F. 230–232°.

Partie expérimentale. – Les F. sont corrigés. Les analyses ont été faites par le Dr K. EDER, laboratoire microchimique de l'Ecole de Chimie, Université de Genève.

Méthyl-2-chloro-2'-benzhydrol (II). Dans un ballon tricol avec agitateur, réfrigérant efficace et entonnoir à robinet on introduit 20 g de Mg («MERCK» pour réaction de GRIGNARD), un cristal d'iode et 50 ml d'une solution de 142 g (0,83 mole) d'*o*-bromotoluène dans 350 ml d'éther absolu. On chauffe au bain-marie pour amorcer la réaction puis fait couler sous agitation, goutte à goutte et sans chauffer, le reste de la solution d'*o*-bromotoluène en réglant le débit de manière à entretenir un léger reflux que l'on maintient ensuite encore 1 h par chauffage au bain-marie. Après refroidissement, on introduit lentement, tout en agitant, la solution de 112,5 g (0,80 mole) d'*o*-chlorobenzaldéhyde dans 350 ml d'éther puis chauffe encore 1 h à reflux. On refroidit à l'eau glacée, ajoute par petites portions 150 g de glace, puis goutte à goutte le mélange de 75 ml de HCl conc. et de 150 ml d'eau. La couche étherée est séchée sur Na₂SO₄, et le solvant, distillé au bain-marie, finalement sous vide. Le résidu jaune clair est trituré avec de l'eau, essoré, lavé, repris par 250 ml d'alcool, et la solution, additionnée à chaud de 65 ml d'eau. Après un premier jet de 123 g obtenu par refroidissement, on retire des liqueurs-mères par concentration encore 23 g que l'on recrystallise dans la benzine (Eb. 130–155°). Rdt 150 g (80,5%). Après recrystallisation dans l'alcool, aiguilles incolores, F. 113–114° (lit. [3]: F. 113,5–114,5°).

C₁₄H₁₃OCl (232,71) Calc. C 72,26 H 5,63% Tr. C 72,23 H 5,49%

Méthyl-2-chloro-2'-benzophénone (III). Dans un ballon tricol avec agitateur et thermomètre on dissout 140 g de II dans 460 ml de CH₃COOH, chauffe à 55° et introduit par portions de 3 g, sous agitation, en maintenant la température entre 60 et 65°, 80 g de Na₂Cr₂O₇ · 2H₂O pulvérisé. Finalement, on chauffe encore 1 h à 70–75°. Le mélange refroidi est versé sur de la glace; l'huile qui se sépare se solidifie peu à peu. Ce produit est essoré, trituré avec de l'eau froide, essoré derechef, lavé et séché sur CaCl₂. Rdt env. 100%. Pour l'opération qui suit, une purification n'est pas nécessaire. Pour l'analyse, on distille le produit sous vide (Eb. 181–183°/12 Torr) et cristallise dans l'éther de pétrole. Microcristaux incolores, F. 52–53° (lit. [4]: même F.).

C₁₄H₁₁OCl (230,69) Calc. C 72,89 H 4,81 Cl 15,37% Tr. C 72,84 H 4,85 Cl 15,30%

Méthyl-1-fluorénone (IV). Dans une éprouvette de fer on chauffe en autoclave rotatif 6 h à 238–240° le mélange de 25 g de III, 10 ml de quinoléine et la solution de 12 g de NaOH dans

65 ml d'eau. Après refroidissement, on verse le tout dans le mélange de 110 ml de HCl conc. et de 500 ml d'eau, extrait à l'éther le produit de réaction huileux, lave la solution étherée plusieurs fois avec KOH aqueux à 2%, puis avec HCl dil. et à l'eau, sèche sur Na_2SO_4 et chasse l'éther. Le résidu brun est distillé sous vide: de 200 à 250°/12 Torr passent 12 g (57%). Après cristallisation dans l'alcool, aiguilles jaunes, F. 97–98° (lit. [1a]: F. 98°).

Méthyl-1-fluorène (I). On dissout à chaud 10 g de Na dans 350 ml de diéthylèneglycol pur, ajoute 10 g de IV et, après refroidissement, 22 ml d'hydrate d'hydrazine et chauffe 12 h à reflux. On verse la solution refroidie sur 1 kg de glace pilée additionnée de 50 ml de HCl conc., essore le précipité et cristallise une fois dans l'alcool dilué (noir animal): 7,8 g (84%), F. 84°. Après trois recristallisations: feuillets incolores, F. 85–86° (lit. [1a]: F. 87°; [1b]: F. 87,5–88°; [2]: F. 85°).

Méthyl-1-benzoyl-2-fluorène (V). A 5 g de I on ajoute la solution de 3 gouttes de diméthylformamide et 3,9 g de chlorure de benzoyle dans 100 ml de CS_2 , chauffe à reflux, introduit dans l'espace de 2 h, par petites portions et en agitant, 5,8 g de AlCl_3 pulvérisé et maintient encore 6 h à reflux. Le traitement ultérieur habituel fournit une huile qu'on reprend à l'éther. L'extrait étheré est lavé avec une solution de NaOH à 2%, puis avec HCl dilué et à l'eau et séché sur Na_2SO_4 . Par distillation du solvant, on obtient une masse pâteuse qu'on cristallise dans l'acide acétique à 90% (noir animal): 6,1 g (77,3%). Pour l'analyse, on recristallise dans l'alcool. Cristaux arborescents incolores, F. 131–132°.

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}$ (284,36) Calc. C 88,70 H 5,67% Tr. C 88,64 H 5,67%

Méthyl-1-benzoyl-2-fluorénone (VI). On dissout 6 g de V dans 90 ml de CH_3COOH chauffés à 80°, ajoute 15 g de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pulvérisé et chauffe lentement jusqu'à reflux que l'on maintient 2,5 h. Après refroidissement, on verse dans 300 ml d'eau chaude. Le produit de réaction, d'abord huileux, se solidifie rapidement; on le sépare par décantation, lave à l'eau et sèche sur CaCl_2 : 5,5 g (87,4%). Après cristallisation dans la pyridine diluée, feuillets ou aiguilles jaunes, F. 145–146°.

$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (298,34) Calc. C 84,55 H 4,73% Tr. C 84,76 H 4,83%

Acide benzoyl-2-fluorénonecarboxylique-1 (VII). On chauffe en tube scellé 2 h à 165–168° 1,5 g de VI recristallisé avec 14,2 ml de HNO_3 dil. ($D = 1,10$). Le produit de réaction jaune foncé qui s'est séparé est repris dans 200 ml de NaOH à 1% à l'ébullition, la solution, traitée au noir animal et filtrée à chaud, et le filtrat, acidulé par HCl. Le précipité séché est sublimé à 205–210°/0,01 Torr, puis cristallisé dans l'alcool dilué: petites aiguilles jaunes, F. 225–227°. Rdt env. 100%. Le produit est sans doute identique au corps de F. 227–228°, obtenu par CAMPBELL & EASTON [11] par oxydation d'un des produits de benzylation du fluoranthène et auquel ces auteurs attribuent la même constitution.

$\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (328,32) Calc. C 76,82 H 3,68% Tr. C 76,74 H 3,65%

Trioxo-7,12,13-dihydro-12,13-7H-indéno[2,1-a]anthracène (= phtalyl-1,2-fluorénone) (VIII). On chauffe 1 h au bain d'huile à 125–130° 1 g de VII avec 10 ml de H_2SO_4 conc. puis coule après refroidissement dans 150 ml d'eau glacée. Le précipité est essoré, lavé à l'eau chaude, séché à 70°, puis sublimé à 225–230°/0,01 Torr et cristallisé dans le mélange pyridine-eau-3:1: aiguilles jaunes, F. 284°, rdt presque quantitatif. Soluble en jaune orangé dans H_2SO_4 conc. Imbibé de diméthylformamide, VIII donne une cuve alcaline de dithionite brun rouge.

$\text{C}_{21}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (310,31) Calc. C 81,29 H 3,25% Tr. C 81,25 H 3,22%

Méthyl-1-acétyl-2-fluorène (IX). Dans une suspension de 8,4 g (0,06 mole + 5% d'excès) de AlCl_3 pulvérisé dans 30 ml de CS_2 sec. chauffée au bain d'huile à 58–60°, on introduit en 2 h, tout en agitant, la solution de 5,4 g (0,03 mole) de méthyl-1-fluorène, 3,1 g d'anhydride acétique fraîchement distillé et 2 gouttes de diméthylformamide dans 80 ml de CS_2 , puis chauffe sous agitation 5 h à 63–65°. Le produit solide obtenu par le traitement habituel est essoré, lavé à l'eau et cristallisé dans l'alcool légèrement dilué: 5,2 g (78%): feuillets incolores, F. 139°. La solution dans H_2SO_4 conc. est jaune, avec une faible fluorescence bleue en lumière UV. Spectre d'absorption UV. (cyclohexane, $3 \cdot 10^{-5}$ M, λ en nm, log ϵ entre parenthèses). Maximums: 238 (3,82), 283 (4,57), 290 (4,59), 304 (4,56); minimums: 236 (3,80), 245 (3,60), 286 (4,57), 299 (4,54).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}$ (222,29) Calc. C 86,45 H 6,35% Tr. C 86,59 H 6,43%

Méthyl-1-acétyl-2-fluorénone (X). On chauffe lentement jusqu'à reflux que l'on maintient 1/4 h, le mélange de 3,5 g de IX, 6 g de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $2\text{H}_2\text{O}$ pulvérisé et 50 ml de CH_3COOH , laisse un peu refroidir et ajoute encore 3 portions de 7 g de dichromate en chauffant après chaque addition 1/4 h à reflux. On introduit ensuite par le réfrigérant, goutte à goutte, 12 ml d'anhydride acétique, chauffe 6 h à reflux, concentre de moitié, refroidit et verse dans 300 ml d'eau glacée. Le précipité, lavé à l'eau, est traité par 100 ml d'une solution bouillante de Na_2CO_3 à 1%, dans laquelle il se dissout en partie. La partie insoluble (0,9 g) est sublimée à 110–115°/0,01 Torr et cristallisée dans l'alcool dilué: feuillets jaunes, F. 121–122°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (236,28) Calc. C 81,34 H 5,12% Tr. C 81,38 H 5,29%

Acide méthyl-1-fluorénone carboxylique-2 (XI). Obtenu (1,2 g) par acidification de l'extrait alcalin du produit brut de l'opération précédente. Après sublimation à 190–195°/0,01 Torr et deux cristallisations dans l'alcool, petits cristaux jaunes, F. 230–232°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (238,25) Calc. C 75,62 H 4,23% Tr. C 75,50 H 4,38%

En transformant de la manière habituelle, au moyen de SOCl_2 , 500 mg de cet acide en chlorure, en traitant celui-ci dans 40 ml de benzène additionnés d'une goutte de diméthylformamide, à 67–70°, par 4 portions de 100 mg de AlCl_3 ajoutées à 1 h d'intervalle, puis en chauffant 3 h à reflux, on obtient, après le traitement usuel, 450 mg d'un produit insoluble dans le carbonate et qui, purifié par sublimation suivie de cristallisations dans la pyridine diluée, se révèle être la méthyl-1-benzoyl-2-fluorénone (VI) décrite plus haut: feuillets jaunes, F. et F. du mélange 145–146°.

Méthyl-1-éthyl-2-fluorène (XII). On laisse réagir 3,5 g de laine de zinc 1 h au contact d'une solution aqueuse de HgCl_2 à 5% en agitant fréquemment, essore, lave à l'eau et conserve sous vide sur CaCl_2 . Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, on introduit ce Zn amalgamé, 800 mg de IX et 20 ml d'alcool, chauffe à reflux et ajoute lentement par le réfrigérant, dans l'espace de 4 h, le mélange de 13 ml de HCl conc. et de 13 ml d'alcool. On chauffe encore 1 h à reflux, chasse sous vide les 2/3 du solvant, refroidit, ajoute 50 ml d'eau froide, essore précipité et Zn non transformé, lave à l'eau et extrait le produit de réaction à l'acétone bouillante. Après élimination du solvant au bain-marie on distille le résidu lentement à 105–110°/0,01 Torr et cristallise le distillat solidifié dans l'alcool dilué: 660 mg (88%). Feuillets incolores, F. 107–108°; difficilement soluble (en jaune) dans H_2SO_4 conc. Spectre d'absorption UV. (cyclohexane, $3 \cdot 10^{-5}\text{M}$, λ en nm, log ϵ entre parenthèses; ϵ = épaulement). Maximums: 258 ϵ (4,39), 264 ϵ (4,45), 267 (4,49), 273 ϵ (4,34), 279 (4,28), 289 (3,95), 294 (3,93), 301 (4,05); minimums: 232 (3,50), 277 (4,26), 286 (3,83), 293 (3,82), 297 (3,75).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}$ (208,31) Calc. C 92,26 H 7,74% Tr. C 92,42 H 7,67%

SUMMARY

Benzoylation and acetylation of 1-methylfluorene according to FRIEDEL-CRAFTS in carbon disulfide with aluminium chloride yielded the corresponding 2-acyl derivatives. By oxydation the benzoyl derivative gave 2-benzoyl-9-oxo-fluorene-1-carboxylic acid, cyclizable into 1,2-phthalyl-fluorenone.

Institut de chimie inorganique et analytique
Université de Fribourg (Suisse)

BIBLIOGRAPHIE

- [1] a) W. C. LOTHROP & P. A. GOODWIN, J. Amer. chem. Soc. **65**, 363 (1943); b) R. A. BARNES & M. SEDLAK, J. org. Chemistry **27**, 4562 (1962).
- [2] F. H. HOWELL & D. A. H. TAYLOR, J. chem. Soc. **1957**, 3011.
- [3] F. A. VINGIELLO & J. G. VAN OOT, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5070 (1951).
- [4] I. I. LAPKIN, N. P. PUCHKIN & P. A. LYKOV, Chem. Abstr. **49**, 6876f (1955)
- [5] L. CHARDONNENS & J. RODY, Helv. **42**, 1328 (1959).

- [6] F. ULLMANN & I. C. DASGUPTA, Ber. deutsch. chem. Ges. 47, 553, 568 (1914); E. DE BARRY BARNETT, N. F. GOODWAY & J. W. WATSON, *ibid.* 66, 1876, 1890 (1933).
 [7] A. SCHAARSCHMIDT & J. HERZENBERG, Ber. deutsch. chem. Ges. 51, 1230 (1918).
 [8] IG FARBENINDUSTRIE AG, DRP 624885; Frdl. Fortschr. Teerfarbenfabr. 22, 1173 (1935); Chem. Zbl. 1936 I, 3915.
 [9] E. O. ARENE & D. A. H. TAYLOR, J. chem. Soc. (Org.) 1966, 481.
 [10] T. P. C. MULHOLLAND & G. WARD, J. chem. Soc. 1954, 4676.
 [11] N. CAMPBELL & W. W. EASTON, J. chem. Soc. 1949, 340.

39. Recherches dans la série des cyclitols XXXIV

Sur le complexe diborique du scyllitol

par Th. Posternak, E. A. C. Lucken et A. Szente

(29 XII 66)

Lorsqu'on traite le scyllo-*ms*-inosose (I) par le borohydrure de sodium, opération effectuée pour la première fois par REYMOND [1] dans l'un de nos laboratoires, il se sépare un composé cristallisé étudié par WEISSBACH [2]. Cet auteur lui attribue la formule $C_6H_8O_8B_2Na_2 \cdot 9H_2O$ et la structure d'un complexe diborique III. Cette structure étant insuffisamment établie, nous avons repris l'étude de ce composé qui est le seul complexe borique bien défini de cyclitol, isolé à ce jour.

Nous avons constaté qu'on obtient le même complexe beaucoup plus simplement en mélangeant à température ordinaire des solutions de tétraborate de sodium et de scyllitol suffisamment concentrées. Il n'est donc pas nécessaire de faire intervenir comme produit intermédiaire obligatoire le composé d'addition II formé à partir de l'inosose I et du borohydrure¹⁾.

L'analyse du produit déshydraté (chauffé à 110° dans le vide sur P_2O_5) conduit bien à la formule $C_6H_8O_8B_2Na_2$; séché à l'air, le complexe contient 10 H_2O de cristallisation. Sa solution concentrée dépose, après acidification, du scyllitol avec un bon rendement.

L'étude par résonance magnétique nucléaire (RMN.) en solution dans D_2O , a conduit aux résultats suivants: on n'observe qu'un seul signal de proton à $-4,39$ ppm d'une référence externe de tétraméthylsilane. Ceci est compatible avec l'équivalence des 6 protons fixés au carbone et confirme donc la formule III. D'après cette dernière, tous les protons sont en effet équivalents et équatoriaux. Le scyllitol lui-même existe préférentiellement sous la conformation IV comportant 6 protons équivalents axiaux. Il fournit, dans les mêmes conditions, un seul signal (raie étroite) à champ plus élevé ($-3,63$ ppm) [3]. La bande du diborate est d'une largeur d'environ 3 c/s; elle ne montre aucune structure. Sa largeur serait due au couplage des protons avec les spins des noyaux ^{10}B (spin nucléaire 3; abondance 18,83%) et ^{11}B (spin nucléaire 3/2; abondance 81,17%), qui, ayant un spin nucléaire supérieur à 1/2, sont sujets à une relaxation quadripolaire. La position de la bande du diborate n'est

¹⁾ WEISSBACH [2] indique seulement qu'un composé ayant la mobilité électrophorétique du diborate se forme lorsqu'on chauffe à 100° du scyllitol avec du tétraborate de sodium 0,125 M.