

Note

Synthèses des *o*- et *p*-nitrophényl-2-acétamido-2-désoxy- α -D-galactopyranosides et des dérivés aminés correspondants à partir de composés ayant une configuration D-*gluco**

MAURICE PETITOU ET PIERRE SINAÏ†

Laboratoire de Biochimie Structurale, U.E.R. de Sciences Fondamentales et Appliquées,
45045 Orléans (France)

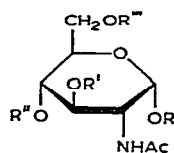
(Reçu le 23 décembre 1974; accepté pour publication le 20 janvier 1975)

L' α -N-acétylgalactosaminidase est largement distribuée dans les organismes vivants¹. Les *o*- et *p*-nitrophényl-2-acétamido-2-désoxy- α -D-galactopyranosides constituent² des substrats de choix pour l'évaluation de son activité. Ils ont été synthétisés par nitration³ du phényl-2-acétamido-3,4,6-tri-*O*-acétyl-2-désoxy- α -D-galactopyranoside⁴. Nous décrivons dans cette note une préparation utilisant une inversion de configuration sur C-4 de dérivés à configuration D-*gluco*.

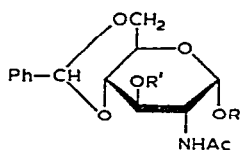
C'est par une méthode de ce type que nous avons récemment préparé le *p*-nitrophényl-2-acétamido-2-désoxy- β -D-galactopyranoside⁵. Le *p*-nitrophényl-2-acétamido-2-désoxy- α -D-glucopyranoside⁴ (1) est transformé en *p*-nitrophényl-2-acétamido-3-*O*-benzoyl-2-désoxy-4,6-di-*O*-(méthylsulfonyl)- α -D-glucopyranoside (3) par une suite de réactions classiques⁶. L'hexaméthylphosphorotriamide en présence de benzoate de lithium permet d'obtenir, en 6 h à 100°, le *p*-nitrophényl-2-acétamido-3,6-di-*O*-benzoyl-2-désoxy-4-*O*-(méthylsulfonyl)- α -D-glucopyranoside (4) à l'état cristallin, avec un rendement de 67 %. L'inversion de configuration en C-4 a lieu au bout d'un temps plus long, mais l'extraction du produit est difficile. Le *p*-nitrophényl-2-acétamido-2-désoxy- α -D-galactopyranoside (13) a finalement été obtenu par réaction de 3, à 135° pendant ~20 h, avec de l'acétate de potassium dans de l'acide acétique aqueux⁷, suivie d'une *O*-désacylation en présence de méthylate de sodium. Ses propriétés physiques sont semblables à celles décrites par Weissmann³ et son spectre de r.m.n. est en accord parfait avec la structure proposée. De plus, une hydrolyse par l'acide chlorhydrique donne uniquement du chlorhydrate de 2-amino-2-désoxy-D-galactose, identifié sous forme de D-lyxose après dégradation à la ninhydrine par le procédé en tube capillaire⁸. Par une suite de réactions chimiques analogues, l'*o*-nitrophényl-2-acétamido-2-désoxy- α -D-glucopyranoside⁴ (5) est transformé en *o*-

*Ce travail a bénéficié de l'aide d'une subvention du Centre National de la Recherche Scientifique.

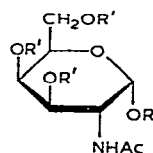
†Auquel doivent être adressées les demandes de tirés-à-part.



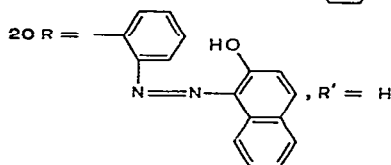
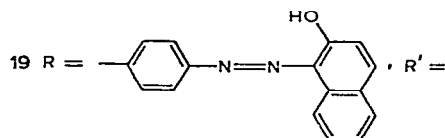
- 1 $R = C_6H_4NO_2 (p)$, $R' = R'' = R''' = H$
 2 $R = C_6H_4NO_2 (p)$, $R' = Bz$, $R'' = R''' = H$
 3 $R = C_6H_4NO_2 (p)$, $R' = Bz$, $R'' = R''' = Ms$
 4 $R = C_6H_4NO_2 (p)$, $R' = R'' = Bz$, $R''' = Ms$
 5 $R = C_6H_4NO_2 (o)$, $R' = R'' = R''' = H$
 6 $R = C_6H_4NO_2 (o)$, $R' = Bz$, $R'' = R''' = H$
 7 $R = C_6H_4NO_2 (o)$, $R' = Bz$, $R'' = R''' = Ms$
 8 $R = C_6H_4NO_2 (o)$, $R' = R'' = Bz$, $R''' = Ms$



- 9 $R = C_6H_4NO_2 (p)$, $R' = H$
 10 $R = C_6H_4NO_2 (p)$, $R' = Bz$
 11 $R = C_6H_4NO_2 (o)$, $R' = H$
 12 $R = C_6H_4NO_2 (o)$, $R' = Bz$



- 13 $R = C_6H_4NO_2 (p)$, $R' = H$
 14 $R = C_6H_4NO_2 (o)$, $R' = H$
 15 $R = C_6H_4NH_2 (p)$, $R' = H$
 16 $R = C_6H_4NHAc (p)$, $R' = H$
 17 $R = C_6H_4NH_2 (o)$, $R' = H$
 18 $R = C_6H_4NHAc (o)$, $R' = H$



nitrophényl-2-acétamido-2-désoxy- α -D-galactopyranoside (**14**), dont les propriétés physiques sont identiques à celles décrites par Weissmann³. Dans les deux cas, le rendement global des réactions d'inversion de configuration suivie de désacylation est de l'ordre de 30%. Le *p*-nitrophényl-2-acétamido-2-désoxy- α -D-galactopyranoside a été utilisé⁹ pour la synthèse du *p*-aminophényl-2-acétamido-2-désoxy-6-*O*-(α -D-glucopyranosyl)- α -D-galactopyranoside, composé qui a ensuite été fixé sur diverses protéines¹⁰.

Pour la synthèse d'antigènes artificiels ayant un déterminant de nature glucidique, les *p*-aminophényl-glycosides sont couramment utilisés^{11,12}; ils sont transformés en composés diazoïques et couplés avec certains résidus acides aminés de protéines. Dans ce but, le *p*-aminophényl-2-acétamido-2-désoxy- α -D-galactopyranoside (**15**) a été préparé à l'état cristallin par hydrogénation catalytique de **13**. Ce composé est nettement plus stable que le *p*-aminophényl-2-acétamido-2-désoxy- β -D-galactopyranoside⁵, qui se décompose rapidement en solution. Cette instabilité est d'ailleurs fréquente pour des dérivés de ce type¹³. L'amine **15** a été de plus caractérisée par son amide cristallin **16**. À titre d'essai, elle a été diazotée et immédiatement couplée en milieu alcalin avec le 2-naphtol, donnant un composé cristallin rouge, le [4-(2-hydroxynaphtalène-1-azophényl)]-2-acétamido-2-désoxy- α -D-galactopyranoside (**19**). De la même façon, l'*o*-aminophényl-2-acétamido-2-désoxy- α -D-galactopyranoside (**17**) a été préparé à l'état cristallin par hydrogénation catalytique de **14**. Cette amine a été caractérisée par son amide cristallin **18** et transformée en

[2-(2-hydroxynaphtalène-1-azophényl)]-2-acétamido-2-désoxy- α -D-galactopyranoside (20), également cristallin.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Conditions générales. — Les spectres de r.m.n. ont été enregistrés sur un spectromètre Brüker (90 MHz). Pour les autres conditions, voir Réf. 5.

p-Nitrophényl-2-acétamido-4,6-O-benzylidène-2-désoxy- α -D-glucopyranoside (9). — Le *p*-nitrophényl-2-acétamido-2-désoxy- α -D-glucopyranoside⁴ (1, 2 g) est fortement agité pendant 20 h en présence de benzaldéhyde (30 ml) et de chlorure de zinc anhydre et pulvérulent (1,5 g). L'addition de 2-isopropoxypropane (50 ml) et de glace (15 g) provoque la précipitation de 9 (2,3 g, 93 %) qui est utilisé directement pour la réaction suivante. Une partie est cristallisée dans le méthanol aqueux, p.f. 260–262°, $[\alpha]_D^{20} + 242^\circ$ (*c* 1,08, pyridine); spectre i.r.: $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ 3600, 3440 (OH), 3350 (NH), 1650 (Amide I), 1600 (Ph), 1550 (Amide II), 1520, 1360 (NO₂), 750, 690 cm⁻¹ (Ph).

Anal. Calc. pour C₁₁H₂₂N₂O₈·H₂O: C, 56,24; H, 5,39; N, 6,25. Trouvé: C, 56,33; H, 5,28; N, 5,83.

o-Nitrophényl-2-acétamido-4,6-O-benzylidène-2-désoxy- α -D-glucopyranoside (11). — L'*o*-nitrophényl-2-acétamido-2-désoxy- α -D-glucopyranoside⁴ (5, 10 g), traité comme précédemment, conduit au composé 11 (11,5 g, 91 %) qui est utilisé directement pour la réaction suivante. Une partie est cristallisée dans le méthanol aqueux, p.f. 249–250°, $[\alpha]_D^{20} + 200^\circ$ (*c* 0,7, pyridine); spectre i.r.: $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ 3480 (OH), 3360 (NH), 1660 (Amide I), 1540 (Amide II), 1360 (NO₂), 740, 695 cm⁻¹ (Ph).

Anal. Calc. pour C₁₁H₂₂N₂O₈: C, 58,60; H, 5,15; N, 6,51. Trouvé: C, 58,25; H, 5,19; N, 6,22.

p-Nitrophényl-2-acétamido-3-O-benzoyl-4,6-O-benzylidène-2-désoxy- α -D-glucopyranoside (10). — Le *p*-nitrophényl-2-acétamido-4,6-O-benzylidène-2-désoxy- α -D-glucopyranoside (9, 1,8 g) est dissous dans de la pyridine anhydre (15 ml). Après avoir refroidi la solution à 0°, du chlorure de benzoyle (3,5 ml) est ajouté lentement et à l'abri de l'humidité. Après avoir laissé la réaction s'effectuer pendant 1 h à la température ambiante, l'ensemble est versé dans de l'eau glacée (1 l). Le précipité obtenu est essoré et 10 est cristallisé dans l'éthanol (1,6 g, 71 %), p.f. 284–285°, $[\alpha]_D^{20} + 185^\circ$ (*c* 1,62, *N,N*-diméthylformamide); spectre i.r.: $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ 3320 (NH), 1740 (OBz), 1660 (Amide I), 1560 (Amide II), 1525, 1360 (NO₂), 750, 700 cm⁻¹ (Ph).

Anal. Calc. pour C₂₈H₂₆N₂O₉: C, 62,91; H, 4,90; N, 5,24. Trouvé: C, 62,71; H, 4,90; N, 5,00.

o-Nitrophényl-2-acétamido-3-O-benzoyl-4,6-O-benzylidène-2-désoxy- α -D-glucopyranoside (12). — L'*o*-nitrophényl-2-acétamido-4,6-O-benzylidène-2-désoxy- α -D-glucopyranoside (11, 10,5 g) est benzoylé pendant 2 h comme décrit précédemment. Le précipité obtenu, cristallisé dans l'éthanol, donne 12 (10,6 g, 81 %), p.f. 224–225°, $[\alpha]_D^{20} + 222^\circ$ (*c* 1,23, *N,N*-diméthylformamide); spectre i.r.: $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ 3340 (NH), 1740 (OBz), 1670 (Amide I), 1550 (Amide II), 1530 (NO₂), 755, 695 cm⁻¹ (Ph).

Anal. Calc. pour C₂₈H₂₆N₂O₉: C, 62,91; H, 4,90; N, 5,24. Trouvé: C, 62,98; H, 4,85; N, 5,06.

p-Nitrophényl-2-acétamido-3-O-benzoyl-2-désoxy- α -D-glucopyranoside (2). — Le composé **10** (1 g) est chauffé à reflux dans un mélange d'acétone (20 ml) et d'acide chlorhydrique M (2 ml) jusqu'à disparition totale du produit de départ (chromatographie sur couche mince, ~ 2 h). Après refroidissement, la solution est neutralisée par un léger excès d'hydrogénocarbonate de sodium, filtrée et évaporée. Les dernières traces de benzaldéhyde sont éliminées par des codistillations avec de l'eau, puis avec du toluène pour sécher le résidu (0,84 g, 100 %), homogène en chromatographie sur couche mince, et qui est engagé directement dans la réaction suivante. Un échantillon est cristallisé dans le méthanol, p.f. 220–226°, $[\alpha]_D^{20} + 155^\circ$ (*c* 0,44, pyridine); spectre i.r.: $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ 3440 (OH, NH), 1730 (OBz), 1670 (Amide I), 1600 (Ph), 1520 (Amide II, NO₂), 1340 (NO₂), 750, 700 cm⁻¹ (Ph).

Anal. Calc. pour C₂₁H₂₂N₂O₉: C, 56,50; H, 4,97; N, 6,28. Trouvé: C, 56,42; H, 4,98; N, 6,24.

o-Nitrophényl-2-acétamido-3-O-benzoyl-2-désoxy- α -D-glucopyranoside (6). — Le composé **12** (1 g), traité comme précédemment, donne un résidu (0,83 g, 99 %) homogène en chromatographie sur couche mince et qui est engagé dans la réaction suivante. Un échantillon est cristallisé dans l'acétate d'éthyle, p.f. 130–133°, $[\alpha]_D^{20} + 128^\circ$ (*c* 1,34, pyridine); spectre i.r.: $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ 3600 (OH), 3400 (NH), 1735 (OBz), 1660 (Amide I), 1610, 1590 (Ph), 1525, 1505 (Amide II, NO₂), 1350 (NO₂), 740, 700 cm⁻¹ (Ph).

Anal. Calc. pour C₂₁H₂₂N₂O₉: C, 56,50; H, 4,97; N, 6,28. Trouvé: C, 56,33; H, 5,06; N, 6,27.

p-Nitrophényl-2-acétamido-3-O-benzoyl-2-désoxy-4,6-di-O-(méthylsulfonyl)- α -D-glucopyranoside (3). — Le composé **2** (0,83 g) est dissous dans la pyridine anhydre (7 ml). On ajoute goutte à goutte et à l'abri de l'humidité, à -10° , du chlorure de méthylsulfonyle (2 ml). Après 4 h de réaction à 0°, l'ensemble est versé dans de l'eau glacée (300 ml). Le précipité obtenu est essoré, lavé soigneusement à l'eau et séché. On obtient ainsi **3** (1,1 g, 98 %), homogène en chromatographie sur couche mince, et qui est engagé directement dans la réaction suivante. Une partie est cristallisée dans l'acétate d'éthyle-méthanol, p.f. 202–204°. $[\alpha]_D^{20} + 146^\circ$ (*c* 0,48, pyridine); spectre i.r.: $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ 3450 (NH), 1735 (OBz), 1690 (Amide I), 1600 (Ph), 1530, 1510 (Amide II, NO₂), 1380, 1340 (OMs, NO₂), 1180 (OMs), 740, 710 cm⁻¹ (Ph).

Anal. Calc. pour C₂₃H₂₆N₂O₁₃S₂: C, 45,84; H, 4,35; N, 4,65. Trouvé: C, 45,85; H, 4,38; N, 4,36.

o-Nitrophényl-2-acétamido-3-O-benzoyl-2-désoxy-4,6-di-O-(méthylsulfonyl)- α -D-glucopyranoside (7). — Le composé **6** (0,83 g), traité comme précédemment, donne un résidu (1,09 g, 97 %) qui est engagé directement dans la réaction suivante. Un échantillon analytiquement pur a été préparé par chromatographie sur une colonne de gel de silice (50 fois le poids de l'échantillon) dans chloroforme-méthanol (40:1, v/v). Il n'a pas été possible de le cristalliser, $[\alpha]_D^{20} + 177^\circ$ (*c* 1,18, pyridine); spectre i.r.: $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ 3440 (NH), 1735 (OBz), 1670 (Amide I), 1610, 1590 (Ph), 1530 (Amide II), 1360 (OMs, NO₂), 1180 (OMs), 700 cm⁻¹ (Ph).

Anal. Calc. pour $C_{23}H_{26}N_2O_{13}S_2$: C, 45,84; H, 4,35; N, 4,65. Trouvé: C, 45,45; H, 4,42; N, 4,39.

p-Nitrophényl-2-acétamido-3,6-di-O-benzoyl-2-désoxy-4-O-(méthylsulfonyl)- α -D-glucopyranoside (4). — Le composé 3 (0,25 g), dissous dans l'hexaméthylphosphorotriamide (5 ml) et additionné de benzoate de lithium (1 g), est chauffé pendant 6,5 h à 100°. Après refroidissement, l'ensemble est versé dans de l'eau glacée (100 ml); le précipité obtenu est essoré, lavé avec de l'eau, séché et cristallisé dans l'éthanol, donnant 4 (0,17 g, 67 %), p.f. 210,5–211,5°, $[\alpha]_D^{20} + 134^\circ$ (c 0,66, pyridine); spectre i.r.: $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ 3300 (NH), 1720 (OBz), 1655 (Amide I), 1590 (Ph), 1540, 1520 (Amide II, NO₂), 1340 (NO₂, OMs), 1170 (OMs), 700 cm⁻¹ (Ph).

Anal. Calc. pour $C_{29}H_{28}N_2O_{12}S$: C, 55,41; H, 4,49; N, 4,47. Trouvé: C, 55,31; H, 4,48; N, 4,21.

o-Nitrophényl-2-acétamido-3,6-di-O-benzoyl-2-désoxy-4-O-(méthylsulfonyl)- α -D-glucopyranoside (8). — Le composé 7 (0,25 g), traité comme précédemment, donne, après cristallisation dans l'éthanol, 8 (0,18 g, 67 %), p.f. 194–195°, $[\alpha]_D^{20} + 176^\circ$ (c 1,11, pyridine); spectre i.r.: $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ 3430 (NH), 1730 (OBz), 1690 (Amide I), 1600, 1590 (Ph), 1520 (Amide II), 1360, 1340 (NO₂, OMs), 1180 (OMs), 740, 705 cm⁻¹ (Ph).

Anal. Calc. pour $C_{29}H_{28}N_2O_{12}S$: C, 55,41; H, 4,49; N, 4,47. Trouvé: C, 55,05; H, 4,63; N, 4,22.

p-Nitrophényl-2-acétamido-2-désoxy- α -D-galactopyranoside (13). — Le composé 3 (1 g) est chauffé à 135° pendant 21 h dans un mélange d'acide acétique (7 ml), d'eau (0,4 ml) et d'acétate de potassium (7 g). De l'anhydride acétique (5 ml) est ajouté, la température étant ensuite maintenue à 135° pendant 1 h. Après refroidissement, le mélange réactionnel est agité pendant 2 h dans un mélange d'éther (200 ml), d'eau glacée (100 ml) et de carbonate de potassium (20 g). La phase étherée est séparée, lavée à l'eau, séchée (sulfate de sodium) et évaporée. Le résidu est désacylé durant 12 h à l'aide d'une solution méthanolique (16 ml) de méthylate de sodium 0,07M. Le milieu est neutralisé par addition de résine Dowex 50-X8 (H⁺). Après essorage de la résine et évaporation du filtrat, le résidu solide obtenu est chromatographié sur une colonne de gel de silice (12 g, chloroforme-méthanol, 4:1, v/v). Une cristallisation des fractions pures dans le méthanol donne le composé 13 (170 mg, 30 %), p.f. 251,5–252,5°, $[\alpha]_D^{20} + 305^\circ$ (c 0,145, eau); spectre i.r.: $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ 3520 (OH), 3320 (NH), 1640 (Amide I), 1600 (Ph), 1550 (Amide II), 1510, 1360 (NO₂), 750, 690 cm⁻¹ (Ph); spectre de r.m.n. (chloroforme-*d*): δ 1,85 (3 H, s, NHAc), 5,57 (1 H, d, $J_{1,2}$ 3 Hz, H-1), 7,23 (2 H, d, Ph), 7,90 (1 H, d, $J_{\text{NH},2}$ 8 Hz, NH), 8,16 (2 H, d, Ph); le reste du spectre n'est pas analysable au premier ordre; litt.³: p.f. 266°, $[\alpha]_D^{25} + 310^\circ$ (eau).

Anal. Calc. pour $C_{14}H_{18}N_2O_8 \cdot H_2O$: C, 46,67; H, 5,60; N, 7,78. Trouvé: C, 46,68; H, 5,58; N, 7,46.

o-Nitrophényl-2-acétamido-2-désoxy- α -D-galactopyranoside (14). — Le composé 7 (2,8 g), traité comme précédemment, donne un résidu qui est chromatographié sur une colonne de gel de silice (35 g, chloroforme-méthanol, 4:1, v/v). Une cristallisation des fractions pures dans l'éthanol donne le composé 14 (500 mg, 31,5 %), p.f. 209–

210°, $[\alpha]_D^{20} + 246^\circ$ (c 0,165, eau); spectre i.r.: $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ 3360 (OH, NH), 1620 (Amide I), 1560 (Amide II), 1525, 1340 (NO₂), 740 cm⁻¹ (Ph); litt.³: p.f. 208–209°, $[\alpha]_D^{25} + 244^\circ$ (eau).

Anal. Calc. pour C₁₄H₁₈N₂O₈: C, 49,12; H, 5,30; N, 8,18. Trouvé: C, 49,12; H, 5,43; N, 8,13.

p-Aminophényl-2-acétamido-2-désoxy- α -D-galactopyranoside (15). — Le composé 13 (200 mg) est dissous dans du méthanol (20 ml) et est hydrogéné pendant 1 h en présence de palladium sur charbon à 10 %. Le catalyseur est alors essoré; le filtrat est évaporé et le résidu (185 mg, 100 %), cristallisé dans le méthanol, donne le composé 15, p.f. 246–248°, $[\alpha]_D^{20} + 274^\circ$ (c 0,34, méthanol aqueux); spectre i.r.: $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ 3320 (OH, NH), 1640 (Amide I), 1550 (Amide II), 700 cm⁻¹ (Ph).

Anal. Calc. pour C₁₄H₂₀N₂O₆: C, 53,84; H, 6,45; N, 8,97. Trouvé: C, 53,61; H, 6,35; N, 9,09.

p-Acétamidophényl-2-acétamido-2-désoxy- α -D-galactopyranoside (16). — Le composé 15 (100 mg) est acétylé sélectivement pendant 30 min à l'aide d'anhydride acétique (0,4 ml) dans du méthanol (5 ml). Après évaporation, le résidu (100 mg, 89 %) est cristallisé dans l'éthanol, p.f. 270,5–271,5°, $[\alpha]_D^{20} + 196^\circ$ (c 0,43, *N,N*-diméthylformamide); spectre i.r.: $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ 3500 (OH), 3300 (NH), 1650, 1640 (Amide I), 1540 (Amide II), 700 cm⁻¹ (Ph).

Anal. Calc. pour C₁₆H₂₂N₂O₇·H₂O: C, 51,60; H, 6,50; N, 7,52. Trouvé: C, 51,90; H, 6,51; N, 7,52.

[4-(2-Hydroxynaphtalène-1-azophényl)]-2-acétamido-2-désoxy- α -D-galactopyranoside (19). — Le composé 15 (180 mg) est dissous dans l'eau (8 ml); après refroidissement de la solution à 0°, de l'acide chlorhydrique M (1,6 ml) est ajouté puis, goutte à goutte, une solution aqueuse (0,7 ml) de nitrite de sodium (53 mg). Cette solution est alors versée goutte à goutte et sous agitation dans une solution de 2-naphtol (90 mg) dans de l'hydroxyde de sodium 0,2M (10 ml), maintenue à 0°. Après 20 min de réaction, le pH est amené à 5 au moyen d'acide acétique; le précipité est essoré et séché (230 mg, 85 %) et le composé 19 est cristallisé dans l'éthanol, p.f. 270–271°; spectre i.r.: $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ 3320 (OH, NH), 1630 (Amide I), 1550 (Amide II), 750, 720 cm⁻¹ (Ph).

Anal. Calc. pour C₂₄H₂₅N₃O₇·0,5H₂O: C, 60,50; H, 5,50; N, 8,82. Trouvé: C, 60,59; H, 5,27; N, 8,54.

o-Aminophényl-2-acétamido-2-désoxy- α -D-galactopyranoside (17). — Le composé 14 (290 mg), dissous dans du méthanol (20 ml), est hydrogéné pendant 1,5 h en présence de palladium sur charbon à 10 %. Le catalyseur est alors essoré; le filtrat est évaporé et le résidu est cristallisé dans méthanol-éther de pétrole (159 mg, 60 %), p.f. 237–238°, $[\alpha]_D^{20} + 280^\circ$ (c 0,22, méthanol aqueux); spectre i.r.: $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ 3300 (OH, NH), 1620 (Amide I), 1540 (Amide II), 1500, 720 cm⁻¹ (Ph).

Anal. Calc. pour C₁₄H₂₀N₂O₆: C, 53,84; H, 6,45; N, 8,97. Trouvé: C, 53,74; H, 6,52; N, 8,96.

o-Acétamidophényl-2-acétamido-2-désoxy- α -D-galactopyranoside (18). — Le composé 17 (100 mg) est acétylé sélectivement pendant 30 min à l'aide d'anhydride

acétique (0,4 ml) dans du méthanol (5 ml). Après évaporation, le résidu, cristallisé dans le méthanol, donne le composé **18** (66 mg, 58 %), p.f. 214,5–215,5°, $[\alpha]_D^{20} +210^\circ$ (c 1,23, *N,N*-diméthylformamide); spectre i.r.: $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ 3400 (OH), 3320 (NH), 1680 et 1635 (Amide I), 1540 (Amide II), 750 cm^{-1} (Ph).

Anal. Calc. pour $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_7$: C, 54,23; H, 6,26; N, 7,91. Trouvé: C, 53,81; H, 6,28; N, 7,66.

[2-(2-Hydroxynaphtalène-1-azophényl)]-2-acétamido-2-désoxy- α -D-galactopyranoside (**20**). — Le composé **17** (180 mg), traité comme décrit précédemment pour la préparation de **19**, donne le dérivé **20** (220 mg, 81 %), cristallisé dans l'éthanol, p.f. 243°; spectre i.r.: $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ 3400 (OH, NH), 1640 (Amide I), 1550 (Amide II), 750 cm^{-1} (Ph).

Anal. Calc. pour $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_7$: C, 61,66; H, 5,39; N, 8,99. Trouvé: C, 61,59; H, 5,41; N, 8,74.

RÉFÉRENCES

- 1 A. GOTTSCHALK ET E. BUDDECKE, dans A. GOTTSCHALK, *Glycoproteins*, 2^{ème} éd., Elsevier, Amsterdam, 1972, pp. 1201–1210.
- 2 C. T. WANG ET B. WEISSMANN, *Biochemistry*, 10 (1971) 1067–1072.
- 3 B. WEISSMANN, *J. Org. Chem.*, 35 (1970) 1690–1691.
- 4 B. WEISSMANN, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 2505–2509.
- 5 M. PETITOU ET P. SINAÏ, *Carbohydr. Res.*, 29 (1973) 502–508.
- 6 M. PARQUET ET P. SINAÏ, *Carbohydr. Res.*, 18 (1971) 195–202.
- 7 P. H. GROSS, F. DU BOIS ET R. W. JEANLOZ, *Carbohydr. Res.*, 4 (1967) 244–248.
- 8 P. J. STOFFYN ET R. W. JEANLOZ, *Arch. Biochem. Biophys.*, 52 (1954) 373–379.
- 9 M. PETITOU ET P. SINAÏ, *Carbohydr. Res.*, 40 (1975) 13–22.
- 10 A.-M. STAUB ET B. LELUC, soumis à publication.
- 11 O. WESTPHAL ET H. SCHMIDT, *Ann.*, 575 (1952) 84–90.
- 12 O. WESTPHAL ET H. FEIER, *Chem. Ber.*, 89 (1956) 582–588.
- 13 J. DUKE, N. LITTLE ET I. J. GOLDSTEIN, *Carbohydr. Res.*, 27 (1973) 193–198.