

Spectrométrie de Masse de Benzylidène—Acétals d'Hexopyranosides

Claude Bosso, Jacques Defaye, Andrée Gadelle et Jacques Ulrich

Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales, Centre National de la Recherche Scientifique, 53 X, 38041 Grenoble Cédex, France

Département de Chimie Analytique, Centre d'Etudes Nucléaires, 85 X, 38041 Grenoble Cédex, France

The electron impact fragmentation is reported for 46 benzylidene acetals of hexopyranosides of the *allo*, *altro*, *galacto*, *gluco*, *gulo* and *manno* series and some of their mono-oxidation products. Besides the molecular ion, which is always present and is usually part of a triplet ($[M+1]^+$, $[M]^+$, $[M-1]^+$), the previously reported ion formed by cleavage of C-1—C-2, C-4—C-5 and the benzylic C—O(C-4) bond is observed. Evidence is given for two complementary ruptures (C-1—C-2, C-3—C-4; C-1—O-5, C-2—C-3, fragmentations whose intensities depend on the substituents or functional groups present in the molecule. In most cases these fragmentations allow an assignment of the substitution mode of these 1,3,6-trioxa-bicyclo-[4.4.0]decane systems. The limitations of this method are discussed.

La fragmentation en impact électronique est rapportée pour 46 benzylidène-acétals d'hexopyranosides, appartenant aux séries *allo*, *altro*, *galacto*, *gluco*, *gulo* et *manno* ainsi que pour quelques produits de leur oxydation partielle. Indépendamment de l'ion moléculaire toujours présent et fréquemment partie d'un triplet ($[M+1]^+$, $[M]^+$, $[M-1]^+$), ainsi que la rupture bien connu C-1—C-2, C-4—C-5 et (Ph)CH—O(C-4), on retrouve généralement deux types de ruptures complémentaires (C-1—C-2, C-3—C-4; C-1—O-5, C-2—C-3, dont l'intensité varie selon la substitution ou selon la fonctionnalisation de la molécule. Ces fragmentations permettent dans la majorité des cas l'assignation des substitutions sur des systèmes du type 1,3,6-trioxa-bicyclo[4.4.0]décane. Les limitations de cette méthode sont discutées.

INTRODUCTION

On connaît l'importance des acétals cycliques et tout particulièrement ceux du benzaldéhyde comme groupes protecteurs temporaires en chimie des glucides.¹ Dans le cas des aldohexopyranosides, le dioxolanne à six chaînons impliquant les hydroxyles en C-4 et C-6 est usuellement obtenu ce qui peut permettre une fonctionnalisation sélective²⁻⁵ des hydroxyles restant pour lesquels une caractérisation aisée et rapide du site modifié ou substitué est de ce fait d'intérêt.

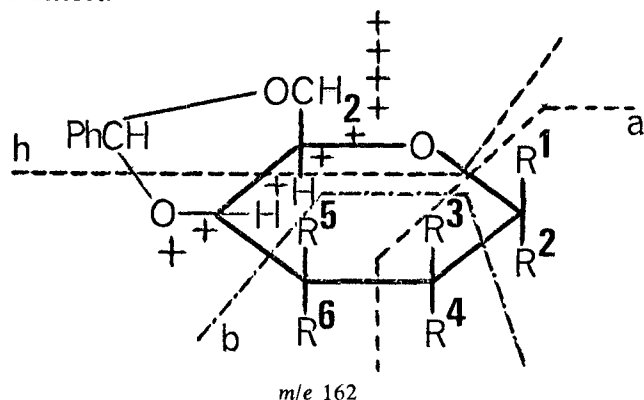


Schéma 1. Principales fragmentations en impact électronique d'alkyl-4,6-O-benzylidène-hexopyranosides.

© Heyden & Son Ltd, 1977

La fragmentation sous impact électronique de benzylidène-hexopyranosides a fait l'objet de travaux de Chizhov et al.⁶ qui, sur une série de six dérivés apparentés au 1,3,6-trioxabicyclo[4.4.0]décane, ont décrit une hémifragmentation directe au niveau de l'ion moléculaire (rupture *h*, Schéma 1). Ces résultats ont été récemment étendus à d'autres dérivés benzylidéniques d'hexopyranosides.^{7,8} Tout en confirmant les résultats antérieurs, la présente étude systématique a permis la mise en évidence de deux fragmentations complémentaires (*a* et *b* Schéma 1) susceptibles de conduire, excepté dans le cas de substituants esters, à une différenciation sélective du site substitué ou modifié au niveau des carbones non impliqués dans la formation de l'acétal benzylidénique.

RESULTATS ET DISCUSSION

Les alkyl-4,6-O-benzylidène-hexopyranosides étudiés ont les configurations *allo* (1-5),^{9,10} *altro* (6),¹⁰ *galacto* (7-13),^{4,11,12} *gluco* (14-32),^{2,3,9,13-17} *gulo* (33, 34),⁴ *manno* (35),¹⁸ leurs dérivés d'oxydation partielle, les configurations *arabino* (36-40),^{5,9,14,19} *érythro* (41),⁹ *ribo* (42-45)^{3,5,13,15} et *xylo* (46),⁴ le site d'oxydation étant en C-2 (36-39)^{5,9,14} ou C-3 (40-45, 46).^{3,5,9,19}

L'anomérisation est α -D, sauf dans les cas des dérivés *gluco* (27-32),^{5,17} *arabino*-hexopyranosid-2-ulose (39)⁵ et *ribo*-hexopyranosid-3-ulose (44, 45)⁵ où l'anomère β a également été considéré. Les dérivés

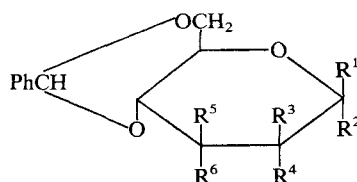
partiellement acétylés du méthyl-4,6-*O*-benzylidène- β -D-glucopyranoside (**30–32**) ont été obtenus par action du *N*-acétyl-imidazole sur le précurseur dihydroxylé.¹⁷ L'éthyl-4,6-*O*-benzylidène- β -D-glucopyranoside (**27**) a été préparé par application de la méthode modifiée de Freudenberg utilisée pour le méthyl-glucoside correspondant.¹³ L'application de méthodes classiques au méthyl-4,6-*O*-benzylidène-3-*O*-(méthylthio)méthyl- α -D-glucopyranoside³ (**26**) a permis l'introduction de groupements *O*-acétylé (**17**) ou carbonylé (**38**) en position vicinale de l'éther (méthylthio)méthylque.

Comme mentionné antérieurement,⁶ le triplet $[M+1]^+$, $[M]^+$, $[M-1]^+$ se rencontre sur l'ensemble des spectres étudiés (Tableau 1) avec toutefois des variations importantes dans les intensités relatives sans

corrélation évidente avec les structures considérées. On note par ailleurs pour l'ensemble des dioxolannes, la présence de l'ion à m/e 149 ($\text{Ph}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{OCH}_2-\text{CHO} \leftrightarrow \text{Ph}-\text{CH}=\ddot{\text{O}}-\text{CH}_2-\text{CHO}$)⁶ ainsi que dans la majorité des cas de l'ion $[M-149]^+$ (Tableau 1). Ce dernier fragment est toutefois faible ou absent pour les (méthylthio)méthyl-éthers **11**, **13**, **17**, **26** et l'intensité relative des ions à m/e 149 et $(M-149)$ varie de façon générale avec la nature des substituants et leur position sur l'hétérocycle.

Un second fragment à m/e 162 $(\text{PhCH} \begin{array}{c} \diagup \text{OCH}_2 \\ \diagdown \end{array})^+$,

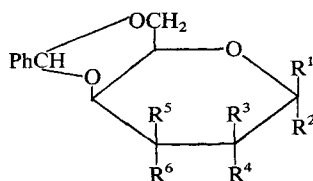
Schéma 2 et Tableau 1, provenant de la rupture des liaisons $\text{O}-5-\text{C}-5$ et $\text{C}-3-\text{C}-4$ avec formation simultanée des fragments neutres R^5 , $\text{R}^6 = \text{C}(3) = \text{C}(2) = \text{R}^3$, R^4 (b, Tableau 2) et R^1 , $\text{R}^2 = \text{C}(1) = \text{O}$, est



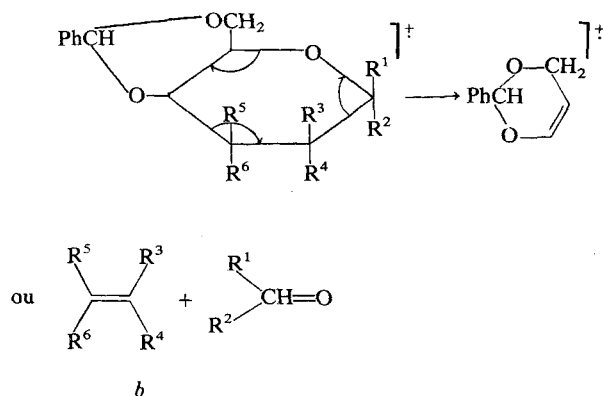
Composés	Substituants						Configurations	Références
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶		
1	H	OMe	H	OH	OH	H	} <i>allo</i>	} 9
2	H	OMe	H	OH	OH	D		
3	H	OMe	H	OCOMe	OCOMe	H		
4	H	OMe	H	=O OCO(Me) ₂	H	H	} <i>altro</i>	} 10
5	H	OMe	H		H	H		
6	H	OMe	OH	H	OH	H		
14	H	OMe	H	OH	H	OH	} <i>gluco</i>	13
15	H	OMe	D	OH	H	OH		9
16	H	OMe	H	OCOMe	H	OH		2,3
17	H	OMe	H	OCOMe	H	OCH ₂ SMe		^a
18	H	OMe	H	OH	H	OCOMe		2,3
19	H	OMe	H	OCOMe	H	OCOMe		3
20	H	OMe	H	OCOD ₃	H	OH		} 15
21	H	OMe	H	OH	H	OCOD ₃		
22	H	OMe	H	OCOD ₃	H	OCOD ₃		} 16
23	H	OMe	H	OCH ₂ -CH=CH ₂	H	OCH ₂ -CH=CH ₂		
24	H	OMe	H	OH	H	OCH ₂ OEt		} 3
25	H	OMe	H	OH	H	OMe		
26	H	OMe	H	OH	H	OCH ₂ SMe		} ^a
27	Et	H	H	OH	H	OH		
28	Et	H	H	OCOMe	H	OCOMe	} <i>manno</i>	17
29	OMe	H	H	OH	H	OH		} ^a
30	OMe	H	H	OCOMe	H	OH		
31	OMe	H	H	OH	H	OCOMe		
32	OMe	H	H	OCOMe	H	OCOMe		
35	H	OMe	OH	H	H	OH	} <i>arabino</i>	18
36	H	OMe	=O	H	H	OCOMe		9
37	H	OMe	=O	H	H	OMe		14
38	H	OMe	=O	H	H	OCH ₂ SMe	} <i>érythro</i>	^a
39	OMe	H	=O	H	H	OCOMe		5
40	H	OMe	OCOMe	H	=O	OCOMe ^b	} <i>ribo</i>	19
41	H	OMe	OCOMe ^b	H	OCOMe ^b	=O		9
42	H	OMe	H	OH	=O	=O	} <i>ribo</i>	} 3
43	H	OMe	H	OCOMe	=O	=O		
44	OMe	H	H	OH	=O	=O		
45	OMe	H	H	OCOMe	=O	=O		5

^a Ce travail.

^b 2,3-Enediol-diacétate.

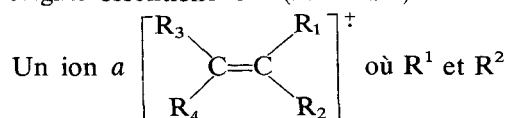


Composés	R ¹	R ²	R ³	Substituants R ⁴	R ⁶	R ⁵	Configurations	Références
7	H	OMe	H	OH	H	OH	] galacto	11 4 et réf. citées 12
8	H	OMe	H	OCOMe	H	OCOMe		
9	H	OMe	H	OH	H	OMe		
10	H	OMe	H	OMe	H	OMe		
11	H	OMe	H	OCH ₂ SMe	H	OH		
12	H	OMe	H	OH	H	OCH ₂ SMe	] -4	-4
13	H	OMe	H	OCH ₂ SMe	H	OCH ₂ SMe		
33	H	OMe	H	OH	OH	H	] guilo	4 et réf. citées
34	H	OMe	H	OCOMe	OCOMe	H		
46	H	OMe	H	OCOMe	=O		xylo	4

Schéma 2. Mécanisme de formation de l'ion à m/e 162.

retrouvé dans tous les composés étudiés, excepté pour les dérivés di-*O*-acétylés *gulo* (34), les 2,3-époxyde et 2,3-*O*-isopropylidène *allo* (4 et 5). Toutefois la nature des substituants, comme attendu, modifie de façon notable la rétention de charge sur l'un ou l'autre de ces trois fragments; ainsi l'ion impliquant les positions C-2 et C-3 est toujours important dans le cas de substituants donneurs d'électrons sur ces carbones (1, 2, 5-7, 9, 10).

De provenance voisine, le cation de masse 179 (Tableau 1 et Schéma 3) a probablement pour origine une localisation de charge sur *O*-4 suivie des ruptures consécutives des liaisons C-3—C-4 et C-1—O-5 et d'un réarrangement protonique complexe. L'étude comparative de la fragmentation des dérivés *allo* (2) et *gluco* (15) (Tableau 1) deutériés respectivement en C-3 ou C-2 indique par le déplacement de masse à 180 pour 2, que dans les cas considérés, ce transfert a pour origine essentielle C-3 (Schéma 3).



représentent un substituant *O*-alkyle—Schéma 1 et

Tableau 2 résultant d'une rupture des liaisons C-1—O-5 et C-2—C-3 est retrouvée pour un grand nombre de dérivés benzylidéniques. La présence en C-2 et C-3 de substituants susceptibles de localiser la charge positive (esters, (methylthio)méthyléthers) minimise cependant cette fragmentation qui comme dans le cas de l'ion *b*, n'est significative que pour les dérivés dihydroxylés 1, 2, 6, 7, 15, 27, 29, 33, 35 ainsi que leurs éthers 9, 10, 12, 17 et 23-26. La présence d'une hybridation sp^2 en C-3 (40, 42, 43-45, 46) favorise la formation du fragment *a* qui est retrouvé même en présence de substituant acétoxy sur l'atome de carbone vicinal (40, 43, 45, 46), le fragment *b* étant dans ce cas absent du spectre. La présence d'un carbonyle en C-2 (39) élimine les ions *a* et *b*.

Cette étude systématique confirme bien par conséquent l'orientation de la fragmentation due au substituant benzylidénique avec les triplets $[M+H]^+$, $[M]^+$ et $[M-H]^+$, rupture h^6 et ions à m/e 162 et 179. Cette série d'ions complète généralement les fragmentations plus classiques observées en série pyranose²¹ avec formation des ions *a*, *b*, et migration éventuelle du substituant en C-3 lorsque celui-ci est un éther méthylé (9, 10, 25 et 37) avec formation d'un ion caractéristique à m/e 75 ($CH_3O-CH=OCH_3$) qui constitue, dans la plupart des cas, le pic de base du spectre. Ces résultats sont en particulier d'intérêt pour la localisation du site oxydé ou modifié en C-2, C-3 d'alkyl-*O*-benzylidène-hexopyranosides.

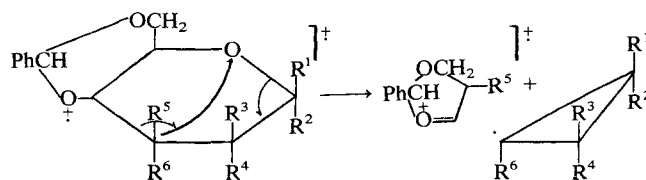
Schéma 3. Mécanisme de formation de l'ion à m/e 179.

Tableau 1. Fragmentations communes à l'ensemble des benzylidène-hexopyranosides 1-46 (les intensités en % Σ^{28} sont données entre parenthèses)

Dérivés 4,6-O-benzylidène des		$[M+1]^+$	$[M]^+$	$[M-1]^+$	$[M-R^1]$ ou $[M-R^2]^+$ (R^1R^2 O-alkyle)	$[M-60]^+$	m/e 179	m/e 162	m/e 149(h)	$[M-149]^+$
Méthyl- α -D-allopyranoside ^b	(1)	283 (0,6)	282 (2,3)	281 (2,3)	251 (1,3)	222 (1,1)	(39,4)	(30,0)	(7,5)	133 (30,0)
-3-d ^b	(2)	284 (0,8)	283 (2,1)	282 (2,4)	252 (1,7)	223 (0,8)	180 (23,4)	(23,4)	(10,5)	133 (32,9)
-2,3-di-O-acétyl- ^b	(3)	367 (0,5)	366 (2)	365 (2)	335 (0,7)	—	(0,8)	(6,7)	(28,5)	217 (28,5)
-2,3-anhydro- ^a	(4)	265 (9,9)	264 (61,7)	263 (24,7)	—	—	—	—	(5,2)	115 (166,7)
-2,3-O-isopropylidène- ^a	(5)	323 (3,0)	322 (13,4)	321 (4,0)	291 (2,5)	—	—	—	(6,5)	173 (4,0)
Méthyl- α -D-altropyranoside- ^b	(6)	283 (0,5)	282 (2,2)	281 (1,8)	251 (1,8)	222 (2)	(9,6)	(13,3)	(10,3)	133 (17,2)
Méthyl- α -D-galactopyranoside- ^b	(7)	283 (2,5)	282 (13)	281 (12)	251 (4,8)	222 (0,7)	(26)	(13)	(8)	133 (25)
-2,3-di-O-acétyl- ^b	(8)	367 (0,7)	366 (3,3)	365 (5)	335 (1,6)	—	(0,3)	(5,5)	(22,2)	217 (11)
-3-O-méthyl- ^b	(9)	297 (0,28)	296 (1,5)	295 (1,6)	265 (1,4)	—	(4,3)	(1,2)	(8,7)	147 (10,3)
-2,3-di-O-méthyl- ^a	(10)	311 (0,3)	310 (2,6)	309 (0,7)	279 (2,8)	—	(0,3)	(8,1)	(9,7)	161 (89,1)
-2-O-(méthylthio)méthyl- ^a	(11)	343 (1,5)	342 (8,9)	341 (1,5)	311 (2,1)	282 (1,3)	(5,2)	(2)	(17,7)	—
-3-O-(méthylthio)méthyl- ^a	(12)	343 (0,3)	342 (1,2)	341 (0,3)	311 (0,3)	282 (9,9)	(17,1)	(9,0)	(9,0)	193 (0,8)
-2,3-di-O-(méthylthio)- méthyl- ^a	(13)	403 (0,23)	402 (1,4)	401 (0,23)	311 (0,2)	—	(2,4)	(1,2)	(22,3)	—
Méthyl- α -D-glucopyranoside ^b	(14)	283 (1,2)	282 (9,4)	281 (0,3)	251 (1,4)	222 (0,5)	(15,9)	(9,4)	(6,9)	133 (20,8)
-2-d ^b	(15)	284 (2,0)	283 (12,2)	282 (6,2)	252 (2,0)	223 (0,8)	(18,4)	(10,4)	(8,9)	134 (33,1)
-2-O-acétyl- ^b	(16)	325 (0,9)	324 (4,4)	323 (6,4)	293 (0,5)	—	(6,0)	(4,4)	(16,6)	175 (16,6)
-3-O-(méthylthio)méthyl- ^b	(17)	385 (1,6)	384 (7,4)	383 (0,4)	353 (0,7)	—	(0,7)	(0,5)	(50,1)	—
-3-O-acétyl- ^a	(18)	325 (0,8)	324 (2,4)	323 (3,4)	293 (0,5)	—	(4,5)	(5,0)	(25,3)	175 (21,2)
-2,3-di-O-acétyl- ^a	(19)	367 (4,0)	366 (18,1)	365 (26,1)	335 (2,0)	—	(1,5)	(2,4)	(31,2)	217 (18,1)
-2-O-(trideutérioacétyl)- ^a	(20)	328 (1,3)	327 (6,0)	326 (5,4)	296 (0,7)	—	(7,8)	(5,0)	(15,1)	178 (15,1)
-3-O-(trideutérioacétyl)- ^a	(21)	328 (0,6)	327 (2,3)	326 (2,4)	296 (0,4)	—	(3,9)	(3,9)	(8,8)	178 (11,7)
-2,3-di-O-(trideutério acétyl)- ^a	(22)	373 (2,0)	372 (10,4)	371 (15,9)	341 (1,1)	—	(1,8)	(2,6)	(21,7)	223 (20,2)
-2,3-di-O-allyl- ^b	(23)	363 (0,4)	362 (1,1)	361 (0,4)	331 (0,6)	—	(4,4)	(2,3)	(16,2)	213 (2,7)
-3-O-éthoxyméthyl- ^a	(24)	341 (2,5)	340 (10)	339 (0,7)	309 (0,1)	280 (0,1)	(36,2)	(3,7)	(30)	191 (6,4)
-3-O-méthyl- ^a	(25)	297 (1,8)	296 (10,0)	295 (2,4)	265 (2,2)	—	(15)	(4,7)	(10,6)	147 (23,6)

Tableau 1 (suite)

Dérivés 4,6-O-benzylidène des		$[M+1]^+$	$[M]^+$	$[M-1]^+$	$[M-R^1]$ ou $[M-R^2]^+$ (R^1R^2 O-alkyle)	$[M-60]^+$	m/e 179	m/e 162	m/e 149(h)	$[M-149]^+$
Méthyl- α -D-glucopyranoside 3-O-(méthylthio)méthyl- ^a	(26)	343 (9,9)	342 (54,9)	341 (0,6)	—	—	(5,2)	—	(22)	—
Ethyl- β -D-glucopyranoside ^b	(27)	297 (0,8)	296 (1,8)	295 (1,7)	251 (0,9)	222 (0,8)	(5,1)	11	7,1	147 (8)
-2,3-di-O-acétyl- ^b	(28)	381 (0,2)	380 (0,6)	379	—	—	—	2,2	14,9	231 (3,6)
Méthyl- β -D-glucopyranoside ^b	(29)	283 (0,5)	282 (1,9)	281 (3,0)	251 (0,4)	222 (0,9)	(11,0)	(7,7)	(12,1)	133 (11,5)
-2-O-acétyl- ^b	(30)	325 (0,5)	324 (2,8)	323 (3,1)	293 (0,4)	—	(3,8)	(7,3)	(17,5)	175 (14,3)
-3-O-acétyl- ^b	(31)	325 (0,7)	324 (2,3)	323 (4,3)	293 (0,3)	—	(3,4)	(6,4)	(30,3)	175 (18,4)
-2,3-di-O-acétyl- ^b	(32)	367 (0,8)	366 (3,5)	365 (4,9)	335 (0,4)	—	(0,4)	(4,2)	(35,5)	217 (16,7)
Méthyl- α -D-gulopyranoside ^a	(33)	283 (0,18)	282 (1,1)	281 (2,7)	251 (6,9)	222 (10,3)	(43,8)	(8,2)	(15,3)	133 (35,3)
-2,3-di-O-acétyl- ^b	(34)	367 (0,2)	366 (1,4)	365 (2,8)	335 (0,8)	—	—	—	(19,7)	217 (18,3)
Méthyl- α -D-mannopyranoside ^b	(35)	283 (1,5)	282 (10,4)	281 (3,2)	251 (1,3)	222 (0,4)	(22,0)	(6,1)	(14,7)	133 (26,8)
Méthyl- α -D-arabino- pyranosid-2-ulose										
-3-O-acétyl- ^a	(36)	323 (0,3)	322 (0,2)	321 (0,1)	291 (0,3)	—	(0,3)	(1,2)	(14,9)	173 (0,7)
-3-O-méthyl- ^a	(37)	295 (0,3)	294 (1,0)	293 (4,9)	263 (0,3)	234 (0,3)	(0,3)	(1,3)	(9,7)	145 (77,9)
-3-O-(méthylthio)méthyl-	(38)	341 (0,6)	340 (1,1)	339 (0,1)	—	280 (1,1)	(0,9)	(0,9)	(6,2)	191 (91,3)
Méthyl- β -D-arabino hexopyranosid-2-ulose										
-3-O-acétyl- ^b	(39)	323 (0,01)	322 (0,06)	321 (0,2)	291 (0,1)	—	(0,3)	(1,3)	(15,1)	173 (0,7)
Méthyl- α -D-arabino- hexopyranosid-3-ulose										
-2-O-acétyl- ^b	(40)	323 (0,5)	322 (2,1)	321 (4,8)	291 (3,1)	—	(2,4)	(19,7)	(36,9)	173 (7,7)
Méthyl- α -D-érythro-hex-2- énopyranoside										
-2,3-di-O-acétyl- ^b	(41)	365 (0,2)	364 (0,4)	363 (0,2)	333 (2,1)	—	—	(1,0)	(8,3)	215 (1,3)
Méthyl- α -D-ribo- hexopyranosid-3-ulose ^a	(42)	281 (0,4)	280 (1,4)	279 (1,7)	249 (0,4)	220 (6,3)	(39,8)	(0,5)	(18,5)	131 (2,3)
-2-O-acétyl- ^b	(43)	323 (0,8)	322 (4)	321 (5,4)	291 (4,0)	—	(3,5)	(10)	(48,4)	173 (7,5)
Méthyl- β -D-ribo- hexopyranosid-3-ulose ^b	(44)	281 (0,5)	280 (0,4)	279 (1,1)	249 (0,6)	220 (11)	(27)	(1,1)	(22)	131 (2,7)
-2-O-acétyl- ^b	(45)	323 (0,8)	322 (0,5)	321 (0,4)	291 (0,07)	—	(0,5)	(3,0)	(9,1)	173 (2,0)
Méthyl- α -D-xylo- hexopyranosid-3-ulose										
-2-O-acétyl- ^a	(46)	323 (0,6)	322 (0,7)	321 (0,7)	291 (1,2)	—	(1,4)	(8,1)	(18,5)	173 (5,8)

^a Mesuré avec une tension d'accélération de 8 kV sur appareil MS-9.^b Mesuré avec une tension d'accélération de 4 kV sur appareil MS-30.

Tableau 2. Fragmentations spécifiques aux benzylidène-hexopyranosides 1, 2, 5-7, 9, 10, 12, 14, 15, 17, 23-27, 29, 33, 35, 40, 42, 43, 44, 45, 46

Dérivés 4,6-O-benzylidène des		Ion a		Ion b	
		m/e	% Σ^{28}	m/e	% Σ^{28}
Méthyl- α -D-allopyranoside ^b	(1)	74	26,3	60	18,8
-3-d ^b	(2)	74	61,4	61	19,3
-2-3-O-isopropylidène- ^a	(5)	—	—	100	184
Méthyl- α -D-altropyranoside ^b	(6)	74	17,0	60	14,5
Méthyl- α -D-galactopyranoside ^b	(7)	74	32	60	37
-3-O-méthyl- ^b	(9)	74	49,7	74	49,7
-2,3-di-O-méthyl- ^a	(10)	88	173,4	88	173,4
-3-O-(méthylthio)méthyl- ^a	(12)	74	18,1	—	—
Méthyl- α -D-glucopyranoside ^b	(14)	74	47,9	60	19,2
-2-d ^b	(15)	75	52,7	61	20,2
2-O-acétyl- 3-O-(méthylthio)méthyl ^b	(17)	74	25,0	—	—
2,3-di-O-allyl- ^b	(23)	114	3,9	140	14,8
-3-O-éthoxyméthyl- ^a	(24)	74	25	118	10,2
-3-O-méthyl- ^a	(25)	74	70,8	74	70,8
-3-O-(méthylthio)méthyl- ^a	(26)	74	10,2	—	—
Ethyl- β -D-glucopyranoside ^b	(27)	88	22	60	55
Méthyl- β -D-glucopyranoside ^b	(29)	74	19,3	60	23,7
Méthyl- α -D-gulopyranoside ^a	(33)	74	28,7	60	38,6
Méthyl- α -D-mannopyranoside ^b	(35)	74	38,3	60	11,5
Méthyl- α -D-arabino-hexopyranosid-3-ulose					
-2-O-acétyl- ^b	(40)	116	102	—	—
Méthyl- α -D-ribo-hexopyranosid-3-ulose ^a	(42)	74	88	—	—
2-O-acétyl- ^b	(43)	116	16,3	—	—
Méthyl- α -D-ribo-hexopyranosid-3-ulose ^b	(44)	74	88	—	—
-2-O-acétyl- ^b	(45)	116	16,3	—	—
Méthyl- α -D-xylo-hexopyranosid-3-ulose					
-2-O-acétyl- ^a	(46)	116	30,1	—	—

^a Mesuré avec une tension d'accélération de 8 kV sur appareil MS-9.

^b Mesuré avec une tension d'accélération de 4 kV sur appareil MS-30.

PARTIE EXPERIMENTALE

Méthodes générales

Les composés nouveaux ou obtenus par une voie inédite ont été préparés par utilisation des méthodes générales des références 3, 4 et 14. Les chromatographies sur plaques de gel de silice et les purifications préparatives sur colonne ont utilisé le solvant dichlorométhane+éther (3:1, v/v). Les confirmations de structure par résonance magnétique nucléaire du

proton ont été obtenues à la fréquence de 250 MHz sur un appareil CAMECA (Paris); les spectres décrits sont du premier ordre, les déplacements chimiques étant donnés en δ (ppm) par rapport au tétraméthylsilane pris comme signal d'accrochage champ-fréquence, et les couplages en Hz. Les spectres de masse ont été enregistrés sur appareil MS-9 ou MS-30 double faisceau (A.E.I., Manchester) avec une température de source de 100–200 °C, une tension d'ionisation de 70 eV et un courant d'ionisation de 100 μ A. Les intensités relatives sont données en millièmes de Σ .²⁸ La composition de certains pics a été vérifiée par mesures de masse exacte en haute résolution.

Dérivés O-acétylés du méthyl-4,6-O-benzylidène- β -D-glucopyranoside (30–32). A une solution d'imidazole (2,66 g, 39 mmol) dans du chloroforme (30 ml) fraîchement distillé sur pentaoxyde de phosphore, on ajoute goutte à goutte à 0 °C le chlorure d'acétyle (1,53 g, 19,5 mmol). Après une heure à cette même température, le chlorhydrate d'imidazole qui a précipité est éliminé par filtration et le filtrat lavé par le chloroforme (3 $\times$ 5 ml). Les solutions chloroformiques réunies contenant le N-acétyl-imidazole (19,5 mmol) sont additionnées de méthyl-4,6-O-benzylidène- β -D-glucopyranoside¹⁷ (28,5 g, 17,73 mmol) dissout dans la diméthylformamide fraîchement distillée. Après 24 h à 50 °C, la solution refroidie est amenée à sec sous pression réduite, reprise par le chloroforme (100 ml) et lavée successivement par une solution saturée d'hydrogencarbonate de sodium (20 ml) puis par l'eau (2 $\times$ 20 ml). Les eaux de lavage sont elles-mêmes réextraites par le chloroforme. Les solutions chloroformiques réunies sont séchées sur sulfate de sodium et concentrées; elles conduisent à un produit cristallin (7 g) qui montre en c.c.m. quatre taches (R_f 0,90; 0,62; 0,53; 0,33). La séparation en est réalisée sur colonne de gel de silice (300 g).

Méthyl-2,3-di-O-acétyl-4,6-O-benzylidène- β -D-glucopyranoside (32, R_f 0,90). Elué par 350 ml de solvant (553 mg, 8,5%); p.f. 165–166 °C, $[\alpha]_D^{25}$ –86,9° (c. 1,22, chloroforme). Lit.^{22,23} p.f. 171–172 °C; $[\alpha]_D$ –87,7° (c. 1,6, chloroforme). ¹H RMN en accord avec la littérature.²⁴ Pour C₁₈H₂₂O₈ calc.: 59,01% C, 6,05% H; trouvé: 58,76% C, 5,92% H.

Méthyl-2-O-acétyl-4,6-O-benzylidène- β -D-glucopyranoside (30, R_f 0,62). Elué par 490 ml de solvant (1,187 g, 21%); p.f. 169,5–171 °C; $[\alpha]_D^{25}$ –128,5° (c. 0,77, chloroforme). Lit.² p.f. 174–177 °C $[\alpha]_D$ –74,4° (c. 1,7, chloroforme). ¹H RMN en accord avec la littérature.²⁴ Pour C₁₆H₂₀O₇ calculé: 59,25% C, 6,22% H; trouvé: 59,18% C, 6,33% H.

Méthyl-3-O-acétyl-4,6-O-benzylidène- β -D-glucopyranoside (31, R_f 0,53). Elué par 750 ml de solvant (2,530 g, 44%); p.f. 151–153 °C; $[\alpha]_D^{25}$ –54,3° (c. 1,23, chloroforme). Lit.² 162–163 °C; $[\alpha]_D$ –55,2° (c. 2,1, chloroforme). ¹H RMN en accord avec la littérature.²⁴ Pour C₁₆H₂₀O₇ calc.: 59,25% C, 6,22% H; trouvé: 58,92% C, 6,21% H.

Ethyl-4,6-O-benzylidène- β -D-glucopyranoside (27). L'éthyl- β -D-glucopyranoside²⁵ (4,8 g) est additionné de benzaldéhyde (30 ml) et de chlorure de zinc en poudre fondu au préalable (1 g). Après 3 jours

d'agitation à température ambiante, le mélange réactionnel est versé dans le chloroforme (300 ml), lavé par de l'eau glacée (2×50 ml) puis par une solution d'hydrogencarbonate de sodium (50 ml). Après addition à la phase organique d'eau (300 ml) et d'hydrogencarbonate de sodium, on amène à sec et reprend par le méthanol. Par addition d'eau, le produit attendu cristallise (6 g, 92%); p.f. 174,5–176 °C; $[\alpha]_D^{25} -56,3^\circ$ (c. 1,03, méthanol). ^1H RMN (chloroforme *d*), 7,48 et 7,36 2m 5H (Ph), 5,50s (PhCH), 4,36d ($J_{1,2}7,6$, H-1), 4,30dd ($J_{a,b}10,5$, $J_{5,6a}4,2$, H-6a), 3,94q (OCH_2Me), 3,76t ($J_{3,4}9$, H-3), 3,74t ($J_{4,5}9$, H-4), 3,64q (CH_2Me), 3,56t ($J_{5,6b}9$, H-6b), 3,46dd ($J_{2,3}9$, H-2), 3,40 sext (H-5), 1,26t 3H ($\text{Me}-\text{CH}_2\text{O}$). Pour $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_6$ calc.: 60,80% C, 6,80% H; trouvé: 60,97% C, 6,50% H.

Ethyl-2,3-di-O-acétyl-4,6-O-benzylidène-β-D-glucopyranoside (28). L'éthyl-glycoside précédent (27, 2 g) est dissout dans la pyridine (10 ml) et additionné d'anhydride acétique (10 ml). Après une nuit à température ambiante, le mélange réactionnel est additionné d'eau glacée (20 ml), d'acide sulfurique aqueux (1:10, v/v, 20 ml) jusqu'à réaction acide, et de chloroforme (50 ml). La couche chloroformique, séparée par décantation est lavée par une solution saturée d'hydrogencarbonate de sodium (20 ml), puis par l'eau (2×20 ml) et séchée sur sulfate de sodium. La concentration de la solution chloroformique conduit au composé attendu; p.f. 177–179 °C (dichlorométhane + hexane); $[\alpha]_D^{25} -66^\circ$ (c. 1,09; chloroforme); ^1H RMN (chloroforme *d*), 7,46 et 7,34 2m 5H (Ph), 5,50s (PhCH), 5,34t ($J_{3,4}9,5$, H-3), 5,02dd ($J_{2,3}9,5$, H-2), 4,60d ($J_{1,2}8$, H-1), 4,36q ($J_{5,6a}5$, H-6a), 3,90q (CH_2Me), 3,78t ($J_{a,b}10,5$, H-6b), 3,70t ($J_{4,5}9,5$, H-4), 3,62q (OCH_2Me), 3,54 sext ($J_{5,6b}10,5$, H-5), 2,04 et 2,03 2s 6H (OAc), 1,20t 3H

(MeCH_2O). Pour $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_8$ calc.: 59,99% C, 6,36% H; trouvé: 60,14% C, 6,30% H.

Méthyl-4,6-O-benzylidène-3-O-(méthylthio)méthyl-α-D-arabinohexopyranoside-2-ulose (38). Le méthyl-3-O-(méthylthio)méthyl-α-D-glucopyranoside (26)³ (150 mg) est dissous dans le diméthylsulfoxyde (2,5 ml) et additionné d'anhydride acétique (1,25 ml). Après 24 h à température ambiante, la solution est concentrée à siccité sous pression réduite et l'huile obtenue (170 mg), homogène en c.c.m. (dichlorométhane + éther 3:1, v/v, R_f 0,85) est distillée sous pression réduite (eb._{0,5} 50 °C, 100 mg, 63%); $[\alpha]_D^{25} +127^\circ$ (c. 1, chloroforme). RMN (chloroforme *d*), 7,50 et 7,38 2m 5H (Ph), 5,54s (PhCH), 5,04d ($J_{3,4}10$), 4,96 et 4,82 2d (OCH_2S), 4,74s (H-1), 4,38q ($J_{5,6a}5$, H-6a), 4,26 sext ($J_{4,5}9,5$, H-5), 3,84q ($J_{a,b}10,5$, $J_{5,6b}10$, H-6b) 3,80t ($J_{3,4}10$, H-4), 3,48s 3H (OMe), 2,12s 3H (SMe). Pour $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{S}$ calc.: 56,46% C, 5,92% H, 9,40% S; trouvé: 56,30% C, 5,90% H, 9,30% S.

Méthyl-2-O-acétyl-4,6-O-benzylidène-3-O-(méthylthio)méthyl-α-D-glucopyranoside (17). Le méthyl-3-O-(méthylthio)méthyl-α-D-glucopyranoside (26)³ (200 mg) dissous dans la pyridine (1 ml) est additionné d'anhydride acétique (1 ml). Après 6 h à température ambiante, le mélange réactionnel, extrait comme pour 28, conduit à une masse cristalline (290 mg) qui est recristallisée dans le méthanol (200 mg, 89%); p.f. 70,5–71,5 °C; $[\alpha]_D^{25} +141,5^\circ$ (c. 1,3 chloroforme); RMN (chloroforme *d*); 7,46 et 7,36 2m 5H (Ph), 5,54s (PhCH), 4,94d ($J_{1,2}3,5$, H-1), 4,84m 2H (OCH_2S), 4,84dd ($J_{2,3}9$, H-2), 4,32q (H-6a), 4,30t ($J_{3,4}9$, H-3), 3,86 sext (H-5), 3,76t ($J_{5,6a}5$, $J_{a,b}10$, H-6b) 3,66t ($J_{4,5}9,5$), 3,40s 3H (OMe), 2,14 et 2,12 2 s 6H (SMe et OAc). Pour $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_7\text{S}$ calc.: 56,24% C, 6,29% H, 8,32% S; trouvé: 56,14% C, 6,29% H, 8,36% S.

BIBLIOGRAPHIE

1. A. N. de Belder, *Adv. Carbohydr. Chem.* **20**, 219 (1965); R. F. Brady Jr, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **26**, 197 (1971).
2. R. W. Jeanloz et D. A. Jeanloz, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 2579 (1957).
3. J. Defaye et A. Gadelle, *Carbohydr. Res.* **35**, 264 (1974).
4. J. Defaye et A. Gadelle, *Carbohydr. Res.* **42**, 373 (1975).
5. J. Defaye et A. Gadelle, *Carbohydr. Res.* sous presse.
6. O. S. Chizov, L. S. Golovkina et N. S. Wulfson, *Carbohydr. Res.* **6**, 138 (1968).
7. I. R. Mc Kynley, H. Weigel, C. B. Barlow et R. D. Guthrie, *Carbohydr. Res.* **32**, 187 (1974).
8. D. Horton et W. Weckerle, *Carbohydr. Res.* **44**, 227 (1975).
9. D. C. Baker, C. Boeder, J. Defaye, A. Gadelle et D. Horton, *Carbohydr. Res.* **40**, C6 (1975); D. C. Baker, J. Defaye, A. Gadelle et D. Horton, *J. Org. Chem.* **41**, 3834 (1976).
10. N. K. Richtmyer, *Methods Carbohydr. Chem.* **1**, 107 (1962).
11. E. Sorkin et T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta* **28**, 1 (1945).
12. G. J. Robertson et R. A. Lamb, *J. Chem. Soc.* 1321 (1934).
13. J. W. Van Cleve, *Carbohydr. Res.* **17**, 461 (1971).
14. J. Defaye, H. Driguez et A. Gadelle, *Carbohydr. Res.* **38**, C-4 (1974); J. Defaye, H. Driguez et A. Gadelle, *Appl. Polym. Symp.* **28**, 955 (1976).
15. D. Horton et J. H. Lauterbach, *J. Org. Chem.* **34**, 86 (1969).
16. J. S. Brimacombe, B. D. Jones, M. Stacey et J. J. Willard, *Carbohydr. Res.* **2**, 167 (1966).
17. M. E. Evans, *Carbohydr. Res.* **21**, 473 (1972).
18. G. M. Bebault et G. G. S. Dutton, *Carbohydr. Res.* **37**, 309 (1974).
19. J. Defaye, A. Gadelle et C. C. Wong, à paraître.
20. A. N. De Belder et E. Wiren, *Carbohydr. Res.* **24**, 166 (1972).
21. N. K. Kochetkov et O. S. Chizov, *Adv. Carbohydr. Chem.* **21**, 39 (1966).
22. O. Littman et K. Hess, *Ber.* **67**, 519 (1934).
23. A. P. Tulloch et A. Hill, *Can. J. Chem.* **46**, 2485 (1968).
24. D. Horton et J. H. Lauterbach, *Carbohydr. Res.* **43**, 9 (1975).
25. J. H. Ferguson, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 4086 (1932).

Received 31 January 1977; accepted 14 February 1977

© Heyden & Son Ltd, 1977