

DÉRIVÉS MONOTRITYLÉS DU D-XYLOSE*

DANIELLE DUPEYRE, JEAN-PIERRE UTILE ET PHILIPPE J. A. VOTIERO**

Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales, C.N.R.S., 53 X, 38041 Grenoble (France)

(Reçu le 18 avril 1978; accepté le 20 juin 1978)

ABSTRACT

Monotritylation of *O*-acetyl derivatives of D-xylopyranose and D-xylofuranose with trityl chloride in acetonitrile–pyridine gave the tri-*O*-acetyl derivatives of 1-, 2-, 3-, and 5-*O*-trityl-D-xylofuranose and of 1-, 2-, 3-, and 4-*O*-trityl-D-xylopyranose which were required for the identification of the various monotrityl derivatives obtained in the tritylation at 50° of D-xylose with trityl chloride in pyridine or hexamethylphosphoric triamide–silver acetate.

SOMMAIRE

La monotritylation de dérivés *O*-acétylés du D-xylopyranose et du D-xylofuranose par le chlorure de trityle dans un mélange acétonitrile–pyridine fournit les dérivés tri-*O*-acétylés du 1-, 2-, 3- et 5-*O*-trityl-D-xylofuranose et du 1-, 2-, 3- et 4-*O*-trityl-D-xylopyranose nécessaires à l'identification des différents produits monotritylés obtenus au cours de la tritylation à 50° du D-xylose par le chlorure de trityle dans la pyridine ou dans le milieu hexaméthylphosphotriamide–acétate d'argent.

INTRODUCTION

La tritylation de dérivés du D-xylofuranose où OH-1 est protégé sous la forme de groupements glycoside^{1–6}, acétal⁷ ou ester (comme décrit dans ce travail) ne présente pas de difficulté particulière. Sous réserve de ne pas forcer les conditions opératoires on obtient une monotritylation de la fonction alcool primaire.

Si l'on prolonge l'action du chlorure de trityle, en excès notable, ou si l'on augmente la température les résultats sont plus complexes. Ainsi, Hockett et coll.^{1,2} ou McIlroy^{3,4} décèlent la présence de dérivés ditritylés dans le mélange brut de réaction. Nous avons également obtenu un dérivé ditritylé en faisant agir le chlorure de trityle sur le 1,2-*O*-isopropylidène- α -D-xylofuranose⁸.

L'action du chlorure de trityle sur le D-xylose dans les conditions habituelles de la tritylation ne conduit pas exclusivement à un dérivé monotritylé en 5 du D-

*Tritylation du D-xylose. Partie I.

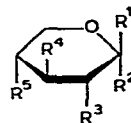
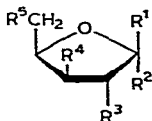
**Actuellement: Institut de Chimie, Université de Constantine, Constantine, Algérie.

xylofuranose mais à un mélange de dérivés mono-, di- et tri-tritylés. Zeile et Kruckenberg⁹ ont montré qu'ils obtenaient, dans le même cas, aux moins deux dérivés. L'un de ces dérivés est monotritylé en O-1 et la structure proposée est celle de α -D-xylofuranose. L'autre composé est identifié par ces auteurs au 1,5-di-O-trityl- α -D-xylofuranose. L'utilisation du fluoroborate de trityl pyridinium proposée par Hanesian et Staub¹⁰ ne nous a pas apporté d'avantages décisifs dans la tritylation du D-xylose.

Dans la première partie de ce mémoire nous présentons l'étude exhaustive de la monotritylation du D-xylose par le chlorure de trityle dans la pyridine ou dans l'hexaméthylphosphorotriamide ($\text{Me}_6\text{N}_3\text{PO}$) en présence d'acétate d'argent. La préparation univoque* de tous les dérivés monotritylés et acétylés du D-xylofuranose et du D-xylopyranose nous a permis d'identifier les produits de réactions après acétylation. Nous donnons les méthodes de préparation de ces dérivés, puis nous analysons en détail la tritylation du D-xylose dans les conditions expérimentales retenues. L'analyse des mélanges bruts eut été très fastidieuse sans le recours à la r.m.n.-¹H à 250 MHz, complétée par l'examen des spectres obtenus en r.m.n.-¹³C à 62.86 MHz. Tous les spectres r.m.n.-¹H ont été analysés et l'attribution de l'ensemble des signaux des spectres de l'atome de carbone 13 est en cours.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

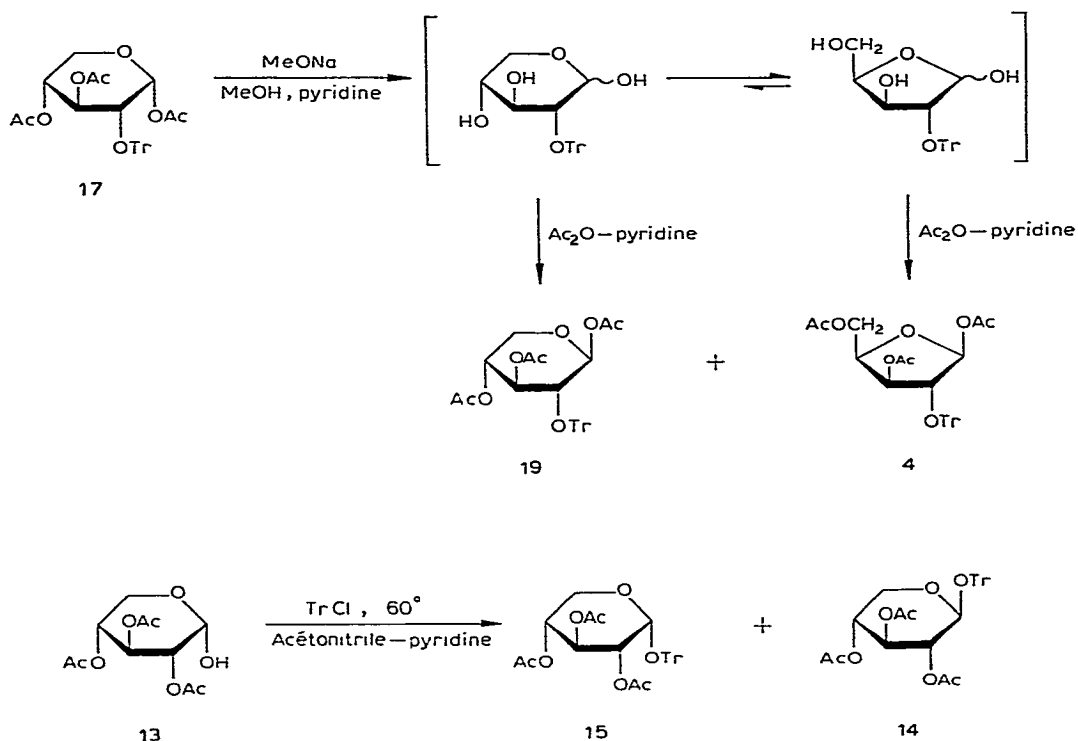
Pour la préparation des composés dans la série furannique, la tritylation de



- 1 $R^1, R^2 = \text{H, OH} ; R^3 = R^4 = R^5 = \text{OAc}$
- 2 $R^1 = \text{H} ; R^2 = \text{OTr} ; R^3 = R^4 = R^5 = \text{OAc}$
- 3 $R^1 = \text{OTr} ; R^2 = \text{H} ; R^3 = R^4 = R^5 = \text{OAc}$
- 4 $R^1 = \text{OAc} ; R^2 = \text{H} ; R^3 = \text{OTr} ; R^4 = R^5 = \text{OAc}$
- 5 $R^1, R^2 = \text{H, OAc} ; R^3 = R^5 = \text{OAc} ; R^4 = \text{OH}$
- 6 $R^1 = \text{H} ; R^2 = \text{OAc} ; R^3 = R^5 = \text{OAc} ; R^4 = \text{OTr}$
- 7 $R^1 = \text{H} ; R^2 = R^3 = \text{OAc} ; R^4 = R^5 = \text{OH}$
- 8 $R^1 = \text{H} ; R^2 = R^3 = \text{OAc} ; R^4 = \text{OH} ; R^5 = \text{OTr}$
- 9 $R^1 = \text{H} ; R^2 = R^3 = R^4 = \text{OAc} ; R^5 = \text{OTr}$
- 10 $R^1 = R^3 = \text{OAc} ; R^2 = \text{H} ; R^4 = R^5 = \text{OH}$
- 11 $R^1 = R^3 = \text{OAc} ; R^2 = \text{H} ; R^4 = \text{OH} ; R^5 = \text{OTr}$
- 12 $R^1 = R^3 = R^4 = \text{OAc} ; R^2 = \text{H} ; R^5 = \text{OTr}$

- 13 $R^1 = \text{H} ; R^2 = \text{OH} ; R^3 = R^4 = R^5 = \text{OAc}$
- 14 $R^1 = \text{OTr} ; R^2 = \text{H} ; R^3 = R^4 = R^5 = \text{OAc}$
- 15 $R^1 = \text{H} ; R^2 = \text{OTr} ; R^3 = R^4 = R^5 = \text{OAc}$
- 16 $R^1 = \text{H} ; R^2 = R^4 = R^5 = \text{OAc} ; R^3 = \text{OH}$
- 17 $R^1 = \text{H} ; R^2 = R^4 = R^5 = \text{OAc} ; R^3 = \text{OTr}$
- 18 $R^1 = \text{OAc} ; R^2 = \text{H} ; R^3 = \text{OH} ; R^4 = R^5 = \text{OAc}$
- 19 $R^1 = \text{OAc} ; R^2 = \text{H} ; R^3 = \text{OTr} ; R^4 = R^5 = \text{OAc}$
- 20 $R^1 = \text{H} ; R^2 = R^3 = R^5 = \text{OAc} ; R^4 = \text{OH}$
- 21 $R^1 = \text{H} ; R^2 = R^3 = R^5 = \text{OAc} ; R^4 = \text{OTr}$
- 22 $R^1 = R^3 = R^5 = \text{OAc} ; R^2 = \text{H} ; R^4 = \text{OH}$
- 23 $R^1 = R^3 = R^5 = \text{OAc} ; R^2 = \text{H} ; R^4 = \text{OTr}$
- 24 $R^1 = \text{H} ; R^2 = R^3 = R^4 = \text{OAc} ; R^5 = \text{OH}$
- 25 $R^1 = \text{H} ; R^2 = R^3 = R^4 = \text{OAc} ; R^5 = \text{OTr}$
- 26 $R^1 = R^3 = R^4 = \text{OAc} ; R^2 = \text{H} ; R^5 = \text{OH}$
- 27 $R^1 = R^3 = R^4 = \text{OAc} ; R^2 = \text{H} ; R^5 = \text{OTr}$
- 28 $R^1 = R^3 = R^4 = R^5 = \text{OAc} ; R^2 = \text{H}$
- 29 $R^1 = \text{H} ; R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = \text{OAc}$

*Pour la préparation des dérivés partiellement acétylés du D-xylose, voir réf. 13.



OH-1 du 2,3,5-tri-*O*-acétyl-D-xylofuranose (**1**) par le chlorure de trityle (1,5 équiv.) est effectuée en 48 h dans l'acétonitrile à 60° en présence d'un faible excès de pyridine (1,5 équiv. par rapport au D-xylose). Les anomères **2** et **3** obtenus dans le rapport α à β 5:1 avec un faible rendement (25%) sont purifiés par chromatographie sur gel de silice. Le 1,3,5-tri-*O*-acétyl-2-*O*-trityl- α -D-xylopyranose (**17**) (décrit plus loin) en solution dans un mélange anhydre méthanol-pyridine est déacétylé avec une quantité catalytique de méthylate de sodium. L'acétylation dans les conditions classiques du mélange des formes pyraniques et furanniques du D-xylose tritylé en O-2 en solution dans la pyridine conduit aux dérivés **4** et **19** avec une large prépondérance (90%) du composé furannique **4**. La tritylation du 1,2,5-tri-*O*-acétyl-D-xylofuranose **5** est effectuée dans les mêmes conditions que pour **1**. Seul l'anomère α réagit notablement pour donner **6** qui est purifiée par chromatographie sur gel de silice; l'anomère β de **5** est retrouvé presque intégralement. La tritylation dans des conditions douces des 1,2-di-*O*-acétyl- α - β -D-xylofuranoses¹¹ (**10**) avec un faible excès de chlorure de trityle (1,2 équiv.) donne les dérivés 5-*O*-tritylés **8** et **11** sans atteindre la position 3 qui est ensuite acétylée dans les conditions classiques. Le composé **11** ne peut être obtenu chromatographiquement pur car il est instable à la fois sur alumine et sur gel de silice.

Pour la préparation des composés dans la série pyranique, la tritylation dans les conditions précédentes (60°, 1,5 équiv.) du 2,3,4-tri-*O*-acétyl- α -D-xylopyranose¹² (**13**) est effectuée avec un rendement de 75%. Le composé **14** avec le groupe trityle

en position équatoriale est obtenu avec une forte prépondérance (rapport β à α 9:1); il est séparé par cristallisation du mélange en solution dans l'éther éthylique. Le dérivé **15** est obtenu par chromatographie sur gel de silice de la liqueur mère de cristallisation; les premières fractions de dérivés tritylés sont riches en anomère α (**15**) qui cristallise dans l'éther éthylique. La tritylation dans les mêmes conditions des 1,3,4-tri-*O*-acétyl- α - (**16**) et - β -D-xylopyranoses (**18**) conduit aux composés **17** et **19** avec des rendements respectifs de 45 % et 78 %. L'encombrement stérique plus important du dérivé **16** explique un rendement plus faible. La préparation des 1,2,4-tri-*O*-acétyl-3-*O*-trityl- α - (**21**) et - β -D-xylopyranoses (**23**) dans des conditions similaires à partir des 1,2,4-tri-*O*-acétyl- α - (**20**) et - β -D-xylopyranoses (**22**) est effectuée avec des rendements de 92 % et 86 %. La tritylation du 1,2,3-tri-*O*-acétyl- β -D-xylopyranose (**26**), dérivé pour lequel nous avons déjà donné la préparation par ailleurs¹¹, conduit avec un rendement de 92 % à **27**. Son isomère α **24** donne dans les mêmes conditions **25** avec un rendement de 70 %; ce composé résiste mal à la purification par chromatographie sur gel de silice qui scinde lentement le groupe trityle.

Pour la tritylation du D-xylose, celui-ci et le chlorure de trityle sont maintenus en réaction pendant 48 h à 50° dans la pyridine ou Me₆N₃PO. Lorsque le solvant est Me₆N₃PO l'addition d'acétate d'argent conduit à une réaction plus complète, bien que la basicité du solvant soit suffisante. Au terme de 48 h, on acétyle par l'anhydride acétique et la pyridine à température ambiante. Dans le cas de la réaction dans Me₆N₃PO, les produits tritylés sont isolés par précipitation, en versant le mélange réactionnel dans l'eau glacée. Pour éliminer totalement Me₆N₃PO, la solubilisation dans l'acétonitrile du résidu et sa reprécipitation dans l'eau glacée est nécessaire. Cette méthode a pour conséquence d'éliminer également la plus grande partie des produits non tritylés (tétra-*O*-acétyles furanniques et pyranniques). Dans le cas de la pyridine, le solvant est éliminé par coévaporation avec le toluène. La chromatographie sur gel de silice permet d'isoler la fraction des dérivés monotritylés du triphénylméthanol et des dérivés polytritylés présents.

L'analyse par r.m.n.-¹H de cette fraction purifiée révèle qu'elle est constituée de 8 produits dans le cas de Me₆N₃PO et 5 produits dans le cas de la pyridine. La possession des spectres de r.m.n.-¹H individuels de tous les dérivés monotritylés furanniques et pyranniques permet de retrouver assez facilement la nature des composés présents. Cependant, même à 250 MHz, cette analyse est grandement facilitée par l'observation simultanée des spectres de r.m.n.-¹³C. En effet, certains recouvrements dissimulent une partie de l'information qui est donc contrôlée dans la bande spectrale du ¹³C à 62,86 MHz. Ce sont principalement les signaux de C-1 dans les spectres totalement découplés du proton qui ont été utilisés. Les figures montrent la zone des C-1 dans le cas de Me₆N₃PO (Fig. 1), la zone des C-1 dans le cas de la pyridine (Fig. 2), la zone des H-1 dans le cas de Me₆N₃PO (Fig. 3) et la zone des H-1 dans le cas de la pyridine (Fig. 4).

Dans le cas de la pyridine (Fig. 4) on remarquera l'intégration aisée des signaux des H-1 α et H-1 β des composés tritylés **9**, **12**, **25** et **27** et des 1,2,3,4-tétra-*O*-acétyl- α - (**28**) et - β -D-xylopyranoses (**29**) entre 5,6 et 6,5 p.p.m., ainsi que du doublet H-1

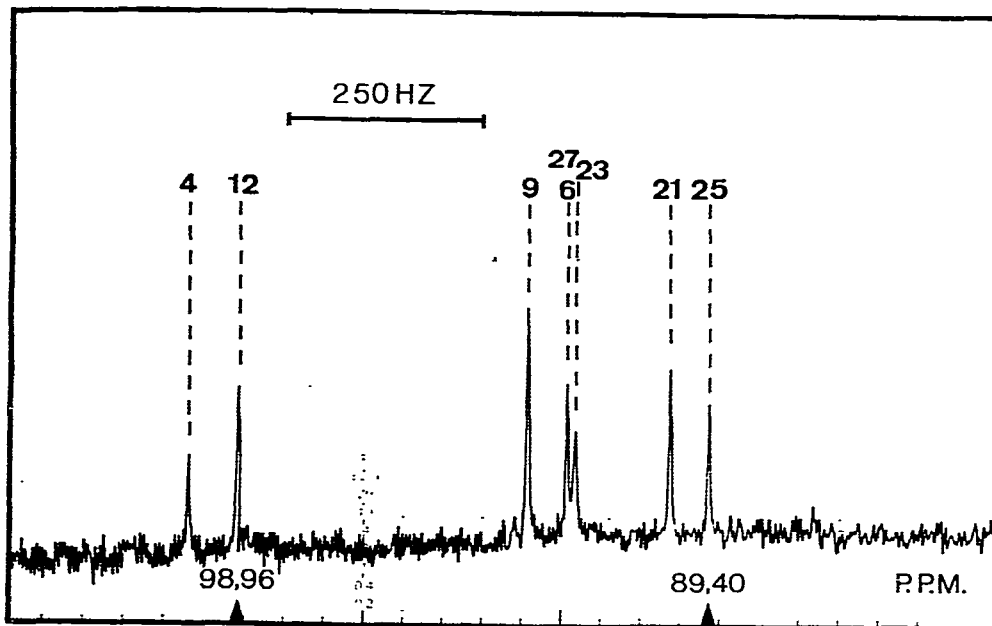


Fig. 1. Zone des C-1 dans le cas du $\text{Me}_6\text{N}_3\text{PO}$.

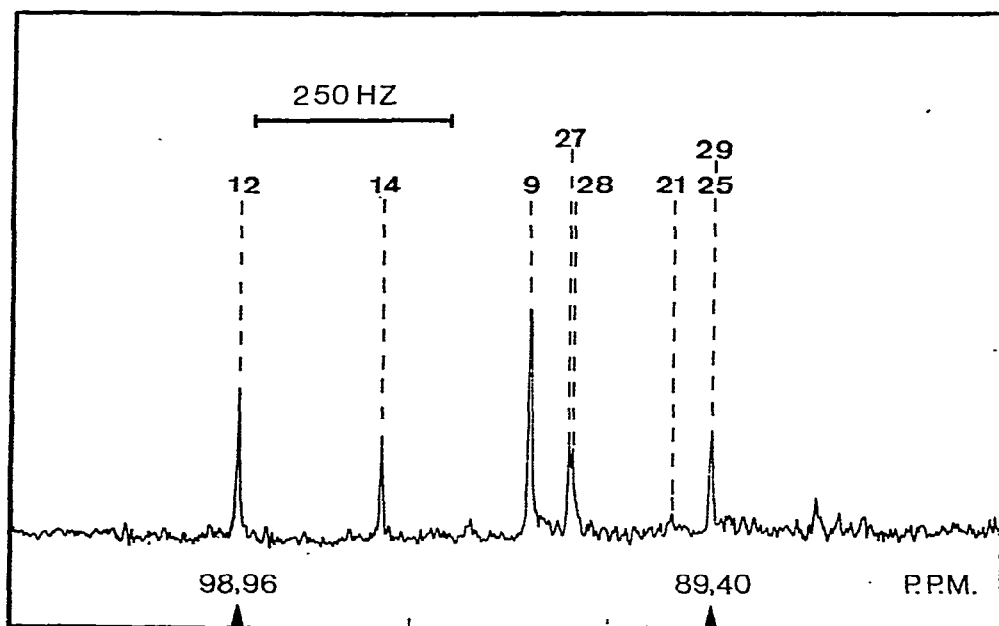


Fig. 2. Zone des C-1 dans le cas de la pyridine.

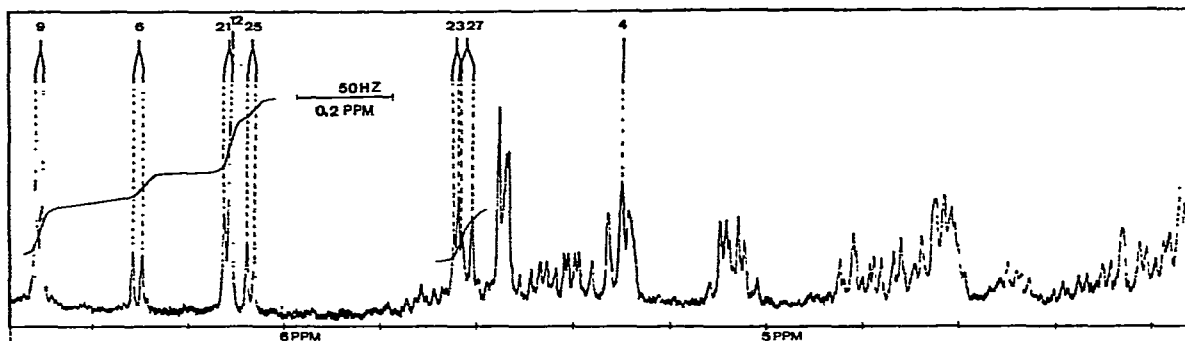
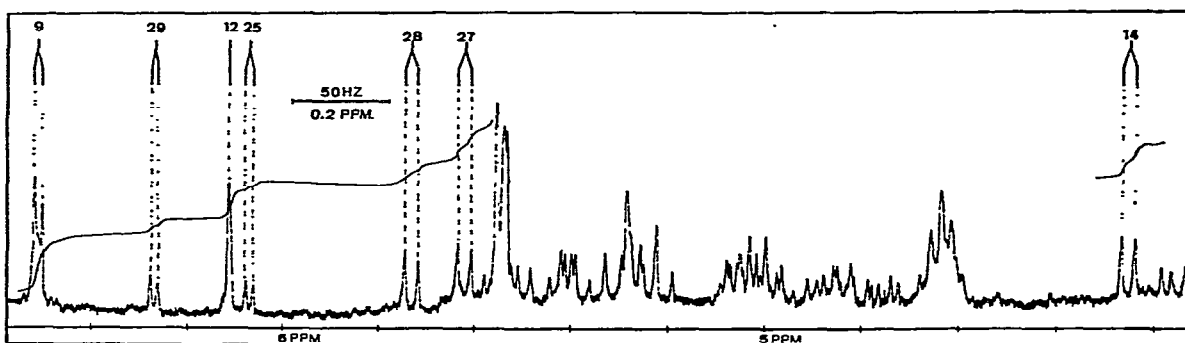
Fig. 3. Zone des H-1 dans le cas du $\text{Me}_6\text{N}_3\text{PO}$.

Fig. 4. Zone des H-1 dans le cas de la pyridine.

TABLEAU I

COMPARAISON DES ABONDANCES RELATIVES (EN %) DES PRODUITS OBTENUS DANS LA PYRIDINE ESTIMÉES PAR R.M.N.- ^1H ET PAR R.M.N.- ^{13}C

Composés	R.m.n.	
	^1H	^{13}C
4		
6		
9	28	29
12	17	19
14	16	14
21	traces	traces
23		
25	6	14 ^a
27	14	12
28	13	12
29	6	

^aComprend 29.

de **14** à 4,25 p.p.m. On note l'absence de **4**, **6** et **23** (signaux des H-1 respectivement à 5,30, 6,31 et 5,65 p.p.m.). Dans le cas de $\text{Me}_6\text{N}_3\text{PO}$ (Fig. 3), si l'intégration des signaux H-1 de **9**, **6** et **25** est possible, par contre les recouvrements des signaux équivalents de **12** et **21**, **23** et **27** ne nous permettent d'évaluer que leur somme; l'estimation du pourcentage de **4** (singulet à 5,30 p.p.m.) est rendue difficile par la présence d'autres signaux. On note dans ce cas l'absence de **14** (H-1 à 4,25 p.p.m.) et des 1,2,3,4-tétra-*O*-acétyl-D-xylopyranoses **28** et **29** (H-1 à 5,73 et 6,27 p.p.m.).

Nous avons réalisé d'autre part une estimation du pourcentage des composés d'après la hauteur des pics des différents C-1. Bien que l'effet Overhauser nucléaire nous oblige à être prudent sur les valeurs mesurées, nous constatons que la comparaison des résultats obtenus séparément dans le cas de la pyridine (Tableau I) montre une assez bonne corrélation. Cette convergence nous autorise raisonnablement à déduire dans le cas de $\text{Me}_6\text{N}_3\text{PO}$ le pourcentage des 1,2,3-tri-*O*-acétyl-5-*O*-trityl- β -D-xylofuranose (**12**) et 1,2,4-tri-*O*-acétyl-3-*O*-trityl- α -D-xylopyranose (**21**) de la hauteur respective des pics en r.m.n.- ^{13}C , alors que seule la somme de leurs signaux peut être obtenue en r.m.n.- ^1H . Bien entendu, il s'agit seulement d'un ordre de grandeur. De même dans le cas des 1,2,4-tri-*O*-acétyl-3-*O*-trityl- β -D-xylopyranose (**23**) et 1,2,3-tri-*O*-acétyl-4-*O*-trityl- β -D-xylopyranose (**27**), nous déduisons le pourcentage de **23** de la hauteur du pic de C-1 (Fig. 1) avec une marge d'erreur peut être plus importante à cause de la proximité du pic cumulé de **6** et **27**.

Les résultats obtenus montrent que la monotritylation du D-xylose ne se fait pas avec une bonne sélectivité et que seul le blocage préalable de OH-1 du D-xylofuranose par une fonction glycosyle¹⁻⁶, acétal⁷ ou ester comme dans le cas de **7** et **10** peut conduire dans de bonnes conditions aux dérivés 5-*O*-tritylés. D'autre part, dans le cas de $\text{Me}_6\text{N}_3\text{PO}$, la proportion de dérivés monotritylés (88 %) est nettement

TABLEAU II

ABONDANCES RELATIVES DES DÉRIVÉS MONOTRITYLÉS DANS $\text{Me}_6\text{N}_3\text{PO}$ ET LA PYRIDINE, ESTIMÉES PAR R.M.N.- ^1H ET PAR R.M.N.- ^{13}C

Composés	Solvant	
	$\text{Me}_6\text{N}_3\text{PO}$	Pyridine ^a
4	7	
6	10	
9	24	28
12	13	17
14		16
21	18	traces
23	7	
25	12	6
27	9	14

^aDans ce cas il faut ajouter 13 et 6% de dérivés tétraacétylés **28** et **29**.

supérieure à celle obtenue dans le cas de la pyridine (42,4%). Le Tableau II fait apparaître que les dérivés monotritylés primaires **9** et **12** sont relativement plus importants dans le cas de la pyridine, avec environ 45% de composés acétylés du 5-*O*-trityl-*D*-xylofuranose, cependant quantitativement les résultats sont inversés puisqu'il y a 0,509 g de composés primaires pour $\text{Me}_6\text{N}_3\text{PO}$ et 0,300 g pour la pyridine. La faible proportion des composés monotritylés non primaires (**4**, **6**, **21**, **23**) dans le cas de la pyridine peut s'expliquer par le fait que les composés monosubstitués en positions 2 et 3 peuvent conduire rapidement au cours de la réaction aux dérivés disubstitués dans lesquels la fonction alcool primaire de la forme furannique est engagée, ce qui expliquerait l'abondance de composés ditritylés dans le cas de ce solvant. Nous n'avons pas décelé dans les mélanges réactionnels la présence du 1-*O*-trityl- α -*D*-xylofuranose, comme l'indiquent Zeile et Kruckenberg⁹, la température de réaction que nous avons choisie est cependant moins élevée; par contre nous trouvons le 1-*O*-trityl- β -*D*-xylopyranose lorsque la réaction a lieu dans la pyridine.

En série pyranique, l'absence des 2-*O*-trityl-*D*-xylopyranoses **17** et **19** dans les deux cas montre l'influence de la substitution par un groupe trityle en O-2 du *D*-xylose sur l'équilibre des formes pyraniques et furaniques, qui est totalement déplacé en faveur de la deuxième et que nous avons mis à profit pour préparer **4** à partir de **17**; on sait pourtant qu'en configuration *D*-xyl α la forme pyranique est très nettement favorisée sur le plan thermodynamique, cependant dans le cas d'un groupe aussi volumineux que le groupe trityle l'interaction stérique devient tellement importante que la forme furannique plus flexible se trouve favorisée car elle permet une décompression stérique. D'autre part, dans le cas de la pyridine, la formation de **14** de configuration anomérique unique montre l'interaction stérique forte entre les positions 1 et 2 quand le substituant est en position axiale, phénomène que nous avons constaté au cours de la préparation du même composé à partir du 2,3,4-tri-*O*-acétyl- α -*D*-xylopyranose (**13**) et également pour la synthèse de **17** où le groupe trityle cette fois est en O-2 et OAc-1 en position axiale (rendement faible 45%). L'absence de **14** dans le cas de $\text{Me}_6\text{N}_3\text{PO}$ peut s'expliquer par le manque de réactivité de OH-1 de la forme pyranique, que nous avons également constaté par ailleurs pour des réactions effectuées dans ce même solvant.

En série furannique, en plus de l'hypothèse formulée plus haut quant à l'absence de certains composés dans le cas de la pyridine, nous avons noté deux phénomènes que nous attribuons à des interactions stériques fortes. La première consiste en une interaction 1,2 si le groupe trityle est en O-2 et OAc-1 en position axiale; nous n'observons pas la présence d'un tel composé dans $\text{Me}_6\text{N}_3\text{PO}$ ou la pyridine. La même constatation a été faite au cours de la préparation du composé qui conduit à l'anomère **4** exclusivement. La deuxième interaction stérique est 1,3 si le groupe trityle est en O-1 ou -3 et si la configuration anomérique est β ; en effet nous n'avons pas constaté la formation d'un composé β substitué par le groupe trityle en O-3 lors de la préparation de **6** à partir du mélange anomérique **5**, ce qui explique l'absence d'un tel composé dans le cas des réactions dans le $\text{Me}_6\text{N}_3\text{PO}$ et la pyridine; la formation du seul anomère 1,2-di-*O*-acétyl-3,5-di-*O*-trityl- α -*D*-xylofuranose dans le cas

des composés ditritylés⁸ va aussi dans ce sens. Lorsque le groupe trityle est en O-1 (composés modèles), nous avons une interaction 1,2 quand le groupe est axial, une interaction 1,3 quand le groupe est équatorial; le degré d'encombrement stérique semble plus important dans le cas de l'interaction 1,3 puisque on note un rapport α à β de 5:1 pour la préparation de **2** et **3**. Ces deux interactions expliquent à notre avis l'absence du 1-*O*-trityl-D-xylofuranose dans nos conditions de tritylation du D-xylose.

Tous ces résultats traduisent le comportement très particulier des composés monotritylés qui apparaissent déjà comme très encombrés; ce phénomène est encore plus accentué dans le cas de dérivés ditritylés et trititylés que nous décrirons ultérieurement.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Conditions générales. — Les points de fusion (non corrigés) ont été mesurés sur appareil Büchi-Tottoli. Les pouvoirs rotatoires ont été déterminés à l'aide d'un polarimètre électronique "Quick" Roussel-Jouan. Les chromatographies en couche mince (c.c.m.) ont été obtenues sur plaques finies de gel de silice Merck (Darmstadt, Allemagne, réf. 5721) sans indicateur de fluorescence, développées par benzène-acétone 3:1 (v/v), révélées par vaporisation avec H₂SO₄-méthanol-eau 2:9:9 (v/v) et exposition à 120° dans l'étuve. Les colonnes de gel de silice utilisent les supports Merck Kieselgel 60, 0,063-0,200 mm (réf. 7734) et sont éluées avec un gradient toluène-acétate d'éthyle. Les analyses ont été effectuées par le Service Central de Microanalyse du C.N.R.S. Tous les spectres r.m.n. ont été réalisés dans le CDCl₃ avec le tétraméthylsilane pour référence interne (échelle δ /Me₄Si) à 62,86 MHz (avec découplage total des protons) en r.m.n.-¹³C, et à 250 MHz en r.m.n.-¹H sur appareil Cameca au sein du Laboratoire Grenoblois de Résonance Magnétique Nucléaire.

Préparation du réactif. — Le chlorure de triphénylméthyle (chlorure de trityle) a été préparé par solubilisation de 30 g de triphénylméthanol dans 75 ml de mélange cyclohexane-chlorure d'acétyle 2:1 (v/v) au reflux pendant 30 min, puis distillation de 15 ml de solvant. La cristallisation effectuée en abaissant la température à 0° donne de gros cristaux blancs, p.f. 113° (rdt. 70%).

Préparation des composés modèles. — La tritylation des dérivés furanniques ou pyranniques tri-*O*-acétylés du D-xylose¹³ (5 mmol) a été effectuée dans l'acétonitrile anhydre (20 ml) en présence de pyridine anhydre (2 ml) par le chlorure de trityle en excès (1,5 fois) à 60° pendant 48 h. La tritylation des dérivés furanniques di-*O*-acétylés¹¹ **7** et **10**, qui possèdent une fonction alcool primaire, a été réalisée à température ambiante par le chlorure de trityle en faible excès (1,2 fois) dans les mêmes conditions de solvants pendant 48 h. Le chlorure de trityle qui n'a pas réagi est neutralisé à température ambiante par addition d'éthanol (1 ml) et agitation pendant 6 h. On dilue ensuite avec 200 ml de chloroforme, on lave avec une solution de NaHCO₃ saturée (50 ml), puis à l'eau (2 × 50 ml). On évapore la solution chloro-

formique; le résidu est repris par du toluène, le solvant évaporé et ceci jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de traces de pyridine. Le produit obtenu est purifié par chromatographie sur colonne de silice (100 g de silice pour 1 g de produit), exceptés **11** et **25** qui sont instables dans ces conditions. L'oxyde d'éthyle et de triphénylméthyle et les traces de triphénylméthanol sont élués avec le toluène (10 × 100 ml); le composé monotritylé est élué avec un mélange toluène-acétate d'éthyle (9:1, v/v) en 5 à 10 fractions.

2,3,5-Tri-O-acétyl-1-O-trityl- α -(2) et - β -D-xylofuranose (3). — Le rendement en produits tritylés est de 25%; les produits sont en proportion α à β de 5:1; ils n'ont pas pu être obtenus parfaitement purs par chromatographie sur silice, et les fractions enrichies ne cristallisent pas.

Composé 2: R.m.n.-¹H: δ 5,78 (t, H-3), 5,27 (d, $J_{1,2}$ 4,5 Hz, H-1), 5,06 (q, $J_{2,3}$ 6,5 Hz, H-2), 4,49 (m, $J_{3,4}$ 6,5 Hz, H-4), 4,07 (q, $J_{4,5a}$ 5 Hz, H-5a), 3,88 (q, $J_{5a,5b}$ 12 Hz, $J_{4,5b}$ 4,5 Hz, H-5b), 2,07, 2,01, 1,93; (acétates) r.m.n.-¹³C: δ 94,89 (C-1), 76,44, 75,23, 73,34 (C-2, -3, -4), 61,84 (C-5).

Composé 3: R.m.n.-¹H: δ 5,33 (d, H-3), 5,27 (s, H-1), 5,23 (s, H-2), 4,39 (m, $J_{3,4}$ 5,5 Hz, H-4), 4,20 (q, $J_{4,5a}$ 6 Hz, H-5a), 4,06 (q, $J_{5a,5b}$ 12 Hz, $J_{4,5b}$ 7 Hz, H-5b), 2,22, 1,99, 1,96 (acétates); r.m.n.-¹³C: δ 101,93 (C-1), 80,98, 78,14, 74,67 (C-2, -3, -4), 62,78 (C-5).

1,3,5-Tri-O-acétyl-2-O-trityl- β -D-xylofuranose (4). — Le composé **17** (1 mmol) en solution dans un mélange de méthanol (6 ml) et de pyridine anhydres (0,6 ml) est déacétylé par addition d'une solution de méthylate de sodium (40 mg de Na, 10 ml de méthanol). La réaction se fait à température ambiante en 1 h. Le solvant est évaporé; le résidu est solubilisé dans 2,5 ml de pyridine; on ajoute 1 ml d'anhydride acétique. La réaction est achevée en 5 h à température ambiante. La solution est coévaporée avec du toluène; le résidu solubilisé dans le chloroforme est lavé à l'eau. Par chromatographie sur silice (toluène-acétate d'éthyle 23:2, v/v), on sépare 50 mg de **19** (premières fractions), puis 440 mg de **4** (90%), p.f. 193° (éther éthylique), $[\alpha]_D^{20}$ -46° (c 1, chloroforme); r.m.n.-¹H: δ 5,33 (d, H-3), 5,30 (s, H-1), 4,73 (m, $J_{3,4}$ 5 Hz, H-4), 4,29 (s, H-2), 4,17 (q, $J_{4,5a}$ 5 Hz, H-5a), 4,15 (q, $J_{5a,5b}$ 11,5 Hz, $J_{4,5b}$ 7,5 Hz, H-5b), 2,01, 1,99, 1,87 (acétates); r.m.n.-¹³C: δ 99,94 (C-1), 81,92, 79,55, 76,38 (C-2, -3, -4), 62,51 (C-5).

Anal. Calc. pour C₃₀H₃₀O₈: C, 69,49; H, 5,79. Trouvé: C, 69,53; H, 5,76.

1,2,5-Tri-O-acétyl-3-O-trityl- α -D-xylofuranose (6). — Par tritylation du mélange des anomères de **5**, on obtient **6** après purification sur colonne de silice; l'anomère β de **5** est retrouvé presque intégralement, l'anomère α ayant réagi à 80% pour donner **6**, p.f. 114,5° (éther éthylique), $[\alpha]_D^{20}$ +86° (c 1, chloroforme); r.m.n.-¹H: δ 6,31 (d, H-1), 5,48 (q, $J_{1,2}$ 5 Hz, H-2), 4,64 (t, $J_{2,3}$ 7,5 Hz, H-3), 3,84 (q, H-5a), 3,82 (q, $J_{5a,5b}$ 12 Hz, H-5b), 3,34 (m, $J_{4,5a}$ 4,5 Hz, $J_{4,5b}$ 3 Hz, $J_{3,4}$ 7,5 Hz, H-4), 2,08, 2,00, 1,94 (acétates); r.m.n.-¹³C: δ 92,00 (C-1), 75,49, 75,49, 74,13 (C-2, -3, -4), 63,70 (C-5).

Anal. Calc. pour C₃₀H₃₀O₈: C, 69,49; H, 5,79. Trouvé: C, 69,66; H, 5,68.

1,2-Di-O-acétyl-5-O-trityl- α -D-xylofuranose (8). — Ce composé est obtenu

par tritylation de **7** dans des conditions douces. Il est purifié par chromatographie sur colonne de silice et cristallisé dans l'éther éthylique (rdt. 80%), p.f. 156° [α]_D²⁰ +104° (c 1, chloroforme); r.m.n.-¹H: δ 6,57 (d, H-1), 5,37 (q, $J_{1,2}$ 4,5 Hz, H-2), 4,54 (m, $J_{2,3}$ 7,5 Hz, H-3), 4,41 (m, $J_{3,4}$ 7,5 Hz, H-4), 3,62 (q, $J_{4,5a}$ 3,5 Hz, H-5a), 3,18 (q, $J_{5a,5b}$ 10,5 Hz, $J_{4,5b}$ 3 Hz, H-5b), 3,08 (d, J 8,5 Hz, OH-3), 2,12, 2,09 (acétates); r.m.n.-¹³C: δ 93,43 (C-1), 78,76, 77,78, 73,89 (C-2, -3, -4), 62,57 (C-5).

Anal. Calc. pour C₂₈H₂₈O₇: C, 70,59; H, 5,92. Trouvé: C, 70,60; H, 5,99.

1,2,3-Tri-O-acétyl-5-O-trityl- α -D-xylofuranose (9). — Le composé **8** (5 mmol) est acétylé pendant 24 h à température ambiante par 5 ml d'anhydride acétique dans 5 ml de pyridine et 50 ml de benzène. La solution est coévaporée avec du toluène plusieurs fois. Le résidu est repris par du chloroforme et lavé à l'eau. Le produit obtenu après évaporation cristallise lentement dans l'éthanol à 85%, (rdt. quantitatif), p.f. 80°, [α]_D²⁰ +96° (c 1, chloroforme); r.m.n.-¹H: δ 6,50 (d, H-1), 5,55 (t, $J_{2,3}$ 6 Hz, H-3), 5,52 (q, $J_{1,2}$ 4 Hz, H-2), 4,61 (m, $J_{3,4}$ 6 Hz, H-4), 3,28 (q, $J_{4,5a}$ 5 Hz, H-5a), 3,08 (q, $J_{5a,5b}$ 10 Hz, $J_{4,5b}$ 3,5 Hz, H-5b), 2,07, 2,07, 1,81 (acétates); r.m.n.-¹³C: δ 92,94 (C-1), 76,69, 74,98, 73,64 (C-2, -3, -4), 61,29 (C-5).

Anal. Calc. pour C₃₀H₃₀O₈: C, 69,49; H, 5,83. Trouvé: C, 69,24; H, 5,77.

1,2-Di-O-acétyl-5-O-trityl- β -D-xylofuranose (11). — Ce composé, obtenu par tritylation de **10** dans des conditions douces, ne peut être purifié car il est instable sur silice et également sur alumine; r.m.n.-¹H: δ 6,19 (s, H-1), 5,21 (s, H-2), 4,42 (q, $J_{3,4}$ 9 Hz, H-4), 4,30 (m, H-3), 3,56 (q, $J_{4,5a}$ 5 Hz, H-5a), 3,38 (q, $J_{5a,5b}$ 10,5 Hz, $J_{4,5b}$ 4,5 Hz, H-5b), 2,08, 2,00 (acétates); r.m.n.-¹³C: δ 99,39 (C-1) 82,53, 82,29, 74,98 (C-2, -3, -4), 62,69 (C-5).

1,2,3-Tri-O-acétyl-5-O-trityl- β -D-xylofuranose (12). — Ce composé a été obtenu avec un rdt. de 80% par rapport à **10**, p.f. 109° (cristallisation dans éther éthylique-hexane), [α]_D²⁰ -21° (c 1, chloroforme); r.m.n.-¹H: δ 6,10 (s, H-1), 5,40 (d, H-3), 5,28 (s, H-2), 4,64 (q, $J_{3,4}$ 5 Hz, H-4), 3,34 (q, $J_{4,5a}$ 5,5 Hz, H-5a), 3,20 (q, $J_{5a,5b}$ 9,5 Hz, $J_{4,5b}$ 6 Hz, H-5b), 2,14 1,99, 1,88 (acétates); r.m.n.-¹³C: δ 98,96 (C-1) 81,07, 79,79, 74,19 (C-2, -3, -4), 62,02 (C-5).

Anal. Calc. pour C₃₀H₃₀O₈: C, 69,49; H, 5,83. Trouvé: C, 69,49; H, 5,92.

2,3,4-Tri-O-acétyl-1-O-trityl- β -D- (14) et - α -D-xylopyranose (15). — Les composés ont été obtenus avec un rdt. de 75% à partir de **13**; rapport **14** à **15**, 9:1.

Composé 14: p.f. 189° (éther éthylique), [α]_D²⁰ -44° (c 1, chloroforme); r.m.n.-¹H: δ 5,25 (q, H-2), 4,99 (t, $J_{2,3}$ 8,2 Hz, H-3), 4,86 (sext, $J_{3,4}$ 8,2 Hz, H-4), 4,25 (d, $J_{1,2}$ 6,9 Hz, H-1), 3,78 (q, $J_{4,5a}$ 5 Hz, H-5a), 2,77 (q, $J_{4,5b}$ 8,8 Hz, $J_{5a,5b}$ 12 Hz, H-5b), 2,08, 2,02, 1,97 (acétates); r.m.n.-¹³C: δ 95,98 (C-1), 71,64, 70,91, 68,84 (C-2, -3, -4), 61,41 (C-5).

Anal. Calc. pour C₃₀H₃₀O₈: C, 69,49; H, 5,83. Trouvé: C, 69,32; H, 5,83.

Composé 15. Ce composé a été obtenu par chromatographie sur colonne de silice de la liqueur mère de cristallisation de **14** avec élution par toluène-acétate d'éthyle (93:7 v/v). L'oxyde d'éthyle et triphénylméthyle est élué en 2 fractions (2 $\times$ 100 ml pour 1 g de produits chromatographiés); les fractions 10-12 sont riches en composé **15** ($\geq 90\%$); au-delà de 12, le taux de **14** augmente. La cristallisation

(éther éthylique) des fractions 10–12 donne **15** pur, p.f. 168°, $[\alpha]_D^{20} + 67^\circ$ (c 1, chloroforme); r.m.n.- ^1H : δ 5,78 (t, $J_{3,4}$ 9 Hz, H-3), 5,47 (d, H-1), 4,87 (q, $J_{1,2}$ 3,8 Hz, $J_{2,3}$ 9 Hz, H-2), 4,84 (m, H-4), 4,44 (t, $J_{4,5a}$ 11 Hz, H-5a), 3,19 (q, $J_{5a,5b}$ 11 Hz, $J_{4,5b}$ 6 Hz, H-5b), 2,17 2,06, 2,02 (acétates); r.m.n.- ^{13}C : δ 92,15 (C-1), 71,15, 70,18, 69,69 (C-2, -3, -4), 58,61 (C-5).

Anal. Calc. pour $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_8$: C, 69,49; H, 5,83. Trouvé: C, 69,38; H, 5,64.

1,3,4-Tri-O-acétyl-2-O-trityl- α -D-xylopyranose (17). — Ce composé a été obtenu à partir de **16** avec un rdt. de 45%, p.f. 165° (éther éthylique), $[\alpha]_D^{20} + 19^\circ$ (c 0,97, chloroforme); r.m.n.- ^1H : δ 5,64 (t, $J_{3,4}$ 9,6 Hz, H-3), 5,29 (d, H-1), 4,71 (sext., H-4), 3,56 (q, $J_{1,2}$ 3,5 Hz, $J_{2,3}$ 9,6 Hz, H-2), 3,54 (t, $J_{5a,5b}$ 11,0 Hz, $J_{4,5b}$ 11,0 Hz, H-5b), 2,26, 2,00, 1,81 acétates); r.m.n.- ^{13}C : δ 90,81 (C-1), 71,09, 70,91, 69,38 (C-2, -3, -4), 59,89 (C-5).

Anal. Calc. pour $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_8$: C, 69,49; H, 5,83. Trouvé: C, 69,32; H, 5,54.

1,3,4-Tri-O-acétyl-2-O-trityl- β -D-xylopyranose (19). — Ce composé a été obtenu à partir de **18** avec un rdt. de 78%, p.f. 194° (éther éthylique), $[\alpha]_D^{20} - 49^\circ$ (c 1, chloroforme); r.m.n.- ^1H : δ 5,62 (d, H-1), 5,32 (t, $J_{3,4}$ 8,0 Hz, H-3), 4,66 (sext., H-4), 3,93 (q, $J_{4,5a}$ 5,0 Hz, H-5a), 3,52 (q, $J_{5a,5b}$ 12 Hz, $J_{4,5b}$ 8,5 Hz, H-5b), 3,40 (q, $J_{1,2}$ 6,5 Hz, $J_{2,3}$ 8,0 Hz, H-2), 2,04, 1,61, 1,56 (acétates); r.m.n.- ^{13}C : δ 93,73 (C-1), 72,55, 71,39, 68,96 (C-2, -3, -4), 62,45 (C-5).

Anal. Calc. pour $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_8$: C, 69,49; H, 5,83. Trouvé: C, 69,48; H, 5,76.

1,2,4-Tri-O-acétyl-3-O-trityl- α -D-xylopyranose (21). — Ce composé a été obtenu à partir de **20** avec un rdt. de 92%, p.f. 189° (éther éthylique), $[\alpha]_D^{20} + 35^\circ$ (c 1, chloroforme); r.m.n.- ^1H : δ 6,11 (d, H-1), 5,06 (q, $J_{1,2}$ 3,2 Hz, H-2), 5,04 (sext., H-4), 3,86 (q, $J_{4,5a}$ 5,5 Hz, H-5a), 3,66 (t, $J_{2,3}$ 9,0 Hz, $J_{3,4}$ 9,0 Hz, H-3), 3,32 (t, $J_{5a,5b}$ 11,1 Hz, $J_{4,5b}$ 11,0 Hz, H-5b), 1,90, 1,60, 1,54 (acétates); r.m.n.- ^{13}C : δ 90,20 (C-1), 71,15, 70,24, 70,24 (C-2, -3, -4), 61,65 (C-5).

Anal. Calc. pour $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_8$: C, 69,49; H, 5,83. Trouvé: C, 69,37; H, 5,79.

1,2,4-Tri-O-acétyl-3-O-trityl- β -D-xylopyranose (23). — Ce composé a été obtenu à partir de **22** avec un rdt. de 86%, p.f. 221,5° (éther éthylique), $[\alpha]_D^{20} - 15^\circ$ (c 1, chloroforme); r.m.n.- ^1H : δ 5,65 (d, H-1), 4,82 (t, $J_{1,2}$ 4,2 Hz, H-2), 4,50 (sext., H-4), 4,21 (q, $J_{4,5a}$ 3,3 Hz, H-5a), 3,74 (t, $J_{2,3}$ 5,5 Hz, $J_{3,4}$ 5,5 Hz, H-3), 3,39 (q, $J_{5a,5b}$ 12,5 Hz, $J_{4,5b}$ 5,1 Hz, H-5b), 2,16, 1,83, 1,72 (acétates); r.m.n.- ^{13}C : δ 91,81 (C-1), 69,57, 69,42, 69,30 (C-2, -3, -4), 61,39 (C-5).

Anal. Calc. pour $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_8$: C, 69,49; H, 5,83. Trouvé: C, 69,58; H, 5,87.

1,2,3-Tri-O-acétyl-4-O-trityl- β -D-xylopyranose (27). — Ce composé a été obtenu à partir de **26** avec un rdt. de 92%, p.f. 184° (éther éthylique), $[\alpha]_D^{20} - 36^\circ$ (c 1, chloroforme); r.m.n.- ^1H : δ 5,62 (d, H-1), 5,44 (t, $J_{3,4}$ 8,5 Hz, H-3), 4,82 (t, $J_{1,2}$ 7 Hz, $J_{2,3}$ 8,5 Hz, H-2), 3,62 (q, H-4), 3,21 (d, H-5b, H-5a), 2,05, 2,02, 1,94 (acétates); r.m.n.- ^{13}C : δ 92,27 (C-1), 72,85, 70,42, 69,87 (C-2, -3, -4), 65,12 (C-5).

Anal. Calc. pour $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_8$: C, 69,49; H, 5,83. Trouvé: C, 69,37; H, 5,52.

1,2,3-Tri-O-acétyl-4-O-trityl- α -D-xylopyranose (25). — Ce composé a été obtenu à partir de **23**, après chromatographie sur $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{V})$, avec un rdt. de 70%, p.f. 140° (méthanol), $[\alpha]_D^{20} + 41^\circ$ (c 1, chloroforme); r.m.n.- ^1H : δ 6,08 (d, H-1),

5,64 (q, $J_{3,4}$ 8 Hz, H-3), 4,76 (q, $J_{1,2}$ 4 Hz, $J_{2,3}$ 10 Hz, H-2), 3,68–3,46 (m, H-4, H-5a), 2,94 (m, H-5b), 2,18, 1,99, 1,92 (acétates); r.m.n.- ^{13}C : δ 89,40 (C-1), 70,74, 70,35, 70,01 (C-2, -3, -4), 63,16 (C-5).

Anal. Calc. pour $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_8$: C, 69,49; H, 5,83. Trouvé: C, 69,35; H, 5,86.

Tritylation du D-xylose. — La tritylation du D-xylose (0,45 g, 3 mmol) est effectuée à 50° par le chlorure de trityle (4,5 mmol) pendant 48 h dans deux solvants différents: $\text{Me}_6\text{N}_3\text{PO}$ (5 ml) ou la pyridine (5 ml). L'acétate d'argent (4,5 mmol) est ajouté à la solution de $\text{Me}_6\text{N}_3\text{PO}$ pour catalyser la réaction. Puis 5 ml d'anhydride acétique, 5 ml de pyridine sont ajoutés à température ambiante pour chaque essai et l'agitation est poursuivie pendant 18 h.

La solution de pyridine est diluée avec 100 ml de chloroforme, lavée avec une solution de NaHCO_3 saturée, puis à l'eau, évaporée ensuite plusieurs fois en présence de toluène. On obtient 2,3 g d'un mélange de produits. La c.c.m. (éluant benzène-acétone 3:1, v/v) révèle la présence de plusieurs zones de produits: R_F 0,50, 1,2,3,4-tétra-*O*-acétyl-D-xylose; R_F 0,65, produits monotritylés; R_F 0,68, triphénylméthanol; R_F 0,74, produits ditritylés; R_F 0,78, produits tritrylés. Les taches des produits monotritylés et ditritylés sont les plus importantes et d'intensités voisines.

La solution de $\text{Me}_6\text{N}_3\text{PO}$ est diluée avec 45 ml d'acétonitrile, filtrée, puis précipitée dans 500 ml d'eau glacée. Le résidu obtenu est dissous dans 50 ml d'acétonitrile, précipité une nouvelle fois dans 500 ml d'eau glacée, filtré puis dissous dans le chloroforme et passé sur Célite. Le solvant est évaporé, on obtient 2 g d'un mélange de produits. La c.c.m. ne révèle pas la présence de 1,2,3,4-tétra-*O*-acétyl-D-xylose et de composés tritrylés; les composés monotritylés sont largement majoritaires comparés aux produits ditritylés.

Les composés polytritylés et le triphénylméthanol sont séparés des dérivés monotritylés par chromatographie sur colonne de silice (100 g de silice pour 1 g de produits) par élution au toluène (10 $\times$ 100 ml). Les composés monotritylés sont élués à leur tour avec l'acétate d'éthyle (5 $\times$ 100 ml). Les quantités de produits monotritylés sont respectivement de 1,376 g dans le cas du $\text{Me}_6\text{N}_3\text{PO}$ et de 0,830 g dans le cas de la pyridine, valeur qu'il faut corriger dans ce dernier cas puisqu'il y a environ 20% de 1,2,3,4-tétra-*O*-acétyl-D-xylose, soit 0,664 g.

REMERCIEMENT

Nous remercions Monsieur le Professeur D. Gagnaire pour le vif intérêt qu'il a porté à ce travail.

RÉFÉRENCES

- 1 R. C. HOCKETT ET C. S. HUDSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 53 (1931) 4456–4457.
- 2 E. L. JACKSON, R. C. HOCKETT ET C. S. HUDSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 56 (1934) 947–949.
- 3 R. J. McILROY, *J. Chem. Soc.*, (1946) 100–101.
- 4 R. J. McILROY, *J. Chem. Soc.*, (1947) 850.
- 5 R. E. SCHAUB ET J. M. WEISS, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1968) 4683–4692.
- 6 B. HELFERICH, *Adv. Carbohydr. Chem.*, 3 (1948) 79–111.

- 7 P. A. LEVENE ET A. L. RAYMOND, *J. Biol. Chem.*, 102 (1933) 331-346.
- 8 D. DUPEYRE, J.-P. UTILLE ET P. J. A. VOTTERO, résultats non publiés.
- 9 K. ZEILE ET W. KRUCKENBERG, *Ber.*, 75 (1942) 1127-1140.
- 10 S. HANESSIAN ET A. P. A. STAUB, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 3555-3558.
- 11 N. HERAN, J.-P. UTILLE ET J. VOTTERO, *Carbohydr. Res.*, 53 (1977) 268-275.
- 12 G. EXCOFFIER, D. GAGNAIRE ET J.-P. UTILLE, *Carbohydr. Res.*, 39 (1975) 368-373.
- 13 D. DUPEYRE, J.-P. UTILLE ET P. J. A. VOTTERO, *Carbohydr. Res.*, à paraître.