

Note

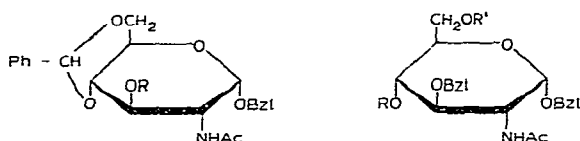
Synthèses du benzyl-2-acétamido-3,6-di-*O*-benzyl-2-désoxy- α -D-glucopyranoside*

JEAN-CLAUDE JACQUINET, JEAN-MICHEL PETIT ET PIERRE SINAÏ†

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

(Reçu le 3 mars 1974; accepté le 25 juin 1974)

Le problème de la synthèse, selon Koenigs-Knorr, de disaccharides à liaison (1 \rightarrow 4) et possédant un résidu réducteur 2-acétamido-2-désoxy-D-glucopyranose a été récemment résolu par l'emploi de composés acycliques^{1–3} ou de dérivés du 2-acétamido-1,6-anhydro-2-désoxy- β -D-glucopyranose^{4,5}. Ces méthodes, qui obligent cependant à des techniques de déprotection peu agréables, ont été développées en raison des très mauvais rendements obtenus lors des condensations d'halogénures avec des glycosides du 2-acétamido-3,6-di-*O*-acétyl-2-désoxy-D-glucopyranose⁶. L'emploi de groupements protecteurs plus stables et non participants semble préférable⁷. C'est pourquoi nous envisageons l'étude de la réactivité du benzyl-2-acétamido-3,6-di-*O*-benzyl-2-désoxy- α -D-glucopyranoside (8) vis-à-vis de différents sucres activés sur le carbone anomère et dans diverses conditions. Cette note décrit la préparation de ce composé.



- 1 R = H
 2 R = Bzl

- 3 R = R' = H
 4 R = H, R' = Tr
 5 R = Bz, R' = Tr
 6 R = Bz, R' = H
 7 R = Bz, R' = Bzl
 8 R = H, R' = Bzl
 9 R = H, R' = Bz
 10 R = Thp, R' = Bz
 11 R = Thp, R' = Bzl
 12 R = Bzl, R' = Tr
 13 R = Bzl, R' = H

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

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

Le produit de départ de la synthèse est le benzyl-2-acétamido-3-*O*-benzyl-2-désoxy- α -D-glucopyranoside⁸ (3), obtenu par hydrolyse acide du benzyl-2-acétamido-3-*O*-benzyl-4,6-*O*-benzylidène-2-désoxy- α -D-glucopyranoside (2), lui-même préparé par le procédé de Heyns *et al.*⁹ légèrement modifié.

La benzylation de l'hydroxyle primaire a d'abord été réalisée par une séquence conventionnelle¹⁰. Par tritylation et benzylation, le composé 3 est transformé, avec un rendement de 90 %, en benzyl-2-acétamido-4-*O*-benzoyl-3-*O*-benzyl-2-désoxy-6-*O*-triphénylméthyl- α -D-glucopyranoside (5). Le benzyl-2-acétamido-4-*O*-benzoyl-3-*O*-benzyl-2-désoxy- α -D-glucopyranoside (6) est ensuite obtenu par détritylation, avec un rendement de 84 % en produit cristallisé. Une benzylation¹⁰ à l'aide de bromure de benzyle dans le benzène, à 65° et en présence d'oxyde d'argent, conduit au benzyl-2-acétamido-4-*O*-benzoyl-3,6-di-*O*-benzyl-2-désoxy- α -D-glucopyranoside (7), obtenu à l'état cristallin, après purification sur colonne, avec un rendement de 48 %. Une *O*-débenzylation conduit enfin, avec un rendement de 88 % en produit cristallisé, au benzyl-2-acétamido-3,6-di-*O*-benzyl-2-désoxy- α -D-glucopyranoside (8). Ce composé est retrouvé intact après une tentative de tritylation. Il est différent du benzyl-2-acétamido-3,4-di-*O*-benzyl-2-désoxy- α -D-glucopyranoside (13), préparé par une benzylation du benzyl-2-acétamido-2-désoxy-6-*O*-triphénylméthyl- α -D-glucopyranoside, suivie d'une détritylation. Enfin le composé 13 redonne, par tritylation, le benzyl-2-acétamido-3,4-di-*O*-benzyl-2-désoxy-6-*O*-triphénylméthyl- α -D-glucopyranoside (12). Ceci confirme la structure de 8 et ne laisse planer aucun doute sur les positions des groupes benzyles. La transformation 3→8 par cette technique s'effectue avec un rendement global de l'ordre de 30 %.

Une méthode plus commode a été mise au point, permettant d'éviter la délicate benzylation d'une molécule acylée. Le composé 3 est transformé sélectivement et avec un rendement de 84 % en produit cristallisé, en son 6-benzoate (9), à l'aide de *N*-benzoylimidazole. Ce benzoate 9 est différent du 4-benzoate (6), préparé par la méthode précédente. Une protection temporaire du groupe hydroxyle en C-4 par un résidu tétrahydropyrannyle permet d'effectuer, avec un excellent rendement, une *O*-débenzylation, puis une benzylation, du groupe hydroxyle primaire. Une hydrolyse acide douce donne finalement, avec un rendement de 91 % en produit cristallisé, le benzyl-2-acétamido-3,6-di-*O*-benzyl-2-désoxy- α -D-glucopyranoside (8), identique au composé préparé par la méthode conventionnelle précédente. Ce second procédé, qui permet de préparer le composé du titre (8) avec un rendement global de 60 % à partir de 3, constitue une méthode de choix, tous les intermédiaires étant obtenus à l'état pur par simple cristallisation.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Conditions générales. — Les points de fusion sont mesurés dans un tube capillaire au moyen d'un appareil Büchi et ne sont pas corrigés. Les pouvoirs rotatoires sont déterminés au moyen d'un polarimètre Perkin-Elmer (Modèle 141). Les spectres infra-rouge sont enregistrés sur un spectrophotomètre Jouan Jasco IRA-1. L'homo-

généité des composés préparés est contrôlée par chromatographie (c.c.m.) sur des plaques de verre recouvertes de gel de silice Merck HF 254 (épaisseur 0,25 mm) et révélées par vaporisation d'une solution alcoolique à 50 % d'acide sulfurique concentré et chauffage au moyen d'un épiradiateur. Les chromatographies sur colonne sont effectuées au moyen de gel de silice Merck (0,063–0,200 mm), les évaporations étant faites sous vide. Les analyses élémentaires ont été effectuées par le Service Central de Micro-Analyse du Centre National de la Recherche Scientifique (Thiais).

Benzyl-2-acétamido-3-O-benzyl-4,6-O-benzylidène-2-désoxy- α -D-glucopyranoside (2). — Le benzyl-2-acétamido-4,6-O-benzylidène-2-désoxy- α -D-glucopyranoside^{1,1} (1, 8 g) est dissous dans du *N,N*-diméthylformamide anhydre (150 ml), la solution étant agitée durant 15 min à la température ambiante en présence de baryte (17 g), d'hydroxyde de baryum octahydraté (5 g) et de bromure de benzyle (5 ml). La masse solide obtenue est diluée avec du chloroforme (200 ml), la dissolution étant obtenue par chauffage à reflux. Après refroidissement, la baryte est essorée (verre fritté, porosité n° 5) et le solvant évaporé. Le résidu obtenu, cristallisé dans le mélange pyridine-eau-méthanol, donne 2 (8,51 g, 87 %), p.f. 267–269°; $[\alpha]_D^{20} + 127^\circ$ (c 1, pyridine); spectre i.r. : $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ 3330 (NH), 1655 (Amide I), 1560 (Amide II), 725 et 695 cm^{-1} (Ph); litt.^{1,8} : p.f. 261–263°; $[\alpha]_D^{20} + 123^\circ$ (c 0,7, chloroforme); p.f. 266°, $[\alpha]_D^{24} + 132^\circ$ (c 1, chloroforme).

Benzyl-2-acétamido-3-O-benzyl-2-désoxy- α -D-glucopyranoside (3). — Le composé 2 (8 g) est chauffé à 100° pendant 2 h dans de l'acide acétique à 60 % (300 ml). Après refroidissement à la température ambiante, le solvant est évaporé, les dernières traces d'acide acétique étant éliminées à l'aide de plusieurs additions d'eau, suivies d'évaporation. Le résidu, cristallisé dans de l'éthanol, donne 3 (5,85 g, 89 %), p.f. 178,5–179°; $[\alpha]_D^{20} + 155^\circ$ (c 1, méthanol); spectre i.r. : $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ 3360 (OH, NH), 1640 (Amide I), 1550 (Amide II), 730 et 695 cm^{-1} (Ph); litt.⁸ : p.f. 176°, $[\alpha]_D^{27} + 157^\circ$ (c 1, chloroforme).

Benzyl-2-acétamido-3-O-benzyl-2-désoxy-6-O-triphénylméthyl- α -D-glucopyranoside (4). — Le composé 3 (5 g) est dissous dans de la pyridine anhydre (110 ml) et du chlorure de triphénylméthyle (6 g) est ajouté. Après trois jours d'agitation à la température ambiante et à l'abri de l'humidité, le mélange réactionnel est versé dans une solution aqueuse glacée (10 %, p/v) d'hydrogénosulfate de potassium, qui est ensuite extraite au chloroforme. Les extraits chloroformiques sont lavés à l'eau, séchés sur sulfate de magnésium, filtrés et évaporés. Le résidu, cristallisé dans de l'éthanol aqueux, donne 4 (7,4 g, 92 %), p.f. 172–173°; $[\alpha]_D^{20} + 93^\circ$ (c 0,6, méthanol); spectre i.r. : $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ 3640 (OH), 3320 (NH), 1640 (Amide I), 1540 (Amide II), 730 et 690 cm^{-1} (Ph).

Anal. Calc. pour $\text{C}_{41}\text{H}_{41}\text{NO}_6$: C, 76,49; H, 6,42; N, 2,18. Trouvé : C, 76,60; H, 6,59; N, 2,16.

Benzyl-2-acétamido-4-O-benzoyl-3-O-benzyl-2-désoxy-6-O-triphénylméthyl- α -D-glucopyranoside (5). — A. À partir de 4. Le dérivé tritylé 4 (1 g) est benzoylé durant 1 h à température ambiante avec du chlorure de benzoyle (3 ml) dans de la pyridine anhydre (20 ml). Le mélange est alors versé dans une solution saturée et glacée

d'hydrogénocarbonate de sodium (500 ml) qui est ensuite extraite au chloroforme. Les extraits chloroformiques sont lavés avec de l'eau, séchés sur sulfate de magnésium, filtrés et évaporés. Le résidu est chromatographié sur une colonne de gel de silice (60 g) (chloroforme-éther, 12:1, v/v), les fractions pures étant groupées et évaporées. Le résidu, cristallisé dans le tétrachlorure de carbone, donne **5** (1,1 g, 83 %), p.f. 171–172,5°; $[\alpha]_D^{20} + 64^\circ$ (c 0,56, chloroforme); spectre i.r. : $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ 3280 (NH), 1720 (Bz), 1640 (Amide I), 1550 (Amide II) et 695 cm^{-1} (Ph).

Anal. Calc. pour $\text{C}_{48}\text{H}_{45}\text{NO}_7$: C, 77,11; H, 6,02; N, 1,87. Trouvé : C, 77,02; H, 6,02; N, 1,97.

B. À partir de 3. Le composé **3** (5 g) est chauffé pendant 1 h, à 95° et à l'abri de l'humidité, dans de la pyridine anhydre (100 ml) contenant du chlorure de triphénylméthyle (6 g). Après refroidissement à la température ambiante, du chlorure de benzoyle (15 ml), dissous dans de la pyridine anhydre (100 ml), est ajouté. Au bout de 1,5 h le mélange réactionnel est versé dans une solution glacée saturée d'hydrogénocarbonate de sodium (2,5 l), l'ensemble étant agité durant 1,5 h. Le précipité gommeux qui se forme est essoré, puis dissous dans du chloroforme. Le filtrat est extrait au chloroforme; les deux solutions chloroformiques sont jointes, lavées avec de l'eau, séchées sur sulfate de magnésium, filtrées et évaporées. Le résidu, cristallisé dans le mélange tétrachlorure de carbone-éther de pétrole, donne **5** (9,4 g, 89 %) identique au composé préparé par la méthode *A*.

Benzyl-2-acétamido-4-O-benzoyl-3-O-benzyl-2-désoxy- α -D-glucopyranoside (6).— Le composé tritylé **5** (800 mg) est dissous dans de l'acide acétique (5 ml). Après refroidissement à 0°, une solution saturée de gaz bromhydrique dans de l'acide acétique (0,8 ml) est ajoutée, le mélange étant agité à 0° pendant 2 min. Le précipité de bromure de triphénylméthyle est alors essoré et lavé à l'eau glacée (10 ml). Le filtrat et les eaux de lavage sont joints et extraits au chloroforme. Les extraits chloroformiques sont lavés avec de l'eau, séchés sur sulfate de magnésium, filtrés et évaporés. Le résidu, cristallisé dans un mélange acétone-éther-hexane, donne **6** (457 mg, 84 %), p.f. 148–149°; $[\alpha]_D^{20} + 59^\circ$ (c 1,03, chloroforme); spectre i.r. : $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ 3620, 3560 (OH), 3330 (NH), 1730, 1700 (Bz), 1640 (Amide I), 1560 (Amide II) et 695 cm^{-1} (Ph).

Anal. Calc. pour $\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{NO}_7 \cdot 0,5\text{ H}_2\text{O}$: C, 67,70; H, 6,22; N, 2,72. Trouvé : C, 67,94; H, 6,24; N, 2,67.

Benzyl-2-acétamido-4-O-benzoyl-3,6-di-O-benzyl-2-désoxy- α -D-glucopyranoside (7).— Le composé **6** (500 mg) est dissous dans du benzène anhydre (30 ml) et agité, à 65° et à l'abri de l'humidité, en présence d'oxyde d'argent (450 mg) et de bromure de benzyle (1,5 ml). Au bout de 40 h, une nouvelle addition de bromure de benzyle (0,5 ml) et d'oxyde d'argent (200 mg) est effectuée et 66 h après cette nouvelle addition, le mélange réactionnel est filtré et le filtrat évaporé. Le résidu est dissous dans de la pyridine (7,5 ml) et du *p*-dioxane (12,5 ml), puis maintenu pendant 4 h à 0°. Après essorage des cristaux formés, le filtrat est évaporé et le résidu chromatographié sur une colonne de gel de silice (80 g) (chloroforme-méthanol, 25:1, v/v); les fractions pures sont réunies et le solvant évaporé. Le résidu, cristallisé dans le tétrachlorure de carbone, donne **7** (282 mg, 48 %), p.f. 141–142°; $[\alpha]_D^{20} + 73,5^\circ$ (c 0,66, chloroforme);

spectre i.r. : $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ 3340 (NH), 1730 (Bz), 1650 (Amide I), 1550 (Amide II), 720, 700 et 690 cm^{-1} (Ph).

Anal. Calc. pour $\text{C}_{36}\text{H}_{37}\text{NO}_7$: C, 72,59; H, 6,26; N, 2,35. Trouvé : C, 72,74; H, 6,41; N, 2,54.

Benzyl-2-acétamido-3,6-di-O-benzyl-2-désoxy- α -D-glucopyranoside (8). — Le composé **7** (223 mg) est débzoylé à la température ambiante durant une nuit par une solution méthanolique de méthylate de sodium 0,2M (10 ml). La solution est alors neutralisée par agitation avec de la résine Dowex 50 W-X8 (forme H^+) qui est ensuite éliminée par essorage. Le filtrat est évaporé et le résidu, cristallisé dans le mélange acétate d'éthyle-éther, donne **8** (160 mg, 87,5%), p.f. 145–145,5°; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 114^\circ$ (c 1, chloroforme); spectre i.r. : $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ 3520 (OH), 3350 (NH), 1650 (Amide I), 1550 (Amide II), 730 et 695 cm^{-1} (Ph).

Anal. Calc. pour $\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{NO}_6$: C, 70,85; H, 6,77; N, 2,85. Trouvé : C, 70,95; H, 6,80; N, 2,78.

Benzyl-2-acétamido-6-O-benzoyl-3-O-benzyl-2-désoxy- α -D-glucopyranoside (9). — À une solution d'imidazole (1,255 g) dans du dichlorométhane anhydre (20 ml) est rapidement ajoutée, en une fois, une solution de chlorure de benzoyle (1,26 g) dans du dichlorométhane (2 ml). Après 15 min à +5°, le chlorhydrate d'imidazole formé est essoré et lavé avec du dichlorométhane (8 ml). Les filtrats sont combinés, concentrés sous vide jusqu'à un volume de 10 ml, la solution obtenue étant immédiatement ajoutée à une solution du composé **3** (3 g) dans du nitrométhane anhydre (50 ml). L'ensemble est chauffé à reflux, à l'abri de l'humidité, durant 60 h. Après refroidissement à la température ambiante, le mélange réactionnel est filtré, le filtrat est évaporé à sec et le résidu est dissous dans du chloroforme (150 ml) qui est lavé successivement avec une solution aqueuse à 5% d'hydrogénocarbonate de sodium, avec de l'eau, séché sur sulfate de sodium, filtré et évaporé. Le résidu, cristallisé deux fois dans de l'acétate d'éthyle, donne **9** (3,13 g, 84%), p.f. 197–198°; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 105^\circ$ (c 1, chloroforme); spectre i.r. : $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ 3550 (OH), 3360 (NH), 1710 (Bz), 1640 (Amide I), 1560 (Amide II) et 705 cm^{-1} (Ph).

Anal. Calc. pour $\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{NO}_7$: C, 68,91; H, 6,18; N, 2,77. Trouvé : C, 69,09; H, 6,03; N, 2,94.

Benzyl-2-acétamido-6-O-benzoyl-3-O-benzyl-2-désoxy-4-O-tétrahydropyranyl- α -D-glucopyranoside (10). — Une solution du benzoate **9** (1 g) dans du *p*-dioxanne anhydre (15 ml) contenant du dihydropyranne (0,6 ml) et de l'acide *p*-toluènesulfonique (10 mg) est agitée pendant 1 h à température ambiante et à l'abri de la lumière, puis diluée avec du chloroforme (80 ml). Le mélange réactionnel est lavé successivement avec une solution aqueuse à 5% d'hydrogénocarbonate de sodium et avec de l'eau, séché sur sulfate de sodium, filtré et évaporé. Le résidu, cristallisé deux fois dans de l'éther, donne **10** (1,07 g, 92%), p.f. 153–154°; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 112^\circ$ (c 1, chloroforme); homogène en c.c.m. (chloroforme-méthanol, 24:1, v/v); spectre i.r. : $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ 3350 (NH), 1725 (Bz), 1640 (Amide I), 1550 (Amide II) et 705 cm^{-1} (Ph).

Anal. Calc. pour $\text{C}_{34}\text{H}_{39}\text{NO}_8$: C, 69,25; H, 6,67; N, 2,38. Trouvé : C, 69,19; H, 6,56; N, 2,34.

Benzyl-2-acétamido-3,6-di-O-benzyl-2-désoxy-4-O-tétrahydropyrannyl- α -D-glucopyranoside (11). — Le benzoate **10** (2,75 g) est débenzoylé à l'aide d'une solution méthanolique de méthylate de sodium 0,1M (10 ml), à la température ambiante. Au bout de 1 h, un examen par c.c.m. (chloroforme-méthanol, 24:1, v/v) montre la disparition totale du benzoate **10** au profit de deux composés (les deux isomères tétrahydropyrannylés). Le mélange réactionnel est alors concentré au tiers de son volume, dilué avec du chloroforme (150 ml), lavé avec de l'eau, séché sur sulfate de magnésium, filtré et évaporé. Le résidu solide blanc obtenu (2,3 g) — qui donne quantitativement le dérivé **3** par traitement à l'acide acétique à 60 % — est dissous dans du *N,N*-diméthylformamide anhydre (30 ml), la solution étant agitée durant 2,5 h à la température ambiante en présence de baryte (4 g), d'hydroxyde de baryum octahydraté (1,2 g) et de bromure de benzyle (1,5 ml). Après dilution avec du chloroforme (100 ml), essorage et lavage des sels avec du chloroforme, les filtrats sont joints, soigneusement lavés avec de l'eau, séchés sur sulfate de magnésium, filtrés et évaporés. Le résidu, cristallisé deux fois dans un mélange acétate d'éthyle-éther, donne **11** (2,25 g, 84 % à partir de **10**), p.f. 118–120°; $[\alpha]_D^{20} + 130^\circ$ (c 1, chloroforme); homogène en c.c.m. (chloroforme-méthanol, 24:1, v/v); spectre i.r. : $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ 3340 (NH), 1650 (Amide I), 1550 (Amide II), 730 et 695 cm^{-1} (Ph).

Anal. Calc. pour $\text{C}_{34}\text{H}_{41}\text{NO}_7$: C, 70,93; H, 7,18; N, 2,43. Trouvé : C, 70,77; H, 7,06; N, 2,36.

Benzyl-2-acétamido-3,6-di-O-benzyl-2-désoxy- α -D-glucopyranoside (8). — Le composé **11** (2 g) est dissous à chaud (bain-marie) dans de l'acide acétique à 60 % (30 ml), la solution obtenue étant aussitôt refroidie à la température ambiante et évaporée. Les dernières traces d'acide acétique sont éliminées par des évaporations avec de l'eau. Le résidu, cristallisé deux fois dans le mélange acétate d'éthyle-éther, donne **8** (1,55 g, 91 %).

Benzyl-2-acétamido-3,4-di-O-benzyl-2-désoxy-6-O-triphénylméthyl- α -D-glucopyranoside (12). — Le benzyl-2-acétamido-2-désoxy- α -D-glucopyranoside¹² (1,5 g) est tritylé à l'abri de l'humidité durant 1 h à 100°, à l'aide de chlorure de triphénylméthyle (1,4 g) dans de la pyridine anhydre (10 ml). Après refroidissement à la température ambiante, le mélange réactionnel est versé dans une solution aqueuse glacée (10 %, p/v) d'hydrogénosulfate de potassium, qui est ensuite extraite au chloroforme. Les extraits chloroformiques sont lavés avec de l'eau, séchés sur sulfate de magnésium, filtrés et évaporés. Le résidu (3,05 g, 88 %) étant dissous dans du *N,N*-diméthylformamide anhydre (15 ml), la solution est agitée durant deux jours à température ambiante en présence de baryte (3,5 g), d'hydroxyde de baryum octahydraté (1,35 g) et de bromure de benzyle (4 ml). Le milieu est ensuite dilué avec du chloroforme (50 ml), essoré et le filtrat évaporé. Le résidu est chromatographié sur une colonne de gel de silice (160 g) (chloroforme-éther, 9:1, v/v); les fractions pures sont jointes et évaporées. Le résidu, cristallisé dans un mélange éther-éther de pétrole, donne **12** (1,58 g, 45 %), p.f. 161–162,5°; $[\alpha]_D^{20} + 82^\circ$ (c 0,65, chloroforme); spectre i.r. : $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ 3240 (NH), 1640 (Amide I), 1550 (Amide II), 740 et 695 cm^{-1} (Ph).

Anal. Calc. pour $C_{48}H_{47}NO_6$: C, 78,55; H, 6,46; N, 1,91. Trouvé : C, 78,63; H, 6,48; N, 1,82.

Benzyl-2-acétamido-3,4-di-O-benzyl-2-désoxy- α -D-glucopyranoside (13). — Le composé tritylé **12** (1,58 g) est dissous dans de l'acide acétique (6 ml). Après refroidissement à 0°, une solution saturée de gaz bromhydrique dans de l'acide acétique (1,5 ml) est ajoutée, l'ensemble étant agité à 0° pendant 2 min. Le précipité de bromure de triphénylméthyle est alors essoré et lavé à l'eau glacée (20 ml). Le filtrat et les eaux de lavage sont joints et extraits au chloroforme. Les extraits chloroformiques sont lavés avec de l'eau, séchés sur sulfate de magnésium, filtrés et évaporés. Le résidu, cristallisé dans de l'éthanol, donne **13** (850 mg, 80 %), p.f. 204–205°; $[\alpha]_D^{20} +121^\circ$ (c0,73, chloroforme); spectre i.r. : $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ 3480 (épaule, OH), 3320 (NH), 1650 (Amide I), 1550 (Amide II), 720 et 790 cm^{-1} (Ph).

Anal. Calc. pour $C_{29}H_{33}NO_6$: C, 70,85; H, 6,77; N, 2,85. Trouvé : C, 70,86; H, 6,62; N, 2,99.

RÉFÉRENCES

- 1 K. HEYNS, K. PROPP, R. HARRISON ET H. PAULSEN, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2655–2663.
- 2 M. A. E. SHABAN ET R. W. JEANLOZ, *Carbohydr. Res.*, 20 (1971) 399–405.
- 3 A. KLEMER ET U. KRASKA, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 431–433.
- 4 Y. RABINSOHN, A. J. ACHER ET D. SHAPIRO, *J. Org. Chem.*, 38 (1973) 202–204.
- 5 F. SCHMITT ET P. SINAÏ, *Carbohydr. Res.*, 29 (1973) 99–111.
- 6 T. OKUYAMA, *Tohoku J. Exp. Med.*, 68 (1958) 313–317.
- 7 J. KISS ET P. C. WYSS, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 3055–3058.
- 8 A. LIIV, J. HILDESHEIM, U. ZEHAVI ET N. SHARON, *Chem. Commun.*, (1973) 668–669.
- 9 K. HEYNS, R. HARRISON ET H. PAULSEN, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 271–279.
- 10 I. DYONG ET F. WERNER, *Carbohydr. Res.*, 27 (1973) 273–277.
- 11 P. H. GROSS ET R. W. JEANLOZ, *J. Org. Chem.*, 32 (1967) 2759–2763.
- 12 M. L. SHULMAN ET A. YA. KHORLIN, *Carbohydr. Res.*, 27 (1973) 141–147.