

le réactif est immobilisé du côté axial du carbonyle<sup>8)</sup>. C'est probablement d'une manière analogue que s'expliquerait la stéréospécificité d'action de l'iodure de méthyl-magnésium sur le penta-O-acétyl-scylo-ms-inosose qui conduit presque uniquement au mytilitol (attaque du côté axial du carbonyle<sup>9)</sup>).

#### RÉSUMÉ

L'auteur recommande l'emploi du bloc MAQUENNE pour la détermination des F. des dérivés acylés des inososes, en raison des complications dues à l'emploi de capillaires de verre. Le mécanisme de la réduction au moyen du borohydrure de sodium du penta-O-acétyl-scylo-ms-inosose en penta-O-acétyl-scyllitol est discuté.

Genève, Laboratoires de chimie biologique et  
organique spéciale de l'Université

---

<sup>8)</sup> La liaison entre l'ion  $\text{BH}_4^-$  et les deux C déficients en électrons pourrait être de nature analogue à celle qui unit les borines dans les polyboranes (Resonanz-Brückenbindung); cf. A. T. HOLLEMAN - E. WIBERG, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 34-36<sup>e</sup> éd., p. 367, W. de Gruyter & Co., Berlin 1955.

<sup>9)</sup> TH. POSTERNAK, Helv. 27, 457 (1944).

---

## 259. Recherches dans la série des cyclitols XXXI Sur l'aromatisation des inososes

par Th. Posternak et J. Deshusses

(5 X 61)

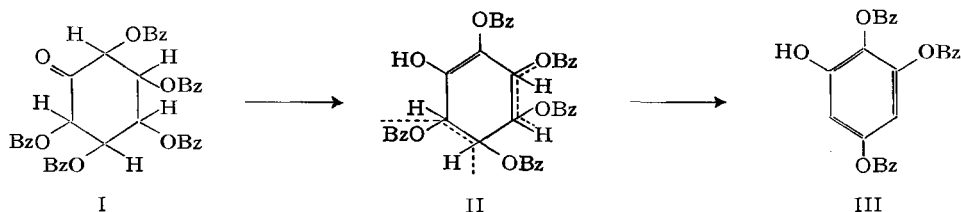
Sous forme de dérivés acylés, deux inososes se convertissent avec une facilité remarquable en polyphénol; cette aromatisation présente un certain intérêt car il n'est pas exclu qu'elle se produise également dans la nature. On a en effet montré que les dérivés penta-acylés du scylo-ms-inosose<sup>1)</sup> et de l'épi-ms-inosose<sup>2)</sup> subissent, sous l'action de bases faibles (pyridine, acétate de sodium) une élimination de 2 molécules d'acide en se transformant en dérivés du tétrahydroxy-1,2,3,5-benzène: c'est ainsi qu'en acétylant les inososes en présence de ces catalyseurs basiques on obtient uniquement le dérivé tétra-acétylé du phènététrol. A partir du penta-O-benzoyl-scylo-ms-inosose et du penta-O-benzoyl-épi-ms-inosose, il se forme d'autre part, sous l'action de ces réactifs basiques, un dérivé tri-O-benzoylé du phènététrol; traité par le diazométhane, ce dérivé a fourni un éther monométhyle qui, par voie synthétique, a été identifié au méthoxy-1-tri-benzoyloxy-2,3,5-benzène. Attribuant ainsi au tribenzoate de phènététrol la structure III (hydroxy-1-tribenzoyloxy-2,3,5-benzène), l'un de nous<sup>2)</sup> avait formulé de la manière suivante le mécanisme

---

<sup>1)</sup> TH. POSTERNAK, Helv. 24, 1045 (1941).

<sup>2)</sup> TH. POSTERNAK, Helv. 79, 1333 (1936).

d'aromatisation des penta-benzoyl-inososes I en admettant comme produit intermédiaire un composé énoïque II :



Des expériences effectuées plus récemment nous ont permis de saisir des produits intermédiaires de ces aromatisations, ce qui nous a amenés à modifier le schéma précédent.

Nous avons observé autrefois que sous l'action de l'alcalinité des capillaires de verre ordinaire, il se produit une décomposition avec perte d'acide acétique et abaissement du point de fusion du penta-O-acétyl-scylo-ms-inosose (VIII)<sup>1)3)</sup>. Se basant sur cette observation, ANGYAL & ANDERSON<sup>4)</sup> ont indiqué brièvement que, chauffé en présence de poudre de verre, le penta-acétate VIII fournit un composé auquel, sans donner de détails, ils attribuent la formule X. Plus récemment, STAVANEC & KATES<sup>5)</sup> ont indiqué que, lorsque les dérivés penta-O-acétylés des scylo- et épi-ms-inososes sont agités en atmosphère d'hydrogène en présence d'oxyde de platine, il ne se produit pas d'hydrogénation mais que, sous l'effet de l'alcalinité du catalyseur, il se forme des composés (voir plus loin) de structure X. Ces expériences n'apparaissent guère comme reproductibles. Le succès de celle d'ANGYAL<sup>4)</sup> dépend de la nature du verre employé; d'autre part, opérant dans les conditions indiquées par STAVANEC & KATES<sup>5)</sup>, nous n'avons observé, comme autrefois ISELIN<sup>6)</sup>, qu'une hydrogénation normale du penta-acétyl-inosose.

Indépendamment de ces auteurs, nous avons obtenu, par une méthode parfaitement reproductible, un composé sans doute identique aux précédents. Le penta-O-acétyl-scylo-ms-inosose (VIII) et le penta-O-acétyl-épi-ms-inosose (XII) respectivement, chauffés à reflux dans le méthanol absolu en présence de méthylate de sodium  $1,6 \cdot 10^{-3}N$ , fournissent avec un rendement de 44–50% un même composé  $C_{14}H_{16}O_9$ , résultant de l'élimination d'une molécule d'acide acétique, de F. 112–113° (capillaire Pyrex) et 116–117° (bloc MAQUENNE). STAVANEC & KATES<sup>5)</sup>, dans les conditions mentionnées plus haut, avaient obtenu à partir des penta-acétates de scylo- et épi-ms-inososes des composés  $C_{14}H_{16}O_9$  de F. resp. 114–115° et 106,5–107,5°, qu'ils considèrent, malgré la divergence des F., comme identiques par comparaison de leurs spectres UV. et IR. Ces auteurs s'étaient basés avant tout sur ces spectres, qui indiquent la présence d'une cétone  $\alpha, \beta$ -éthylénique, pour attribuer à leurs composés la structure X.

<sup>3)</sup> P. FLEURY, J. LECOQ & TH. POSTERNAK, Bull. Soc. chim. France 1954, 1107.

<sup>4)</sup> S. J. ANGYAL & M. E. SMITH, d'après S. J. ANGYAL & L. ANDERSON, Adv. in Carbohydrate Chemistry 14, 179 (1959).

<sup>5)</sup> N. Z. STAVANEC & M. KATES, J. org. Chemistry 26, 912 (1961).

<sup>6)</sup> B. ISELIN, J. Amer. chem. Soc. 71, 3822 (1949).

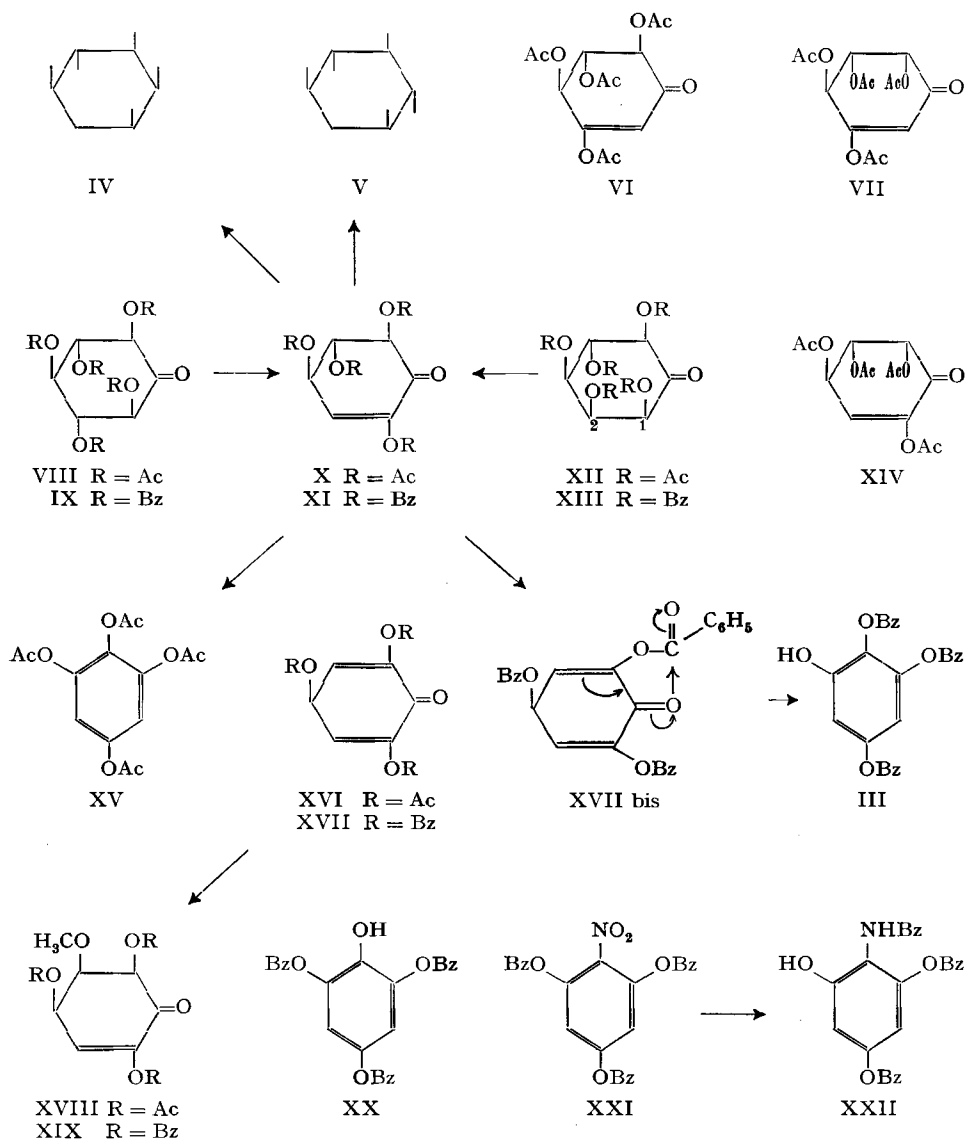
De notre côté, nous sommes arrivés également à la formule X en nous fondant sur des considérations non seulement spectroscopiques mais encore purement chimiques qui nous paraissent plus rigoureuses.

La formation d'un même composé cétonique  $\alpha,\beta$ -éthylénique par élimination d'une molécule d'acide acétique à partir des dérivés penta-acétylés soit du scyllo-ms-inosose (VIII), soit de l'épi-ms-inosose (XII), laisse le choix entre les formules VI et X. Si l'on admet que la configuration d'un carbone asymétrique voisin du groupe carbonyle a pu être modifiée par suite d'une énolesation intermédiaire, il faudrait encore envisager les formules VII et XIV. Soumis à l'hydrogénation catalytique en présence d'oxyde de platine dans l'alcool absolu ou dans l'acide acétique glacial, notre composé  $C_{14}H_{16}O_9$  consomme 3,5-4,0 moles  $H_2$  au lieu de 2 moles  $H_2$  attendues. On obtient ainsi des mélanges complexes. Après hydrogénation dans l'alcool, on peut toutefois déceler par chromatographie sur papier des cyclohexane-triols et -tétrols dont la formation par hydrogénéolyse explique, en partie tout au moins, la consommation exagérée d'hydrogène. Il se forme en outre des cyclohexane-pentols dont deux ont pu être isolés et identifiés: le cyclohexane-pentol-1,3,5/2,4 (désoxy-scyllitol) (V) et le cyclohexane-pentol-1,2,3,5/4(6) (IV). La formation de ces deux pentols résultant d'une hydrogénation du carbonyle et de la double liaison éthylénique n'est compatible qu'avec la formule X qui se trouve ainsi définitivement établie.

En traitant par le méthylate de sodium dans les mêmes conditions que ci-dessus le penta-O-benzoyl-épi-ms-inosose XIII, on obtient un composé  $C_{34}H_{24}O_9$  auquel, par analogie, il faut attribuer la configuration d'une tétrabenzoyloxy-cyclohexénone XI. Une transformation analogue du penta-O-benzoyl-scyllo-ms-inosose (IX) n'a pu être réalisée en raison de la trop faible solubilité du produit.

La formation des composés X et XI resp. à partir du penta-acétyl- et du penta-benzoyl-épi-ms-inosose (XII et XIII) comporte le départ aisé d'un reste acyloxy axial en 2 et d'un proton axial voisin en 1 par un processus d'élimination E2. Dans le cas des penta-acyl-scyllo-ms-inososes VIII et IX qui ne contiennent pas de reste acyloxy en *trans* par rapport à un hydrogène fixé à un carbone voisin, il interviendrait peut-être un processus  $E_1$  avec formation intermédiaire d'un ion carbonium.

Traité par l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium, la tétra-acétoxy-cyclohexénone X se convertit en tétra-acétoxy-1,2,3,5-benzène (XV). Ce composé X apparaît ainsi comme un produit intermédiaire de l'aromatisation des penta-O-acétyl-inososes qui doit alors s'effectuer encore par l'intermédiaire d'un deuxième produit XVI dérivé d'une cyclohexadiénone, pour donner le squelette du phénététrol. D'autre part, l'action de l'acétate de sodium dans l'acide acétique glacial sur la tétrabenzoyloxy-cyclohexénone XI fournit un tribenzoyl-hydroxy-benzène identique à celui qu'on obtient à partir des penta-O-benzoyl-inososes. Le composé XI, ainsi qu'un produit XVII dérivé d'une cyclohexadiénone, apparaissent ainsi eux aussi comme des intermédiaires de l'aromatisation qui, à première vue, devrait aboutir à l'hydroxy-1-tribenzoyloxy-2,3,5-benzène (XX). Comme indiqué plus haut, on avait attribué au tribenzoyloxy-phénol obtenu la structure III, en se basant sur la nature de son produit de méthylation par le diazométhane. On peut toutefois se demander s'il ne s'agirait pas en réalité du composé XX qui, par migration de ben-



zoyle lors de la méthylation, aurait donné naissance au dérivé méthylé de la substance III. Nous avons donc soumis le tribenzoyloxy-phénol à un nouvel examen en employant comme substance de comparaison l'hydroxy-1-dibenzoyloxy-3,5-benzoylamino-2-benzène (XXII) obtenu par réduction du tri-O-benzoyl-mono-nitro-phloroglucinol (XXI) accompagnée de migration O → N d'un reste benzoyle. La facilité de copulation des deux produits plaide nettement en faveur de la constitution III indiquée. Nous avons d'ailleurs pu préparer à partir de ce composé, par traitement à l'acide diazobenzènesulfonique, un dérivé mono-azoïque. La formation du produit III à partir du dérivé intermédiaire XVII s'expliquerait alors par un mé-

canisme (XI  $\rightarrow$  XVII bis  $\rightarrow$  III) qui comporte une *migration d'un groupe benzoylium sur l'oxygène du carbonyle* fortement polarisé de l'intermédiaire XVII bis.

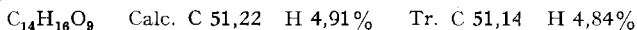
Si l'on soumet les penta-O-acétyl-inososes VIII et XII ou la tétra-acétoxy-cyclohexénone X à une action plus énergique du méthylate de sodium (30 min d'ébullition en présence de méthylate 2·10<sup>-2</sup>N, il se forme un composé C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> contenant un reste méthoxyle. On obtient, en traitant dans les mêmes conditions le penta-O-benzoyl-épi-ms-inosose (XIII), un composé analogue C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub> contenant lui aussi un reste méthoxyle. Le premier des deux produits ne se laisse pas aromatiser par traitement au moyen de l'acétate de sodium dans l'acide ou l'anhydride acétique. D'après leurs spectres UV. et IR., ces deux composés méthoxylés représentent des cétones  $\alpha,\beta$ -éthyléniques. Nous leur attribuons les structures XVIII et XIX en supposant qu'ils résultent d'une addition d'alcool méthylique aux intermédiaires XVI et XVII. Le spectre UV. du produit XVIII est d'ailleurs voisin de celui du composé X.

Les microanalyses ont été effectuées par M. le D<sup>r</sup> K. EDER, Ecole de Chimie, Genève. Les spectres IR. ont été déterminés au moyen d'un appareil PERKIN-ELMER mod. 21 au laboratoire de chimie physique de l'Université de Genève (Dir. prof. B. SUSZ).

### Partie expérimentale<sup>7)</sup>

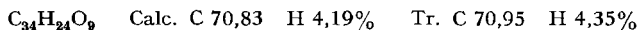
*Tétra-acétoxy-cyclohexénone X.* 500 mg (1,29 mmoles) de penta-O-acétyl-scylo-ms-inosose (VIII) finement pulvérisés sont suspendus dans 25 ml de méthanol absolu. On ajoute 0,4 ml d'une solution 0,1N de méthylate de sodium dans le méthanol absolu et maintient 20 min à l'ébullition à reflux à l'abri de l'humidité de l'air. Le produit de départ passe rapidement en solution. On évapore à sec dans le vide à basse température et recristallise dans 3 ml d'éthanol absolu; obtenu 210 mg. Après deux nouvelles recristallisations, on obtient 188 mg d'un produit ayant les F. suivants: 110–112° (capillaire de verre ordinaire); 112–113° (capillaire Pyrex); 116–117° (corr., bloc MAQUENNE).

A partir du penta-acétate d'épi-ms-inosose XII, on obtient dans les mêmes conditions et avec les mêmes rendements un produit identique au précédent par ses F., ses F. de mélange et ses spectres UV. et IR. Le spectre UV. (alcool) comporte deux maxima à 227 m $\mu$  (lg  $\epsilon$  = 3,975) et à 310 m $\mu$  (lg  $\epsilon$  = 1,475); ce dernier maximum rend probable la présence d'un groupe cétonique  $\alpha,\beta$ -éthylénique.



La substance reste inaltérée après traitement par l'anhydride acétique en présence de ZnCl<sub>2</sub>. En présence d'acétate de sodium, on obtient du tétra-acétoxy-1, 2, 3, 5-benzène (voir plus loin).

*Tétrabenzoyloxy-cyclohexénone XI.* 750 mg de penta-O-benzoyl-épi-ms-inosose (1,07 mmole) sont suspendus dans 42 ml de méthanol absolu. Après introduction de 0,6 ml d'une solution 0,1N de méthylate de sodium dans le méthanol absolu, on traite 25 min à l'ébullition à reflux. On évapore à sec sous vide à basse température. Après une recristallisation dans l'alcool, on obtient 307 mg; après 4 recristallisations, on obtient 186 mg de F. 163° (bloc MAQUENNE).



*Hydrogénation de la tétra-acétoxy-cyclohexénone X. Isolement des cyclohexane-pentols IV et V.* La tétra-acétoxy-cyclohexénone X (de 400 à 500 mg) est hydrogénée en solution dans 24 parties d'alcool, à pression et à température ordinaires, en présence de 40% de son poids d'oxyde de platine. La consommation d'hydrogène atteint 4 moles H<sub>2</sub> par mole de substance.

Le filtrat du platine est évaporé à sec dans le vide. Une partie aliquote du résidu est dés-acétylée par la méthode de ZEMPLEN, par un traitement de 30 min à l'ébullition à reflux avec une trentaine de parties d'une solution 7·10<sup>-3</sup>N de méthylate de sodium dans le méthanol absolu. On procède ensuite à une chromatographie sur papier (papier WHATMAN No. 1, acétone-eau 78:22). On observe ainsi 3 taches: le R<sub>f</sub> de la tache supérieure (0,56) coïncide avec ceux des cyclohexane-

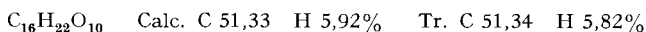
<sup>7)</sup> Sauf indication contraire, les F. ne sont pas corrigés.

pentols-1,2,3,5/4(6) (IV) et -1,3,5/2,4(V) employés comme substances de référence. La tache médiane a un Rf de 0,64 analogue à celui d'un cyclohexane-tétrol tel que le dihydro-conduritol. Le Rf de la tache inférieure (0,73) est enfin le même que celui d'un cyclohexane-1,2,3-triol. Il a été possible d'isoler deux cyclohexane-pentols par les modes opératoires suivants:

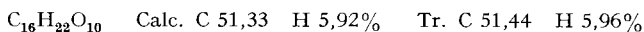
a) Tout le produit d'hydrogénation a été désacétylé comme indiqué ci-dessus d'après ZEMPLEN. Après concentration dans le vide, on observe une cristallisation lors de certaines opérations. La substance est recristallisée par dissolution dans 5 parties d'eau suivie d'addition d'alcool et fond alors à 206–209°. Il s'agit d'un échantillon encore impur de cyclohexane-pentol-1,2,3,5/4(6); par acétylation (anhydride acétique et chlorure de zinc), on le transforme en dérivé penta-acétylé fondant à 141–143° ainsi que son mélange avec un échantillon authentique de penta-O-acétyl-cyclohexane-pentol-1,2,3,5/4(6)<sup>8)</sup>.

b) Le produit d'hydrogénation dépose des cristaux par concentration dans le vide (24 mg à partir de 400 mg de produit de départ). F. après recristallisation dans l'alcool: 109–112°. Il s'agit d'un tétra-acétyl-cyclohexane-pentol qui a été soumis directement à une peracétylation (anhydride acétique et chlorure de zinc). On obtient ainsi de nouveau le dérivé penta-acétylé du cyclohexane-pentol-1,2,3,5/4(6) de F. et F. de mélange 144–145°.

c) Les premières solutions-mères obtenues en a) ou en b) sont évaporées à sec. Les résidus sont soigneusement desséchés sous vide poussé et acétylés en présence d'une partie d'acétate de sodium anhydre, par 5 min d'ébullition avec de l'anhydride acétique. Le mélange est versé dans l'eau glacée; il se forme rapidement un précipité cristallin (100 mg à partir de 500 mg de produit de départ X) fondant après 3 recristallisations dans l'alcool à 187,5–189° ainsi que son mélange avec le penta-O-acétyl-cyclohexane-pentol-1,3,5/2,4<sup>1)</sup>.



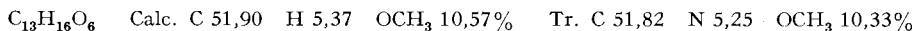
Les solutions aqueuses provenant de la précipitation du produit brut d'acétylation précédent sont abandonnées plusieurs jours à la glacière. Il se dépose lentement un produit cristallin (10 mg) qui, après recristallisation dans un peu d'alcool, est identifié par son F. de 143–145° et par le F. de mélange avec le penta-acétate de cyclohexane-pentol-1,2,3,5/4(6)<sup>8)</sup>.



*Tétra-acétoxy-1,2,3,5-benzène (XV) à partir de la tétra-acétoxy-cyclohexénone X.* On chauffe 5 min à l'ébullition à reflux un mélange de 40 mg de tétra-acétoxy-cyclohexénone X, de 40 mg d'acétate de sodium fraîchement fondu et de 0,3 ml d'anhydride acétique. Après refroidissement, le mélange est jeté dans l'eau; le produit précipité donne, par recristallisation dans 5 parties d'alcool, 27 mg de tétra-acétoxy-1,2,3,5-benzène<sup>2)</sup> de F. et F. de mélange 106–107°.

*Hydroxy-1-tribenzoyloxy-2,3,5-benzène (III) à partir de la tétrabenzoyloxy-cyclohexénone XI.* 80 mg de composé XI sont traités 5 min à l'ébullition à reflux par un mélange de 0,6 ml d'acide acétique glacial et 80 mg d'acétate de sodium fraîchement fondu. On jette dans 4 ml d'eau glacée et essore le précipité après un repos de 2 h à 0°: obtenu 65 mg. Après recristallisation dans 12 parties d'alcool, on obtient 52 mg de produit fondant en capillaire de verre Pyrex à 181–182° de même que son mélange avec l'hydroxy-1-tribenzoyloxy-2,3,5-benzène préparé à partir du penta-O-benzoyl-épi-ms-inosose<sup>2)</sup>. Les deux produits ont encore été identifiés par leurs spectres IR.

*Méthoxy-triacétoxy-cyclohexénone (XVIII). – A) A partir du penta-O-acétyl-scylo-ms-inosose:* 500 mg de penta-acétyl-scylo-ms-inosose sont suspendus dans 20 ml de méthanol absolu. On ajoute 5,5 ml d'une solution 0,1N de méthylate de sodium dans le méthanol absolu et maintient 30 min à l'ébullition à reflux. On évapore à sec sous vide à basse température. Après recristallisation dans l'alcool absolu, on obtient 128 mg de F. 118–121°. Le produit représente un mélange. Pour isoler le composant principal, on traite le produit 2–3 min à l'ébullition par 0,75 ml d'anhydride acétique en présence de  $\text{ZnCl}_2$ , ce qui permet d'éliminer des produits accessoires. Après reprise par l'eau, la substance précipitée est recristallisée dans l'alcool: 93 mg de F. 129–129,5° (capillaire Pyrex ou de verre ordinaire). Le spectre UV. (alcool) comporte deux maxima à 223  $m\mu$  ( $\lg \epsilon = 4,03$ ) et à 340  $m\mu$  ( $\lg \epsilon = 1,84$ ). Le produit reste inaltéré après traitement par l'acide ou l'anhydride acétiques en présence d'acétate de sodium.



<sup>8)</sup> E. L. MAY & E. MOSETTIG, J. org. Chemistry 14, 1140 (1949).

B) *A partir de la tétra-acétoxy-cyclohexénone X*. 100 mg de composé X sont traités par le méthylate de sodium dans le méthanol absolu dans les conditions indiquées en A. Le produit de réaction est isolé comme ci-dessus. Obtenu 20,3 mg de F. 127–128° identifiés par le F. de mélange avec la substance préparée en A.

*Méthoxy-tribenzoyloxy-cyclohexénone XIX*. 150 mg de pentabenzate d'épi-ms-inosose sont suspendus dans 8,4 ml de méthanol anhydre. On ajoute 1,35 ml d'une solution 0,1N de méthylate de sodium dans le méthanol absolu et maintient 30 min à l'ébullition à reflux. Après séjour à la glacière, la solution dépose des cristaux (28 mg) de F. 206–208° qui sont recristallisés dans 250 parties d'alcool. F. 213–213,5°.

$C_{28}H_{22}O_8$  Calc. C 69,13 H 4,56  $OCH_3$  6,38% Tr. C 69,14 H 4,79  $OCH_3$  6,59%

*Tri-O-benzoyl-nitrophloroglucinol*. Ce composé a été préparé par traitement dans les conditions habituelles du mononitrophloroglucinol par le chlorure de benzoyle (3,3 mol.) dans la pyridine anhydre. Après plusieurs recristallisations dans 100 parties d'alcool, le produit F. 147°.

$C_{27}H_{17}O_8N$  Calc. N 2,89% Tr. N 3,01%

*Hydroxy-1-dibenzoyloxy-3,5-benzoylamino-2-benzène (XXII)*. 54 mg de tri-O-benzoyl-nitrophloroglucinol sont dissous dans 3 ml d'acide acétique glacial. On ajoute 650 mg de poudre de zinc traitée préalablement à froid durant 2 h par HCl 2N et lavée. Le mélange est maintenu 2 h à l'ébullition à reflux. On essore et lave à l'acide acétique le zinc non dissous et jette le filtrat dans 10 vol. d'eau glacée. Le précipité formé est cristallisé 2 fois dans 30 parties d'alcool. Obtenu 15 mg, F. 197–198°.

$C_{27}H_{19}O_8N$  Calc. C 71,51 H 4,22 N 3,08% Tr. C 71,60 H 4,19 N 3,31%

*Essais de copulation*. Des essais préliminaires de copulation ont été effectués de la manière suivante: la substance dissoute dans la pyridine à 50% est traitée dans la glace par du sulfate de p-nitrobenzène-diazonium ou de l'acide diazobenzènesulfonique. On observe une coloration rouge intense avec le tribenzoyloxyphénol III et avec le dibenzoyloxy-benzoylamino-phénol XXII. Les résultats sont par contre négatifs avec le tribenzoyl-nitrophloroglucinol (XXI) et avec le tétra-acétoxy-benzène XV.

*Composé azoïque à partir de III*. 91 mg de tribenzoyloxyphénol III sont dissous dans 0,5 ml de pyridine; on ajoute encore 1 ml de mélange pyridine- $H_2O$  (1:1) et introduit à 0° une solution de 92 mg d'acide diazobenzènesulfonique dans 2,5 ml du mélange pyridine- $H_2O$ . On laisse  $\frac{1}{2}$  h à 0°. Un léger précipité est éliminé par centrifugation. Le liquide est ensuite acidifié avec précaution à 0° par HCl 10N. Le précipité rouge-orange formé (101 mg) est recueilli par centrifugation et lavé avec HCl dilué. On le purifie par des dissolutions dans le carbonate de sodium dilué suivies d'acidification.

$C_{38}H_{22}O_{10}N_2S$  Calc. N 4,38% Tr. N 4,18%

## RÉSUMÉ

Les conversions, catalysées par les bases, des dérivés penta-acylés du scyllo-ms-inosose et de l'épi-ms-inosose en dérivés du tétrahydroxy-1,2,3,5-benzène comportent comme intermédiaire une tétra-acyloxy-cyclohexénone. On en déduit un mécanisme de ces aromatisations.

Genève, Laboratoires de chimie biologique et  
organique spéciale de l'Université