

This article was downloaded by:

On: 23 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Journal of Carbohydrate Chemistry

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713617200>

Activation de la Ponction Hydroxyle Anomere via les Sels d'Iminium. O-Glycosylation des Tri-O-benzyl-2,3,5-D-arabino et -ribotorannoses

Vassilis Dourtoglou^a; Bernard Gross^a

^a Université de Nancy I, Faculté des Sciences Laboratoire de Chimie Organique III, Vandoeuvre-les-Nancy Cédex

To cite this Article Dourtoglou, Vassilis and Gross, Bernard(1983) 'Activation de la Ponction Hydroxyle Anomere via les Sels d'Iminium. O-Glycosylation des Tri-O-benzyl-2,3,5-D-arabino et -ribotorannoses', *Journal of Carbohydrate Chemistry*, 2: 1, 57 – 73

To link to this Article: DOI: 10.1080/07328308308058809

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/07328308308058809>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

ACTIVATION DE LA FONCTION HYDROXYLE ANOMERE VIA LES SELS
D'IMINIUM. O-GLYCOSYLATION DES TRI-O-BENZYL-2,3,5-D-
ARABINO ET -RIBOFURANNOSSES

Vassilis Dourtoglou et Bernard Gross

Université de Nancy I, Faculté des Sciences
Laboratoire de Chimie Organique III, ERA CNRS 558
B.P. 239, 54506 Vandoeuvre-les-Nancy Cédex

Received March 18, 1983

ABSTRACT

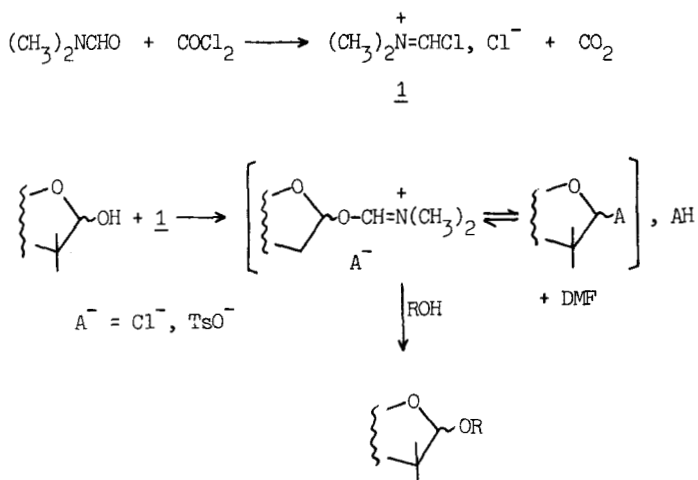
The glycosylation reaction based upon anomeric free hydroxyl group activation by its transformation into an alkoxyiminium salt by the action of the N,N-dimethylformamide/phosgene complex has been extended to the pentofuranose series. The mechanism of this glycosylation is discussed. Nine glycosides have been prepared.

INTRODUCTION

En 1923, Vilsmeier et Haack¹ mettaient en évidence la formation de sels d'iminium lors de l'action du phosgène sur des amides. Ces sels réagissent avec les alcools² en donnant des sels d'alkoxyiminium puis les chlorures d'alkyle correspondants³ et donnent, ainsi que les sels d'alkoxyiminium, des équilibres de type acide-base avec la N,N-diméthylformamide.^{3,4} Il nous a semblé intéressant d'envisager la synthèse de O-glycosides par activation de l'hydroxyle anomère libre selon ce processus. En effet, bien des réactions

de couplage d'oses ne possédant pas de groupe participant en C-2⁵ font appel, directement ou indirectement, à de tels groupes placés en position anomérique : halogénures, groupes sulfonium, phosphonium, ammonium ou imidates.^{6-9, 17, 18}

Dans une communication préliminaire¹⁰ nous avons présenté le principe de cette nouvelle activation de l'hydroxyle hémiacétalique des oses :

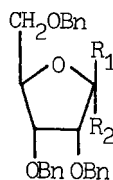
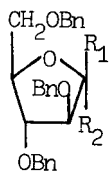


SCHEMA I

Dans ce travail, concernant le mannose, nous avons mis en évidence par voies chimique et spectroscopique^{10,11} l'existence de sels d'alkoxyiminium en position anomère stables en solution à basse température et démontré leur réactivité vi-à-vis d'alcools pour la synthèse de mannosides α .

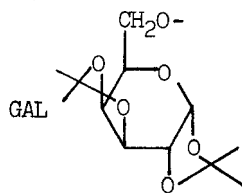
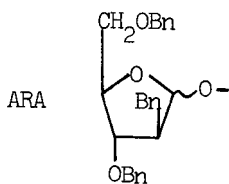
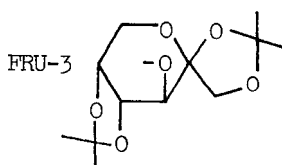
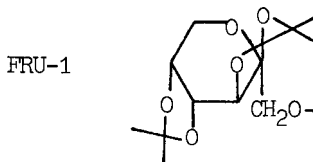
DESCRIPTION DES RESULTATS

Nous désirons présenter ici les résultats obtenus par cette méthode dans le cas des tri-O-benzyl-2,3,5-D-arabino- et -ribofurannoses, 2 et 3 et apporter quelques éléments nouveaux sur le mécanisme de la réaction.



N°	R ₁	R ₂
<u>2</u>		H,OH
<u>4</u>	H	OCHO
<u>5α</u>	H	Cl
<u>5β</u>	Cl	H
<u>7α</u>	H	OCH ₂ CH ₃
<u>7β</u>	OCH ₂ CH ₃	H
<u>8α</u>	H	OC(CH ₃) ₃
<u>8β</u>	OC(CH ₃) ₃	H
<u>9α</u>	H	GAL
<u>9β</u>	GAL	H
<u>10α</u>	H	FRU-1
<u>10β</u>	FRU-1	H
<u>11α</u>	H	FRU-3
<u>11β</u>	FRU-3	H
<u>12α</u>	H	ARA
<u>15α</u>	H	CH ₃ -O
<u>15β</u>	CH ₃ -O	H
<u>16α</u>	H	OSO ₂ C ₆ H ₄ CH ₃

N°	R ₁	R ₂
<u>3</u>		H,OH
<u>6β</u>	Cl	H
<u>13α</u>	H	GAL
<u>13β</u>	GAL	H
<u>14α</u>	H	FRU-1
<u>14β</u>	FRU-1	H



Le composé de départ 2 (ou 3), en solution dans le dichlorométhane, est traité par 1,1 équivalent de sel 1 dissous dans un mélange de dichlorométhane et de diméthylformamide à température ambiante. On introduit alors, successivement, 2,2 équivalents de p-toluènesulfonate d'argent puis, après avoir attendu environ 10 mn la fin de la précipitation du chlorure d'argent, 1 à 5 équivalents de l'alcool à condenser. Le milieu réactionnel est porté à 35°C et l'avancement de la réaction suivi par CCM. Au bout de 3 à 4 h celle-ci est, en général, achevée. Les traitements usuels permettent d'isoler un mélange de glycosides α et β avec un rendement global allant de 60 à 90 % (tableau I). L'emploi de p-toluènesulfonate d'argent est facultatif et n'intervient pratiquement pas sur le rendement et le rapport anomérique des produits obtenus, son seul avantage est d'accélérer, en général, la réaction.

TABLEAU I

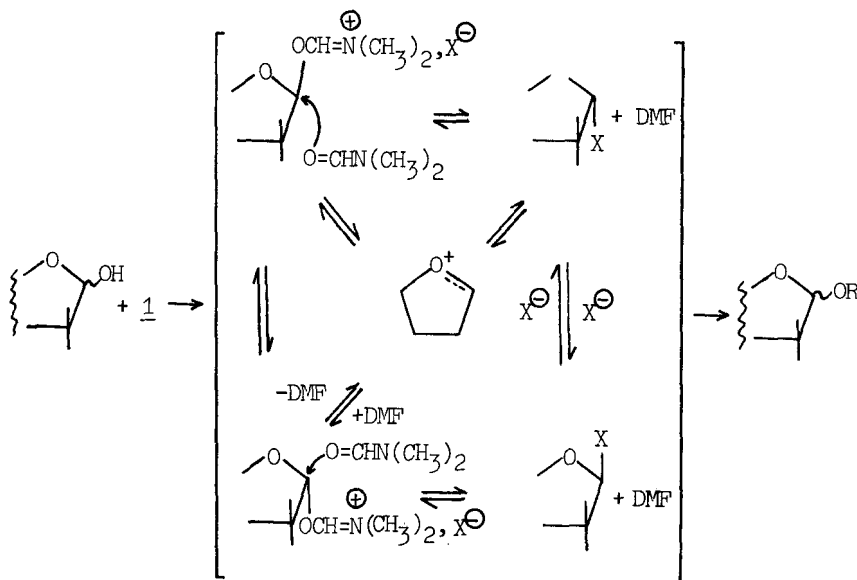
Synthèse de glycosides en séries arabino et ribo

ROH	Rendement %		Total ^a
	α	β	
CH ₃ CH ₂ OH	<u>7α</u> , 12	<u>7β</u> , 80	92
(CH ₃) ₃ C-OH	<u>8α</u> , 55	<u>8β</u> , 5	60
GAL-OH	<u>9α</u> , 45	<u>9β</u> , 45	90
FRU-1-OH	<u>10α</u> , 45	<u>10β</u> , 45	90
FRU-3-OH	<u>11α</u> , 38	<u>11β</u> , 43	81
ARA-OH	<u>12α</u> , 70	<u>12β</u> , 0	70
GAL-OH	<u>13α</u> , 40	<u>13β</u> , 45	80
FRU-1-OH	<u>14α</u> , 50	<u>14β</u> , 28	78

^aLe rendement global est la somme des rendements en anomère α et β purs, isolés séparément.

DISCUSSION

Le recensement des possibilités logiques et les observations que nous allons présenter aboutissent à envisager le schéma général suivant.

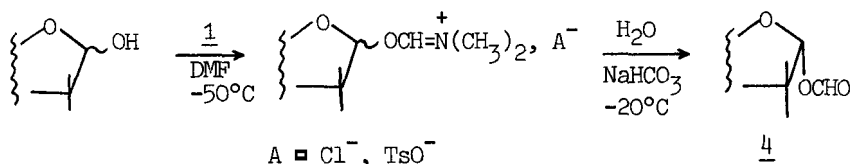


SCHEMA II

L'étude du milieu réactionnel par $^1\text{H-RMN}$ à température ambiante permet de déceler la présence des halogénures de glycosyles 5 α et 5 β ou du *p*-toluènesulfonate 16 α si l'on a déplacé l'anion chlore par le *p*-toluènesulfonate d'argent. Les halogénures 5 α et 5 β sont isolés si le milieu est hydrolysé au lieu d'être traité par un alcool. A -20°C la RMN montre une anomérisation 5 β \rightarrow 5 α mais ne permet pas de déceler le sel d'alkoxyiminium comme cela avait été fait avec le mannose.¹⁰ (cf. tableau III).

Enfin deux observations ne sont compatibles qu'avec une attaque nucléophile par la *N,N*-diméthylformamide de l'atome de carbone C-1 alors qu'il est déjà porteur, en α ou en β d'un halogène, d'un groupe iminium ou *p*-toluènesulfonyle :

1) L'hydrolyse d'un sel d'alkoxyiminium peut conduire à un formiate.³ Dans le cas présent, bien que nous n'observions pas ce sel par ¹H-RMN à -20°C sur un mélange réactionnel préparé à -50°C dans la N,N-diméthylformamide pure, avec ou sans adjonction de p-toluènesulfonate d'argent, l'hydrolyse de tels mélanges réactionnels à -20°C, aboutit à la formation du composé formylé en C-1 avec 40 % de rendement. Ce composé ne peut provenir que du sel d'iminium que nous postulons.



2) Le chlorure 5α réagit sur le méthanol pour conduire à des glycosides¹⁶ mais le rapport anomérique α/β alors obtenu (0,03) diffère beaucoup du nôtre qui, selon les conditions opératoires, peut aller de 0,3 à 0,82. Ce résultat montre également que le chlorure 5α n'est sûrement pas le seul intermédiaire.

Ce type d'équilibre entre les formes α et β des intermédiaires que nous envisageons est analogue à celui proposé par Lemieux^{13,14} pour réaliser la synthèse de glycosides α.

TABLEAU II

Variation du rapport α/β obtenu dans le cas du tri-
O-benzyl-2,3,5-D-arabinofurannose condensé avec le méthanol

Réactif	Solvant	DMF	Rapport α/β ^a
<u>5α</u> + <u>5β</u>	CH ₂ Cl ₂	-	0,03 ¹⁶
<u>1</u> + <u>2</u>	CH ₂ Cl ₂	1 éq.	0,3
<u>1</u> + <u>2</u>	CH ₂ Cl ₂	10 éq.	0,82
<u>1</u> + <u>2</u>	CH ₂ Cl ₂ /DMF, 1/1	-	0,50
<u>5α</u>	CH ₂ Cl ₂ /DMF, 1/1	-	0,55

^aLe rendement global est toujours voisin de 95 %.

Nous obtenons des rendements relativement élevés (60 à 90 %) et une proportion d'anomère α allant de 12 % (7α) à 70 % (12α). Il est intéressant de noter à cet égard que nous pouvons agir quelque peu sur cette proportion en modulant la quantité de N,N-diméthylformamide présente et que, lorsque l'arabinose est condensé sur lui-même, on n'obtient que le glycoside 12α .

Par ailleurs, l'encombrement stérique de l'alcool condensé ne semble pas avoir d'influence déterminante sur le rendement obtenu (Tableau I).

Pour la distinction entre les anomères α et β nous nous sommes fondés sur la relation de Karplus;¹² en série arabino pour les composés α $J_{H-1-H-2}^3 \approx 1$ Hz et pour les β $J_{H-1-H-2}^3 \approx 4$ Hz et l'inverse en série ribo. Nous nous sommes également appuyés sur le déplacement chimique du proton H-1 et les signaux des autres protons du cycle H-2, H-3 et H-4. Le déplacement chimique du proton H-1 est plus élevé pour le glycoside α en série arabino alors que c'est l'inverse en série ribo. De plus en série arabino α , pour les autres protons, la séquence est régulière, on y trouve successivement H-4, H-2, H-3, H-5, H-5', en allant vers les champs forts avec respectivement les formes X de ABX, dd, dd, AB de ABX. Leurs déplacements chimiques et constantes de couplage varient peu d'un composé à l'autre (Tableaux V et VI). Pour la série arabino β , il y a une inversion entre les protons H-2 et H-3; de plus, les protons H-4 et H-3 d'une part et les protons H-5 et H-5' de l'autre ont des déplacements chimiques très voisins.

CONCLUSION

Nous avons présenté une nouvelle méthode de glycosylation qui, à partir de l'hydroxyle hémicétalique libre par l'intermédiaire d'un sel d'alkoxyiminium non isolé, fournit un mélange de disaccharides α et β avec de bons rendements. La variante qui ne met pas en jeu le sel coûteux qu'est le p-toluènesulfonate d'argent est particulièrement intéressante. Neuf glycosides ont été ainsi préparés

sous leurs formes α et β . Dans des cas où les méthodes classiques sont réputées pour ne donner pratiquement que l'isomère β nous obtenons une proportion notable de l'isomère α . De plus, une quantité croissante de N,N-diméthylformamide présente permet de faire croître le rapport α/β .

Au vu de ces résultats l'intervention de cette amide dans la réaction semble avérée et dans cette optique il est envisagé d'utiliser d'autres amides dans le but d'obtenir une meilleure sélectivité α/β .

PARTIE EXPERIMENTALE

Méthodes générales. Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés à 20° sur un appareil Perkin-Elmer automatique modèle 141 dans une cuve de 10 cm de longueur. Les spectres de RMN ^1H ont été enregistrés sur un appareil Cameca 250. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport au TMS pris comme référence interne. La multiplicité des signaux observés est indiquée par une lettre minuscule : s = singulet, d = doublet, dd = double doublet, m = multiplet. Les analyses élémentaires ont été effectuées par le Service Central de Microanalyse du CNRS à Vernaison. Les chromatographies sur colonne ont été réalisées avec la silice Merck 0,063-0,2 mm (70-230 mesh). Les évaporations de solvants ont été effectuées à l'évaporateur rotatif à des températures inférieures à 40°.

Complexe DMF/ COCl_2 (1). A 7,3 g de N,N-diméthylformamide (DMF) dissous dans 100 ml d'éther anhydre on ajoute par petites portions 60 à 100 ml d'une solution à 20 % de phosgène dans le toluène. Du gaz carbonique mélangé à du phosgène se dégage. A la fin de ce dégagement gazeux, on ajoute 200 ml d'éther anhydre et on essore rapidement le précipité sur verre fritté en le maintenant sous courant d'azote. Le solide blanc obtenu est séché sous vide pendant 2 heures en présence de diphosphore pentaoxyde. On isole 11,78 g (92 %) de 1. Celui-ci peut être conservé à froid en flacon bouché sous azote sec.

Formyl-1 tri-O-benzyl-2,3,5 α -D-arabinofurannose (4). Dans un ballon on introduit 141 mg de 1 (1,1 mmol), 4 ml de DMF et 1 ml de dichlorométhane. On amène à -40°C sous atmosphère d'azote. On ajoute ensuite, goutte à goutte, une solution de 420 mg de 2 (1 mmol) dissous dans 2 ml d'un mélange DMF/ CH_2Cl_2 (4/1, v/v). A la fin de l'addition on ajoute 614 mg (2,2 mol) de p-toluènesulfonate d'argent et on laisse la température remonter à -20°C en agitant avant d'ajouter 1 ml d'une solution saturée d'hydrogencarbonate de sodium. Après retour à la température ambiante, on ajoute 100 ml d'éther et on essore le précipité. Le filtrat est lavé trois fois par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 10 % (30 ml), séché sur sulfate de magnésium et concentré sous vide. La gomme obtenue est purifiée par chromatographie sur silice. Anal. Calc. pour $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{O}_6$ (448). C, 72,30 ; H, 6,29. Trouvé C, 72,08 ; H, 6,00. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3), δ ppm : 6,32, s, 1 H, H-1 ; 4,09, d, 1 H, H-2, $J_{2-3} = 2$ Hz ; 3,98, dd, 1 H, H-3, $J_{3-4} = 5$ Hz ; 4,36, m, 1 H, H-4 ; 4,4-4,6, m, 1 H, H-5 ; 4,4-4,6, m, 6 H, $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$; 7,32, m, 15 H, $-\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$; 8,02, s, 1 H, $-\text{OCHO}$.

Chlorure de tri-O-benzyl-2,3,5 α -D-arabinofurannosyle (5 α)

Chlorure de tri-O-benzyl-2,3,5 β -D-arabinofurannosyle (5 β)

Chlorure de tri-O-benzyl-2,3,4 β -D-ribofurannosyle (6 β)

Nous les avons extraits du milieu de la manière décrite ci-dessous. Il n'est pas possible de les purifier sur silice qui les détruit ; leur conservation n'est pas possible ce que confirme la mauvaise analyse d'échantillons qui apparaissaient purs par $^1\text{H-RMN}$.

5 α . On dispose dans un ballon, sous azote, 140 mg (1,1 mmol) de 1 dissous dans 3 ml de dichlorométhane. On y verse, à température ambiante, goutte à goutte, 420 mg (1 mmol) de 2 dissous dans le même solvant (2 ml). Au bout de 15 mn, on ajoute 100 ml d'éther et on lave la solution par une solution saturée d'hydrogencarbonate de sodium (30 ml) et par de l'eau (30 ml). La phase étherée est séchée sur sulfate de magnésium, filtrée et concentrée

sous vide. On obtient 430 mg (98 %) de 5α homogène en c.c.m. et en $^1\text{H-RMN}$.

6α : on utilise la même procédure.

$5\alpha + 5\beta$. La manipulation est effectuée comme dans le cas précédent, à ceci près qu'on la maintient à -40°C jusqu'à la fin de l'addition des 100 ml d'éther. Le même traitement aboutit à 395 mg (90 %) d'un mélange $5\alpha + 5\beta$ où 5β est légèrement majoritaire. L'anomérisation $5\alpha + 5\beta$ se fait assez rapidement de sorte que le dosage par $^1\text{H-RMN}$ n'est guère fiable. Un comportement analogue en séries gluco et galacto a été observé par Schuerch¹⁵ sur les halogénures d'oses benzylés.

p-Toluènesulfonyl-tri-O-benzyl-2,3,5 α -D-arabinofurannose (16α).

On ajoute 70 mg de 1, sous azote, à température ambiante, à une solution de 2 (210 mg) dans 5 ml de chloroforme deutérié. Au bout de

TABLEAU III

Données de $^1\text{H-RMN}$ des composés 5α , 5β , 6α et 16α .
(CDCl_3 , δ (ppm/TMS), J (Hz))

	5α	5β	6α	16α
H-1	6,11 (s)	6,17 (d)	6,09 (s)	6,49 (d)
J_{1-2}		4		1,25
H-2	4,35 (d)	4,14 (d)	4,14 (d)	4,1 (d)
J_{2-3}	2		4	3,25
H-3	-	4,34 (m)	4,39 (dd)	3,9 (dd)
J_{3-4}			7,5	7
H-4	3,9 (m)	-	4,46 (X)	4,25 (X)
J_{4-5}			2,5	4
$J_{4-5'}$			3,7	6,6
H-5	3,62 (m)	4,16 (m)	3,7 (AB)	3,61 (AB)
$J_{5-5'}$			11	11
H-5'	3,62 (m)	4,16 (m)	3,65 (AB)	3,67 (AB)
$-\text{OCH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	4,4-4,6 (m)	4,4-4,6 (m)	-	4,4 (m)
$-\text{OCH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	7,3 (m)	7,3 (m)	-	7,3 (m)
$-\text{OSO}_2-\text{C}_6\text{H}_4$	-	-	-	7,5 (m)
$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	-	-	-	2,3 (s)

15 mn on traite par 300 mg de *p*-toluènesulfonate d'argent. En procédant aussi vite que possible et à l'abri de l'humidité, on filtre sur célite, concentre aux 2/3 et observe en $^1\text{H-RMN}$.

Condensations type. Le même mode opératoire, avec ou sans adjonction de *p*-toluènesulfonate d'argent, est applicable à tous les glycosides présentés ici (7 à 16). La rigueur quant à la siccité des réactifs, des solvants et de l'atmosphère, est recommandée. On trouvera ci-dessous deux exemples de condensation type, en présence et en l'absence de sel d'argent.

(Di-O-isopropylidène-1,2;4,5 β -D-fructopyrannosyl)-tri-O-benzyl-2,3,5 α - et - β -D-arabinofurannoside (11 α) et (11 β). A 281 mg (2,2 mmol) de 1 dissous dans un mélange de dichlorométhane (3 ml) on ajoute 940 mg (2 mmol) de 2. Au bout de 10 mn on ajoute, en agitant vigoureusement, 1288 mg (4,4 mmol) de *p*-toluènesulfonate d'argent. Après un laps de temps de 10 mn la précipitation du chlorure d'argent (blanc floconneux) est achevée, et l'on introduit 620 mg (2 mmol) de di-O-isopropylidène-1,2;4,5 β -D-fructopyrannose. On agite pendant 4 h à 35°C en suivant la réaction par c.c.m. ($R_f = 0,5$; benzène/éther, 5/6, v/v). On évapore alors le dichlorométhane sous vide et l'on reprend par 100 ml d'éther. On filtre sur papier, la phase solide essorée est lavée à l'éther (3x30 ml). Les phases éthérées réunies sont lavées par successivement de l'acide chlorhydrique aqueux à 10 % glacé et de l'eau, séchées sur sulfate de magnésium et concentrées sous vide. La gomme obtenue est purifiée rapidement sur colonne de silice (benzène/éther, 5/6, v/v). On recueille 1100 mg d'un mélange 11 α + 11 β qui sont séparés par chromatographie sur colonne de silice (éther de pétrole/éther, 3/2, v/v). On isole 503 mg (38 %) du composé 11 et 569 mg (43 %) du composé 11.

(Di-O-isopropylidène-1,2;3,4 α -D-galactopyrannosyl)-tri-O-benzyl-2,3,5 α - et - β -D-arabinofurannosides (9 α) et (9 β). On ajoute, à température ambiante et sous atmosphère d'azote 2,1 g (5 mmol) du substrat 2 à une solution de 704 mg de 1 (5,5 mmol) dissous dans un mélange de dichlorométhane (5 ml) et de DMF (5 ml). Au bout de

TABLEAU IV: Données analytiques des glycosides préparés

Composé	$[\alpha]_D^{20}$ (c/CHCl ₃)	Formule (M)	Analyse			
			Calculé (%)		Trouvé (%)	
			C	H	C	H
<u>7α</u>	+46,3 (4,17)	C ₂₈ H ₃₂ O ₅ (448)	74,98	7,19	75,09	7,38
<u>7β</u>	-42,4 (4,4)	C ₂₈ H ₃₂ O ₅ (448)	74,98	7,19	75,09	7,38 ^b
<u>8α</u>	+56,1 (4,9) ^a	C ₃₀ H ₃₆ O ₅ (476)	75,60	7,61	75,29	7,60
<u>8β</u>	-55 (8,7)	C ₃₀ H ₃₆ O ₅ (476)	75,60	7,61	75,29	7,60 ^b
<u>9α</u>	-0,4 (4,8)	C ₃₈ H ₄₆ O ₁₀ (662)	68,86	7,00	68,51	7,12
<u>9β</u>	-91,5 (2,7)	C ₃₈ H ₄₆ O ₁₀ (662)	68,86	7,00	68,57	6,97
<u>10α</u>	+13,3 (1,3)	C ₃₈ H ₄₆ O ₁₀ (662)	68,86	7,00	68,68	7,09
<u>10β</u>	-51,4 (9,3) ^a	C ₃₈ H ₄₆ O ₁₀ (662)	68,86	7,00	68,10	7,10
<u>11α</u>	-91,6 (1,7)	C ₃₈ H ₄₆ O ₁₀ (662)	68,86	7,00	68,80	6,99
<u>11β</u>	-36 (2,5)	C ₃₈ H ₄₆ O ₁₀ (662)	68,86	7,00	68,80	6,99 ^b
<u>12α</u>	+55,7 (3,6) ^a	C ₅₂ H ₅₄ O ₉ (822)	75,89	6,61	75,90	6,84
<u>13α</u>	+29,4 (1)	C ₃₈ H ₄₆ O ₁₀ (662)	68,86	7,00	68,82	6,95
<u>13β</u>	-13,1 (2,8)	C ₃₈ H ₄₆ O ₁₀ (662)	68,86	7,00	68,60	7,12
<u>14α</u>	+37,7 (2,5)	C ₃₈ H ₄₆ O ₁₀ (662)	68,86	7,00	68,00	7,00
<u>14β</u>		C ₃₈ H ₄₆ O ₁₀ (662)	68,86	7,00	68,36	7,04
<u>15α</u>	+44,5 (2,6)	C ₂₇ H ₃₀ O ₅ (434)	74,63	6,96	74,59	6,88
<u>15β</u>	-37 (1,25)	C ₂₇ H ₃₀ O ₅ (434)	74,63	6,96	74,70	7,00

^aPouvoir rotatoire mesuré dans le méthanol ; ^bL'analyse porte, dans ce cas, sur un mélange α+β que nous avons reconstitué après avoir vérifié la pureté anomérique par ¹H-RMN et par CCM avec plusieurs éluants, des composés α et β pris séparément.

TABLEAU V : Données de $^1\text{H-RMN}$ des glycosides préparés^a

Composés	H-1 (J_{1-2})	H-2 (J_{2-3})	H-3 (J_{3-4})	H-4 (J_{4-5} ; J_{4-5})	H-5	H-5' ($J_{5-5'}$)	OR
<u>7α</u>	-	4,18 (3,25) dd	3,92 (6,5) dd	4,21 (3,5 ; 5) X	3,64 A	3,58 (10,5) B	3,48 qd ; 3,78 qd 1,20 m
<u>7β</u>	4,83 (4,25) d	4,04 (2) dd	4,1 m	4,1 m	3,52 m	3,52 m	3,35 qd ; 3,69 qd 1,15 m
<u>8α</u>	5,33 (1,75) d	4 (3,5) dd	3,94 (7) dd	4,24 (2,75 ; 4,25) X	3,63 A	3,56 (11) B	1,25 s
<u>8β</u>	5,26 (4) d	4 m	4,09 m	4,09 m	3,62	3,62	1,2 s
<u>12α</u>	5,51 (1) s	4,14 (3,5) dd	3,95 (6,75) dd	4,26 (2,42 ; 4,28) X	3,66 A	3,62 (11) B	-
<u>15α</u>	4,94 (1) d	3,99 (3) dd	3,90 (6,5) dd	4,21 (3,6 ; 5,9) X	3,59 A	3,61 (10,75) B	3,35 s
<u>15β</u>	4,71 (4) d	4,04 (1,5) dd	4,14 m	4,14 (7 ; 4,5) m	3,51 m	3,54 (10) m	3,28 s

^a δ (ppm), CDCl_3 , TMS référence interne, J (Hz).

TABLEAU VI : Données de $^1\text{H-NMR}$ des disaccharides^a. Parties arabinose et ribose.

Composés	H-1 (J_{1-2})	H-2 (J_{2-3})	H-3 (J_{3-4})	H-4 (J_{4-5} ; $J_{4-5'}$)	H-5	H-5' ($J_{5-5'}$)
<u>9α</u>	5,17 (1) d	4,07 (3,5) dd	3,39 (7) dd	4,2 (3,5 ; 5) X	3,64 A	3,0 (10) B
<u>9β</u>	5,22 (4,25) d	4,20 m	4,20 m	4,20 m	3,59 m	3,59 m
<u>10α</u>	5,10 (1) d	4,05 (3) dd.	3,98 (6,5) dd	4,25 (3,5 ; 5) X	3,67 A	3,60 (11) B
<u>10β</u>	5,00 (4) d	4,16 dd	4,13 dd	4,20 X	3,58 A	3,58 B
<u>11α</u>	5,58 (1) d	4,09 (3,25) dd	3,29 (6,5) dd	4,22 X	3,60 A	3,60 B
<u>11β</u>	5,23 (3,75) d	4,08 dd			3,65	3,65
<u>13α</u>	5,13 (4) d	3,79 (7) dd	3,60	4,11	3,60	3,60 (10)
<u>13β</u>	5,14 s	3,94 (4,5) d	4,03 (7) dd		3,87 à 3,60	m
<u>14α</u>	5,09 (4) d		3,88 m	3,20 (4 ; 4) X	3,53 A	3,47 (10,5) B
<u>14β</u>	5,10 s			3,36 à 4,16	m	m

^a δ (ppm), CDCl_3 , TMS référence interne, J (Hz).

TABLEAU VI (Suite). Partie aglycone.

Composés	H ¹ -1(J ₁₋₂)	H ¹ -1'(J _{1-1'})	H ¹ -2(J ₂₋₃)	H ¹ -3(J ₃₋₄)	H ¹ -4(J ₄₋₅)	H ¹ -5(J ₅₋₆ ; J _{5-6'})	H ¹ -6(J _{6-6'})	H ¹ -6' (CH ₃) ₂ C
<u>9α</u>	5,52 (5) d		4,29 (2,5)	4,59 (7,5)	4,27 (2)	3,90 (6,5 ; 8) X	3,77 (10,5) A	3,85 (1,26 1,27 B 1,31 1,40)
<u>9β</u>	5,55 (5) d		4,29 (2,2) dd	4,58 m	4,20 m	4,20 m	3,76 d	3,76 (1,30 1,31 d 1,44 1,45)
<u>10α</u>	3,55 d	3,47 (10,5) d		4,36 (3) d		4,20 (2,5 ; 0) X	3,90 (13) A	3,71 (1,30 1,34 B 1,44 1,48)
<u>10β</u>	3,51 d	3,80 (10,5) d		4,32 (2,5) dd	4,14	3,58 (2,7 ; 0) X	3,70 (13) A	3,90 (1,30 1,40 B 1,46)
<u>11α</u>	3,93 d	4,28 (8,5) d		3,86 (8) d	4,33 dd	4,16 (5,5) X	4,08 (13,5) A	4,08 (1,34 1,48 B 1,58)
<u>11β</u>	3,86 d	4,21 (8,7) d		3,63 (6,25) d	4,32	4,13 (1) X	4,10 A	4,10 (1,29 1,31 B 1,47 1,51)
<u>13α</u>	5,50 (5) d		4,28 (2,5) dd	4,38 (8) dd	4,54 (3,75) dd	4,25 (3,5 ; 4,5) X	3,45 (10,5) A	3,40 (1,29 1,32 B 1,42 1,53)
<u>13β</u>	5,51 (5) d		4,26 (2,5) dd	4,52 (8) dd	4,00 (1,5) dd	4,33 (3,6 ; 3,5) X	3,62 (11) A	3,55 (1,26 1,30 B 1,40 1,48)
<u>14α</u>	4,06 d	3,5 (10,5) d		4,30 (3,5) d	3,92	4,18 m	3,68 m	3,68 (1,32 1,37 m 1,45)
<u>14β</u>		3,36 à 4,16 d		4,22 (2,5) d		3,36 à 4,16 m		1,24 1,28 1,40 1,50

15 mn on introduit 1,3 g (5 mmol) de di-O-isopropylidène-1,2;3,4 α -D-galactopyrannose. On porte à 35°C et maintient l'agitation durant 3 à 4 h en suivant la réaction par c.c.m. (benzène/éther, 3/2, v/v). On évapore alors le dichlorométhane et on termine par un protocole identique à celui du cas précédent. On isole 1,49 g (45 %) du composé 9 α et 1,49 g (45 %) du composé 9 β .

Note : Dans les cas des glycosides 7, 8, 12 et 15, une seule chromatographie (éther de pétrole/éther, 3/2, v/v) est suffisante pour obtenir les composés anomères à l'état pur.

Les caractéristiques des composés obtenus sont rassemblées dans les tableaux suivants.

REFERENCES

1. A. Vilsmeier et A. Haack, Chem. Ber., 76, 133 (1927).
2. H. Eilingsfeld, M. Seefelder et H. Weidinger, Angew. Chem., 22, 83 (1960).
3. D.R. Hepburn et H.R. Hudson, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 754 (1976).
4. G.J. Martin et S. Pognant, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 642 (1974).
5. G. Wulf et G. Rohle, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 13, 157 (1974).
6. A.C. West et C. Schuerch, J. Am. Chem. Soc., 95, 1333 (1973).
7. F.J. Kronzer et C. Schuerch, Carbohydr. Res., 34, 79 (1974).
8. R.A. Boige grain, B. Castro et B. Gross, Bull. Soc. Chim. Fr., 2623 (1974).
9. B. Castro, Y. Chapleur et B. Gross, Bull. Soc. Chim. Fr., 875 (1975).
10. V. Dourtoglou, J.C. Ziegler et B. Gross, Tetrahedron Lett., 45, 4371 (1979).
11. V. Dourtoglou, thèse, Nancy (1981).
12. M. Karplus, J. Am. Chem. Soc., 85, 2870 (1963).

13. R.U. Lemieux et H. Driguez, J. Am. Chem. Soc., 97, 4056 (1975).
14. R.U. Lemieux et H. Driguez, J. Am. Chem. Soc., 97, 4069 (1975).
15. F.J. Kronzer et C. Schuerch, Carbohydr. Res., 34, 71 (1974).
16. G.P. Glaudemans et H.G. Fletcher Jr., J. Am. Chem. Soc., 87, 2456 (1965).
17. J.C. Jacquinet et P. Sinäy, Tetrahedron, 35, 365 (1979).
18. S. Hanessian et J. Banoub, Tetrahedron Lett., 9, 657 (1976).