

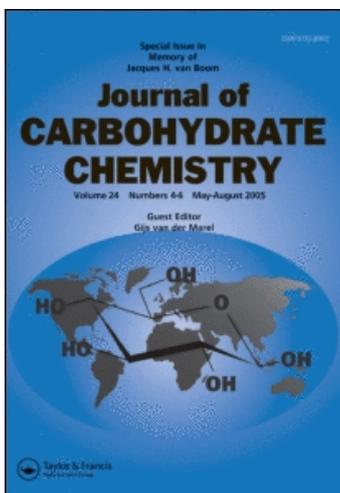
This article was downloaded by:

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>

### Glycosylations de Diols-4,6 en Serie *Gluco* et *Manno*, Utilises Comme Accepteurs, Avec des Donneurs *N*-Allyloxy-carbonyles de la Glucosamine

P. Boullanger<sup>a</sup>; D. Lafont<sup>a</sup>; J. Banoub<sup>a</sup>; G. Descotes<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie Organique II, UA CNRS 463 Université Claude Bernard Lyon I, Villeurbanne Cedex, France

**To cite this Article** Boullanger, P. , Lafont, D. , Banoub, J. and Descotes, G.(1989) 'Glycosylations de Diols-4,6 en Serie *Gluco* et *Manno*, Utilises Comme Accepteurs, Avec des Donneurs *N*-Allyloxy-carbonyles de la Glucosamine', *Journal of Carbohydrate Chemistry*, 8: 3, 343 – 356

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/07328308908048564

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/07328308908048564>

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.

**GLYCOSYLATIONS DE DIOLS-4,6 EN SERIE *GLUCO* ET *MANNO* ,  
UTILISES COMME ACCEPTEURS, AVEC DES DONNEURS  
*N*-ALLYLOXYCARBONYLES DE LA GLUCOSAMINE.**

P. Boullanger \*, D. Lafont, J. Banoub et G. Descotes

Laboratoire de Chimie Organique II, UA CNRS 463

Université Claude Bernard Lyon I, E.S.C.I.L.

43, Bd. du 11 Novembre 1918, 69622-Villeurbanne Cedex, France

*Received September 11, 1988 - Final Form November 4, 1988*

**ABSTRACT**

Glycosylations were realized with *N*-allyloxycarbonyl derivatives of D-glucosamine on 4,6-diols of the *gluco* and *manno* series. Depending on the donor used (either a glucosyl bromide or a  $\beta$ -acetate) and on the stoichiometry of reactants, a good regioselectivity could be observed towards the primary hydroxyl group. When the OH-6 is glycosylated or esterified the above donors are effective glycosylating agents towards the C-4 hydroxyl group.

**INTRODUCTION**

Les oligosaccharides comportant des enchaînements de type  $\beta$ -GlcNAc-(1 $\rightarrow$ n)-Glc ou  $\beta$ -GlcNAc-(1 $\rightarrow$ n)-Man sont des constituants fréquemment rencontrés dans les polysaccharides bactériens ou les glycanes de glycoprotéines<sup>1,2</sup>. Ces structures constituent des blocs de construction, nécessaires à la synthèse d'oligosaccharides d'intérêt

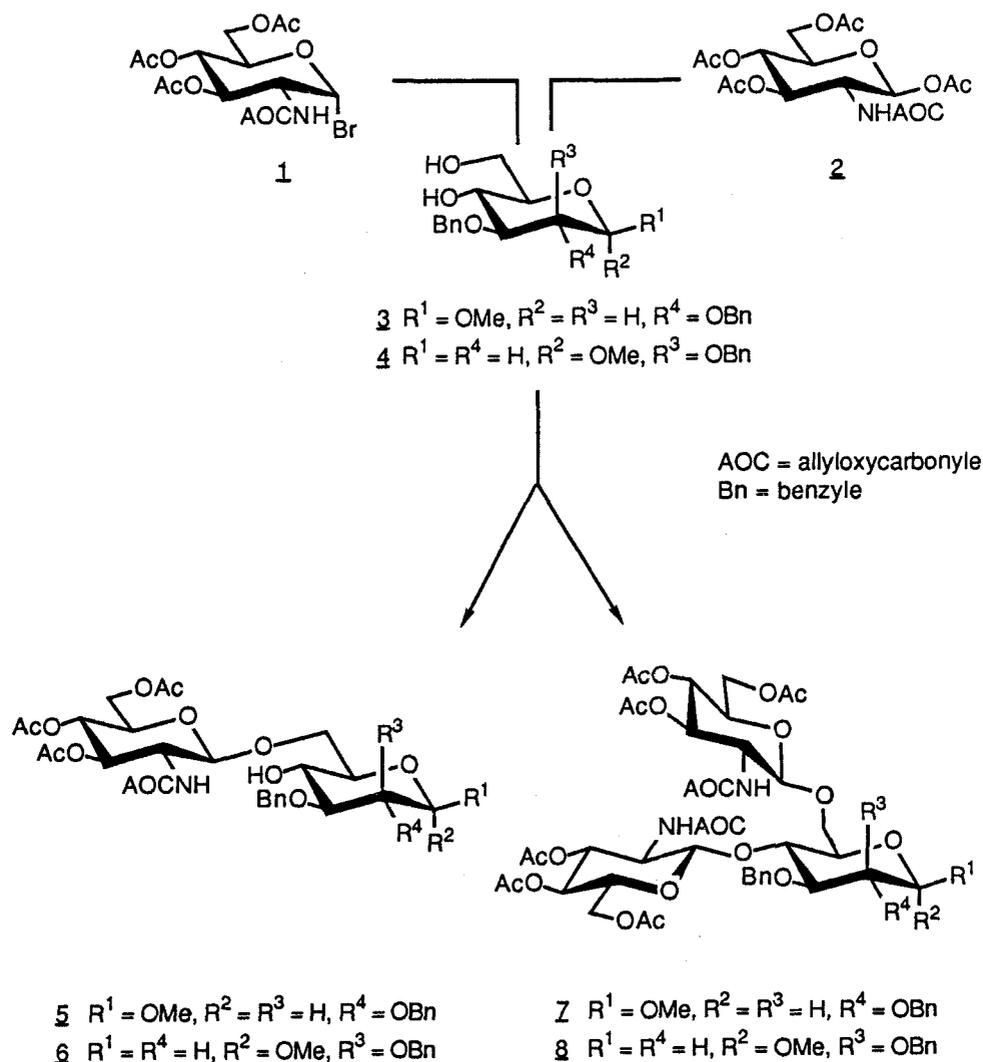
immunologique<sup>2</sup>, dans lesquels la stéréochimie  $\beta$ -D et la régiospécificité des liaisons glycosidiques représentent les points clés de la préparation.

La méthode de  $\beta$ -glucosylation, récemment mise au point dans notre laboratoire dans la série des dérivés *N*-allyloxycarbonylés de la glucosamine<sup>3</sup>, utilise deux types de donneurs : un  $\alpha$ -bromure **1** et un  $\beta$ -acétate **2**. La réactivité différenciée de ces derniers pourrait être mise à profit pour réaliser des glucosylations régiosélectives sur des diols-4,6 du glucose **3** ou du mannose **4** partiellement protégés et éviter ainsi des étapes de protection et déprotection dans la préparation des oligosaccharides précédemment signalés; l'absence de protection de l'hydroxyle en C-4 pourrait, en outre, accroître la réactivité de l'hydroxyle en C-6 comme cela a déjà été décrit dans la littérature<sup>4</sup>. De tels travaux réalisés dans la série du mannose<sup>5</sup> et du galactose<sup>6,7</sup> en utilisant d'autres réactifs donneurs de la famille de la glucosamine ont conduit, avec des rendements souvent modestes, à des disaccharides  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 6) uniquement. Ces résultats, qui montrent une réactivité très supérieure de l'hydroxyle primaire par rapport à l'hydroxyle secondaire dans la série du mannose et du galactose, sont confirmés également par l'utilisation d'autres donneurs dans la série du glucose<sup>8</sup>.

## RESULTATS ET DISCUSSION

Afin de tester l'éventuelle régiosélectivité des glucosylations, des essais ont été effectués avec un seul équivalent des donneurs **1** ou **2** par rapport aux diols **3** ou **4**. L'utilisation parallèle de deux équivalents de ces mêmes donneurs par rapport aux accepteurs **3** ou **4** a permis, d'autre part, de tester leur réactivité vis-à-vis de l'hydroxyle en C-4 de faible nucléophilie.

Les conditions opératoires de réaction sont celles que nous avons précédemment publiées<sup>3</sup>. Le composé **1** est mis en réaction avec le diol dans le dichlorométhane à température ambiante avec le cyanure mercurique comme promoteur de la réaction; le composé **2** utilise le trifluorométhane sulfonate de triméthylsilyle comme promoteur dans le même solvant à -35°C.



SCHEMA 1

Dans les deux types de glycosylations, les mélanges réactionnels finaux ne contiennent, à côté des produits de départ non transformés, que les disaccharides  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 6)  $\underline{5}$  ou  $\underline{6}$  et les trisaccharides  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 6, 1 $\rightarrow$ 4)  $\underline{7}$  ou  $\underline{8}$  (schéma 1), les disaccharides  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)  $\underline{13}$  et  $\underline{14}$  étant parfois recueillis comme produits très largement minoritaires. La stéréochimie  $\beta$

a seule été observée dans ces glucosylations, en accord avec nos résultats précédents<sup>3</sup>. Les pourcentages de produits obtenus dépendent de la nature du promoteur utilisé et de la stœchiométrie employée par rapport au diol à glucosyler. Les résultats rassemblés dans le tableau 1 montrent que le bromure de glucosyle 1 permet une attaque régiosélective sur l'hydroxyle primaire des composés 3 et 4 lorsqu'il est utilisé en stœchiométrie 1 / 1 par rapport au diol; une stœchiométrie 2 / 1 semble indiquer une régiosélectivité plus marquée dans la série *gluco* que dans la série *manno* (glucosylation en C-4 / glucosylation en C-6 = 0,4 en série *gluco* et = 1,2 en série *manno*). L'utilisation d'un système plus réactif<sup>3</sup> (composé 2 et TMS triflate) conduit encore à une bonne régiosélectivité (stœchiométrie 1 / 1) dans la série *gluco* mais plus faible dans la série *manno* (glucosylation en C-4 / glucosylation en C-6 = 0,03 en série *gluco* et = 0,5 en série *manno*) où la nucléophilie des hydroxyles en C-4 et C-6 semble moins différenciée; une stœchiométrie 2 / 1 permet, cette fois-ci, une glucosylation aisée de la position C-4 moins réactive dans les deux familles et l'obtention des trisaccharides 7 et 8 avec de bons rendements. Il est à remarquer que les disaccharides  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) 13 et 14 ne sont recueillis qu'en très faible quantité, lorsqu'ils sont présents, et cela quel que soit le précurseur utilisé, la stœchiométrie des réactifs et le diol glucosylé; en revanche la nucléophilie de l'hydroxyle-4 semble être accrue de façon très importante après glucosylation de l'hydroxyle primaire. Lorsque le diol 3 (ou 4) est présent dans le milieu réactionnel en même temps que le disaccharide  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 6) 5 (ou 6) c'est, en effet, ce dernier qui est glucosylé préférentiellement sur l'hydroxyle secondaire comme le montrent les résultats du tableau 1.

La mise en évidence des disaccharides 13 et 14 de stéréochimie  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) a été rendue possible par la synthèse séparée de ces deux composés (schéma 2).

Une protection régiosélective de l'hydroxyle en C-6 des diols 3 et 4 par le chloroformiate de trichloroéthyle conduit respectivement aux composés 9 et 10 qui sont alors glucosylés par le promoteur le plus réactif 2 pour former les disaccharides 11 et 12. La déprotection du

TABLEAU 1 : Glucosylations réalisées sur les diols 3 et 4

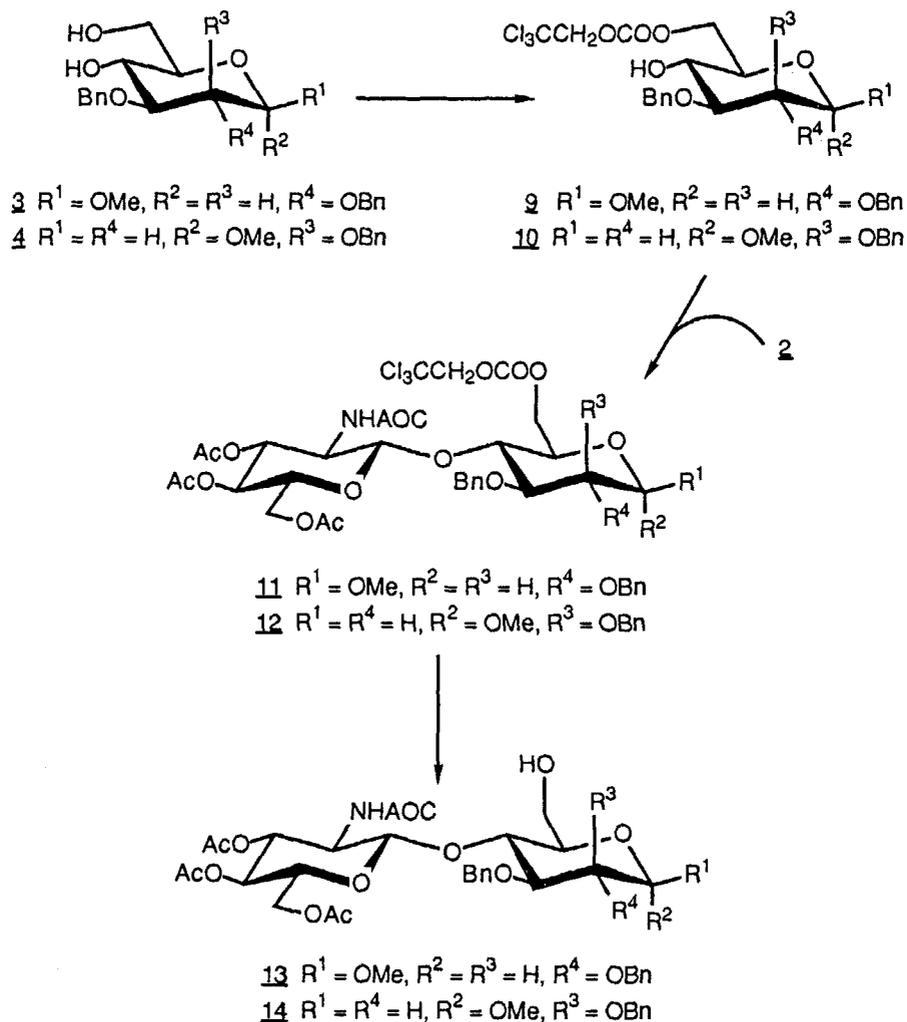
<u>Donneur</u>	<u>Mélange réactionnel ( diol de départ <u>3</u>)</u>			
	<u>3</u> (%)	<u>5</u> (%)	<u>13</u> (%)	<u>7</u> (%)
<u>1</u> (1 eq.)	15	63	3	2
<u>1</u> (2 eq.)	7	65	3	23
<u>2</u> (1 eq.)	22	69	traces	2
<u>2</u> (2 eq.) <sup>a</sup>	traces	30	traces	65

<u>Donneur</u>	<u>Mélange réactionnel ( diol de départ <u>4</u>)</u>			
	<u>4</u> (%)	<u>6</u> (%)	<u>14</u> (%)	<u>8</u> (%)
<u>1</u> (1 eq.)	12	68	-	3
<u>1</u> (2 eq.)	8	38	-	45
<u>2</u> (1 eq.) <sup>b</sup>	10	40	-	21
<u>2</u> (2eq.)	traces	39	-	54

a. L'utilisation de 3 eq. d'agent de glucosylation 2 conduit à la disparition des composés 3 et 13; le mélange réactionnel ne contient alors plus que les produits 5 (7%) et 7 (86%).

b. Environ 6% du disaccharide 6 se retrouvent sous forme triméthylsilylée.



SCHEMA 2

carbonate en C-6 effectuée par le couple zinc/cuivre dans l'acide acétique<sup>9</sup> permet alors d'isoler, avec un rendement global de 48 %, à partir de 3 et de 51 % à partir de 4, les disaccharides  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) 13 et 14.

La méthode de glycosylation utilisant des dérivés *N*-allyloxycarbonylés de la glucosamine constitue, comme le montrent ces résultats,

un complément synthétique des méthodes classiques de  $\beta$ -glucosylation décrites dans la littérature<sup>10,11</sup>. Le bromure de glucosyle **1** permet de réaliser des condensations régiosélectives mais il possède une réactivité suffisante pour permettre la glucosylation d'hydroxyles peu nucléophiles. Le  $\beta$ -acétate **2** constitue un donneur complémentaire efficace dans les glucosylations d'alcools très peu réactifs et permet la condensation sur des positions encombrées. Il sera testé dans la préparation d'oligosaccharides difficiles d'accès par les méthodes usuelles.

La structure des oligosaccharides obtenus a été établie par résonance magnétique nucléaire  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ ; aucun produit de configuration  $\alpha$  n'a été détecté dans les mélanges réactionnels, dans la limite de sensibilité de la résonance magnétique nucléaire. Les paramètres  $^{13}\text{C}$  des divers composés sont rassemblés dans le tableau 2.

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion ont été déterminés sur un appareil Büchi et ne sont pas corrigés. Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés sur un polarimètre Perkin Elmer 241 en cellules de 1 dm. Les R.M.N.  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  ont été réalisées sur un appareil Bruker AM 300 fonctionnant à 300 MHz ( $^1\text{H}$ ) ou 75,5 MHz ( $^{13}\text{C}$ ) et utilisant le tétraméthylsilane comme référence interne. Les microanalyses ont été effectuées par le Laboratoire Central d'Analyses du C.N.R.S. (Solaise, France). Les chromatographies ont été réalisées sur gel de silice Merck Si 60 (230-400 mesh). Les R.M.N.  $^1\text{H}$  confirment les structures établies principalement grâce à la R.M.N.  $^{13}\text{C}$ .

**Glucosylations réalisées à partir du composé **1**.** Le bromure de glucosyle **1**<sup>3</sup> (1,00 g, 2,21 mmol), le diol à glucosyler (0,5 ou 1 eq.) et le cyanure mercurique (0,588 g, 2,21 mmol) sont dissous simultanément dans le dichlorométhane anhydre (20-30 mL). Le mélange réactionnel est agité à température ambiante et la réaction est stoppée lorsque le composé **1** a disparu (c.c.m.). Après filtration sur Célite et lavage des sels inorganiques au chloroforme, le filtrat est rincé une fois à l'eau, séché sur chlorure de calcium et évaporé. Les mélanges sont

Tableau 2 : Paramètres RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ , ref TMS) \*

	<u>Résidu N-allyloxy-carbonyl glucosaminyle</u>						<u>Aglycone ( et glucoside accepteur )</u>					
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-1'	C-2'	C-3'	C-4'	C-5'	C-6'
<u>1</u>	93,55	55,85	73,43a	68,10	71,17a	61,77						
<u>2</u>	92,88	55,50	73,13a	69,08	72,98a	62,37						
<u>3</u>							105,19	82,72	85,38	71,61	76,97	62,67
<u>4</u>							99,91	75,92	80,64	68,13	74,26	63,03
<u>5</u>	102,47	56,91	73,64a	69,88	72,41a	62,92	105,24	82,82	85,42	71,40	76,02	70,24
<u>6</u>	102,78	56,86	73,74a	69,89	72,21a	62,90	99,71	75,89	80,68	68,05	73,09a	71,13
<u>7<sup>d</sup></u>	101,36	56,70	73,42a	69,58	72,00a	62,53	105,08	82,81	83,08	78,03	72,51	68,91
	102,18	57,60	73,80a	69,78	72,51a	62,88						
<u>8<sup>d</sup></u>	101,88	56,65	73,48a	69,58	71,96a	62,59	99,52	76,31 <sup>b</sup>	79,02	76,50 <sup>b</sup>	71,39	69,69
	102,46	57,47	73,74a	69,58	72,35a	62,88						



chromatographiés une première fois avec un éluant acétate d'éthyle / hexane (2 / 1) en vue de séparer les produits de réaction des éventuels composés d'hydrolyse et des dérivés non réagis. La fraction majoritaire ( $R_F$  0,53) est ensuite chromatographiée de nouveau avec un éluant chloroforme / méthanol (20 / 1) afin de séparer les divers oligosaccharides qui sont élués dans l'ordre trisaccharide, disaccharide  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 6) puis disaccharide  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4).

**Glucosylations réalisées à partir du composé 2.** Le  $\beta$ -acétate **2**<sup>3</sup> (1,00 g, 2,32 mmol) et le diol à glucosyler (0,5 ou 1 eq.) sont dissous dans le dichlorométhane sec (50 mL) et la solution maintenue sous azote tandis que la température est amenée à -35°C. Le triflate de triméthylsilyle (0,516 g, 2,32 mmol) est alors ajouté à la seringue en une seule fois. Après 18 h. de réaction à cette température, la solution est neutralisée par addition de triéthylamine (0,5g, 4,94 mmol) et la température laissée atteindre 0°C. Après lavage avec une solution diluée de bicarbonate de sodium, séchage (chlorure de calcium) et évaporation, le mélange recueilli est purifié comme décrit à partir du précurseur **1**.

**Methyl 6-O-(3,4,6-Tri-O-acetyl-2-N-allyloxycarbonyl-2-amino-2-deoxy-2- $\beta$ -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-benzyl- $\beta$ -D-glucopyranoside 5.** Obtenu avec un rendement de 69 % à partir de l'accepteur **3**<sup>12</sup> et du donneur **2** (1eq.). Solide blanc: F 164-165°C (éther / acétate d'éthyle),  $[\alpha]_D^{20}$  -6,5° ( $\rho$  3,7, chloroforme); RMN <sup>13</sup>C, tableau 2.

Anal. Calc pour C<sub>37</sub>H<sub>47</sub>NO<sub>15</sub> : C, 59,59; H, 6,35; N, 1,88. Trouvé : C, 59,44; H, 6,44; N, 1,93.

**Methyl 6-O-(3,4,6-Tri-O-acetyl-2-N-allyloxycarbonyl-2-amino-2-deoxy-2- $\beta$ -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-benzyl- $\alpha$ -D-mannopyranoside 6.** Obtenu avec un rendement de 68 % à partir de l'accepteur **4**<sup>13</sup> et du donneur **1** (1eq.). Solide blanc: F 160-161°C (éthanol),  $[\alpha]_D^{20}$  +2,0° ( $\rho$  5,0, chloroforme); RMN <sup>13</sup>C, tableau 2.

Anal. Calc pour C<sub>37</sub>H<sub>47</sub>NO<sub>15</sub> : C, 59,59; H, 6,35; N, 1,88. Trouvé : C, 59,57; H, 6,52; N, 1,92.

**Methyl 4,6-Di-O-(3,4,6-tri-O-acetyl-2-N-allyloxycarbonyl-2-amino-2-deoxy-2- $\beta$ -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-benzyl- $\beta$ -D-glucopyranoside 7.** Obtenu avec un rendement de 86 % à partir de l'accepteur 3 et du donneur 2 (3 eq.). Solide blanc: F 166-167°C (éther / acétate d'éthyle),  $[\alpha]_D^{20}$  -12,1° ( $\rho$  3,8, chloroforme); RMN  $^{13}\text{C}$ , tableau 2.

Anal. Calc pour  $\text{C}_{53}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{O}_{24}$ : C, 56,98; H, 6,14; N, 2,51. Trouvé: C, 56,63; H, 6,14; N, 2,49.

**Methyl 4,6-Di-O-(3,4,6-tri-O-acetyl-2-N-allyloxycarbonyl-2-amino-2-deoxy-2- $\beta$ -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-benzyl- $\alpha$ -D-mannopyranoside 8.** Obtenu avec un rendement de 54 % à partir de l'accepteur 4 et du donneur 2 (2 eq.). Solide blanc: F 105-106°C (hexane),  $[\alpha]_D^{20}$  +4,3° ( $\rho$  5,0, chloroforme); RMN  $^{13}\text{C}$ , tableau 2.

Anal. Calc pour  $\text{C}_{53}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{O}_{24}$ : C, 56,98; H, 6,14; N, 2,51. Trouvé: C, 56,63; H, 6,21; N, 2,54.

**Methyl 2,3-Di-O-benzyl-6-O-(2,2,2-trichloroethoxycarbonyl)- $\beta$ -D-glucopyranoside 9.** Le composé 3<sup>12</sup> (1,50 g, 4,0 mmol) est mis en solution dans la pyridine sèche (25 mL) et le mélange refroidi à -30°C. Le chloroformiate de trichloroéthyle (715  $\mu\text{L}$ , 5,2 mmol) est alors ajouté goutte à goutte sur une période de 2h. Après 12 h. d'agitation à -30°C, le mélange est neutralisé avec une solution froide d'acide chlorhydrique 1N (250 mL) et la phase aqueuse rapidement extraite au chloroforme. Après rinçage à l'eau, séchage sur chlorure de calcium et évaporation, l'huile recueillie est chromatographiée (éluant: acétate d'éthyle / hexane, 3 / 1). Le composé 9 (1,61g, 73 %) est obtenu sous forme d'une huile incolore:  $[\alpha]_D^{20}$  -14,5° ( $\rho$  5,3, chloroforme); RMN  $^{13}\text{C}$ , tableau 2.

Anal. Calc pour  $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{O}_8\text{Cl}_3$ : C, 52,43; H, 4,95; Cl, 19,34. Trouvé: C, 52,28; H, 4,86; Cl, 19,71.

**Methyl 2,3-Di-O-benzyl-6-O-(2,2,2-trichloroethoxycarbonyl)- $\alpha$ -D-mannopyranoside 10.** Le même mode opératoire que

précédemment, appliqué au composé 4<sup>13</sup>, permet de recueillir, après purification chromatographique le composé 10 (79 %) sous forme d'une huile incolore :  $[\alpha]_D^{20} -4,0^\circ$  ( $\zeta$  1,3, chloroforme); RMN <sup>13</sup>C, tableau 2.

Anal. Calc pour C<sub>24</sub>H<sub>27</sub>O<sub>8</sub>Cl<sub>3</sub> : C, 52,43; H, 4,95; Cl, 19,34. Trouvé : C, 51,39; H, 4,97; Cl, 19,76.

**Methyl 4-O-(3,4,6-Tri-O-acetyl-2-N-allyloxycarbonyl-2-amino-2-deoxy-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-benzyl-6-O-(2,2,2-trichloroethoxycarbonyl)-β-D-glucopyranoside 11.**

Obtenu avec un rendement de 68 % à partir de l'accepteur 9 et du donneur 2 (1 eq.). Solide blanc: F 155-156°C (éther / acétate d'éthyle),  $[\alpha]_D^{20} +20,4^\circ$  ( $\zeta$  4,4, chloroforme); RMN <sup>13</sup>C, tableau 2.

Anal. Calc pour C<sub>40</sub>H<sub>48</sub>NCl<sub>3</sub>O<sub>17</sub> : C, 52,16; H, 5,25; N, 1,52; Cl, 11,55. Trouvé : C, 52,55; H, 5,22; N, 1,50; Cl, 11,86.

**Methyl 4-O-(3,4,6-Tri-O-acetyl-2-N-allyloxycarbonyl-2-amino-2-deoxy-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-benzyl-6-O-(2,2,2-trichloroethoxycarbonyl)-α-D-mannopyranoside 12.**

Obtenu avec un rendement de 72 % à partir de l'accepteur 10 et du donneur 2 (1 eq.). Solide blanc: F 165-166°C (éthanol),  $[\alpha]_D^{20} +32,6^\circ$  ( $\zeta$  2,2, chloroforme); RMN <sup>13</sup>C, tableau 2.

Anal. Calc pour C<sub>40</sub>H<sub>48</sub>NCl<sub>3</sub>O<sub>17</sub> : C, 52,16; H, 5,25; N, 1,52; Cl, 11,55. Trouvé : C, 52,00; H, 5,26; N, 1,57; Cl, 11,68.

**Methyl 4-O-(3,4,6-Tri-O-acetyl-2-N-allyloxycarbonyl-2-amino-2-deoxy-2-β-D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-benzyl-β-D-glucopyranoside 13.** Le disaccharide 11 (0,37 g, 0,4 mmol), en solution dans l'acide acétique (10 mL) est traité pendant 1 h. avec 0,5 g de couple Zn / Cu<sup>14</sup>. Après filtration sur Célite et évaporation, le mélange obtenu et redissous dans le toluène (20 mL) et rééaporé. Le produit cristallisé blanc obtenu est alors purifié par chromatographie (éluant : acétate d'éthyle / hexane, 3 / 2), le produit 13 est recueilli avec un rendement de 96 %. Solide blanc: F 186-187°C (éther / acétate d'éthyle),  $[\alpha]_D^{20} -1,3^\circ$  ( $\zeta$  4,6, chloroforme); RMN <sup>13</sup>C, tableau 2.

Anal. Calc pour C<sub>37</sub>H<sub>47</sub>NO<sub>15</sub> : C, 59,59; H, 6,35; N, 1,88. Trouvé : C, 59,36; H, 6,44; N, 1,75.

**Methyl 4-O-(3,4,6-Tri-O-acetyl-2-N-allyloxycarbonyl-2-amino-2-deoxy-2- $\beta$ -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-benzyl- $\alpha$ -D-mannopyranoside 14.** Le même mode opératoire que précédemment, appliqué au composé **12**, permet la préparation du disaccharide **14** avec un rendement de 90 %. Solide blanc: F 162-163°C (éthanol),  $[\alpha]_D^{20} +34,2^\circ$  (c 1,0, chloroforme); RMN  $^{13}\text{C}$ , tableau 2.

Anal. Calc pour  $\text{C}_{37}\text{H}_{47}\text{NO}_{15}$  : C, 59,59; H, 6,35; N, 1,88. Trouvé : C, 59,41; H, 6,46; N, 1,86.

## REFERENCES

1. K. Jann et B. Jann, *Methods in Enzymol.*, **50**, 251 (1978).
2. J. Montreuil, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, **37**, 158 (1980).
3. P. Boullanger, J. Banoub et G. Descotes, *Can. J. Chem.*, **65**, 1343 (1987).
4. T. Okuyama, *J. Exp. Med.*, **68**, 319 (1958).
5. S.S. Rana, J.J. Barlow et K.L. Matta, *Carbohydr. Res.*, **96**, 79 (1981).
6. S.A. Abbas, K. Kohata et K.L. Matta, *Carbohydr. Res.*, **161**, 39 (1987).
7. D.M. Whitfield, C.J. Ruzicka, J.P. Carver et J. Krepinski, *Can. J. Chem.*, **65**, 693 (1987).
8. R.R. Schmidt, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, **25**, 212 (1986).
9. A.F. Cook, *J. Org. Chem.*, **33**, 3589 (1968).

10. R.U. Lemieux, T. Takeda et B.Y. Chung, *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, **39**, 90 (1976).
11. S.E. Zurabyan, T.P. Volosyuk et A. Ya. Khorlin, *Carbohydr. Res.*, **9**, 215 (1969).
12. D.M. Hall et T.E. Lawler, *Carbohydr. Res.*, **16**, 1 (1971).
13. H.B. Boren, P.J. Garegg, L. Kenne, A. Pilotti, S. Svensson et C.G. Swahn, *Acta Chem. Scand.*, **27**, 2740 (1973).
14. E. Legoff, *J. Org. Chem.*, **29**, 2048 (1964).