

SOLVOLYSE D'ESTERS SULFONIQUES DANS LA SÉRIE DU GLUCOFURANOSE. ACCÈS AUX DÉRIVÉS DU 2,5-ANHYDRO-L-IDOSE ET DU 2,5-ANHYDRO-L-IDITOL*†

J. DEFAYE ET V. RATOVELOMANANA

*Institut de Chimie des Substances Naturelles, Centre National de la Recherche Scientifique,
91 — Gif-sur-Yvette (France)*

(Reçu le 24 avril 1970; sous forme révisée, le 7 juillet 1970)

ABSTRACT

Solvolysis of 1,2-*O*-isopropylidene-5,6-di-*O*-*p*-tolylsulfonyl- α -D-glucofuranose (9) or its 3-benzyl ether (1) in moist methanolic hydrogen chloride gives 2,5-anhydro-6-*O*-*p*-tolylsulfonyl-L-idose dimethyl acetal (11) and its 3-benzyl ether (3) in excellent yield. These compounds offer, among other uses, a convenient access to an asymmetric monosulfonate of 2,5-anhydro-L-iditol. The mechanism of the solvolysis reaction is discussed.

SOMMAIRE

La solvolysé dans le méthanol en présence d'acide chlorhydrique du 1,2-*O*-isopropylidène-5,6-di-*O*-*p*-tolylsulfonyl-D-glucofuranose (9) ou de son dérivé protégé en C-3 par un radical benzyloxy (1) conduit en excellent rendement aux diméthyl-acétals correspondants du 2,5-anhydro-6-*O*-*p*-tolylsulfonyl-L-idose (11 et 3). Ces composés permettent d'accéder aisément, entre autres, au monosulfonate asymétrique du 2,5-anhydro-L-iditol. Le mécanisme de cette réaction de solvolysé est discuté.

INTRODUCTION

La fermeture d'hétérocycles à cinq chaînons de type oxolanne impliquant les carbones 2 et 5 d'un hexose est un problème difficile dans la mesure où une telle réaction suppose le plus souvent un réarrangement de cycle.

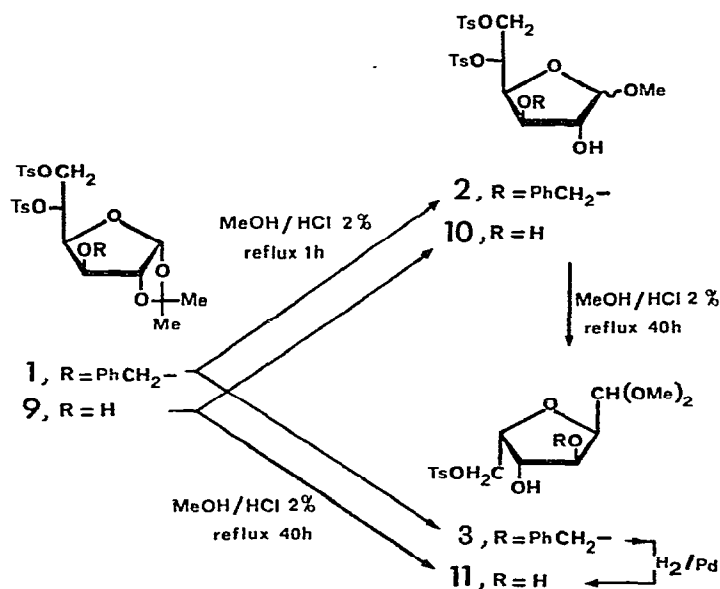
Si les conditions nécessaires à des réarrangements initiés par un déplacement de charges sur le carbone 2 d'un aldohexopyranose semblent bien établies¹, celles susceptibles de comporter un état de transition en chaîne ouverte sont beaucoup moins bien connues.

*13^e Communication dans la série « 2,5-anhydrides de sucres »; pour la 12^e Communication, voir J. Defaye, T. Nakamura, D. Horton et K. D. Philips, *Carbohydr. Res.*, 16 (1971) 133. Ce travail a fait l'objet d'une communication devant la division de Chimie Organique de la Société Chimique de France, Paris, Mars 1969, abstract *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3b (1969) n° 11.

† Cette étude a bénéficié d'une subvention de la Ligue Nationale Française contre le Cancer. L'un de nous remercie ce même organisme pour l'octroi d'une bourse (V. R.).

Dans un récent travail², il a été montré que la solvolysé du 1,2-*O*-isopropylidène-3,5-di-*O-p*-tolylsulfonyl-D-xylofuranose dans le méthanol en présence d'acide chlorhydrique conduit en bon rendement au 2,5-anhydro-3-*O-p*-tolylsulfonyl-D-xylose diméthylacétal. Cette réaction étant supposée² faire intervenir un intermédiaire acétal acyclique, il était tentant de vérifier la possibilité de généralisation de cette méthode à un dérivé du glucofuranose. On peut penser, en effet, qu'un même état de transition possible de ce dérivé, acétal en chaîne ouverte, adopterait une conformation proche de celle du dérivé correspondant du xylose, puisque la stéréochimie de l'hydroxyle en C-5 dans la conformation zig-zag plane d'un acétal du glucose ne semble pas, en tout cas, pouvoir être à l'origine d'une interaction parallèle 1,3 d'hydroxyles le long de la chaîne³.

Partant du 1,2-*O*-isopropylidène-5,6-di-*O-p*-tolylsulfonyl-D-glucofuranose (9), une telle réaction était supposée conduire à un dérivé du 2,5-anhydro-D-glucose ou du 2,5-anhydro-L-idose, selon qu'il y ait ou non inversion de la configuration sur le carbone à l'origine porteur du groupement déplacé. Cette précision n'avait pas été obtenue par les travaux antérieurs sur le dérivé correspondant du xylofuranose, puisque dans ce cas la réaction de déplacement se produisait au niveau d'un carbone primaire.



Les résultats suivants montrent que la réaction s'est bien déroulée comme prévu, puisque la solvolysé dans le méthanol en présence d'acide chlorhydrique du composé 9 conduit au 2,5-anhydro-6-*O-p*-tolylsulfonyl-L-idose diméthylacétal (11). Ceci a permis dans le même temps d'apporter une précision supplémentaire quant au mécanisme de cette réaction de solvolysé, puisqu'aucun dérivé du 2,5-anhydro-D-glucose n'a pu être détecté dans la réaction.

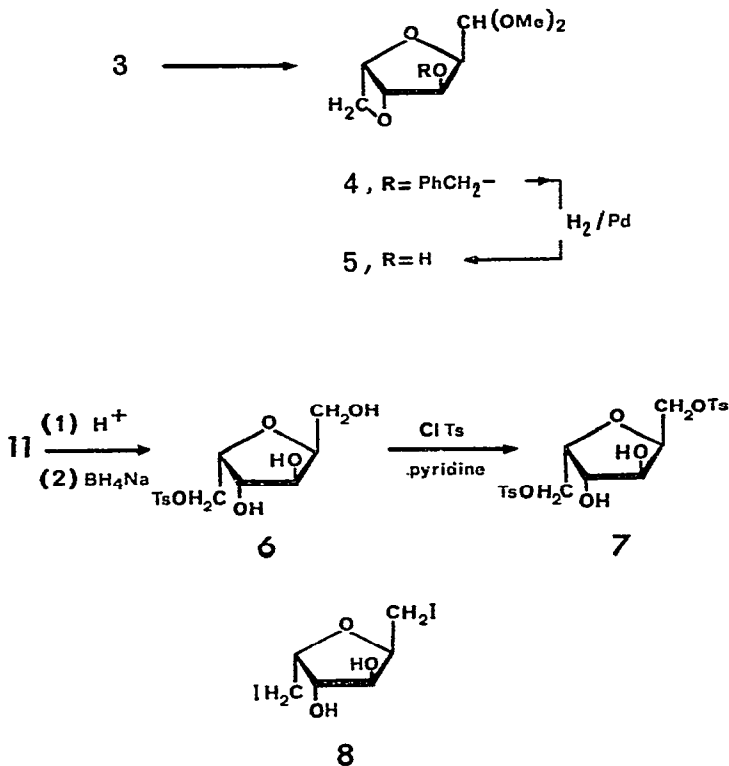
RÉSULTATS

De façon à éliminer toute possibilité de participation de l'hydroxyle en C-3 qui aurait pu conduire à la fermeture d'un hétérocycle oxygéné en C-3, C-6, voire même à un oxétane en C-3, C-5, cette réaction a d'abord été tentée sur un dérivé du glucufuranose protégé dans cette position par un groupement benzyloxy.

L'action de l'acide chlorhydrique commercial dans le méthanol à reflux sur le 3-*O*-benzyl-1,2-*O*-isopropylidène-5,6-di-*O*-*p*-tolylsulfonyl-D-glucufuranose (1) conduit au bout d'une heure à un composé identifié au méthyl 3-*O*-benzyl-5,6-di-*O*-*p*-tolylsulfonyl-D-glucufuranoside (2). Si la réaction est poursuivie pendant 40 heures sur le méthyl glucoside précédent 2 ou sur l'acétal de départ 1, un seul composé identifié au 2,5-anhydro-3-*O*-benzyl-6-*O*-*p*-tolylsulfonyl-L-idose diméthylacétal (3) est isolé en excellent rendement. Le méthyl glucoside 2 est donc un intermédiaire probable de cette réaction.

La structure de ce dérivé d'anhydrohexose 3 a été notamment démontrée par la suite de réactions suivantes. L'action du méthylate de sodium dans le méthanol sur ce monosulfonate 3 conduit à l'oxétane 4, ce qui exclut la possibilité de migration du groupement benzyloxy lors de la réaction de solvolysse. Ce même groupement est aisément clivé par hydrogénation catalytique et conduit au dérivé hydroxylé correspondant 5.

L'hydrogénéolyse du radical benzyloxy sur l'acétal 3 en présence de palladium



sur charbon conduit de même au dérivé hydroxylé correspondant **11** qui, après hydrolyse acide suivie d'une réduction *in situ* par le borohydrure de sodium, donne le 2,5-anhydro-6-*O-p*-tolylsulfonyl-L-iditol (**6**) identique au même monosulfonate décrit par Vargha⁴.

L'action d'un équivalent moléculaire de chlorure d'acide *p*-toluènesulfonique sur le monosulfonate **6** dans la pyridine conduit en rendement quantitatif au 2,5-anhydro-1,6-di-*O-p*-tolylsulfonyl-L-iditol **7** dont le point de fusion correspond bien à celui donné par Vargha et Puskás⁵ pour ce même composé, mais dont le pouvoir rotatoire diffère sensiblement de celui décrit par ces mêmes auteurs. Dekker et Hashizume⁶ travaillant sur ce même disulfonate **7** ont également indiqué qu'ils obtenaient une valeur différente en signe de celle décrite par les auteurs hongrois, mais proche en valeur absolue, sans toutefois la préciser numériquement.

Dans le but, par conséquent, de préciser plus complètement la structure du disulfonate **7**, celui-ci a été soumis à l'action de l'iodure de sodium dans l'acétone dans des conditions décrites⁵, ce qui a bien conduit au 2,5-anhydro-1,6-didésoxy-1,6-diiodo-L-iditol (**8**) identique au composé obtenu par Vargha et Puskás⁵ sous ces mêmes conditions.

De façon à vérifier la stéréospécificité de ce type de solvolysse, la même réaction a été tentée sur un dérivé non protégé en C-3 du glucofuranose, le 1,2-*O*-isopropylidène-5,6-di-*O-p*-tolylsulfonyl-D-glucofuranose⁷ (**9**). Comme dans le premier cas, elle a bien conduit au bout d'une heure de traitement, au mélange anomérique des méthyl glucosides correspondants **10**. Au bout de 40 h, c'est le 2,5-anhydro-6-*O-p*-tolylsulfonyl-L-idose diméthylacétal **11** qui est isolé de la réaction.

DISCUSSION

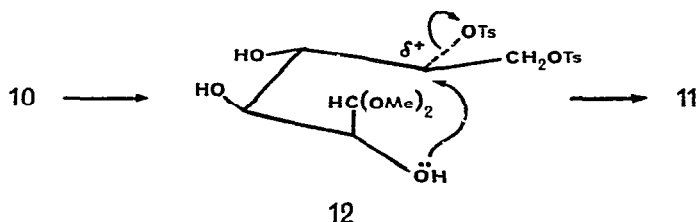
L'isolement intermédiaire des composés **2** et **10** lors de la solvolysse respective des disulfonates **1** et **9** indique que la première étape de cette réaction est un clivage rapide et irréversible du radical *O*-isopropylidène avec formation du mélange anomérique des méthyl glucofuranosides, supposés exister en équilibre dynamique avec l'acétal acyclique correspondant, équilibre vraisemblablement très largement déplacé vers la forme glucofuranoside.

Une hypothèse de travail récemment formulée⁸ dans le cas de la cyclisation de dithioacétals de pentoses sous l'action d'un chlorure d'acide sulfonique dans la pyridine suppose qu'une déstabilisation de l'état initial, zig-zag planaire, sous l'influence d'interactions 1,3 d'hydroxyles le long de la chaîne, pourrait conduire à un état de transition favorable à la formation d'un hétérocycle à cinq chaînons en C-2, C-5. Des études systématiques actuellement en cours indiquent que de tels arguments peuvent également être envisagés dans le cas présent.

Il est remarquable en effet de constater qu'aucun éther méthylique en C-5 d'un méthyl hexofuranoside n'ait été rencontré en proportion notable dans cette réaction, ce qui suppose que l'état de transition acyclique est très favorisé et hautement stéréospécifique, amenant l'hydroxyle en C-2 au voisinage immédiat du groupement partant.

Cette hypothèse est également supportée par le fait que cette réaction procède avec inversion de configuration au niveau du groupement partant, ce qui ne peut s'expliquer, même dans le cas d'un mécanisme de type S_N1 , que par une participation de l'hydroxyle en C-2 au moment de la rupture de la liaison.

On doit noter d'autre part que la progression vers l'état de transition 12 nécessaire à la cyclisation constatée n'est à aucun moment gênée par des répulsions stériques dipolaires de groupements vicinaux, les substituants en C-2, C-3 et C-4 étant en position mutuelle *trans*.



Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par Dekker et Hashizume⁶ qui ont observé que l'action d'un acide dilué en solution aqueuse sur le 5,6-anhydro-1,2-*O*-isopropylidène-D-glucofuranose conduit avec un rendement de 25% au 2,5-anhydro-L-idose à côté du glucose obtenu comme produit essentiel. L'obtention de ce mélange, difficilement séparable sur le plan préparatif, s'explique par la compétition lors de l'ouverture de l'époxyde entre l'attaque par le solvant, préférentielle comme on peut l'attendre et l'attaque en C-5 par l'hydroxyle en C-2, mécanisme alors analogue à celui qui prévaut dans la réaction que nous venons de décrire.

Brimacombe⁹ a rapporté récemment une participation du groupement benzyl-oxy en C-3 sur le disulfonate 1 lors de la solvolysé de ce composé en solution hydroalcoolique et en présence d'acétate de sodium. Une telle éventualité, qui aurait conduit à la fermeture d'un hétérocycle à cinq chaînons en C-3, C-6 ne s'est par conséquent pas produite dans les conditions de notre réaction apportant ainsi un argument supplémentaire quant à l'hypothèse d'un état de transition en chaîne ouverte.

Indépendamment des problèmes mécanistiques soulevés, cette réaction constitue une bonne voie d'accès aux dérivés des 2,5-anhydro-L-idose et 2,5-anhydro-L-iditol.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Méthodes générales. — Les solutions ont été concentrées sous pression réduite à l'aide d'évaporateurs rotatifs à des températures ne dépassant pas 40°. La pureté de tous les composés a été vérifiée par chromatographie sur couche mince de gel de silice. Les réactions ont été suivies sur ces mêmes plaques. Les micro-analyses élémentaires ont été réalisées par le Laboratoire Central de Micro-analyse du CNRS. Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés à l'aide du « Quick polarimètre » de Roussel et Jouan. Les spectres de r.m.n. ont été établis en solution dans le chloroforme-*d* à la fréquence de 60 MHz sur un appareil Varian par M^{me} L. Alais. Les déplacements

chimiques sont mesurés en δ (p.p.m.) à partir de la raie du tétraméthylsilane prise comme zéro de référence. Les spectres de masse ont été mesurés sur un appareil « Atlas CH-4 » sous la direction de M. B. C. Das.

3-O-Benzyl-1,2-O-isopropylidène-5,6-di-O-p-tolylsulfonyl-D-glucofuranose (1). — Le 3-O-benzyl-1,2-O-isopropylidène- α -D-glucofuranose¹⁰ (10 g, 32,2 mmoles) est dissous dans la pyridine (20 ml) et additionné de chlorure de *p*-toluènesulfonyl (15,3 g, 80 mmoles). La solution est portée à 40° pendant 10 min, placée à température ambiante pendant une nuit, puis versée dans l'eau glacée et reprise trois fois par le chloroforme (150 ml). Les solutions chloroformiques réunies sont lavées par des solutions aqueuses d'hydrogénosulfate de potassium à 10% puis par l'hydrogénocarbonate de sodium en solution saturée, enfin par l'eau. Après séchage de la solution chloroformique sur sulfate de sodium, celle-ci est concentrée sous pression réduite. L'huile obtenue, reprise par le méthanol laisse déposer à froid des cristaux (17,9 g, 90%), p.f. 97–98°, $[\alpha]_D^{24}$ -16° (c 1, chloroforme). Lit.¹⁰: sirop, $[\alpha]_D^{19}$ $-6,0^\circ$ (c 7,03, chloroforme); lit.⁹: p.f. 95–96°, $[\alpha]_D$ -6° (c 0,65, chloroforme).

Anal. Calc. pour $C_{30}H_{34}O_{10}S_2$: C, 58,22; H, 5,54; S, 10,4. Trouvé: C, 58,25; H, 5,66; S, 10,66.

Méthyl 3-O-benzyl-5,6-di-O-p-tolylsulfonyl-D-glucofuranoside (2). — Le disulfonate précédent **1** (1 g) est dissous dans le méthanol (10 ml) et additionné d'acide chlorhydrique commercial *d* 1,18 (0,2 ml). Après une heure de chauffage à reflux, la solution refroidie est amenée à neutralité par addition d'ammoniaque et concentrée sous pression réduite. L'huile résiduelle est reprise par le chloroforme et lavée par l'eau. La solution chloroformique séchée sur sulfate de sodium conduit par concentration à une huile qui, redissoute dans le méthanol, laisse déposer à froid 50 mg du produit de départ **1** qui sont éliminés par filtration.

La concentration du filtrat permet d'obtenir le mélange d'anomères **2** (900 mg) sous forme d'une huile, $[\alpha]_D^{28}$ -8° (c 1, chloroforme). Spectre de r.m.n.: δ 5,05, d, H-1 (anomère α), $J_{1,2}$ 5 Hz; 4,7, s, H-1 (anomère β), H-1 α /H-1 β 1; 3,23, s (3H), $-OCH_3$; 2,4, s (6H), CH_3 (tolyle).

Anal. Calc. pour $C_{28}H_{32}O_{13}S_2$: C, 56,76; H, 5,41; S, 10,81. Trouvé: C, 56,86; H, 5,43; S, 10,74.

2,5-Anhydro-3-O-benzyl-6-O-p-tolylsulfonyl-L-idose diméthylacétal (3). — (a) *Par solvolysé du disulfonate 1.* Le disulfonate **1** (10 g) est dissous dans le méthanol (100 ml) et additionné d'acide chlorhydrique commercial *d* 1,18 (2 ml). La solution est portée à ébullition pendant 40 h et, après refroidissement, amenée à neutralité par addition d'ammoniaque et concentrée sous pression réduite. L'huile obtenue est reprise par l'éther et les sels de l'acide *p*-toluènesulfonique, insolubles, sont éliminés par filtration. Après lavage à l'eau, la solution étherée est concentrée sous pression réduite et conduit à l'acétal **3** obtenu sous forme d'une huile, homogène par chromatographie sur couche mince de gel de silice (benzène-méthanol 98:2), (5,9 g; 80%).

L'échantillon analytique est obtenu par passage sur une colonne de gel de silice (éluant benzène-ether 1:1), $[\alpha]_D^{32}$ $+20^\circ$ (c 1,1, chloroforme). Spectre de r.m.n.:

δ 2,41, s (3H), CH₃ (tolyle); 3,36, 2 s (6H), (–OCH₃)₂, (déplacement chimique diff. 1 Hz).

Anal. Calc. pour C₂₂H₂₈O₈S : C, 58,41; H, 6,19; S, 7,24; OCH₃, 13,71. Trouvé : C, 58,42; H, 6,25; S, 7,07; OCH₃, 13,75.

(b) *Par solvolysé du disulfonate 2.* Le disulfonate **2** (2 g) dissous dans le méthanol (20 ml) est additionné d'acide chlorhydrique commercial *d* 1,18 (0,2 ml). Après un chauffage à reflux de 40 h, la solution est traitée comme précédemment et conduit à l'acétal **3** (1,1 g), identique au composé décrit dans le paragraphe précédent.

2,5:4,6-Dianhydro-3-O-benzyl-L-idose diméthylacétal (**4**). — Le monosulfonate précédent **3** (2 g) est dissous dans le méthanol anhydre (10 ml) dans lequel on a ajouté au préalable du sodium (250 mg). Après une nuit à température ambiante, le méthylate de sodium en excès est détruit par un courant d'anhydride carbonique. La solution méthanolique, concentrée sous pression réduite est extraite par le chloroforme. La solution chloroformique, lavée à l'eau et séchée conduit, après concentration, à une huile (1,04 g, 78%) qui cristallise dans l'éther, p.f. 52–53°; eb._{0,1} 132–135°; $[\alpha]_D^{27} + 41^\circ$ (c 1,1, chloroforme). Spectre de r.m.n. : δ 3,43 et 3,50, 2 s de 3 H chacun (OCH₃)₂. Spectre de masse : *m/e* 249, M–OCH₃; *m/e* 75, CH₃OCH=O⁺CH₃; *m/e* 91, C₇H₇⁺.

Anal. Calc. pour C₁₅H₂₀O₅; C, 64,26; H, 7,14. Trouvé : C, 64,49; H, 7,28.

2,5:4,6-Dianhydro-L-idose diméthylacétal (**5**). — L'oxétane précédent **4** (300 mg) dissous dans l'éthanol absolu est hydrogéné à pression ordinaire en présence de 60 mg de palladium sur charbon à 5%. La consommation théorique d'hydrogène est atteinte en une nuit. Après élimination du catalyseur par filtration sur une couche de Célite, l'évaporation du solvant sous pression réduite conduit à une huile (210 mg) homogène par chromatographie sur couche mince de gel de silice, eb._{0,6} 70–75°, $[\alpha]_D^{26} + 4,5$ (c 1,1, chloroforme).

Anal. Calc. pour C₈H₁₄O₅; C, 50,53; H, 7,37. Trouvé : C, 50,44; H, 7,54.

2,5-Anhydro-6-O-p-tolylsulfonyl-L-idose diméthylacétal (**11**). — (a) *Par hydrogénolysé du dérivé benzylé 3.* Le dérivé benzylé **3** (1 g) est dissous dans l'éthanol (10 ml) et hydrogéné à pression ordinaire en présence de 200 mg de palladium sur charbon à 5%. La consommation théorique d'hydrogène est atteinte en 24 h. Après élimination du catalyseur sur Célite, la concentration sous pression réduite de la solution éthanolique conduit à un sirop (800 mg), homogène par chromatographie sur couche mince de gel de silice et dont un échantillon analytique est obtenu par passage sur colonne de gel de silice (éluant chlorure de méthylène–éther 3:1), $[\alpha]_D^{29} + 4,3^\circ$ (c 1,03, chloroforme). Spectre de r.m.n. : δ 3,43, s (6H), (–OCH₃)₂.

Anal. Calc. pour C₁₅H₂₂O₈ S: C, 49,72; H, 6,12; S, 8,83. Trouvé : C, 49,81; H, 6,33; S, 8,94.

(b) *Par solvolysé du disulfonate 9.* Le disulfonate⁴ **9** (1 g) est dissous dans le méthanol (10 ml) et additionné d'acide chlorhydrique commercial *d* 1,18 (0,2 ml). Après une heure de reflux, on constate par chromatographie sur plaque la disparition du produit de départ et l'apparition d'une nouvelle tache de R_F identique à celui du glycofuranoside **10**. Cette tache s'atténue ensuite progressivement et un nouveau

composé de moindre R_F apparaît. Après un chauffage à reflux de 40 h, la solution est neutralisée par addition d'ammoniaque et concentrée sous pression réduite. L'huile résiduelle est reprise par le chloroforme et la solution chloroformique lavée par le volume minimum d'eau et séchée. La chromatographie sur plaque de gel de silice montre la présence d'une tache essentielle. Ce composé est purifié par passage sur colonne de gel de silice (éluant chlorure de méthylène-éther 3:1) et conduit au composé analytique (630 mg, 90%) identique à l'acétal **11** décrit dans le paragraphe précédent.

On note en outre la présence de 40 mg du méthyl glucoside **10** obtenu sous forme d'une huile et caractérisé par son spectre de r.m.n. : δ 3,35, s (3H), $-\text{OCH}_3$; 2,45, s (6H), $-\text{CH}_3$ (tolyle).

2,5-Anhydro-6-O-p-tolylsulfonyl-L-iditol (6). — Le diméthylacétal **11** (8 g) est dissous dans un mélange 5:3 de *p*-dioxane et d'eau et additionné de résine échangeuse Amberlite IR-120 (H^+) (80 g) préalablement lavée avec le même solvant. Après 18 h d'agitation énergique à 55°, la résine échangeuse est éliminée par filtration et la solution additionnée par petites portions et avec agitation magnétique de borohydrure de sodium (960 mg). Après une heure à température ordinaire, l'excès de borohydrure est détruit par quelques gouttes d'acide acétique. La solution est concentrée à siccité sous pression réduite. Le résidu sirupeux est repris par le méthanol (200 ml) et passé sur une colonne de résine échangeuse Amberlite MB-3. L'éluat amené à sec conduit à une huile qui, reprise par le méthanol, laisse déposer par refroidissement des cristaux (4,4 g, 63%), p.f. 143–144°, $[\alpha]_{\text{D}}^{24} + 3,7$ (c 1, pyridine). Lit.⁴ : p.f. 146°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 3,8^\circ$ (c 2,63, pyridine).

Anal. Calc. pour $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{S}$: C, 49,05; H, 5,66; S, 10,07. Trouvé : C, 48,89; H, 5,79; S, 10,16.

2,5-Anhydro-1,6-di-O-p-tolylsulfonyl-L-iditol (7). — Le monosulfate **6** (500 mg, 157 mmoles) est dissous dans la pyridine (4 ml) et additionné à -10° et sur une période de 30 min de chlorure de *p*-toluènesulfonyle (330 mg, 173 mmoles) dissous dans la pyridine (5 ml). Après une nuit à température ambiante, la pyridine est éliminée sous pression réduite. Le résidu sirupeux, repris par le chloroforme, est lavé par une solution d'hydrogénocarbonate de potassium à 5% puis par l'hydrogénocarbonate de sodium, enfin par l'eau. Après séchage de la solution chloroformique et concentration, le disulfonate **7** est obtenu sous forme d'une huile qui cristallise dans un mélange éthanol-eau (500 mg, 67%), p.f. 151°, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 9^\circ$ (c 1, pyridine).

Anal. Calc. pour $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_9\text{S}_2$: C, 50,84; H, 5,08; S, 13,55. Trouvé : C, 50,67; H, 5,08; S, 13,51.

Vargha et Puskás⁵ indiquent pour ce composé, p.f. 146°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 6,67$ (c 2,4, pyridine). Dekker et Hashizume⁶ indiquent que la valeur du pouvoir rotatoire est du même ordre que ces auteurs en valeur absolue, mais de signe inverse sans préciser de valeur numérique.

2,5-Anhydro-1,6-didésoxy-1,6-diiodo-L-iditol (8). — Le disulfonate précédent **7** (250 mg, 1,88 mmoles) est dissous dans l'acétone anhydre (2,5 ml), additionné

d'iodure de sodium sec (325 mg, 2,16 mmoles) et placé en tube scellé à 100° pendant 24 h. Après refroidissement le *p*-toluènesulfonate de sodium est éliminé par filtration. La solution acétonique, concentrée sous pression réduite, conduit à un résidu qui est repris à plusieurs reprises par le chloroforme chaud et conduit par concentration des extraits à une huile (150 mg, 74%) qui cristallise dans le benzène, p.f. 109–110°, $[\alpha]_D^{26} + 105,7^\circ$ (*c* 1,04, chloroforme). Lit.⁵ : p.f. 110–111°, $[\alpha]_D^{20} + 97,1^\circ$ (*c* 2,96, chloroforme).

Anal. Calc. pour $C_6H_{10}I_2O_3$: C, 18,77; H, 2,63; I, 66,11. Trouvé : C, 19,03; H, 2,60; I, 65,50.

RÉFÉRENCES

- 1 J. DEFAYE, *Advan. Carbohydr. Chem.*, 25 (1970).
- 2 J. DEFAYE ET J. HILDESHEIM, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 313.
- 3 H. S. EL KHADEM, D. HORTON ET T. F. PAGE, JR., *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 734.
- 4 L. V. VARGHA, *Ber.*, 68 (1935) 1377.
- 5 L. V. VARGHA ET T. PUSKÁS, *Ber.*, 76 (1943) 859.
- 6 C. A. DEKKER ET T. HASHIZUME, *Arch. Biochem. Biophys.*, 78 (1958) 348.
- 7 H. OHLE ET E. DICKHAUSER, *Ber.*, 58 (1925) 2593.
- 8 J. DEFAYE ET D. HORTON, *Carbohydr. Res.*, 14 (1970) 128.
- 9 J. S. BRIMACOMBE ET O. A. CHING, *Carbohydr. Res.*, 8 (1968) 82.
- 10 A. S. MEYER ET T. REICHSTEIN, *Helv. Chim. Acta*, 29 (1946) 152.

Carbohydr. Res., 17 (1971) 57–65