

ÉTUDE PAR R.M.N. DE LA STÉREOCHIMIE ET DE LA RÉACTIVITÉ DES EXTRÉMITÉS RÉDUCTRICES DE DÉRIVÉS DE POLYSACCHARIDES

DIDIER GAGNAIRE ET MARC VINCENDON*

Centre de Recherche sur les Macromolécules Végétales (C.N.R.S.), BP 53, 38041 Grenoble Cédex, et Département de Recherche Fondamentale, Laboratoire de Chimie Organique Physique, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, BP 85, 38041 Grenoble Cédex (France)

(Reçu le 11 janvier 1973; accepté après modification le 16 juillet 1973)

ABSTRACT

The CAT (Computer for Average Transients)-assisted n.m.r. spectra of the reducing end-group of cellulose and amylose derivatives were used to determine the specificity of the reaction involving these groups and the selective formation of the α -D-bromide by treatment of cellulose triacetate with acetic acid containing 40% hydrobromic acid. The bromine atom was selectively replaced with a *tert*-butoxy group to give the β -D-glucoside of the same chain end by treatment with a mixture of anhydrous 2-methyl-2-propanol and silver carbonate. Derivatives of D-glucose and cellobiose were prepared as model compounds.

SOMMAIRE

Par spectrométrie de r.m.n. couplé au programme CAT (Computer for Average Transients) des groupements réducteurs terminaux des chaînes de cellulose et d'amylose, il a été possible de démontrer la spécificité de la réaction concernant ces groupements terminaux et la formation sélective de l' α -D-bromure de l'extrémité réductrice du triacétate de cellulose après traitement avec l'acide acétique glacial contenant 40 % d'acide bromhydrique. L'atome de brome peut alors être remplacé d'une manière sélective par un groupement *tert*-butoxy pour fournir le β -D-glucoside de la même extrémité réductrice après traitement par un mélange de 2-méthyl-2-propanol anhydre et de carbonate d'argent. Des dérivés modèles contenant le squelette du D-glucose ou du cellobiose ont été préparés.

INTRODUCTION

La possibilité d'observation directe en r.m.n. des protons anomères de l'extrémité réductrice dans l'acétate de cellulose a été mise en évidence dans une précédente

*Ce travail fait partie de la thèse de M. Vincendon (Réf. 2) inventoriée au C.N.R.S. sous le n° A.O. 6539.

publication¹. Un échantillon totalement acétylé par le chlorure d'acétyle (méthode épimérisante), conduit en r.m.n. à l'observation de deux doublets : un doublet à écart faible (3,5 Hz) vers 6,2 p.p.m. correspondant à une extrémité anomère α , et un doublet à écart plus important (7 Hz) vers 5,6 p.p.m. (extrémité anomère β).

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les dérivés modèles du triacétate d'amylose utilisés sont les 1,2,3,4,6-penta-*O*-acétyl- α et β -D-glucoses et les octaacétates de maltose; ils présentent un déplacement chimique spécifique du proton anomère H-1 (chloroforme-*d*) de 6,28 pour le penta-*O*-acétyl- α -D-glucopyranose ($J_{1,2} = 3,5$ Hz), 5,72 pour le penta-*O*-acétyl- β -D-glucopyranose ($J_{1,2} = 7$ Hz) et 5,75 pour le β -octaacétate de maltose ($J_{1,2} = 7,5$ Hz). Pour identifier les valeurs de δ et de J du proton anomère de l' α -octaacétate de maltose, nous avons préparé cet anomère dans le milieu anhydride acétique-pyridine, qui est réputé donner préférentiellement la forme α , et non par la méthode spécifique de Hudson⁵. Nous avons obtenu un mélange formé de 97 % de forme β et 3 % de forme α suffisant pour identifier ces paramètres ($\delta = 6,15$ p.p.m., $J_{1,2} = 3,5$ Hz).

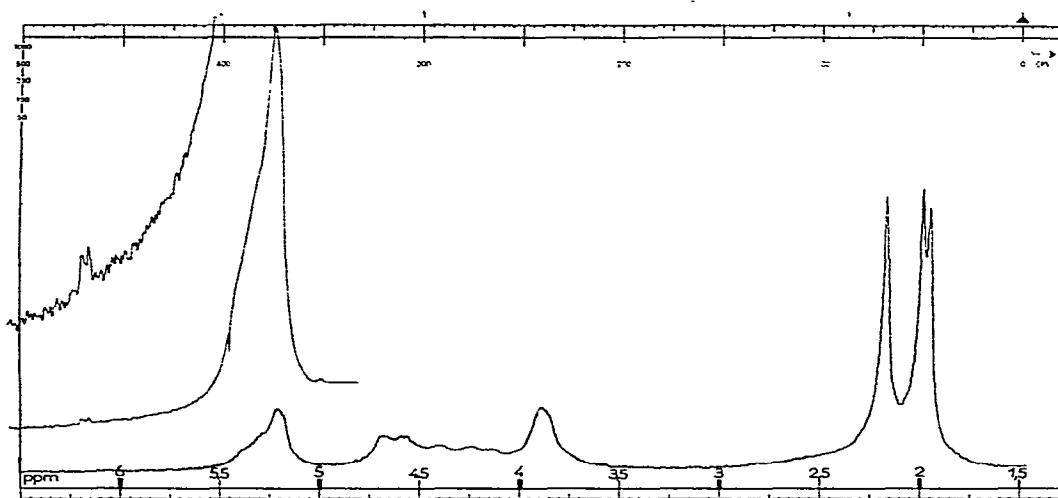


Fig. 1. Spectre de r.m.n. à 100 MHz du triacétate d'amylose (30 passages), avec agrandissement de la partie du spectre située entre 5 et 6,5 p.p.m. (500 passages) montrant le proton anomère de la forme α .

Le triacétate d'amylose a été préparé à partir d'un échantillon commercial (Sigma, Grade II) sans purification spéciale (contenant environ 7% d'amylopectine). L'acétylation est réalisée dans le mélange pyridine-anhydride acétique, puis en milieu perchlorique pour obtenir un degré de substitution de 3. Le spectre (Fig. 1) se décompose en deux massifs : vers 2 p.p.m. les trois pics des groupes acétates, entre 3,5 et 5,5 p.p.m. les sept protons du cycle. Les spectres superposés entre 5 et 6,5 p.p.m.

ont été obtenus par accumulation en effectuant 500 passages (CAT). On note la présence à 6,2 p.p.m. du doublet d'écart $J = 3,5$ Hz que l'on peut attribuer à la forme α de l'extrémité de la chaîne alors que le signal dû à la forme β , que l'on pourrait attendre vers 5,75 p.p.m., par analogie avec le 1,2,3,4,6-penta-*O*-acétyl- β -D-glucopyranose et le β -octaacétate de maltose, n'est pratiquement pas observable. La méthode d'acétylation utilisée, pyridine-anhydride acétique, donne donc préférentiellement la forme α , comme nous l'avons également constaté avec le triacétate de cellulose, contrairement au résultat obtenu avec le maltose où la formation de l'anomère α dans les mêmes conditions est minoritaire.

Dans l'étude de la nitrocellulose, le seul dérivé modèle examiné est le 1,2,3,4,6-pentanitrates du β -D-glucopyranose dont le spectre de r.m.n. dans l'acétone- d_6 présente des signaux très déplacés, en particulier le proton anomère sous forme de doublet à 6,48 p.p.m. ($J = 8$ Hz). La nitrocellulose étudiée a été obtenue par nitration de linters de coton dans le mélange acide nitrique-acide acétique-anhydride acétique. Son degré de substitution (d.s.) est de 2,9 déterminé par dosage du taux d'azote; son degré de polymérisation (d.p.) déterminé par viscosité dans le tétrahydrofuranne est de 250. Le spectre de r.m.n. effectué² dans l'acétone- d_6 se décompose de la manière suivante : les sept protons du cycle sont compris entre 3,5 et 6 p.p.m., un pic à 3,3 p.p.m. est dû à une impureté (que l'on retrouve d'ailleurs dans le cas du D-glucose) et enfin un pic à 2,7 p.p.m. dû aux groupes hydroxyles restants non nitrés. La partie du spectre située entre 5,5 et 7 p.p.m. a été obtenue par la technique d'accumulation de spectre en effectuant 500 passages. On note sur cet agrandissement l'apparition d'un doublet pour le proton anomère de la forme α à 6,84 p.p.m. ($J = 4,5$ Hz) et d'un doublet de la forme β à 6,5 p.p.m. ($J = 8,5$ Hz); on note aussi un triplet à 6,08 p.p.m. ($J = 9$ Hz), attribuable à H-3 du cycle pyranosyle de stéréochimie anomère α (voir plus loin). On peut doser ainsi la proportion des extrémités α (40 %) et β (60 %) de la chaîne.

Les acétates de cellulose étudiés, de d.s. de 2,2 à 2,5, sont solubles dans l'acétone. Ces dérivés sont obtenus à partir du triacétate par hydrolyse partielle en milieu acide dilué. En général, on ajoute directement au bain d'acétylation, constitué d'acide acétique et d'acide sulfurique, une certaine quantité d'eau. En contrôlant périodiquement l'hydrolyse, on obtient des acétates solubles dans l'acétone. Nous avons déjà étudié le spectre de r.m.n. des acétates de cellulose³ et la possibilité de doser les acétates par cette technique⁴. Le spectre effectué dans l'acétone- d_6 se décompose de la manière suivante : à 2 p.p.m., les signaux dûs aux pics des groupes acétates; à 2,8 p.p.m., le signal dû aux groupes hydroxyles non acétylés; entre 3 et 5,5 p.p.m., les signaux des protons du cycle D-glucopyranosyle. La partie du spectre située entre 4,5 et 6,5 p.p.m. a été observée par la technique d'accumulation de spectres en effectuant 500 passages². On note qu'aucun signal dû aux protons anomériques d'extrémités de chaîne n'est visible entre 5,75 et 6,2 p.p.m., déplacements où se trouvent les protons β et α dans le triacétate de cellulose¹. Ceci montre que la fonction hydroxyle du carbone anomérique n'est pas substituée par un groupe acétyle, mais se trouve sous forme libre (le proton H-1 possède alors un déplacement chimique inférieur et se trouve sous le massif des

protons du cycle). Lors de l'hydrolyse du triacétate, pour rétrograder le taux d'acétylation, l'extrémité anomère de la chaîne réagit donc préférentiellement. Ce fait est d'ailleurs assez normal, dans la mesure où la plus grande réactivité de cette position dans les sucres est connue.

Le triacétate de cellulose obtenu par peracétylation de l'acétate par le chlorure d'acétyle conduit¹ à un mélange contenant 70 % des extrémités de chaîne sous forme α et 30 % sous forme β^* . En utilisant le milieu anhydride acétique-pyridine comme agent de peracétylation et en laissant la réaction s'effectuer pendant 16 jours, on obtient² uniquement des extrémités anomères de chaînes sous forme α .

Lors de l'étude de la réactivité de l'extrémité réductrice des chaînes de triacétate de cellulose, le but poursuivi est le marquage spécifique de cette extrémité. Les monomères et dimères correspondants ont été utilisés comme modèles; le groupe *tert*-butyle a été choisi pour ce marquage car il a deux propriétés intéressantes : il possède un signal en r.m.n. pour 9 protons dans une région libre du spectre, et son volume important en fait un bon modèle pour le marquage par spin ou fluorescence ultérieurement recherché. Les dérivés étudiés sont obtenus selon le schéma 1 ci-après :

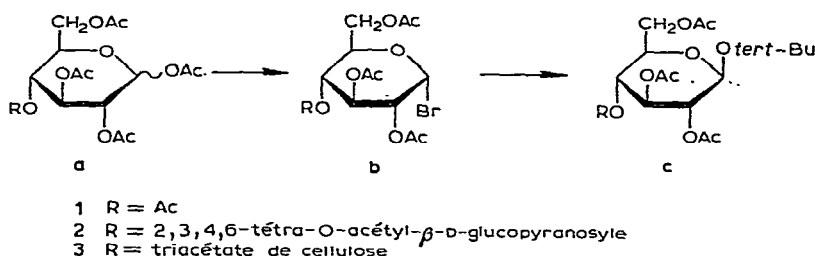


Schéma 1.

La réactivité spécifique de la fonction anomère réductrice a été vérifiée sur les oligosaccharides dérivés de la cellulose par Wolfrom^{6,7}. Le composé 1 a été obtenu selon le schéma 1 et les méthodes données par la littérature^{8,9}. Les spectres de r.m.n. de tels produits ont été analysés, en particulier par Lemieux et Stevens¹⁰ pour les dérivés acétylés. Si l'on observe les spectres des acétates 1a, du dérivé bromé 1b et du dérivé *tert*-butylé 1c, on s'aperçoit que le proton anomère H-1 se présente toujours sous la forme d'un doublet dont le déplacement chimique et la constante de couplage $J_{1,2}$ (au premier ordre) sont donnés dans le Tableau I.

L'octaacétate de cellobiose (2a) fournit¹¹ le bromure de 2,3,6,2',3',4',6'-hepta-O-acétyl- α -D-cellobiosyl (2b), point de départ du *tert*-butyl-2,3,6,2',3',4',6'-hepta-O-acétyl- β -D-cellobioside (2c). Par la méthode à l'acétate mercurique⁸, on

*En comparant l'intensité des signaux observés à celle des sept protons du cycle, on trouve toujours un défaut d'intensité par rapport au d.p. mesuré indépendamment, par exemple par viscosité. Il y a donc vraisemblablement des extrémités différentes des α - ou β -D-glucopyranoses acétylés, ne donnant aucun signal détectable en r.m.n., et cette méthode ne peut pas être utilisée pour une détermination expérimentale précise de d.p.

TABLEAU I

DÉPLACEMENTS CHIMIQUES ET CONSTANTES DE COUPLAGE $J_{1,2}$ DU PROTON ANOMÈRE DES COMPOSÉS **1a**, **1b** ET **1c**

Composé	δ (p.p.m.)	$J_{1,2}$ (Hz)
1a (Anomère α)	6,28	3,5
1a (Anomère β)	5,72	7
1b	6,55	4
1c	4,63	8

obtient un mélange, séparé sur colonne de silice, de **2c**, de **2a** et du 2,3,6,2',3',4',6'-hepta-*O*-acétyl-cellobiose (**2d**). En utilisant la méthode au carbonate d'argent dans le 2-méthyl-2-propanol anhydre à l'ébullition⁹, on obtient seulement deux des dérivés précédents : l'alcool **2d** et le dérivé *tert*-butylé (**2c**). La proportion de ces deux composés est variable suivant le temps de la réaction, le rendement en **2c** étant pratiquement quantitatif après 10 min. de réaction. C'est donc cette méthode qui sera choisie dans le cas de la cellulose. L'analyse complète des spectres de r.m.n. de certains dérivés de cellobiose présente l'intérêt de permettre l'identification de protons particuliers observés dans les spectres des polymères (proton anomère ou autre).

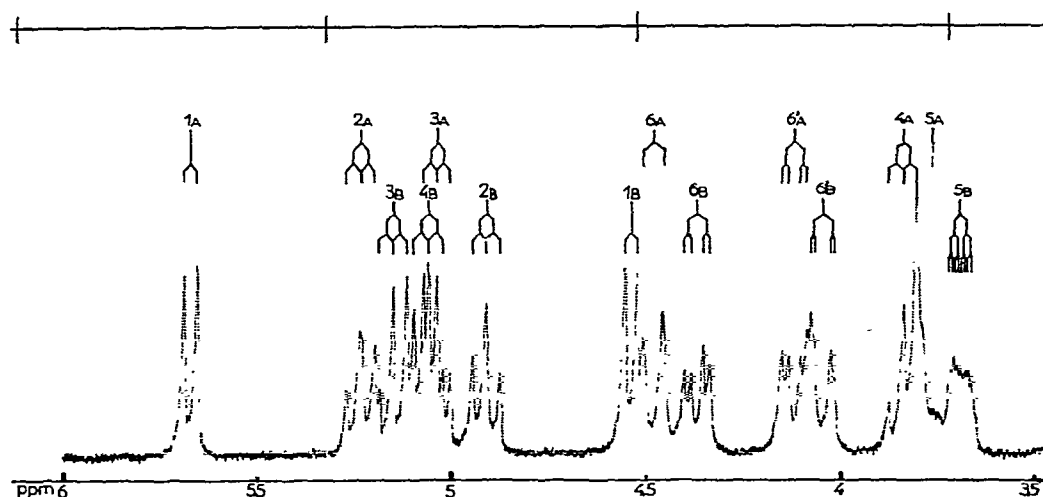


Fig. 2. Partie à champ faible du spectre de r.m.n. à 250 MHz du β -octaacétate de cellobiose avec attribution des protons du cycle réducteur (A) et du cycle non-réducteur (B).

L'analyse du spectre de l' α -octaacétate de cellobiose a été effectuée précédemment¹², et celle du β -octaacétate de cellobiose peut l'être également à 250 MHz. La Fig. 2 résume les attributions des 14 protons des deux cycles, les valeurs des déplacements chimiques et les couplages figurant dans le Tableau II. L'observation des valeurs portées dans ce tableau montre que, seul H-3 du cycle pyranosyle ayant

le groupe acétate sous forme anomère α , peut être observé dans le spectre de la cellulose totalement acétylée. Le spectre du produit bromé (2b), effectué à 100 MHz, montre que le proton anomère H-1 a été déplacé à 6,51 p.p.m. ($J = 4$ Hz) alors qu'à 5,5 p.p.m. se trouve le triplet du proton H-3 du cycle pyranosyle ($J = 10$ Hz). Le spectre du dérivé *tert*-butylé (2c) effectué à 100 MHz présente un pic *tert*-butyle de 9 protons à 1,2 p.p.m., 7 pics méthyles des groupes acétyles vers 2 p.p.m. pour 14 protons entre 3,5 et 5,5 p.p.m. Comme pour le composé 1c, le doublet du proton anomère disparaît sous le massif des autres protons vers 4,6 p.p.m.

TABLEAU II

VALEURS DES DÉPLACEMENTS CHIMIQUES ET DES CONSTANTES DE COUPLAGES DES SPECTRES DE R.M.N. À 250 MHZ DES ANOMÈRES α ET β DE L'OCTAACÉTATE DE CELLOBIOSE (2a)

Déplacements chimiques (p.p.m.)*	Anomère α^{**}		Anomère β^{***}	
	Cycle		Cycle	
	Réducteur	Non-réducteur	Réducteur	Non-réducteur
H-1	6,24	4,49	5,68	4,53
H-2	5	4,93	5,23	4,91
H-3	5,42	5,14	5,03	5,14
H-4	3,78	5,06	3,84	5,05
H-5	3,98	3,66	3,78	3,69
H-6	4,46	4,39	4,48	4,37
H-6'	4,1	4,1	4,13	4,06
<i>Constantes de couplage (Hz)</i>				
$J_{1,2}$	3,5	8	8,5	8
$J_{2,3}$	8,5	9,1	8,8	8,75
$J_{3,4}$	9	8,8	9,5	9
$J_{4,5}$	9	9,5	9,5	9,5
$J_{5,6}$	1,75	4,25	1,8	4,1
$J_{5,6'}$	4,25	1,75	4,1	1,8

*A partir du tétraméthylsilane utilisé comme référence interne dans le chloroforme-*d*. **Référence 12.

***Ce travail.

Le triacétate de cellulose (3a), d.s. 3, d.p. 120, préparé par peracétylation d'acétate de cellulose dans le mélange anhydride acétique-acide acétique-acide perchlorique a été traité par un mélange d'acide acétique contenant 40% d'acide bromhydrique. Le bromure (3b) obtenu est un produit dont l'aspect est identique au triacétate de départ. Il est instable à température ambiante mais il peut être conservé quelques semaines au froid. Les mesures de viscosité effectuées sur ce produit (d.p. ~ 40) montrent que le triacétate de départ (d.p. ~ 120) a été fortement dégradé. Le composé bromé (3b) présente un spectre de r.m.n., après un seul passage, identique à

celui du triacétate (3a). Si on effectue une centaine de passages sur la partie allant de 5 à 7 p.p.m., on note l'apparition d'un doublet à 6,5 p.p.m. ($J=4\text{Hz}$) et d'un triplet à 5,5 p.p.m. ($J=10\text{Hz}$). Ce spectre montre clairement que le brome a réagi sur le triacétate de cellulose de la même manière que sur l'octaacétate de cellobiose en se fixant en position axiale sur l'extrémité réductrice de la chaîne, c'est-à-dire en α .

Le glycoside de *tert*-butyle du triacétate de cellulose (3c) donne un spectre pratiquement identique à celui du triacétate de cellulose avec, en plus, un signal assez fin vers 1,2 p.p.m., caractéristique du pic *tert*-butyle. Ce pic est visible en effectuant un seul passage, car son intensité étant de 9 protons, la sensibilité est nettement augmentée. D'autre part, la résonance de ce pic se produit à un déplacement chimique nettement séparé des autres signaux. Par agrandissement de la région comprise entre 4,5 et 6,5 p.p.m. nous avons vérifié que le doublet du proton anomère de 3b avait bien disparu. Un pic parasite dû à la présence d'un peu de 2-méthyl-2-propanol peut être éliminé par trois opérations de dissolution dans le chloroforme et précipitation à l'éthanol. Après ces trois opérations, nous n'avons conservé en général que 80% du polymère de départ, les 20% restés en solution étant vraisemblablement des oligomères. Le d.p. approximatif de l'échantillon peut être dosé en r.m.n. en mesurant l'intensité du pic *tert*-butyle (9 protons) comparée à celle des 7 protons du cycle. Des valeurs voisines de 50 sont alors obtenues, mais doivent être considérées comme très approximatives.

Nous avons voulu vérifier que le dérivé bromé (3b) se comportait de la même manière que les dérivés bromés (1b) ou (2b) vis-à-vis de l'acide acétique en présence d'acétate mercurique. On connaît en effet la possibilité de synthèse de β -octaacétate de cellobiose à partir du dérivé bromé (2b).

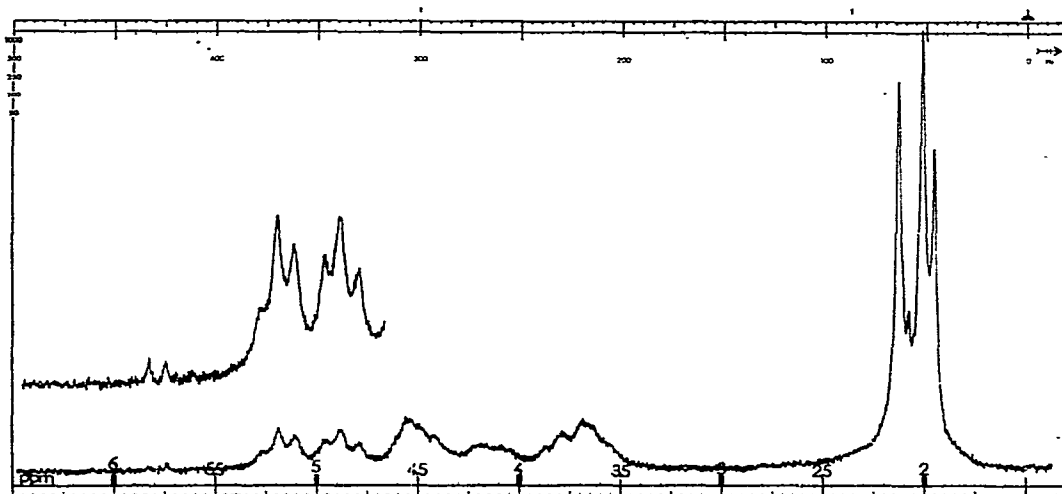


Fig. 3. Spectre de r.m.n. du triacétate de cellulose à 100 MHz obtenu à partir du bromure 3b par l'acétate mercurique dans l'acide acétique. La partie agrandie entre 4,5 et 6,5 p.p.m. (100 passages) montre l'anomère β de l'extrémité réductrice acétylée de la chaîne et l'absence d'anomère α .

A partir de (3b), le produit obtenu (3a) donne le spectre de la Fig. 3, dont l'agrandissement de la partie située entre 4,5 et 6,5 p.p.m. montre la présence du doublet β à 5,75 p.p.m. avec $J = 8$ Hz, caractéristique d'un acétate β à l'extrémité anomère réductrice.

CONCLUSION

Le but de cet article est double : (a) montrer l'utilité de la r.m.n. pour caractériser la nature α ou β des extrémités réductrices d'échantillons de cellulose totalement acétylés préparés dans des conditions expérimentales différentes et généraliser ces observations à un autre dérivé de la cellulose (nitrocellulose), ainsi qu'à un échantillon d'amylose totalement acétylé. (b) Démontrer la possibilité de suivre, par r.m.n., des réactions chimiques spécifiques de l'extrémité réductrice de la molécule de cellulose totalement acétylée, en particulier la formation du bromure de glycosyle et de la glycosidation par l'alcool *tert*-butylique. Dans ce dernier cas, le D-glucose et le cellobiose ont été utilisés comme dérivés modèles pour caractériser les positions des différents protons observables en r.m.n., et les conditions de réaction les plus favorables.

La réalisation de réactions en position spécifique sur des polysaccharides et leur contrôle par les méthodes spectroscopiques actuelles est en effet la base du marquage sélectif (par des isotopes lourds comme le ^{13}C , ou par des spins comme des nitroxydes), marquage nécessaire aux études physicochimiques ou biochimiques.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Triacétate d'amylose. — L'amylose (2 g) (Amylose Sigma potatoe, Type I) est chauffée à reflux dans l'éthanol pendant 1 h puis séchée. On l'introduit alors dans un mélange de pyridine (16 ml) et d'anhydride acétique (7 ml) en chauffant à 100° pendant une nuit. Le produit est alors en solution; il est précipité dans l'eau, lavé, séché, puis repris dans un mélange de 40 ml d'acide acétique, 5 ml d'anhydride acétique et 0,5 ml d'acide perchlorique. L'agitation est poursuivie pendant 30 min. Le triacétate est isolé par précipitation et est soluble dans le chloroforme.

Nitrocellulose. — Les linters de coton purifiés et séchés (1 g) sont introduits dans un mélange d'acide nitrique fumant (43 ml) d'acide acétique (32 ml) et d'anhydride acétique (25 ml) maintenu à 0°. La réaction s'effectue en 2 h. Le produit est alors précipité dans l'eau glacée, filtré, lavé puis extrait au méthanol.

tert-Butyl-2,3,4,6-tétra-O-acétyl- β -D-glucopyranoside (1c). — Le composé a été préparé selon la méthode de Lindberg⁷. À partir de 1,2 g de bromure de 2,3,4,6-tétra-O-acétyl- α -D-glucopyranosyl, 10 ml de 2-méthyl-2-propanol sec et 1 g d'acétate mercurique, on obtient 0,8 g de produit, recristallisé dans l'alcool éthylique, p.f. 141–143°.

tert-Butyl-2,3,6,2',3',4',6'-hepta-O-acétyl- β -D-cellobioside (2c). — Selon la méthode de Veibel et Lillelund⁹, le bromure de 2,3,6,2',3',4',6'-hepta-O-acétyl- α -D-

cellobiosyle (**2b**) (550 mg) est mis en suspension dans 10 ml de 2-méthyl-2-propanol sec contenant 1,1 g de carbonate d'argent fraîchement préparé, et porté à l'ébullition pendant 5 min. On ajoute alors du chloroforme pour solubiliser le produit; les sels d'argent sont éliminés par filtration, et la solution obtenue évaporée sous vide. Le résidu est séché et recristallisé dans l'alcool, p.f. 206–208°.

Anal. Calc. pour $C_{30}H_{44}O_{18}$: C, 52,02; H, 6,36; O, 41,62. Trouvé : C, 52,01; H, 6,45; O, 41,59.

Les produits de la réaction sont analysés en chromatographie sur couche mince de silice en utilisant le mélange de cyclohexane-acétate d'éthyle (2:3). L'alcool (**2d**) a été caractérisé après séparation sur colonne de gel de silice. Son spectre de r.m.n. est assez voisin du spectre de l'acétate de cellobiose avec cependant un rapport de 7 pics méthyles des groupes acétyl par rapport aux 14 protons du cycle. L'acétylation de l'alcool (**2d**) dans le milieu anhydride acétique- d_6 -pyridine donne un produit dont le spectre de r.m.n. est identique au spectre de l'octaacétate de cellobiose, à l'exception de la disparition du pic méthyle de l'acétate anomère (le plus déplacé vers les champs faibles, $\delta = 2,18$ p.p.m.).

Bromure de triacétate de cellulose (3b). — Le triacétate de cellulose (**3a**, 1,1 g) est ajouté à 30 ml de solution d'acide acétique contenant 40 % d'acide bromhydrique (Merck) maintenue à 0° avec agitation violente pendant 30 min. La solution est filtrée sur verre fritté n° 2 dans 150 ml de chloroforme. Le triacétate non dissous est ainsi éliminé. La solution chloroformique est extraite deux fois par l'eau glacée, lavée par une solution aqueuse saturée d'hydrogénocarbonate de sodium, puis à nouveau lavée par l'eau. La solution est alors séchée sur sulfate de sodium, puis évaporée sous vide en maintenant la température du bain entre 30 et 40°. On obtient 0,89 g de bromure (**3b**) qui est conservé au réfrigérateur.

Glycoside de tert-butyle du triacétate de cellulose (3c). — Le bromure (**3b**) (410 mg) et le carbonate d'argent (850 mg) sont mélangés, puis mis en suspension dans 20 ml de 2-méthyl-2-propanol anhydre. La suspension est portée à l'ébullition pendant 1,5 h. On laisse refroidir et on ajoute 50 ml de chloroforme pour solubiliser le triacétate. La solution est filtrée pour éliminer les sels d'argent, puis évaporée sous vide; on obtient 330 mg de produit. Le produit est alors dissous dans le chloroforme (5 ml) puis précipité dans 50 ml d'éthanol à 95 %. Cette opération est recommencée deux fois. On obtient, après séchage, 260 mg de produit précipité et, après évaporation des différentes solutions obtenues, 60 mg de produit soluble.

Triacétate de cellulose ayant une configuration β de l'extrémité réductrice. — Le bromure (**3b**) (500 mg) est dissous dans 10 ml d'acide acétique avec 500 mg d'acétate mercurique. La réaction est effectuée pendant 1 h à froid. On ajoute alors 30 ml de chloroforme, et la solution est lavée à l'eau, puis par une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium. Elle est ensuite séchée sur sulfate de sodium puis évaporée; on obtient 400 mg de triacétate.

Spectres de r.m.n. — Les spectres ont été effectués en général dans le chloroforme- d (sauf indication spéciale), en utilisant le TMS comme référence interne. Les spectres à 100 MHz ont été effectués sur un appareil Varian HA-100 en utilisant

un analyseur C1024 pour le stockage. Les spectres à 250 MHz ont été effectués sur l'appareil Thomson-CSF TSN-250 en un seul passage.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient Monsieur J. J. Dunand d'avoir effectué les spectres à 250 MHz.

REFERENCES

- 1 D. GAGNAIRE, L. ODIER ET M. VINCENDON, *J. Polym. Sci., Part C*, 28 (1969) 27.
- 2 M. VINCENDON, thèse, Grenoble, 1972, en cours d'impression comme rapport C.E.A.
- 3 D. GAGNAIRE ET M. VINCENDON, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 472.
- 4 D. GAGNAIRE ET M. VINCENDON, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 3413.
- 5 C. S. HUDSON ET M. J. JOHNSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 37 (1915) 1276.
- 6 M. L. WOLFROM ET S. HAQ, *Tappi*, 47 (1964) 183.
- 7 M. L. WOLFROM ET S. HAQ, *Tappi*, 47 (1964) 692.
- 8 B. LINDBERG, *Act. Chem. Scand.*, 3 (1949) 151.
- 9 S. VEIBEL ET H. LILLELUND, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 5 (1938) 494.
- 10 R. U. LEMIEUX ET J. D. STEVENS, *Can. J. Chem.*, 43 (1965) 2059.
- 11 E. FISCHER ET G. ZEMPLER, *Ber.*, 43 (1910) 2537.
- 12 J. J. DUNAND, D. GAGNAIRE, L. ODIER ET M. VINCENDON, *Org. Magn. Reson.*, 4 (1972) 523.