

## Note

### Synthèse des hexaacétates de 4-*O*- $\beta$ -D-xylopyranosyl- et 4-*O*- $\alpha$ -D-xylopyranosyl-D-xylose

JEAN-PIERRE UTILLE ET PHILIPPE J. A. VOTTERO

Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales, C.N.R.S.,  
53X, 38041 Grenoble (France)

(Reçu le 3 juin 1976; accepté le 26 juillet 1976)

L'action du bromure de 2,3,4-tri-*O*-acétyl- $\alpha$ -D-xylopyranosyle<sup>1</sup> sur le 1,2,3-tri-*O*-acétyl- $\beta$ -D-xylopyranose<sup>2</sup> en présence de cyanure mercurique et de bromure mercurique dans l'acétonitrile<sup>3</sup> nous a permis d'obtenir avec un bon rendement l'hexaacétate de 4-*O*- $\beta$ -D-xylopyranosyl-D-xylose (**1**) (60,9%) et l'analogue  $\alpha$  (**2**) (23,7%). Ces deux disaccharides se séparent par chromatographie sur colonne de silice avec un mélange de toluène et d'éther éthylique, **1** étant élué en premier. En tête, on isole une fraction contenant deux autres produits non encore identifiés qui représentent 15,4% du produit brut. Par cristallisation dans l'éther, nous avons pu isoler **1** et **2** à l'état pur. Les constantes physiques de **1** sont conformes à celles de la littérature<sup>4</sup>. L'hexaacétate de 4-*O*- $\alpha$ -D-xylopyranosyl-D-xylose est à notre connaissance isolé pour la première fois. Le sucre libre a été décelé en mélange par Ball et Jones<sup>5</sup> dans une fraction oligosaccharidique provenant de la réversion acide du D-xylose. De leur côté, Bouveng *et al.*<sup>6</sup> en ont prouvé l'existence comme constituant d'une xylomannane issue de *Armillaria mellea*.

Par double irradiation Indor, nous avons pu analyser complètement les spectres de r.m.n.-<sup>1</sup>H à 250 MHz de ces deux disaccharides peracétylés (Figs. 1 et 2). Comme le montre à l'évidence ces spectres, la liaison (1  $\rightarrow$  4) est démontrée par l'absence de déblindage du proton H-4 dans les deux cas. Ce proton est en effet dans la zone des protons H-5a et H-5b. On observe également dans le spectre de **2**, à 5,20 p.p.m., le faible couplage (3,9 Hz) présenté par le proton H-1', dont l'une des composantes du doublet est confondue avec la composante centrale du triplet correspondant au proton H-3. Cette valeur indique une configuration  $\alpha$ -D du site anomérique du résidu xylosyle. Par comparaison, on notera la valeur de 6 Hz pour le couplage du proton H-1' en configuration  $\beta$  (Fig. 1).

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE

1,2,3-Tri-*O*-acétyl-4-*O*-(2,3,4-tri-*O*-acétyl- $\beta$ -D-xylopyranosyl)- $\beta$ -D-xylopyranose (**1**) et 1,2,3-tri-*O*-acétyl-4-*O*-(2,3,4-tri-*O*-acétyl- $\alpha$ -D-xylopyranosyl)- $\beta$ -D-xylopyranose

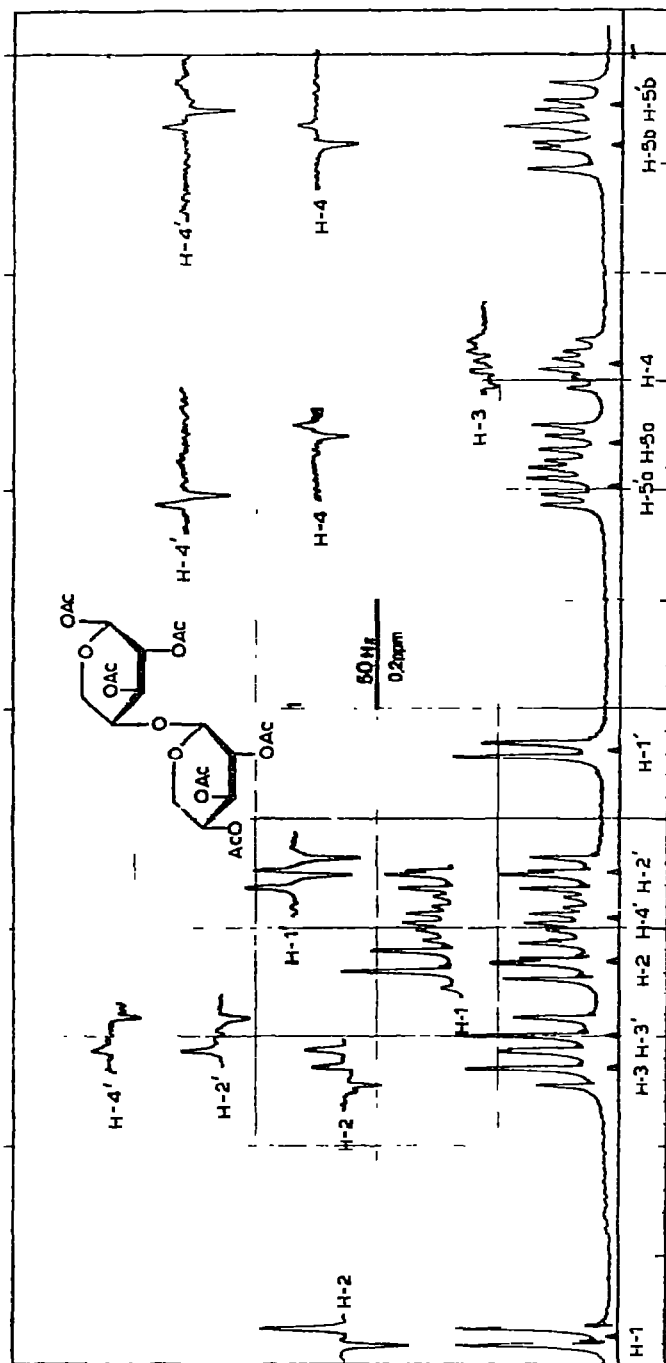


Fig. 1. Spectre r.m.n.- $^1\text{H}$  à 250 MHz du 4-O- $\beta$ -D-xylopyranosyl-D-xylose hexaacétate (II).

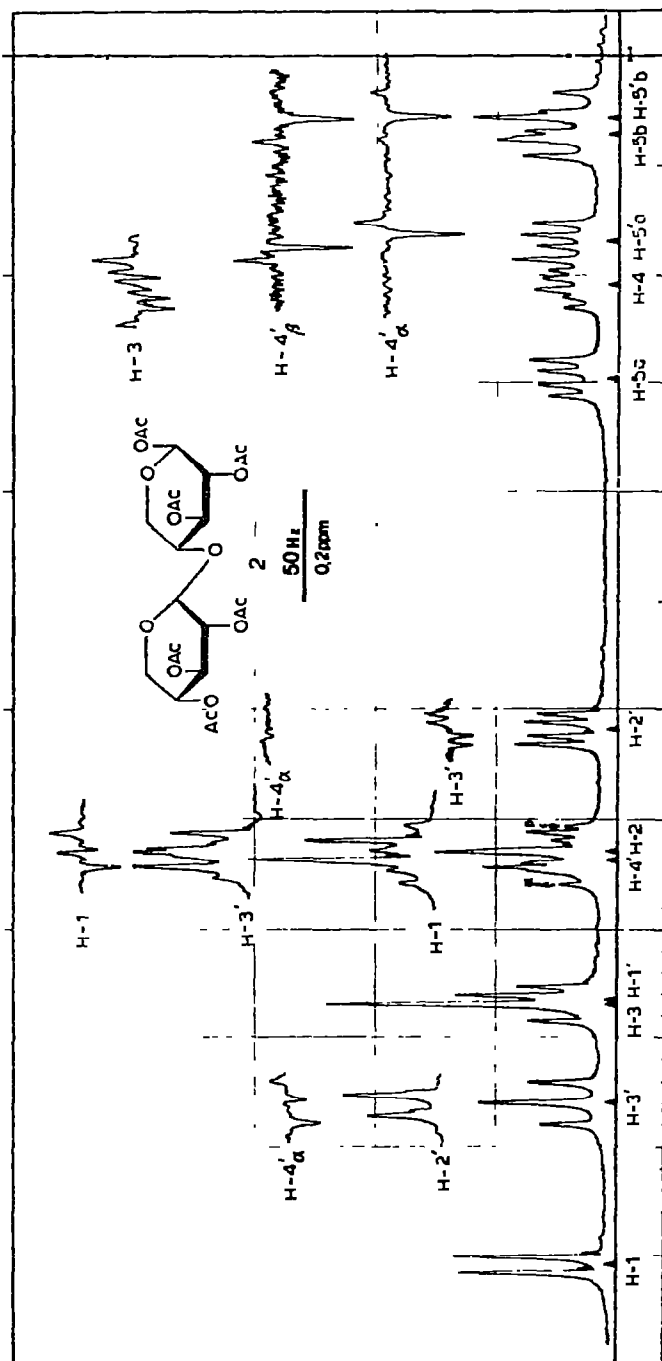


Fig. 2. Spectre r.m.n.- $^1\text{H}$  à 250 MHz du 4- $O$ - $\alpha$ -D-xylopyranosyl-D-xylose hexaacétate (2).

(2). — A température ambiante, on ajoute en 2 fois à 3 h d'intervalle, le bromure de 2,3,4-tri-*O*-acétyl- $\alpha$ -D-xylopyranosyle<sup>1</sup> (1,6 g, 4,7 mmoles) au 1,2,3-tri-*O*-acétyl- $\beta$ -D-xylopyranose<sup>2</sup> (956 mg, 3,46 mmoles) en solution dans l'acétonitrile (10 ml) avec Hg(CN)<sub>2</sub> (1 g) et HgBr<sub>2</sub> (30 mg). La réaction est terminée (c.c.m.) en 6 h. On évapore l'acétonitrile, on reprend par du chloroforme, lave avec une solution saturée de KBr (2 fois) puis H<sub>2</sub>O (2 fois), sèche (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et on chromatographie sur 100 g de silice le produit brut obtenu par évaporation à sec de la solution (1,857 g, 98 %). On élue par toluène-éther 7:3 (v:v) une fraction contenant 2 produits (300 mg), puis 2 (436 mg), puis 1 (1,121 g). Les 2 dernières fractions cristallisent à partir de l'éther. On obtient 800 mg (43,1 %) de 1: p.f. 155°,  $[\alpha]_D^{20} - 72.2^\circ$  (c 1,28, chloroforme);  $R_F$  (benzène-acétone 3:1, v:v): 0,44; r.m.n.-<sup>1</sup>H:  $\delta$  2,04–2,10 (AcO), 3,41 (q,  $J_{4',5'b}$  8 Hz,  $J_{5'a,5'b}$  12,4 Hz, H-5'b), 3,48 (q,  $J_{4,5b}$  10 Hz,  $J_{5a,5b}$  12 Hz, H-5b), 3,89 (m, H-4), 4,03 (q,  $J_{4,5a}$  5 Hz, H-5a), 4,12 (q,  $J_{4',5'a}$  5 Hz, H-5'a), 4,60 (d,  $J$  6 Hz, H-1'), 4,82 (q,  $J_{2',3'}$  7,8 Hz, H-2'), 4,90 (m, H-4'), 4,98 (q,  $J_{2,3}$  9 Hz, H-2), 5,11 (t,  $J$  7,8 Hz, H-3'), 5,17 (t,  $J_{3,4}$  9 Hz, H-3), 5,67 (d,  $J$  7,1 Hz, H-1); litt.<sup>4</sup>: p.f. 155°,  $[\alpha]_D^{25} - 75^\circ$  (c 0,9, chloroforme).

*Anal.* Calc. pour C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>15</sub>: C, 49,43; H, 5,62. Trouvé: C, 49,32; H, 5,62.

Puis sont cristallisés 300 mg (16,2 %) de 2: p.f. 135°,  $[\alpha]_D^{20} + 44,4^\circ$  (c 0,9, chloroforme);  $R_F$  (benzène-acétone 3:1, v:v): 0,48; r.m.n.-<sup>1</sup>H:  $\delta$  2,04–2,10, (AcO) 3,58 (t,  $J_{5'a,5'b} = J_{4',5'b}$  11 Hz, H-5'b), 3,61 (q,  $J_{5a,5b}$  11,5 Hz,  $J_{4,5b}$  9 Hz, H-5b), 3,81 (q,  $J_{4',5'a}$  6 Hz, H-5'a), 3,89 (m, H-4), 4,07 (q,  $J_{4,5a}$  5 Hz, H-5a), 4,71 (q,  $J_{1',2'}$  3,9 Hz,  $J_{2',3'}$  10,2 Hz, H-2), 4,93 (m, H-2, H-4'), 5,20 (d, t,  $J_{3,4} = J_{2,3}$  8,4 Hz, H-1', H-3), 5,40 (t,  $J_{2',3'} = J_{3',4'}$  10 Hz, H-3'), 5,69 (d,  $J$  7,1 Hz, H-1).

*Anal.* Calc. pour C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>15</sub>: C, 49,43; H, 5,62. Trouvé: C, 49,56; H, 5,69.

#### REMERCIEMENTS

Les spectres de r.m.n.-<sup>1</sup>H ont été réalisés sur appareil Cameca à 250 MHz du Laboratoire Grenoblois de Résonance Magnétique Haute Résolution, avec l'aide de Monsieur Reutanaue que nous remercions vivement de sa collaboration. Nous remercions Mademoiselle D. Bassieux de sa contribution technique. Ce travail a été mené à bien dans le laboratoire de Monsieur le Professeur D. Gagnaire; nous le prions d'accepter nos vifs remerciements pour son soutien.

#### REFERENCES

- 1 C. S. HUDSON ET J. M. JOHNSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 37 (1915) 2743–2752.
- 2 N. HERAN, J. P. UTILLE ET PH. J. A. VOTTERO, *Carbohydr. Res.*, 53 (1977) 268–275.
- 3 B. HELFERICH ET J. ZIRNER, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 2604–2611.
- 4 J. H. PAZUR, dans D. HORTON ET W. PIGMAN (Eds.), *The Carbohydrates*, Academic Press, New York, 1970, vol. IIA, p. 114.
- 5 D. H. BALL ET J. K. N. JONES, *J. Chem. Soc.*, (1958) 33–36.
- 6 H. O. BOUVENG, R. N. FRASER ET B. LINDBERG, *Carbohydr. Res.*, 4 (1967) 20–31.