

SPECTRES DE RMN ^{13}C DE DISACCHARIDES ET TRISACCHARIDES CONTENANT DU D-GLUCOSE, D-GALACTOSE ET L-RHAMNOSE*

COLETTE LAFFITE,

Équipe de recherches associée du CNRS (N° 610)

ANNE MARIE NGUYEN PHUOC DU FRANÇOIS WINTERNITZ, RENEE WYLDE†

*Équipe de recherches du CNRS (N° 195) École Nationale Supérieure de Chimie 8
rue de l'École Normale, 34075 Montpellier (France)*

ET FLORE PRATVIEL-SOSA

*Laboratoire de Chimie Biologique Faculté de Pharmacie 4 avenue de l'Observatoire
75006 Paris (France)*

(Reçu le 18 mai 1977 accepté après modification, le 30 novembre 1977)

ABSTRACT

The ^{13}C -nmr spectra of O - α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 3)-L-rhamnopyranose, O - α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 6)-D-galacto- and D-glucopyranose together with those of their acetyl derivatives have been investigated. This study has led to a complete interpretation of the ^{13}C spectrum of newly described O - α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 3)- O - α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 5)-D-galactopyranose. The difficulty in assigning the anomeric configuration on the basis of the δ value of C-1 has been overcome by studying the chemical shifts of the other carbon atoms, particularly those at C-3 and C-5. The shielding and deshielding effects due to substitution are discussed.

SOMMAIRE

Les spectres rmn ^{13}C des O - α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 3)-L-rhamnopyranose, O - α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 6)-D-galactopyranose et -D-glucopyranose ainsi que ceux de leurs dérivés acétyles ont été analysés. Cette étude a permis l'interprétation complète du spectre ^{13}C d'un trisaccharide nouveau le O - α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 3)- O - α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 6)-D-galactopyranose. La difficulté d'attribution de la configuration par la valeur des déplacements chimiques des carbones anomères a été compensée par l'étude des autres carbones et plus particulièrement celle de C-3 et C-5. Les effets de blindage et de déblindage introduits par la substitution sont discutés.

*Présente au 6^e « Symposium of NMR Spectroscopy » Banff Canada 20 Mai 1977

†Auteur auquel doit être adressée la correspondance concernant cet article

INTRODUCTION

Dans un article précédent¹, nous avons décrit la synthèse et l'étude r m n du proton de divers di- et tri-saccharides dans la série du L-rhamnose. Ces composés présentent un intérêt immédiat par suite de la présence fréquente du L-rhamnose dans des polysaccharides d'origine bactérienne². L'étude de ces polysaccharides par $\text{r m n} - ^{13}\text{C}$ nécessite l'examen préalable de modèles constituant des unités de polysaccharides bactériens.

L'analyse des spectres de saccharides dans les séries du D-glucose et du D-galactose est facilitée par une grande différence dans les valeurs de glissements chimiques des atomes de carbone anomères, par contre, les séries du D-mannose et du L-rhamnose, par suite de la présence du groupement OH-2 axial, donnent des spectres qui ne sont pas sans ambiguïté quant à leur configuration relative, en particulier lorsqu'il s'agit d'un polysaccharide. En effet la différence dans les déplacements chimiques des atomes de carbone anomères pour le rhamnose lui-même est inférieure à 0,4 ppm, inférieure au déplacement obtenu par l'influence de diverses substitutions, déplacements pouvant atteindre plusieurs ppm. En plus, on observe^{3,4} pour le C-1 du β -L-rhamnose une valeur inférieure (94,7 ppm) à celle de l' α -L-rhamnose (95,1 ppm), alors que ces valeurs sont en sens inverse pour le D-glucose et le D-galactose⁵.

Ainsi, la mise en évidence récente de polysaccharides contenant des restes α - et β -mannosyle et α - et β -rhamnosyle⁶, nécessite pour l'étude de ces composés l'examen et l'interprétation du plus grand nombre possible de saccharides de cette série.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les spectres de $\text{r m n} - ^{13}\text{C}$ des unités constituant les di- et tri-saccharides décrits ici, par exemple le D-glucose, le D-galactose et le L-rhamnose ont été préalablement données par d'autres auteurs. Nos interprétations sont en général en bonne concordance sinon elles seront discutées. Les atomes de carbone marqués prime ou double prime se rapportent aux unités non réductrices, les atomes de carbone marqués prime étant ceux du sucre lié à l'unité réductrice. Les valeurs pour les saccharides non-estérifées sont rassemblées dans le Tableau I, celles pour les dérivés acyles dans le Tableau II. La relation entre mono-, di- et tri-saccharides est illustrée par la Fig. 1. Pour la numérotation des structures chimiques, voir réf. 1.

Saccharides non-estérifées — Méthyl- α -L-rhamnopyranoside. La présence du groupement méthoxyle en C-1 a pour effet un déblindage du carbone anomère de 7 ppm, voisin de celui observé pour tous les méthyl-glycosides^{7,8}. Les valeurs données pour ce composé par Breitmaier *et al.*⁹ sont toutes supérieures d'environ 1,5 ppm à celles que nous avons observées, cependant nos valeurs permettent d'interpréter sans ambiguïté ce spectre, en effet C-4 résonnant à 72,90 ppm n'est pas touché par la substitution en C-1 comme c'est le cas pour le méthyl- α -D-manno-pyranoside⁷. Le signal situé à champ fort correspond au C-5 qui résonne à 69,10

ppm, tandis que C-3 est observé à 71,00 ppm, montrant bien que la substitution en C-1 par un groupement méthoxyle en position axiale a peu d'influence sur ces atomes de carbone, le dernier signal à 71,40 ppm est celui du C-2, légèrement blindé par rapport au C-2 du L-rhamnose.

TABLEAU I

VALEURS DES DEPLACEMENTS CHIMIQUES DES ATOMES DE CARBONE DES SACCHARIDES LIBRES^a

Compose	Anomere	Deplacement chimique						
		C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	Ref
D-Glucopyranose	α	93,0	72,5	73,8	70,6	72,3	61,8	3,5
	β	96,8	75,2	76,7	70,6	76,7	61,8	
D-Galactopyranose	α	93,2	70,2	69,4	70,2	71,2	62,1	3,5
	β	97,5	73,0	73,8	69,7	75,9	61,9	
D-Mannopyranose	α	94,9	71,7	71,3	67,9	73,2	62,0	3,5
	β	94,4	72,0	74,1	67,6	76,7	62,0	
L-Rhamnopyranose	α	94,80	71,60	70,75	72,98	69,05	17,65	17,65
	β	94,31	72,11	73,54	72,79 ^b	72,64 ^b	17,65	
Methyl-D-mannopyranoside	α	101,9	71,7	71,0	67,9	73,6	62,1	5,7,8
	β	102,2	71,5	74,2	68,0	77,5	62,3	
Methyl-L-rhamnopyranoside	α'	101,7	71,4	71,0	72,9	69,1	17,9	
<i>O</i> - α -D-GlcP-(1 \rightarrow 6)-D-GlcP	α	99,25	73,25	74,3	70,8 ^b	72,7	61,8	11
	α	93,4	73,0	74,3	71,3 ^b	71,3	67,0	
<i>O</i> - β -D-GlcP-(1 \rightarrow 6)-D-GlcP	β'	102,63	74,01	75,61 ^b	75,81	60,78	14	
	α	92,07	71,37	72,68	69,50	70,42	68,67	
	β	95,91	73,04	75,61 ^b	69,59	74,81	68,79	
7	α'	103,11	70,99	70,99	72,88	69,90	17,36	
	α	94,78	71,48	78,59	72,45	69,29	17,36	
	β	94,22	72,09	81,24	72,09 ^b	72,69 ^b	17,55	
13	α	101,64	70,81	71,01	72,82	69,45	17,56	
		101,34						
	α	92,86	72,24	73,50	70,81	71,26	68,13	
Methyl-glycoside de 13	β	96,71	74,86	76,47	70,81	75,55	67,79	
	α	101,34	71,05	71,05	72,81	69,54	17,36	
16	α'	101,34	71,05	71,05	72,81	69,54	17,36	
		100,07	72,81	73,93	70,42	71,05	68,84	
18	α'	101,22	70,70	70,95	72,75	69,35	17,40	
		101,07						
	α	93,00	69,76 ^b	69,96	70,15	69,81 ^b	68,13	
18	β	97,16	72,55	73,45	69,57	74,13	67,67	
	α''	103,20	70,97	70,97	72,86	69,88	17,36	
	α	101,20	70,63	79,00	72,17	69,63	17,36	
	α	93,16	69,88	69,09	70,23	69,88	68,25	
	β	97,38	72,66	73,60	69,63	74,21	67,73	

^aLes conditions d'enregistrement des spectres sont données dans la partie expérimentale. Les valeurs correspondant aux atomes de carbone des unités non réductrices (C₁ et C₆) sont portées sur les lignes désignées respectivement par α , β et α'' . Les valeurs correspondant à l'unité réductrice sont portées sur les lignes désignées par α et β . ^bLes valeurs de ces signaux peuvent être interchangeées.

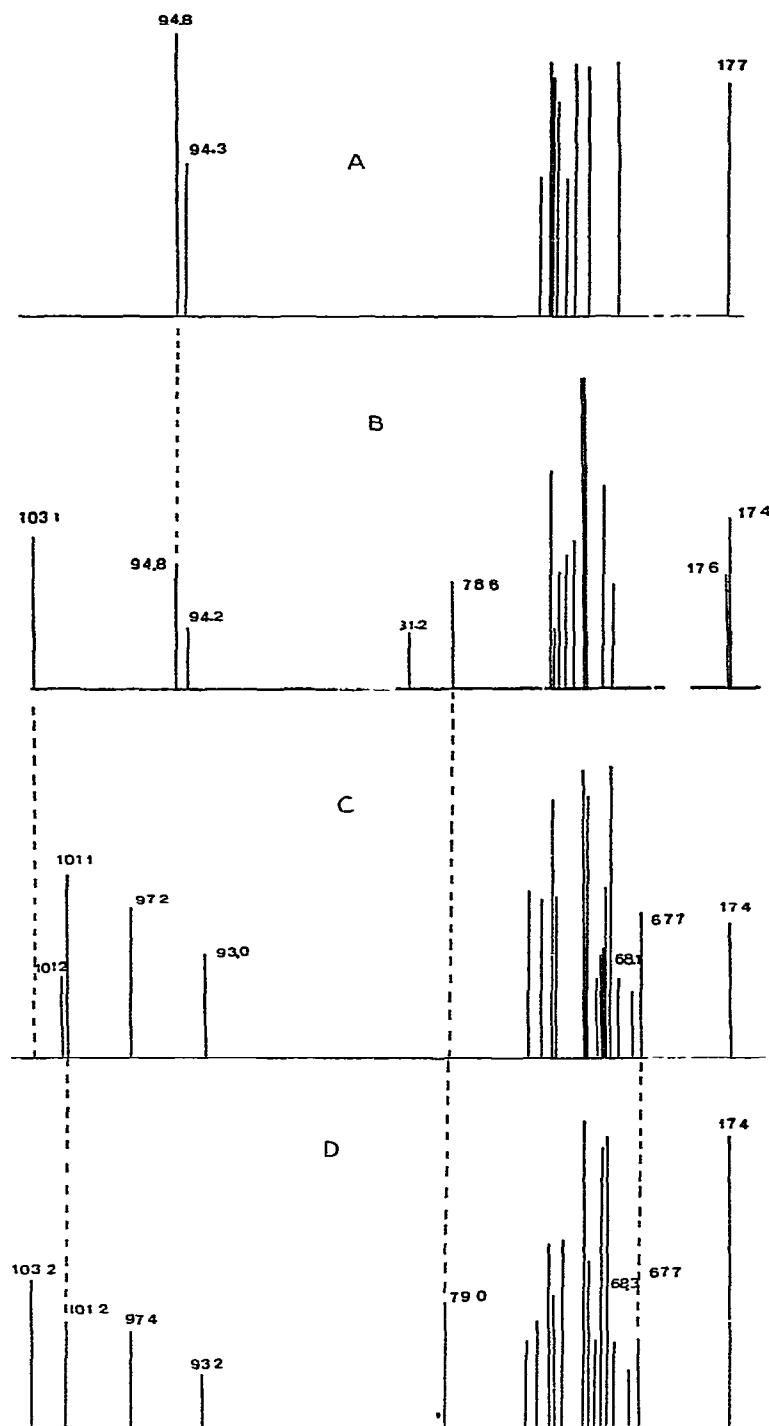


Fig 1 Comparaison des spectres de $\text{r m n} -^{13}\text{C}$ de (A) L-rhamnose (1), (B) 3- O - α -L-rhamnopyranosyl-L-rhamnose (7), (C) 6- O - α -L-rhamnopyranosyl-D-galactose (16) et (D) O - α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 3)- O - α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 6)-D-galactose (18)

TABLEAU II

VALEURS DES DEPLACEMENTS CHIMIQUES DES ATOMES DE CARBONE DES SACCHARIDES ACETYLES^a

Derives peracetyles de	Anomere	Deplacement chimique						
		C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	Ref
D-Glucopyranose	α	89,15	69,35	69,95	68,05	69,95	61,60	
	β	91,80	70,50	72,75 ^b	68,05	72,80 ^b	61,70	19
D-Mannopyranose	α	90,40	68,60	68,20	65,40	70,50	62,00	18
Methyl-D-glucopyranoside	α	96,95	70,95	70,25	68,75	67,30	62,05	
	β	101,70	71,40	73,05	68,60	71,95	62,00	19
Methyl-D-galactopyranoside	α	96,50	67,0 ^b	67,6 ^b	65,7 ^b	67,6	61,2	
	β	101,5	68,5	70,2 ^b	66,8	70,6 ^b	61,0	18
Methyl-D-mannopyranoside	α	98,1	68,8	68,0	65,8	69,1	62,1	18
<i>O</i> - β -D-GlcP-(1 \rightarrow 6)- β -D-GlcP	β	100,70	71,05	72,85 ^b	68,55	72,05	61,95	
	β	91,70	70,40	72,95 ^b	68,6	74,00	67,60	19
<i>O</i> - α -D-GlcP-(1 \rightarrow 6)- β -D-GlcP	α	96,00	70,80	70,05	68,50	67,55	61,85	
	β	91,60	70,25	72,85	68,60	73,45	66,20	19
1 (2)	α	90,80	68,90	68,77	70,64	68,77	17,48	
Methyl-L-rhamnopyranoside (3)	α	99,03	70,31	70,05	70,69	68,55	17,32	
7 (8)	α	98,46	69,71	68,07	70,30	67,02	17,36	
	α	90,23	69,71	74,19	71,64	68,54	17,36	
13 (14)	α	98,29	69,65	68,90	71,09	66,99	17,45	
	β	91,67	70,50	72,81	68,90	73,83	66,57	
16 (17)	α	98,22	69,45	68,62	70,86	66,76	17,41	
	β	92,17	69,01	70,86	67,40	72,96	66,76	
18 (19)	α^*	98,76	69,10	68,42	70,13	67,25	17,51	
	α	97,93	70,91	74,12	70,91	67,25	17,51	
	β	92,12	70,13	70,91	67,25	72,08	65,64	

^aLes conditions d'enregistrement des spectres sont donnees dans la partie experimentale. Les valeurs des atomes de carbone des unites liees en C-1 (C' et C'') sont portees sur les lignes α β γ celles des atomes de carbone de l'unité terminale acetylee en C-1 sont portees sur les lignes α ou β . ^bLes valeurs de ces signaux peuvent etre interchangees

O- α -L-Rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 3)-L-rhamnopyranose (7) Dans ce compose l'identification des signaux est facilitee par la difference d'intensite des deux unites de L-rhamnose, chaque atome de carbone du sucre reducteur donnant deux signaux correspondant a l'equilibre $\alpha \rightleftharpoons \beta$. Pour le rhamnose non-reducteur on observe pour tous les atomes de carbones des deplacements de meme sens que ceux constates pour le methyl- α -L-rhamnopyranoside mais plus accentues. On trouve pour C-1' un deblindage particulierement eleve puisque la valeur de 103,10 p p m est nettement superieure a celle des methyl- α -D-mannopyranoside et -L-rhamnopyranoside. Les C-1 de l'unité reductrice resonnent respectivement a 94,78 et 94,22 p p m dans le rapport 3:2 correspondant a l'équilibre habituel. On observe ensuite le signal a 81,24 p p m attribué au C-3 β , celui du C-3 α resonnant a 78,59 p p m, l'écart entre ces deux

valeurs montre sans ambiguïté qu'il s'agit bien d'une liaison (1→3) En effet seul le C-3 du L-rhamnose présente une telle différence entre les valeurs des deux anomères Nous noterons les valeurs données¹⁰ pour les C-3 dans les *O*- β -D-glucopyranosyl-(1→3)-L-rhamnose, 81,0 et 83,5 p p m , supérieures à celles du disaccharide décrit ici, la différence peut être attribuée à la configuration β de la liaison glycosidique L'atome de carbone C-3' est peu affecté, C-2' est blindé de 0,6 p p m tandis que C-5' subit un déblindage de 0,8 p p m par rapport à l'atome correspondant de L-rhamnose, effet retrouvé dans le nigerose¹¹ [*O*- α -D-glucopyranosyl-(1→3)-D-glucose] pour lequel le déblindage est de 0,4 p p m Cette influence n'est pas observée dans le méthyl- α -D-glucopyranoside⁷ L'absence de blindage des atomes de carbone C-3' et C-5' indique semble-t-il une orientation préférentielle du second résidu hors des interactions 1-3 et 1-5 avec le premier C-5 β et C-5 α sont facilement identifiés C-5 α subissant cependant un déblindage de 0,3 p p m , les atomes de carbone C-2 bien que portant un groupement hydroxyle axial ne sont pas touchés par la substitution en 3 tandis que les C-4 sont blindés Ceci est en accord avec les résultats de Colson et King¹⁰ qui ont montré la faible influence de la liaison rhamnosidique (1→3) sur C-2, alors que des résultats inverses ont été observés dans la série du D-galactose¹² et du D-mannose¹³

O- α -L-Rhamnopyranosyl-(1→6)-D-glucose (rutinose) (13) On note pour C-1' une valeur voisine de celle du méthyl- α -L-rhamnopyranoside, comprise cependant entre les valeurs correspondantes des méthyl- α - et β -D-mannopyranosides, montrant ainsi la difficulté d'attribution de la configuration α pour ce composé Le signal de C-1' est dédoublé comme il l'est dans le *O*- α -D-glucopyranosyl-(1→2)-L-rhamnose¹⁰, montrant bien l'influence de la configuration du second ose sur le premier, bien que la substitution soit en (1→6) On doit noter un effet de blindage sur C-2' qui résonne à 70,81 p p m (-0,8 p p m par rapport au L-rhamnose) effet légèrement supérieur à celui observé pour les composés décrits plus haut

Malgré les difficultés d'attribution de la configuration α par la valeur de l'atome de carbone anomère, on retrouve cependant pour les autres atomes de carbone des valeurs normalement attendues pour le α -L-rhamnose, identiques à celles de l'unité non-reductrice dans le rhamnobiose (7) Toutefois C-5' subit un très léger déblindage de 0,4 p p m , inférieur à celui observé pour le même atome de carbone dans le composé lié en (1→3) Notons que C-5' de l'isomaltose¹¹ subit également un déblindage de 0,2 p p m inférieur à celui du nigerose

Pour la partie réductrice (D-glucose), on retrouve les valeurs observées pour le gentiobiose¹⁴ en particulier on situe les atomes de carbone anomères à 92,86 et 96,71 p p m on notera le déblindage de C-6 qui résonne à 68,13 et 67,79 p p m et le blindage important de C-5 (1 p p m) Sur le spectre non-découplé, on note la valeur de $J_{1,3\text{C-1}-\text{H}}$ égale à 169,6 Hz, elle montre sans ambiguïté qu'il s'agit bien d'une liaison¹⁵¹⁶ α , une liaison β devant conduire à un couplage de 160 Hz

Méthyl-*O*- α -L-rhamnopyranosyl-(1→6)-D-glucopyranoside (15) On n'observe pas de grands changements en passant du rutinose au méthyl-rutinoside en accord avec les résultats de Kotowycz et Lemieux¹⁷ concernant la présence d'un groupement méthoxyle sur C-1 du résidu de D-glucose On note donc la variation de la valeur de

C-1 du résidu de D-glucose qui passe à 100,07 p p m , confirmant sa configuration α dans le disaccharide, la liaison glycosidique du résidu de L-rhamnose est également de configuration α puisque la valeur de C-1' (101,34 p p m) est égale à celle du rutinose, les autres valeurs sont données dans le Tableau I Les valeurs des atomes de C-2 et C-5 sont attribuées par comparaison avec le spectre de l'isomaltose¹¹ Dans le spectre non decouplé, on observe les constantes de couplage $J_{^{13}\text{C}-1-\text{H}}$ 170 Hz, $J_{^{13}\text{C}-1\beta-\text{H}}$ 162 Hz et $J_{^{13}\text{C}-1\alpha-\text{H}}$ 169 Hz

O- α -L-Rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 6)-D-galactopyranose (robinobiose) (16) Comme dans le rutinose on observe les valeurs de C-1' à 101,22 et 101,07 p p m , ce dedoublement est dû à l influence de l'équilibre anomérique du résidu de D-galactose Les deux configurations anomériques de C-1 de ce dernier résidu résonnent, comme attendu, à 93,00 p p m (α) et 97,16 p p m (β) Les déplacements chimiques des atomes de carbone du résidu de L-rhamnose sont sensiblement ceux observés pour le rutinose, on retrouve en particulier la valeur de C-2' à 70,70 p p m subissant un blindage de 0,9 p p m par la substitution voisine On remarque l effet de deblindage du C-6 porteur de la liaison osidique (68,13 p p m) et celui du C-5', C-4 bien que portant un groupement hydroxyle axial n est pas influencé par la liaison (1 \rightarrow 6)

O- α -L-Rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 3)-O- α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 6)-D-galactose (18) Pour ce composé, les attributions des signaux ont été faites en tenant compte des intensités qui sont nettement diminuées pour l unite reductrice En effet, le rapport des intensités des signaux de C-1 des dérivés anomères ($I_{C-1\beta}/I_{C-1\alpha} = 29/16$) permet d assigner facilement les resonances correspondant aux deux configurations, bien que l'intensité du signal propre à chaque atome de carbone ne soit pas égale Pour les autres signaux appartenant aux résidus de L-rhamnose on a pu observer que les pics les plus intenses sont ceux de C-4 puis C-2 Des quatre signaux des atomes de carbone portant la configuration anomérique, deux sont attribuées au résidu de L-rhamnose et deux au résidu de D-galactose on voit que le premier signal au champ faible a une valeur identique à celui du C-1' dans *O- α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 3)-L-rhamnose* nous l'avons donc attribuée au C-1'' α dans le trisaccharide, le signal à 101,20 p p m , identique au C-1'' α dans le robinobiose est ainsi attribué au C-1'' α lié au résidu de D-galactose Contrairement au spectre du robinobiose, nous n observons pas de dédoublement du C-1'' α dû à l équilibre mutarotationnel du résidu reducteur de D-galactose

La configuration des premières unités rhamnosidiques est aussi démontree par l'identité des déplacements chimiques des atomes de carbone du résidu reducteur de L-rhamnose du biose 7 et de ceux du résidu reducteur de L-rhamnose dans le tri-saccharide, on constate pour C-5'' les mêmes effets de deblindage de 0,7 p p m , les valeurs de 69,90 p p m dans le disaccharide et de 69,88 p p m dans le trisaccharide sont toutes deux en accord avec la configuration α , le même atome de carbone de l'isomère β aurait resonné aux environs de 73 p p m La configuration α du deuxième résidu est également démontree par la présence du C-5' à 69,67 p p m , la liaison (1 \rightarrow 3) des deux premiers résidus de L-rhamnose est nettement indiquée par la valeur de C-3' à 79,00 p p m correspondant à celle trouvée dans le disaccharide pour la

forme α du *O*- α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 3)-L-rhamnose, la très faible différence observée entre C-3' α (trisaccharide) et C-3 α (disaccharide) respectivement à 79,00 p p m et 78,59 p p m se retrouve pour le C-5' α et C-5 α qui sont respectivement à 69,63 et 69,29 p p m

L'introduction d'un troisième résidu de sucre apporte donc un effet de déblindage de 0,4 p p m environ sur les C-3' et C-5' du deuxième résidu. Cet effet est le même que celui constaté dans le cas du rutinose et du robinobiose. D'autre part, on note pour C-2' et C-4' du deuxième résidu de L-rhamnose des effets de blindage supérieurs à ceux du rutinose et du rhamnobiose correspondant à l'addition des effets de substitution en C-3' et C-1' (particulièrement sur C-4' comme dans le trisaccharide)

La liaison (1 \rightarrow 6) du disaccharide avec le résidu de D-galactose est vérifiée par l'absence des bandes à 62 p p m (C-6 du résidu de D-galactose) indiquant que la glycosidation a bien lieu sur cet atome de carbone. Par ailleurs, on a attribué à ce dernier atome de carbone la valeur de 68,25 p p m (α) et 67,73 p p m (β) conformément aux valeurs observées pour le rutinose et le robinobiose. Pour le résidu de D-galactose on observe également le même blindage du C-5 atteignant 1,7 p p m

Comme le montre la Fig. 1, l'examen de ces spectres met en évidence une bonne corrélation entre les deux disaccharides *O*- α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 3)-L-rhamnose (7) et *O*- α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 6)-D-galactopyranose (16) et le trisaccharide 18 ainsi que le peu d'effets dus aux interactions entre les résidus d'oses, sinon ceux attendus normalement de la part d'une substitution supplémentaire permettant ainsi de prévoir pour le trisaccharide 18 la conformation habituelle des deux molécules de L-rhamnose et celle du D-galactose

Il a donc été observé qu'une liaison (1 \rightarrow 3) entre deux résidus de L-rhamnose introduit un déblindage du C-1' α de 8,3 p p m par rapport au L-rhamnose alors qu'une substitution (1 \rightarrow 6) entre le résidu de L-rhamnose et l'alcool primaire en C-6 d'un ose introduit un déblindage du C-1' α de 6 p p m, nous pouvons ainsi assimiler sensiblement les variations observées pour le C-1' α du L-rhamnose par sa liaison (1 \rightarrow 6) avec le D-glucose ou le D-galactose à celles entraînées par la présence d'un groupement méthoxyle en C-1 du L-rhamnose

La substitution en 3 sur une unité L-rhamnosidique introduit un déblindage du C-3 de 8 p p m, la substitution sur le C-6 du résidu de D-glucose introduit un déblindage de 6 p p m sur cet atome de carbone

L'effet de la substitution 1 α sur C-2 voisin est un blindage allant de 0,2 p p m dans le cas du methyl- α -L-rhamnopyranoside à 0,7 p p m dans le cas d'un disaccharide. La substitution sur le C-3 introduit un très faible blindage du C-2 inférieur à 0,2 p p m, bien que les interactions gauches entre la substitution 3 équatoriale et le groupement hydroxyle axial en 2 soient importantes, l'effet portant surtout sur le C-4

La substitution sur C-1' α apporte un effet de déblindage sur le C-5' allant de 0,4 p p m pour le *O*- α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 6)-D-glucose (13) ou -D-galactose (16) à 1 p p m pour le *O*- α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 3)-L-rhamnose (7) alors que pour le

méthyl- α -L-rhamnopyranoside ce déblindage est inexistant. On note également un déblindage du C-3' ne dépassant pas cependant 0,3 p p m.

Dérivés acétylés — L'étude des spectres des dérivés acétylés montre un accord avec les résultats connus⁴ sur la variation des déplacements chimiques quand on passe du sucre à son acétate. Le Tableau II donne les valeurs des atomes de carbone de divers disaccharides et trisaccharides acétylés décrits plus haut ainsi que celles de plusieurs D-glucobioses. Cependant, la présence d'un seul signal pour chaque atome de carbone du résidu terminal ne simplifie pas l'attribution des valeurs de déplacements chimiques. En effet, le rapprochement des signaux dû à l'introduction des groupes acétates augmente les difficultés d'interprétation des spectres, seules les valeurs des atomes de carbone C-1, C-5 et impliqués dans la liaison glycosidique sont évaluées avec sécurité. Les autres atomes de carbone ont été déterminés en tenant compte des effets normalement attendus et par comparaison avec des composés déjà décrits. L'irradiation selective de chaque proton doit permettre la vérification de ces valeurs.

Méthyl-2,3,4-tri-O-acétyl- α -L-rhamnopyranoside (3) Le C-1 portant le groupement méthoxyle résonne à 99,03 p p m, valeur légèrement supérieure à celle du C-1 du méthyl-2,3,4,6-tétra-O-acétyl- α -D-mannopyranoside¹⁸, confirmant bien sa configuration α -D. L'attribution des différents atomes de carbone a été faite par comparaison avec le dernier composé et le spectre du L-rhamnose avec par ordre de blindage C-5 < C-3 < C-2 < C-4.

1,2,4-Tri-O-acétyl-3-O-(2,3,4-tri-O-acetyl- α -L-rhamnopyranosyl)- α -L-rhamnopyranose (8) Le C-3 est déblindé de 4,5 p p m par la liaison osidique valeur comparable au déplacement d'un atome de carbone de configuration non anomérique engagé dans une liaison glycosidique signalée par Gagnaire *et al.*¹⁹ et qui est de 5 p p m pour un glucobiose octaacétate le α -D et de 6 à 8 p p m pour un glucobiose le β -D. Les C-3' et C-5' sont blindés à 68,17 et 67,02 p p m par la liaison α tandis que C-5 résonne normalement à 68,54 p p m. La valeur de $J_{13C-1-H}$ de 173 Hz confirme encore la liaison osidique α -L dans le disaccharide ainsi que celle de C-1 α égale à 176 Hz.

1,2,3,4-Tetra-O-acetyl-6-O-(2,3,4-tri-O-acetyl- α -L-rhamnopyranosyl)- β -D-glucopyranose (14) On note la valeur de C-1 α à 98,29 p p m, l'écart entre les valeurs des atomes de carbone C-1' dans les deux disaccharides acétyles est inférieur à 1 écart entre les valeurs de ces mêmes atomes de carbone dans les sucres libres. La différenciation des liaisons (1 \rightarrow 3) et (1 \rightarrow 6) apparaît déjà plus delicate avec les dérivés acétyles. Les valeurs des autres atomes de carbone du résidu de L-rhamnose varient peu par rapport au méthyl-2,3,4-tri-O-acétyl- α -L-rhamnopyranoside, à l'exception du C-5' qui résonne à 66,99 p p m et subit un fort effet de blindage, supérieur à celui de 8. L'atome de carbone C-6 de la liaison glycosidique résonne à 66,57 p p m identifiant la nature de cette liaison. Quant aux autres atomes de carbone du résidu de D-glucose, ils sont identiques à ceux observés dans le O- β -glucopyranosyl-(1 \rightarrow 6)-D-glucose peracétylé¹⁹.

O-(2,3,4-Tri-O-acétyl- α -L-rhamnopyranosyl)-(1 \rightarrow 3)-O-(2,4-di-O-acétyl- α -L-rhamnopyranosyl)-(1 \rightarrow 6)-1,2,3,4-tétra-O-acétyl- β -D-galactopyranose (19) Les valeurs de C-1" et C-1' pour les deux résidus de L-rhamnose sont proches de celles notées pour les disaccharides acétylés, l'écart entre les deux valeurs étant encore trop faible pour différencier une liaison (1 \rightarrow 6) d'une liaison (1 \rightarrow 3). On note le signal du C-3' α du second résidu de L-rhamnose à 74,12 p p m et celui du C-6 du résidu du D-galactose à 65,54 p p m.

L'étude comparée des dérivés acétylés des disaccharides et du trisaccharide permet d'identifier dans ce dernier la liaison (1 \rightarrow 3) entre les deux résidus de L-rhamnose et (1 \rightarrow 6) entre le second résidu de L-rhamnose et le résidu de D-galactose, ce dernier constituant l'extrémité du trisaccharide acétylé. L'identité des valeurs de C-1' et C-1" dans le disaccharide 8 et le trisaccharide 19 permet d'attribuer la même configuration aux deux composés.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Méthodes générales — Les spectres des disaccharides ont été réalisés sur un appareil Jeol (22,5 MHz) ou Cameca 250 (62,8 MHz). Dans le cas du trisaccharide les spectres ont été enregistrés sur un appareil Varian XL 100 (25 MHz), la fréquence du deutérium étant utilisée comme lock. Les spectres sont enregistrés avec découplage complet du proton, les constantes de couplage sont déterminées à partir des spectres non découplés. Les déplacements chimiques sont donnés à 0,05 p p m près. Les spectres sont obtenus en solution dans l'oxyde de deutérium (saccharides libres) après équilibration (*c* 3,0), en présence de *p*-dioxane dont le déplacement chimique est rapporté au tétraméthylsilane, et en absence de *p*-dioxane pour l'observation des signaux au voisinage de 67,4 p p m. Les spectres des dérivés acétylés sont obtenus en solution dans le chloroforme-*d* en présence de tétraméthylsilane (*c* 3,0). La numérotation est identique à celle utilisée dans le mémoire précédent.

REMERCIEMENTS

Les spectres du *O*- α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 3)-L-rhamnose et du robinobiose ont été enregistrés sur l'appareil Cameca du C E R M A V (Grenoble) par Messieurs Gagnaire et Vignon. Le spectre du trisaccharide a été enregistré sur un appareil Varian XL 100 à Zurich par Monsieur Werhlé. Nous les remercions bien vivement.

REFÉRENCES

- 1 C LAFFITE A M NGUYEN PHUOC DU, F WINTERNITZ ET R WYLDE, *Carbohydr Res*, 67 (1978) 91-103
- 2 Y M CHOY ET G G S DUTTON, *Can J Chem*, 52 (1974) 684-687, G M BEBAULT, G G S DUTTON ET C K WARFIELD, *Carbohydr Res*, 34 (1974) 174-179
- 3 D E DORMAN ET J D ROBERTS, *J Am Chem Soc*, 92 (1970) 1355-1361
- 4 D E DORMAN ET J D ROBERTS, *J Am Chem Soc*, 93 (1971) 4463-4472
- 5 J B STOTHERS *Carbone-13 NMR Spectroscopy*, Academic Press, New-York, 1972, pp 458-468
- 6 G M BEBAULT ET G G S DUTTON, *Carbohydr Res*, 37 (1974) 303-319

- 7 A S PERLIN, B CASU ET H J KOCH, *Can J Chem*, 48 (1970) 2596-2606
- 8 W VOELTER ET E BREITMAIER, *Org Magn Reson*, 5 (1973) 311-319
- 9 E BREITMAIER, W VOELTER, G JUNG ET C TANZER *Chem Ber* 104 (1971) 1147-1154
- 10 P COLSON ET R R KING, *Carbohydr Res*, 47 (1976) 1-13
- 11 P COLSON, H J JENNINGS ET I C P SMITH, *J Am Chem Soc*, 96 (1974) 8081-8087
- 12 W VOELTER, E BREITMAIER, E B RATHBONE ET A M STEPHEN *Tetrahedron*, 29 (1973) 3845-3848
- 13 P A J GORIN, *Carbohydr Res*, 39 (1975) 3-10
- 14 D BASSIEUX, D GAGNAIRE ET M VIGNON, *Carbohydr Res*, 56 (1977) 19-23
- 15 A S PERLIN ET B CASU, *Tetrahedron Lett*, (1969) 2921-2924
- 16 K BOCK, I LUNDT ET C PEDERSEN, *Tetrahedron Lett*, (1973) 1037-1040
- 17 G KOTOWYCZ ET R U LEMIEU, *Chem Rev*, 73 (1973) 669-698
- 18 K BOCK ET C PEDERSEN *J Chem Soc* (1974) 293-297
- 19 D GAGNAIRE, F R TARAVEL ET M R VIGNON, *Carbohydr Res* 51 (1976) 157-168