

Esters boriques d'alditols. Synthèse, structure et stabilité en solution dans l'eau

Aurelio Munoz et Lydia Lamandé

Unité associée au C.N.R.S. N° 454, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse (France).

(Reçu le 5 mars 1991; accepté sous forme révisée le 29 août 1991)

ABSTRACT

Borate esters were obtained by treating D,L-threitol, xylitol, L-arabinitol, 1,2:5,6-di-O-isopropylidene-D-mannitol, D-mannitol, D-glucitol, galactitol, and 1-deoxy-1-methylamino-D-glucitol with boric acid in water solution and in the presence of potassium hydroxide. Their structures were established by ^{11}B - and ^{13}C -n.m.r. spectroscopy. Spiranes obtained with glycerol, erythritol, and ribitol are unstable in water solution.

SOMMAIRE

Des esters boriques ont été isolés en faisant réagir l'acide borique sur le D,L-thréitol, le xylitol, le L-arabinitol, le 1,2:5,6-di-O-isopropylidène-D-mannitol, le D-mannitol, le D-glucitol, le galactitol, et le 1-désoxy-1-méthylamino-D-glucitol. Leur structure a été établie par spectrométrie de r.m.n. ^{11}B et ^{13}C . Avec le glycérol, l'érythritol et le ribitol, les spirannes obtenus sont peu stables en solution dans l'eau.

INTRODUCTION

Les interactions entre l'acide borique et les diols, alditols ou glucides, largement étudiées pendant la première moitié de ce siècle¹, continuent à motiver les chimistes²⁻⁵. Cependant, les recherches les plus récentes sont consacrées à l'étude physicochimique des équilibres entre les borates formés dans les solutions aqueuses d'acide borique en présence de molécules polyhydroxylées et non à l'isolement de ces borates, seulement identifiés par spectrométrie³⁻⁵ de r.m.n. ^{11}B .

Récemment, en collaboration avec un autre groupe de recherche, nous avons préparé des borates à partir des acides quinique et shikimique, dont l'importance biologique est bien connue⁶. Continuant dans cette voie, nous avons repris l'étude des interactions, en solution dans l'eau et en présence d'hydroxyde de potassium, entre l'acide borique et les alditols les plus courants (glycérol, érythritol, D,L-thréitol, xylitol, L-arabinitol, ribitol, 1,2:5,6-di-O-isopropylidène-D-mannitol, D-mannitol, D-glucitol, galactitol et 1-désoxy-1-méthylamino-D-glucitol) dans le but d'isoler les borates formés et d'établir leur structure par r.m.n. Nous pensons que ce travail peut conduire à une méthode de protection des alditols, particulièrement facile à mettre en oeuvre.

RESULTATS ET DISCUSSION

Nous avons fait réagir un équivalent d'acide borique sur deux équivalents d'alditol, en présence d'un équivalent d'hydroxyde de potassium, en solution dans l'eau et à la température ambiante. Le 1-désoxy-1-méthylamino-D-glucitol réagit facilement, même en l'absence de base. Les spectres de r.m.n.- ^{11}B , enregistrés peu après la mise en solution, présentent un pic principal à $\delta 10 \pm 0.2$ et un pic secondaire à $\delta 6 \pm 0.2$. De ces mélanges bruts, des poudres microcristallines et hygroscopiques ont été isolées, dont la composition élémentaire correspond à des sels de potassium de borates élaborés à partir de deux molécules de polyol, généralement obtenus à l'état d'hydrates. Leurs spectres sont peu différents de ceux des mélanges bruts, à l'exception des composés isolés à partir du glycérol et de l'érythritol pour lesquels l'intensité du pic à champ fort égale, pour le glycérol, ou dépasse dans le cas de l'érythritol, celle du signal à champ faible.

Ces résultats, grâce aux connaissances actuelles^{3,4}, permettent de tirer quelques conclusions immédiates: (a) Les mélanges réactionnels sont constitués essentiellement de sels de potassium de spirannes du bore, en équilibre avec des borates monocycliques. Dans les conditions expérimentales adoptées, les premiers sont plus stables que les seconds, ce qui a permis de les isoler. Cependant, dans le cas du glycérol et de l'érythritol, les séparations conduisent finalement à un mélange des deux types de borates, dans des proportions nettement moins favorables au spiranne que dans les mélanges bruts; (b) La présence de borates formés de cycles de plus de cinq chaînons n'a pas été observée. Les signaux de r.m.n.- ^{11}B de tels composés se situent à champ plus fort que celui des pics des mélanges réactionnels³. Cependant, les produits de la réaction avec le ribitol font exception. Si leur composition élémentaire correspond toujours au sel de potassium du spiranne attendu (ou à son hydrate), ils présentent en r.m.n.- ^{11}B un pic à $\delta 1.7$, en solution dans le sulfoxyde de méthyle. Cette valeur est compatible avec des borates élaborés à partir de composés ayant un cycle hexagonal³. En solution dans l'eau, le spectre est différent avec la présence de signaux correspondant à des borates monocycliques à cycle pentagonal ($\delta 5.9$) et à l'acide borique ou à des oxoboranes⁷ ($\delta 18$). En solution dans le méthanol, un pic large et probablement composite est observé à $\delta 7$. Ces résultats montrent que les borates sont peu stables en solution dans l'eau ou dans le méthanol; (c) Dans le cas particulier du 1-désoxy-1-méthylamino-D-glucitol, la potasse peut être remplacée par la fonction amine pour conduire à un spiranne zwitterionique.

Les spectres de r.m.n.- ^{13}C des alditols ont fait l'objet de nombreuses études. Une des plus récentes a résolu le problème posé par l'attribution des signaux des hexitols⁸. Les spectres enregistrés au laboratoire présentent un blindage systématique de 1.4 p.p.m. par rapport aux valeurs de la littérature*. L'aspect du spectre du 1-désoxy-1-méthylamino-D-glucitol est comparable à celui du D-glucitol, dont les atomes de carbone asymétriques ont la même configuration, ce qui nous incline à proposer l'attribution du Tableau I. Cependant, la faible différence de déplacement chimique entre les

* Cet écart est vraisemblablement attribuable à la différence de susceptibilité magnétique volumique, entre électroaimant et supraconducteur, lorsque Me_4Si est utilisé comme référence externe.

TABLEAU I

Données de r.m.n. ^{11}B et ^{13}C pour les esters boriques de D,L-threitol (1), 1,2:5,6-di-O-isopropylidène-D-mannitol (2), D-mannitol (3), xylitol (4), L-arabinitol (5), D-glucitol (6), galactitol (7), 1-désoxy-1-méthylamino-D-glucitol (8) et son sel de potassium (9)^a

Borates	Déplacements chimiques (attributions)	
	^{11}B	^{13}C
1	10.2 (2 ^b , 90%) 6.2 (10%)	74.9, 74.8 (C-2,3) [71.5] 64.0, 63.3 (C-1,4) [62,5]
2	10.7 (5 ^b)	107.7 (CMe ₂) [108] 77.6, 75.2 (C-2-5) [74.7] (C-2,5) [70.2] (C-3,4) 66.3 (C-1,6) [66.6] 25.6, 26.6 (CMe ₂) [25.3, 26.7]
3	10.5 (8 ^b) 6 ^d	72.29 (C-2,5) [71.5] 74.9 (C-3,4) [69.2] 63.1 (C-1,6) [63.1]
4	10.3 (8 ^b , 95%) 6.1 (5%)	74.6, 74.3 (CHOB) 72.7, 72.5 (CHOH) [71.8] (C-2,4) [70.6] (C-3) 63.9, 63.2, 63.0 (C-1,5) [62.5]
5	10.3 (2 ^b) 5.9 ^d	75.3 ^d , 74.6 ^c , 74.1 ^d (CHOB) 73.6 ^c , 72.4 ^d , 70.9 (CHOH) 65.4 ^d , 64.4 ^c , 63.0 (C-1,5) [70.9] (C-4), [70.5] (C-3) [70.2] (C-2), [63.0] (C-5) [62.8] (C-1)
6	10.2 (4 ^b)	75.4, 74.9, 74.0 (CHOB) 73.8, 73.3, 72.7, 72.4, 72.0, 71.8, 71.2, 71.0 ^d (CHOH) 63.2, 62.9 (C-1,6) [72.9] (C-2), [71.1] (C-4) [71.0] (C-5), [69.7] (C-3) [62.5] (C-1), [62.8] (C-6)

Borates	Déplacements chimiques (attributions)	
	^{11}B	^{13}C
7	10.1(3 ^b)	76.3-75.2 (m, CHOB) 74.6-72.3 (m, CHOB) 70.4-69.9 (m, CHOH) [70.2] (C-2,5) [69.5] (C-3,4) 64.1, 63.3 (C-1,6) [63.2]
8	10.3 (3 ^b) 6.2 ^a	76.0 ^c , 74.8 ^d , 73.9 ^c (C-3,4) 71.8, 71.3, 71.0 ^d , 69.7(CHOH) 63.0 ^c (C-1) [63.2] 52.3 ^c (C-6) [52.8] 33.6 ^c (CH ₃ NH) [34.7] [72.6] (C-2), [71.8] (C-4), [71.4] (C-5) [71.0] (C-3)
9	10.6 (4 ^b) 6.2	76.1 ^c , 74.9 ^d , 74.3 ^c (C-3,4) 73.9 ^c , 72.6 ^d F, 72.0, 71.2 ^c , 70.9 ^c (CHOH) 63.0 ^c (C-1) 54.7 ^d , 52.9 ^c (C-6) 34.4 ^c (C-7)

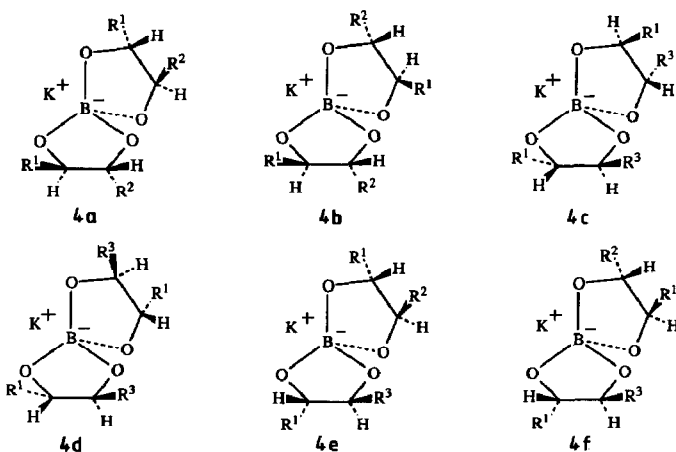
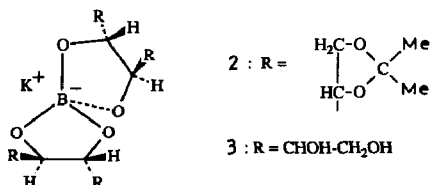
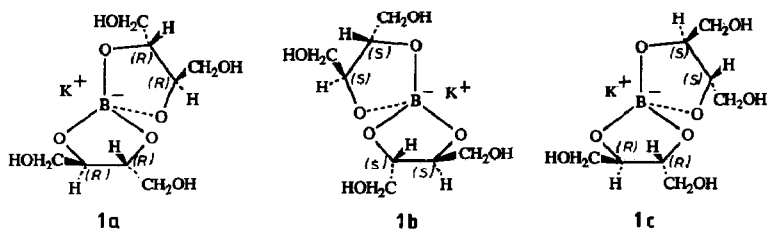
^a Entre crochets, valeurs pour l'alditol, ^b Largeur de signal à mi-hauteur en p.p.m. ^c Signal intense. ^d Signal de faible intensité; m, multiplet mal résolu.

signaux des C-3, C-4 et C-5 doit inciter à la prudence. Seule l'attribution des signaux des C-1 et C-6 nous paraît incontestable (Tableau I).

Peu de données figurent dans la littérature sur les borates d'alditols en r.m.n.- ^{11}B . Récemment, les mélanges bruts de borate de sodium et de sucres ont été étudiés et les atomes de carbone, directement liés à l'atome de bore par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène, identifiés⁵. Nous avons entrepris un travail comparable sur les borates isolés, dont le spectre présente un signal unique ou largement majoritaire. C'est le cas de la plupart des borates à l'exception de ceux du glycérol, de l'érythritol et du ribitol.

Le spectre des borates de D,L-thréitol est en accord avec les structures **1(a-c)**, dans lesquelles les atomes C-2 et 3 interviennent dans la formation de l'ester. En effet, seuls les signaux de ces atomes présentent un déblindage significatif par rapport à leur position dans le spectre du tétritol libre (Tableau I). En outre, on remarque la présence des pics, peu intenses et qui ne figurent pas sur le Tableau I, du thréitol libre, liée à une hydrolyse très limitée des borates.

Le composé **1**, préparé à partir d'un thréitol racémique, existe sous la forme de trois isomères (**1a-1c**), deux d'entre eux formant un couple d'énantiomères, ce qui explique la présence de deux signaux pour chaque atome de carbone (Tableau I).



Le spiranne obtenu à partir du 1,2:5,6-di-*O*-isopropylidène-D-mannitol ne peut avoir d'autre structure que 2. Les signaux des C-3 et C-4 subissent, effectivement, un déblindage relativement important par rapport au spectre du diol libre (Tableau I). Cependant, comme la position des signaux des C-2 et C-5 se trouve également affectée, quoique dans une moindre mesure, l'attribution des signaux C-2-5 reste ambiguë (Tableau I).

Le borate préparé à partir du D-mannitol présente, comme le polyol libre, trois signaux de même intensité. Les pics des C-1 et C-6 ne subissent aucun déplacement par rapport au spectre du D-mannitol, ce qui suggère la structure 3.

Le spectre des borates 4 du xylitol présente, pour C-1 et C-5, trois signaux d'intensité sensiblement égale, légèrement déblindés par rapport au spectre du xylitol (Tableau I). Il est possible d'affirmer que ces atomes ne participent pas à la cyclisation, qui se fait donc par l'intermédiaire des fonctions alcool secondaire. L'oxygène lié à C-3

doit intervenir dans tous les cas, alors que les oxygènes liés aux C-2 et C-4 doivent le faire à tour de rôle, d'où l'attribution du Tableau I.

Notons, comme pour le borate du thréitol, la présence des signaux, de faible intensité, du xylitol libre, témoignant d'une légère hydrolyse.

La configuration des C-2 et C-4 étant différente, le borate **4** peut exister sous la forme de six diastéréoisomères **4a-4f** ce qui, tout en tenant compte des relations d'énantiomérisme entre certains des isomères, peut expliquer la complexité relative du spectre.

Des résultats comparables ont été observés dans le cas du spiranne **5** obtenu à partir du L-arabinitol (Tableau I).

Le spectre du produit fraîchement isolé du mélange de la réaction avec le D-glucitol est comparable à celui du spiranne du D-mannitol. Il ne tarde pas, cependant, à évoluer avec l'apparition d'autres signaux, notamment en ce qui concerne les C-1 et C-6. Toutefois, le faible décalage de ces pics par rapport à leur position dans le spectre du D-glucitol, montre que les atomes correspondants restent exocycliques. Les spirannes résultants **6** sont donc élaborés à partir des fonctions alcools secondaire, ce qui entraîne l'existence de plusieurs isomères et se traduit par un spectre relativement complexe dont il est difficile d'attribuer les signaux. Des résultats analogues ont été obtenus à partir du galactitol (**7**).

En l'absence d'hydroxyde de potassium, le spiranne zwitterionique **8** a été isolé à partir du 1-désoxy-1-méthylamino-D-glucitol, alors qu'en présence de base, c'est le sel correspondant **9** qui a été obtenu. Leurs spectres de r.m.n. (^{11}B et ^{13}C) sont pratiquement identiques (Tableau I). Ils présentent, en r.m.n. ^{13}C , des signaux intenses correspondant à un borate majoritaire et des pics secondaires, partiellement masqués, dûs à un isomère minoritaire. En ce qui concerne le premier, les signaux des C-1 et C-6 ne subissent aucun déplacement par rapport à leur position dans le spectre du 1-désoxy-1-méthylamino-D-glucitol, ce qui nous permet de proposer les structures **8** et **9**.

Dans l'isomère minoritaire, le pic de C-6 est légèrement déblindé par rapport au spectre de l'alditol ce qui suppose la participation des C-5 à la cyclisation, en plus des C-3 et C-4.



8 : $\text{R}^1 = \text{CHOH-CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3$, $\text{CHOH-CH}_2\text{NHCH}_3$

$\text{R}^2 = \text{CHOH-CH}_2\text{OH}$ sans K^+

9 : $\text{R}^1 = \text{CHOH-CH}_2\text{NHCH}_3$, $\text{R}^2 = \text{CHOH-CH}_2\text{NHCH}_3$

CONCLUSION

En abordant ce travail, nous nous proposons de préparer des borates spiraniques d'alditols, de structure bien définie. Ce but a été atteint dans le cas du D,L-thréitol, du D-mannitol et du 1,2:5,6-di-*O*-isopropylidène-D-mannitol. Le xylitol, le L-arabinitol, le D-glucitol, le galactitol et le 1-désoxy-1-méthylamino-D-glucitol ont conduit à un mélange d'isomères de position et de diastéréoisomères. Tous ces composés offrent une stabilité intéressante en solution dans l'eau. En revanche, les spirannes obtenus à partir du glycérol, de l'érythritol et du ribitol sont peu stables dans les mêmes conditions. Il semble donc que la stabilité maximale soit observée quand les hydroxyles participant à la cyclisation sont en configuration *thréo*.

PARTIE EXPERIMENTALE

Méthodes générales. — Les spectres de r.m.n.- ^{13}C ont été enregistrés sur des appareils Bruker AC-80 (20.15 MHz) et AC-200 (50.33 MHz) avec Me_4Si comme référence externe. Les spectres de r.m.n.- ^{11}B ont été enregistrés sur un appareil AC-80 (25.709 MHz) avec le complexe $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ comme référence externe. Les analyses élémentaires ont été effectuées au Laboratoire de Chimie de Coordination à Toulouse pour C, H et N et au Service Central de Microanalyse du C.N.R.S. à Vernaison.

Conditions générales des réactions. — L'acide borique et KOH sont dissous avec l'alditol (10 mmol) dans l'eau distillée (10 à 20 mL). La mise en solution s'accompagne d'un échauffement modéré. Les borates sont isolés par précipitation par l'acétone, ou exceptionnellement par l'acétonitrile (borates du 1-désoxy-1-méthylamino-D-glucitol), suivie d'une centrifugation de 5 min à 6000 tours/min. Ils sont finalement séchés pendant 1 heure à 60–80° sous 1.33 Pa. Ils se présentent sous la forme de poudres microcristallines hygroscopiques.

Borates de glycérol. — Le spectre de r.m.n.- ^{11}B du mélange réactionnel brut montre deux signaux à 9.9 ($\Delta\delta$ 3, 70%) et 6.3 p.p.m. ($\Delta\delta$ 4, 30%). L'addition d'acétone (30 mL) provoque la précipitation d'une huile qui se transforme après séchage en une poudre hygroscopique; spectre de r.m.n.- ^{11}B (D_2O): δ 10.3 ($\Delta\delta$ 1, 40%), 5.8 ($\Delta\delta$ 1, 60%). Elle est dissoute dans MeOH, puis reprécipitée par l'acétone (40 mL). Après décantation et séchage, une poudre de même aspect que la précédente est obtenue; spectre de r.m.n.- ^{11}B (D_2O) identique au précédent; en solution dans le sulfoxyde de méthyle: δ 11 ($\Delta\delta$ 16). Spectre de r.m.n.- ^1H (sulfoxyde de méthyle- d_6): δ 5.5 (s large, OH), 5.2–3.7 (m, $\text{CH}_2\text{-CH}$; théorie pour $\text{CH}_2\text{CH/OH}$: 5, trouvé: 5).

Anal. Calc. pour $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{BKO}_6$: C, 31.30; H, 5.21; B, 4.78; K, 16.96. Trouvé: C, 30.50; H, 5.66; B, 5.02; K, 16.12.

Borates d'érythritol. — Le spectre de r.m.n.- ^{11}B du mélange réactionnel brut montre deux signaux à 9.6 ($\Delta\delta$ 5) et 19 p.p.m. (large). Les borates, séparés et purifiés de la même manière que dans le cas du glycérol sont obtenus avec un rendement de 60%; spectre de r.m.n.- ^{11}B (D_2O): δ 10 ($\Delta\delta$ 2, 60%), 6 ($\Delta\delta$ 2, 40%).

Anal. Trouvé: C, 31.66; H, 5.78; B, 4.28; K, 14.61.

Ces données correspondent à un mélange 4:1 de borate spirannique et de borate monocyclique pour lequel la théorie est: C, 31.18; H, 5.40; B, 4.11; K, 14.60. Cette composition n'est toutefois pas en accord avec le spectre de r.m.n.- ^{11}B , nettement plus en faveur du borate monocyclique, ce qui montre que le spiranne est fortement hydrolysé.

Borates de D,L-thréitol (1). — Les borates se séparent, après relargage par addition d'acétone, sous la forme d'une huile qui se transforme en poudre hygroscopique après décantation et séchage. Celle-ci est ensuite lavée par MeOH (20 mL), centrifugée et séchée (83%); spectre de r.m.n.- ^1H (D_2O): 5 (s, large, OH), 4.0 (m, CH_2CH ; théorie pour $\text{CH}_2\text{CH}/\text{OH}$ de 1: 3; trouvé: 3).

Anal. Calc. pour $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{BKO}_8$: C, 33.10; H, 5.52; B, 3.79; K, 13.45. Trouvé: C, 33.16; H, 5.71; B, 3.69; K, 13.34.

Borates de ribitol. — Le spectre de r.m.n.- ^{11}B du mélange réactionnel brut montre un signal à 8 ($\Delta\delta$ 12). Après relargage par addition d'acétone, une poudre est obtenue qui, redissoute dans MeOH, est précipitée à nouveau par addition d'acétone puis séchée (60%); spectre de r.m.n.- ^{11}B (D_2O): 18 (faible), 5.9 ($\Delta\delta$ 8); (sulfoxyde de méthyle- d_6), 1.7 ($\Delta\delta$ 10); (MeOH, acétonitrile- d_3), 7 ($\Delta\delta$ 12), 1.9 ($\Delta\delta$ 3).

Anal. Calc. pour $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{BKO}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$: C, 32.60; H, 5.98; B, 2.98; K, 10.57. Trouvé: C, 33.39; H, 6.46; B, 2.93; K, 10.41.

Borate du 1,2:5,6-di-O-isopropylidène-D-mannitol (2) — Le borate, soluble dans la plupart des solvants polaires, est isolé après concentration à siccité du mélange brut, suivi de sa reprise par l'éther sec (20 mL) qui conduit à un produit insoluble peu abondant éliminé par centrifugation et enfin, relargage par le pentane (54%); spectres de r.m.n.- ^{11}B et ^{13}C , voir Tableau I.

Anal. Calc. pour $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{BKO}_{12}\cdot\text{H}_2\text{O}$: C, 49.82; H, 7.26; B, 1.90; K, 6.74. Trouvé: C, 49.37; H, 7.76; B, 1.85; K, 6.31.

Borate du D-mannitol (3). — Le borate spirannique 3, précipité par l'acétone à partir du mélange brut, est purifié par lavage par MeOH, puis séché (53%); spectres de r.m.n.- ^{11}B et ^{13}C , voir Tableau I; spectre r.m.n.- ^1H (D_2O): δ 4.9 (s large, OH), 4–3.8 (m, CH_2CH ; théorie pour $\text{CH}_2\text{CH}/\text{OH}$: 1.6; trouvé: 1.5).

Anal. Calc. pour $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{BKO}_{12}\cdot\text{H}_2\text{O}$: C, 33.64; H, 6.07; B, 2.57; K, 9.11. Trouvé: C, 34.14; H, 6.21; B, 2.84; K, 9.69.

Borates de xylitol (4). — Le précipité obtenu par reprecipitation par l'acétone est lavé avec du méthanol (30 mL). La majeure partie se dissout au cours du lavage. Un précipité résiduel peu abondant est séparé par centrifugation. Le surnageant est additionné d'acétone (30 mL) et le précipité formé est séparé à nouveau par centrifugation et séché (60%); spectres de r.m.n.- ^{11}B et ^{13}C , voir Tableau I; spectre de r.m.n.- ^1H (sulfoxyde de méthyle- d_6): δ 4.4 (s large OH), 3.7–3.1 (m, CH_2CH ; théorie pour $\text{CH}_2\text{CH}/\text{OH}$ du monohydrate de 4: 1.75; trouvé: 1.72).

Anal. Calc. pour $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{BKO}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$: C, 32.60; H, 5.97; B, 2.98; K, 10.57. Trouvé: C, 32.37; H, 5.99; B, 2.79; K, 10.07.

Borates de L-arabinitol (5). — La suite des opérations, réalisée de la même manière que pour 4, conduit à une poudre moyennement hygroscopique (43%); spectres de r.m.n.- ^{11}B et ^{13}C , voir Tableau I; spectre de r.m.n.- ^1H (sulfoxyde de méthyle- d_6): δ 5 (s large, OH), 4.4–3.7 (m, CH_2CH ; théorie pour $\text{CH}_2\text{CH}/\text{OH}$: 2.33; trouvé: 2.1).

Anal. Calc. pour $C_{10}H_{20}BKO_{10}$: C, 34.28; H, 5.71; B, 3.14; K, 11.14. Trouvé: C, 33.83; H, 6.36; B, 2.67; K, 9.97.

Borates de D-glucitol (6). — Ils sont obtenus comme décrit pour **3** (70%); spectres de r.m.n. $-^{11}B$ et $-^{13}C$, voir Tableau I; spectre de r.m.n. $-^1H$ (D_2O): δ 4.6 (s large, OH), 3.9–3.5 (m, CH_2CH ; théorie pour CH_2CH/OH du monohydrate de **6**: 1.6; trouvé: 1.6).

Anal. Calc. pour $C_{12}H_{24}BKO_{12} \cdot H_2O$: C, 33.64; H, 6.07; B, 2.57; K, 9.11. Trouvé: C, 33.66; H, 6.27; B, 2.68; K, 9.46.

Borates de galactitol (7). — La méthode de préparation est la même que pour le D-glucitol et le D-mannitol (60%); spectres de r.m.n. $-^{11}B$ et $-^{13}C$, voir Tableau I; spectre de r.m.n. $-^1H$ (D_2O): δ 4.9 (s large, OH), 4.1–3.7 (m CH_2CH ; théorie pour CH_2CH/OH d'un monohydrate de **7**: 1.6; dihydrate: 1.33; trouvé: 1.5).

Anal. Calc. pour $C_{12}H_{24}BKO_{12} \cdot H_2O$: C, 32.28; H, 6.28; B, 2.46; K, 8.74. Trouvé: C, 31.70; H, 6.20; B, 2.88.

Borates du 1-désoxy-1-méthylamino-D-glucitol (8, 9). — Les borates zwitterioniques **8**, obtenus en l'absence de KOH, sont séparés par reprécipitation, par addition de MeCN (40 mL), centrifugation et séchage (60%); spectres de r.m.n. $-^{11}B$ et $-^{13}C$, voir Tableau I.

Anal. Calc. pour $C_{14}H_{31}BN_2O_{10}$: C, 42.21; H, 7.78; N, 7.03; B, 2.76. Trouvé: C, 41.83; H, 8.35; N, 6.87; B, 2.58.

En présence de KOH, les borates **9** sont également isolés par reprécipitation par MeCN (73%); spectres de r.m.n. $-^{11}B$ et $-^{13}C$, voir Tableau I.

Anal. Calc. pour $C_{14}H_{30}BKN_2O_{10}$: C, 38.53; H, 6.88; N, 6.42; B, 2.52; K, 8.94. Trouvé: C, 37.85; H, 7.17; N, 6.89; B, 2.40; K, 9.27.

REMERCIEMENTS

Nous remercions MM. G. Pelletier, Tran le Tran et A. Dall'ava pour l'enregistrement des spectres de r.m.n. et Melle H. Magna pour l'exécution des microanalyses.

REFERENCES

- 1 J. Boeseken, *Adv. Carbohydr. Chem.*, 4 (1949) 189–210 et références incluses.
- 2 H. Steinberg, *Organoboron Chemistry*, Interscience, New York, 1964, et références incluses.
- 3 W. G. Henderson, M. J. How, G. R. Kennedy et E. F. Mooney, *Carbohydr. Res.*, 28 (1973) 1–12.
- 4 M. Van Duin, M. J. Peters, A. P. G. Kieboom et H. Van Bakkum, *Tetrahedron*, 40 (1984) 2901–2911; *ibid.* 41 (1985) 3411–3421 et références incluses.
- 5 S. Chapelle et J. F. Verchère, *Tetrahedron*, 44 (1988) 4469–4482.
- 6 E. Delfourne, J. Véronique, L. Gorrichon, A. Munoz et L. Lamandé, *Tetrahedron*, 45 (1989) 2605–2613.
- 7 H. Nöth et B. Wrackmayer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer-Verlag, Berlin, 1978.
- 8 S. J. Angyal et R. Le Fur, *Carbohydr. Res.*, 84 (1980) 201–209.