

- [6] W. Herz & L. Tsai, J. Amer. chem. Soc. 75, 5122 (1953).  
 [7] W. Herz & S. Tocker, J. Amer. chem. Soc. 77, 6355 (1955).  
 [8] E. Koenigs & H. Kantrowitz, Ber. deutsch. chem. Ges. 60, 2097 (1927); G. Clemo & G. Swan, J. chem. Soc. 1948, 198; K. Möller & O. Süs, Liebigs Ann. Chem. 612, 153 (1958); S. Okuda & M. Robinson, J. org. Chemistry 24, 1008 (1959); R. Lorenz, B. Tullar, C. Koelsch & S. Archer, ibid. 30, 2531 (1965); L. Yakhontov, M. Uritskaya & M. Rubstsov, Khim. Geterotsikl. Soedin. Akad. Nauk. Latv. SSR, 1965 (6), 912 [Chem. Abstr. 64, 17563c (1966)]; S. Pietra & J. Tacconi, Il Farmaco 19 (9) 741 [Chem. Abstr. 62, 637e (1965)]; K. Tsuda & S. Saeki, J. org. Chemistry 23, 91 (1958).  
 [9] G. Jones, «The Knoevenagel Condensation», in Organic Reactions, R. Adams Ed., Vol. 15, p. 204, John Wiley, New York 1967.  
 [10] W. S. Wadsworth & W. D. Emmons, J. Amer. chem. Soc. 83, 1733 (1961).

## 71. C-Glycosides II<sup>1)</sup>. Synthèse d'un analogue de la pyrazomycine

Communication préliminaire<sup>2)</sup>

par J.M.J. Tronchet et Mlle F. Perret

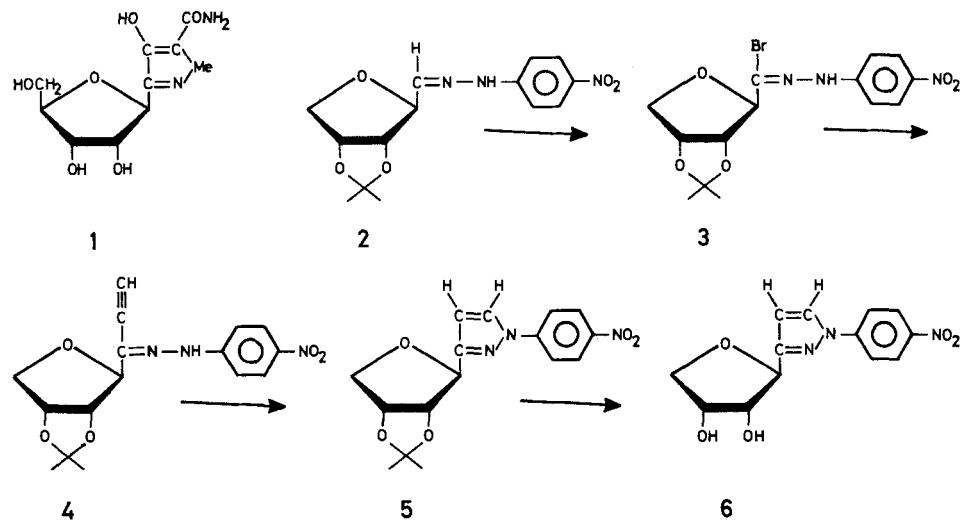
Institut de Chimie pharmaceutique de l'Université, 10, boulevard d'Yvoy, 1205 Genève

(23 III 70)

*Summary.* A synthesis of 3-β-D-*erythro*-furanosyl-1-*p*-nitrophenyl-pyrazole is described.

L'isolement, tout récent [1], depuis une culture de *Streptomyces candidus*, d'un C-nucléoside pyrazolique à activité antivirale, la pyrazomycine (**1**), nous incite à décrire la synthèse d'un analogue (**6**) de ce composé.

Cette synthèse est basée sur la méthode générale de préparation de C-glycosides pyrazoliques précédemment décrite par notre laboratoire [2].



<sup>1)</sup> La référence [2] constitue la première communication de cette série.

<sup>2)</sup> Une communication plus détaillée est destinée à paraître dans cette revue.

La *p*-nitrophénylhydrazone **2** [3] de l'anhydro-2,5-D-ribose [4] traitée par le brome (HOAc 70%) conduit de façon presque quantitative au bromure d'hydrazonoyle **3** (ou son bromhydrate) qui n'est pas isolé, mais immédiatement soumis à une éthynylation (bromure d'éthynylmagnésium). Le mélange de **4** et de **5** obtenu est alcalinisé ce qui amène la cyclisation de **4** en **5**. Le rendement en **5** depuis **2** est de l'ordre de 80%.

Le C-glycoside pyrazolique **5** possède les propriétés suivantes<sup>3)</sup>:

F. 92–92,5°.  $[\alpha]_D^{20} = -15,3^\circ$  ( $c = 0,5$ , EtOH). UV. (EtOH): 315 (15100) nm ( $\epsilon$ ). RMN.<sup>4)</sup> ( $CDCl_3$ , 100 MHz):  $2m$  centrés sur  $\tau = 1,72$  et  $2,17$ , système  $AA'XX'$ , 4 p. (*p*-nitrophényle);  $\tau = 2,03$ ,  $d$ ,  $J_{4,5} = 2,5$  Hz (H-C5);  $\tau = 3,49$ ,  $d$ , 1 p. (H-C4);  $\tau = 4,73$ ,  $d$ , 1 p.,  $J_{2',3'} = 6,4$  Hz (H-C2');  $\tau = 4,82$ ,  $s$ , 1 p. (H-C1');  $\tau = 5,10$ ,  $dd$ , 1 p.,  $J_{3',4',b} = 4$  Hz (H-C3');  $\tau = 5,92$ ,  $d$ , 1 p.,  $J_{4'a,4'b} = 11$  Hz (Ha-C4');  $\tau = 6,17$ ,  $dd$ , 1 p. (Hb-C4');  $\tau = 8,43$  et  $8,61$ ,  $2s$ ,  $2 \times 3$  p. (isopropylidène).

**6** est facilement obtenu par hydrolyse acide (HCl 1N) de **5**. Il présente les propriétés suivantes:

F. 139–140°.  $[\alpha]_D^{20} = -30,7^\circ$  ( $c = 0,5$ , EtOH). UV. (EtOH): 317 (16400) nm ( $\epsilon$ ). RMN. ( $(CD_3)_2SO$ , 60 MHz):  $\tau = 1,39$ ,  $d$ , 1 p.,  $J_{4,5} = 2,5$  Hz (H-C5);  $\tau = 1,52$ – $2,05$ ,  $m$ , 4 p., système  $AA'BB'$  (*p*-nitrophényle);  $\tau = 3,39$ ,  $d$ , 1 p., (H-C4);  $\tau = 4,76$ – $6,06$ ,  $m$  (enveloppe).

Nous remercions le *Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique* d'un subside (Nº 2123-69). Nous exprimons notre reconnaissance au Pr. *W. Simon* et au Dr *E. Pretsch* (EPF, Zürich) pour les RMN. à 100 MHz.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] Chemical & Engineering News 1969, n° du 15 septembre, 43.
- [2] J. M. J. Tronchet, A. Jotterand & N. Le Hong, Helv. 52, 2569 (1969).
- [3] J. M. J. Tronchet, N. Le Hong & Mlle F. Perret, Helv. 53, 154 (1970).
- [4] J. Defaye & T. Reyners, Bull. Soc. Chim. biol. 50, 1625 (1968).

<sup>3)</sup> Les analyses élémentaires des composés nouveaux isolés (**5** et **6**) sont satisfaisantes.

<sup>4)</sup> p. = proton, s = singulet, d = doublet, dd = doublet de doublets, m = multiplet.

## 72. Zur Abscheidung von Antimon und Wismut auf Goldelektroden

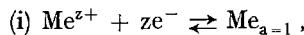
von E. Schmidt, H.R. Gygax und Y. Cramer

Institut für Anorganische, Analytische und Physikalische Chemie der Universität Bern

(13. III. 70)

*Summary.* The electrodeposition of Sb and Bi on gold electrodes from HCl solutions was studied using a voltammetric thin layer technique. The metal deposition is preceded by the formation of cation adsorption monolayers. Alloy formation could not be observed.

Die Elektrokristallisation eines Metalls Me an materialfremden Festelektroden wird vielfach durch die Ausbildung einer Adsorbatschicht des abscheidungsfähigen Kations  $Me^{z+}$  am Substrat eingeleitet, welche bereits im Unterspannungsbereich des Vorgangs



d.h. bei Potentialen

$$E > E_r = E^o + \frac{RT}{zF} \ln \alpha_{Me^{z+}},$$