

question whether aromatic bonded sulfur may participate in complex formation. There is evidence for the participation of S in the Cu^{2+} complexes formed with 5-(2'-pyridyl)-thiazol [9] and thiophene-2-carboxylate [10]. The complexing capacities of *aliphatic* bonded sulfur in thioethers are wellknown [1] [10] [11].

The measurements were performed with the skillful technical assistance of Miss *R. Baumusch*. This investigation was supported in part by a research grant from the *Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung*.

BIBLIOGRAPHY

- [1] *K. Kahmann, H. Sigel & H. Erlenmeyer*, *Helv.* **47**, 1754 (1964).
- [2] *H. Wynberg, T. J. van Bergen & R. M. Kellogg*, *J. org. Chemistry* **34**, 3175 (1969).
- [3] *K. Ziegler & H. Zeiser*, *Liebigs Ann. Chem.* **485**, 174 (1931).
- [4] *H. Rapoport, M. Look & G. J. Kelly*, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 6293 (1952).
- [5] *J. E. Lowman*, Doctoral Dissertation, Columbia University (1948); cf. *E. Klingsberg*, "Pyridine and Derivatives", II, p. 220, J. Wiley & Sons, Inc. New York, N.Y. 1961.
- [6] *M. J. Janssen & E. Bouwhuis*, unpublished observations, Groningen.
- [7] *A. R. Katritzky & P. Simmons*, *J. chem. Soc.* **1960**, 1511.
- [8] *A. E. Martell & M. Calvin*, "Chemistry of the Metal Chelate Compounds", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. 1952.
- [9] *K. Kahmann, H. Sigel & H. Erlenmeyer*, *Helv.* **48**, 295 (1965).
- [10] *H. Erlenmeyer†, R. Griesser, B. Prijs & H. Sigel*, *Helv.* **51**, 339 (1968).
- [11] *R. J. Irving & W. C. Fernelius*, *J. physic. Chemistry* **60**, 1427 (1956); *A. Sandell*, *Acta chem. scand.* **15**, 190 (1961); *ibid.* **24**, 1718 (1970); *H. Sigel, R. Griesser, B. Prijs, D. B. McCormick, & M. G. Joiner*, *Arch. Biochemistry Biophysics* **130**, 514 (1969); *R. Griesser, M. G. Hayes, D. B. McCormick, B. Prijs & H. Sigel, ibid.* **144**, 628 (1971).

65. Utilisation d'ylides du phosphore en chimie des sucres, X¹)
Synthèse stéréospécifique de l'épimère en C3 du streptose et d'autres
sucres ramifiés, dérivés de désoxy-5-pentoses, à groupements
gem-hydroxy-formyle ou gem-hydroxy-hydroxyméthyle

par **J. M. J. Tronchet, R. Graf et R. Gurny²⁾**

Institut de Chimie Pharmaceutique de l'Université, 10, Boulevard d'Yvoy, 1205 Genève

(23 XII 71)

Summary. The synthesis of branched-chain sugars of the *gem*-hydroxy-formyl and the *gem*-hydroxy-hydroxymethyl types is described. A 5-deoxy-1,2-O-isopropylidene-furanos-3-ulose is treated with cyanomethylene-triphenyl-phosphorane, yielding the two geometrical isomers of the corresponding branched-chain unsaturated sugar. *Cis*-dihydroxylation (KMnO_4) of these cyanomethylenic compounds affords stereoselectively and in high yield the *gem*-hydroxy-formyl branched chain sugars whose formyl group is on the more hindered face of the furanose ring. The hydroxymethyl analogues of the latter compounds are readily prepared by their borohydride reduction. This method constitutes a new general route to type A branched-chain sugars epimeric at the branching-point with the sugars which would have been obtained by the classical procedure involving *Grignard* reagents.

¹⁾ La référence [1] constitue la neuvième communication de cette série.

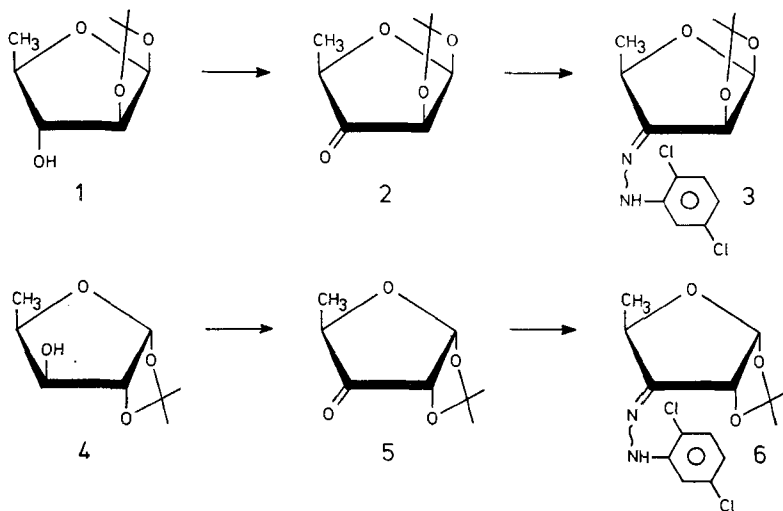
²⁾ Etudiant en pharmacie dont le travail de diplôme a été utilisé pour une partie de cette note.

La synthèse du streptose par *Dyer et al.* [2] en 1965 a constitué le premier exemple de synthèse stéréosélective d'un sucre ramifié du type A [3] dont la chaîne latérale est un groupement formyle. Cette technique qui fait intervenir l'action d'un organomagnésien vinylique sur un *céto*-sucre, suivie d'ozonolyse du composé obtenu, présente deux intérêts majeurs, sa généralité (*cf.* p. ex. [4]) et sa haute stéréosélectivité dès lors que l'accessibilité des deux faces du carbonyle est différente, ce qui est le cas général. Cette stéréosélectivité limitant l'usage de la réaction décrite par *Dyer* à la synthèse de sucres ramifiés portant leur chaîne latérale sur la face *la moins encombrée* du carbonyle, nous décrirons ici une nouvelle voie de synthèse stéréosélective, complémentaire de la première, conduisant à des sucres ramifiés dont la chaîne latérale se trouve sur la face *la plus encombrée* du carbonyle.

Ainsi, du fait que l'introduction pendant ces dernières années de réactifs d'oxydation très utiles en chimie des sucres (pour une revue *cf.* [5]) a beaucoup facilité la synthèse des *céto*-sucres, l'utilisation de l'une ou l'autre de ces deux méthodes permet en théorie d'accéder stéréosélectivement à n'importe quel sucre ramifié à groupement *gem*-hydroxy-formyle ou *gem*-hydroxy-hydroxyméthyle.

Nous avons montré dans une communication préliminaire [6] la généralité de cette voie synthétique et détaillons ci-dessous les réactions effectuées dans deux séries de désoxy-5-pentoses.

L'oxydation (RuO_4) du désoxy-5-O-isopropylidène-1,2- α -D-arabinofurannose (**1**) conduit avec un rendement de l'ordre de 70% à la cétone **2** dont l'énantiomère L avait été préparé par *Dyer et al.* [2]. Un échantillon purissime de **2** obtenu par chromatographie gaz-liquide (CGL.) préparative présente un pouvoir rotatoire de -26° , sensiblement différent (en valeur absolue) de celui décrit [2] pour son énantiomère ($+76^\circ$). **2** fournit une dichloro-2,5-phénylhydrazone cristalline (**3**). Des sous-produits mineurs mais habituels [7] [4] de ces réactions d'oxydation sont des lactones correspondant à l'insertion d'un atome d'oxygène entre C2 et C3, ce qui a pour effet en RMN. de déblinder considérablement H-C2. Ces composés seront décrits dans une communication ultérieure.

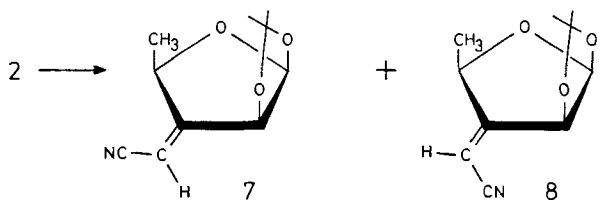


Le désoxy-5-O-isopropylidène-1,2- α -D-xylofuranose (**4**) [8] est également facilement oxydé en la cétone cristalline **5** (F. 39–41°, rendement 81%), qui conduit à la dichloro-2,5-phénylhydrazone **6**.

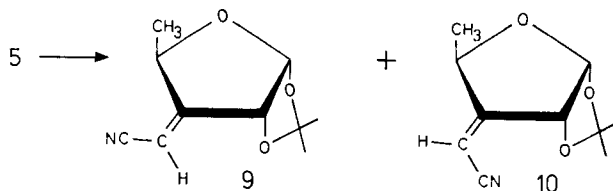
Les *céto*-sucres **2** et **5** diffèrent par leur facilité d'hydratation, plus prononcée pour **5** que pour son isomère **2** qui y est pratiquement réfractaire.

Slessor & Tracey [9] ont montré que les hydrates des di-O-isopropylidène-1,2:5,6- α -D-ribo- et - α -D-xylo-hexofurannosul-3-oses établissent en milieu non polaire (CCl₄) des liaisons hydrogène intramoléculaires entre leur(s) hydroxyle(s) et leur(s) cycle(s) dioxolanne(s), et ont attribué à ce phénomène la plus grande aptitude à l'hydratation du *céto*-sucre de configuration *ribo*, l'hydrate de configuration *ribo* étant susceptible de former deux liaisons hydrogène alors que son épimère *xylo* n'en peut établir qu'une. Le fait que **5**, qui comme le *céto*-sucre *ribo* présente une disposition *trans* de ses substituants en C2 et en C4, est plus facilement hydratatable que **2**, analogue du *céto*-sucre *xylo*, alors même que ces deux composés (**2** et **5**) ne portent pas d'oxygène en C5 indique que la formation de liaisons hydrogène n'est pas le seul facteur qui conditionne ce phénomène d'hydratation, mais que la plus ou moins grande tendance qu'ont ces furannosul-3-oses à réhybrider *sp*³ leur carbone C3 joue également un rôle (pour d'autres exemples *cf.* [10]). Il faut noter toutefois que l'extension de l'hydratation de **5** est moindre que celle de l'hexofurannosul-3-ose *ribo*.

Traitée par du cyanométhylène-triphényl-phosphorane en présence d'acide benzoïque comme catalyseur, la cétone **2** conduit avec un excellent rendement (88% après séparation chromatographique) à un mélange des sucres attendus **7** et **8**, dans un rapport **7** (*cis*)³:**8** (*trans*)³ d'environ 1:1 (CGL). Les composés **7** et **8** sont isolés par CGL. préparative.



Soumise à la même réaction, la cétone **5** fournit, avec un rendement de 95% après séparation chromatographique, les deux isomères géométriques **9** et **10**, dans un rapport *cis*:*trans* de l'ordre de 70:30 (68 à 73:32 à 27).



³) Nous appelons *cis* l'isomère dans lequel l'hydrogène du groupement cyanométhylène (H-C3') et le carbone allylique de la chaîne principale de plus faible indice numérique (C2) sont en disposition relative *cis*.

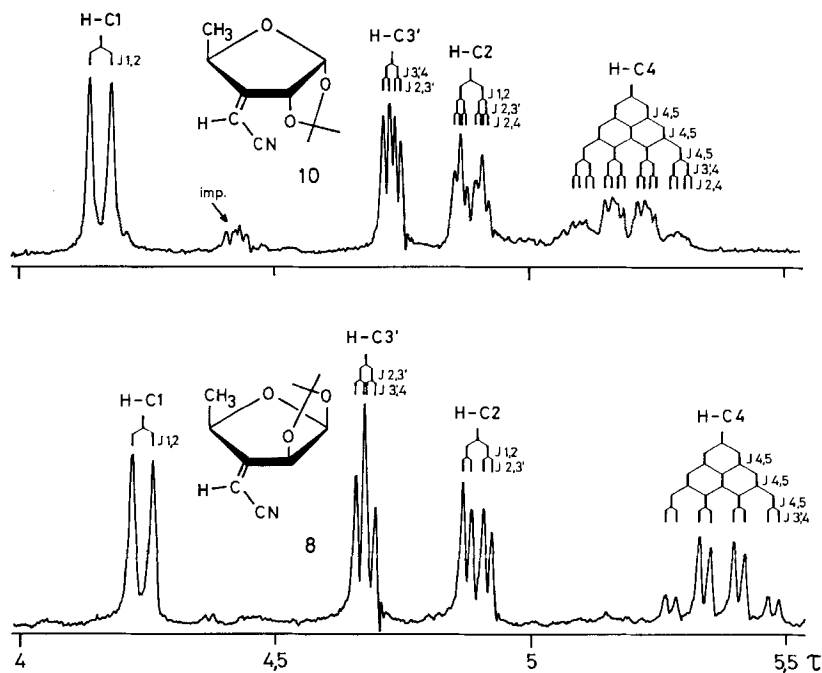
Contrairement à ce que nous avons observé en série pyranosique [11], aucune inversion de configuration au niveau d'un des carbones en α du carbonyle n'a lieu.

L'attribution des configurations *cis* ou *trans* des alcènes cyanés est faite par RMN. sur la base du déblindage par le groupement cyano des protons avec lesquels il se trouve en disposition cisoïde: H-C4 et H₃-C5 pour les isomères *cis*, H-C2 pour les isomères *trans* (cf. tableau). Les petites irrégularités dans les déblindages que l'on remarque dans les données du tableau sont dues à des différences dans les conformations de ces molécules et sont ainsi utiles à l'analyse conformationnelle de ces composés [12].

L'étude des spectres de RMN. permet également de déterminer la disposition relative *cis* ou *trans* de C5 et du cycle dioxolanne, une constante de couplage ${}^4J_{2,4}$

Quelques paramètres des spectres de RMN. des sucres insaturés ramifiés 7-10

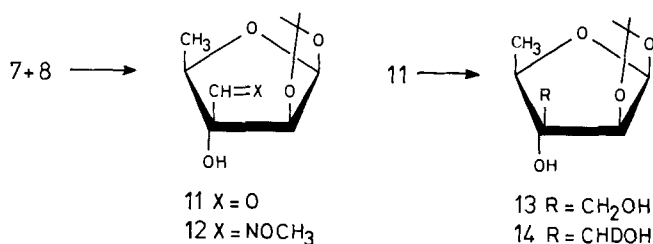
N° du composé	Configuration au niveau des carbones sp^3	Configuration au niveau des carbones sp^2	τ H-C(3')	τ H-C(2)	τ H-C(4)	τ H-C(5)	τ H-C(5) - τ H-C(4)
7	β -D-thréo	<i>cis</i>	4,38	5,09	5,04	8,34	3,30
8	β -D-thréo	<i>trans</i>	4,64	4,86	5,34	8,53	3,19
$\tau_7 - \tau_8$			-0,26	+0,23	-0,30	-0,19	+0,11
9	α -D-érythro	<i>cis</i>	4,38	5,03	4,91	8,45	3,53
10	α -D-érythro	<i>trans</i>	4,71	4,86	5,16	8,67	3,51
$\tau_9 - \tau_{10}$			-0,33	+0,17	-0,25	-0,22	+0,02



Spectres de RMN. (100 MHz) partiels (τ 4-5,5) des sucres insaturés ramifiés 8 et 10, mettant en évidence l'existence dans le spectre de 10 d'un couplage (${}^4J_{2,4}$) qui n'existe pas dans celui de 8

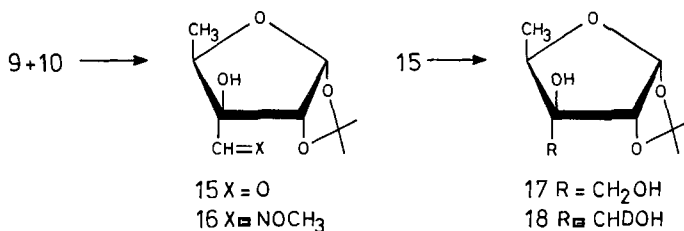
étant, comme nous l'avons précédemment montré [13], indicative de la configuration *endo* de H-C4 pour les dérivés furannosiques dont C3 est hybridé sp^2 et qui portent un groupement O-isopropylidène-1,2. Ce couplage existe donc dans les spectres des composés **5**, **6**, **9** et **10** de configuration α -*érythro* et est absent de ceux des composés **2**, **3**, **7** et **8** de configuration β -*thréo*. La fig. qui représente les spectres de RMN. des deux sucres insaturés *trans* **8** et **10** met en évidence ce phénomène.

Lorsqu'on soumet le mélange de **7** et **8** à une dihydroxylation ($KMnO_4$), on obtient un seul composé (61% après distillation), qui n'est pas une *gem*-cyanohydrine mais l'aldéhyde **11** dont la structure est prouvée par ses spectres IR. (ν_{OH} , $\nu_{C=O}$) et de RMN. (singulet d'un proton à $\tau 0,01$, CHO) et son SM. ($M^+ - CH_3$). Ce composé s'hydrate rapidement mais incomplètement ($\approx 50\%$ de forme hydratée à l'équilibre dans $CDCl_3$ saturé avec D_2O , RMN.). Traité par de l'O-méthylhydroxylamine, il conduit à l'O-méthyloxime **12**, qui présente en RMN. un singulet à $\tau 2,26$ ($CH=NOR$). Par réduction ($NaBH_4$) il fournit avec un bon rendement **13** (F. $86-87^\circ$), dont le spectre de RMN. présente un couplage à longue distance entre les protons H-C2 et H-C4 ($^4J_{2,4}$). Ce couplage, également rencontré [14] dans son homologue inférieur, l'hydroxyméthyl-3-O-isopropylidène-1,2- β -*thréo*furannose, et non dans l'épimère en C3 de ce dernier [4], est dû à une disposition en W du système H-C2-C3-C4-H, ce qui



implique une relation *cis* de H-C2 et H-C4 et une conformation privilégiée dans laquelle C3 serait en dessous du plan moyen du cycle. Etant donné l'énergie conformationnelle élevée du groupement hydroxyméthyle, il est probable qu'il occupe une position équatoriale dans la conformation privilégiée, ce qui établit la configuration β -*D-arabino* de **13**.

Le fait que, lors de la *cis*-dihydroxylation d'un mélange des *cis* et *trans* cyano-méthylène-3-désoxy-3-O-isopropylidène-1,2- α -*D-glycero*-tétroses, nous avons obtenu [6] un seul dérivé *gem*-hydroxy-formyle réductible en hydroxyméthyl-3-O-isopropylidène-1,2- β -*L-thréo*furannose, identique à un échantillon authentique [15], indique que la *cis*-dihydroxylation fait intervenir une attaque par la face la moins encombrée



du cycle, ce qui constitue un argument chimique à l'appui de la structure proposée pour les composés **11–14**.

La dihydroxylation du mélange de **9** et **10** conduit de la même façon à **15**, à partir duquel on obtient facilement **16**, **17** et **18**.

Les sucres ramifiés **14** et **18** sont préparés par réduction au borodéutériure des aldéhydes correspondants. Cette réduction présente une certaine stéréosélectivité, car la RMN. montre que le produit obtenu est un mélange des deux épimères en C3' dans lequel prédomine largement celui dont le proton H–C3' est le moins déblindé.

Partie Expérimentale

Généralités. Les évaporations ont été effectuées sous pression réduite en dessous de 40°C. Les F. ont été déterminés sur microscope à platine chauffante *Leitz*.

Les CCM. analytiques ont été effectuées sur plaques de 7,5 × 2,5 cm recouvertes d'une couche de 0,25 mm d'épaisseur de «Silicagel HF *Merck*», distance de migration 5 cm; révélation lampe UV. puis réactif phosphomolybdique sulfurique. Les CCM. préparatives ont été réalisées sur plaques de 40 × 20 cm recouvertes d'une couche de 2 mm d'épaisseur de «Silicagel HF *Merck*».

Pour les CGL. analytiques nous avons utilisé un chromatographe *Perkin-Elmer F₁₁* muni d'un détecteur à ionisation de flamme et d'une colonne de 1,8 m, diamètre 3 mm, garnie de «néopentylglycolsébacate» à 5% sur chromosorb G 80–100 mesh. Les volumes de rétention relatifs V_{RR} ont été établis par comparaison avec le volume de rétention du di-O-isopropylidène-1,2:5,6- α -D-glucofurannose ($V_{RR} = 1$) utilisé comme étalon interne. Les CGL. préparatives ont été effectuées sur *Perkin-Elmer F₂₁* équipé d'une colonne de 4,5 m, diamètre 8 mm, garnie de «néopentylglycolsébacate» à 5% sur chromosorb W 60–80 mesh.

Les spectres IR. ont été enregistrés sur *Perkin-Elmer 157*, les spectres de RMN. à 60 MHz, sur *Perkin-Elmer R 12* muni de l'accessoire de double résonance. Les déplacements chimiques sont donnés dans l'échelle τ , et les spectres, mesurés à 37° sur des solutions (10–20%) dans $CDCl_3$ (sauf indication contraire) contenant du Me_3Si ($\tau = 10,00$) comme étalon interne. Dans la règle, les constantes de couplage sont déterminées sur des expansions du spectre (1 Hz = 0,45 cm). Les spectres à 100 MHz ont été réalisés sur *Varian HA 100* et *XL 100*. L'interprétation des spectres est du premier ordre. Les attributions sont, si nécessaire, vérifiées par double résonance. Abréviations: *s* = singulet, *d* = doublet, *t* = triplet... *m* = multiplet, *p* = proton. Les spectres UV., λ_{max} en nm (ϵ), ont été mesurés sur *Unicam SP 800*, les pouvoirs rotatoires, sur *Perkin-Elmer 141*, les SM., sur *Varian CH4 MAT* et *Varian SM 1 B*.

Désoxy-5-O-isopropylidène-1,2- β -D-thréo-pentofurannosul-3-ose (2). A une solution de RuO_4 dans CH_2Cl_2 , préparée selon [4] à partir de 2,4 g de RuO_3 et maintenue à 0°, on ajoute une solution de 1 g (5,7 mmoles) de **1** [16] dans 10 ml de CH_2Cl_2 . Après 30 min, le milieu réactionnel est additionné d'1 ml d'iPrOH puis filtré. Par évaporation du solvant on obtient 0,74 g (75% de la théorie) d'un sirop homogène par CCM. (Et_2O), mais contaminé par des traces de RuO_2 . Sa distillation (10–120°/5 · 10⁻² Torr) fournit 0,68 g (69%) de **2**, homogène par CCM. et CGL. Pour prévenir une éventuelle hydratation, nous avons isolé l'échantillon analytique par CGL. préparative. Rf = 0,70 (Et_2O). $V_{RR}^{180^\circ} = 0,27$. Sirop; $[\alpha]_D^{24} = -26,3^\circ$ ($c = 1,8$, $CHCl_3$). UV. ($EtOH$) 204,5 (280). IR. (λ_{max}^{film}): pas de ν_{OH} , 5,65 μ ($\nu_{C=O}$), 7,25 et 7,31 μ (CMe_2). RMN. (60 MHz): $\tau = 3,96$, *d*, 1 p., $J_{1,2} = 4,4$ Hz (H–C1); $\tau = 5,54$, *d*, 1 p. (H–C2); $\tau = 5,75$, *q*, 1 p., $J_{4,5} = 7,2$ Hz (H–C4); $\tau = 8,47$ et 8,57, 2*s*, 2 × 3 p. (CMe_2); $\tau \approx 8,52$, *d*, 3 p. (H_3C_5). SM.: 172 (M^+), 157 ($M^+ - 15$), 115 ($M^+ - 57$); 43 (100), 85 (66,1), 100 (64,5), 71 (63,7), 28 (37,0), 59 (33,1), 86 (20,1), 56 (19,9), 157 (16,9), 115 (15,1).

$C_8H_{12}O_4$ (172,10) Calc. C 55,87 H 7,03% Tr. C 55,94 H 7,08%

Dichloro-2,5-phénylhydrazone du désoxy-5-O-isopropylidène-1,2- β -D-thréo-pentofurannosul-3-ose (3). A une solution de 0,4 g (2,3 mmoles) de **2** dans 7 ml de MeOH on ajoute 0,45 g (2,5 mmoles) de dichloro-2,5-phénylhydrazine. Après un reflux de 90 min, on filtre, évapore à sec et reprend le résidu par 2 ml d'EtOH. On obtient 0,325 g (48%) de cristaux de **3**. Rf = 0,83 (AcOEt-hexane 1:2). F. 136–137°. $[\alpha]_D^{23} = -315^\circ$ ($c = 1,5$, $CHCl_3$). UV. ($CHCl_3$): 214 (16660), 277 (11180), 302 (2080). IR. (λ_{max}^{KBr}): 3,00 μ (ν_{NH}), 6,03 μ ($\nu_{C=N}$?), 6,24, 6,28, 6,62, 6,95 μ (aryle), 7,24 et 7,28 μ

(CMe₂). RMN. (60 MHz): $\tau = 1,24$, *s*, 1 p. (NH); $\tau = 2,58$, *d*, 1 p., $J_{4',6'}$ = 2,5 Hz (H-C6'); $\tau = 2,82$, *d*, 1 p., $J_{3',4'}$ = 8,6 Hz (H-C3'); $\tau = 3,27$, *dd*, 1 p. (H-C4'); $\tau = 4,11$, *d*, 1 p., $J_{1,2}$ = 4,5 Hz (H-C1); $\tau = 4,83$, *d*, 1 p. (H-C2); $\tau = 5,33$, *q*, 1 p., $J_{4,5}$ = 6,3 Hz (H-C4); $\tau = 8,44$, *d*, 3 p. (H₃C5); $\tau = 8,49$ et 8,53, 2*s*, 2 × 3 p. (CMe₂).

C₁₄H₁₆Cl₂N₂O₃ Calc. C 50,80 H 4,87 Cl 21,42 N 8,46%
 (331,30) Tr. ,, 50,75 ,, 4,86 ,, 21,34 ,, 8,53%

Désoxy-5-O-isopropylidène-1,2-α-D-érythro-pentofurannosul-3-ose (**5**). Le traitement de **4** [8] par RuO₄ pendant 90 min à 25° conduit à **5** avec un rendement de 81% après distillation. Rf = 0,56 (AcOEt-hexane 2:1). $V_{RR}^{180^\circ} = 0,10$. F. 39-41°. $[\alpha]_D^{23} = +181,4^\circ$ (*c* = 1,6, CHCl₃). UV. (CHCl₃): 253 (210). IR. (λ_{\max}^{KBr}): 5,64 μ ($\nu_{C=O}$), 7,25 et 7,27 μ (CMe₂). RMN. (100 MHz): $\tau = 3,93$, *d*, 1 p., $J_{1,2} = 4,1$ Hz (H-C1), $\tau = 5,54$, *qd*, 1 p., $J_{2,4} = 1,2$ Hz, $J_{4,5} = 7,2$ Hz (H-C4); $\tau = 5,63$, *dd*, 1 p. (H-C2); $\tau = 8,48$ et 8,59, 2*s*, 2 × 3 p. (CMe₂); $\tau = 8,67$, *d*, 3 p. (H₃-C5). SM.: 172 (*M*⁺); 157 (*M*⁺ - 15); 43 (100), 85 (34,4), 100 (32,5), 71 (26,3), 58 (26,3), 29 (10,0), 44 (8,8), 115 (8,1), 30 (7,8), 59 (7,6). C₈H₁₂O₄ (172,1) Calc. C 55,80 H 7,0% Tr. C 55,69 H 6,98%

Essai d'hydratation des cétones 2 et 5. Abandonnée dans une atmosphère humide la cétone **2** n'est pas sensiblement modifiée (IR.) alors que la cétone **5** s'hydrate (apparition en IR. d'une bande importante de $\lambda_{\max} 3,90 \mu$ (ν_{OH}) tandis que la bande C=O subsiste). D'autre part, le spectre de RMN. de **2** dans CDCl₃ n'est pas sensiblement affecté par la saturation du solvant par D₂O. Dans les mêmes conditions, la cétone **5** s'hydrate à un degré qu'on détermine facilement en comparant l'intégration des signaux H-C1 de **5** ($\tau = 3,83$) et de son hydrate ($\tau = 4,07$). A l'équilibre à 37° l'hydratation est de l'ordre de 20%.

Dichloro-2,5-phénylhydrazone du désoxy-5-O-isopropylidène-1,2-α-D-érythro-pentofurannosul-3-ose (**6**). En traitant 0,4 g de **5** comme décrit pour **2**, on obtient 0,36 g (47%) de **6**. Rf = 0,90 (AcOEt-hexane 2:1). F. 134-136°. $[\alpha]_D^{23} = +598^\circ$ (*c* = 1,3, CHCl₃). UV. (CHCl₃): 241 (3000), 284 (12000), 309 (4500). IR.: 3,0 μ (ν_{NH}) 6,07 μ (ν_{C-N}), 6,28, 6,67, 6,95 μ (Aryle), 7,25 et 7,3 μ (CMe₂). RMN. (100 MHz): $\tau = 1,56$, *s*, 1 p. (NH), $\tau = 2,55$, *d*, 1 p., $J_{4',6'}$ = 2,5 Hz (H-C6'), $\tau = 2,80$, *d*, 1 p., $J_{3',4'}$ = 8,5 Hz (H-C3'); $\tau = 3,22$, *dd*, 1 p. (H-C4'); $\tau = 4,01$, *d*, 1 p., $J_{1,2} = 4,05$ Hz (H-C1); $\tau = 4,87$, *dd*, 1 p. (H-C2); $\tau = 5,11$, *qd*, 1 p., $J_{2,4} = 2,0$ Hz, $J_{4,5} = 6,7$ Hz (H-C4); $\tau = 8,53$, *d*, 3 p. (H₃C5); $\tau = 8,52$ et 8,58, 2*s*, 2 × 3 p. (CMe₂).

C₁₄H₁₆Cl₂N₂O₃ Calc. C 50,80 H 4,87 N 8,46 Cl 21,42%
 (331,3) Tr. ,, 50,94 ,, 5,08 ,, 8,61 ,, 21,37%

Cyanométhylénation de 2. A une solution de 3,8 g (22,8 mmoles) de **2** dans 80 ml de benzène on ajoute 10,4 g (34,2 mmoles) de cyanométhylène-triphényl-phosphorane [17] et 945 mg (6,8 mmoles) d'acide benzoïque. Après 15 h à 30° sous N₂, on ajoute 20 ml d'H₂O et extrait par 3 × 50 ml d'Et₂O. Les phases organiques lavées (Na₂CO₃ 5% dans H₂O puis H₂O) et séchées (MgSO₄) sont additionnées de 10 ml d'iPr₂O, concentrées à 10 ml et filtrées. Le sirop obtenu, soumis à une chromatographie sur colonne sèche [18] (support silicagel *Woelm* «dry column grade», développement par AcOEt-hexane 2:1) fournit 3,94 g (88,5%) d'un mélange de **7** et **8** dans un rapport de 56:44 (CGL) (52:48 dans une autre expérience). Les échantillons analytiques de **7** et **8** sont obtenus par CGL. préparative.

cis-Cyanométhylène-3-didésoxy-3,5-O-isopropylidène-1,2-β-D-thréo-pentofurannose (**7**). Obtenu comme indiqué ci-dessus. Rf = 0,45 (AcOEt-hexane 1:2, révélabl par KMnO₄). $V_{RR}^{180^\circ} = 0,39$. F. 49-50°. $[\alpha]_D^{24} = -1,7^\circ$ (*c* = 1,7, CHCl₃). UV. (CHCl₃): 245 (930). IR. (λ_{\max}^{KBr}): 4,48 μ ($\nu_{C \equiv N}$), 7,24 et 7,29 μ (CMe₂). RMN. (100 MHz): $\tau = 4,16$, *d*, 1 p., $J_{1,2} = 3,9$ Hz (H-C1); $\tau = 4,38$, *dd*, 1 p. $J_{2,3'} = 1,1$ Hz, $J_{3',4} = 2,3$ Hz (H-C3'); $\tau = 5,04$, *qd*, 1 p., $J_{4,5} = 6,8$ Hz (H-C4); $\tau = 5,09$, *dd*, 1 p. (H-C2); $\tau = 8,34$, *d*, 3 p. (H₃C5); $\tau = 8,46$ et 8,64, 2*s*, 2 × 3 p. (CMe₂). SM.: 195 (*M*⁺), 180 (*M*⁺ - 15), 138 (*M*⁺ - 57); 180 (100,0), 138 (98,9), 43 (39,0), 59 (9,4), 122 (7,0), 80 (4,3), 65 (4,1), 139 (4,0), 111 (4,0), 94 (4,0).

C₁₀H₁₃NO₃ (195,2) Calc. C 61,54 H 6,72 N 7,18% Tr. C 61,55 H 6,60 N 7,12%

trans-Cyanométhylène-3-didésoxy-3,5-O-isopropylidène-1,2-β-D-thréo-pentofurannose (**8**). Obtenu comme décrit ci-dessus. Rf = 0,45 (AcOEt-hexane 1:2, révélabl par KMnO₄). $V_{RR}^{180^\circ} = 0,55$. F. 44-46°. $[\alpha]_D^{24} = -172,6^\circ$ (*c* = 1,3, CHCl₃). UV. (CHCl₃): 247 (940). IR. (λ_{\max}^{KBr}): 4,48 μ ($\nu_{C \equiv N}$),

7,25 et 7,29 μ (CMe₂). RMN. (100 MHz): $\tau = 4,22$, *d*, 1 p., $J_{1,2} = 4,1$ Hz (H–C1); $\tau = 4,64$, *t*, 1 p., $J_{2,3'} = 1,7$ Hz, $J_{3',4} = 2,1$ Hz (H–C3'); $\tau = 4,86$, *dd*, 1 p. (H–C2); $\tau = 5,34$, *qd*, 1 p., $J_{4,5} = 6,7$ Hz (H–C4); $\tau = 8,51$ et 8,63, 2 *s*, 2 \times 3 p. (CMe₂); $\tau = 8,53$, *d*, 3 p. (H₃C5). SM.: 180 (*M*⁺–15), 138 (*M*⁺–57); 180 (100,0), 138 (98,6), 43 (17,4), 122 (13,6), 120 (12,1), 181 (11,6), 109 (10,3), 94 (10,1), 80 (8,5), 139 (7,9).

C₁₀H₁₃NO₃ (195,2) Calc. C 61,54 H 6,72 N 7,18% Tr. C 61,50 H 6,62 N 7,23%

Cyanométhylénation de 5. Traité comme décrit pour **2**, **5** conduit à un mélange de **9** et **10** avec un rendement de 95%. Le rapport **9**:**10** est de 73:27 (CGL.) (dans une autre expérience 68:32). Les deux isomères sont séparés par CGL. préparative.

cis-Cyanométhylène-3-didésoxy-3,5-O-isopropylidène-1,2- α -D-érythro-pentofurannose (9). Obtenu comme décrit ci-dessus. Rf = 0,85 (AcOEt-hexane 2:1, révélable par KMnO₄). $V_{RR}^{180^\circ} = 0,30$.

Sirop; $[\alpha]_D^{24} = +212^\circ$ (*c* = 1,7, CHCl₃). UV. (CHCl₃): 246,5 (830). IR. ($\lambda_{\max}^{\text{film}}$): 4,49 μ ($\nu_C \equiv N$) 7,24 et 7,30 μ (CMe₂). RMN. (100 MHz): $\tau = 4,12$, *d*, 1 p., $J_{1,2} = 4,2$ Hz (H–C1); $\tau = 4,38$, *dd*, 1 p., $J_{2,3'} = 1,6$ Hz, $J_{3',4} = 2,5$ Hz (H–C3'); $\tau = 4,91$, *qdd*, 1 p., $J_{2,4} = 1,7$ Hz, $J_{4,5} = 6,6$ Hz (H–C4); $\tau = 5,03$, *dt*, 1 p. (H–C2); $\tau = 8,45$, *d*, 3 p. (H₃C5), $\tau = 8,56$ et 8,63, 2 *s*, 2 \times 3 p. (CMe₂). SM.: 180 (*M*⁺–15), 138 (*M*⁺–57); 43 (100,0), 180 (57,1), 138 (48,6), 58 (17,7), 44 (13,7), 29 (10,0), 137 (8,9), 59 (8,9), 122 (6,3), 109 (6,3).

C₁₀H₁₃NO₃ (195,2) Calc. C 61,54 H 6,72 N 7,18% Tr. 61,50 H 6,82 N 7,06%

trans-Cyanométhylène-3-didésoxy-3,5-O-isopropylidène-1,2- α -D-érythro-pentofurannose (10). Obtenu comme décrit ci-dessus. Rf: 0,85 (AcOEt-hexane 2:1, révélable par KMnO₄). $V_{RR}^{180^\circ} = 0,46$. F. 48–50°. $[\alpha]_D^{24} = +284^\circ$ (*c* = 1,5, CHCl₃). UV. (CHCl₃): 243,5 (880). IR. ($\lambda_{\max}^{\text{KBr}}$): 4,50 μ ($\nu_C \equiv N$), 6,03 μ ($\nu_{C=O}$), 7,25 et 7,30 μ (CMe₂). RMN. (100 MHz): $\tau = 4,14$, *d*, 1 p., $J_{1,2} = 4,1$ Hz (H–C1); $\tau = 4,71$, *dd*, 1 p., $J_{2,3'} = 1,3$ Hz, $J_{3',4} = 2,3$ Hz (H–C3'); $\tau = 4,86$, *dt*, 1 p., $J_{2,4} = 1,1$ Hz (H–C2); $\tau = 5,16$, *qdd*, 1 p., $J_{4,5} = 6,3$ Hz (H–C4); $\tau = 8,53$ et 8,64, 2 *s*, 2 \times 3 p. (CMe₂); $\tau = 8,67$, *d*, 3 p. (H₃C5). SM.: 180 (*M*⁺–15), 138 (*M*⁺–57); 43 (100), 180 (95,3), 138 (82,2), 60 (17,1), 181 (10,1), 152 (9,3), 94 (8,5), 152 (7,8), 111 (7,8), 80 (7,8).

C₁₀H₁₃NO₃ (195,2) Calc. C 61,54 H 6,72 N 7,18% Tr. C 61,58 H 6,70 N 6,99%

Désoxy-5-formyl-3-O-isopropylidène-1,2- β -D-arabinofurannose (11). A une solution de 510 mg (2,6 mmoles) d'un mélange de **7** et **8** dans 25 ml d'acétone anhydre on ajoute 435 mg (2,75 mmoles) de KMnO₄. Après 1 h à 25°, on ajoute 1 ml d'iPrOH, puis après 30 min 10 ml d'eau glacé. Le milieu réactionnel est alors extrait par 3 \times 30 ml d'AcOEt. Les phases organiques réunies, séchées (MgSO₄) abandonnent par évaporation du solvant 497 mg d'un sirop qui, distillé (105–110°/0,05 Torr), conduit à 325 mg (62%) de **11**, contaminé par des traces d'une impureté. Rf = 0,30 + impureté de Rf = 0,10 (AcOEt-hexane 1:2). $V_{RR}^{180^\circ} = 0,21$ + impureté 0,29. F. 68–73° après distillation, mais s'hydrate très vite et devient pâteux. $[\alpha]_D^{23} = -56,4^\circ$ (*c* = 0,86, CHCl₃). IR. ($\lambda_{\max}^{\text{KBr}}$): 2,92 μ (ν_{OH}), 5,78 μ ($\nu_{C=O}$), 7,23 et 7,28 μ (CMe₂). RMN. (60 MHz): $\tau = 0,01$, *s*, 1 p. (H–C3'); $\tau = 3,99$, *d*, 1 p., $J_{1,2} = 3,7$ Hz (H–C1); $\tau = 5,40$, *d*, 1 p. (H–C2); $\tau = 5,85$, *q*, 1 p., $J_{4,5} = 7,1$ Hz (H–C4); $\tau \simeq 5,98$, *s* élargi, 1 p. échangeable (OH); $\tau = 8,25$ et 8,65, 2 *s*, 2 \times 3 p. (CMe₂); $\tau = 8,54$, *d*, 3 p. (H₃C5). Lorsqu'on sature de D₂O la solution chloroformique on arrive en quelques minutes à un équilibre comportant environ 50% de forme hydratée (comparaison des intégrations de H–C3' et de H–C1). SM.: 202 (*M*⁺), 187 (*M*⁺–15), 169 (*M*⁺–33); 43 (100), 46 (58,7), 71 (54,7), 28 (52,7), 59 (50,9), 129 (28,7), 47 (19,5), 100 (19,0), 103 (18,8), 99 (18,3).

C₉H₁₄O₅ (202,2) Calc. C 53,45 H 6,99% Tr. C 53,75 H 7,19%

O-Méthylloxime du désoxy-5-formyl-3-O-isopropylidène-1,2- β -D-arabinofurannose (12). A une solution de 101 mg (0,5 mmole) de **11** dans 10 ml de MeOH on ajoute 85 mg (1,0 mmole) de MeONH₂, HCl, 0,05 ml d'H₂O et 0,2 g (2 mmoles) de KHCO₃. Après 1 h de reflux, le milieu réactionnel est filtré et le filtrat, repris par 3 \times 10 ml d'éther, est à nouveau filtré, séché (MgSO₄) et évaporé. On obtient ainsi 80 mg (60,6%) de **12**. Rf = 0,75 (AcOEt-hexane 2:1). $V_{RR}^{180^\circ} = 0,37$.

Sirop; $[\alpha]_D^{23} = -40,7^\circ$ (*c* = 0,4, CHCl₃). UV. (CHCl₃): 244 (230). IR. ($\lambda_{\max}^{\text{film}}$): 2,95 μ (ν_{OH}), 7,25 et 7,30 μ (CMe₂). RMN. (60 MHz): $\tau = 2,26$, *s*, 1 p. (H–C3'); $\tau = 4,01$, *d*, 1 p., $J_{1,2} = 3,8$ Hz (H–C1); $\tau = 5,53$, *d*, 1 p. (H–C2); $\tau = 5,77$, *q*, 1 p., $J_{4,5} = 7,1$ Hz (H–C4); $\tau = 6,05$, *s*, 3 p. (OCH₃);

$\tau = 8,43$ et $8,68$, d , 2×3 p. (CMe_2); $\tau = 8,62$, d , 3 p. (H_3C_5). SM.: 231 (M^+), 216 ($M^+ - 15$); 98 (100), 129 (77,8), 115 (64,8), 71 (33,7), 59 (33,5), 28 (33,3), 43 (33,2), 32 (26,2), 84 (23,8), 216 (15,1).

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_5$ (231,3) Calc. C 52,00 H 7,42 N 6,06% Tr. C 52,34 H 7,45 N 5,89%

Désoxy-5-hydroxyméthyl-3-O-isopropylidène-1,2- β -D-arabinofuranose (13) et son analogue D-3' (14). A une solution de 350 mg (1,75 mmole) de **11** dans 15 ml d'EtOH à 70% on ajoute goutte à goutte une solution de 135 mg (3,5 mmole) de NaBH_4 dans 20 ml d'EtOH à 70%. Après 1 h on neutralise par une solution aqueuse d'HCl 1 N, évapore à sec, reprend par 3×10 ml d'AcOEt qui sont séchés (MgSO_4). Après évaporation du solvant le résidu est repris par 20 ml d'éther. Par filtration, puis évaporation du solvant on obtient 250 mg (71%) de **13**. L'échantillon analytique est obtenu par recristallisation (Et_2O -pentane). Rf = 0,29 (AcOEt-hexane 1:1), $V_{\text{RR}}^{180^\circ} = 1,03$. F. 86-87°. $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = +26,3^\circ$ ($c = 0,4$, CHCl_3). IR. ($A_{\text{max}}^{\text{KBr}}$): 2,90 μ (ν_{OH}), 7,25 et 7,30 μ (CMe_2). RMN. (100 MHz): $\tau = 4,13$, d , 1 p., $J_{1,2} = 3,7$ Hz (H-C1); $\tau = 5,58$, dd , 1 p., $J_{2,4} = 0,8$ Hz (H-C2); $\tau = 5,85$, qd , 1 p., $J_{4,5} = 6,9$ Hz (H-C4); $\tau = 6,08$, d , 1 p., $J_{3^a,3^b} = 11,0$ Hz (Ha-C3'); $\tau = 6,31$, d , 1 p. (Hb-C3'); $\tau = 5,9-7,2$, s élargi, 1 p. (OH); $\tau = 7,08$, s , 1 p. (OH); $\tau = 8,50$ et $8,72$, 2×3 p. (CMe_2); $\tau = 8,67$, d , 3 p. (H_3C_5). SM.: 204 (M^+), 189 ($M^+ - 15$); 129 (100), 59 (64,9), 71 (59,2), 99 (51,7), 88 (44,3), 189 (37,9), 43 (32,8), 103 (19,5), 70 (17,8), 100 (13,8).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_5$ (204,2) Calc. C 52,94 H 7,91% Tr. C 52,95 H 8,05%

L'analogue deutérié **14** de **13**, obtenu par l'emploi de NaBD_4 au lieu de NaBH_4 , ne présente pas en RMN. le système AB dû à $\text{H}_2\text{C}_3'$, rencontré dans le spectre de **13**. SM.: 190 ($M^+ - 15$); 59 (100), 71 (48,1), 43 (44,9), 99 (32,8), 129 (26,4), 154 (18,4), 89 (14,3), 58 (13,4), 100 (13,0), 103 (10,8).

Désoxy-5-formyl-3-O-isopropylidène-1,2- α -D-xylofuranose (15). A une solution de 1,02 g (5,2 mmole) d'un mélange de **9** et **10** dans 20 ml d'acétone on ajoute une solution de 821 mg (5,2 mmole) de KMnO_4 dans 30 ml d'acétone. Après 1 h à 25°, on vérifie (CCM.) s'il subsiste de l'alcène cyané, et si c'est le cas on ajoute 1 ml de la solution de KMnO_4 . Après 15 min, on ajoute 2 ml d'iPrOH, puis après 30 min, 10 ml d' H_2O glacé. Le milieu réactionnel est extrait par 3×20 ml d'AcOEt. Les extraits séchés (MgSO_4) abandonnent par concentration 715 mg (68%) d'un sirop qui comporte surtout le composé **15** (CCM., AcOEt-hexane 2:1, Rf = 0,55), mais également une impureté (Rf = 0,75) qui n'est pas un isomère de **15**. L'échantillon analytique de **15** est obtenu par CCM. préparative. Rf = 0,55 (AcOEt-hexane 2:1). $V_{\text{RR}}^{180^\circ} = 0,26$. F. 77-80°. Eb.: 110-120°/ $5 \cdot 10^{-2}$ Torr. $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +87,7^\circ$ ($c = 1,8$, CHCl_3). IR. ($A_{\text{max}}^{\text{film}}$): 2,93 μ (ν_{OH}), 5,79 μ ($\nu_{\text{C=O}}$), 7,24 et 7,29 μ (CMe_2). RMN. (60 MHz): $\tau = 0,06$, s , 1 p. (CHO); $\tau = 3,90$, d , 1 p., $J_{1,2} = 3,8$ Hz (H-C1); $\tau = 5,16$, q , 1 p., $J_{4,5} = 6,5$ Hz (H-C4); $\tau = 5,41$, d , 1 p. (H-C2); $\tau = 8,35$ et $8,63$, 2×3 p. (CMe_2); $\tau = 8,84$, d , 3 p. (H_3C_5). Ce composé est toujours partiellement hydraté, et dans CDCl_3 saturé de D_2O à 37° le pourcentage d'hydrate à l'équilibre est d'environ 70%. SM.: 187 ($M^+ - 15$); 59 (100), 43 (83,3), 71 (33,3), 187 (32,9), 86 (32,0), 129 (31,2), 100 (16,4), 144 (16,0), 103 (16,0), 127 (12,2). $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_5$ (202,2) Calc. C 53,45 H 6,99% Tr. C 53,56 H 7,18%

O-Méthylxime du désoxy-5-formyl-3-O-isopropylidène-1,2- α -D-xylofuranose (16). Obtenue à partir de **15** avec un rendement de 63,5% par la technique utilisée pour **12**. Rf = 0,72 (AcOEt-hexane 2:1). $V_{\text{RR}}^{180^\circ} = 0,38$. Sirop; $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = +91,4^\circ$ ($c = 0,6$, CHCl_3). UV. (CHCl_3): 244 (180). IR. ($A_{\text{max}}^{\text{film}}$): 3,90 μ (ν_{OH}), 7,24 et 7,28 μ (CMe_2). RMN. (60 MHz): $\tau = 2,21$, s , 1 p. (CH=N); $\tau = 3,85$, d , 1 p., $J_{1,2} = 3,6$ Hz (H-C1); $\tau = 5,41$, d , 1 p. (H-C2); $\tau = 5,52$, q , 1 p., $J_{4,5} = 6,4$ Hz (H-C4); $\tau = 5,93$, s , 3 p. (OCH_3); $\tau = 8,35$ et $8,57$, 2×3 p. (CMe_2); $\tau = 8,69$, d , 3 p. (H_3C_5). SM.: 231 (M^+), 216 ($M^+ - 15$); 98 (100), 216 (93,1), 129 (89,5), 115 (57,1), 28 (45,8), 59 (30,6), 43 (29,6), 156 (25,9), 71 (22,0), 187 (14,7).

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_5$ (231,3) Calc. C 52,00 H 7,42 N 6,06% Tr. C 52,06 H 7,31 N 6,17%

Désoxy-5-hydroxyméthyl-3-O-isopropylidène-1,2- α -D-xylofuranose (17) et son analogue D-3' (18). A une solution de 606 mg (3 mmole) de **15** dans 25 ml d'EtOH à 70% on ajoute, goutte à goutte, une solution de 230 mg (6 mmole) de NaBH_4 dans 40 ml d'EtOH à 70%. Après 2 h à 25°, on neutralise (HCl 1 N), évapore à sec, extrait par 3×30 ml d'AcOEt. Les extraits séchés (MgSO_4) sont évaporés à sec. Le résidu est repris par 30 ml d' Et_2O , et l'extrait éthéré, filtré, abandonne

par évaporation du solvant 532 mg (87,5%) de **17**. Rf = 0,20 (AcOEt-hexane 2:1); Rf = 0,53 (AcOEt). $V_{RR}^{180^\circ} = 0,89$. F. 68,5-69,5°. $[\alpha]_D^{23} = +34,1^\circ$ ($c = 1,6$, CHCl_3). IR. ($\lambda_{\text{max}}^{\text{KBr}}$): 2,93 μ (ν_{OH}), 7,23 et 7,29 μ (CMe_2). RMN. (100 MHz): τ 4,12, d , 1 p., $J_{1,2} = 4,0$ Hz (H-C1); $\tau = 5,57$, d , 1 p. (H-C2); $\tau = 5,91$, q , 1 p., $J_{4,5} = 6,1$ Hz (H-C4); $\tau = 6,12$, d , 1 p., $J_{3'a,3'b} = 11,5$ Hz (Ha-C3'); $\tau = 6,43$, d , 1 p. (Hb-C3'); $\tau = 7,24$, s , 2 p. échangeables (OH); $\tau = 8,49$ et 8,68, 2 s , 2×3 p. (CMe_2); $\tau = 8,77$, d , 3 p. (H_3C_5). SM.: 189 ($M^+ - 15$); 59 (100), 43 (55,4), 71 (47,4), 129 (41,9), 99 (29,1), 189 (20,1), 103 (19,8), 100 (19,5), 88 (17,6), 41 (12,4).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_5$ (204,2) Calc. C 52,94 H 7,91% Tr. C 52,85 H 7,90%

L'analogue deutérié **18** de **17**, obtenu au moyen de NaBD_4 , présente en RMN. les caractéristiques attendues: pas de système $AB\text{H}_2\text{C}'$, mais un singulet élargi d'environ 0,2 p. à $\tau = 6,12$ (Ha-C3') et un singulet élargi d'environ 0,8 p. à $\tau = 6,43$ (Hb-C3'). SM.: 205 (M^+), 190 ($M^+ - 15$); 59 (100), 71 (95,4), 43 (84,0), 129 (77,1), 99 (59,1), 100 (34,1), 190 (31,8), 89 (31,8), 85 (29,5), 103 (23,2).

Les analyses élémentaires ont été effectuées par le Dr *K. Eder* (Ecole de Chimie, Université de Genève) que nous remercions bien vivement. Les SM. ont été réalisées dans le Laboratoire de Spectrométrie de masse de l'Ecole de Chimie de l'Université de Genève sous la direction du Professeur *A. Buchs* à qui nous exprimons notre reconnaissance. Nous remercions le *Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique* de subsides (2123-69 et 2479-71).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *J. M. J. Tronchet & J. M. Chalet*, Carbohydrate Research, sous presse.
- [2] *J. R. Dyer, W. E. McConigal & K. C. Rice*, J. Amer. chem. Soc. **87**, 654 (1965).
- [3] *L. Hough & A. C. Richardson* in *S. Coffey* (Ed.), «Rodd's Chemistry of Carbon compounds», 2ème éd., Vol. IF, p. 529, Elsevier, Amsterdam 1967.
- [4] *J. M. J. Tronchet & J. Tronchet*, C.r. hebd. Séances Acad. Sci. [C] **267**, 626 (1968); *Helv.* **53**, 1174 (1970).
- [5] *R. F. Butterworth & S. Hanessian*, Synthesis **2**, 70 (1971).
- [6] *J. M. J. Tronchet, J. M. Bourgeois, J. M. Chalet, R. Graf, R. Gurny & J. Tronchet*, *Helv.* **54**, 687 (1971).
- [7] *R. F. Nutt, B. Arison, F. W. Holly & E. Walton*, J. Amer. chem. Soc. **87**, 3273 (1965).
- [8] *P. A. Levene & J. Compton*, Science **87**, 156 (1935); J. biol. Chemistry **111**, 325 (1935).
- [9] *K. N. Slessor & A. S. Tracey*, Canad. J. Chemistry **48**, 2900 (1970).
- [10] *J. M. J. Tronchet & J. M. Bourgeois*, *Helv.* **54**, 1580 (1971).
- [11] *J. M. J. Tronchet & J. M. Chalet*, Carbohydrate Research, sous presse.
- [12] *J. M. J. Tronchet, F. Barbalat-Rey, J. M. Bourgeois, R. Graf & J. Tronchet*, en préparation.
- [13] *J. M. J. Tronchet & J. M. Bourgeois*, *Helv.* **53**, 1463 (1970).
- [14] *D. H. Ball, F. H. Bissett, I. L. Klundt & L. Long Jr.*, Carbohydrate Research **17**, 165 (1971).
- [15] *F. A. Carey, D. H. Ball & L. Long Jr.*, Carbohydrate Research **3**, 205 (1966).
- [16] *P. A. Levene & J. Compton*, J. biol. Chemistry **116**, 189 (1936).
- [17] *G. P. Schiemenz & H. Engelhard*, Chem. Ber. **94**, 578 (1961).
- [18] *B. Loev & M. M. Goodman*, Chemistry & Ind. **1967**, 2026.