

123. Préparation de dérivés de sucres acétyléniques terminaux et d'acides ynuroniques par réaction de Wittig¹⁾

Note de laboratoire

par Jean M.J. Tronchet, Alain P. Bonenfant, Françoise Perret, Alberto Gonzalez²⁾,
Jean-Bernard Zumwald, Ernesto M. Martinez³⁾ et Bruno Baehler

Institut de Chimie Pharmaceutique de l'Université, 30, quai Ernest-Ansermet, CH-1211 Genève 4

(22.IV.80)

Synthesis of Terminal Acetylenic Sugars Derivatives and Ynuronic Acids Derivatives by Use of a Wittig Reaction

Summary

The method described for the preparation of terminal acetylenic sugars presents two advantages over earlier procedures: no new asymmetric center is created and the chain can be extended by one or more C-atoms. The method also allows preparation of ynuronic acids. The aldehydosugars derivatives 1-7 gave in good to excellent yields the corresponding *gem*-dibromoenooses 8-14 from which either the terminal acetylenic sugars derivatives 15-21 or the ynuronic acids 22-24 were easily prepared. A few examples of 1,3-dipolar cycloadditions (leading to 28-30) with these acetylenic sugar derivatives are also described.

L'intérêt (*cf.* [2]) porté à la chimie des sucres acétyléniques a connu un renouveau lorsque Horton *et al.* [3] puis Buchanan *et al.* [4] ont systématiquement étudié l'action de réactifs de Grignard sur des dérivés de sucres comportant un atome de carbone électrophile (aldéhydosucres et halogénures de glycosyle). Ces techniques présentent deux limitations: 1) malgré un certain contrôle stéréochimique, on obtient toujours deux stéréoisomères; 2) la chaîne carbonée du substrat est allongée d'au moins deux atomes de carbone. Pour pallier ces inconvénients, nous avons proposé [5] une voie utilisant une réaction de Wittig. Elle conduit à un seul isomère, permet un allongement de chaîne d'un atome de carbone (ou plus, [6]) et rend en outre possible la préparation de dérivés d'ynoses portant un hétéroatome sur le carbone terminal de la triple liaison [6] [7].

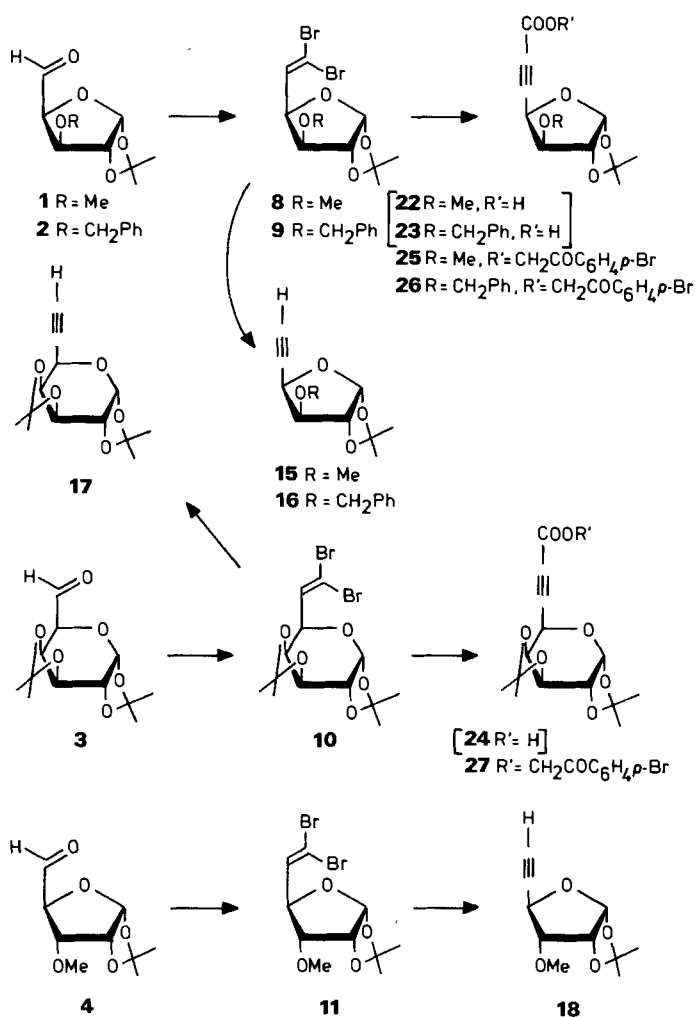
Nous rapportons ici la synthèse et quelques propriétés de dérivés de sucres acétyléniques vrais et d'acides ynuroniques. Ces travaux ont fait l'objet de publications préliminaires [5] [8].

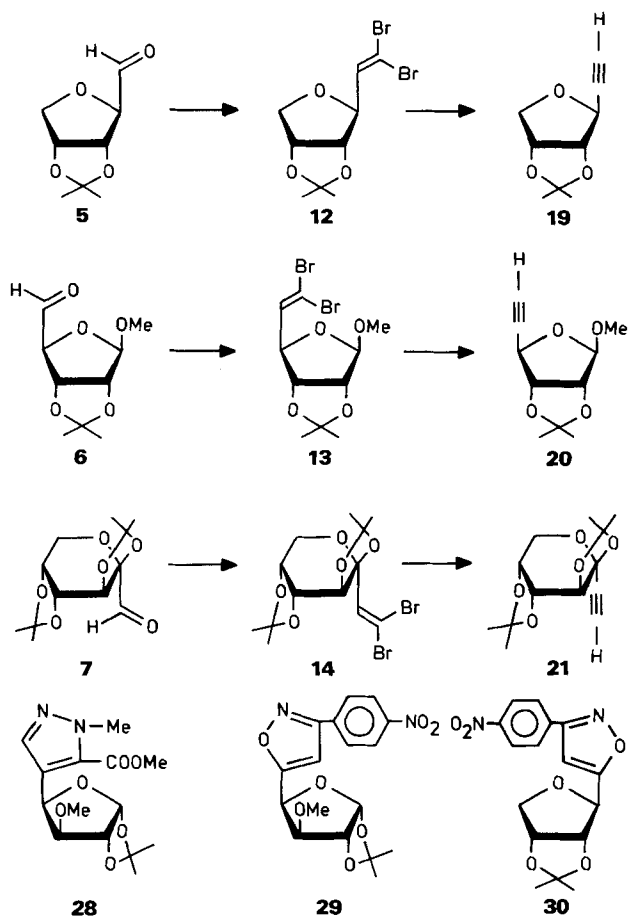
1) Utilisation d'ylures du phosphore en chimie des sucres XLIII; XLII: [1].

2) Chercheur invité 1972-1973. Adresse actuelle: Universidad de Navarra, Facultad de Farmacia.

3) Chercheur invité 1976. Adresse actuelle: Universidad de Navarra, Facultad de Farmacia.

Des aldéhydosucres bloqués facilement accessibles (*cf.* p. ex. [9] [10]) sont le point de départ de la synthèse. Traités par du dibromométhylidènetriphénylphosphorane, les dérivés **1-7** fournissent, avec des rendements généralement compris entre 50 et 75% (94 ou 93% dans des cas privilégiés, **10** et **14** respectivement) les *gem*-dibromoénooses correspondants **8-14**, composés stables dont nous avons décrit un exemple: **8** [11]. Le traitement des dibromoénooses par du butyllithium selon Corey [12] conduit, après protonation, à un acétylénique vrai (**15-21**) et, après réaction avec de l'anhydride carbonique, à un acide ynuronique (**22-24**). Ces dérivés d'acides ynuroniques se décarboxyilent très facilement lors de leur séchage et ne donnent pas d'analyses élémentaires correctes; leur structure est établie par spectroscopie, par la caractérisation des dérivés *p*-bromophénacylés (**25-27**) et dans le cas de **22** par la préparation du pyrazole diméthylé **28** par





action du diazométhane. Les sucres acétyléniques constituent en effet d'excellents dipolarophiles. Par exemple, les ynoses **15** et **19** fournissent respectivement - avec l'oxyde de *p*-nitrobenzonnitrile - les glycosyl-5-isoxazoles **29** et **30**. Cette technique est complémentaire de celle faisant intervenir un alcyne et un oxyde de nitrile dérivé de sucre qui conduit à des glycosyl-3-isoxazoles [13].

La préparation de sucres acétyléniques vrais à partir d'aldéhydesucres en une seule étape en utilisant la base conjuguée du diazométhylphosphonate de méthyle selon *Seyferth et al.* [14] a été appliquée aux composés **1** et **2**. Les rendements n'ayant jamais dépassé 22%, cette technique n'est en général pas compétitive avec la méthode en deux étapes *via* les *gem*-dibromoénoses (**7** → **14** → **21**), dont le rendement peut atteindre 54%.

Nous remercions le *Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique* de subsides (No. 2.845.73, 2.383.75 et 2.781.77), le Prof. *A. Buchs* et Mme *F. Kloeti* de l'enregistrement des SM., le Dr *K. Eder* de la réalisation des analyses élémentaires, les Drs *U. Burger* et *F. Barbalat-Rey* et M. *J.-P. Saulnier* des spectres ^{19}F -RMN. et ^{13}C -RMN. et M. *G. Moret* de la synthèse de certains des aldéhydesucres utilisés.

Partie expérimentale

Généralités. Voir [15]. Les chromatographies en phase gazeuse (CG.) ont été exécutées sur chromatographe *Perkin Elmer* F 11, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et d'une colonne de 1,8 m (diamètre intérieur 3 mm) garnie de sébacate de néopentylglycol 0,5% sur Chromosorb W 60-80 mesh.

O-Benzyl-3-dibromo-6,6-didésoxy-5,6-O-isopropylidène-1,2- α -xylo-hexéno-5-furannose-1,4 (9).
Obtenu comme son analogue O-méthylé **8** [11] à partir de 1,6 g (5,75 mmol) de **2** [16], 3,1 g (11,5 mmol) de triphénylphosphine, 0,75 g (11,5 mmol) de poudre de Zn et 3,81 g (11,5 mmol) de CBr₄ dans 10 ml CH₂Cl₂. Après chromatographie sur couche préparative (CCM. prép.) (hexane/AcOEt 1:1) on obtient 1,4 g (56%) de **9**: sirop; Rf 0,6 (hexane/Et₂O 2:1); $[\alpha]_D^{25} = -79,5^\circ$ ($c = 1,0$, CHCl₃). - UV. (EtOH): 215 (6280). - IR. (film): 3030 (CH, Ar), 1610 (C=C), 1380 et 1370 (CMe₂), 515 (CBr). - ¹H-RMN.: 1,31 et 1,50 (2 s, 2 × 3 H, 2 H₃C-C); 4,01 (*d*, J_{3,4} = 3,2, 1 H, H-C(3)); 4,49 (*d*, J_{a,b} = 11,5, 1 H, H_a-CPh); 4,58 (*d*, J_{1,2} = 3,6, 1 H, H-C(2)); 4,68 (*d*, 1 H, H_b-CPh); 4,78 (*d* × *d*, J_{4,5} = 7,4, 1 H, H-C(4)); 5,91 (*d*, 1 H, H-C(1)); 6,66 (*d*, 1 H, H-C(5)); 7,29 (*m*, 5 H, Ph). - SM.: 421, 419 et 417 (0,3, 1 et 0,5, M⁺ - Me⁻), 354 (3), 353 (4), 352 (2), 149 (2), 129 (32), 91 (100, tropylium), 55 (3).

C₁₆H₁₈Br₂O₄ (434,14) Calc. C 44,27 H 4,18 Br 36,81% Tr. C 44,24 H 4,24 Br 36,85%

Dibromo-7,7-didésoxy-6,7-di-O-isopropylidène-[1,2:3,4]- α -D-galacto-hepténo-6-pyranose-1,5 (10). A partir de 1,29 g (5 mmol) de **3** [17] traité comme décrit pour **9** on obtient après purification par CCM. prép. 1,35 g (94%) de **10**: Rf 0,78 (hexane/Et₂O 1:1); F. 81,5-83,6°; $[\alpha]_D^{25} = -109,4^\circ$ ($c = 1,0$, CHCl₃). - UV. (EtOH): 211 (6600). - IR. (KBr): 3058 (=C-H), 1630 (C=C), 1385 et 1370 (CMe₂). - ¹H-RMN.: 1,34, 1,46 et 1,60 (3 s, 6, 3 et 3 H, 4 H₃C-C); 4,23 (*d* × *d*, J_{4,5} = 2,1, J_{3,4} = 7,8, 1 H, H-C(4)); 4,30 (*d* × *d*, J_{1,2} = 4,3, J_{2,3} = 2,3, 1 H, H-C(2)); 5,51 (*d* × *d*, J_{5,6} = 8,2, 1 H, H-C(5)); 5,63 (*d* × *d*, 1 H, H-C(3)); 5,50 (*d*, 1 H, H-C(1)); 6,63 (*d*, 1 H, H-C(6)). - SM.: 416, 414 et 412 (0,7, 1,5 et 0,7, M⁺), 401, 399, 397 (4, 7, 4, M⁺ - CH₃), 341 (4), 253 (4), 212 (3), 200 (4), 142 (13), 113 (100), 99 (27), 85 (7).

C₁₃H₁₈Br₂O₅ (414,10) Calc. C 37,71 H 4,38 Br 38,78% Tr. C 37,85 H 4,48 Br 38,59%

Dibromo-6,6-didésoxy-5,6-O-isopropylidène-1,2-O-méthyl-3- α -D-ribo-hexéno-5-furannose-1,4 (11). Avec une bonne agitation et sous N₂, on met en suspension 7,46 g (109 mmol) de poudre de Zn dans une solution de 28,5 g (109 mmol) de triphénylphosphine dans 50 ml de CH₂Cl₂ sec. En maintenant la température à 20°, on ajoute en 20 min. une solution de 37,2 g (109 mmol) de CBr₄ dans 60 ml de CH₂Cl₂. Après 15 min., on ajoute goutte à goutte en 25 min. à temp. ambiante une solution de 10 g (49,5 mmol) d'aldéhydosucre **4** [19] dans 10 ml de CH₂Cl₂. Après 4 h, on filtre sur *Celite*, ajoute 20 g de gel de silice au filtrat, puis 200 ml de Et₂O lentement et en agitant. On filtre sur *Celite*, lave et évapore le filtrat à sec. Le résidu repris par 3 ml de diméthylformamide est purifié par CC. sèche (hexane/Et₂O 1:1). L'éluat évaporé fournit 12,3 g (70%) de **11** qui est recristallisé dans CHCl₃/Et₂O: Rf 0,4 (hexane/Et₂O 1:1); F. 128,2-129,4°; $[\alpha]_D^{25} = +13,9^\circ$ ($c = 1,1$, CHCl₃). - UV. (EtOH): 214 (21600). - IR. (CCl₄): 2800 (OCH₃), 1610 (C=C), 1389 et 1379 (CMe₂). - ¹H-RMN.: 1,38 et 1,62 (2 s, 2 × 3 H, 2 H₃C-C); 3,47 (*d* × *d*, J_{2,3} = 4,3, J_{3,4} = 8,9, 1 H, H-C(3)); 3,49 (*s*, 3 H, OCH₃); 4,66 (*d* × *d*, J_{1,2} = 3,7, 1 H, H-C(2)); 4,68 (*d* × *d*, J_{4,5} = 8,6, 1 H, H-C(4)); 5,75 (*d*, 1 H, H-C(1)); 6,45 (*d*, 1 H, H-C(5)). - SM.: 360, 358 et 356 (1, 1,6 et 0,8, M⁺), 345, 343 et 341 (19, 33 et 18, M⁺ - CH₃), 301 (12), 283 (14), 244 (11), 242 (28), 240 (19), 159 (15), 144 (19), 143 (29), 100 (47), 85 (100).

C₁₀H₁₄Br₂O₄ (358,04) Calc. C 33,55 H 3,94 Br 4,64% Tr. C 33,65 H 3,97 Br 4,49%

Anhydro-3,6-dibromo-1,1-O-isopropylidène-4,5-D-ribo-hexène-1-tétrol-3,4,5,6 (12). A partir de 0,5 g (2,9 mmol) d'aldéhyde **5** [18] (F. 92,2-94,6° puis 154,7-160,6°; $[\alpha]_D^{18} = -37,1^\circ$ ($c = 1,7$, CHCl₃), [18]: sirop $[\alpha]_D^{27} = -46,8^\circ \rightarrow -64,7^\circ$ ($c = 4,5$, CHCl₃)) traité comme décrit pour **9**, on obtient 700 mg (73%) de **12**: Rf 0,7 (hexane/Et₂O 1:1); F. 53,0-55,0°; $[\alpha]_D^{26} = -63,2^\circ$ ($c = 0,5$, CHCl₃). - IR. (KBr): 1608 (C=C), 1383 et 1374 (CMe₂). - ¹H-RMN.: 1,31 et 1,50 (2 s, 2 × 3 H, 2 H₃C-C); 3,75 (*d* × *d*, J_{5,6a} = 3,8, J_{6a,6b} = 11,0, 1 H, H_a-C(6)); 4,02 (*d* × *d*, J_{5,6b} = 1,0, 1 H, H_b-C(6)); 4,57 (*d* × *d*, J_{3,4} = 1,1, J_{4,5} = 5,8, 1 H, H-C(4)); 4,65 (*d* × *d*, J_{2,3} = 7,2, 1 H, H-C(3)); 4,76 (*m*, 1 H, H-C(5)); 6,40 (*d*, 1 H, H-C(2)). - SM.: 330, 328 et 326 (3, 6,5 et 4, M⁺), 315, 313 et 311 (52, 100 et 53, M⁺ - CH₃), 215 (40), 213 (58), 211 (28), 59 (93), 57 (47), 55 (23), 43 (93).

C₉H₁₂Br₂O₃ (328,01) Calc. C 32,94 H 3,68 Br 48,71% Tr. C 32,87 H 3,91 Br 48,41%

Méthyl-dibromo-6,6-didésoxy-5,6-O-isopropylidène-2,3-β-D-ribo-hexéno-5-furannoside-1,4 (13). A partir de 4,7 g (23,2 mmol) d'aldéhydosucre **6** [19] traité comme décrit pour la préparation de **11**, on obtient 6 g (72%) de **13**: Rf 0,45 (hexane/Et₂O 7:1); F. 28,0-29,2°; $[\alpha]_D^{25} = -24,2^\circ$ ($c = 1,2$, CHCl₃). - UV. (EtOH): 212 (7480). - IR. (CCl₄): 2830 (OCH₃), 1615 (C=C), 1385 et 1375 (CMe₂). - ¹H-RMN.: 1,31 et 1,48 (2 s, 2 × 3 H, 2 H₃C-C); 3,34 (s, 3 H, OCH₃); 4,59 et 4,68 (système AB, J_{2,3} = 6,2, 2 H, H-C(2) et H-C(3)); 4,79 (d, J_{4,5} = 8,3, 1 H, H-C(4)); 4,98 (s, 1 H, H-C(1)); 6,54 (d, 1 H, H-C(5)). - SM.: 345, 343 et 341 (9, 19 et 10, M⁺ - Me⁻), 283 (14), 279 (16), 277 (18), 243 (19), 242 (12), 240 (23), 161 (91), 159 (100), 133 (13), 131 (13).

C₁₀H₁₄Br₂O₄ (358,04) Calc. C 33,55 H 3,94 Br 44,64% Tr. C 33,80 H 4,08 Br 44,72%

Dibromo-1,1-didésoxy-1,2-di-O-isopropylidène-[3,4:5,6]-β-D-arabino-heptène-1-ulo-3-pyranose-3,7 (14). A partir de 2,6 g (1 mmol) de **7** [19] traité comme décrit pour la préparation de **11**, on obtient 3,84 g (93%) de **14**: Rf 0,55 (hexane/Et₂O 2:1); F. 53-54° (déc.); $[\alpha]_D^{25} = -41,4^\circ$ ($c = 0,9$, CHCl₃). - UV. (EtOH): 213 (5940). - IR. (CCl₄): 1605 (C=C), 1385 et 1375 (CMe₂). - ¹H-RMN. (CCl₄): 1,30, 1,39, 1,45 et 1,50 (4 s, 4 × 3 H, 4 H₃C-C); 3,61 (d × d, J_{6,7a} = 1,3, J_{7a,7b} = 12,8, 1 H, H_a-C(7)); 3,78 (d × d, J_{6,7b} = 1,7, 1 H, H_b-C(7)); 4,10 (m, J_{5,6} = 7,7, 1 H, H-C(6)); 4,12 (d, J_{4,5} = 2,6, 1 H, H-C(4)); 4,50 (d × d, 1 H, H-C(5)); 6,62 (s, 1 H, H-C(2)). - ¹³C-RMN.: 24,35, 24,77, 25,95 et 26,20 (4 s, 4 C, 4 H₃C-C); 61,05 (s, 1 C, C(7)); 70,15 (s, 2 C, C(5) et C(6)); 74,25 (s, 1 C, C(4)); 91,40 (s, 1 C, C(1)); 101,35 (s, 1 C, C(3)); 109,05 (s, 2 C, 2 H₃C-C); 136,20 (s, 1 C, C(2)). - SM.: 416, 414 et 412 (0,7, 1,4 et 0,8, M⁺), 401, 399 et 397 (41, 79 et 40, M⁺ - Me⁻), 356 (24), 215 (47), 213 (100), 211 (49), 205 (39), 184 (57), 143 (27).

C₁₃H₁₈Br₂O₅ (414,10) Calc. C 37,71 H 4,38 Br 38,59% Tr. C 37,37 H 4,42 Br 38,36%

Didésoxy-5,6-O-isopropylidène-1,2-O-méthyl-3-α-D-xylo-hexyno-5-furannose-1,4 (15). A partir de **8**. Dans un appareillage muni d'un agitateur (barreau aimanté) et sous N₂, on dissout 1 g (2,8 mmol) de **8** [11] dans 35 ml d'éther absolu. On refroidit à -75° et ajoute goutte à goutte en maintenant la température au-dessous de -65°, 3 ml de solution de butyllithium à 20-25% (≈ 6,7 mmol) dans l'hexane. On maintient la température au-dessous de -75° pendant 1 h puis laisse revenir à température ambiante. Le mélange réactionnel devient orangé. On ajoute 30 g de glace pilée et extrait par 3 × 30 ml d'éther. On sèche (Na₂SO₄), puis évapore les extraits éthers pour obtenir 0,65 g d'une huile brune qui fournit par CCM. prép. (hexane/Et₂O 1:1) 250 mg (45%) de **15**, sirop.

A partir de **1**. Sous N₂, on dissout 890 mg (5,94 mmol) de diazométhylphosphonate de diméthyle [20] dans 55 ml de THF absolu. On refroidit à -70° et ajoute goutte à goutte 365 mg (5,7 mmol) de butyllithium en solution 2M dans l'hexane. Après 10 min., on ajoute goutte à goutte 1,04 g (5,16 mmol) d'aldéhydosucre **1** en solution dans 50 ml de THF à -70°. Après 15 min., on laisse la température revenir à 0° et la maintient pendant 3 h après que la solution est devenue transparente. On laisse réagir encore pendant 20 h à température ambiante puis 8 h à reflux. Après refroidissement, on hydrolyse par 650 ml d'eau glacée, extrait par l'éther (3 × 200 ml), lave l'éther (2 × 100 ml H₂O), sèche et évapore à sec. On obtient 1,08 g d'un sirop qui fournit par CCM. prép. (hexane/AcOEt 1:1) 180,3 mg (18%) de dérivé acétylénique **15**: Rf 0,53 (hexane/AcOEt 2:1); $V_{RR}^{60} 0,17$; $[\alpha]_D^{25} = -28,9^\circ$ ($c = 0,8$, CHCl₃). - UV. (EtOH): 225 (94). - IR. (film): 3250 (≡C-H), 2817 (OCH₃), 2130 (C≡C), 1380 et 1370 (CMe₂). - ¹H-RMN.: 1,31 et 1,58 (2 s, 2 × 3 H, 2 H₃C-C); 2,57 (d, J_{4,6} = 2,2, 1 H, H-C(6)); 3,55 (s, 3 H, O-CH₃); 3,79 (d, J_{3,4} = 3,0, 1 H, H-C(3)); 4,57 (d, J_{1,2} = 3,8, 1 H, H-C(2)); 4,82 (d × d, 1 H, H-C(4)); 5,92 (d, 1 H, H-C(1)). - SM.: 183 (99, M⁺ - Me⁻), 144 (19), 115 (46), 95 (12), 85 (90), 82 (54), 73 (32), 59 (100), 58 (71), 43 (94).

C₁₀H₁₄O₄ (198,2) Calc. C 60,60 H 7,12% Tr. C 60,51 H 7,31%

Didésoxy-5,6-O-benzyl-3-O-isopropylidène-1,2-α-D-xylo-hexyno-5-furannose-1,4 (16). A partir de 1,4 g (3,22 mmol) de dibromoénone **9**, traité comme décrit pour la préparation de **15**, on obtient 286 mg (32%) de **16**: Rf 0,63 (hexane/Et₂O 1:1); sirop; $V_{RR}^{200} 3,4$; $[\alpha]_D^{24} = +5,2^\circ$ ($c = 1,0$, CHCl₃). - UV. (EtOH): 215 (2130), 253 (250). - IR. (film): 3280 (≡CH), 2135 (C≡C), 1290 et 1280 (CMe₂). - ¹H-RMN.: 1,30 et 1,48 (2 s, 2 × 3 H, 2 H₃C-C); 2,59 (d, J_{4,6} = 2,1, 1 H, H-C(6)); 3,99 (d, J_{3,4} = 3,0, 1 H, H-C(3)); 4,57 (d, J_{1,2} = 3,8, 1 H, H-C(2)); 4,69 (d, J_{a,b} = 12,3, 1 H, H_a-CPh); 4,82 (d × d,

1 H, H-C(4)); 4,84 (*d*, 1 H, H_b-CPh); 5,95 (*d*, 1 H, H-C(1)); 7,32 (*m*, 5 H, Ph). - SM.: 274 (0,9, M⁺), 259 (5, M⁺ - Me⁺), 216 (3), 133 (3), 129 (100), 123 (3), 110 (3), 91 (12, tropylium), 85 (3), 65 (2), 59 (2), 55 (6).

C₁₆H₁₈O₄ (274,32) Calc. C 70,06 H 6,61% Tr. C 70,01 H 6,87%

Didésoxy-6,7-di-O-isopropylidène-[1,2:3,4]-α-D-galacto-heptyno-6-pyrannose-1,5 (17). A partir de 1,04 g (2,5 mmol) de dérivé dibromé **10** traité comme décrit pour la préparation de **13**, on obtient après distillation (≈ 120°/10⁻³ Torr) dans un four à boules Büchi 350 mg (55%) de **17**: Rf 0,58 (hexane/Et₂O 1:1); sirop; [α]_D²³ = -125,9° (*c* = 1,4, CHCl₃). - UV. (EtOH): 209 (165). - IR. (film): 3280 (≡C-H), 2140 (C≡C), 1390 et 1375 (CMe₂). - ¹H-RMN.: 1,32 et 1,38 (2*s*, 2×3 H, 2 H₃C-C); 1,52 (*s*, 6 H, 2 H₃C-C); 2,49 (*d*, J_{5,7} = 2,3, 1 H, H-C(7)); 4,26 (*d*×*d*, J_{3,4} = 7,5, J_{4,5} = 2,0, 1 H, H-C(4)); 4,30 (*d*×*d*, J_{1,2} = 5,0, J_{2,3} = 2,5, 1 H, H-C(2)); 4,59 (*d*×*d*, 1 H, H-C(5)); 4,61 (*d*×*d*, 1 H, H-C(3)); 5,53 (*d*, 1 H, H-C(1)). - SM.: 254 (3, M⁺), 239 (100, M⁺ - CH₃), 181 (20), 142 (25), 113 (70), 100 (20), 93 (30), 85 (20), 59 (35), 43 (45).

C₁₃H₁₈O₅ (254,29) Calc. C 61,41 H 7,14% Tr. C 61,46 H 7,16%

Didésoxy-5,6-O-isopropylidène-1,2-O-méthyl-3-α-D-ribo-hexyno-5-furannose-1,4 (18). Sous N₂ et à -90°, on ajoute en agitant 4,6 ml (8,4 mmol) de butyllithium 2M dans l'hexane à une solution du dibromoénose **11** (1,5 g, 4,2 mmol) dans 20 ml d'un mélange 3:7 dioxanne/tétrahydrofurane anhydres. Après 1 h à -90°, on laisse revenir à température ambiante (environ 1,5 h) et agite encore pendant 1 h. Le produit de la réaction est hydrolysé par un minimum de mélange benzène/solution saturée de NH₄Cl à 0°. On extrait le milieu réactionnel par 30 ml de Et₂O, sèche la phase étherée (MgSO₄) et la filtre sur gel de silice. Le filtrat évaporé, chromatographié sur gel de silice puis distillé sous vide (10⁻² Torr) fournit 460 mg (55%) de **18**: Rf 0,47 (hexane/Et₂O 1:2); sirop, Eb. 46-47°/10⁻² Torr; [α]_D²⁵ = +64,1° (*c* = 1,1, CHCl₃). - UV. (EtOH): 215 (65), 228 (ép.). - IR. (film): 3270 (≡CH), 2817 (OMe), 2130 (C≡C), 1389 et 1379 (CMe₂). - ¹H-RMN.: 1,36 et 1,56 (2*s*, 2×3 H, 2 H₃C-C); 2,62 (*d*, J_{4,6} = 2,0, 1 H, H-C(6)); 3,53 (*s*, 3 H, OCH₃); 3,78 (*d*×*d*, J_{2,3} = 4,2, J_{3,4} = 9,9, 1 H, H-C(3)); 4,60 (*d*×*d*, 1 H, H-C(4)); 4,70 (*d*×*d*, J_{1,2} = 3,7, 1 H, H-C(2)); 5,85 (*d*, 1H, H-C(1)). - SM.: 183 (30, M⁺ - Me⁺), 151 (10), 144 (4), 138 (7), 115 (18), 99 (9), 95 (9), 91 (30), 85 (59), 82 (100).

C₁₀H₁₄O₄ (198,22) Calc. C 60,59 H 7,12% Tr. C 60,80 H 7,21%

Anhydro-3,6-O-isopropylidène-4,5-D-ribo-hexyne-1-tétrol-3,4,5,6 (19). A partir de 600 mg (1,8 mmol) d'alcène dibromé **12** traité comme décrit pour **15**, on obtient après purification par CCM. prép. 140 mg (45%) de **19**: Rf 0,7 (hexane/Et₂O 1:1); F. 49,0-52,0°; [α]_D²³ = -66,9° (*c* = 0,6, CHCl₃). - IR. (KBr): 3268 (≡C-H), 2105 (C≡C), 1383 et 1374 (CMe₂). - ¹H-RMN.: 1,32 et 1,48 (2*s*, 2×3 H, 2 H₃C-C); 2,45 (*d*, J_{1,3} = 2,2, 1 H, H-C(1)); 3,86 (*d*×*d*, J_{5,6a} = 2,7, J_{6a,6b} = 10,6, 1 H, H_a-C(6)); 4,02 (*d*×*d*, J_{5,6b} = 0,7, 1 H, H_b-C(6)); 4,69 (*d*×*d*, J_{3,4} < 0,5, 1 H, H-C(3)); 4,75 (*d*×*d*, J_{4,5} = 6,0, 1 H, H-C(4)); 4,82 (*m*, 1 H, H-C(5)). - SM.: 154 (9), 153 (100, M⁺ - CH₃), 93 (22), 85 (5), 81 (7), 65 (10), 59 (27), 55 (15), 52 (6), 43 (38).

C₉H₁₂O₃ (168,19) Calc. C 64,27 H 7,19% Tr. C 63,87 H 7,11%

Méthyl didésoxy-5,6-O-isopropylidène-2,3-β-D-ribo-hexyno-5-furannoside-1,4 (20). A partir de 4,55 g (12,72 mmol) de dibromoénose **13** traités comme décrit pour la préparation de **18**, on obtient 1,53 g (61%) de **20**: Rf 0,47 (hexane/Et₂O 5:1); F. 70,9-71,8°; [α]_D²³ = -72,9° (*c* = 0,9, CHCl₃). - UV. (EtOH): 210 (64), 233 (ép.). - IR. (CCl₄): 3325 (≡CH), 2840 (Me); 1385 et 1375 (CMe₂). - ¹H-RMN.: 1,31 et 1,47 (2*s*, 2×3 H, 2 C-Me); 2,55 (*d*, J_{4,6} = 2,6, 1 H, H-C(6)); 3,39 (*s*, 3 H, OCH₃); 4,69 (*d*, J_{2,3} = 5,8, 1 H, H-C(2)); 4,79 (*d*×*d*, J_{3,4} = 0,4, J_{4,6} = 2,6, 1 H, H-C(4)); 4,91 (*d*×*d*, 1 H, H-C(3)); 5,03 (*s*, 1 H, H-C(1)). - SM.: 183 (23, M⁺ - Me⁺), 167 (3), 138 (6), 123 (13), 109 (12), 98 (8), 85 (40), 81 (22), 80 (70), 59 (100).

C₁₀H₁₄O₄ (198,22) Calc. C 60,59 H 7,12% Tr. C 60,71 H 7,16%

Didésoxy-1,2-di-O-isopropylidène-[3,4:5,6]-β-D-arabino-heptyne-1-ulo-3-pyrannose-3,7 (21). A partir de 1,5 g (3,6 mmol) de dibromoénose **14** traité comme décrit pour la préparation de **15**, on obtient 533 mg (58%) de **21**: Rf 0,45 (hexane/Et₂O 1:1); sirop, Eb. 73-75°/10⁻² Torr; [α]_D²³ = -55,8° (*c* = 1,3,

CHCl₃). - UV. (EtOH): 217 (150). - IR. (CCl₄): 3330 (≡CH), 2142 (C≡C), 1385 et 1375 (CMe₂). - ¹H-RMN.: 1,37, 1,47 (2 s, 2×3 H, 2 H₃C-C); 1,55 (s, 2×3 H, 2 H₃C-C); 2,66 (s, 1 H, H-C(1)); 3,73 (d, J_{6,7a}=0,7, J_{7a,7b}=12,5, 1 H, H_a-C(7)); 3,85 (d, J_{6,7b}<0,5, 1 H, H_b-C(7)); 4,24 (d×d×d, J_{5,6}=7,9, 1 H, H-C(6)); 4,5 (d, J_{4,5}=2,4, 1 H, H-C(4)); 4,60 (d×d, 1 H, H-C(5)). - SM.: 239 (100, M⁺-Me), 181 (29), 139 (1), 138 (2), 126 (0,8), 124 (2), 113 (0,8), 109 (1), 101 (0,6), 97 (0,9).

C₁₃H₁₈O₅ (254,29) Calc. C 61,41 H 7,14% Tr. C 61,28 H 7,29%

Acide didésoxy-5,6-O-isopropylidène-1,2-O-méthyl-3-α-D-xylo-heptyno-5-furanne-1,4-uronique (22). Sous N₂ (agitation par barreau aimanté), on dissout 1,0 g (2,8 mmol) de **8** [11] dans 35 ml d'éther absolu. On refroidit à -60° et ajoute goutte à goutte en maintenant la température à -60°, 3 ml de butyllithium à 20-25% (6,7 mmol) dans l'hexane, et agite pendant 1 h à -60°. On ajoute 3 g de CO₂ solide, agite à -60° pendant encore 15 min. et laisse revenir lentement à température ambiante. On ajoute 30 g de glace pilée, acidifie à pH 1 avec de l'acide chlorhydrique dilué et extrait par 3×30 ml d'éther. Les extraits étherés réunis sont lavés à l'eau jusqu'à neutralité, séchés (Na₂SO₄) et le solvant est évaporé. On obtient 200 mg (30%) de **22**: sirop peu stable, caractérisé par son dérivé *p*-bromophénacyle. - IR. (film): 3330-2500 (massif: COOH associé), 2818 (OCH₃), 2257 (C≡C), 1710 (C=O), 1380 et 1366 (CMe₂). - ¹H-RMN.: 1,30 et 1,45 (2 s, 2×3 H, 2 H₃C-C); 3,52 (s, 3 H, OCH₃); 3,86 (d, J_{3,4}=3,2, 1 H, H-C(3)); 4,58 (d, J_{1,2}=3,7, 1 H, H-C(2)); 4,91 (d, 1 H, H-C(4)); 5,91 (d, 1 H, H-C(1)); 9,51 (s él., 1 H, COOH). - SM.: 227 (11, M⁺-Me), 205 (16), 183 (30, M⁺-CH₃-CO₂), 144 (7), 115 (13), 84 (71), 83 (100), 73 (10), 59 (44), 43 (50).

Acide O-benzyl-3-didésoxy-5,6-O-isopropylidène-1,2-α-D-xylo-heptyno-5-furanne-1,4-uronique (23). A partir de 1,085 g (2,5 mmol) de dibromoalcène **9** traité comme décrit pour la préparation de **22**, on obtient 550 mg (69%) de **23**: sirop caractérisé par son dérivé *p*-bromophénacyle, Rf 0,3 (CHCl₃/MeOH 9:1). - IR. (film): 3650-2400 (massif, COOH associé), 2260 (C≡C), 1720 (C=O), 1379 et 1388 (CMe₂). - ¹H-RMN.: 1,30 et 1,46 (2 s, 2×3 H, 2 H₃C-C); 4,08 (d, J_{3,4}=3,2, 1 H, H-C(3)); 4,69 (d, J_{1,2}=3,8, 1 H, H-C(2)); 4,73 (s, 2 H, CH₂); 4,94 (d, 1 H, H-C(4)); 5,98 (d, 1 H, H-C(1)); 7,37 (m, 5 H, Ph); 9,38 (s él. 1 H, OH). - SM.: 303 (11, M⁺-Me), 259 (16), 216 (7), 190 (12), 172 (7), 162 (5), 157 (8), 129 (92), 91 (100, tropylium), 73 (31), 60 (42).

Acide didésoxy-6,7-di-O-isopropylidène-[1,2:3,4]-α-D-galacto-heptyno-6-pyranne-1,5-uronique (24). A partir de 1,55 g (3,75 mmol) de dibromoénose **10** traité comme décrit pour la préparation de **22**, on obtient 910 mg (81%) de **24**: solide amorphe caractérisé par son dérivé *p*-bromophénacyle, Rf 0,34 (CHCl₃/MeOH 9:1). - IR. (KBr): 3400-2800 (COOH associé), 2260 (C≡C), 1720 (C=O), 1390 et 1378 (CMe₂). - ¹H-RMN.: 1,31 et 1,38 (2 s, 2×3 H, 2 H₃C-C); 1,55 (s, 2×3 H, 2 H₃C-C); 4,30 (d×d, J_{3,4}=7,5, J_{4,5}=2,2, 1 H, H-C(4)); 4,33 (d×d, J_{1,2}=4,9, J_{2,3}=2,3, 1 H, H-C(2)); 4,64 (d×d, 1 H, H-C(3)); 4,72 (d, 1 H, H-C(5)); 5,60 (d, 1 H, H-C(1)); 6,79 (s él., 1 H, COOH). - SM.: 298 (2, M⁺), 297 (12), 283 (5, M⁺-CH₃), 239 (50), 189 (27), 142 (15), 113 (100), 103 (22), 100 (83), 85 (20), 83 (18), 69 (16), 59 (37).

Didésoxy-5,6-O-isopropylidène-1,2-O-méthyl-3-α-D-xylo-heptyno-5-furanne-1,4-uronate de p-bromophénacyle (25). A un mélange de 148 mg (1,46 mmol) de Et₃N dans 2 ml d'acétone, on ajoute une solution de 150 mg (0,61 mmol) d'acide acétylénique **22** dans 2 ml d'acétone. Sous agitation on ajoute encore goutte à goutte une solution de 204 mg (0,74 mmol) de bromure de *p*-bromophénacyle dans 2 ml d'acétone. Un précipité de bromure de triéthylammonium se forme. Après 1 h, tout l'acide a réagi (contrôle par CCM. avec hexane/Et₂O 2:1). On agite encore pendant 2 h, puis ajoute peu à peu 25 ml d'eau. Le précipité de bromure de triéthylammonium disparaît et un autre précipité se forme. On filtre ce dernier, lave avec 3,5 ml d'une solution aqueuse de NaHCO₃ à 5% puis avec un peu d'eau. La recristallisation dans EtOH fournit 150 mg (55%) de cristaux bruns de **25**: Rf 0,17 (hexane/Et₂O 1:1); F. 177-179°; [α]_D²⁵ = -20,9° (c=1,0, CHCl₃). - UV. (EtOH): 205 (11870), 255 (17330). - IR. (KBr): 2835 (OMe), 2247 (C≡C), 1720 (C=O ester), 1700 (C=O cétone). - ¹H-RMN.: 1,31 et 1,48 (2 s, 2×3 H, 2 H₃C-C); 3,54 (s, 3 H, OCH₃); 3,87 (d, J_{3,4}=3,3, 1 H, H-C(3)); 4,57 (d, J_{1,2}=3,7, 1 H, H-C(2)); 4,93 (d, 1 H, H-C(4)); 5,33 (s, 2 H, CH₂); 5,92 (d, 1 H, H-C(1)); 7,64 (m, 4 H, arom.). - SM.: 425, 423 (44, 56, M⁺-CH₃), 351, 349 (19, 18), 297, 295 (10, 12), 185, 183 (100, 100), 166 (39), 139 (16), 115 (46), 109 (36), 85 (89), 59 (32).

C₁₉H₁₉BrO₇ (439,27) Calc. C 51,95 H 4,36 Br 18,19% Tr. C 52,07 H 4,44 Br 18,22%

O-Benzyl-3-didésoxy-5,6-O-isopropylidène-1,2-α-D-xylo-heptyno-5-furanose-1,4-uronate de p-bromophénacyle (26). A partir de 318 mg (1 mmol) d'acide ynuuronique **23** traité comme décrit pour la préparation de **25**, on obtient 270 mg (52%) de **26**: sirop; Rf 0,40 (hexane/Et₂O 1:1); $[α]_D^{25} = +4,3^\circ$ ($c = 1,0$, CHCl₃). - UV. (CH₃CN): 206 (18000), 255 (15800). - IR. (film): 2260 (C≡C); 1740 (C=O ester), 1705 (C=O cétone), 1388 et 1378 (CMe₂). - ¹H-RMN.: 1,30 et 1,48 (2 s, 2 × 3 H, 2 H₃C-C); 4,10 (*d*, J_{3,4} = 3,0, 1 H, H-C(3)); 4,60 (*d*, J_{1,2} = 3,6, 1 H, H-C(2)); 4,75 (*s*, 2 H, CH₂Ph); 4,95 (*d*, 1 H, H-C(4)); 5,86 (*s*, 2 H, COOCH₂CO); 5,98 (*d*, 1 H, H-C(1)); 7,37 (*m*, 5 H, CH₂C₆H₅); centré à 7,50 (système AA'BB', 4 H, COC₆H₄Br). - SM.: 501, 499 (2, 2, M⁺-Me⁻), 317 (12), 300 (2), 224 (3), 185 (12), 183 (12), 172 (13), 157 (3), 155 (3), 129 (100), 91 (26, tropylium), 55 (3).

C₂₅H₂₃BrO₇ (515,37) Calc. C 58,27 H 4,50 Br 15,51% Tr. C 58,29 H 4,63 Br 15,54%

Didésoxy-6,7-di-O-isopropylidène-[1,2:3,4]-α-D-galacto-heptyno-6-pyranne-1,5-uronate de p-bromophénacyle (27). A partir de 298 mg (1 mmol) d'acide acétylénique **24** traité comme décrit pour la préparation de **25**, on obtient 220 mg (45%) de **27**: Rf 0,26 (hexane/Et₂O 1:1); F. 141,4-142,1°; $[α]_D^{25} = -114,3^\circ$ ($c = 1,0$, CHCl₃). - UV. (CH₃CN): 273 (5000). - IR. (KBr): 2255 (C≡C), 1725 (C=O ester), 1710 (C=O cétone), 1385 et 1375 (CMe₂). - ¹H-RMN.: 1,32, 1,38, 1,51 et 1,55 (4 s, 4 × 3 H, 4 H₃C-C); 4,28 (*d* × *d*, J_{3,4} = 7,4, J_{4,5} = 2,3, 1 H, H-C(4)); 4,31 (*d* × *d*, J_{1,2} = 4,9, J_{2,3} = 2,4, 1 H, H-C(2)); 4,65 (*d* × *d*, 1 H, H-C(3)); 4,74 (*d*, 1 H, H-C(5)); 5,35 (*s*, 2 H, CH₂); 5,54 (*d*, 1 H, H-C(1)); centré sur 7,68 (système AA'BB', 4 H, arom.). - SM.: 496, 494 (0,1, 0,1, M⁺), 481 et 479 (10, 10, M⁺-Me⁻), 200 (7), 198 (8), 185 (29), 183 (30), 142 (11), 141 (8), 119 (82), 100 (14), 59 (35), 43 (100).

C₂₂H₂₃BrO₈ (495,33) Calc. C 53,35 H 4,68 Br 16,13% Tr. C 53,48 H 4,73 Br 16,27%

(O-Isopropylidène-1',2'-O-méthyl-3'-α-D-xylo-furannosyl-4')-4-carboxyméthyl-3-méthyl-2-pyrazole(28). On ajoute en agitant 30 ml (30 mmol) d'une solution de diazométhane **m** dans l'éther, à une solution de 550 mg (2,2 mmol) d'acide acétylénique **22** dans 7 ml d'éther. Après 4 h, on chasse le diazométhane et l'éther avec un courant d'azote. Le résidu purifié par CCM. prép. (hexane/AcOEt 1:1) fournit 320 mg (45%) de **28**: sirop; Rf 0,6 (Et₂O); $[α]_D^{25} = -95,3^\circ$ ($c = 0,8$, CHCl₃). - UV. (EtOH): 232 (3800), 250 (3240). - IR. (film): 2830 (OMe), 1715 (C=O), 1385 et 1373 (CMe₂). - ¹H-RMN.: 1,36 et 1,54 (2 s, 2 × 3 H, 2 H₃C-C); 3,22 (*s*, 3 H, H₃C-N); 3,87 (*d*, J_{3,4} = 3,1, 1 H, H-C(3')); 3,91 et 4,14 (2 s, 2 × 3 H, 2 OCH₃); 4,65 (*d*, J_{1,2} = 3,8, 1 H, H-C(2')); 5,59 (*d*, 1 H, H-C(4')); 5,98 (*d*, 1 H, H-C(1')); 7,62 (*s*, 1 H, H-C(5)). - SM.: 297 (4, M⁺-Me⁻), 281 (30), 254 (4), 237 (2), 170 (9), 169 (100), 167 (8), 153 (7), 137 (31), 87 (18), 85 (42).

C₁₄H₂₀N₂O₆ (312,32) Calc. C 53,84 H 6,45 N 8,97% Tr. C 53,75 H 6,59 N 8,86%

(O-Isopropylidène-1',2'-O-méthyl-3'-α-D-xylo-furannosyl-4')-5-p-nitrophényl-3-oxazole-1,2 (29). A une solution de 297 mg (1,5 mmol) d'alcyne **15** dans 10 ml de benzène, on ajoute une suspension de 492 mg (3 mmol) d'oxyde de *p*-nitrobenzonnitrile dans 30 ml de benzène. On agite et chauffe 2 h à 60°, introduit encore 246 mg (1,5 mmol) d'oxyde de nitrile dans 15 ml de benzène, chauffe et agite 6 h et finalement ajoute 3 mmol d'oxyde de nitrile et chauffe 3 h. Le mélange réactionnel soumis à une CCM. prép. (hexane/AcOEt 3:1) fournit après recrystallisation (Et₂O/éther de pétrole) 299 mg (55%) de **29**: Rf 0,22 (hexane/Et₂O 1:1); F. 63,0-65,0°; $[α]_D^{25} = -32,5^\circ$ ($c = 1,0$, CHCl₃). - UV. (EtOH): 209 (9130), 275 (13450). - IR. (KBr): 2840 (OCH₃), 1520 (NO₂), 1382 et 1373 (CMe₂), 1342 (NO₂). - ¹H-RMN.: 1,35 et 1,52 (2 s, 2 × 3 H, 2 H₃C-C); 3,27 (*s*, 3 H, OCH₃); 4,02 (*d*, J_{3,4} = 3,3, 1 H, H-C(3')); 4,67 (*d*, J_{1,2} = 3,7, 1 H, H-C(2')); 5,36 (*d*, J_{4,4} = 0,8, 1 H, H-C(4')); 6,01 (*d*, 1 H, H-C(1')); 6,72 (*d*, 1 H, H-C(4)); centré à 8,09 (système AA'BB', 4 H, arom.). - SM.: 362 (1, M⁺), 347 (39, M⁺-Me⁻), 273 (10), 246 (24), 244 (17), 219 (18), 202 (14), 144 (16), 115 (12), 85 (100), 59 (53).

C₁₇H₁₈N₂O (362,34) Calc. C 56,35 H 5,01 N 7,73% Tr. C 56,30 H 5,13 N 7,67%

(O-Isopropylidène-2',3'-β-D-érythrofurannosyl-1')-5-p-nitrophényl-3-oxazole-1,2 (30). A partir de 90 mg (0,535 mmol) d'alcyne **19** traités comme décrit pour la préparation de **29**, on obtient 70 mg (40%) de **30**: Rf 0,4 (hexane/Et₂O 1:1); F. 148,7-151,9°; $[α]_D^{25} = -96,2^\circ$ ($c = 1,0$, CHCl₃). - UV. (CHCl₃): 280 (18300). - IR. (KBr): 1520 (NO₂), 1380 et 1368 (CMe₂), 1342 (NO₂). - ¹H-RMN.: 1,39 et 1,58 (2 s, 2 × 3 H, 2 H₃C-C); 3,98 (*d* × *d*, J_{3',4'a} = 3,4, J_{4'a,4'b} = 10,7, 1 H, H_a-C(4')); 4,20

($d \times d$, $J_{3,4b} \approx 1$, 1 H, $H_b-C(4')$); 4,93 ($d \times d \times d$, $J_{2,3} = 6,2$, 1 H, $H-C(3')$); 5,10 ($d \times d$, $J_{1,2} \approx 1$, 1 H, $H-C(2')$); 5,26 ($d \times d$, $J_{1,4} = 0,8$, 1 H, $H-C(1')$); 6,60 (d , 1 H, $H-C(4)$); centré sur 8,12 (système $AA'BB'$, 4 H, Ar). - SM.: 332 (0,6, M^+), 318 (16), 317 (100, $M^+ - CH_3$), 257 (6), 219 (10), 218 (9), 189 (20), 59 (24), 58 (10), 55 (11), 43 (38).

$C_{16}H_{16}N_2O_6$ (332,32) Calc. C 57,83 H 4,85 N 8,43% Tr. C 57,90 H 5,05 N 8,39%

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *J. M. J. Tronchet & M. J. Valero*, *Helv.* 62, 2788 (1979).
- [2] *R. Lespiau*, *Adv. Carbohydr. Chem.* 2, 107 (1946); *I. Iwai & K. Tomita*, *Chem. pharm. Bull.* 11, 184 (1963).
- [3] *D. Horton, J. B. Hughes & J. M. J. Tronchet*, *Chem. Commun.* 1965, 481.
- [4] *J. G. Buchanan, A. R. Edgar & M. J. Power*, *Chem. Commun.* 1972, 346.
- [5] *J. M. J. Tronchet, C. Cottet, B. Gentile, E. Mihaly & J. B. Zumwald*, *Helv.* 56, 1802 (1973).
- [6] *J. M. J. Tronchet & A. P. Bonenfant*, *Helv.* 60, 892 (1977).
- [7] *J. M. J. Tronchet, B. Baehler & A. P. Bonenfant*, *Helv.* 59, 941 (1976).
- [8] *J. M. J. Tronchet, A. Gonzalez, J.-B. Zumwald & F. Perret*, *Helv.* 57, 1505 (1974).
- [9] *J. M. J. Tronchet, B. Gentile, J. Ojha-Poncet, G. Moret, D. Schwarzenbach, F. Barbalat-Rey & J. Tronchet*, *Carbohydr. Res.* 59, 87 (1977).
- [10] *J. M. J. Tronchet, B. Gentile, A. P. Bonenfant & O. R. Martin*, *Helv.* 62, 696 (1979).
- [11] *J. M. J. Tronchet, B. Baehler, H. Eder, N. Le Hong, F. Perret, J. Poncet & J.-B. Zumwald*, *Helv.* 56, 1310 (1973).
- [12] *E. J. Corey & P. L. Fuchs*, *Tetrahedron Letters* 1972, 3769.
- [13] *J. M. J. Tronchet, A. Jotterand & N. Le Hong*, *Helv.* 52, 2569 (1969); *J. M. J. Tronchet & N. Le Hong*, *Carbohydr. Res.* 29, 311 (1973).
- [14] *D. Seyferth, R. S. Marmor & P. Hilbert*, *J. org. Chemistry* 36, 1379 (1971).
- [15] *J. M. J. Tronchet & M. A. M. Massoud*, *Helv.* 62, 1632 (1979).
- [16] *M. L. Wolfrom & S. Hanessian*, *J. org. Chemistry* 27, 1800 (1962).
- [17] *D. Horton, M. Nakadate & J. M. J. Tronchet*, *Carbohydr. Res.* 7, 56 (1968).
- [18] *J. Defaye & T. Reyners*, *Bull. Soc. chim. biol.* 50, 1625 (1968).
- [19] *R. E. Arrick, D. C. Backer & D. Horton*, *Carbohydr. Res.* 26, 441 (1973).
- [20] *E. W. Colvin & B. J. Hamill*, *Chem. Commun.* 1973, 151.