

This article was downloaded by:

On: 23 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Journal of Carbohydrate Chemistry

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713617200>

Amidoximes α -Hydroxylées Dérivées de Sucres

Jean M. J. Tronchet^a; Guido Zosimo-landolfo^a; Gérald Bernardinelli^b; Philippe Arrizabalaga^c; Michel Geoffrey^c

^a Institut de Chimie Pharmaceutique de l'Université, Genève 4 ^b Laboratoire de Cristallographie aux Rayons X de l'Université, Genève 4 ^c Département de Chimie Physique, Université de Genève, Genève 4

To cite this Article Tronchet, Jean M. J. , Zosimo-landolfo, Guido , Bernardinelli, Gérald , Arrizabalaga, Philippe and Geoffrey, Michel(1986) 'Amidoximes α -Hydroxylées Dérivées de Sucres', *Journal of Carbohydrate Chemistry*, 5: 4, 631 – 645

To link to this Article: DOI: 10.1080/07328308608062981

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/07328308608062981>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Amidoximes α -hydroxylées dérivées de sucres

Jean M.J. Tronchet*, Guido Zosimo-Landolfo

Institut de Chimie Pharmaceutique de l'Université
Sciences II, CH-1211 Genève 4

Gérald Bernardinelli

Laboratoire de Cristallographie aux Rayons X de l'Université
24 Quai Ernest-Ansermet, CH-1211 Genève 4

Philippe Arrizabalaga et Michel Geoffroy

Département de Chimie Physique, Université de Genève
Sciences II, CH-1211 Genève 4

Received July 21, 1986 - Final Form August 28, 1986

ABSTRACT

The two epimeric α -hydroxyamidoximes **5** and **6** - and some derivatives thereof, particularly oxadiazoles **16** and **17** - have been stereospecifically prepared from the keto sugar **1**. Compound **5** was found to exist in two polymorphous crystalline forms (α and β) depending on the crystallization solvent. Both forms are orthorhombic, space group $P2_12_12_1$, (α -form : $a = 10.408(3)$, $b = 10.559(2)$, $c = 14.144(2)$ Å; β -form : $a = 7.890(1)$, $b = 10.305(2)$, $c = 19.064(4)$ Å).

The calculation of pseudorotation parameters showed that each polymorph is associated with a slightly different conformation of the dioxolane rings. The O-acetyl derivative **11** of **6** adopts a different conformation of the furanose ring. In the three structures, a network of hydrogen bonds exists. The amidoxime **5** forms a cupric complex $[\text{Cu}(\mathbf{5})_2]$ whose ESR spectrum proved its square structure.

INTRODUCTION

Les α -hydroxyamidoximes dérivées de sucres étaient inconnues jusqu'à la première mention que nous en avons faite.¹ Elles posent d'intéressants problèmes aussi bien du point de vue de leur synthèse que de leur structure, en particulier dans l'optique de leur utilisation comme agents chélatants de cations métalliques. Leur préparation fait intervenir l'attaque d'une cétone par un premier nucléophile, un cyanure alcalin, ce qui conduit à un électrophile de seconde génération, une cyanhydrine, attaquée à son tour par l'hydroxylamine. La plupart de ces réactions étant réversibles et un nouveau carbone asymétrique étant formé, le problème était de conduire un mélange de deux électrophiles et de deux nucléophiles vers une α -hydroxyamidoxime de configuration connue, confirmée par diffraction des rayons X. En ce qui concerne les aptitudes chélatantes de ces composés, nous avons préalablement décrit un complexe de platine dont la couleur bleue et le paramagnétisme (étude RPE)¹ avaient permis de l'apparenter aux complexes "bleus de platine" dont certains sont doués d'activité antitumorale.² Un autre exemple de complexe métallique, un complexe cuivrique, est décrit ici.

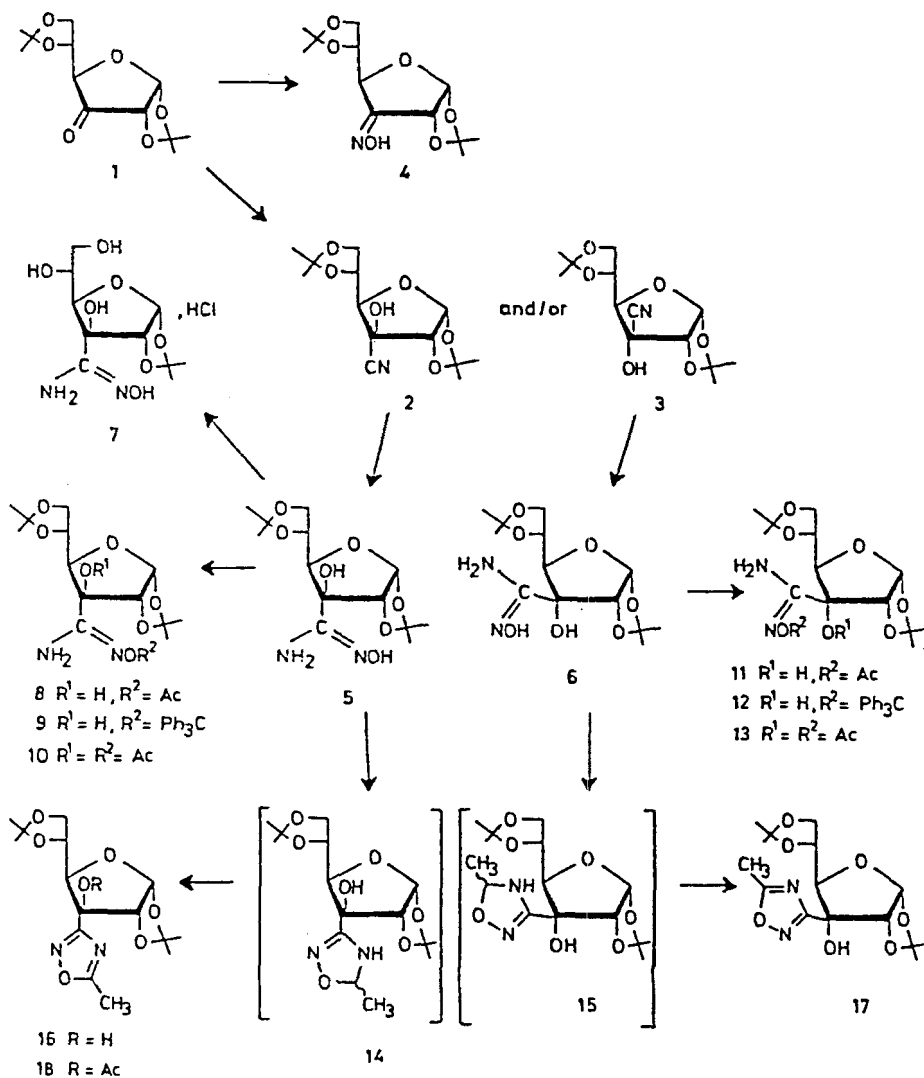
RESULTATS ET DISCUSSION

1. Synthèse des α -hydroxyamidoximes et de leurs dérivés (Schéma 1).

Il a été établi³ que l'addition nucléophile d'un cyanure alcalin sur le céto-sucré **1**⁴ conduit à la cyanhydrine *gluco* **2** dans des conditions de contrôle thermodynamique alors que son épimère *allo* **3** se forme lorsque la réaction est cinétiquement contrôlée.

L'intervention d'un troisième partenaire, l'hydroxylamine, ajouté dès le début de la réaction et susceptible de réagir aussi bien sur **1** que sur les cyanhydrines a été étudiée. Lorsque la température est relativement élevée ($> 60^\circ$), la réaction d'addition-élimination est favorisée et le produit principal formé est l'oxime **4**.⁴ A basse température (-10°), le seul produit formé est l'amidoxime *allo* **6** mais, du fait de la relative fragilité du produit de départ **1**, **6** ne peut, de cette façon, être obtenu avec un rendement supérieur à 40 %. A température ambiante, on obtient environ 40 % de l'amidoxime *gluco* **5**, 40 % de **6** et 10 % de **4**. Ces observations indiquent que la réaction de formation des amidoximes à partir des cyanhydrines n'est pas, dans les conditions utilisées, suffisamment rapide pour bloquer l'intertransformation des deux cyanhydrines tout en conduisant à un rendement

Schéma I



acceptable de 6. L'opération en deux étapes est, de ce fait, plus intéressante puisque la préparation de 5 et de 6 à partir, respectivement, de 2 et 3, a lieu avec des rendements de l'ordre de 80 %.

Quelques dérivés de 5 et 6 ont été préparés : le chlorhydrate 7, les dérivés monoacétylés 8 et 11, tritylés 9 et 12 et diacétylé 13. Contrairement à ce qui se passe dans le cas de 11, l'acétylation de 8 ne conduit qu'à de faibles quantités de 10 qui n'a pu être isolé pur mais provoque la cyclisation en 16.

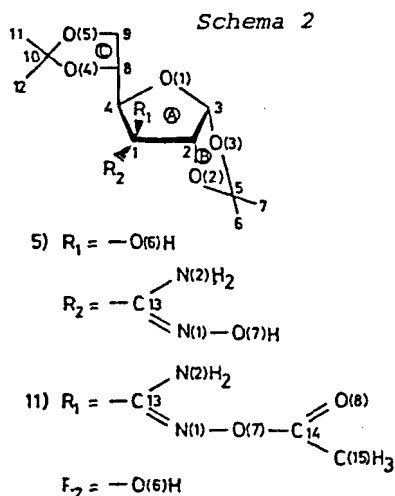
Pour vérifier la configuration de 5 et 6, nous avons eu recours à une étude cristallographique. L'amidoxime 5 a été obtenue sous la forme α par recristallisation dans le toluène et sous la forme β par cristallisation dans l'eau. Le composé 6 cristallise dans un système quadratique ($a=10,24$; $c=60,5$) et la résolution de sa structure n'a pu être envisagée en raison de la valeur du paramètre c . La configuration de 6 a du être inférée de celle de son dérivé acétylé 11. Cette étude cristallographique a, de plus, fourni d'intéressantes informations (*vide infra*) sur les α -hydroxyamidoximes de sucres qui étaient jusqu'alors inconnues. Le caractère marqué de double liaison partielle de $C-NH_2$ explique, en particulier, la faible nucléophilie de l'atome d'azote amino,⁵ ni l'acétylation de 5 ni celle de 6 ne conduisant à des dérivés N-acétylés.

La condensation des amidoximes avec de l'éthanal fournit le mélange, non isolé, des épimères de l'oxadiazoline correspondante (14, 15) dont l'aromatisation fournit les oxadiazoles 16 et 17.

2. Structure cristalline des α -hydroxyamidoximes.⁶

Conformation des cycles.— Comme l'ont montré plusieurs auteurs,⁷ l'analyse de la conformation des cycles basée sur la notion de plan moyen est approximative alors que le concept de pseudorotation est parfaitement approprié à la description des sucres furannosiques.

Pour les trois composés étudiés ici, les coordonnées de pseudorotation selon *Cremer* et *Pople*⁸ ainsi que les paramètres d'asymétrie associés aux cycles A, B et C (*Schéma 2*) sont répertoriés dans le *Tableau 2*. Il ressort de cette analyse que les formes polymorphes de 5 diffèrent essentiellement par la conformation des cycles dioxolanne et par l'orientation relative du cycle C par rapport au cycle furannosique. Ce dernier présente, dans les deux formes observées, des coordonnées de pseudorotation relativement semblables. Toutefois, dans la forme α , la valeur minimum des paramètres d'asymétrie est associée à une symétrie C_s (passant par l'atome C(4)) alors que pour la forme β , une symétrie de type C_2 (passant par l'atome C(3)) est observée.



Pour le composé 11, les positions relatives des deux substituants en C(1) sont inversées et la conformation du cycle furannosique adopte ici une symétrie de type C_s passant par l'atome C(1). Il est à noter que dans les trois composés, le cycle dioxolanne fusionné au cycle furannosique présente des amplitudes de phase relativement faibles.

Orientation des substituants.- La position du substituant hydroxyle en C(1) peut être considérée comme géométriquement axiale pour 5 et équatoriale pour 11. L'orientation du fragment amidoxime dans les formes α et β est identique ($N(2)-C(13)-C(1)-C(2) = 70^\circ$ et 71° respectivement). Dans le composé 11 le groupement carbamoacétylhydroxymoyle est en position axiale et transoïde par rapport au cycle B. L'angle de torsion $N(2)-C(13)-C(1)-C(2)$ est ici de -149° .

Groupement amidoxime.- Les atomes du fragment amidoxime de 5 sont distribués dans un plan moyen avec des déviations maximum de 0,020 et 0,013 Å pour les formes α et β respectivement alors que pour le composé 11, cette déviation est légèrement plus importante (0,045 Å au maximum). Dans ce dernier composé, l'angle entre le plan moyen du groupe carbamoacétylhydroxymoyle (C(1), C(13), N(1), N(2), O(7)) et le plan moyen du groupement acétyle (O(7), O(8), C(14), C(15)) est de $35,4^\circ$. L'angle de valence $N(1)-C(13)-N(2)$ observé dans les trois composés est très ouvert, ce qui est caractéristique des amidoximes non substituées.⁹

Liaisons hydrogène.- La cohésion des édifices cristallins est assurée par un réseau de liaisons hydrogène impliquant les groupements hydroxyle, imino et amino et l'oxygène du cycle furannosique. Dans les formes α et β de 5, le groupe OH de l'amidoxime participe à une liaison hydrogène avec l'oxygène du cycle furannique ($O(7)...O(1)' = 2,889(5)$ et $2,899(6)$ Å pour les formes α et β respectivement), alors que l'azote imino est impliqué dans une liaison avec l'hydroxyle de C(1) ($N(1)...O(6)' = 2,804(6)$ et $2,817(6)$ Å pour les formes α et β respectivement). Dans le composé 11, l'oxygène du carbonyle participe à une liaison hydrogène avec l'hydroxyle de C(1) ($O(8)...O(6)' = 2,827(7)$ Å) et l'amine est liée à un oxygène du cycle C ($N(2)...O(5)' = 3,044(7)$ Å).

3. Synthèse et caractérisation du complexe cuivrique obtenu avec le ligand 5

Le ligand 5 en solution dans le THF réagit avec l'acétate de cuivre pour conduire à un complexe [A] dont l'analyse élémentaire est en bon accord avec la formule CuL_2 , complexe moléculaire faisant intervenir deux ligands monodéprotonés. Il est généralement admis que la coordination par les amidoximes $R-C(NH_2)NOH$ est assurée par l'oxygène déprotoné et l'azote de la fonction amine.¹⁰ La modification de l'absorption IR attribuable au vibreur $C=N$ enregistrée après complexation conforte une telle hypothèse de chélation.

Les complexes du cuivre (II) sont paramagnétiques (ion $3d^9$, $S=1/2$; isotopes naturels ^{63}Cu (69,1 %, $I = 3/2$) et ^{65}Cu (30,9 %, $I = 3/2$), leur étude par spectroscopie RPE permet de préciser la géométrie définie par les atomes constituant la sphère de coordination du métal.

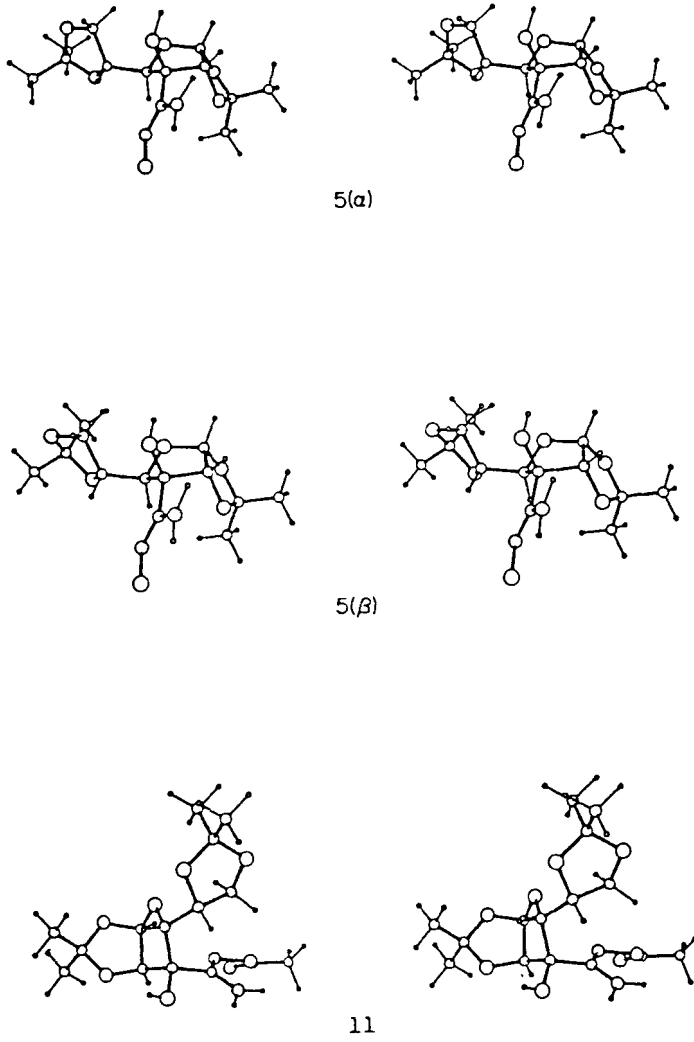


FIG 1. Représentations stéréoscopiques de 5(α), 5(β) et 11.

Une solution aqueuse du complexe A est gelée à 77 K et étudiée par RPE ($\nu_{\text{klystron}} = 9576 \text{ MHz}$, $g = 2,023$). Le spectre résultant est reporté sur la Fig. 2. Il est caractérisé par un tenseur \bar{g} et un tenseur d'interaction hyperfine avec ^{63}Cu ($^{63}\text{Cu}-\bar{T}$) proches de la symétrie axiale. Un programme de simulation nous a conduit, dans l'approximation d'un alignement de ces deux tenseurs, aux valeurs principales suivantes : $\bar{g}_{\parallel} = 2,218 \pm 0,001$, $\bar{g}_{\perp} = 2,044 \pm 0,001$, $^{63}\text{Cu}-\bar{T}_{\parallel} = 614 \pm 6 \text{ MHz}$, $^{63}\text{Cu}-\bar{T}_{\perp} = 71 \pm 6 \text{ MHz}$. Ces tenseurs sont en accord avec un complexe plan carré du cuivre (II).

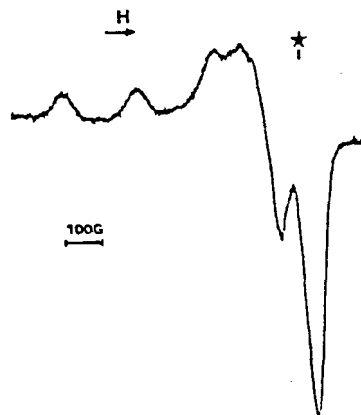


FIG 2. Spectre RPE de $[\text{Cu}(5)_2]$

PARTIE EXPERIMENTALE

Généralités : voir réf.11.

Mesures cristallographiques : Les paramètres réticulaires et les intensités diffractées ont été mesurés, à température ambiante, à l'aide d'un diffractomètre automatique à 4 cercles Philips PW 1100 muni d'un monochromateur de graphite (MoK α , $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$). Les trois structures ont été résolues par les méthodes directes (MULTAN-80¹² et tous les calculs et dessins effectués avec une version locale des programmes X-RAY 76¹³ et ORTEP III.¹⁴ Les données cristallines ainsi que les conditions de mesure et d'affinement pour les trois composés sont répertoriées dans le *Tableau 1*.¹⁵

Les distances interatomiques et angles de valence sont consignés dans le *Tableau 3*. Le numérotage des atomes se réfère au *Schéma 2* et non à la nomenclature conventionnelle.

Pour les trois composés, il a été possible d'observer les hydrogènes liés à N(2) et O(6) par un calcul de densité électronique par différence alors que, pour les formes α et β de 5, l'hydrogène lié à O(7) n'a pu être localisé.

C-Carbamohydroxymoyl-3-di-O-isopropylidène-1,2:5,6- α -D-glucofurannose (5). A une solution de 2³ (0,350 g, 1,23 mmol) dans MeOH (50 ml), on ajoute de l'eau jusqu'à trouble persistant puis une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine (0,0917 g, 1,32 mmol) dans l'eau (10 ml) et une solution de Na_2CO_3 (0,127 g, 1,2 mmol) dans l'eau (10 ml). Après 14 h à 20°, le milieu réactionnel est extrait (CHCl_3) et la phase organique lavée abandonnée par cristallisation (CHCl_3 -toluène) 0,32 g (80%) de 5, p.f. 165,2-168,5°; $[\alpha]_{\text{D}}^{22} + 66^\circ$; R_f 0,16 (AcOEt/hexane 2:1); UV (EtOH) : 205 (6625), 258 (473). IR (KBr) : 1665 et 1645 (C=N), 1575, 1560, 1540 (C-N), 1370, 1380 (CMe_2). $^1\text{H-RMN}$ (200 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6\text{CD}_3$) : 5,84 (d, $J_{1,2} = 3,5$, 1H, H-C(1)); 4,68 (s, 2H, H_2N); 4,62 (d, $J_{4,5} = 5$, 1H, H-C(4)); 4,47 (q,

TABLEAU 1.

Paramètres cristallographiques, conditions de mesure et d'affinement.

Composé	5 (forme α)	5 (forme β)	11
Formule chimique	$C_{13}H_{22}N_2O_7$	$C_{13}H_{22}N_2O_7$	$C_{15}H_{24}N_2O_8$
Système cristallin	Orthorhombique	Orthorhombique	Orthorhombique
Groupe d'espace	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$
a [Å]	10,408(3)	7,890(1)	9,759(2)
b [Å]	10,559(2)	10,305(2)	12,163(3)
c [Å]	14,144(2)	19,064(4)	15,281(3)
z	4	4	4
D_c [g cm $^{-3}$]	1,360	1,364	1,320
F_{000}	680	680	768
μ [cm $^{-1}$]	1,036	1,039	1,005
$(\sin \theta / \lambda)_{\max}$ [Å $^{-1}$]	0,550	0,617	0,550
Nombre de réflexions mesurées	1280	3562	1471
Nombre de réflexions uniques	1263	1761	1454
Nombre de réflexions observées	893	906	833
Critères pour les réfl. observées	$ Fo \geq x \sigma(Fo)$ et $ Fo \geq y$	$x = 3$ $y = 6,0$	$x = 3$ $y = 8,0$
Affinement	matrice complète	matrice complète	matrice complète
Fonction de poids	$w = (Fo /32)^2$ si $ Fo \leq 32$ $w = (32/ Fo)^2$ si $ Fo \geq 32$	$w = \exp(18(\sin \theta / \lambda)^2)$	$w = \exp(18(\sin \theta / \lambda)^2)$
$\Delta \rho$ min. et max. [e Å $^{-3}$]	-0,21 + 0,19	-0,42 + 0,46	-0,29 + 0,30
S	0,46	4,83	3,76
R, wR [%]	3,6 2,9	4,5 5,3	4,1 4,3

TABLEAU. 2

Angles de torsion endocycliques ($^{\circ}$), coordonnées de pseudorotation ($\varphi_2; \Phi_2$ (réf. 7)) et valeurs minimum des paramètres d'asymétrie ($\Delta C_g; \Delta C_2$ (réf. 6)).

Cycle_A	5 (forme α)	5 (forme β)	11	Cycle_B	5 (forme α)	5 (forme β)	11
C(1)-C(2)	25,3(5)	32,2(5)	32,5(6)	C(2)-C(3)	-3,1(6)	-8,7(6)	-25,2(7)
C(2)-C(3)	-0,4(6)	-8,4(6)	-18,8(7)	C(3)-O(3)	-12,8(6)	-2,6(7)	15,2(8)
C(3)-O(1)	-26,7(6)	-21,8(6)	-4,4(6)	O(3)-C(5)	24,0(6)	12,7(7)	0,9(9)
O(1)-C(4)	43,4(5)	42,9(5)	25,9(6)	C(5)-O(2)	-26,3(6)	-18,7(7)	-18,1(1)
C(4)-C(1)	-41,9(5)	-45,2(5)	-35,8(5)	O(2)-C(2)	18,1(6)	17,1(7)	26,6(7)
φ_2	0,420(6)	0,451(6)	0,358(6)	φ_2	0,232(5)	0,165(6)	0,255(6)
Φ_2	-37,9(8)	-47,7(7)	-66,9(1,0)	Φ_2	-115,3(1,4)	-137,8(2,1)	-177,7(1,8)
ΔC_g	C(4): 0,008(3)	C(4): 0,068(3)	C(1): 0,028(3)	ΔC_g	C(5): 0,024(3)	O(2): 0,016(3)	C(2): 0,010(4)
ΔC_2	C(3): 0,073(2)	C(3): 0,034(2)	C(3): 0,044(2)	ΔC_2	C(3): 0,027(2)	C(3): 0,020(2)	O(3): 0,040(3)

TABLEAU 3.

Géométrie moléculaire (le numérotage des atomes est conforme au Schéma 2).

Distances interatomiques (Å) et écarts-types				Principaux angles de valence (°) et écarts types			
	5(forme α)	5(forme β)	11		5(forme α)	5(forme β)	11
O(1)-C(3)	1,432(8)	1,428(8)	1,409(9)	C(3)-O(1)-C(4)	105,7(4)	108,1(4)	109,7(5)
O(1)-C(4)	1,450(7)	1,442(7)	1,445(8)	C(2)-O(2)-C(5)	109,4(5)	110,7(5)	108,4(5)
O(2)-C(2)	1,424(7)	1,404(8)	1,432(8)	C(3)-O(3)-C(5)	109,0(5)	111,9(5)	110,5(5)
O(2)-C(5)	1,420(8)	1,431(9)	1,440(9)	C(8)-O(4)-C(10)	107,8(4)	108,4(5)	110,0(6)
O(3)-C(3)	1,419(8)	1,401(9)	1,419(8)	C(9)-O(5)-C(10)	112,0(5)	105,5(5)	106,4(5)
O(3)-C(5)	1,434(9)	1,424(9)	1,416(10)	N(1)-O(7)-C(14)	-	-	112,9(5)
O(4)-C(8)	1,425(7)	1,429(8)	1,448(9)	O(7)-N(1)-C(13)	110,2(5)	108,3(5)	108,1(5)
O(4)-C(10)	1,435(8)	1,427(8)	1,428(10)	C(2)-C(1)-C(4)	101,0(5)	99,2(4)	100,4(5)
O(5)-C(9)	1,377(9)	1,440(8)	1,421(9)	O(2)-C(2)-C(1)	109,4(5)	111,1(5)	108,5(5)
O(5)-C(10)	1,407(9)	1,418(9)	1,438(8)	O(2)-C(2)-C(3)	104,3(5)	104,5(5)	103,1(5)
O(6)-C(1)	1,424(7)	1,402(7)	1,419(8)	C(1)-C(2)-C(3)	103,8(5)	103,7(5)	104,1(5)
O(7)-N(1)	1,447(6)	1,445(7)	1,455(7)	O(1)-C(3)-O(3)	110,2(5)	110,5(5)	112,6(6)
O(7)-C(14)	-	-	1,333(9)	O(1)-C(3)-C(2)	107,0(5)	106,0(5)	107,3(5)
O(8)-C(14)	-	-	1,195(10)	O(3)-C(3)-C(2)	105,4(5)	104,9(5)	104,4(5)
N(1)-C(13)	1,283(8)	1,276(8)	1,277(10)	O(1)-C(4)-C(1)	102,8(4)	101,1(4)	105,1(5)
N(2)-C(13)	1,356(8)	1,339(8)	1,355(9)	O(2)-C(5)-O(3)	105,3(5)	104,8(6)	106,3(5)
C(1)-C(2)	1,539(8)	1,549(9)	1,530(9)	O(4)-C(8)-C(9)	103,4(5)	104,7(5)	101,9(6)
C(1)-C(4)	1,532(8)	1,554(8)	1,535(9)	O(5)-C(9)-C(8)	105,1(5)	101,8(5)	103,1(6)
C(1)-C(13)	1,509(9)	1,524(8)	1,514(9)	O(4)-C(10)-O(5)	105,2(5)	105,5(5)	105,6(5)
C(2)-C(3)	1,540(9)	1,541(9)	1,526(10)	N(1)-C(13)-N(2)	124,7(6)	126,2(6)	127,9(6)
C(4)-C(8)	1,539(9)	1,522(9)	1,495(9)	N(1)-C(13)-C(1)	119,3(5)	119,3(5)	114,2(6)
C(5)-C(6)	1,521(10)	1,512(12)	1,485(16)	N(2)-C(13)-C(1)	115,9(5)	114,5(5)	117,9(6)
C(5)-C(7)	1,503(9)	1,495(13)	1,535(15)	O(7)-C(14)-O(8)	-	-	123,9(6)
C(8)-C(9)	1,523(9)	1,504(9)	1,536(11)	O(7)-C(14)-C(15)	-	-	111,9(6)
C(10)-C(11)	1,499(10)	1,521(13)	1,523(14)	O(8)-C(14)-C(15)	-	-	124,1(7)
C(10)-C(12)	1,520(10)	1,513(12)	1,523(14)				
C(14)-C(15)	-	-	1,485(14)				

$J_{5,6a} = 6,5$, $J_{5,6b} = 5,8$, $J_{4,5} = 5$, 1H, H-C(5)); 4,29 (*dd*, $J_{5,6b} = 5,8$, $J_{6a,6b} = 9$, 1H, H_b -C(6)); 4,09 (*d*, $J_{1,2} = 3,5$, 1H, H-C(2)); 4,00 (*dd*, $J_{5,6a} = 6,5$, $J_{6a,6b} = 9$, 1H, H_a -C(6)); 1,04, 1,38, 1,41 et 1,57 (4s, 4 x 3H, 2Me₂-C); 4,90 et 5,75 (2s, 2 x 1H, protons mobiles). ¹³C-RMN : = 151,62 (C=N); 113,41 et 109,43 (2 Me₂ C) ; 105,21 (C(1)); 86,94 (C(2)); 81,08(C(3)); 79,16 (C(4)); 73,89 (C(5)); 66,59 (C(6)); 27,25, 26,52, 26,38 et 25,25 (2 Me₂C). SM : 318 (0,9, M⁺), 303 (3, M⁺-Me), 245 (8), 143 (15), 130 (41), 113 (59), 101 (54), 85 (63), 71 (43), 59 (100), 49 (48). C₁₃H₂₂N₂O₇ Calc. C 49,09, H 6,97, N 8,80. Tr. C 49,30, H 7,23, N 8,65.

C-Carbamohydroxymoyl-3-di-O-isopropylidène-1,2:5,6- α -D-allofurannose (6). Préparé à partir de 3³ (0,35 g, 1,23 mmol), comme décrit pour la synthèse de 5, avec un rendement de 80 %, p.f. 145,0-146,0°; [α]_D²⁰ 41,7°; R_F 0,30 (AcOEt/hexane 2:1); UV (EtOH) : 204 (4970), 272 (8100). IR (KBr) : 1665 et 1649 (C=N), 1575 (C-N), 1370 (CMe₂). ¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃) : 5,86 (*d*, $J_{1,2} = 3,5$, 1H, H-C(1)); 5,14 (*s*, 2H, H_a N); 4,69 (*d*, $J_{1,2} = 3,5$, 1H, H-C(2)); 4,20 (*q*, $J_{5,6a} = 5$, $J_{5,6b} = 5$, $J_{4,5} = 8$, 1H, H-C(5)); 4,09 (*dd*, $J_{5,6b} = 5$, $J_{6a,6b} = 8$, 1H, H_b -C(6)); 3,97 (*dd*, $J_{5,6a} = 5$, $J_{6a,6b} = 8$, 1H, H_a -C(6)); 3,90 (*d*, $J_{4,5} = 8$, 1H, H-C(4)); 1,38, 1,40, 1,49 et 1,62 (4s, 4 x 3H, 4 Me-C); 6,93 et 3,19 (2s, 2 x 1H,

protons mobiles). ^{13}C -RMN : 152,49 (C=N); 112,89 et 109,43 (2 Me_2C); 104,85 (C(1)); 83,09 (C(2)); 82,09 (C(3)); 79,40 (C(4)); 73,95 (C(5)); 67,10 (C(6)); 26,75, 26,72, 26,64 et 25,41 (2 Me_2C). SM : 318 (8, M^+), 303 (53, $\text{M}^+ - \text{Me}$), 260 (33), 201 (58), 173 (33), 143 (21), 130 (21), 113 (37), 101(100), 85 (21), 59 (35). $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_7$ Calc. C 49,09, H 6,97, N 8,80. Tr. C 49,15, H 7,12, N 8,66.

Obtention du mélange de 5 et 6 ("one-pot reaction"). A une solution de 1 (258 mg, 1 mmol) dans MeOH (50 ml), on ajoute de l'eau jusqu'à trouble persistant, puis $\text{HONH}_3^+ \text{Cl}^-$ (77 mg, 1,1, mmol), NaCN (55mg, 1,1 mmol), Na_2CO_3 (106 mg, 1 mmol), et KH_2PO_4 (136 mg, 1 mmol). Après 14 h à 20°, on évapore à sec, extrait (CHCl_3) et soumet à une chromatographie sur colonne (AcOEt/hexane 2:1) qui fournit 4 (27 mg, 10 %) identique - RMN., IR., CCM. - à un échantillon préparé selon, 4 5 (127 mg, 40 %) et 6 (125 mg, 40 %).

Chlorhydrate de C-carbamohydroxymoyl-3-O-isopropylidène-1,2- α -D-allofuranose (7). Dans une solution de 5 (318 mg, 1 mmol) dans du tétrahydrofurane (50 ml), on fait passer pendant 30 min un lent courant de HCl gazeux. Après évaporation et cristallisation (EtOH/Et₂O), on obtient 200 mg (65 %) de 7, p.f. 161,1-161,5°; $[\alpha]_{\text{D}}^{23} + 81,1^\circ$; R_{F} 0,11 (AcOEt); UV (EtOH) : 207 (7180); IR (KBr) : 1665 et 1680 (C=N), 1370 et 1380 (CMe_2). ^1H -RMN (200 MHz, CD_3OD) : 5,92 (d, $J_{1,2} = 3,8$ (1H, H-C(1))); 4,59 (d, $J_{1,2} = 3,8$, 1H, H-C(2)); 4,38 (d, $J_{4,5} = 8$, 1H, H-C(4)); 3,91 (ddd, $J_{4,5} = 8$, $J_{5,6a} = 5$, $J_{5,6b} = 3$, 1H, H-C(5)); 3,72 (dd, $J_{5,6b} = 3$, $J_{6a,6b} = 11,5$, 1H, H_b -C(6)); 3,63 (dd, $J_{5,6a} = 5$, $J_{6a,6b} = 11,5$, 1H, H_a -C(6)); 1,53 et 1,31 (2s, 2 x 3H, Me_2C). ^{13}C -RMN : 162,68 (C=N); 114,80 (Me_2C); 106,09 (C(1)); 87,12 (C(2)); 81,24 (C(4)); 80,39 (C(3)); 70,00 (C(5)); 64,65 (C(6)); 26,87 et 26,46 (Me_2C) SM : 263 (14), 131 (100), 113 (48), 89 (19), 85 (44), 71 (54), 59 (52). $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_7\text{Cl}$. Calc. C 38,16, H 6,09, N 8,90, Cl 11,26. Tr. C 38,46, H 5,85, N 8,85, Cl 11,46.

C-Carbamoacetylhydroxymoyl-3-di-O-isopropylidène-1,2:5,6- α -D-glucofuranose (8). A une solution de 5 (318 mg, 1 mmol), dans Me_2CO anhydre (50 ml), on ajoute Ac_2O (112 mg, 1,1 mmol). Après 10 min, on coévapore les solvants avec du benzène, reprend par CH_2Cl_2 , lave (H_2O), sèche et évapore. Après cristallisation (AcOEt/hexane), on obtient 325 mg (90 %) de 8, p.f. 131,1-131,8°; $[\alpha]_{\text{D}}^{21} + 59,3^\circ$; R_{F} 0,26 (AcOEt/hexane 2:1); UV (EtOH) : 215 (6800). IR (KBr) : 1755 (C=O), 1650 (C=N), 1380 (CMe_2), 1230 (C-O). ^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3) : 5,98 (d, $J_{1,2} = 3,5$, 1H, H-C(1)); 4,66 (d, $J_{4,5} = 5,2$, 1H, H-C(4)); 4,60 (d, $J_{1,2} = 3,5$, 1H, H-C(2)); 4,46 (ddd, $J_{4,5} = 5,2$, $J_{5,6a} = 7$, $J_{5,6b} = 7$, 1H, H-C(5)); 4,20 (dd, $J_{5,6b} = 7$, $J_{6a,6b} = 9$, 1H, H_b -C(6)); 4,12 (dd, $J_{5,6a} = 7$, $J_{6a,6b} = 9$, 1H, H_a -C(6)); 2,21 (s, 3H, CH_3 -CO); 1,60, 1,42, 1,37 et 1,34 (4s, 4 x 3H, 2 Me_2C); 5,40 (s, 2H, H_2N -C); 4,88 (s, 1H, HO-C). ^{13}C -RMN : 168,44 (C=O); 155,15 (C=N); 113,36 et 109,33 (Me_2C); 104,89 (C(1)); 86,64 (C(2)); 80,25 (C(4)); 79,78 (C(3)); 73,95 (C(5)); 66,35 (C(6)); 27,00, 26,56, 25,15 et 24,96 (2 Me_2C); 19,96 (CH_3 -CO). SM : 345 (7, $\text{M}^+ - \text{Me}$), 287 (12), 185 (21), 171 (39), 143 (28), 127 (27), 113 (78), 101 (100), 85 (60), 71 (38), 59 (69). $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8$: Calc. C 50,00, H 6,71, N 7,77. Tr. C 50,08, H 6,83, N 7,80.

C-Carbamotriylhydroxymoyl-3-di-O-isopropylidène-1,2:5,6- α -D-glucofuranose (9). A une solution de 5 (318 mg, 1 mmol) dans de la pyridine anhydre (100 ml), on ajoute du chlorure de trityle (420 mg, 1,5 mmol). Après 48 h sous agitation à 20°, on évapore à sec, soumet à une chromatographie sur couche préparative (AcOEt/hexane 1:2) et cristallise (benzène/hexane) pour obtenir 220 mg (40%) de 9, p.f. 194,5-195,3°; $[\alpha]_{\text{D}}^{22} + 40,6^\circ$; R_{F} 0,37 (AcOEt/hexane 1:2); UV (EtOH) : 203 (55540), IR (KBr) : 1660 (C=N), 1590 (C=C), 1090, 980 et 700

(C=C). ^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3) : 7,29 (*m*, 15H, trityle); 5,90 (*d*, $J_{1,2} = 3,8$, 1H, H-C(1)); 4,38 (*d*, $J_{4,5} = 3$, 1H, H-C(4)); 4,32 (*d*, $J_{1,2} = 3,8$, 1H, H-C (2)); 3,95 (*ddd*, $J_{4,5} = 3$, $J_{5,6a} = 6,2$, $J_{5,6b} = 7$, 1H, H-C(5)); 3,66 (*dd*, $J_{5,6b} = 7$, $J_{6a,6b} = 8,8$, 1H, H_b -C(6)); 3,43 (*dd*, $J_{6a,6b} = 8,8$, $J_{5,6a} = 6,2$, 1H, H_a -C(6)); 1,32, 1,38, 1,44 (3*s*, 12H, 2 Me_2C); 5,12 (*s*, 2H, H_2N); 4,48 (*s*, 1H, HO). ^{13}C -RMN : 149,29 (C=N); 144,36, 128,93, 127,43 et 126,99⁷ (Cycles aromatiques); 113,21 et 108,51 (2 Me_2C); 105,01 (C(1)); 90,50 (O-C Ph_3); 86,70 (C(2)); 79,86 (C(4)); 79,28 (C(3)); 74,35 (C(5)); 65,13 (C(6)); 27,07, 26,64, 26,18 et 25,38 (2 Me_2C). SM : 318 (1, M^+ - Ph_3C^+), 243 (100), 165 (29), 101 (7), 59 (8). $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_7$: Calc. C 68,56, H 6,47, N 5,00. Tr. C 68,76, H 6,66, N 4,86.

C-Carbamoacétylhydromoyl-3-di-O-isopropylidène-1,2:5,6- α -D-allofuranose (11). Préparé comme décrit pour 8, à partir de 318 mg (1 mmol) de 6 et recristallisé dans le benzène. Rendement 280 mg (80 %) de 11, p.f. 137,9-138,1°; $[\alpha]_D^{21} + 46,6^\circ$; R_F 0,17 (AcOEt/hexane 1:1); UV (EtOH) : 203 (9000), 217 (9840). IR (KBr) : 1750 (C=O), 1655 (C=N), 1580 (C-N), 1380 et 1390 (CMe_2), 1225 (C-O). ^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3) : 5,78 (*d*, $J_{1,2} = 3,7$, 1H, H-C(1)); 4,58 (*d*, $J_{1,2} = 3,7$, 1H, H-C(2)); 4,06 à 3,73 (*m*, 5H, HO, H-C(4), H-C(5), H_a -C(6), H_b -C(6)); 2,03 (*s*, 3H, CH_3 -CO); 1,48, 1,32, 1,26 et 1,22 (4*s*, 4 x 3H, 2 Me_2C); 5,44 (*s*, 2H, H_2N). ^{13}C -RMN : 168,6 (C=O); 155,78 (C=N); 112,99 et 109,50 (2 Me_2C); 104,96 (C(1)); 83,07 (C(2)); 81,85 (C(4)); 79,86 (C(3)); 73,90 (C(5)); 67,43 (C(6)), 26,78, 26,68 et 25,35 (2 Me_2C); 19,75 (*Me*-CO). SM : 345 (7, M^+ - Me^+); 243 (22); 143 (7); 125 (8); 113 (12); 101 (100). $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8$: Calc. C 50,00, H 6,71, N 7,77. Tr. C 50,23, H 6,99, N 7,69.

C-Carbamotrihydroxymoyl-3-di-O-isopropylidène-1,2:5,6- α -D-allofuranose (12). Préparé comme décrit pour 9 (temps de réaction 36 h) à partir de 318 mg (1 mmol) de 6. Rendement 320 mg (60 %) de 12, p.f. 134,8-137,1°; $[\alpha]_D^{22} + 7,05^\circ$; R_F 0,50 (AcOEt/hexane 1:2); UV (EtOH) : 203 (27830), 290 (1010). IR : 1660 (C=N), 1220, 1070 et 700 (C=C aromatiques). ^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3) : 7,32 (*m*, 15H, trityle); 5,13 (*d*, $J_{1,2} = 4$, 1H, H-C(1)); 4,16 (*d*, $J_{1,2} = 4$, 1H, H-C(2)); 3,77 (*m*, 4H, H-C(4), H-C(5), H_a -C(6), H_b -C(6)); 1,25, 1,35, 1,43 et 1,52 (4*s*, 12H, 2 Me_2C); 5,12 (*s*, 2H, H_2N); 3,03 (*s*, 1H, HO). ^{13}C -RMN : 155 (C=N); 144,71, 128, 98, 127,38 et 126,92 (cycles aromatiques); 112,73 et 109,33 (2 Me_2C); 104,92 (C(1)); 90,34 (-O-C); 83,18 (C(2)); 80,08 (C(4)); 78,92 (C(3)); 74,01 (C(5)); 67,47 (C(6)); 27,04 26,77, 26,56 et 25,55 (2 Me_2C). SM : 560 (0,5, M^+), 545 (1, M^+ - Me^+), 244 (25, 243 (100), 165 (7), 101 (40), 86 (130), 84 (16). $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_7$: Calc. C 68,56, H 6,47, N 5,00. Tr. C 68,62, H 6,44, N 4,89.

O-Acetyl-3-Carbamoacétylhydroxymoyl-3-di-O-isopropylidène-1,2:5,6- α -D-allofurannose (13). A une solution de 6 (318 mg, 1 mmol) dans la triéthylamine (30 ml), on ajoute Ac_2O (15 ml), maintient 14 h à 20°, évapore, extrait à l'éther et soumet à une CC. (AcOEt/hexane 2:1) qui fournit 320 mg (80 %) de 13, p.f. 125,4-126,6°; $[\alpha]_D^{22} + 91,2^\circ$; R_F 0,29 (AcOEt/hexane 1:1); UV (EtOH) : 216 (8280). IR (KBr) : 1755 (C=O), 1645 (C=N), 1370 (CMe_2), 1225 (C-O). ^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3) : 5,91 (*d*, $J_{1,2} = 4$, 1H, H-C(1)); 5,42 (*d*, $J_{1,2} = 4$, 1H, H-C(2)); 4,10 (*m*, 4H, H-C(4), H-C(5), H_a -C(6), H_b -C(6)); 2,14 et 2,19 (2*s*, 6H, 2 CH_3 -CO); 1,53, 1,50 et 1,33 (3*s*, 12H, 2 Me_2C); 5,31 (*s*, 2H, H_2N). ^{13}C -RMN : 168,38 et 168,26 (2 C=O); 153,47 (C=N); 112,20 et 109,36 (Me_2C); 104,66 (C(1)); 83,29 (C(2)); 80,17 et 80,08 (C(3)) et (C(4)); 73,65 (C(5)); 67,09 (C(6)); 26,47, 26,26 et 25,02 (2 Me_2C); 20,17 et 19,31 (2 *Me*-CO). SM : 402 (31, M^+), 387 (78, M^+ - Me^+), 345 (60), 343 (100), 285 (57), 101 (52). $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_9$: Calc. C 50,74, H 6,51, N 6,96. Tr. C 50,63, H 6,38, N 6,98.

Di-O-isopropylidène-1,2:5,6-(méthyl-5-oxadiazol-1,2,4-yl-3)-3- α -D-glucofurannose (16). Une solution de 5 (636 mg, 2 mmol) dans un mélange 1:1 d'éthanal et d'eau (100 ml) est maintenue 36 h à 20°, concentrée, soumise à une CC. (AcOEt/hexane 2:1) qui fournit le mélange non isolé des isomères de 14 (RMN, 2 *dq* H-C-CH₃ à 5,5 et 5,4 (couplage avec Me et NH), 2 *d* H-C-CH₃ à 1,1 et 1,3, NH à 5,49). Une solution de ce mélange dans du THF (50 ml) est traitée goutte à goutte par une solution saturée de KMnO₄ dans l'eau jusqu'à coloration persistante. Après séparation sur colonne (AcOEt/hexane 2:1) et cristallisation (CCl₄/hexane), on obtient 350 mg (50 % à partir de 5) de 16, p.f. 141,3-144,3°; [α]_D²⁰ + 85,0°; R_F 0,16 (AcOEt/hexane 1:1); UV (EtOH) : 202 (1224). IR (KBr) : 1740 (C=N), 1380 (CMe₂), 1230 et 1250 (C-O). ¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃) : 5,38 (*d*, J_{1,2} = 3,8, 1H, H-C(1)); 4,40 (*d*, J_{4,5} = 6, 1H, H-C(4)); 4,25 (*d*, J_{1,2} = 3,8, 1H, H⁻C(2)); 4,10 (*q*, J_{4,5} = 6, J_{5,6b} = 6, J_{5,6a} = 6, 1H, H-C(5)); 3,89 (*dd*, J_{5,6b} = 6, J_{6a,6b} = 9, 1H, H_b-C(6)); 3,84 (*dd*, J_{5,6a} = 6, J_{6a,6b} = 9, 1H, H_a-C(6)); 2,74 (*s*, 3H, H₃C-C=); 1,92, 1,75 et 1,73 (3s, 12H, 2 Me₂C); 3,59 (*s*, 1H^a, HO). ¹³C-RMN : 176,61 et 168,25 (2 C=N); 113,12 et 109,18 (Me₂C); 105,17 (C(1)); 87,12 (C(2)); 81,31 (C(4)); 81,15 (C(3)); 73,71 (C(5)); 66,44 (C(6)); 26,80, 26,75, 25,89 et 25,05 (2 Me₂C); 12,19 (Me-C=). SM : 327 (23, M⁺Me⁻), 227 (28), 167 (29), 112 (27), 101 (100), 85 (36), 72 (45), 59 (61). C₁₅H₂₂N₂O₇ : Calc. C 52,63, H 6,48, N 8,18. Tr. C 52,81, H 6,33, N 8,29.

Di-O-isopropylidène-1,2:5,6-(méthyl-5-oxadiazol-1,2,4-yl-3)-3- α -D-allofurannose (17). Préparé comme décrit pour 16 à partir de 500 mg de 6. Rendement 280 mg (50 %) de 17, p.f. 113,7-113,8°; [α]_D²⁹ + 6,52°; R_F 0,2 (AcOEt/hexane 1:1) UV (EtOH) : 203 (4172); 234 (855). IR (KBr) : 1590 (C=N), 1365 et 1385 (CMe₂), 1075 (C-O). ¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃) : 6,06 (*d*, J_{1,2} = 3,8, 1H, H-C(1)); 4,74 (*d*, J_{1,2} = 3,8 1H, H-C(2)); 4,19 (*d*, J_{4,5} = 7, 1H, H-C(4)); 3,88 (*m*, 3H, H-C(5) et 2 H-C(6)); 3,65 (*s*, 3H, Me-C=); 2,68, 2,47, 2,42 et 2,30 (4s, 12H, 2 Me₂C); 3,60 (*s*, 1H, HO). ¹³C-RMN : 176,83 et 169,03 (2 C=N); 113,38 et 109,50 (Me₂C); 104,57 (C(1)); 82,40 (C(2)); 81,14 (C(4)); 78,49 (C(3)); 73,48 (C(5)); 66,28 (C(6)); 26,55, 26,42, 26,30 et 24,89 (2 Me₂C); 12, 16 (Me-C=). SM : 327 (27, M⁺Me⁻), 269 (10), 243 (10), 154 (11), 131 (18), 125 (11), 112 (17), 101 (100), 85 (33). C₁₅H₂₂N₂O₇ : Calc. C 52,63, H 6,48, N 8,18. Tr. C 52,80, 6,29, N 8,23.

Complexe cuivrique de 5. A une solution de 5 (50 mg, 1,57 mmol) dans du THF (50 ml), on ajoute goutte à goutte une solution 0,1 M de Cu(OAc)₂, H₂O dans du THF (100 ml). Après 30 min à 20°, on coévapore avec du cyclohexane, reprend le résidu par CHCl₃ (100 ml), lave (H₂O), sèche (Na₂SO₄). Après évaporation du solvant et cristallisation (Et₂O), on obtient 450 mg (82 %) d'un complexe comportant 2 molécules de 5 par atome de Cu, p.f. > 220°; UV-visible (EtOH) : 220 (18400), 290 (2900), 570 (65); IR (KBr) : 1670 (C=N), 1590 (C-N), 1380 (C-Me₂). SM : 300 (7), 260 (8), 245 (17), 185 (32), 143 (19), 130 (45), 113 (63), 101 (85), 85 (58), 71 (64), 59 (100), 57 (62), 55 (65). C₂₆H₄₂CuN₄O₁₄. Calc. C 44,73, H 6,06, N 8,02, Cu 9,10. Tr. C 44,90, H 6,22, N 8,07, Cu 8,88.

REMERCIEMENTS

Nous remercions le *Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique* de son aide financière (subside N° 2.846-0.83), MM. J.C. Filliez et V. Beltrami de leur participation à l'étude des conditions de réaction conduisant à 2, 3, et 4, le

Dr Françoise Barbalat-Rey de la réalisation des spectres de RMN, le Prof. A. Buchs et le Dr O. Gülaçar de l'enregistrement des SM et le Dr H. Eder de la réalisation des analyses élémentaires.

REFERENCES ET NOTES

1. P. Arrizabalaga, M. Geoffroy, J.M.J. Tronchet, et G. Zosimo-Landolfo, *Inorg. Chim. Acta*, **93**, L 31 (1984).
2. J.P. Davidson, P.J. Feber, R.G. Fischer Jr, S. Mansy, H.J. Peresie, B. Rosenberg, et L. Vancamp, *Cancer Chemother. Rep.*, **59**, 287 (1975); P. Arrizabalaga, P. Castan, J.P. Laurent, S. Cros, et G. François, *Europ. J. Med. Chem., Chim. Ther.*, **19**, 50 (1984).
3. J.M. Bourgeois, *Helv. Chim. Acta*, **58**, 363 (1975).
4. P.J. Beynon, P.M. Collins, et W.G. Overend, *Proc. Roy. Soc.*, **1964**, 342 (1964).
5. C.G. Venkatesh, R.M. Srivastava et I.M. Brinn, *J. Chem. Soc., Perkin II*, 873 (1979).
6. Pour la partie cristallographie, la numérotation des atomes est celle figurant sur le *Schéma 2*. Les données chiffrées sont rassemblées dans les *Tableaux 1-3*. Les représentations stéréoscopiques font l'objet de la *Fig. 1*.
7. M. Sundaralingam, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 6644 (1971); C. Altona, et M. Sundaralingam, *Ibid.*, **94**, 8205 (1972); S.T. Rao, E. Westhof, M. Sundaralingam, et N. Sundaralingam, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **37**, 421 (1981); M. Nardelli, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **39**, 141 (1983).
8. D. Cremer, et J.A. Pople, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 1354 (1975).
9. Une analyse de la géométrie du fragment amidoxime réalisée à partir des données du "Cambridge Data File" a montré que l'angle N=C-N vaut en moyenne 125,1(7)° si l'amine est primaire (17 composés), alors qu'il est de 117,7(5)° si l'amine est secondaire ou tertiaire (moyenne sur 6 composés). L'ouverture de cet angle de valence semble être directement corrélée à la planéité de l'amine.
10. Eloy, R. Lenaers, *Chem. Rev.*, **62**, 155 (1962).
11. J.M.J. Tronchet, J.-R. Neeser, E.J. Charollais, et L. Gonzalez, *J. Carbohydr. Chem.*, **2**, 19 (1983).

12. P. Main, S.J. Siske, S.E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.P. Declercq, M.M. Woolfson, (1980). A system of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data. Univ. of York, England, and Louvain-la Neuve, Belgium.
13. J.M. Stewart, P.A. Machin, C.W. Dickinson, H.L. Ammon, H. Heck, H. Flack. (1976). The X-ray'76 System. Tech. Rep. Tr. 446. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
14. C.K. Johnson, 1976. ORTEP III. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
15. La liste des facteurs de structures ainsi que les coordonnées atomiques et facteurs de température peuvent être obtenus sur demande auprès d'un des auteurs (G.B.). Les données cristallines ont été déposées au Cambridge Crystallographic Data Center, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW, England.