

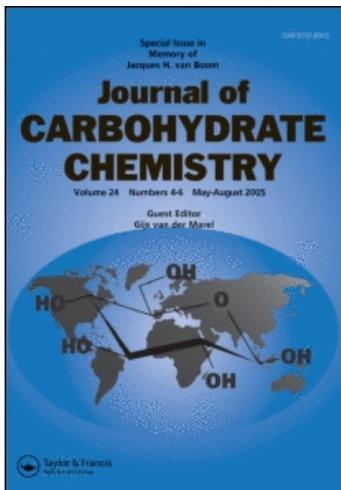
This article was downloaded by:

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>

Une Autre Approche A La Synthèse De Dérivés Benzyles Des Monosaccharides Reducteurs. Etude Des Equilibres Pyranose-Furannose Par R.M.N. Du Carbone-13

Eliane Decoster^a; Jean-Michel Lacombe^a; Jean-Louis Strebler^a; Bernard Ferrari^a; André A. Pavia^a

^a Laboratoire de Chimie Bioorganique Faculté des Sciences 33, Avignon, France

To cite this Article Decoster, Eliane , Lacombe, Jean-Michel , Strebler, Jean-Louis , Ferrari, Bernard and Pavia, André A.(1983) 'Une Autre Approche A La Synthèse De Dérivés Benzyles Des Monosaccharides Reducteurs. Etude Des Equilibres Pyranose-Furannose Par R.M.N. Du Carbone-13', *Journal of Carbohydrate Chemistry*, 2: 3, 329 – 341

To link to this Article: DOI: 10.1080/07328308308057878

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/07328308308057878>

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.

UNE AUTRE APPROCHE A LA SYNTHÈSE DE DERIVÉS BENZYLES
DES MONOSACCHARIDES REDUCTEURS. ÉTUDE DES ÉQUILIBRES
PYRANNOSE-FURANNOSE PAR R.M.N. DU CARBONE-13.

Eliane Decoster, Jean-Michel Lacombe,
Jean-Louis Strebler, Bernard Ferrari
et André A. Pavia*

Laboratoire de Chimie Bioorganique
Faculté des Sciences
33, rue Pasteur, 84000 Avignon, France.

Received June 6, 1983

ABSTRACT

Perbenzyl derivatives of D-glucose, D-mannose, D-galactose, D-xylose, D-ribose and L-arabinose were prepared by treatment of reducing sugars with benzyl bromide in DMSO in the presence of potassium hydroxide and the composition (α/β , Pyranoside/Furanoside) of the reaction mixtures determined by ^{13}C -Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy. Most of the per-Q-benzyl glycosides were obtained in crystalline form unlike the corresponding methyl per-Q-benzyl glycosides. Benzylation of D-mannose gave almost exclusively penta-Q-benzyl- β -D-mannopyranoside ($\geq 95\%$) as crystalline material. Benzylated reducing sugars were further obtained in good yield by acid hydrolysis of above compounds.

INTRODUCTION

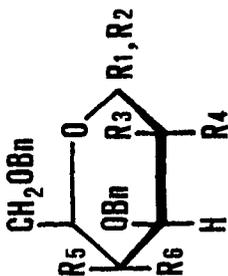
Au cours des dernières années, l'utilisation des groupements benzyles pour la protection temporaire des hydroxyles de monosaccharides s'est considérablement développée, en raison notamment du caractère non-participant, d'une plus grande résistance à la migration et

de la facilité d'élimination de ce groupement. Au laboratoire, nous avons mis au point un nouveau procédé de glycosylation utilisant comme produit de départ des monosaccharides réducteurs benzylés.^{1,2,3} De plus, la mise en évidence récente que les 1-O-benzyl glycosides eux-mêmes pouvaient être utilisés comme source de groupes glycosyles⁴ dans des processus de transglycosylation nous a conduit à nous intéresser à ce type de composés perbenzylés. A ce jour, seul le 1,2,3,4,6,-Penta-O-benzyl-D-glucopyrannoside avait été décrit.⁵

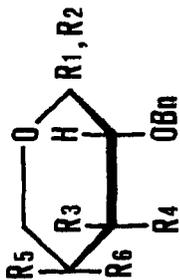
Les méthodes de benzylation les plus largement utilisées sont celles décrites par Koto et al⁶ et Claudemans et al.⁷ Dans les deux cas, la benzylation est réalisée sur le méthyl glycoside par action d'un large excès de chlorure ou de bromure de benzyle dans le dioxanne ou le DMF, en présence de potasse ou d'hydrure de sodium. Les monosaccharides réducteurs sont ensuite obtenus par hydrolyse acide de la liaison glycosidique. Dans ce travail, nous proposons une méthode plus directe qui représente un compromis entre les deux précédentes : action du bromure de benzyle dans le DMSO en présence de potasse sur le monosaccharide réducteur. Ce protocole expérimental a été appliqué à une large variété de monosaccharides ; les composés perbenzylés ont été identifiés puis hydrolysés. Comme nous le verrons, cette procédure s'est avérée fructueuse à bien des égards.

RESULTATS ET DISCUSSION

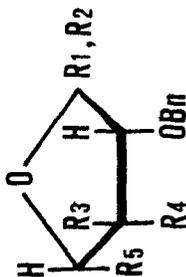
Les monosaccharides D-glucose, D-mannose, D-xylose, D-galactose, D-ribose et L-arabinose ont été traités par le bromure de benzyle dans le diméthylsulfoxyde, en présence de potasse, à température ambiante. Dans le cas du D-glucose, le produit de la réaction est le 1,2,3,4,6-penta-



- 1 $R_1=R_4=O$ $R_2=R_3=H$
3 $R_2=R_3=O$ $R_1=R_4=H$
4 $R_1=R_4=O$ $R_2=R_3=H$
10 $R_4=O$ $R_1=R_3=H$ $R_2=O$
12 $R_3=O$ $R_1=R_4=H$ $R_2=O$
13 $R_4=O$ $R_1=R_3=H$ $R_2=O$



- 2 $R_1=R_3=O$ $R_2=R_5=H$
6 $R_1=R_5=O$ $R_2=R_4=H$
8 $R_1=R_4=O$ $R_2=R_3=H$
11 $R_3=O$ $R_1=R_4=H$ $R_2=O$
12 $R_3=O$ $R_1=R_4=H$ $R_2=O$
15 $R_3=O$ $R_1=R_4=H$ $R_2=O$
17 $R_4=O$ $R_1=R_3=H$ $R_2=O$



- 5 $R_1=R_3=O$ $R_5=O$ $R_2=H$
7 $R_1=R_3=O$ $R_5=O$ $R_2=H$
9 $R_1=R_4=O$ $R_5=O$ $R_2=H$
14 $R_3=O$ $R_5=O$ $R_1=O$ $R_2=H$
16 $R_3=O$ $R_5=O$ $R_1=O$ $R_2=O$
17 $R_4=O$ $R_5=O$ $R_1=O$ $R_2=O$

O-benzyl- β -D-glucopyrannoside (1 β) obtenu cristallisé ; la chromatographie en couche mince et la RMN- ^{13}C montrent la présence d'un seul composé. La constante de couplage $J_{C-1,H-1}=157$ Hz atteste la configuration anomérique bien que le déplacement chimique du carbone anomère soit substantiellement plus faible que celui mesuré dans le méthyl 2,3,4,6-tétra-O-benzyl- β -D-glucopyrannoside (tableau 1) : par rapport à ce dernier le spectre est caractérisé en outre par la présence de deux signaux supplémentaires à 71,2 ppm (CH_2 - aglyconique) et 137 ppm (C-aromatique quaternaire du benzyl aglyconique). Cette observation s'applique à la grande majorité des composés décrits dans ce travail. D'une façon générale le remplacement d'un aglycone méthyle par un benzyle se traduit entre autre par un blindage significatif du carbone anomère ($\Delta\delta\approx 2,1$ ppm). Ce blindage est vraisemblablement la conséquence de l'effet γ consécutif au remplacement d'un groupe méthyle par un groupe benzyle. De la même façon, on montre que le seul produit de la benzylation du D-xylose dans les conditions décrites ci-dessus est le benzyl 2,3,4,-tri-O-benzyl- β -D-xylopyrannoside (2 β) ($J_{C-1,H-1}= 159\text{Hz}$) obtenu également sous forme cristallisée. Dans le cas du D-mannose, on obtient un mélange de deux composés 3 α et 3 β avec une nette prédominance de l'anomère 3 β ($>95\%$, $J_{C-1,H-1}= 154.2\text{Hz}$) obtenu pur après recristallisation du mélange. L'obtention quasi exclusive de l'anomère β mérite d'être souligné ; il est bien connu que les β -D-mannopyrannosides sont très nettement défavorisés par rapport aux isomères α .

Dans le cas du D-galactose, la benzylation conduit également à un produit cristallisé. Le spectre de RMN- ^{13}C montre qu'il s'agit du mélange des composés 4 β ($J_{C-1,H-1}= 156$ Hz) et 5 α ($J_{C-1,H-1}= 172$ Hz) dans le rapport 17/83, que nous n'avons pas pu séparer à ce stade. L'identification des composés 4 β et 5 α repose sur la valeur de la constante de

TABLEAU I

Données partielles les plus caractéristiques des monosaccharides penta-O-benzyl-D-gluco, D-manno, D-galactosides, tétra-O-benzyl-D-xylo, D-ribo et L-arabinosides.

Composé	Rdt (%)	δ ppm ^a		Pyr/Fur ^b (%)	α_p/β_p ^b (%)	α_f/β_f ^b (%)	F (°C)	[α] _D (CHCl ₃)
		C-1	C-5					
<u>D-Glc</u> <u>1β</u>	65	102,75 (104,9)	-	100:0	0:100	-	75-78	- 9,1
<u>D-Xyl</u> <u>2β</u>	60	103,35 (105,45)	64,0	100:0	0:100	-	76-80	-11,5
<u>D-Man</u> <u>3α</u>		96,95 (99,2)	-	100:0	5:95			
<u>3β</u>	60	100,4						70-71
<u>D-Gal</u> <u>4β</u>	8	103 (105,2)	-	17:83	0:100			
<u>5α</u>	53	98,6					100:0	
<u>L-Ara</u> <u>6α</u>	65	102,5	62,7	25:75			71-72	- 4,9
<u>6β</u>		97,0 (99,5)	60,8					
<u>7α</u>		105,4 (107,5)						
<u>7β</u>		99,4 (101,8)						
<u>D-Rib</u> <u>8α</u>	48	96	57,6	80,20	67:33			
<u>8β</u>		100,7	62,3					
<u>9β</u>		12	104,7				0:100	

a: déplacements chimiques en δ (ppm) par rapport au TMS utilisé en référence interne pour des solutions d'environ 10% dans le CDCl₃ ; valeurs obtenues avec un spectromètre Brüker WP 80 T.F. à 20,115 MHz ; les valeurs entre parenthèses représentent les déplacements chimiques des atomes de carbone anomeres dans les dérivés benzylés des méthyl glycosides correspondants.

b: valeurs obtenues par intégration des signaux correspondant aux atomes de carbone anomeres.

couplage $J_{C-1,H-1}$, mais aussi sur les analogies entre le spectre de RMN- ^{13}C du mélange et celui des méthyl glycosides correspondants. L'hydrolyse acide de ce mélange conduit aux deux monosaccharides réducteurs qui ont été séparés par chromatographie et identifiés en RMN- ^{13}C par comparaison avec des échantillons de référence.

Dans les mêmes conditions, le L-arabinose conduit à un mélange de 4 composés $\underline{6}\alpha$, $\underline{6}\beta$, $\underline{7}\alpha$ et $\underline{7}\beta$ distincts en ccm et donnant 4 signaux à 97,0, 99,4, 102,5 et 105,4 ppm en RMN- ^{13}C . La proportion des formes pyranoses et furannoses évaluée par intégration des signaux des atomes de carbone anomères est 25/75. Ces résultats ont été confirmés par l'étude des produits d'hydrolyse.

La benzylation du D-ribose conduit à un mélange de 3 composés $\underline{8}\alpha$, $\underline{8}\beta$ et $\underline{9}\beta$ donnant 3 signaux anomériques distincts en RMN- ^{13}C . Par comparaison avec les L-arabinosides, le signal à 104,7 ppm a été attribué au 1,2,3,4-tétra-O-benzyl- β -D-ribofurannoside ($\underline{9}\beta$) et les signaux à 96 et 100,7 ppm aux dérivés α et β -D-ribofurannosides ($\underline{8}\alpha$) et ($\underline{8}\beta$). Cette analyse est facilement confirmée par la présence des deux atomes de carbone C-5 respectivement à 57,6 et 62,3 ppm caractéristiques des formes α - et β -pentopyranoses. La proportion des deux tautomères dans le mélange réactionnel est Pyr/Fur=80:20.

Il faut noter que dans les dérivés perbenzylés la mise en évidence des formes pentopyranoses par RMN- ^{13}C est grandement facilitée par la présence des signaux de l'atome C-5 dans une région où n'absorbe aucun autre signal.

D'une façon générale, la benzylation des monosaccharides permet de les classer en deux groupes : ceux qui conduisent exclusivement (Glc, Man et Xyl) ou majoritairement (Rib) à des formes pyranoses et ceux qui conduisent à des mélanges pyranoses-furannoses avec une

nette prépondérance de ces derniers (Gal, Ara). Ces résultats sont globalement en accord avec la stabilité thermodynamique des différents monosaccharides déduite de l'étude des équilibres d'anomérisation en solution aqueuse ; les formes furannoses sont très nettement défavorisées sauf pour le D-ribose qui compte 24% de forme furannose à l'équilibre. Il est connu par ailleurs que le solvant a une grande influence sur la proportion des formes pyranoses et furannoses et notamment que le DMSO favorise ces dernières.

Pour Glc, Man et Xyl dont les formes furannoses sont absentes en solution aqueuse, nous n'obtenons pas de quantités isolables de benzyl glycofurannosides. Pour D-Gal et L-Ara, dont la proportion de forme furannose est non négligeable, il y a, comme on pouvait s'y attendre, formation de quantités plus importantes de benzyl-D-galacto et L-arabinofurannosides. Par contre, le D-ribose qui est, de tous les monosaccharides, à l'exception du D-altrose, D-idose et D-talose, celui dont la forme furannose est la plus abondante conduit à un pourcentage de pentabenzyl ribofurannoside bien inférieur aux deux précédents, inférieur même à celui observé en solution aqueuse.

Il n'y a probablement pas une interprétation unique aux résultats décrits dans ce travail ; néanmoins la comparaison des modèles moléculaires permet deux constatations qui peuvent les expliquer en partie :

(i) les formes D-gluco, D-manno et D-xylofurannoses sont défavorisées^{8, 9, 10} par rapport aux formes D-galacto, D-ribo et L-arabinofurannoses par l'existence dans les 3 premiers d'une interaction déstabilisante 1,2-*cis* entre les substituants portés par les atomes de carbone C-3 et C-5.

(ii) dans cette même optique, l'obtention prépondérante des D-galacto et L-arabinofurannosides par rapport

au D-ribofurannoside pourrait être la conséquence de la présence dans ce dernier d'une interaction défavorable 1,2-*cis* entre OR-2 et OR-3 interaction qui n'existe pas dans les deux premiers.

Concernant l'obtention *quasi* exclusive des anomères β -D-glycopyrannosides dans Glc, Man, Xyl et même Gal, ce résultat doit être attribué au solvant. Il est bien connu que l'importance de l'effet anomère est inversement proportionnel à la polarité du milieu. Le DMSO avec une très forte constante diélectrique, favorise les anomères thermodynamiquement les moins stables en l'occurrence les anomères β .

Afin de confirmer les attributions faites précédemment et d'accéder aux monosaccharides réducteurs, les dérivés perbenzylés ont été hydrolysés par traitement en milieu acide acétique-acide chlorhydrique 6N à 70-80°C. L'hydrolyse est suivie en ccm. Elle est rarement totale et un chauffage prolongé provoque l'apparition de produits secondaires qui rendent la purification plus difficile. La conversion est réalisée avec des rendements moyens (60-70%). Avec Glc, Man, Xyl nous avons obtenus dans tous les cas les monosaccharides réducteurs attendus, identiques à ceux décrits précédemment.^{6,7} Dans le cas de Gal, Ara et Rib, l'hydrolyse a été réalisée sur le mélange. Dans tous les cas sauf un, les dérivés furannosides ont été séparés des dérivés pyrannosides par chromatographie. Leur structure a pu être confirmée par spectrométrie de RMN et notamment celle du carbone-13 (voir tableau II). En solution dans CDCl₃, on observe pour tous ces composés un équilibre anomérique α/β et un blindage de C-1 de l'ordre de 3 ppm par rapport aux benzyl glycosides correspondants. Comme nous l'avons souligné précédemment, la nature pyrannosique ou furannosique des monosaccharides réducteurs est facilement décelée par la présence ou

TABLEAU II

Données partielles les plus caractéristiques concernant les monosaccharides réducteurs benzylés, obtenus par hydrolyse acide des composés décrits dans le tableau I.

Composé	Rdt (%)	δ ppm ^a		Pyr/Fur ^b (%)	α_p/β_p ^b (%)	α_f/β_f ^b (%)	F (°C)	$[\alpha]_D$ CHCl ₃
		C-1	C-5					
<u>D-Glc</u> <u>10α</u> <u>10β</u>	65	91,25		100:0	77,23	-	140-145	+19,5
		97,2						
<u>D-Xyl</u> <u>11α</u> <u>11β</u>	70	91,6	60,4	100:0	60:40		128-129	+14,65
		94,1	63,9					
<u>D-Man</u> <u>12α</u> <u>12β</u>	70	92,8		100:0	80:20			+15
		94,1						
<u>D-Gal</u> <u>13α</u> <u>13β</u> <u>14α</u> <u>14β</u>	72	92,1		20:80	75:25	60:40	65	+10
		98						
		96,3			huile		-0,15	
		101,1						
<u>L-Ara</u> <u>15α</u> <u>15β</u> <u>16α</u> <u>16β</u>	67	94,3	61,1	40:60	33:67	28:72	66-68	+44
		92,3	58,9					
		101,25			74-77		+38	
		93,3						
<u>D-Rib</u> <u>17α</u> <u>17β</u> <u>18α</u> <u>18β</u>	70	92,1	56,3	85:15	55:45			
		95,0	62,5					
		96,4						
		100,6						

a et b : idem que pour tableau I.

l'absence du signal du C-5 nettement distinct des autres signaux de RMN- ^{13}C .

En conclusion, nous noterons que les monosaccharides réducteurs benzylés peuvent être obtenus dans de bonnes conditions en deux étapes, au lieu de trois avec la méthode conventionnelle avec un rendement global supérieur. La plupart d'entre eux sont isolés sous forme cristallisée : c'est le cas pour les dérivés du galactose et du mannose alors que les méthyl-2,3,4,6-tétra-O-benzyl-D-galacto et D-mannopyrannosides sont liquides. Les rendements en produits d'hydrolyse sont similaires (60-70%) à ceux obtenus avec les méthyl glycosides correspondants. Nous noterons également l'obtention très préférentielle ou exclusive des dérivés du D-Glc, D-Man, D-Xyl et D-Rib sous forme pyranose, alors que D-Gal et L-Ara conduisent de façon prépondérante aux dérivés furannosides. Nous noterons enfin la formation quasi exclusive de benzyl- β -D-mannopyrannoside.

PARTIE EXPERIMENTALE

Conditions générales d'obtention des dérivés perbenzylés.

A une solution du monosaccharide (10g) dans le DMSO (40 mL) fortement agitée en présence de potasse pulvérulente (35g) sont ajoutés goutte à goutte 48 mL de bromure de benzyle anhydre en 30 mn environ. Le vase réactionnel est maintenu dans un bain eau-glace jusqu'à la fin de l'addition. En l'absence de refroidissement on note la formation de nombreux produits secondaires. Après la fin de l'addition, une agitation vigoureuse est maintenue toute la nuit à température ambiante. On ajoute ensuite 600 mL d'eau glacée et le mélange réactionnel est extrait par l'éther éthylique (3 x 150 mL). La phase étherée est séchée sur sulfate de sodium puis concentrée sous pression

réduite. L'huile de couleur jaune est chromatographiée sur silice 400 mesh (hexane-acétate d'éthyle, 8:2 (v/v)), ce qui permet entre autre d'éliminer le dibenzyl éther.

Les composés suivants ont été obtenus sous forme cristallisée (solvant de recristallisation : éther-hexane). Leurs propriétés physiques les plus caractéristiques sont données dans le tableau I.

1,2,3,4,6-penta-O-benzyl- β -D-glucopyrannoside (1 β) ;
1,2,3,4-tétra-O-benzyl- β -D-xylopyrannoside (2 β) ;
1,2,3,4,6-penta-O-benzyl- β -D-mannopyrannoside (3 β) ;
1,2,3,4-tétra-O-benzyl- α -L-arabinopyrannoside (6 α); les
1,2,3,4,6-penta-O-benzyl- β -D-galactopyrannoside (4 β) et
1,2,3,5,6-penta-O-benzyl- α -D-galactofurannoside (5 α)
sont obtenus en mélange.

Le mélange des trois L-arabinosides (6 α , 6 β et 7 α) ainsi que le mélange des trois D-ribosides (8 α , 8 β et 2 β) ont été obtenus sous forme d'huile.

Conditions générales d'hydrolyse des dérivés perbenzylés.

Le monosaccharide perbenzylé (1 g) est mis en solution dans un mélange acide acétique (20 mL), acide chlorhydrique 6N (3 mL) puis le mélange est porté à 60°C et le degré d'avancement de la réaction contrôlé soigneusement par ccm (hexane-acétate d'éthyle, 7:3, v/v). Il est important de respecter cette température si l'on veut éviter la formation de produits de dégradation qui se traduit par un brunissement prononcé du milieu réactionnel. A la fin de la réaction on ajoute 50 mL d'eau. Le 2,3,4,6-tétra-O-benzyl-D-glucopyrannose (10) et le 2,3,4-tri-O-benzyl-D-xylopyrannose (11) précipitent immédiatement dans le milieu. On ajoute 10 à 20 mL d'hexane, on filtre, on lave les cristaux avec de l'hexane et on recristallise dans le mélange hexane : acétate d'éthyle (voir tableau II). Dans

le cas du D-mannose et du D-ribose, le produit brut est obtenu sous forme d'huile qui est extraite avec le benzène (3 x 50 mL). La phase organique est neutralisée par une solution saturée de carbonate acide de potassium, lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium et concentrée sous pression réduite pour obtenir une huile jaune qui est chromatographiée sur silice 400 mesh (hexane-acétate d'éthyle, 7:3, v/v). Les 2,3,4,6-tétra-O-benzyl-D-mannopyranose (12) 2,3,4-tri-O-benzyl-D-ribopyranose (17), le 2,3,5-tri-O-benzyl-D-ribofurannose (18) sont obtenus sous forme d'huile (voir tableau II).

De la même façon, la chromatographie du mélange réactionnel sur silice 400 mesh (hexane-acétate d'éthyle, 7:3, v/v) conduit aux composés suivants : 2,3,4,6-tétra-O-benzyl-D-galactopyranose (13), 2,3,5,6-tétra-O-benzyl-D-galactofurannose (14) obtenus sous forme d'huile et 2,3,4-tri-O-benzyl-L-arabinopyranose (15), 2,3,5-tri-O-benzyl-L-arabinofurannose (16) obtenus purs cristallisés.

Ce travail a bénéficié d'une aide à la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique (D.G.R.S.T.) contrat n° 81 F 0388.

REFERENCES

1. A. A. Pavia, J. M. Rocheville et S. N. Ung, Carbohydr. Res., 79, 79 (1980).
2. J. M. Lacombe, A. A. Pavia et J. M. Rocheville, Can. J. Chem., 59, 473 (1981).
3. A. A. Pavia et S. N. Ung-Chhun, Can. J. Chem., 59, 482 (1981).
4. B. Ferrari, E. Guy, J. L. Strebler et A. A. Pavia, C.R. Acad. Sci. Paris, II, 295, 875 (1982).

5. G. Zemplén, S. Csuros et S. Angyal, Ber., 70B, 1848 (1937).
6. S. Koto, N. Morishima, Y. Myata et S. Zen, Bull. Chem. Soc. Jap., 49, 2639 (1976).
7. C. P. J. Glaudemans and H.G. Flechter Jr. in "Methods in Carbohydrate Chemistry", vol. VI; R. L. Whistler and J. N. Be Miller, Eds. ; Academic Press, New-York, NY, 1972, p. 373.
8. J. F. Stoddart, "Stereochemistry of Carbohydrates", Wiley-Interscience, New-York, NY, 1971, chap. 5.
9. S. J. Angyal, Angew. Chem. Intern. Ed., 8, 157 (1969).
10. S. J. Angyal, and V. A. Pickles, Carbohydr. Res., 4, 269 (1967).