

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>

Etude De L'Addition Acido-Catalyse Des Hydroxyles Hemiacetaliques Sur L'Isobutylene. Synthèse Des *Tert*-Butyl Glycosides

Jean-Michel Lacombe; Njara Rakotomanomana; et André A. Pavia

To cite this Article Lacombe, Jean-Michel , Rakotomanomana, Njara and Pavia, et André A.(1990) 'Etude De L'Addition Acido-Catalyse Des Hydroxyles Hemiacetaliques Sur L'Isobutylene. Synthèse Des *Tert*-Butyl Glycosides', Journal of Carbohydrate Chemistry, 9: 1, 85 – 92

To link to this Article: DOI: 10.1080/07328309008545799

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/07328309008545799>

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.

ETUDE DE L'ADDITION ACIDO-CATALYSEE DES HYDROXYLES
HEMIACETALIQUES SUR L'ISOBUTYLENE.
SYNTHESE DES *TERT*-BUTYL GLYCOSIDES.

Jean-Michel Lacombe, Njara Rakotomanomana et André A. Pavia*

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

Received April 10, 1989 - Final Form September 13, 1989

ABSTRACT

When acetylated reducing sugars, in dichloromethane, were reacted with isobutylene $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ in the presence of a catalytic amount of H_2SO_4 or TsOH , *tert*-butyl glycopyranosides were obtained in fairly good yield (60 to 90%). Moreover, it was shown that experimental conditions allow control of the stereochemistry at the anomeric carbon. Careful examination of the results showed that the reaction was mainly governed by the rate of the anomerization and the difference in reactivity between equatorial and axial hemiacetal hydroxyl groups.

INTRODUCTION

Le développement récent de méthodes de glycosylation,^{1,2} utilisant des mono- ou oligo-saccharides réducteurs comme source de radical glycosyle renforce l'intérêt des chimistes pour les groupements protecteurs temporaires de l'hydroxyle hémiacétalique. Dans cette optique, le groupement *tert*-butyle apparaît comme un bon candidat à la condition qu'il puisse être éliminé sans hydrolyse notable des liaisons interglycosidiques.^{3,4,5} On doit noter par ailleurs que le groupe *tert*-butyle a été utilisé comme activateur, notamment pour la synthèse du β,β -trehalose.⁵

Dans la plupart des synthèses de *tert*-butyl glycosides on utilise comme produit de départ, un halogénure de glycosyle et l'alcool *tert*-butylique dans des conditions type Koenigs-Knorr. Toute une série de catalyseurs ont été utilisés : oxyde d'argent,⁶ salicylate d'argent,⁴ succinate mercurique,³ cyanure mercurique - bromure mercurique,⁷ oxyde mercurique -

bromure mercurique.⁸ Risbood *et al* ont décrit la synthèse du *tert*-butyl galactopyranoside à partir du pentaacetyl galactose et du trichlorure de bore. Dans ce travail, nous rapportons une nouvelle méthode de préparation de ces dérivés. Elle consiste à faire réagir un mono- ou oligosaccharide réducteur avec l'isobutylène [$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_2$], dans le dichlorométhane en présence d'un catalyseur acide (H_2SO_4 ou TsOH) et conduit aux *tert*-butyl glycosides avec des rendements variant entre 60 et 90 %. La stéréosélectivité de la réaction est contrôlée par les conditions expérimentales et, à l'exception du mannose qui conduit exclusivement à l'anomère α , permet d'obtenir soit les β -glycosides soit les α -glycosides. Une étude plus approfondie a permis de montrer que les paramètres essentiels qui gouvernent cette *O*-alkylation acido-catalysée sont la vitesse d'anomérisation d'une part et la différence de réactivité entre une hydroxyle hémiacétalique équatorial et axial de l'autre.

RESULTATS ET DISCUSSION

1- Synthèse des *Tert*-Butyl Glycosides. Les saccharides réducteurs peuvent être obtenus par déprotection sélective de l'acétate anomérique de dérivés péraacétylés. Parmi les nombreuses méthodes décrites⁹ celle utilisant l'acétate d'hydrazine¹⁰ semble donner les meilleurs résultats. Les 2,3,4,6-tétra-*O*-acetyl-*D*-galactopyranose (1), *D*-glucopyranose (3), *D*-mannopyranose (5), et 2,3,4-tri-*O*-acetyl-*D*-xylopyranose (7) ainsi que les 2,3,6,2',3',4',6'-hepta-*O*-acetylcellobiose (9) maltose (11) et lactose (13) ont été obtenus par cette voie, avec des rendements voisins de 70%. En solution dans le dichlorométhane ces composés sont *O*-alkylés par action de l'isobutylène en large excès en présence de quantité catalytique d'un acide fort : acide sulfurique ou acide *para*-toluène sulfonique. La réaction s'effectue à température ambiante et les temps de réaction sont de 15 à 20 h pour les monosaccharides, 20 à 30 h pour les disaccharides. Pour ces derniers, la *O*-alkylation est plus satisfaisante en présence de TsOH que de H_2SO_4 . Les *tert*-butyl 2,3,4,6-tétra-*O*-acetyl-*D*-galactopyranoside (2), glucopyranoside (4), mannopyranoside (6), et 2,3,4-tri-*O*-acetyl-*D*-xylopyranoside (8) ainsi que les *tert*-butyl 2,3,6,2',3',4',6'-hepta-*O*-acetylcellobioside (10), maltoside (12) et lactoside (14) ont été isolés avec des rendements variant entre 60 et 87%. A l'exception du *tert*-butyl *D*-mannopyranoside dont l'anomère α est très prépondérant, les β -glycosides sont obtenus de façon préférentielle ou exclusive. Les composés 2 β , 4 β , 8 β , 10 β et 12 β ont été obtenus purs après recristallisation ou chromatographie. Leur structure ainsi que la composition du mélange anomérique ont été déterminés par RMN-¹³C et par comparaison avec des échantillons authentiques préparés selon d'autres voies.⁸ En RMN-¹³C, les composés sont caractérisés par un signal de forte intensité à δ 28, 5 ppm (CH_3) et de faible intensité à $\delta \sim 75$ ppm (carbone aglyconique). L'absence de dérivé *iso*-butyl implique un mécanisme d'addition électrophile de type Markovnikov.

2- Etude de la Réaction d'Addition : Pour tous les composés étudiés, à l'exception du mannose, la composition du mélange de glycosides est caractérisée par une forte

proportion d'anomère β . Ce résultat privilégie l'hypothèse d'un contrôle cinétique de la réaction. La stéréosélectivité de l'alkylation quant à elle, devrait être gouvernée par au moins trois paramètres :

1. La différence de réactivité entre les deux hydroxyles hémiacétaliques selon qu'ils sont en configuration axiale ou équatoriale.
2. La valeur relative des vitesses d'alkylation et d'anomérisation des saccharides réducteurs.
3. La possibilité pour les *tert*-butyl β -glycosides de s'anomériser *in situ* (présence d'ions H^+ , temps de réaction longs).

Nous avons choisi le D-galactose (composés **1** et **2**) pour apprécier l'importance de ces paramètres et rationaliser les résultats obtenus. Le déroulement des réactions a été suivi en CCM et l'estimation des pourcentages est obtenue par la mesure des intégrales des signaux des C-1 (voir tableau 1). La validité de cette méthode d'estimation a été vérifiée sur des solutions étalons. A noter dans ce domaine, un fort blindage des carbones anomères des *tert*-butyl glycosides comparé aux analogues méthylés à mettre sur le compte de l'effet de blindage γ des trois méthyles de l'aglycone.

a- Anomérisation des Tert-butyl Galactosides: Goodman *et al* ^{β} ont réalisé l'anomérisation du composé **2 β** par le trifluorure de bore. En présence de H_2SO_4 dans le dichlorométhane nous obtenons des résultats similaires. L'anomérisation requiert 2 à 3h à température ambiante et à l'équilibre le mélange réactionnel contient 20 à 25 % de produits d'hydrolyse dans lequel **1 α** est majoritaire et 75-80 % de glycosides dont une grande proportion (~80%) d'anomères α . Les composés **2 α** , **4 α** , **6 α** , **8 α** , **10 α** et **12 α** ont été obtenus purs par cette voie après chromatographie rapide pour éliminer les saccharides réducteurs, puis cristallisation. Ils ont été caractérisés par leur pouvoir rotatoire et leur spectre de RMN-¹³C (voir tableau 1). Dans les mêmes conditions, **2 α** conduit au même mélange que ci-dessus, dans les mêmes proportions et avec la même répartition anomérique. Ces résultats démontrent la stabilité plus grande des anomères **1 α** et **2 α** , en même temps qu'ils minimisent la contribution des contraintes stériques introduites par un groupement *O-tert-butyl* en position axiale. Le fait que l'alkylation de **1** conduise de façon très majoritaire au glycoside de configuration β ne peut s'expliquer qu'en admettant les hypothèses suivantes : 1°) - la réactivité du OH-1 équatorial est beaucoup plus grande que celle de son anomère axial, 2°) - dans les conditions de la réaction, la vitesse d'anomérisation de **2 β** en son isomère **2 α** est négligeable, comparé à la vitesse de la réaction d'alkylation.

L'hypothèse 2 est confortée par l'expérience suivante : dans le dichlorométhane, en présence de quantité catalytique de H_2SO_4 et d'un excès de $CH_2=C(CH_3)_2$, les composés **2 α** et **2 β** traités séparément se retrouvent inchangés. Aucune trace de l'autre anomère ni des produits hydroxylés n'est décelée après 24 h.

La présence dans le milieu, d'un large excès d'isobutylène semble bloquer à la fois la réaction d'anomérisation et celle d'hydrolyse vraisemblablement en piégeant les ions H^+ qui les catalysent toute deux selon la réaction ci-dessous :

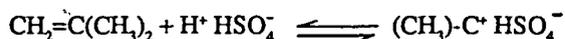


Tableau I. Déplacements chimiques des carbones anomères des dérivés 1 à 14 et pourcentage des anomères α , β avant et après alkylation

Composés	Sucres réducteurs			<i>Tert</i> -butyl glycosides		
	C-1 ^a (C'-1) ^b		α/β^c	C-1 ^a (C'-1) ^b		α/β^d
	α	β		α	β	
Galactose	90.7	96.0	80/20	90.8	96.1	20/80
Glucose	90.2	95.5	80/20	90.3	95.5	15/85
Mannose	92.1	-	100/traces	92.4	93.4	100/traces
Xylose	90.2	95.8	80/20	90.3	95.8	20/80
Cellobiose	90.1 (100.7)	95.2 (100.7)	70/30	90.2 (101.0)	95.5 (100.9)	25/75
Maltose	90.1 (95.7)	95.0 (95.7)	60/40	90.2 (95.8)	95.6 (95.1)	traces/100
Lactose	90.1 (101.1)	95.2 (101.1)	80/20	90.2 (101.3)	95.5 (101.2)	20/80

- Déplacements chimiques en ppm (solvant CDCl_3) par rapport au TMS pris comme référence interne.
- Carbone anomère de l'unité non réductrice dans les cellobiose, maltose et lactose.
- Pourcentage des composés réducteurs estimés après chromatographie rapide du mélange obtenu par traitement des peracétates avec l'acétate d'hydrazine.
- Pourcentage relatif des *tert*-butyl glycosides après neutralisation immédiate du mélange réactionnel en fin de réaction et chromatographie rapide du mélange.

Cette hypothèse est confirmée par les expériences suivantes. Lorsque 2 β est placé dans les mêmes conditions que ci-dessus et que l'isobutylène est remplacé par l'hexane, composé apolaire incapable de former un carbocation ou par l'octène-1 composé apolaire, susceptible de former un carbocation moins stable que le cation *tert*-butyle, on observe une anomérisation rapide de 2 β en 2 α , apparition de produits d'hydrolyse (et de traces d'isobutylène). L'inhibition de la réaction d'anomérisation est mise à profit pour contrôler la stéréochimie des produits obtenus. Si, en fin de réaction, on neutralise le milieu réactionnel avant d'éliminer l'isobutylène, le *tert*-butyl β -D-galactopyranoside est obtenu de

façon prépondérante. Par contre, si on laisse évaporer l'isobutylène (Eb -7 °C) avant de neutraliser, l'anomère α est prédominant. Dans le cas du mannose, l'obtention quasi-exclusive de l' α -glycoside est cohérente avec l'hypothèse d'un contrôle thermodynamique. La composition anomérique du mélange de glycosides traduit celle du produit de départ qui est très préférentiellement de configuration α . Même si la réactivité de l'anomère β est supérieure à celle de l'anomère α on doit admettre que dans ce cas précis, la vitesse d'anomérisation de 5α en 5β est très inférieure à la vitesse d'addition de l'hydroxyle axial sur l'isobutylène et c'est elle qui régit le déroulement de la réaction.

b - Réactivité Relative des Anomères 1α et 1β : La composition du mélange anomérique de **1** en solution dans CH_2Cl_2 contenant des traces de H_2SO_4 (conditions de la réaction) se caractérise par une prépondérance de l'anomère 1α . La prédominance de l'anomère 2β après réaction de **1** avec $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ est la conséquence d'une plus grande réactivité de hydroxyle équatorial. Cette interprétation est en accord avec les résultats de Schmidt¹ qui a montré que l'anomère β avait un pouvoir nucléophile supérieur à l'anomère α . Dans les conditions baso-catalysées, l'auteur explique cette différence de réactivité par l'existence de répulsions électroniques entre la paire d'électrons libres situés sur l'oxygène intracyclique et la charge négative portée par l'ion glycosylate. Ce type de situation ne se retrouvant pas dans les conditions d'acido-catalyse, on doit admettre que la stéréochimie de l'hydroxyle anomérique joue un rôle prépondérant au plan de la réactivité. Les résultats de l'alkylation des anomères 1α et 1β purs vont dans le sens de cette hypothèse. L'alkylation de 1β est assez rapide. Au bout de 4h, 90 à 95 % du composé sont convertis en un mélange de *tert*-butyl glycosides dans le rapport $2\beta/2\alpha:4/1$. L'obtention d'environ 20 % d'anomère 2α qui apparaît dans le milieu réactionnel dès le début de la réaction montre toutefois que l'anomérisation $1\beta \rightarrow 1\alpha$ est plus rapide que l'alkylation. Tout se passe comme précédemment lors de l'alkylation du mélange anomérique du monosaccharide réducteur **1**. L'alkylation de 1α , par contre, est beaucoup plus lente. Après 4h, 55 à 60 % seulement du produit de départ sont convertis en glycosides (mélange $2\beta/2\alpha:4/1$). La réaction semble gouvernée par la vitesse d'anomérisation de 1α en 1β beaucoup plus faible qu'en sens inverse et par la plus grande réactivité de l'anomère 1β , de sorte que la proportion des glycosides est sensiblement la même que précédemment bien que la réaction soit plus lente.

En conclusion, la méthode de synthèse que nous proposons présente plusieurs avantages par rapport à celles utilisées jusqu'à ce jour : i) facilité de mise en oeuvre, ii) faible coût de revient (pas de métaux lourds chers et toxiques) iii) rendements supérieurs, notamment dans le cas du mannose et des disaccharides. Deux autres points essentiels sont à souligner : iv) les conditions expérimentales sont compatibles avec les groupements protecteurs habituels acétate, benzoate, benzyles, v) le contrôle de la stéréochimie du carbone anomère est possible.

PARTIE EXPERIMENTALE

Déprotection Sélective de l'Acétate en **1.¹⁰** A une solution du saccharide peracétylé (1 mmole) dans le DMF (0,5 ml) à 50 °C, on ajoute l'acétate d'hydrazine (0,11 g,

1,2 mmoles) et le mélange est agité à 50 °C jusqu'à dissolution complète (2 à 3 minutes). Après 10 minutes à température ambiante, la réaction est pratiquement terminée (CCM). La solution diluée par 10-30 mL d'acétate d'éthyle est lavée par 2 x 10 mL d'une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium puis séchée sur sulfate de calcium. Après évaporation, le résidu est débarrassé des dernières traces de DMF par coévaporation avec du toluène. Les saccharides réducteurs sont isolés par chromatographie rapide sur gel de silice (éluant : hexane/acétate d'éthyle). Le mélange anomérique du 2,3,4,6-tétra-*O*-acétylgalactopyranose obtenu après chromatographie rapide a été plusieurs fois recristallisé dans l'éther permettant d'isoler les composés 1 α et 1 β purs.

Caractéristiques Physiques des 2,3,4,6-Tétra-*O*-acétyl-

D-galactopyranose (1)^{9a} : mélange $\alpha + \beta$: F 110-112 °C, $[\alpha]_D^{20} + 24^\circ \rightarrow +95,3^\circ$ (c 1, pyridine, 24 h). Les anomères 1 α et 1 β ont été obtenus purs par cristallisation fractionnée dans l'éther : 1 β F 125-126 °C, $[\alpha]_D^{20} + 24,5^\circ$ (c 1, chloroforme); 1 α : F 130-131 °C, $[\alpha]_D^{20} + 95^\circ$ (c 1, chloroforme). Rendement en $\alpha + \beta$: 75%.

D-glucopyranose (3)^{9a} : huile, $[\alpha]_D^{20} + 45,3^\circ \rightarrow 61,3^\circ$ (c 1, pyridine, 24 h). Rendement 77%.

D-mannopyranose (5)^{9a} : huile, $[\alpha]_D^{20} + 20,9^\circ$ (c 1, chloroforme). Rendement 65%.

et 2,3,4-Tri-*O*-acétyl-D-xylopyranose (7)^{9a} : F : 134-135 °C, $[\alpha]_D^{20} + 101^\circ \rightarrow +65,2^\circ$ (c 1, pyridine, 24 h). Rendement 80%.

Caractéristiques Physiques des 2,3,6,2',3',4',6'-Hepta-*O*-acétyl-

D-cellobiose (9)^{9b} : F : 201-202 °C, $[\alpha]_D^{20} + 20,8^\circ \rightarrow +20,3^\circ$ (c 1, pyridine, 24 h). Rendement 80%.

D-maltose (11)^{9b} : F : 180-181 °C, $[\alpha]_D^{20} + 120^\circ \rightarrow +118^\circ$ (c 1, pyridine, 24 h). Rendement 85%.

D-lactose (13) : mélange huileux, $[\alpha]_D^{20} + 30,3^\circ \rightarrow +30,5^\circ$ (c 1, pyridine, 24 h). Rendement 60%.

Synthèse des *Tert*-butyl Glycosides. A une solution du saccharide acétylé réducteur (1 mmole) dans le dichlorométhane (1,6 mL) sont ajoutés à froid l'acide sulfurique 36N (13 μ L) et l'isobutylène (1,6 mL). Le mélange est agité à température ambiante et la réaction suivie en ccm. Le milieu réactionnel est traité de deux manières selon l'objectif poursuivi.

a) Obtention du β -Glycoside. Le mélange réactionnel est neutralisé avec de la diisopropyl-éthylamine. Puis on laisse évaporer l'isobutylène à température ambiante. Le mélange réactionnel est lavé avec une solution aqueuse saturée d'hydrogénocarbonate de sodium, de l'eau, puis séchée sur sulfate de sodium et concentré. Le β -glycoside est isolé par chromatographie sur gel de silice.

b) Obtention de l' α -Glycoside. On laisse évaporer l'isobutylène, on suit en c.c.m. jusqu'à obtention prépondérante du glycoside α dans le milieu réactionnel. Puis ce dernier est neutralisé avec de la diisopropyléthylamine, lavé et isolé comme en a).-

Caractéristiques Physiques du *Tert*-butyl 2,3,4,6-Tétra-*O*-acétyl-

D-galactopyranoside (2)^s : rendement total 80% ; anomère α = F 90-91 °C, $[\alpha]_D^{20} + 137^\circ$ (c 1, chloroforme); anomère β : F 79-80 °C, $[\alpha]_D^{20} - 2^\circ$ (c 1, chloroforme).

D-glucopyranoside (4)^s : rendement 80% ; anomère α = F 68-70°C, $[\alpha]_D^{20} + 123^\circ$ (c 1, chloroforme); anomère β : F 143-144 °C, $[\alpha]_D^{20} - 10,3^\circ$ (c 1, chloroforme).

D-mannopyranoside (6)^s : rendement 74% ; anomère α : huile, $[\alpha]_D^{20} + 37^\circ$ (c 1, chloroforme). anomère β : huile, $[\alpha]_D^{20} - 14,8^\circ$ (c 1, chloroforme).

2,3,4-Tri-*O*-acétyl-D-xylopyranoside (8)^s : rendement 70% ; anomère α = F 109-110°C, $[\alpha]_D^{20} + 131^\circ$ (c 0,5, chloroforme); anomère β : F 130-131 °C, $[\alpha]_D^{20} - 39,5^\circ$ (c 1, chloroforme).

Caractéristiques Physiques du *Tert*-butyl 2,3,6,2',3',4',6'-Hepta-*O*-acétyl-

D-cellobioside (10)^s : rendement 87% ; anomère α : F. 199-200 °C, $[\alpha]_D^{20} + 39^\circ$ (c 1, chloroforme). anomère β : F. 201-203°C, $[\alpha]_D^{20} - 20^\circ$ (c 1, chloroforme).

D-maltoside (12)^s : rendement 75% ; anomère β : F.134-136 °C, $[\alpha]_D^{20} + 43^\circ$ (c 1, chloroforme).

D-lactoside (14)^s : Rendement 60% ; contrôle effectué sur le mélange des anomères.

Anomérisation de 2 α ou de 2 β . A une solution de 2 α ou 2 β (300 mg) dans le dichlorométhane (2 ml), on ajoute de H₂SO₄, 36N (12 μ L) à froid. On suit la réaction en ccm. Au bout de 2 heures, on neutralise avec de la diisopropyl éthylamine. Le milieu réactionnel est lavé avec une solution aqueuse saturée en bicarbonate, à l'eau, puis séchée sur sulfate de sodium et concentrée. Par chromatographie rapide, on obtient un mélange de 2 α et 2 β (α/β : 80/20).

REFERENCES

1. R. R. Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **25**, 212 (1986).
2. J. M. Lacombe, A. A. Pavia, et J. M. Rocheville, *Can. J. Chem.*, **59**, 82 (1981).
3. P. A. Risbood, L. A. Reed, et L. Goodman, *Carbohydr. Res.*, **88**, 245 (1981).
4. W. A. R. Van Heeswijk, H. G. J. Visser, et J. F. G. Vliegthart, *Carbohydr. Res.*, **58**, 494 (1977).
5. V. A. Derevitskaya, E. M. Klimov, S. A. Pogosyan, et N. K. Kochetkov, *Bull. Acad. Sci., USSR, Div. Chem. Sci.*, 1584 (1972).
6. B. Lindberg, *Acta Chim. Scand.*, **3**, 151 (1949).
7. B. Helferich, and W. Ost, *Chem. Ber.*, **95**, 2612 (1962).
8. J. M. Lacombe, N. Rakotomanomana et A. A. Pavia, *Carbohydr. Res.*, **181**, 246 (1988).

9. a. K. Watanabe, K. Itoh, Y. Araki et Y. Ishido, *Carbohydr. Res.*, **154**, 165 (1986);
b. T. Itoh, H. Takamura, K. Watanabe, Y. Araki et Y. Ishido, *Carbohydr. Res.*, **156**,
241 (1986); c. A. Nudelman, J. Herzog, H. E. Göttlieb, E. Keiman et J. Sterling,
Carbohydr. Res., **162**, 145 (1987).
10. G. Excoffier, D. Gagnaire et J. P. Utile, *Carbohydr. Res.*, **39**, 368 (1975).