

MARQUEURS À SPIN CONSTRUITS DIRECTEMENT SUR LE SQUELETTE CARBONÉ DE SUCRES*

JEAN M. J. TRONCHET†, EVA WINTER-MIHALY, KEMAL DEEN PALLIE, JOËLLE OJHA-PONCET

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

ET MICHEL GEOFFROY

Département de Chimie Physique de l'Université, 30, quai Ernest-Ansermet, CH-1211 Genève 4 (Suisse)

(Reçu le 19 novembre 1980; accepté le 10 février 1981)

ABSTRACT

Treatment of *aldehydo*-sugars with 2,3-bis(hydroxyamino)-2,3-dimethylbutane gave the corresponding 1,3-dihydroxyimidazolidines. Oxidation of these compounds gave, successively, unstable, free radicals having a 3-hydroxyimidazolidine 1-oxyl structure, then stable, free radicals having a 2-glycosyl-2-imidazoline 3-oxide 1-oxyl structure, which were reduced to stable 2-glycosyl-2-imidazoline 1-oxyl compounds. The orientation of the two last-named series of compounds around the σ bond between carbohydrate and heterocyclic residues that bears the radical centre is indicated by the value of the hyperfine coupling aH of the carbohydrate proton nearest to the nitrogenous heterocyclic residue. The study of numerous compounds of both series shows that the value of the hyperfine coupling depends greatly on the structure of the carbohydrate residue. A general explanation based on the preponderance of eclipsed forms and on the primary influence of steric hindrance due to the substituents of the carbohydrate residue is proposed. This study also gives some indirect information on the conformation of diamagnetic compounds that show little sterical difference, and about which 1H -n.m.r. spectroscopy does not provide useful information.

SOMMAIRE

L'action du 2,3-bis(hydroxyamino)-2,3-diméthylbutane sur des *aldéhydo*-sucres conduit aux 1,3-dihydroxyimidazolidines correspondantes dont l'oxydation fournit successivement des radicaux libres instables, de structure 3-hydroxyimidazolidine 1-oxyle, puis des radicaux libres stables, des 2-glycosyl-2-imidazoline 3-oxyle 1-oxyle ("nitronylnitroxydes"), réductibles en 2-glycosyl-2-imidazoline 1-oxyle ("imino-

*Recherche subventionnée par le Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique (subsides No 2-845-73, 2-383-75, 2-781-77 et 2-277-79). Dérivés C-glycosyliques: Partie XLI. Pour la partie XL, voir réf. 1.

†Auteur auquel doit être adressée la correspondance relative à cet article.

nitroxydes”) également stables. L’orientation des “nitronylnitroxydes” et des “iminonitroxydes” au niveau de la liaison σ intervenant entre la copule glucidique et l’hétérocycle portant le centre radicalaire est indiquée par la grandeur du couplage hyperfin aH affectant le proton de la copule glucidique le plus proche du groupe hétérocycle azoté. L’étude de nombreux composés de ces deux types montre que la valeur de ce couplage hyperfin est largement dépendante de la structure de la copule glucidique. Une explication générale des données obtenues basée sur une prépondérance des formes éclipsées et sur l’influence primordiale des gênes stériques provoquées par les substituants de la copule glucidique est proposée. Ce type d’étude apporte également des informations indirectes sur la conformation de composés diamagnétiques stériquement peu différents pour lesquels la r.m.n.- 1H ne fournit pas d’indication utilisable.

INTRODUCTION

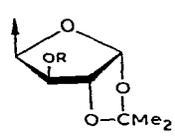
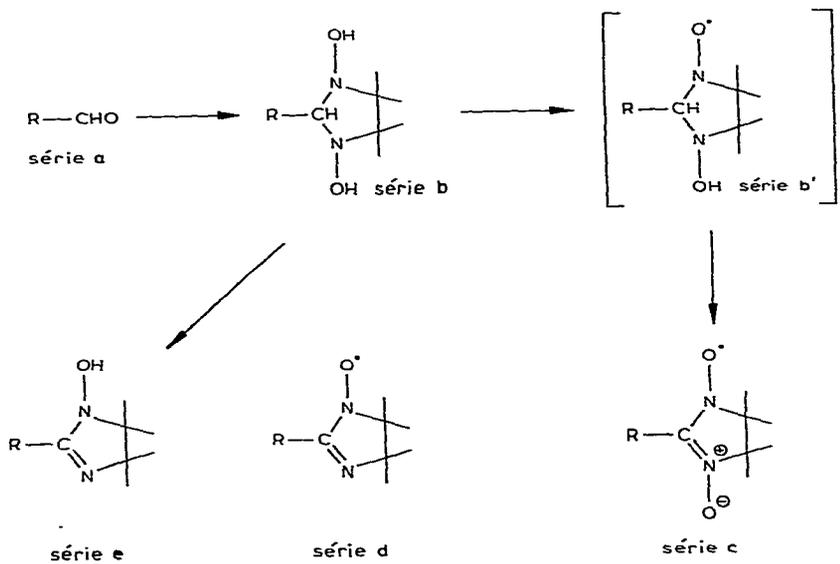
La grande sensibilité de la résonance électronique paramagnétique pour la détection des radicaux libres, la spécificité de cette technique et la richesse des informations qu’elle fournit quant à l’environnement physico-chimique de l’électron célibataire expliquent l’usage de plus en plus fréquent qui est fait des “marqueurs à spin” pour la compréhension des phénomènes biochimiques ou biologiques.

Le plus habituellement—et c’était la règle en chimie des sucres jusqu’à nos premières communications^{2,3}—on fixait sur la molécule à étudier, par l’intermédiaire d’une chaîne flexible comportant un ou plusieurs hétéroatomes, un groupement portant un “spin préformé”. Il s’agissait, en fait, d’une sorte de dérivatisation “à longue distance” qui interdisait tout couplage hyperfin entre le spin radicalaire et les noyaux de la molécule porteuse. On obtenait ainsi plus d’informations sur la mobilité globale de la molécule marquée dans son environnement que sur sa conformation.

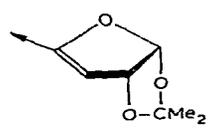
Nous décrivons ci-dessous des radicaux libres stables dont le site radicalaire (un groupe nitroxyde), directement inséré sur le squelette carboné de sucres, donne lieu à des couplages hyperfins avec la copule glucidique. Les informations conformationnelles ainsi obtenues peuvent être également utiles pour prévoir, par analogie, la conformation de dérivés C-glycosyliques diamagnétiques à exigences stériques voisines. Ces travaux ont fait l’objet de communications préliminaires^{2,3}.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

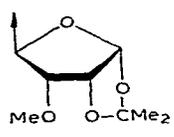
Les “nitronylnitroxydes” **1c–14c** et les “iminonitroxydes” **1d–14d** ont été préparés selon les techniques décrites par Ullmann *et al.*⁴, à partir des dihydroxyimidazolidines **1b–14b**, elles-mêmes obtenues en traitant les *aldéhydo*-sucres **1a–14a** par le 2,3-bis(hydroxyamino)-2,3-diméthylbutane. Les dihydroxyimidazolidines **1b–14b** sont préparées avec des rendements compris entre 27 et 89%, mais le plus souvent voisins de 60%. Dans la plupart des cas, cette réaction est compliquée par la formation—par élimination—de quantités variables de la monohydroxyimidazoline



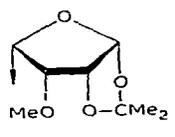
1 R = Me
2 R = CH₂Ph



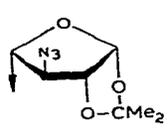
3



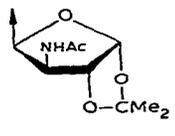
4



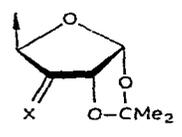
5



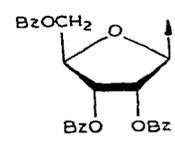
6



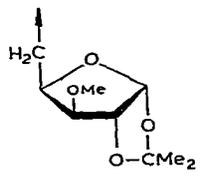
7



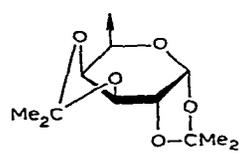
8 X = CH₂
9 X = CF₂



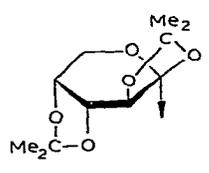
10



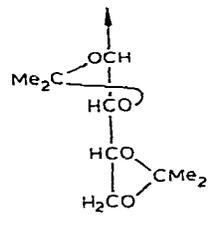
11



12



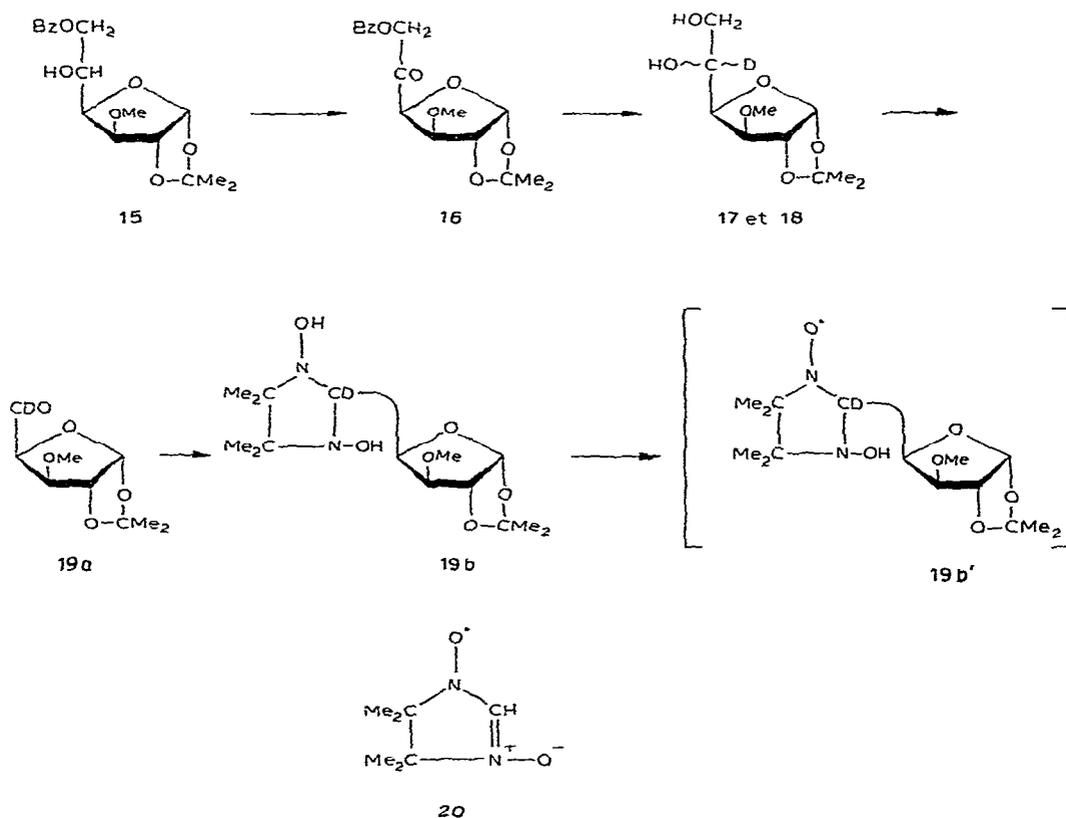
13



14

correspondante, l'importance de cette réaction parasite étant considérablement réduite lorsque la cyclocondensation est effectuée en milieu anhydre (méthanol). Ces dihydroxyimidazolidines sont généralement des produits cristallins, néanmoins parfois difficiles à isoler à l'état de pureté du fait de leur oxydabilité marquée. Leur spectre de masse comporte, outre les ions M^+ et $M^+ - Me^-$, des fragments de m/z 159 (dihydroxytétraméthylimidazolidinyle) et 84 (tétraméthyléthylène).

Les solutions de dihydroxyimidazolidines s'oxydent spontanément à l'air. Ainsi, une solution de **1b** dans un mélange hexane-acétate d'éthyle devient rose au cours du temps. Les cristaux formés au sein d'une telle solution sont paramagnétiques du fait de l'incorporation, lors de la cristallisation, de radicaux libres provenant de l'oxydation partielle de **1b**. Le spectre de r.p.e. d'une solution benzénique de ces cristaux se présente comme un doublet (aH 20,3 G) de triplets (aN 14,6 G) en accord avec la structure **1b'**. Après environ 12 h en solution, en présence d'air, **1b'** s'oxyde en **1c**. Bien que la formation d'intermédiaires du type de **1b'** ait été décrite⁵ en chimie aromatique (R = fluorophényl), nous avons confirmé la structure de **1b'** en préparant son analogue deutérié **19b'** à partir de **15** (réf. 6) qui est oxydé en **16** (réf. 6), lui-même réduit (aluminodeutériure de lithium) en mélange, non isolé, de **17** et **18** dont l'oxydation fournit l'aldéhydo-sucrose **19a**. Le spectre de r.p.e. de **19b'** se présente



comme un triplet de triplets (aN 14,6 G; aD 2,9 G), ce qui confirme la structure de **1b'**. Bien que la réaction d'oxydation ne soit certainement pas stéréospécifique et donc que **1b** et **19b** existent chacun comme un mélange de deux diastéréoisomères, leur spectre est simple, les différences entre les couplages hyperfins des isomères devant être plus faibles que la largeur des raies. Si le cycle imidazolidine était conformationnellement homogène, l'angle dièdre intéressant le proton H-2 et l'orbitale p de l'atome d'azote serait—selon la relation⁷ $aH \simeq 26 \cos^2 \theta$ —de 28°. Il est plus probable que la valeur mesurée soit la moyenne pondérée de couplages correspondant à différents conformères. On peut exclure un certain nombre de formes comme conformères prépondérants et il subsiste comme possibles ceux dans lesquels C-4 ou C-5 (ou les deux) sont situés hors du plan moyen du cycle (équilibre entre ⁴T₅ et ⁵T₄, ⁴E ou E₅). Du reste, l'analyse par diffraction des rayons X d'un radical spiro, le 2,2-pentaméthylène-4,4,5,5-tétraméthylimidazolidine 1,3-dioxyde⁸, a montré que les atomes de carbone C-4 et -5 se trouvaient l'un en-dessus, l'autre en-dessous du plan moyen du cycle.

La transformation en nitronylnitroxyde **1c** n'est pas la seule réaction que puisse donner **1b'** (ou **1b**). Sous l'effet d'une irradiation u.v. (lampe à vapeur de mercure haute pression Osram 500W/2) ou très lentement de façon spontanée, le doublet de triplets correspondant à **1b'** se transforme en un triplet indiquant la formation d'un nouveau radical nitroxyde de structure inconnue. Cette réaction est générale, mais, dans le cas particulier de **9**, le spectre de r.p.e. fait apparaître un couplage supplémentaire de 1,5 G avec un noyau de spin 1/2 (¹H ou ¹⁹F).

Les nitronylnitroxydes **1c–14c** sont obtenus avec des rendements généralement bons ou excellents par oxydation (dioxyde de plomb) des dihydroxyimidazolidines correspondantes. Ce sont généralement des solides cristallins violets, indéfiniment stables à -20°. Ils présentent des bandes d'absorption dans l'u.v.–visible à environ 317, 327, 526 et 570 nm, bandes qui sont actives en dichroïsme circulaire. La multiplicité et la complexité des effets chiroptiques rendent difficile leur utilisation pour des déterminations stéréochimiques. Leur spectre de masse comporte des fragments de *m/z* 157, 84 et 69 (triméthyléthényle). Un sous-produit habituel (5–18%) de la préparation des nitronylnitroxydes **1c–14c** est le radical libre **20**.

Les iminonitroxydes **1d–14d** sont préparés par réduction (nitrite de sodium) des nitronylnitroxydes correspondants. Ce sont des composés orangés, souvent cristallins, présentant des bandes d'absorption u.v.–visible à environ 263 et 500 nm. Leur s.m. comporte les fragments de *m/z* 84 et 69 et, occasionnellement 143 (hétérocycle azoté).

Les spectres de r.p.e. des nitronylnitroxydes et des iminonitroxydes ont été enregistrés dans le benzène. Les résultats en sont rassemblés dans les Tableaux I, II et III. Pour les nitronylnitroxydes, les deux atomes d'azote étant équivalents, les spectres obtenus sont constitués de 5 raies (dans les rapports d'intensité 1, 2, 3, 2, 1), chacune étant éventuellement divisée en 2 par le couplage (aH) avec le proton le plus proche de la copule glucidique. Pour les iminonitroxydes, aN-1 est environ le double de aN-3.

TABLEAU I

PARAMÈTRES SPECTROSCOPIQUES INDICATIFS DE LA CONFORMATION DES COMPOSÉS DES SÉRIES b, c et d

Reste glycosyle	Série b $J_{2,\alpha}$ (Hz)	Série c aH (G) (population de A)	Série d aH (G) (population de A)
1	8,3	1,2 (0,84)	1,8 (0,4)
2	8,0	1,1 (0,86)	1,9 (0,35)
3		?	≈ 0
4	5,2	0 (≈ 1)	0 (≈ 1)
5	9,0	2,1 (0,64)	1,6 (0,47)
6	7,0	≈ 0 (≈ 1)	≈ 0 (≈ 1)
7	8,9	1,5 (0,77)	1,5 (0,51)
8	3,0	≈ 0 (≈ 1)	≈ 0 (≈ 1)
9	≈ 2	≈ 0 (≈ 1)	≈ 0 (≈ 1)
10	4,5	≈ 0 (≈ 1)	≈ 0 (≈ 1)
11	5,2	1,5	≈ 0
	6,4	3,2	≈ 0
12	8,3	2,3 (0,6)	1,8 (0,39)
13			
14	?	≈ 0 (≈ 1)	≈ 0 (≈ 1)

TABLEAU II

PARAMÈTRES DE R.P.E. DES NITRONYLNITROXYDES 1c-14c EN SOLUTION DANS LE BENZÈNE

Composé	g	$aN-1 = aN-3$	aH	Γ^a
1c	2,0063	7,5	1,2	0,8
2c	2,0064	7,5	1,1	0,85
3c		7,0		0,08
4c	2,0066	7,3	≈ 0	1,0
5c	2,0065	7,3	2,1	0,75
6c	2,0066	7,3	≈ 0	0,9
7c ^b	2,0060	7,6	1,5	0,6
8c	2,0067	7,15	≈ 0	1,3
9c	2,0061	7,3	≈ 0	1,1
10c	2,0065	7,2	≈ 0	1,2
11c	2,0066	7,5	1,5 et 3,2	0,9
12c	2,0065	7,3	2,3	1,0
13c	2,0051	7,16		0,85
14c	2,0066	7,53	≈ 0	0,75

^aLes conditions de dégazage n'ayant pas été rigoureusement les mêmes pour tous les échantillons (barbotage d'argon ou d'azote), les largeurs des raies ne sont données qu'à titre indicatif. ^bEn solution dans l'eau.

TABLEAU III

PARAMÈTRES DE R.P.E. DES IMINONITROXYDES **1d-14d** EN SOLUTION DANS LE BENZÈNE

Composé	<i>g</i>	<i>aN-1</i>	<i>aN-3</i>	<i>aH</i>	Γ^a
1d	2,0060	9,4	4,1	1,8	0,7
2d	2,0059	9,4	4,1	1,9	0,9
3d	2,0059	8,7	4,4		1,2
4d	2,0061	8,8	4,3	≈ 0	0,9
5d	2,0059	9,5	4,0	1,6	0,9
6d^b	2,0063	8,8	4,2	≈ 0	1,2
7d^c	2,0056	9,1	4,4	1,5	0,6
8d	2,0062	9,0	4,2	≈ 0	1,3
9d	2,0054	9,1	4,15	≈ 0	1,5
10d	2,0068	8,8	4,3	≈ 0	1,2
11d	2,0060	8,7	4,25	≈ 0	1,3
12d	2,0058	10,0	4,3	1,8	0,8
13d	2,0059	8,5	4,25		0,8
14d	2,0060	8,2	4,09	≈ 0	1,2

^aLes conditions de dégazage n'ayant pas été rigoureusement les mêmes pour tous les échantillons (barbotage d'argon ou d'azote), les largeurs de raies ne sont données qu'à titre indicatif. ^bNon isolé à l'état de pureté. ^cEn solution dans l'eau.

Les couplages hyperfins *aH* sont compris entre 0 et 3 G. Ils sont manifestement sensibles à la nature de la copule glucidique, donc *a priori* utilisables pour des attributions de conformation.

Examinons d'abord le cas des nitronylnitroxydes, le plus simple du fait de la symétrie de l'hétérocycle azoté. Au niveau de la liaison σ entre la copule glucidique et le cycle azoté, six conformations peuvent être envisagées: 3 conformations classiques éclipsées A, B et B', la dernière étant dans la plupart des cas stériquement interdite et trois conformations "décalées", C, D et D', dans lesquelles l'orbitale p de C-2 éclipse l'un des substituants de C- α . La conformation D' doit être stériquement interdite dans de nombreux cas. Le dépendance angulaire des couplages hyperfins est bien connue^{7,9}. En l'occurrence, elle est donnée par l'équation $aH = \langle 4 + 50 \cos^2\theta \rangle \rho$ où ρ représente la densité de spin sur le carbone C-2 et θ l'angle entre l'orbitale p_z de C-2 et la projection sur C-2 selon C- α -C-2 de la liaison H-C- α . Les valeurs de ρ ayant été déterminées⁴ pour les nitronylnitroxydes (0,12) et les iminonitroxydes (0,067), il est facile de calculer *aH* pour chacune des conformations A à D'. Les valeurs obtenues ont été reportées sur le Schéma 1 et nous avons rassemblé dans le Tableau I les valeurs des couplages intéressant le proton H- α dans les séries **b**, **c** et **d**. La fréquence des couplages nuls ou très faibles dans les séries **b** et **c** indique que la conformation A participe à l'équilibre conformationnel et qu'on peut en tout cas exclure que seules des conformations des types C, D et D' soient représentées à l'équilibre.

Un autre argument en faveur de la prépondérance des formes éclipsées est fourni par l'examen du spectre de r.p.e. du composé **11c** pour lequel deux couplages sont disponibles (aH 1,5 et 3,2 G). L'examen des modèles moléculaires indique que, des trois conformères éclipsés possibles, les deux de loin les plus probables, pour des raisons stériques, sont ceux dans lesquels le cycle azoté éclipse l'un des deux atomes

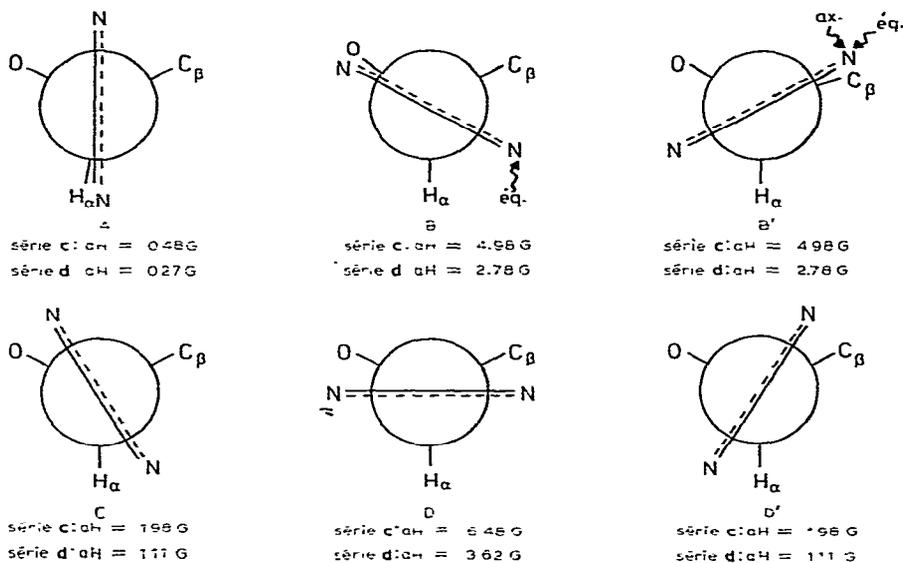


Schéma 1

d'hydrogène portés par C- α . Si, pour vérifier l'hypothèse selon laquelle ces deux seules conformations seraient représentées à l'équilibre, on calcule la population p du conformère dans lequel $H_{pro-R-\alpha}$ est éclipsé en supposant que $aH_{pro-S-\alpha}$ est égal à 3,2 G et $aH_{pro-R-\alpha}$ à 1,5 G, on obtient respectivement pour p les valeurs de 0,6 et 0,77 (moyenne 0,69). En inversant les attributions, on obtient des valeurs de 0,40 et 0,23 (moyenne 0,31) correspondant alors à la population p' ($1 - p$) du second conformère. Si l'on calcule les populations p et p' sans faire l'hypothèse qu'elles sont exclusives, on obtient des valeurs de 0,62 pour p et 0,24 pour p' , valeurs très proches de celles calculées en supposant que l'équilibre s'établit entre p , p' et le troisième conformère éclipsé p'' (p 0,6, p' 0,23, p'' 0,17). Un équilibre qui s'établirait entre p , p' et p'' (le plus stable des conformères décalés, plan du cycle et bissectrice de $H-C-\alpha-H$ perpendiculaires) conduirait aux populations suivantes: p 0,44, p' 0,06, p'' 0,5. Cette situation semble peu probable, rien ne justifiant une telle différence de stabilité entre les deux conformères dans lesquels le cycle éclipse un atome d'hydrogène. L'hypothèse d'un équilibre intervenant exclusivement entre des formes "décalées" des types C, D, D' n'est pas en accord avec le fait que les deux couplages $aH-\alpha$ sont différents. En effet, la conformation qui devrait être privilégiée (plan du cycle azoté perpendiculaire à la projection de la bissectrice de l'angle $H_{pro-R-\alpha}-C-H_{pro-S-\alpha}$, modèles molé-

culaires) conduit à des valeurs identiques pour $aH_{pro-R-\alpha}$ et $aH_{pro-S-\alpha}$, tandis que les deux autres conformations devraient être sensiblement iso-énergétiques.

L'hypothèse la plus satisfaisante est donc que les conformères éclipsés soient plus stables que les conformères décalés.

L'influence de variations dans la structure de la copule glucidique sur l'équilibre conformationnel est également en faveur de la prépondérance des formes éclipsées. On note en effet (Tableau I) une corrélation directe frappante, *a priori* inattendue, entre $J_{2,x}$ des dihydroxyimidazolidines et aH des nitronylnitroxydes correspondants. Si l'on examine la série des 1,2-*O*-isopropylidène-furanoses **1b-9b** et **1c-9c**, on arrive à la conclusion suivante: Les trois conformations les plus stables des dihydroxyimidazolidines E, F et G (représentées pour les composés de la série D **1, 2, 4, 7, 8** et **9**, mais valables *mutatis mutandis* pour ceux de la série L) (Schéma 2) présentent des zones où les compressions stériques sont le plus critiques. Ces "zones critiques" sont repérées sur les schémas par des flèches ondulées, les symboles ax ou éq. précisant si la compression stérique peut intervenir dans la zone axiale, en particulier substituant axial sur l'atome voisin (C- β) ou la zone équatoriale (substituant équatorial sur C- β).

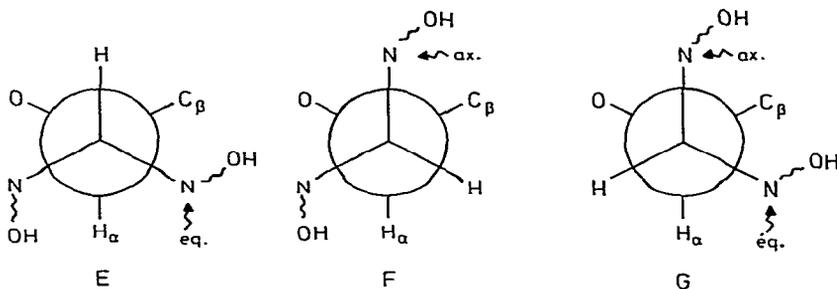


Schéma 2

Ainsi, la présence d'un substituant axial comme dans le cas de **1b, 2b** ou **7b** interdit les conformères F et G ce qui conduit à une large prépondérance de E et à une valeur élevée de $J_{2,x}$. Le conformère B des nitronylnitroxydes possède le même type d'exigence stérique critique que E et participera donc à l'équilibre conformationnel des nitronylnitroxydes correspondants **1c, 2c, 3c** d'où des valeurs élevées de aH . Des groupements équatoriaux comme dans **4, 8** et **9** défavorisent E et G donnant la prépondérance à F, soit une faible valeur de $J_{2,x}$. Ces mêmes groupements interdisent la conformation B des nitronylnitroxydes conduisant à des valeurs nulles de aH . La conformation A des nitronylnitroxydes peu sensible à la présence d'un substituant axial ou *a fortiori* à celle d'un groupe équatorial est toujours prépondérante.

Lorsqu'on passe du nitronylnitroxyde à l'iminoxyde correspondant, on note que dans le cas d'interaction équatoriale la population de B n'augmente pas alors qu'elle s'accroît considérablement en cas d'interaction axiale. Ceci implique que dans le conformère B l'atome d'oxygène de l'hétérocycle azoté des iminoxydes soit exclusivement en position décalée, la disposition dans laquelle cet atome éclipserait la liaison C- α -O étant sans doute interdite pour des raisons stéréoélectroniques

d'où également la faible abondance de B même dans le cas des nitronylnitroxydes sans interaction équatoriale.

L'absence de couplage aH mesurable dans le spectre de **11d** n'est que partiellement expliquée par la médiocre résolution du spectre.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Méthodes générales. — Voir Réf. 10. Solvants de migration: acétate d'éthyle-hexane 1:1 (A), 3:1 (B), 2:1 (C); acétate d'éthyle-méthanol 2:1 (D); acétate d'éthyle (E); éther-hexane 5:1 (F), 3:1 (G); éther-méthanol-hexane 30:3:11 (H).

Les spectres r.p.e. ont été obtenus soit avec un spectromètre Jeol ME-IX, soit avec un appareil Varian E-9. Ces deux instruments travaillent en modulation de champ à 100 KHz et la calibration du champ magnétique est réalisée à l'aide d'une sonde r.m.n. La valeur de g est déterminée, dans le premier cas à l'aide d'un échantillon interne polycristallin de DPPH (g 2,0036), dans le deuxième cas en mesurant la fréquence du klystron à l'aide d'un oscillateur de transfert HP 540B et d'un fréquencesmètre Racal 9839. Tous les échantillons sont dégazés par barbotage d'azote ou d'argon. Les paramètres de r.p.e. des nitronylnitroxydes et ceux des iminonitroxydes sont rassemblés dans les Tableaux II et III respectivement, leurs spectres u.v.-visible dans les Tableaux IV et V.

1,3-Dihydroxy-2-(1,2-O-isopropylidène-3-O-méthyl- α -D-xylo-tétrofuranos-4-yl)-4,4,5,5-tétraméthylimidazolidine (1b). — Une suspension de 1,2-O-isopropylidène-3-O-méthyl- α -D-xylo-pentodialdo-1,4-furanose¹¹ (**1a**) (1 g, 4,9 mmol), de sulfate de 2,3-bis(hydroxyammonio)-2,3-diméthylbutane¹² (1.8 g, 7,35 mmol) et d'acétate de

TABLEAU IV

ABSORPTION DANS L'U.V.-VISIBLE DES NITRONYLNITROXYDES **1c-14c** EN SOLUTION DANS L'ÉTHANOL

Composé	λ_{max}^a (ϵ)
1c	529 (810), 322 (10 160), 223 (1660)
2c	529 (670), 321 (6700), 260 (840)
3c	710 (50), 650 (180), 596 (230), 560 (180), 350 (8650), 333 (6670), 278 (5770), 271 (6760), 233 (2070)
4c	574 (510), 536 (710), 500 (500), 326 (24 800), 314 (15 400)
5c	550 (1290), 526 (1310), 317 (17 900)
6c	540 (670), 329 (22 900), 317 (15 300)
7c	528 (570), 325 (12 600), 316 (9300)
8c	528 (430) 323 (17 100), 313 (10 800)
9c	534 (820), 325 (35 660), 314 (23 570)
10c	530 (440), 326 (8300), 314 (4770)
11c	558 (1300), 315 (13 140)
12c	550 (1200), 526 (1200), 317 (7550)
13c	548 (120), 327 (5150), 313 (3180)
14c	545 (810), 327 (7400), 318 (5340)
20	520 (130), 319 (25 100), 309 (18 000)

^aEn nm.

TABLEAU V

ABSORPTION DANS L'U.V.-VISIBLE DES IMINONITROXYDES **1d-14d** EN SOLUTION DANS L'ÉTHANOL

Composé	λ_{max}^a (ϵ)
1d	500 (96), 263 (6650)
2d	500 (1), 263 (4050)
3d	516 (120), 476 (220), 447 (120), 284 (4530), 241 (6640)
4d	570 (10), 386 (450), 273 (9350)
5d	500 (20), 263 (6380)
7d	500 (10), 266 (4890)
8d	526 (30), 380 (340), 325 (500), 312 (170), 270 (6040), 218 (420)
9d	514 (20), 269 (6620)
10d	530 (290), 490 (390), 466 (280), 271 (16 400), 260 (19 200)
11d	272 (3424)
12d	497 (20), 254 (4050)
13d	480 (200), 269 (4070)
14d	486 (150), 271 (2550)

^aEn nm.

sodium (2 g, 24,3 mmol) dans 20 mL de méthanol est maintenue sous agitation, à l'abri de la lumière, pendant 12 h à la température ambiante. Après ce temps, les sels sont filtrés sur Célite, rincés avec du méthanol (2 × 10 mL) et le filtrat est évaporé à sec. Le résidu est repris par le chloroforme (20 mL) et l'on observe la précipitation des sels que l'on filtre. Le filtrat est évaporé à sec et le résidu cristallise spontanément. La récrystallisation est effectuée dans l'hexane-éther et l'on obtient 1,46 g (89 %) de **1b**, p.f. 136,2–136,8°, $[\alpha]_D^{23} -36^\circ$ (c 1,0, chloroforme); c.c.m.: R_F 0,35 (Solv. A); ν_{max}^{KBr} 3496 et 3367 (OH), 1385 et 1374 cm^{-1} (CMe₂); r.m.n.-¹H (90 MHz): δ 5,96 (d, 1 H, $J_{1,2}$, 3,8 Hz, H-1'), 4,60 (d, 1 H, H-2'), 4,31 (d, 1 H, $J_{2,4}$, 8,3 Hz, H-2), 4,19 (dd, 1 H, $J_{3,4}$, 2,2 Hz, H-4'), 3,92 (d, 1 H, H-3'), 3,43 (s, 3 H, OMe), 1,50, 1,33 et 1,11 (3 s, 3,3 et 12 H, CMe₂); s.m.: m/z 332 (14) (M⁺), 317 (4) (M⁺ - Me⁻), 242 (30), 184 (12), 159 (100), 98 (7), 87 (7), 84 (19), 83 (14), 70 (8).

Anal. Calc. pour C₁₅H₂₈N₂O₆: C, 54,20; H, 8,49; N, 8,43. Trouvé: C, 54,24; H, 8,59; N, 8,52.

2-(1,2-O-Isopropylidène-3-O-méthyl- α -D-xylo-tétrofuranos-4-yl)-4,4,5,5-tétraméthyl-2-imidazoline 3-oxyde 1-oxyde (**1c**). — Une solution de **1b** (100 mg, 0,3 mmol) et du dioxyde de plomb (720 mg, 3 mmol) dans du chloroforme (10 mL) sont agités pendant 2 h à la température ambiante. Après ce temps, on filtre sur Célite et évapore le solvant. On obtient après c.c.p. (Solv. A) 68 mg (69 %) de **1c**, sirop; c.c.m.: R_F 0,39 (Solv. B); λ_{max}^{EtOH} 529 (810), 322 (10160), 223 (1655); ν_{max}^{film} 1590 (C=N), 1390 et 1374 cm^{-1} (CMe₂); s.m.: m/z 314 (6) (M⁺ - Me⁻), 250 (15), 173 (45), 149 (35), 139 (25), 111 (23), 92 (31), 85 (51), 84 (68), 83 (49), 69 (100).

Anal. Calc. pour C₁₅H₂₅N₂O₆: C, 54,70; H, 7,65; H, 8,50. Trouvé: C, 54,60; H, 7,75; N, 8,40.

2-(1,2-O-Isopropylidène-3-O-méthyl- α -D-xylo-tétrofuranos-4-yl)-4,4,5,5-tetra-

méthyl-2-imidazoline 1-oxyle (1d). — On dissout **1c** (220 mg, 0,67 mmol) dans le *N,N*-diméthylformamide (10 mL) et ajoute du nitrite de sodium (500 mg, 7,2 mmol) et 3 gouttes d'acide chlorhydrique concentré. Le mélange est chauffé pendant 2 h à 50°; la couleur initialement grenat devient orange. Après refroidissement, la solution est diluée avec du benzène (60 mL) et agitée avec du dioxyde de plomb (4 g, 16,7 mmol) pendant 5 min à la température ambiante. Après filtration et concentration, le résidu est soumis à une c.c.p. (Solv. *B*). On obtient 100 mg (48 %) de **1d**, sirop, $[\alpha]_D^{23} -24^\circ$ (*c* 2,0, chloroforme); c.c.m.: R_F 0,35 (Solv. *B*); $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 500 (95), 263 (6650); ν_{\max}^{film} 1610 (C=N), 1385 et 1375 cm^{-1} (CMe₂); s.m.: m/z 313 (13) (M⁺), 298 (9) (M⁺ - Me⁻), 249 (12), 198 (10), 173 (12), 114 (60), 85 (67), 84 (96), 83 (100), 69 (33).

Anal. Calc. pour C₁₅H₂₅N₂O₅: C, 57,49; H, 8,04; N, 8,94. Trouvé: C, 57,41; H, 8,25; N, 8,99.

2-(3-O-Benzyl-1,2-O-isopropylidène- α -D-xylo-tétrofuranos-4-yl)-1,3-dihydroxy-4,4,5,5-tétraméthylimidazolidine (2b). — Le 3-*O*-benzyl-1,2-*O*-isopropylidène- α -D-xylo-pentodialdo-1,4-furanose¹³ (**2a**) (1 g, 3,6 mmol) et le sulfate de 2,3-bis(hydroxyammonio)-2,3-diméthylbutane (1,3 g, 5,4 mmol) sont traités comme décrit pour la préparation de **1b**. On obtient après c.c.p. (Solv. *A*) 800 mg (54,4 %) de **2b**, qui est recristallisé (acétate d'éthyle-hexane), p.f. 151,5–153°, $[\alpha]_D^{25} -35,7^\circ$ (*c* 0,9, chloroforme); c.c.m.: R_F 0,75 (Solv. *A*); $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 213 (4400); ν_{\max}^{KBr} 3520 et 3460 (OH), 1387 et 1376 cm^{-1} (CMe₂); r.m.n.-¹H (90 MHz): δ 7,32 (s, 5 H, Ph), 5,96 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 3,9 Hz, H-1'), 4,70 (système AB, 1 H, $J_{A,B}$ 11,7 Hz, CH₂Ph), 4,51 (système AB, 1 H, CH₂Ph), 4,60 (d, 1 H, H-2'), 4,49 (d, 1 H, $J_{2,4'}$ 8 Hz, H-2), 4,21 (dd, 1 H, $J_{3,4'}$ 2,8 Hz, H-4'), 4,13 (d, 1 H, H-3'), 1,49, 1,32, 1,16 et 1,07 (4 s, 3,3,3 et 9 H, CMe₂); s.m.: m/z 408 (3) (M⁺), 393 (1) (M⁺ - Me⁻), 318 (5), 260 (1), 249 (1), 160 (2), 159 (100), 158 (3), 156 (1), 143 (2), 91 (2).

Anal. Calc. pour C₂₁H₃₂N₂O₆: C, 61,75; H, 7,90; N, 6,86. Trouvé: C, 61,69; H, 7,94; N, 7,00.

2-(3-O-(Benzyl-1,2-O-isopropylidène- α -D-xylo-tétrofuranos-4-yl)-4,4,5,5-tétraméthyl-2-imidazoline 3-oxyle 1-oxyle (2c). — Une solution de **2b** (724 mg, 1,77 mmol) et du dioxyde de plomb (5 g, 21 mmol) sont traités comme décrit pour la préparation de **1c**. On obtient après c.c.p. (Solv. *C*) 544 mg (76 %) de **2c**, sirop, c.c.m.: R_F 0,64 (Solv. *C*); $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 529 (670), 321 (6700), 260 (840), 211 (8940); ν_{\max}^{film} 1605 (C=N), 1400 et 1367 cm^{-1} (CMe₂); s.m.: m/z 405 (2) (Me⁺), 390 (3) (M⁺ - Me⁻), 284 (22), 277 (44), 92 (100), 91 (89), 85 (67), 83 (100), 77 (27), 73 (33), 43 (56), 41 (67).

Anal. Calc. pour C₂₁H₂₉N₂O₆: C, 62,21; H, 7,21; N, 6,91. Trouvé: C, 62,15; H, 7,31; N, 6,86.

2-(3-O-Benzyl-1,2-O-isopropylidène- α -D-xylo-tétrofuranos-4-yl)-4,4,5,5-tétraméthyl-2-imidazoline 1-oxyle (2d). — Une solution de **2c** (544 mg, 1,34 mmol) et de nitrite de sodium (1,3 g, 18,8 mmol) est traitée comme décrit pour la préparation de **1d**. On obtient après c.c.p. (Solv. *A*) 306 mg (59 %) de **2d**, sirop, $[\alpha]_D^{23} -32^\circ$ (*c* 0,8, chloroforme); c.c.m.: R_F 0,3 (Solv. *A*); $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 500 (1), 263 (4050), 212 (10740), ν_{\max}^{film} 1631 (C=N), 1387 et 1377 cm^{-1} (CMe₂); s.m.: m/z 389 (16) (M⁺), 374 (3)

($M^{\ddagger} - Me^{\cdot}$), 284 (6), 279 (6), 167 (9), 119 (19), 114 (9), 91 (45), 84 (100), 69 (12).

Anal. Calc. pour $C_{21}H_{29}N_2O_5$: C, 64,76; H, 7,51; N, 7,19. Trouvé: C, 64,52; H, 7,67; N, 7,17.

2-(3-Désoxy-1,2-O-isopropylidène- α -D-glycéro-tétr-3-énofuranos-4-yl)-1-hydroxy-4,4,5,5-tétraméthyl-2-imidazoline (3e). — Le 3-désoxy-1,2-O-isopropylidène- α -D-glycéro-pent-3-éno-dialdo-1,4-furanose¹⁴ (3a) (200 mg, 1,2 mmol) et du sulfate de 2,3-bis(hydroxyammonio)-2,3-diméthylbutane (350 mg, 1,44 mmol) sont traités comme décrit pour la préparation de 1b. On obtient après c.c.p. (Solv. D), au lieu de la dihydroxyimidazolidine attendue, 155 mg (45 %) de 3e, obtenu également comme produit secondaire lors de la synthèse de 6b, p.f. 169–170°. $[\alpha]_D^{28} + 121^{\circ}$ (c 0,9, chloroforme); c.c.m.: R_F 0,5 (Solv. D); λ_{max}^{EtOH} 338 (3420), 253 (4380); ν_{max}^{KBr} 3215 (OH), 1653 et 1567 (C=C et C=N conjuguées), 1385 et 1355 cm^{-1} (CMe₂); r.m.n.-¹H (90 MHz): δ 6,83 (d, 1 H, $J_{2',3'}$, 2,7 Hz, H-3'), 6,04 (d, 1 H, $J_{1',2'}$, 5,2 Hz, H-1'), 5,43 (dd, 1 H, H-2'), 4,28 (s él. échangeable avec D₂O, 1 H, OH), 1,45, 1,31 et 1,27 (3 s, 6,6 et 6 H, CMe₂); s.m.: m/z 282 (39) (M^{\ddagger}), 267 (20) ($M^{\ddagger} - Me^{\cdot}$), 224 (100), 207 (27), 195 (12), 125 (12), 100 (10), 84 (24), 83 (29), 58 (98).

Anal. Calc. pour $C_{14}H_{22}N_2O_4$: C, 59,56; H, 7,85; N, 9,92. Trouvé: C, 59,59; H, 8,06; N, 9,84.

2-(3-Désoxy-1,2-O-isopropylidène- α -D-glycéro-tétr-3-énofuranos-4-yl)-4,4,5,5-tétraméthyl-2-imidazoline 3-oxyde 1-oxyde (3c). — Ce produit a été obtenu comme produit secondaire lors de la synthèse de 6c à partir de 6b avec 16 % de rendement. p.f. 133,8–135,1°; c.c.m.: R_F 0,65 (Solv. E); λ_{max}^{EtOH} 710 (50) 650 (185), 596 (230), 560 (180), 350 (8650), 333 (6670), 278 (5770), 271 (6760), 233 (2070); ν_{max}^{KBr} 1610 (C=N), 1372 et 1359 cm^{-1} (CMe₂); s.m.: m/z 297 (40) (M^{\ddagger}), 282 (8) ($M^{\ddagger} - Me^{\cdot}$), 240 (22), 239 (50), 157 (13), 124 (23), 84 (100), 83 (20), 69 (30), 43 (31), 41 (10).

Anal. Calc. pour $C_{14}H_{21}N_2O_5$: C, 56,55; H, 7,12; N, 9,42. Trouvé: C, 56,85; H, 6,86; N, 9,56.

2-(3-Désoxy-1,2-O-isopropylidène- α -D-glycéro-tétr-3-énofuranos-4-yl)-4,4,5,5-tétraméthyl-2-imidazoline 1-oxyde (3d). — À une solution de 3e (160 mg, 0,57 mmol) dans du chloroforme (15 mL), on ajoute du dioxyde de plomb (1,3 g, 5,6 mmol) et, maintient sous agitation à la température ambiante pendant 2 h. Après ce temps, on filtre et évapore le solvant. On obtient après recristallisation (hexane-acétate d'éthyle) 130 mg (84 %) de 3d, p.f. 99–101°, $[\alpha]_D^{21} - 121^{\circ}$ (c 0,5, chloroforme); c.c.m.: R_F 0,45 (Solv. A); λ_{max}^{EtOH} 516 (115), 476 (220), 447 (115), 284 (4530), 241 (6640); ν_{max}^{KBr} 1645 et 1527 (C=C et C=N conjugués), 1387, 1379 et 1370 cm^{-1} (CMe₂); s.m.: m/z 266 (38) ($M^{\ddagger} - Me^{\cdot}$), 225 (40), 224 (100), 207 (76), 136 (30), 125 (32), 84 (40), 58 (77), 44 (39), 43 (57).

Anal. Calc. pour $C_{14}H_{21}N_2O_4$: C, 59,77; H, 7,52; N, 9,96. Trouvé: C, 59,71; H, 7,68; N, 10,02.

1,3-Dihydroxy-2-(1,2-O-isopropylidène-3-O-méthyl- α -D-ribo-tétrofuranos-4-yl)-4,4,5,5-tétraméthylimidazolidine (4b). — Du 1,2-O-isopropylidène-3-O-méthyl- α -D-ribo-pentodialdo-1,4-furanose¹⁵ (4a) (1 g, 4,9 mmol) et du sulfate de 2,3-bis(hydroxylammonio)-2,3-diméthylbutane (1,5 g, 7,35 mmol) sont traités comme décrit pour la

préparation de **1b**. On obtient après c.c.p. (Solv. *E*) 1,34 g (82 %) de **4b**, sirop, $[\alpha]_D^{24} + 36,5^\circ$ (*c* 1,5, chloroforme); c.c.m.: R_F 0,75 (Solv. *E*); ν_{\max}^{KBr} 3440 (OH), 1385 et 1375 cm^{-1} (CMe₂); r.m.n.-¹H (90 MHz): δ 6,30 (m, 2 H, 2 OH), 5,80 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 3,7 Hz, H-1'), 4,69 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 4,1 Hz, H-2'), 4,12 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 8,1 Hz, H-4'), 4,00 (d, 1 H, $J_{2,4'}$ 5,2 Hz, H-2), 3,76 (dd, 1 H, H-3'), 3,50 (s, 3 H, OMe), 1,59, 1,36, 1,14, 1,09 et 1,04 (5 s, 3,3,6,3 et 3 H, CMe₂); s.m.: m/z 332 (10) (M⁺), 317 (8) (M⁺ - Me⁻), 242 (32), 184 (10), 159 (100), 158 (22), 87 (10), 84 (17), 83 (12), 61 (10), 45 (13), 43 (75).

Anal. Calc. pour C₁₅H₂₈N₂O₆: C, 54,20; H, 8,49; N, 8,43. Trouvé: C, 54,12; H, 8,63; N, 8,35.

2-(1,2-O-Isopropylidène-3-O-méthyl- α -D-ribo-tétrofuranos-4-yl)-4,4,5,5-tétraméthyl-2-imidazoline 3-oxyle 1-oxyle (**4c**). — Une solution de **4b** (250 mg, 0,75 mmol) et du dioxyde de plomb (1,6 g, 6,7 mmol) sont traités comme décrit pour la préparation de **1c**. On obtient après recristallisation (éther-éther de pétrole) 210 mg (85 %) de **4c**, p.f. 109,4–112,7°; c.c.m.: R_F 0,55 (Solv. *E*); $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 574 (510), 536 (715), 500 (500), 326 (24800), 314 (15400), 215 (2860); ν_{\max}^{KBr} 1380 cm^{-1} (CMe₂); s.m.: m/z 329 (8) (M⁺), ... 314 (2) (M⁺ - Me⁻), 157 (10), 114 (9), 85 (21), 84 (100), 83 (18), 69 (19), 56 (7), 55 (7), 43 (12).

Anal. Calc. pour C₁₅H₂₅N₂O₆: C, 54,70; H, 7,65; N, 8,50. Trouvé: C, 54,73; H, 7,58; N, 8,44.

2-(1,2-O-Isopropylidène-3-O-méthyl- α -D-ribo-tétrofuranos-4-yl)-4,4,5,5-tétraméthyl-2-imidazoline 1-oxyle (**4d**). — Une solution de **4c** (120 mg, 0,36 mmol) et du nitrite de sodium (378 mg, 5,5 mmol) sont traités comme décrit pour la préparation de **1d**, mais seulement pendant 15 min et à 20°. On obtient après recristallisation (hexane) 75 mg (66 %) de **4d**, p.f. 68,6–69,5°, $[\alpha]_D^{23} + 122,2^\circ$ (*c* 0,45, chloroforme); c.c.m.: R_F 0,45 (Solv. *E*); $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 510 (15), 386 (450), 273 (9350), 204 (1980); ν_{\max}^{KBr} 1590 (C=N), 1380 et 1375 cm^{-1} (CMe₂); s.m.: m/z 313 (3) (M⁺), ... 298 (3) (M⁺ - Me⁻), 255 (4), 249 (6), 173 (4), 144 (15), 87 (5), 85 (7), 84 (100), 83 (6), 69 (15), 56 (4).

Anal. Calc. pour C₁₅H₂₅N₂O₅: C, 57,49; H, 8,04; N, 8,94. Trouvé: C, 57,67; H, 8,34; N, 9,02.

1,3-Dihydroxy-2-(1,2-O-isopropylidène-3-O-méthyl- β -L-lyxo-tétrofuranos-4-yl)-4,4,5,5-tétraméthylimidazolidine (**5b**). — Le 1,2-O-isopropylidène-3-O-méthyl- β -L-lyxo-pentodialdo-1,4-furanose⁶ (**5a**) (1 g, 4,9 mmol) et le sulfate de 2,3-bis(hydroxy-ammonio)-2,3-diméthylbutane (1,2 g, 4,9 mmol) sont traités comme décrit pour la préparation de **1b**. On obtient après c.c.p. (Solv. *E*) 1,46 g (89 %) de **5b** qui est recristallisé (éther-hexane), p.f. 123,5–124,2°, $[\alpha]_D^{22} - 22,3^\circ$ (*c* 1,7, chloroforme); c.c.m.: R_F 0,5 (Solv. *E*); ν_{\max}^{KBr} 3440 et 3240 (OH), 1380, 1375 et 1360 cm^{-1} (CMe₂); r.m.n.-¹H (90 MHz): δ 5,80 (s, 1 H, OH), 5,77 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 4,1 Hz, H-1'), 5,26 (s, 1 H, OH), 4,73 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 4,7 Hz, H-2'), 4,58 (d, 1 H, $J_{2,4'}$ 9 Hz, H-2), 4,18 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 6,9 Hz, H-4'), 4,07 (dd, 1 H, H-3'), 3,58 (s, 3 H, OMe), 1,70, 1,32, 1,18 et 1,09 (4 s, 3,3,6 et 6 H, CMe₂); s.m.: m/z ... 332 (7) (M⁺), ... 317 (5) (M⁺ - Me⁻),

278 (8), 277 (15), 274 (13), 257 (13), 242 (14), 160 (8), 159 (100), 158 (8), 84 (10), 83 (14).

Anal. Calc. pour $C_{15}H_{28}N_2O_6$: C, 54,20; H, 8,49; N, 8,43. Trouvé: C, 54,34; H, 8,49; N, 8,48.

2-(1,2-O-Isopropylidène-3-O-méthyl-β-L-lyxo-tétrofuranos-4-yl)-4,4,5,5-tétraméthyl-2-imidazoline 3-oxyde 1-oxyde (**5c**). — Une solution de **5b** (800 mg, 2,4 mmol) et du dioxyde de plomb (5 g, 21 mmol) sont traités comme décrit pour la préparation de **1c**. On obtient après cristallisation (éther-éther de pétrole) 750 mg (95%) de **5c**, p.f. 129,5–133,0°; c.c.m.: R_F 0,6 (Solv. C); λ_{\max}^{EtOH} 550 (1290), 526 (1310), 317 (17900), 208 (1450); ν_{\max}^{KBr} 1380 et 1375 cm^{-1} (CMe₂); s.m.: m/z 329 (16) (M⁺), ... 314 (5) (M⁺ – Me[•]), 157 (10), 114 (15), 85 (35), 84 (100), 83 (11), 79 (22), 58 (11), 43 (11), 41 (12).

Anal. Calc. pour $C_{15}H_{25}N_2O_6$: C, 54,70; H, 7,65; N, 8,50. Trouvé: C, 54,75; H, 7,58; N, 8,51.

2-(1,2-O-Isopropylidène-3-O-méthyl-β-L-lyxo-tétrofuranos-4-yl)-4,4,5,5-tétraméthyl-2-imidazoline 1-oxyde (**5d**). — Une solution de **5c** (300 mg, 0,91 mmol) et du nitrite de sodium (960 mg, 13,9 mmol) sont traités pendant 25 min comme décrit pour la préparation de **1d**. On obtient après c.c.p. (Solv. A) et cristallisation (éther de pétrole) 141 mg (49%) de **5d**, p.f. 84,5–85,1°, $[\alpha]_D^{22}$ –220° (*c* 0,6, chloroforme); c.c.m.: R_F 0,35 (Solv. A); λ_{\max}^{EtOH} 500 (15), 263 (6380); ν_{\max}^{KBr} 1602 (C=N), 1390, 1380 et 1371 cm^{-1} (CMe₂); s.m.: m/z 313 (4) (M⁺), ... 298 (2) (M⁺ – Me[•]), 114 (7), 87 (5), 85 (17), 84 (100), 69 (19), 57 (4), 56 (8), 43 (6), 41 (8).

Anal. Calc. pour $C_{15}H_{25}N_2O_5$: C, 57,49; H, 8,04; N, 8,94. Trouvé: C, 57,50; H, 7,96; N, 9,06.

2-(3-Azido-3-désoxy-1,2-O-isopropylidène-β-L-arabino-tétro-1,4-furanos-4-yl)-1,3-dihydroxy-4,4,5,5-tétraméthylimidazolidine (**6b**). — Le 3-azido-3-désoxy-1,2-O-isopropylidène-β-L-arabino-pentodialdo-1,4-furanose¹⁵ (**6a**) (920 mg, 4,3 mmol) et le sulfate de 2,3-bis(hydroxylammonio)-2,3-diméthylbutane (1,4 g, 5,7 mmol) sont traités comme décrit pour la préparation de **1b**. On obtient après c.c.p. (Solv. A) 422 mg (28%) de **6b** qui est recristallisé (éther-éther de pétrole), p.f. 83,1–86,7°. $[\alpha]_D^{24}$ –9,3° (*c* 1,18, chloroforme); c.c.m.: R_F 0,8 (Solv. A); ν_{\max}^{KBr} 3480 (OH), 2108 (N₃), 1388 et 1378 cm^{-1} (CMe₂); r.m.n.-¹H (90 MHz): δ 5,88 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,9 Hz, H-1'), 5,34 et 5,21 (2 s, él., 2 × 1 H, OH), 4,57 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 1,5 Hz, H-2'), 4,37 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 2,9 Hz, H-3'), 4,26 (d, 1 H, $J_{2,4}$ 7 Hz, H-2), 4,17 (dd, 1 H, H-4'). 1,63, 1,33, 1,13, 1,09 et 1,08 (5 s, 3,3,6,3 et 3 H, CMe₂); s.m.: m/z 343 (4) (M⁺), 328 (23) (M⁺ – Me[•]), 285 (100), 268 (68), 243 (55), 159 (32), 124 (32), 98 (36), 84 (77), 83 (68), 69 (45), 41 (41).

Anal. Calc. pour $C_{14}H_{25}N_5O_5$: C, 48,97; H, 7,34; N, 20,39. Trouvé: C, 49,20; H, 7,57; N, 20,49.

2-(3-Azido-3-désoxy-1,2-O-isopropylidène-3-O-méthyl-β-L-arabino-tétrofuranos-4-yl)-4,4,5,5-tétraméthyl-2-imidazoline 3-oxyde 1-oxyde (**6c**). — Une solution de **6b** (105 mg, 0,3 mmol) et du dioxyde de plomb (630 mg, 2,63 mmol) sont traités comme décrit pour la préparation de **1c**. On obtient après cristallisation (éther-éther de

pétrole) 68 mg (65 %) de **6c**, p.f. 95,3–97,8°; c.c.m.: R_F 0,6 (Solv. A); $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 540 (670), 329 (22900), 317 (15300), 218 (3070); ν_{\max}^{KBr} 2105 (N_3), 1375 et 1365 cm^{-1} (CMe_2); s.m.: m/z 340 (25) (M^+), ... 325 (8) ($\text{M}^+ - \text{Me}^-$), 187 (55), 186 (30), 114 (13), 100 (30), 85 (42), 84 (100), 69 (47), 43 (33), 41 (37).

Anal. Calc. pour $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_5\text{O}_5$: C, 49,41; H, 6,52; N, 20,58. Trouvé: C, 49,52; H, 6,51; N, 20,71.

2-(3-Azido-3-désoxy-1,2-O-isopropylidène-3-O-méthyl- β -L-arabino-tétrofuranos-4-yl)-4,4,5,5-tétraméthyl-2-imidazoline 1-oxyle (**6d**). — Ce produit n'a pas pu être obtenu à l'état de pureté analytique. Il est en effet impossible d'éviter l'élimination d'une molécule d'acide azothydrique.

2-(3-Acétamido-3-désoxy-1,2-O-isopropylidène- α -D-xylo-tétrofuranos-4-yl)-4,4,5,5-tétraméthyl-2-imidazoline 3-oxyle 1-oxyle (**7c**). — Du 3-acétamido-3-désoxy-1,2-O-isopropylidène- α -D-xylo-pentodialdo-1,4-furanose¹⁶ (**7a**) (1 g, 4,3 mmol) et du sulfate de 2,3-bis(hydroxyammonio)-2,3-diméthylbutane (1,28 g, 5,2 mmol) sont traités comme décrit pour la préparation de **1b**. On obtient après c.c.p. (Solv. D) 550 mg (35 %) de **7b** qui est recristallisé de l'éther-hexane, p.f. 127,6–128°, $[\alpha]_D^{22} -2,7^\circ$ (c 0,7, chloroforme); c.c.m.: R_F 0,95 (Solv. D); $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 203 (1230); ν_{\max}^{KBr} 3356 et 3205 (NH et OH), 1634 (CO), 1538 (CONH) et 1368 cm^{-1} (CMe_2); r.m.n.-¹H (90 MHz): δ 7,20 (d él., 1 H, $J_{\text{NH},3}$ 8,3 Hz, NH), 6,25 (s él. 1 H, OH), 5,92 (d, 1 H, $J_{1',2}$ 3,5 Hz, H-1'), 4,73 (dd, 1 H, $J_{3',4}$ 3 Hz, H-3'), 4,50 (d, 1 H, H-2'), 4,28 (dd, $J_{2',4}$ 8,9 Hz, H-4'), 4,09 (d, 1 H, H-2), 2,05 (s, 3 H, COMe), 1,52, 1,32, 1,10 et 1,03 (4 s, 3,3,9 et 3 H, CMe_2); s.m.: m/z 359 (5) (M^+), 344 (12) ($\text{M}^+ - \text{Me}^-$), 301 (50), 157 (27), 86 (27), 84 (19), 69 (15), 57 (92), 56 (77), 43 (100), 42 (54), 41 (77).

Nous n'avons pas pu obtenir ce produit à l'état de pureté analytique, il a été utilisé tel quel pour l'étape suivante.

Une solution de **7b** (210 mg, 0,58 mmol) et du dioxyde de plomb (1,2 g, 5 mmol) sont traités comme décrit pour la préparation de **1c**. On obtient après c.c.p. (Solv. D) 183 mg (88 %) de **7c**, sirop; c.c.m.: R_F 0,85 (Solv. D); $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 528 (570), 325 (12 600), 316 (9300); ν_{\max}^{film} 3490 et 3300 (NH et OH), 1675 (CO), 1540 (CONH) et 1378 cm^{-1} (CMe_2); s.m.: m/z 356 (100) (M^+), 341 (7) ($\text{M}^+ - \text{Me}^-$), 187 (20), 186 (10), 171 (14), 157 (20), 131 (9), 128 (20), 84 (54), 69 (16).

Anal. Calc. pour $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{O}_6$: C, 53,92; H, 7,35; N, 11,79. Trouvé: C, 53,80; H, 7,46; N, 11,80.

2-(3-Acétamido-1,2-O-isopropylidène- α -D-xylo-tétrofuranos-4-yl)-4,4,5,5-tétraméthyl-2-imidazoline 1-oxyle (**7d**). — Une solution de **7c** (250 mg, 0,70 mmol) et du nitrite de sodium (650 mg, 9,4 mmol) sont traités comme décrit pour la préparation de **1d**, pendant 45 min. On obtient après c.l.b.p. (Solv. D) 150 mg (62,8 %) de **7d**, sirop, $[\alpha]_D^{21} 0^\circ$ (c 1,3, chloroforme); c.c.m.: R_F 0,65 (Solv. D); $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 500 (10), 266 (4890), 206 (3110); ν_{\max}^{film} 3283 (NH), 1665 (CO), 1545 (CONH), 1378 cm^{-1} (CMe_2); s.m.: m/z 340 (38) (M^+), 325 (28) ($\text{M}^+ - \text{Me}^-$), 171 (50), 170 (18), 142 (28), 84 (100), 69 (25), 54 (20), 44 (40), 43 (25).

Anal. Calc. pour $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{O}_5$: C, 56,46; H, 7,70; N, 12,34. Trouvé: C, 56,35; H, 7,88; N, 12,49.

2-(3-Désoxy-1,2-O-isopropylidène-3-C-méthylidène- α -D-érythro-tétrofuranos-4-yl)-1,3-dihydroxy-4,4,5,5-tétraméthylimidazolidine (**8b**). — Du 3-désoxy-1,2-O-isopropylidène-3-C-méthylidène- α -D-érythro-pentodialdo-1,4-furanose⁶ (**8a**) (1,1 g, 6 mmol) et du sulfate de 2,3-bis(hydroxyammonio)-2,3-diméthylbutane (1,76 g, 7,15 mmol) sont traités comme décrit pour la préparation de **1b**. On obtient après c.c.p. (Solv. A) 1,56 g (83 %) de **8b**, sirop, $[\alpha]_D^{22} +98,3^\circ$ (c 1,15, chloroforme); c.c.m.: R_F 0,6 (Solv. A); $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 280 (90), 213 (880); ν_{\max}^{film} 3420 (OH), 1385 et 1375 cm^{-1} (CMe₂); r.m.n.-¹H (90 MHz): δ 5,90 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 4 Hz, H-1'), 5,59 (s él., 1 H, OH), 5,53 (s él., 1 H, $J_{2',3'a} = J_{3'a,3'b} = J_{3'a,4'}$ \simeq 1 Hz, H-3'a), 5,25 (s él., 1 H, OH), 5,00 (m, 2 H, $J_{2',4'} = J_{2',3'b} = J_{4',3'b}$ \simeq 1 Hz, H-2', -4'), 4,00 (d, 1 H, $J_{2,4}$ 3 Hz, H-2), 1,47, 1,39, 1,11, 1,09 et 1,06 (5 s, 3,3,6,3 et 3 H, CMe₂); s.m.: m/z 299 (3) (M⁺ - Me⁻), 160 (9), 159 (100), 158 (9), 97 (7), 84 (33), 83 (36), 77 (12), 69 (9), 58 (9), 43 (11).

Anal. Calc. pour C₁₅H₂₆N₂O₅: C, 57,31; H, 8,34; N, 8,91. Trouvé: C, 57,02; H, 8,76; N, 8,59.

2-(3-Désoxy-1,2-O-isopropylidène-3-C-méthylidène- α -D-érythro-tétrofuranos-4-yl)-4,4,5,5-tétraméthyl-2-imidazoline 3-oxyde 1-oxyde (**8c**). — Une solution de **8b** (350 mg, 1,1 mmol) et du dioxyde de plomb (2,6 g, 11 mmol) sont traités comme décrit pour la préparation de **1c**. On obtient après c.c.p. (Solv. A) 200 mg (58 %) de **8c** qui est recristallisé (éther-hexane), p.f. 114,3–115,2°; c.c.m.: R_F 0,3 (Solv. A); $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 528 (430), 323 (17100), 313 (10800); ν_{\max}^{KBr} 1625 (C=N), 1385 et 1375 cm^{-1} (CMe₂); s.m.: m/z 312 (16), 311 (100) (M⁺), 296 (25) (M⁺ - Me⁻), 254 (12), 157 (35), 114 (15), 97 (13), 84 (75), 83 (20), 69 (18).

Anal. Calc. pour C₁₅H₂₃N₂O₅: C, 57,86; H, 7,45; N, 9,00. Trouvé: C, 57,83; H, 7,48; N, 9,10.

2-(3-Désoxy-1,2-O-isopropylidène-3-C-méthylidène- α -D-érythro-tétr-1,4-furanos-4-yl)-4,4,5,5-tétraméthyl-2-imidazoline 1-oxyde (**8d**). — Une solution de **8c** (500 mg, 1,6 mmol) et du nitrite de sodium (1,3 g, 18,8 mmol) sont traités comme décrit pour la préparation de **1d**, pendant 45 min. On obtient après c.l.b.p. 280 mg (59 %) de **8d** qui est recristallisé (éther de pétrole), p.f. 80,4–82,2°, $[\alpha]_D^{20} +193^\circ$ (c 0,8, chloroforme); c.c.m.: R_F 0,5 (Solv. A); $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 526 (35), 380 (340), 325 (500), 312 (170), 270 (6035), 218 (424); ν_{\max}^{KBr} 1585 (C=N), 1385, 1378 et 1370 cm^{-1} (CMe₂); s.m.: m/z 295 (7) (M⁺), 280 (7) (M⁺ - Me⁻), 263 (8), 238 (7), 221 (9), 114 (16), 97 (16), 84 (100), 69 (23), 43 (8), 41 (9).

Anal. Calc. pour C₁₅H₂₃N₂O₄: C, 61,00; H, 7,85; N, 9,48. Trouvé: C, 61,08; H, 7,92; N, 9,47.

2-(3-Désoxy-3-C-difluorométhylidène-1,2-O-isopropylidène- α -D-érythro-tétr-3-énofuranos-4-yl)-4,4,5,5-tétraméthyl-2-imidazoline 3-oxyde 1-oxyde (**9c**). — Une suspension de 3-désoxy-difluorométhylidène-1,2-O-isopropylidène- α -D-érythro-pentodialdo-1,4-furanose¹⁵ (**9a**) (1 g, 4,5 mmol), de sulfate de 2,3-bis(hydroxyammonio)-2,3-diméthylbutane (1,4 g, 5,7 mmol) et d'acétate de sodium (5 g, 61 mmol) dans le méthanol (40 mL) est maintenue sous agitation à l'abri de la lumière pendant 6 h. Il reste encore une importante quantité du produit de départ; on ajoute alors encore

700 mg (2,8 mmol) de sulfate de 2,3-bis(hydroxyammonio)-2,3-diméthylbutane. Après 12 h de réaction, les sels sont filtrés sur Célite, rincés avec du méthanol (2 × 10 mL) et le filtrat est concentré. Le milieu étant très acide, le résidu est repris par le chloroforme (30 mL) qui est lavé successivement avec 50 mL d'une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium et avec 50 mL d'eau. La phase organique est ensuite séchée (MgSO₄), filtrée et concentrée. On obtient après c.c.p. (Solv. A) 760 mg (47,8%) de **9b**, sirop, $[\alpha]_D^{21} + 86,0^\circ$ (*c* 0,43, chloroforme); c.c.m.: R_F 0,4 (Solv. A); $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 207 (410); ν_{\max}^{IR} 3460 et 3290 (OH), 1770 (C=C), 1378 et 1368 cm⁻¹ (CMe₂); r.m.n.⁻¹H (90 MHz): δ 5,97 (d, él., 1 H, $J_{1,2}$ 3,6 Hz, $J_{1,F}$ 1 Hz, H-1'), 5,61 (m, 1 H, OH), 5,22 (m, 2 H, H-2' et -4'), 1,51, 1,42, 1,12, 1,08 et 1,04 (5 s, 3,3,6,3 et 3 H, CMe₂); r.m.n.⁻¹F (84,6 MHz): δ 81,0 (m, 1F, J_{F_a, F_b} 41,5 Hz, F_a) et 77,0 (m, 1 F, F_b); s.m.: *m/z* ... 335 (2) (M⁺ - Me⁻), 159 (100), 158 (6), 133 (5), 116 (5), 83 (12), 77 (4), 58 (4), 57 (4), 41 (4), 25 (4).

Nous n'avons jamais obtenu ce produit à l'état de pureté analytique; il a été directement converti en **9c**.

Une solution de **9b** (550 mg, 1,6 mmol) et du dioxyde de plomb (3,2 g, 13,4 mmol) sont traités comme décrit pour la préparation de **1c**. On obtient après c.c.p. (Solv. A) et recristallisation (éther-éther de pétrole) 342 mg (62,7%) de **9c**, p.f. 137,7–142,3°; c.c.m.: R_F 0,4 (Solv. A); $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 534 (820), 325 (35 660), 314 (23 570), 215 (6200); ν_{\max}^{KBr} 1780 (C=C), 1385, 1380 et 1370 cm⁻¹ (CMe₂); s.m.: *m/z* 347 (19), (M⁺) 332 (8), (M⁺ - Me⁻), 157 (24), 114 (8), 113 (7), 84 (100), 83 (18), 69 (35), 43 (9), 41 (9).

Anal. Calc. pour C₁₅H₂F₂N₂O₅: C, 51,87; H, 6,09; F, 10,94; N, 8,07. Trouvé: C, 51,89; H, 6,21; F, 11,10; N, 8,16.

2-(3-Désoxy-3-C-difluorométhylidène-1,2-O-isopropylidène- α -D-érythro-tétr-3-énofuranos-4-yl)-4,4,5,5-tétraméthyl-2-imidazoline 1-oxyle (**9d**). — Une solution de **9c** (330 mg, 0,95 mmol) et nitrite de sodium (900 mg, 13 mmol) sont traités comme décrit pour la préparation de **1d**. La durée de réaction est de 15 min. On obtient après recristallisation (éther de pétrole) 151 mg (48%) de **9c**, p.f. 99,6–101,1°, $[\alpha]_D^{20} + 112,7^\circ$ (*c* 0,8, chloroforme); c.c.m.: R_F 0,7 (Solv. A); $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 514 (20), 269 (6620); ν_{\max}^{KBr} 1770 (C=C), 1587 (C=N), 1383 et 1375 cm⁻¹ (CMe₂); s.m.: *m/z* 331 (8) (M⁺), 133 (21), 123 (14), 114 (18), 84 (100), 83 (10), 69 (25), 43 (16), 41 (14), 28 (70).

Anal. Calc. pour C₁₅H₂₁F₂N₂O₄: C, 54,37; H, 6,39; F, 11,47; N, 8,45. Trouvé: C, 54,38; H, 6,35; F, 11,65; N, 8,43.

1,3-Dihydroxy-4,4,5,5-tétraméthyl-2-(2,3,5-tri-O-benzoyl- β -D-ribo-pento-1,4-furanos-1-yl)imidazolidine (**10b**). — Du 2,5-anhydro-3,4,6-tri-O-benzoyl-D-allose¹⁷ (**10a**) (1 g, 2 mmol) et du sulfate de 2,3-bis(hydroxyammonio)-2,3-diméthylbutane (1,8 g, 7,3 mmol) sont traités comme décrit pour la préparation de **1b**. On obtient après c.c.p. (Solv. A) 920 mg (72%) de **10b**, qui est recristallisé (éther-hexane), p.f. 119,8–120,5°, $[\alpha]_D^{20} + 46,4^\circ$ (*c* 1,5, chloroforme); c.c.m.: R_F 0,80 (Solv. A); $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 280 (1450), 273 (1700), 229 (23700), 204 (4360); ν_{\max}^{KBr} 3420 et 3320 (OH), 1700 (C=O), 1600 et 1450 (Ph) et 1370 cm⁻¹ (CMe₂); r.m.n.⁻¹H (90 MHz): δ 8,12 à 7,83 (m, 6 H, Ph), 7,53 à 7,20 (m, 9 H, Ph), 5,99 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 5,2, $J_{1,2}$ 4,5 Hz, H-1'), 5,74 (m,

1 H, H-2'), 4,50–4,70 (m, 4 H, H-3', -4', -5'a et -5'b), 4,18 (d, 1 H, H-2), 1,08 et 1,01 (2 s, 2 × 6 H, CMe₂); s.m.: *m/z* 342 (14), 326 (13), 269 (27), 220 (21), 134 (12), 122 (89), 106 (20), 105 (100), 84 (18), 77 (61).

Anal. Calc. pour C₃₃H₃₆N₂O₉: C, 65,55; H, 6,00; N, 4,63. Trouvé: C, 65,55; H, 5,98; N, 4,80.

4,4,5,5-Tétraméthyl-2-(2,3,5-tri-O-benzoyl-β-D-ribo-pentofuranos-1-yl)imidazole 3-oxyde 1-oxyde (10c). — Une solution de **10b** (320 mg, 0,53 mmol) et du dioxyde de plomb (2,6 g, 11 mmol) sont traités comme décrit pour la préparation de **1c**. On obtient après c.c.p. (Solv. A) 180 mg (56,6%) de **10c**, sirop; c.c.m.: *R_F* 0,40 (Solv. A); λ_{max}^{EtOH} 530 (435), 326 (8300), 314 (4770), 281 (1450), 274 (1660), 229 (32800); ν_{max}^{film} 1725 (C=O), 1602 et 1452 (Ph), 1378 cm⁻¹ (CMe₂); s.m.: *m/z* 269 (8), 122 (41), 105 (100), 84 (22), 78 (6), 77 (71), 76 (8), 69 (12), 51 (12), 50 (7).

Anal. Calc. pour C₃₃H₃₃N₂O₉: C, 65,88; H, 5,53; N, 4,66. Trouvé: C, 65,81; H, 5,55; N, 4,84.

4,4,5,5-Tétraméthyl-2-(2,3,5-tri-O-benzoyl-β-D-ribo-pentofuranos-1-yl)-2-imidazole 1-oxyde (10d). — Une solution de **10b** (820 mg, 1,36 mmol) (produit brut, non purifié) et du dioxyde de plomb (8 g, 33,5 mmol) sont traités comme décrit pour la préparation de **1c**. On obtient après c.c.p. (Solv. A) (110 mg (14%) de **10d** au lieu du produit attendu (**10c**), sirop; c.c.m.: *R_F* 0,6 (Solv. A); λ_{max}^{EtOH} 530 (290), 490 (385), 466 (275), 271 (16400), 260 (19200), 232 (20300); ν_{max}^{film} 1725 (C=O), 1620 (C=N), 1600 et 1451 (Ph), 1378 et 1370 cm⁻¹ (CMe₂); s.m.: *m/z* 326 (6), 269 (12), 134 (9), 106 (13), 105 (40), 84 (100), 77 (13), 69 (20), 56 (6), 41 (6).

Anal. Calc. pour C₃₃H₃₃N₂O₈: C, 67,68; H, 5,68; N, 4,78. Trouvé: C, 67,57; H, 6,02; N, 4,93.

2-(5-Désoxy-1,2-O-isopropylidène-3-O-méthyl-α-D-xylo-pentofuranos-5-yl)-1,3-dihydroxy-4,4,5,5-tétraméthylimidazolidine (11b). — Du 5-désoxy-1,2-O-isopropylidène-α-D-xylo-hexodialdo-1,4-furanose¹⁸ (**11a**) (490 mg, 2,2 mmol) et du sulfate de 2,3-bis(hydroxyammonio)-2,3-diméthylbutane (550 mg, 2,2 mmol) sont traités comme décrit pour la préparation de **1b**. On obtient après c.c.p. (Solv. F) 487 mg (62,5%) de **11b**, qui est recristallisé (éther-hexane), p.f. 81,1°, [α]_D²⁶ -38,1° (c 0,8, chloroforme); c.c.m.: *R_F* 0,72 (Solv. F); λ_{max}^{EtOH} 270 (319), 212 (280); ν_{max}^{KBr} 3450 et 3350 (OH), 1380 et 1370 cm⁻¹ (CMe₂); r.m.n.⁻¹H (90 MHz): δ 6,58 (s él., 2 H, OH), 5,88 (d, 1 H, *J*_{1',2'} 4 Hz, H-1'), 4,55 (d, 1 H, H-2'), 4,40 (ddd, 1 H, *J*_{3',4'} 3,1, *J*_{4',5'a} 5,6, *J*_{4',5'b} 7,3 Hz, H-4'), 4,03 (dd, 1 H, *J*_{2,5'a} 5,2, *J*_{2,5'b} 6,4 Hz, H-2), 3,66 (d, 1 H, H-3'), 3,40 (s, 3 H, OMe), 2,13 (m, 2 H, H-5'a, -5'b), 1,48, 1,31, 1,11 et 1,09 (4 s, 3,3,6 et 6 H, CMe₂); s.m.: *m/z* 346 (10) (M⁺), ... 331 (3) (M⁺ - Me), 257 (15), 256 (100), 239 (12), 98 (11), 87 (14), 84 (25), 83 (10), 69 (11), 57 (21), 56 (12).

Anal. Calc. pour C₁₆H₃₀N₂O₆: C, 55,47; H, 8,73; N, 8,09. Trouvé: C, 55,67; H, 8,66; N, 8,18.

2-(5-Désoxy-1,2-O-isopropylidène-3-O-méthyl-α-D-xylo-pentofuranos-5-yl)-4,4,5,5-tétraméthyl-2-imidazole 3-oxyde 1-oxyde (11c). — Une solution de **11b** (487 mg, 1,41 mmol) et du dioxyde de plomb (5 g, 21 mmol) sont traités comme décrit pour la préparation de **1c**. On obtient après c.c.p. (Solv. F) 320 mg (66%) de **11c**, sirop;

c.c.m.: R_F 0,55 (Solv. E); $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 558 (1300), 317 (7490), 211 (3780); ν_{\max}^{film} 1380 et 1370 cm^{-1} (CMe₂); s.m.: m/z ... 343 (2) (M⁺), ... 328 (1) (M⁺ — Me⁻), 87 (11), 85 (12), 84 (100), 83 (10), 69 (24), 56 (12), 55 (10), 43 (20), 42 (10), 41 (20).

Anal. Calc. pour C₁₆N₂₇N₂O₆: C, 55,96; H, 7,93; N, 8,16. Trouvé: C, 56,11; H, 8,17; N, 8,16.

2-(5-Désoxy-1,2-O-isopropylidène-3-O-méthyl- α -D-xylo-pentofuranos-5-yl)-4,4,5,5-tétraméthyl-2-imidazoline 1-oxyle (**11d**). — Une solution de **11c** (300 mg, 0,87 mmol) et du nitrite de sodium (810 mg, 11,7 mmol) sont traités comme décrit pour la préparation de **1d**. On obtient après c.c.p. (Solv. H) 160 mg (56 %) de **11d**, qui est recristallisé (hexane), p.f. 65,6–67,5°, $[\alpha]_{\text{D}}^{22} +4,1^\circ$ (c 1,0, chloroforme); c.c.m.: R_F 0,44 (Solv. H); $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 272 (1310), 216 (960); ν_{\max}^{KBr} 1640 (C=N), 1380 et 1370 cm^{-1} (CMe₂); s.m.: m/z 327 (2) (M⁺), ... 312 (2) (M⁺ — Me⁻), 87 (17), 85 (33), 84 (97), 83 (33), 69 (36), 59 (30), 58 (100), 57 (26), 56 (20), 55 (26).

Anal. Calc. pour C₁₆H₂₇N₂O₅: C, 58,70; H, 8,31; N, 8,56. Trouvé: C, 58,60; H, 8,39; N, 8,61.

2-(1,2:3,4-Di-O-isopropylidène- α -D-galacto-pentopyranos-5-yl)-1,3-dihydroxy-4,4,5,5-tétraméthylimidazolidine (**12b**). — Du 1,2:3,4-di-O-isopropylidène- α -D-galacto-hexodialdo-1,5-pyranose¹⁹ (**12a**) (1 g, 3,9 mmol) et du sulfate de 2,3-bis(hydroxyammonio)-2,3-diméthylbutane (1,2 g, 4,9 mmol) sont traités comme décrit pour la préparation de **1b**. On obtient après recristallisation (hexane-acétates d'éthyle) 850 mg (57 %) de **12b**, p.f. 174,2°–175,5°. $[\alpha]_{\text{D}}^{24} -65^\circ$ (c 0,8, chloroforme); c.c.m.: R_F 0,71 (Solv. A); ν_{\max}^{KBr} 3521 et 3472 (OH), 1379, 1372 et 1361 cm^{-1} (CMe₂); r.m.n.-¹H (90 MHz); 5,58 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 4 Hz, H-1'), 5,53 (s, 1 H, OH), 5,29 (s, 1 H, OH), 4,64 (système AB dédoublé, 1 H, $J_{2',3'}$ 2, $J_{3',4'}$ 8 Hz, H-3'), 4,51 (système AB dédoublé, 1 H, $J_{4',5'}$ 1,5 Hz, H-4'), 4,31 (dd, 1 H, H-2'), 4,24 (d, 1 H, $J_{2,5}$ 8,3 Hz, H-2), 3,88 (dd, 1 H, H-5'), 1,51, 1,49, 1,35, 1,33, 1,19 et 1,08 (6 s, 3,3,3,3,6 et 6 H, CMe₂); s.m.: m/z 388 (27) (M⁺), 373 (21) (M⁺ — Me⁻), 298 (69), 240 (14), 181 (16), 169 (16), 159 (50), 131 (19), 119 (21), 69 (100).

Anal. Calc. pour C₁₈H₃₂N₂O₇: C, 55,66; H, 8,30; N, 7,21. Trouvé: C, 55,83; H, 8,43; N, 7,25.

2-(1,2:3,4-Di-O-isopropylidène- α -D-galacto-pentopyranos-5-yl)-4,4,5,5-tétraméthyl-2-imidazoline 3-oxyle 1-oxyle (**12c**). — Une solution de **12b** (150 mg, 0,39 mmol) et du dioxyde de plomb (1,2 g, 5 mmol) sont traités comme décrit pour la préparation de **1c**. On obtient après cristallisation (hexane-acétate d'éthyle) 110 mg (73 %) de **12c**, p.f. 156–158°; c.c.m.: R_F 0,39 (Solv. B); $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 550 (1200), 526 (1200), 317 (7550), 210 (1510); ν_{\max}^{KBr} 1645 (C=N), 1385 et 1370 cm^{-1} (CMe₂); s.m.: m/z 385 (42) (M⁺), 370 (15) (M⁺ — Me⁻), 354 (6), 339 (4), 312 (7), 187 (38), 141 (21), 114 (16), 84 (100), 43 (33).

Anal. Calc. pour C₁₈H₂₉N₂O₇: C, 56,09; H, 7,98; N, 7,27. Trouvé: 56,13; H, 7,66; N, 7,35.

2-(1,2:3,4-Di-O-isopropylidène- α -D-galacto-pentopyranos-5-yl)-4,4,5,5-tétraméthyl-2-imidazoline 1-oxyle (**12d**). — Une solution de **12c** (100 mg, 0,26 mmol) et du nitrite de sodium (250 mg, 3,62 mmol) sont traités comme décrit pour la prépara-

tion de **1d**. On obtient après recristallisation (hexane-acétate-d'éthyle) 55 mg (77%) de **1d**, p.f. 139,7–140,2°, $[\alpha]_D^{26} + 39^\circ$ (c 1,2, chloroforme); c.c.m.: R_F 0,56 (Solv. B); $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 497 (20), 254 (4050), 210 (620); ν_{\max}^{KBr} 1592 (C=N), 1387 et 1370 cm^{-1} (CMe₂); s.m.: m/z 369 (4) (M⁺), 354 (14) (M⁺ – Me⁺), 339 (5), 182 (2), 171 (9), 114 (13), 84 (100), 71 (7), 69 (8), 43 (4).

Anal. Calc. pour C₁₈H₂₉N₂O₆: C, 58,52; H, 7,91; N, 7,58. Trouvé: C, 52,49; H, 7,96; N, 7,74.

2-(1,2:3,4-Di-O-isopropylidène- α -D-arabino-pentopyranos-1-yl)-1,3-dihydroxy-4,4,5,5-tétraméthylimidazolidine (**13b**). — Du 2,3:4:5-di-O-isopropylidène-aldéhydo- β -D-arabino-hexulo-2,6-pyranose²⁰ (**13a**) (1 g, 3,89 mmol) et du sulfate de 2,3-bis(hydroxyammonio)-2,3-diméthylbutane (1,43 g, 5,8 mmol) sont traités comme décrit pour la préparation de **1b**. On obtient après c.c.p. (Solv. A) 410 mg (27,3%) de **13b** qui est recristallisé (hexane), p.f. 151,7–153°, $[\alpha]_D^{21} - 3,2^\circ$ (c 1,1, chloroforme); c.c.m.: R_F 0,47 (Solv. A); ν_{\max}^{KBr} 3370 et 3450 (OH), 1380 et 1370 cm^{-1} (CMe₂); r.m.n.-¹H (90 MHz): δ 6,21 (s, 1 H, OH), 5,52 (s él., 1 H, OH), 4,60 (m, 2 H, $J_{4',5'} 7,7$ Hz, H-3', -4'), 4,28 (d él., 1 H, $J_{5',6'a} 1,5$, $J_{5',6'b} 1,6$ Hz, H-5'), 4,09 (s, 1 H, H-2), 3,92 (système AB dédoublé, 1 H, $J_{6'a,6'b} 13,8$ Hz, H-6a'), 3,76 (système AB dédoublé, 1 H, H-6'b), 1,58, 1,52, 1,41, 1,35, 1,16 et 1,01 (6 s, 3,3,3,3,9 et 3 H, CMe₂); s.m.: m/z ... 388 (7) (M⁺), 373 (14) (M⁺ – Me⁺), 298 (11), 240 (14), 229 (9), 159 (100), 143 (27), 83 (14), 59 (12), 43 (15), 17 (12).

Anal. Calc. pour C₁₈H₂₉N₂O₇: C, 55,66; H, 8,30; N, 7,21. Trouvé: C, 55,90; H, 8,42; N, 6,99.

2-(1,2:3,4-Di-O-isopropylidène- β -D-arabino-pentopyranos-1-yl)-4,4,5,5-tétraméthyl-2-imidazoline 3-oxyle 1-oxyle (**13c**). — Une solution de **13b** (100 mg, 0,26 mmol) et du dioxyde de plomb (924 mg, 3,87 mmol) sont traités comme décrit pour la préparation de **1c**. On obtient après c.c.p. (Solv. B) 60 mg (60,6%) de **13c**, sirop; c.c.m.: R_F 0,28 (Solv. B); $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 548 (125), 327 (5150), 313 (3185), 219 (3685); ν_{\max}^{film} 1388 et 1378 cm^{-1} (CMe₂); s.m.: m/z 385 (45) (M⁺), ... 370 (12) (M⁺ – Me⁺), 229 (55), 171 (67), 157 (24), 85 (35), 84 (88), 78 (100), 59 (33), 52 (27), 43 (33).

Anal. Calc. pour C₁₈H₂₉N₂O₇: C, 56,09; H, 7,58; N, 7,27. Trouvé: C, 56,11; H, 7,70; N, 7,04.

2-(1,2:3,4-Di-O-isopropylidène- β -D-arabino-pentopyranos-1-yl)-4,4,5,5-tétraméthyl-2-imidazoline 1-oxyle (**13d**). — Une solution de **13c** (120 mg, 0,31 mmol) et du nitrite de sodium (300 mg, 4,35 mmol) sont traités comme décrit pour la préparation de **1d**. On obtient après c.c.p. (Solv. A) 61 mg (53%) de **13d**, sirop, $[\alpha]_D^{22} - 120,8^\circ$ (c 1,1, chloroforme); c.c.m.: R_F 0,53 (Solv. A); $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 480 (200), 269 (4070); ν_{\max}^{film} 1560 (C=N), 1388 et 1378 cm^{-1} (CMe₂); s.m.: m/z ... 369 (12) (M⁺), 354 (30) (M⁺ – Me⁺), 243 (43), 229 (83), 171 (100), 143 (27), 113 (22), 84 (55), 82 (25), 59 (20), 43 (40).

Anal. Calc. pour C₁₈H₂₉N₂O₆: C, 58,52; H, 7,91; N, 7,58. Trouvé: C, 58,39; H, 8,07; N, 7,27.

2-(1,2:3,4-Di-O-isopropylidène-D-arabino-tétritol-1-yl)-1,3-dihydroxy-4,4,5,5-tétraméthylimidazolidine (**14b**). — Du 2,3:4,5-di-O-isopropylidène-aldéhydo-D-arabi-

nose (1 g, 4,3 mmol) et du sulfate de 2,3-bis(hydroxyammonio)-2,3-diméthylbutane (1,3 g, 5,3 mmol) sont traités comme décrit pour la préparation de **1b**. On obtient après c.c.p. (Solv. A) 1,09 g (69%) de **1b**, qui est recristallisé (hexane), p.f. 47,50°; c.c.m.: R_F 0,79 (Solv. A); $[\alpha]_D^{24} + 16,0^\circ$ (c 1,8, chloroforme); ν_{\max}^{KBr} 3450 (OH), 1385 et 1380 cm^{-1} (CMe₂); r.m.n.-¹H (90 MHz): δ 6,18 (s él., 2 H, OH), 4,09 (m, 6 H, H-2, -2', -3', -4', -5'a, -5'b), 1,42, 1,18, 1,11 et 1,07 (4 s, 12,6,3 et 3 H, CMe₂); s.m.: m/z 360 (4) (M⁺), ... 354 (7) (M⁺ - Me⁻), 290 (10), 289 (10), 270 (13), 227 (10), 212 (25), 209 (10), 201 (20), 159 (100), 158 (17), 143 (10).

Anal. Calc. pour C₁₇H₃₂N₂O₆: C, 56,65; H, 8,95; N, 7,77. Trouvé: C, 56,90; H, 9,18; N, 7,68.

2-(1,2:3,4-Di-O-isopropylidène-D-arabino-tétrit-1-yl)-4,4,5,5-tétraméthyl-2-imidazole 3-oxyde 1-oxyde (**14c**). — Une solution de **14b** (350 mg, 0,97 mmol) et du dioxyde de plomb (3,49 g, 14,6 mmol) sont traités comme décrit pour la préparation de **1c**. On obtient après c.c.p. (Solv. A) 140 mg (40,3%) de **14c**, sirop; c.c.m.: R_F 0,36 (Solv. A); $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 545 (814), 327 (7396), 318 (5335), 214 (2546); ν_{\max}^{film} 1385 et 1375 cm^{-1} (CMe₂); s.m.: m/z 357 (4) (M⁺), ... 342 (4) (M⁺ - Me⁻), 216 (9), 215 (79), 157 (5), 144 (9), 143 (100), 115 (11), 101 (83), 97 (16), 85 (36), 43 (32).

Anal. Calc. pour C₁₇H₂₉N₂O₆: C, 57,13; H, 8,18; N, 7,84. Trouvé: C, 57,16; H, 8,37; N, 7,81.

2-(1,2:3,4-Di-O-isopropylidène-D-arabino-tétrit-1-yl)-4,4,5,5-tétraméthyl-2-imidazole 1-oxyde (**14d**). — Une solution de **14b** (100 mg, 0,28 mmol) et du nitrite de sodium (290 mg, 4,2 mmol) sont traités comme décrit pour la préparation de **1d**. On obtient après c.c.p. (Solv. A) 60 mg (63%) de **14d**, sirop, $[\alpha]_D^{24} - 87,2^\circ$ (c 0,4, chloroforme); c.c.m.: R_F 0,62 (Solv. A); $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 486 (150), 271 (2548); ν_{\max}^{film} 1385 et 1375 cm^{-1} (CMe₂); s.m.: m/z 341 (20) (M⁺), 326 (25) (M⁺ - Me⁻), 225 (19), 201 (54), 143 (16), 104 (25), 101 (67), 84 (100), 59 (20), 43 (46).

Anal. Calc. pour C₁₇H₂₉N₂O₅: C, 59,80; H, 8,56; N, 8,20. Trouvé: C, 59,92; H, 8,70; N, 8,20.

6-O-Benzoyl-1,2-O-isopropylidène-3-O-méthyl- α -D-xylo-hexofuranos-5-ulose (**16**). — Du 6-O-benzoyl-1,2-O-isopropylidène-3-O-méthyl- α -D-gluco-hexofuranose⁶ (**15**) (2,1 g, 6,2 mmol) a été oxydé suivant la technique de Collins²². On obtient, après évaporation du solvant, 1,72 g (82,3%) de **16** qui est recristallisé (éther), p.f. 125,7–126,4° (litt.⁶ p.f. 120–121°), $[\alpha]_D^{21} - 119,7^\circ$ (c 0,9, chloroforme); c.c.m.: R_F 0,74 (Solv. G); $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 230 (11300); ν_{\max}^{film} 1745 et 1725 (C=O), 1600, 1584 et 1450 (Ph), 1385 et 1380 cm^{-1} (CMe₂); r.m.n.-¹H (90 MHz): δ 8,08 (m, 2 H, Ph), 7,4 (m, 3 H, Ph), 6,05 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 4,1 Hz, H-1), 5,29 (système AB, 1 H, J_{AB} 18 Hz, H-6a), 5,09 (système AB, 1 H, H-6b), 4,75 (d, 1 H, $J_{3,4}$ 3,9 Hz, H-4), 4,59 (d, 1 H, H-2), 4,07 (d, 1 H, H-3), 3,37 (s, 3 H, OMe), 1,47 et 1,31 (2 s, 2 × 3 H, CMe₂); s.m.: m/z 336 (0,5) (M⁺), 321 (4) (M⁺ - Me⁻), 174 (9), 173 (100) (reste glycosyle), 164 (7), 163 (63), 145 (12), 115 (24) (Ph⁺), 106 (8), 105 (75) (PhCO⁺), 87 (81), 85 (37), 83 (11), 77 (38), 59 (16), 45 (7).

Anal. Calc. pour C₁₇H₂₀O₇: C, 60,71; H, 5,99. Trouvé: C, 60,83; H, 6,11.

1,2-O-Isopropylidène-3-O-méthyl- α -D-gluco- (**17**) et - β -L-ido-furanose-5-d (**18**).

— À une solution de **16** (1,35 g, 4 mmol) dans de l'éther anhydre (80 mL) on ajoute de l'aluminodeutériure de lithium (0,35 g, 8,3 mmol). On maintient le mélange pendant 1 h à reflux. L'excès du réactif est détruit avec de l'éther saturé d'eau lourde, puis par 2 mL d'eau lourde. La solution est enfin neutralisée par l'acide chlorhydrique M (8 mL). Après l'extraction avec du dichlorométhane, puis l'évaporation du solvant, on obtient 900 mg de produit brut, composé de **17** et **18**, ainsi que de l'alcool benzylique deutérié. Ce produit est utilisé sans purification pour l'étape suivante.

1,2-O-Isopropylidène-3-O-méthyl- α -D-xylo-pentodialdo-1,4-furanose-5-d (**19a**).

— À une solution du produit décrit ci-dessus (800 mg) dans l'eau (5 mL) on ajoute du periodate de sodium (0,45 g, 2,1 mmol). Le pH de la solution est ajusté à 7 par de l'hydroxyde de sodium 0,1M. Lorsque la réaction est terminée (20 min), le milieu réactionnel est évaporé à sec et repris par du chloroforme. Les solutions chloroformiques réunies, séchées (sulfate de magnésium) sont évaporées et le résidu est purifié d'abord par c.c.p. (Solv. H), puis par distillation. On obtient 200 mg (27,6%) de **19a**, sirop; p. éb._{0,6Pa} 140°, $[\alpha]_D^{22} -117,7^\circ$ (c 0,2, chloroforme); c.c.m.: R_F 0,58 (Solv. H); ν_{\max}^{film} 3450 (OH), 2120 (C-D), 1720 (C=O), 1380 cm^{-1} (CMe₂); r.m.n.-¹H (90 MHz) (identique à celui du produit non deutérié, mais absence du proton H-5 et du couplage $J_{1,5}$): δ 6,08 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,2 Hz, H-1), 4,61 (d, 1 H, H-2), 4,52 (d, 1 H, $J_{3,4}$ 4,0 Hz, H-4), 4,11 (d, 1 H, H-3), 3,36 (s, 3 H, OMe), 1,48 et 1,33 (2 s, 2 \times 3 H, CMe₂); s.m.: m/z 188(16) (M⁺ - Me⁻), 173 (100), 115 (13), 88 (13), 77 (62), 86 (29), 85 (44), 72 (43), 59 (24), 43 (20),

1,3-Dihydroxy-2-(1,2-O-isopropylidène-3-O-méthyl- α -D-xylo-tétra-1,4-furanose-4-yl)-4,4,5,5-tétraméthylimidazolidine-2-d (**19b**). — Du *1,2-O-isopropylidène-3-O-méthyl- α -D-xylo-pentodialdo-1,4-furanose-5-d* (**19a**) (110 mg, 0,54 mmol) et du sulfate de 2,3-bis(hydroxyammonio)-2,3-diméthylbutane (134 mg, 0,54 mmol) sont traité comme décrit pour la préparation de **1b**. On obtient après c.c.p. (Solv. G) 70 mg (39%) de **19b**, identique à **1b**, pour les propriétés indépendantes d'une deutériation. La conservation du marquage est vérifiée par le spectre de masse: s.m.: m/z 333 (16) (M⁺), 318 (7) (M⁺ - Me⁻), 244 (8), 243 (51), 185 (22), 161 (15), 160 (100), 159 (9), 84 (16), 83 (11)

4,4,5,5-Tétraméthylimidazoline 3-oxyde 1-oxyde (**20**). — Lors de la préparation des composés **1c-14c** il se forme toujours de faibles quantités (5-18%) du radical **20**, dont le spectre de r.p.e. est identique à celui décrit dans la littérature²³, p.f. 104,2-105,8°; c.c.m.: R_F 0,1 (Solv. A); λ_{\max}^{EiOH} 520 (130), 319 (25 100) 309 (18 000), ; ν_{\max}^{KBr} 1388 et 1372 cm^{-1} (CMe₂); s.m.: m/z 157 (100) (M⁺), 84 (73), 83 (18), 69 (9), 58 (7), 57 (6), 56 (8), 55 (19), 42 (7), 41 (27),

Anal. Calc. pour C₇H₁₃N₂O₂: C, 53,49; H, 8,34; N, 17,82. Trouvé: C, 53,55; H, 8,55; N, 17,69.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient vivement le Prof. A. Buchs et Melle O. Clerc de l'enregistrement des s.m., le Dr. B. Kohler de travaux préliminaires dans une des séries étudiées ainsi que M. G. Moret et Melle D. Jaggi pour leur assistance technique.

RÉFÉRENCES

- 1 J. M. J. TRONCHET ET B. GENTILE, *Helv. Chim. Acta*, 63 (1980) 1779-1784
- 2 J. M. J. TRONCHET, E. MIHALY ET M. GEOFFROY, *Helv. Chim. Acta*, 58 (1975) 1187-1191.
- 3 J. M. J. TRONCHET, J. OJHA-PONCET, E. WINTER-MIHALY, B. KOHLER ET M. GEOFFROY, *Helv. Chim. Acta*, 60 (1977) 888-891.
- 4 E. F. ULLMAN, J. H. OSIECKI, D. G. B. BOOCOCK ET R. DARCY, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 7049-7059.
- 5 J. GOLDMAN, T. E. PETERSEN, K. TORSELL ET J. BECHER, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 3833-3843.
- 6 S. DAVID ET A. THIEFFRY, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, (1979) 1568-1572.
- 7 E. G. JANEN, *Top. Stereochem.*, 6 (1971) 177-217.
- 8 J. F. W. KEANA, R. S. NORTON, M. MORELLO, D. VAN ENGEN ET J. CHARDY, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 934-937.
- 9 S. F. NILSEN, in J. K. KOCHI (Ed.), *Free Radicals*, Vol. 2, Wiley-Interscience, New-York, 1971, p. 527.
- 10 J. M. J. TRONCHET, A. P. BONENFANT ET F. BARBALAT-REY, *Carbohydr. Res.*, 67 (1978) 564-573.
- 11 J. M. J. TRONCHET, B. BAEHLER, H. EDER, N. LE-HONG, F. PERRET, J. PONCET ET J. B. ZUMWALD, *Helv. Chim. Acta*, 56 (1973) 1310-1317.
- 12 M. LAMCHEN ET T. W. MITTAG, *J. Chem. Soc., C*, (1966) 2300-2303.
- 13 M. L. WOLFROM ET S. HANESSIAN, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 1800-1804.
- 14 I. JOTSITCH, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, [3] 28 (1902) 922-928.
- 15 J. M. J. TRONCHET, B. GENTILE, J. OJHA-PONCET, G. MORET, D. SCHWARZENBACH, F. BARBALAT-REY ET J. TRONCHET, *Carbohydr. Res.*, 59 (1977) 87-93.
- 16 J. M. J. TRONCHET ET J. PONCET, *Carbohydr. Res.*, 46 (1976) 119-126.
- 17 H. P. ALBRECHT, D. B. REPKE ET J. G. MOFFATT, *J. Org. Chem.*, 38 (1973) 1836-1840.
- 18 J. M. J. TRONCHET ET A. P. BONENFANT, résultats non publiés.
- 19 D. HORTON, M. NAKADATE ET J. M. J. TRONCHET, *Carbohydr. Res.*, 7 (1968) 56-65.
- 20 R. E. ARRICK, D. C. BAKER ET D. HORTON, *Carbohydr. Res.*, 26 (1973) 441-447.
- 21 H. ZINNER, E. WITTENBURG, ET G. REMBARZ, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 1614-1617.
- 22 J. C. COLLINS, W. W. HESS ET F. J. FRANK, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 3363-3366.
- 23 D. G. B. BOOCOCK, R. DARCY ET E. F. ULLMAN, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 5945-5946.