

## RÉACTIVITÉ DES *N*-IMIDAZOLYLSULFONATES EN C-2 D' $\alpha$ -D-MANNO- ET GALACTO-PYRANOSIDES

FATHY MAHMOUD EL SAYED AHMED\*, SERGE DAVID† ET JEAN-MICHEL VATÈLE

Laboratoire de Chimie Organique Multifonctionnelle, U.A. 462, Université Paris-Sud, Bt. 420, F-91405 Orsay (France)

(Reçu le 2 février 1985; accepté le 31 juillet 1985)

### ABSTRACT

The *N*-imidazolylsulfonyl derivatives of methyl 3-*O*-benzyl-4,6-*O*-benzylidene- $\alpha$ -D-mannopyranoside, methyl 3,4,6-tri-*O*-benzyl- $\alpha$ -D-mannopyranoside, a lactose derivative **10** protected everywhere except at OH-2', benzyl 6-*O*-allyl-3,4-*O*-isopropylidene- $\alpha$ -D-galactopyranoside, and methyl 3,4,6-tri-*O*-methyl- $\beta$ -D-galactopyranoside were prepared. Reactions of the *manno* derivatives with azide in toluene solution gave a moderate yield of the *gluco* azides **3** and **6**, probably because of the prevalence of *trans*-elimination. A normal substitution product was obtained with one of the *galacto* derivatives, namely benzyl 6-*O*-allyl-2-azido-2-deoxy-3,4-*O*-isopropylidene- $\alpha$ -D-talopyranoside, a precursor of benzyl 2-acetamido-2-deoxy- $\alpha$ -D-talopyranoside. However, the main reaction was always a ring contraction with C-1 substitution, leading to the epimeric pairs **12**, **13**; **14**, **15**; **26**, **27**; and **32**, **33**.

### SOMMAIRE

Nous avons préparé les dérivés *N*-imidazolylsulfonates du méthyl-3-*O*-benzyl-4,6-*O*-benzylidène- $\alpha$ -D-mannopyranoside, du méthyl-3,4,6-tri-*O*-benzyl- $\alpha$ -D-mannopyranoside, d'un dérivé **10** du lactose protégé partout sauf sur OH-2', du benzyl-6-*O*-allyl-3,4-*O*-isopropylidène- $\alpha$ -D-galactopyranoside et du méthyl-3,4,6-tri-*O*-méthyl- $\beta$ -D-galactopyranoside. Le traitement des dérivés *manno* par l'azoture en solution toluénique donne les azides *gluco* **3** et **6** avec un rendement modéré, affaibli par la formation prépondérante d'un produit parasite, probablement l'oléfine d'élimination. En série *galacto*, on a pu observer dans un cas, avec l'azoture, le produit de substitution nucléophile, le benzyl-6-*O*-allyl-2-azido-2-désoxy-3,4-*O*-isopropylidène- $\alpha$ -D-talopyranoside, précurseur du benzyl-2-acétamido-2-désoxy- $\alpha$ -D-talopyranoside. Néanmoins, la réaction principale est toujours une régression de cycle avec substitution du nucléophile sur C-1, conduisant à un mélange d'épimères dérivés du 2,5-anhydro-talitol, **12** et **13**, **14** et **15**, **26** et **27**, **32** et **33**.

\*Adresse actuelle: Central Agricultural Research, Cairo University Street, Giza, Égypte.

†À qui doit être adressée toute correspondance.

## INTRODUCTION

Le groupement partant *N*-imidazolysulfonyl, imaginé par Hanessian et Vatèle<sup>1</sup> a apporté une solution satisfaisante et générale au problème de la substitution nucléophile en C-2 d'un D-glucopyranoside, qui est notoirement difficile (voir la bibliographie, réf. 1 ainsi que la réf. 2). Nous examinons ici l'extension de cette réaction aux *N*-imidazolysulfonates en C-2 de deux  $\alpha$ -D-mannopyranosides **2** et **5**, et de trois  $\alpha$ - ou  $\beta$ -D-galactopyranosides, **11**, **23** et **31**. Ces dérivés ont été préparés à partir des alcools correspondants, **1**, **4**, **10**, **22**, **30** par l'une ou l'autre des deux méthodes décrites<sup>1</sup>: action de l'imidazole en excès sur le chlorosulfate préparé à  $-40^\circ$  dans la *N,N*-diméthylformamide, ou traitement de l'alcoolate par le 1,1-sulfurylimidazole dans le même solvant. Comme dans les exemples publiés, ces dérivés réagissent relativement vite dans des conditions modérées—quelques heures dans le toluène entre  $80$  et  $110^\circ$ —mais le cours de la réaction est plus complexe.

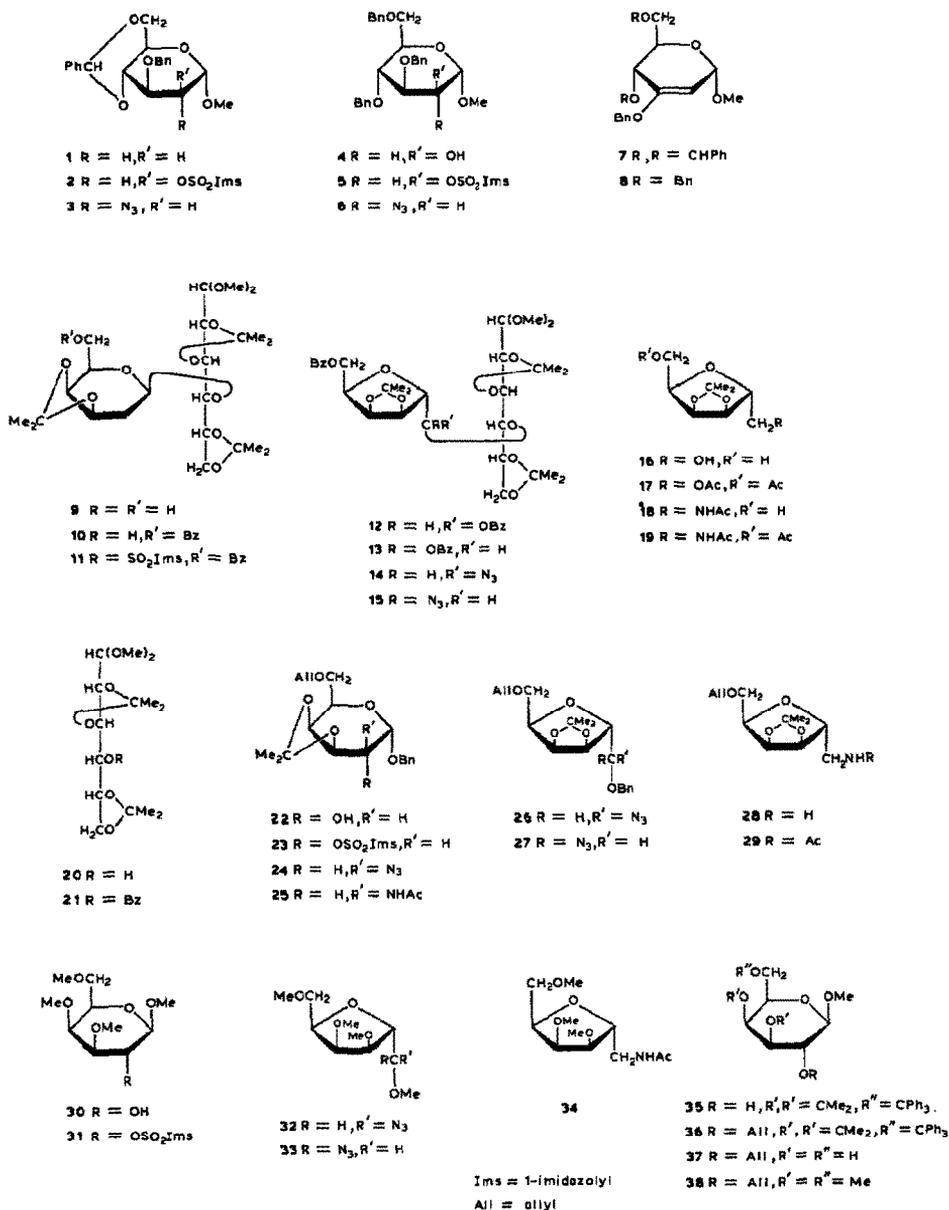
## RÉSULTATS ET DISCUSSION

Le traitement du méthyl-3-*O*-benzyl-4,6-*O*-benzylidène-2-*O*-(*N*-imidazolysulfonyl)- $\alpha$ -D-mannopyranoside (**2**) par l'azoture de tétrabutylammonium donne, avec 23% de rendement, un azide cristallisé, auquel nous attribuons la structure **3**, en raison de sa composition, de sa non-identité avec l'épimère  $\alpha$ -D-*gluco* connu<sup>1</sup>, et du couplage axial-équatorial  $J_{1,2}$  3,5 Hz en r.m.n.-<sup>1</sup>H. Il se forme simultanément un produit majeur, que nous n'avons pas pu caractériser en raison de sa labilité au cours de l'isolement, pour lequel nous proposons la structure **7** d'un produit de *trans*-élimination.

Nous nous sommes alors demandé si la rigidité conformationnelle due au groupement cétal ne favorisait pas cette évolution parasite en privilégiant la disposition *anti* de H-3 par rapport au groupement partant. En effet, le même essai de substitution du méthyl-3,4,6-tri-*O*-benzyl-2-*O*-(*N*-imidazolysulfonyl)- $\alpha$ -D-mannopyranoside (**5**), préparé à partir du pyranoside estimé plus souple **4** a donné l'azide **6** avec un rendement de 34%, qui peut être considéré comme préparativement acceptable, étant donné la simplicité de mise en œuvre. Là encore, il se forme un produit prépondérant instable, qui pourrait être l'analogue **8** de **7**.

En série D-galactopyranose, quelle que soit l'anométrie, les imidazolysulfonates réagissent avec les nucléophiles azoture et benzoate selon le Schéma 1.

Avec le benzoate, on obtient un mélange non séparable d'esters benzoïques sur C-1, ce qui se traduit par un déplacement très important des protons ex-anomériques vers les champs faibles,  $\delta$  6,44 et 6,60. La double substitution sur C-1 implique une structure de 2,5-anhydrohexose, qui est confirmée par l'étude de l'hydrolyse réductive avec l'aluminohydrure de lithium. Il y a séparation du substituant primitivement anomérique sur le galactose (Schéma 2). Les spectres de r.m.n.-<sup>1</sup>H des composés obtenus (ou de leurs dérivés acétylés) sont regroupés sur



le Tableau I. L'extrême similitude de ces spectres confirme l'identité de leur squelette fondamental. Le couplage faible ou nul entre H-2 et H-3 indique leur disposition *trans* sur un cycle furannique, tandis que le couplage de 6 Hz entre H-3 et H-4 indique la tendance au parallélisme de ces protons situés à la jonction des deux cycles à cinq éléments.

Le premier exemple de cette série concerne le dérivé **9** du lactose<sup>3,4</sup> que nous

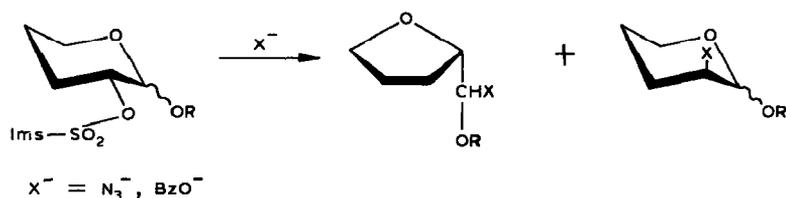


Schéma 1.

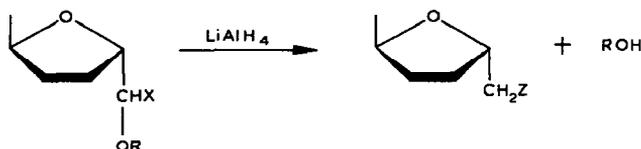
 $X = OBz, N_3$  $Z = OH, NH_2$ 

Schéma 2.

avons pu préparer avec 42% de rendement en utilisant une recristallisation dans l'éther isopropylique. Après benzylation sur la fonction alcool primaire<sup>4</sup>, nous avons un modèle de  $\beta$ -D-galactopyranoside **10** complètement protégé, sauf sur OH-2'. Nous avons vérifié que le *p*-toluènesulfonate correspondant était inerte: il n'y a aucune réaction en 10 jours dans le toluène à 100° en présence d'azoture de tétrabutylammonium. Par contre l'imidazolysulfonate **11** mis en présence de benzoate de tétrabutylammonium dans le toluène à 80° disparaît complètement en 6 h au profit d'un mélange non séparable de dibenzoates obtenu avec un rendement global de 83%. Le spectre de r.m.n.-<sup>1</sup>H de ce mélange est évidemment très complexe, cependant on y reconnaît la présence de deux doublets d'intensité relative 0,22 et 0,78 H, exceptionnellement déplacés vers les champs faibles,  $\delta$  6,40 et 6,60. L'interprétation la plus simple est qu'il s'agit de protons H-1 de l'unité galactose qui sont géminés à une fonction benzoate. Ceci suggère, pour les constituants du mélange, les deux structures épimères **12** et **13** qui résultent d'une régression de cycle avec formation d'un 2,5-anhydro-D-galactose. Cette interprétation est confirmée par la réduction du mélange **12**, **13** avec l'aluminohydru de lithium, qui donne deux produits. On reconnaît tout de suite que le plus polaire en chromatographie, obtenu avec 78% de rendement, est le dérivé acyclique du D-glucose **20**, en le convertissant en benzoate cristallisé connu<sup>5</sup>, **21**, p.f. 102°. Quant au produit le moins polaire, obtenu presque quantitativement, il présente une composition et un spectre de r.m.n.-<sup>1</sup>H compatibles avec la structure **16**, dérivée du 2,5-anhydro-D-talitol. Ceci est également vrai du produit d'acétylation **17**, caractérisé en plus par son spectre de r.m.n.-<sup>13</sup>C.

Le traitement de l'imidazolysulfonate **11** par l'azoture de tétrabutylammonium donne un mélange de deux azides ( $\nu_{\max}$  2110 et 2130  $\text{cm}^{-1}$ ), aisément séparables parce que le plus abondant est cristallisé, p.f. 155°. On observe encore en r.m.n.-<sup>1</sup>H un signal de proton déplacé vers les champs faibles,  $\delta$  5,36, quoique évidemment moins que dans le cas où ce proton est géminé à une fonction benzoate. Par réduction avec l'aluminohydru de lithium, on élimine encore le composé **20**,

TABLEAU I

DONNÉES DE R.M.N.  $^1\text{H}$  DES PROTONS DE LA CHAÎNE DES 2,5-ANHYDROALDITOLS<sup>a</sup>

Composé	H-1	H-1'	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-6'
<b>14</b> ou <b>15</b>	5,36 (4)			4,90 (6)	4,74 (4)			
<b>15</b> ou <b>14</b>				4,94 (6)	4,86 (4)	4,56 (3,5)	4,04 ( <sup>2</sup> J 11,5)	
<b>16</b>	3,50 (large)	3,72	4,02	4,52 (6)	4,62 (4)	4,02 (m)	3,50 (large)	3,72
<b>17</b>	4,06 (5) ( <sup>2</sup> J 12)	(5)	4,34 (1)	4,68 (6)	4,79 (4)	4,42 (m)		
<b>18<sup>b</sup></b>	3,52 (5) ( <sup>2</sup> J 14)	3,08 (9)	4,14 (0)	4,56 (6)	4,78 (4)	3,99 (4) (4)		3,89 (large)
<b>19<sup>c</sup></b>	3,54 (5,5) ( <sup>2</sup> J 14)	3,08 (9)	4,43 (0)	4,59 (6)	4,76 (4)	4,10 (4) (7)	4,23 ( <sup>2</sup> J 12)	4,40
<b>26</b> ou <b>27</b>	4,46 (3)		4,24 (1)	4,72 (6,5)	4,76 (4)	4,38 (5) (7)	3,74 ( <sup>2</sup> J 11 Hz)	3,60
<b>27</b> ou <b>26</b>	4,72 (3,5)		4,16 (0)	4,86 (6,5)	4,70 (4,5)	4,26 (4,5) (7)	3,70 ( <sup>2</sup> J 11 Hz)	3,58
<b>29<sup>d</sup></b>	3,59 (5) ( <sup>2</sup> J 13,5)	3,00 (9,5)	(1)	4,56 (6)	4,70 (4)	4,13 (4) (8)	3,76 ( <sup>2</sup> J 11)	3,65

<sup>a</sup>Voir Méthodes générales. La valeur en  $\delta$  est suivi du couplage vicinal avec le proton de rang supérieur ou éventuellement du couplage <sup>2</sup>J en Hz; m: multiplet. <sup>b</sup> $\delta$  6,28 (1, NH), 2,28 (OH). <sup>c</sup> $\delta$  5,98 (NH). <sup>d</sup> $J_{1,\text{NH}}$  8,  $J_{1,\text{NH}}$  5 Hz.

l'autre fragment étant une amine, qui est *N*-acétylée dans le méthanol pour donner l'amide cristallisée **18**. L'acétylation ordinaire conduit à un dérivé *N,O*-diacétylé **19**.

On n'a donc pas observé de substitution nucléophile normale avec le *N*-imidazolylsulfonate du  $\beta$ -D-galactopyranoside particulier **10**. Pour voir si l'anomalie était due à l'anomérisation  $\beta$  ou à la partie D-glucose, nous avons étudié un modèle plus simple, le benzyl-6-*O*-allyl-3,4-*O*-isopropylidène- $\alpha$ -D-galactopyranoside (**22**), déjà connu<sup>6</sup>. Le dérivé *N*-imidazolylsulfonyle **23**, traité par l'azoture de tétrabutylammonium dans les mêmes conditions que **10**, donne trois azides ( $\nu_{\text{max}}$  2110  $\text{cm}^{-1}$ ), le mélange difficilement séparable de **26** et **27** (40%), et un troisième azide (17%) auquel nous attribuons la structure "normale" **24**. La réduction par l'alumino-hydrure de lithium du mélange **26**, **27** conduit à une amine **28** acétylable en amide cristallisée **29**. Les signaux aromatiques et benzyliques sont absents des spectres de r.m.n.  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  de cette amide, ce qui, avec la composition, confirme que l'aglycone benzylique s'est éliminée. Le spectre de r.m.n.  $^1\text{H}$  est compatible avec la structure proposée (Tableau I).

Par contre l'azide le plus polaire obtenu dans la réaction donne par réduction avec l'aluminohydru de lithium, suivie d'acétylation, un dérivé où persiste le groupement benzyle, comme le montre la composition  $C_{21}H_{29}NO_6$ . On observe les signaux du groupement benzyle sur le spectre de r.m.n.- $^1H$ . Par ailleurs, nous n'avons pas pu interpréter l'ensemble des protons squeletaux par suite de superpositions, même à 250 MHz. L'enlèvement des groupements protecteurs en une seule étape par reflux dans le méthanol en présence de palladium sur charbon et de *p*-toluènesulfonate de pyridinium donne le benzyl-2-acétamido-2-désoxy- $\alpha$ -D-talopyranoside, qui est per-*O*-acétylé. Le spectre de r.m.n.- $^1H$  de ce peracétate, qui est complètement analysable, est parfaitement compatible avec la structure benzyl-2-acétamido-3,4,6-tri-*O*-acétyl-2-désoxy- $\alpha$ -D-talopyranoside dans la conformation  $^4C_1(D)$ .

Finalement, nous avons voulu voir si, comme sur le mannopyranoside **1**, la rigidité conformationnelle favorisait une réaction de diversion par rapport à la substitution nucléophile. Le dernier modèle est le méthyl-3,4,6-tri-*O*-méthyl- $\beta$ -D-galactopyranoside (**30**). On a déjà préparé ce composé à partir de l'éther tritylique **35**, avec une protection temporaire de OH-2 par *p*-toluènesulfonylation<sup>7</sup>. Nous le préparons en protégeant ce groupement hydroxyle sous la forme éther allylique, ce qui donne le composé cristallisé **36**. Une hydrolyse acide modérée, une perméthylation, et enfin l'élimination du groupement allylique donnent le composé **30**. C'est un solide à bas point de fusion, commodément caractérisé par sa dérivation en *N*-imidazolylsulfonate **31**, p.f. 125°.

L'azidation dans nos conditions entraîne là encore une régression de cycle. On obtient le mélange non séparable des azides **32** et **33**. La réduction suivie d'acétylation donne un composé cristallisé, p.f. 75°, que nous formulons selon **34**. La perte de l'aglycone  $OCH_3$  est attestée par la composition  $C_{11}H_{21}NO_5$  et la présence de seulement trois signaux  $CH_3$  dans le spectre de r.m.n.- $^{13}C$ .

En premier lieu, ces expériences confirment la réactivité élevée du groupement imidazolylsulfonyl. Ces dérivés disparaissent complètement en quelques heures dans le toluène à 80°, alors que les  $\alpha$ -pyranosides analogues chlorés<sup>8</sup>, alkyl-sulfonés<sup>9</sup> et arylsulfonés sont inertes, même dans la *N,N*-diméthylformamide au reflux pendant de longues périodes. D'autre part, on a montré<sup>1</sup> que le passage par le *N*-imidazolylsulfonate permettait de réaliser avec une efficacité presque quantitative la substitution nucléophile de C-2 du méthyl-3-*O*-benzyl-4,6-*O*-benzylidène- $\alpha$ -D-glucopyranoside. Les diversions que nous avons observées ne sont donc pas dues à une stabilité exceptionnelle de la liaison C-O des *N*-imidazolylsulfonates envisagés ici, mais à une résistance particulière à l'établissement de l'état de transition  $SN_2$ .

Dans le cas des  $\alpha$ -D-mannopyranosides, on a expliqué l'inertie des groupements partants classiques en remarquant que le nucléophile devrait entrer suivant une direction approximativement parallèle à la liaison anomérique<sup>8</sup>. Dans le cas de la substitution des galactopyranosides, nous remarquons que le nucléophile doit surmonter une interaction 1,3-diaxiale avec les substituants sur C-4, et peut-être avec

la paire libre *p* de l'atome d'oxygène cyclique. Il est peut-être significatif que la seule substitution normale ait été observée avec un  $\alpha$ -D-pyranoside, où le niveau d'énergie de cette paire libre est abaissé par l'effet anomère.

La participation de l'atome d'oxygène cyclique à l'élimination d'un groupement équatorial vigoureusement nucléofuge en C-2 d'un pyranoside, conduisant à un dérivé de 2,5-anhydro-sucrose, est une réaction bien connue<sup>10</sup>. Ainsi la désamination nitreuse du 2-amino-2-désoxy-D-galactose donne-t-elle le 2,5-anhydro-D-talose en milieu aqueux<sup>11</sup>. Dans notre cas, on peut imaginer qu'un édifice chargé positivement, libre ou associé de façon lâche au nucléofuge, se stabilise par attaque par le nucléophile Z<sup>-</sup> en C-1, sur une face ou l'autre du cycle.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE

*Méthodes générales.* — Les temps de réaction sont estimés par contrôle c.c.m., avec l'éluant employé dans la chromatographie sur colonne consécutive. Pour celle-ci, on a employé un gel de silice 70-230 mesh. La composition du mélange éluant est donnée v/v. On a enregistré les spectres de r.m.n. de solution dans CDCl<sub>3</sub> avec Me<sub>4</sub>Si comme référence interne, à 250 MHz pour <sup>1</sup>H et 15,08 MHz pour <sup>13</sup>C. Seuls sont rapportés les signaux jugés utiles à l'argumentation. On doit considérer les autres comme compatibles avec la structure proposée chaque fois qu'on a pu les attribuer sans équivoque. Les signaux des protons squeletaux des composés **14-19**, **26**, **27** et **29** sont regroupés dans le Tableau I.

*Préparation des N-imidazolylsulfonates.* — *Méthode A.* L'alcool (1 mmol) et l'imidazole (6 mmol) sont dissous dans la *N,N*-diméthylformamide (5 mL). On refroidit à -40°, sous courant de N<sub>2</sub> sec, et ajoute le chlorure de sulfuryle (1,5 mmol). On agite 1 h à -40° puis 1 h à température ambiante. on ajoute de l'eau puis de l'éther ou du chloroforme suivant la solubilité du sulfonate, lave la phase organique plusieurs fois à l'eau, sèche (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et évapore à sec. On a ainsi préparé les dérivés **2** et **5**.

*Méthode B.* On ajoute l'alcool (1 mmol) dissous dans la *N,N*-diméthylformamide anhydre (4 mL) refroidie à 0°, à une suspension d'hydrure de sodium (1,5 éq.) dans le même solvant (1 mL) refroidie à 0° sous courant de N<sub>2</sub> sec. On agite ensuite 30 min à température ambiante. On refroidit à -40° et ajoute le 1,1'-sulfuryldiimidazole (1,5 éq.) dissous dans la *N,N*-diméthylformamide (3 mL). Après avoir agité à -40° jusqu'à la fin de la réaction, jugée par c.c.m. (0,5-4 h) on ajoute du méthanol (0,2 mL) et agite 15 min à -40°. On additionne la solution à l'eau, extrait 2 fois à l'éther, lave la phase étherée à l'eau jusqu'à neutralité. On sèche (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), évapore à sec et chromatographie le résidu sur colonne. On a préparé ainsi **11**, **23** et **31**.

*Méthyl-3-O-benzyl-4,6-O-benzylidène-2-O-(N-imidazolylsulfonyl)- $\alpha$ -D-mannopyranoside (2).* — La chromatographie (éther-éther de pétrole, 3:1) du résidu obtenu à partir de 3 g de **1** (réf. 12) donne le dérivé **2**, mousse (3,42 g; 85%), [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> -1,5° (c 1,3, éthanol); r.m.n.-<sup>1</sup>H:  $\delta$  4,76 (s, H-1), 4,76 (d, J<sub>2,3</sub> 3 Hz, H-2).

*Anal.* Calc. pour  $C_{24}H_{26}N_2O_8S$ : C, 57,4; H, 5,2; N, 5,6; O, 25,5. Trouvé: C, 57,6; H, 5,3; N, 5,2; O, 25,1.

*Méthyl-3,4,6-tri-O-benzyl-2-O-(N-imidazolylsulfonyl)- $\alpha$ -D-mannopyranoside (5).* — La chromatographie (éther-éther de pétrole, 3:1) du résidu obtenu à partir de 0,65 g de **4** (réf. 13) donne le dérivé **12**, huile (0,7 g; 85%),  $[\alpha]_D^{20} +27^\circ$  (c 0,5, dichlorométhane).

*Anal.* Calc. pour  $C_{31}H_{34}N_2O_8S$ : C, 62,6; H, 5,8; N, 4,7; O, 21,5; S, 5,4. Trouvé: C, 62,8; H, 5,8; N, 4,5; O, 21,6; S, 5,5.

*4-O-[6-O-Benzoyl-2-O-(N-imidazolylsulfonyl)-3,4-O-isopropylidène- $\beta$ -D-galactopyranosyl]-2,3:5,6-di-O-isopropylidène-D-glucose diméthyl-acétal (11).* — La chromatographie (éther-hexane, 3:1) du résidu obtenu à partir de l'alcool **10** (19 g; 31 mmol) donne le dérivé **11** (17,3 g; 75%), p.f.  $110^\circ$  (éther-hexane),  $[\alpha]_D^{20} +31,2^\circ$  (c 2,5, dichlorométhane); r.m.n.- $^1H$ :  $\delta$  4,94 (d,  $J_{1,2}$  8 Hz, H-1'), 4,62 (pseudo t,  $J_{2,3}$  8 Hz, H-2').

*Anal.* Calc. pour  $C_{33}H_{46}N_2O_{15}S$ : C, 53,3; H, 6,2; N, 3,8; O, 32,3; S, 4,3. Trouvé: C, 53,4; H, 6,4; N, 4,0; O, 32,2; S, 4,4.

*Benzyl-6-O-allyl-3,4-O-isopropylidène-2-O-(N-imidazolylsulfonyl)- $\alpha$ -D-galactopyranoside (23).* — La chromatographie (éther-hexane, 2:1) du résidu obtenu à partir de l'alcool **22** (1 g; 3 mmol) donne le dérivé **23**, huile (1,13 g; 82%),  $[\alpha]_D^{20} +149^\circ$  (c 5, dichlorométhane); r.m.n.- $^1H$ :  $\delta$  4,92 (d,  $J_{1,2}$  3,5 Hz, H-1), 4,40 (q,  $J_{2,3}$  8 Hz, H-2), 4,32 (q,  $J_{3,4}$  5 Hz, H-3).

*Anal.* Calc. pour  $C_{22}H_{28}N_2O_8S$ : C, 55,5; H, 5,8; N, 5,8; O, 26,7; S, 6,6. Trouvé: 55,0; H, 5,9; N, 5,6; O, 26,6; S, 6,6.

*Méthyl-2-O-(N-imidazolylsulfonyl)-3,4,6-tri-O-méthyl- $\beta$ -D-galactopyranoside (31).* — À partir du composé **30** (3,82 g; 20,3 mmol), la chromatographie (éther-méthanol, 37:3) du résidu donne le dérivé **31** (73%), p.f.  $125^\circ$  (éther);  $[\alpha]_D^{20} +24^\circ$  (c 1,6, dichlorométhane); r.m.n.- $^1H$ :  $\delta$  4,74 (q,  $J_{1,2}$  5,5,  $J_{2,3}$  6,5 Hz, H-2), 4,22 (d, H-1), 3,76 (d,  $J_{3,4}$  2 Hz, H-4), 3,74, 3,43, 3,37, 3,32 (4 s, 4 OMe), 3,24 (q, H-3).

*Anal.* Calc. pour  $C_{13}H_{23}O_8N_2S$ : C, 42,7; H, 6,2; N, 7,7; O, 35,0; S, 8,4. Trouvé: C, 42,9; H, 6,1; N, 7,7; O, 35,0; S, 8,4.

*Méthyl-2-azido-3-O-benzyl-4,6-O-benzylidène-2-désoxy- $\alpha$ -D-glucopyranoside (3).* — On dissout le composé **2** (1 g) dans le toluène (50 mL) et on ajoute l'azoture de tétrabutylammonium (1,6 g). On porte à reflux pendant 3 h. Une c.c.m. montre un produit principal qui est l'oléfine et un autre produit moins polaire qui est le dérivé 2-azido. On dilue au toluène, lave deux fois à l'eau, sèche ( $Na_2SO_4$ ), évapore à sec et chromatographie le résidu (éther-éther de pétrole, 1:2). La première fraction (0,185 g, 23%) est **3**, cristallin, p.f.  $118-119^\circ$ ; r.m.n.- $^1H$ :  $\delta$  5,6 (s, 1 H, PhCH), 4,83 (q, 2 H, PhCH<sub>2</sub>), 4,79 (d, 1 H,  $J_{1,2}$  3,5 Hz, H-1).

*Anal.* Calc. pour  $C_{21}H_{23}N_3O_5$ : C, 63,5; H, 5,8; N, 10,6; O, 20,1. Trouvé: C, 62,8; H, 5,9; N, 10,9; O, 20,0.

*Méthyl-2-azido-3,4,5-tri-O-benzyl-2-désoxy- $\alpha$ -D-glucopyranoside (6).* — On dissout le composé **5** (0,5 g) dans le benzène (10 mL) et on ajoute l'azoture de tétrabutylammonium (0,48 g). On porte à reflux pendant 8 h, dilue au benzène,

lave une fois à l'eau, évapore à sec et chromatographie le résidu (éther-éther de pétrole, 1:2). La première fraction est **6** (0,14 g; 34%) obtenu sous forme d'huile,  $[\alpha]_D^{20} + 86,3^\circ$  (*c* 0,74, dichlorométhane).

*Anal.* Calc. pour  $C_{28}H_{31}N_3O_5$ : C, 68,7; H, 6,4; N, 8,6; O, 16,3. Trouvé: C, 68,9; H, 6,5; N, 8,4; O, 16,1.

4-O-[1-(*R,S*)-2,5-Anhydro-1,6-di-O-benzoyl-3,4-O-isopropylidène-D-talosyl]-2,3:5,6-di-O-isopropylidène-D-glucose diméthyl-acétal (**12**, **13**). — On chauffe 6 h à 80° une solution du dérivé **11** (4,74 g; 6,4 mmol) et de benzoate de tétrabutylammonium (7 g; 3 éq.) dans le toluène (50 mL) et puis évapore à sec. La chromatographie du résidu (éther-hexane, 3:1) sépare le mélange d'épimères (**12**, **13**) (6 g; 83%); r.m.n.-<sup>1</sup>H:  $\delta$  6,60 (d, 0,78 H,  $J_{1',2'}$  4 Hz, H-1'), 6,44 (d, 0,22 H,  $J_{1',2'}$  4 Hz, H-1').

*Anal.* Calc. pour  $C_{37}H_{48}O_{14}$ : C, 62,0; H, 6,8; O, 31,2. Trouvé: C, 62,1; H, 6,8; O, 31,2.

2,5-Anhydro-3,4-O-isopropylidène-D-talitol (**16**). — On traite pendant 10 min à température ambiante une solution du mélange **12**, **13** (3,50 g, 4,9 mmol) dans l'oxolane (40 mL) par  $LiAlH_4$  (0,56 g). On détruit l'excès de réactif avec de l'acétate d'éthyle (3 gouttes). On ajoute de l'éther (200 mL) puis de l'eau goutte à goutte (1 mL). On filtre et évapore. La chromatographie du résidu (éther-hexane, 3:1) sépare d'abord le dérivé **16**, huile (88%),  $[\alpha]_D^{20} + 4,35^\circ$  (*c* 1,8, dichlorométhane);  $\nu_{max}^{film}$  3500  $cm^{-1}$  (OH).

*Anal.* Calc. pour  $C_9H_{16}O_5$ : C, 52,9; H, 7,9; O, 39,2. Trouvé: C, 52,6; H, 7,9; O, 39,7.

La poursuite de la chromatographie donne alors le composé **20**, une huile (78%).

1,6-Di-O-acétyl-2,5-anhydro-3,4-O-isopropylidène-D-talitol (**17**). — Obtenu de la façon habituelle (anhydride acétique-pyridine), purifié par chromatographie (éther-hexane, 3:1), huile (61%);  $[\alpha]_D^{20} - 3,0^\circ$  (*c* 2, dichlorométhane);  $\nu_{max}^{film}$  1760  $cm^{-1}$  (CO); r.m.n.-<sup>13</sup>C:  $\delta$  170,5 (CO), 170,2 (CO), 112,9 ( $CMe_2$ ), 82,9, 84,0, 81,2, 79,2 (C-2,3,4,5), 63,2, 63,5 (C-1,6), 26,2, 24,9 [ $(CH_3)_2C$ ], 20,7 ( $CH_3CO$ ).

*Anal.* Calc. pour  $C_{13}H_{26}O_7$ : C, 54,2; H, 7,0; O, 38,8. Trouvé: C, 54,7; H, 6,8; O, 38,2.

4-O-[1-(*R et S*)-2,5-Anhydro-1-azido-6-O-benzoyl-3,4-O-isopropylidène-D-talosyl]-2,3:5,6-di-O-isopropylidène-D-glucose diméthyl-acétal (**14 et 15**, ou **15 et 14**). — On chauffe une solution du dérivé **11** (5 g, 6,7 mmol) dans le toluène (50 mL) en présence d'azoture de tétrabutylammonium (3 éq.; 5,7 g) à 80° pendant 6 h. On évapore le solvant et chromatographie le résidu (éther-éther de pétrole, 1:1). On recueille d'abord l'azide cristallisé **14** ou **15** (2,06 g; 48%), p.f. 155° (éther-hexane),  $[\alpha]_D^{20} + 13^\circ$  (*c* 2, dichlorométhane);  $\nu_{max}^{film}$  2130  $cm^{-1}$  ( $N_3$ ).

*Anal.* Calc. pour  $C_{30}H_{43}N_3O_{12}$ : C, 56,5; H, 6,8; N, 6,6; O, 30,1. Trouvé: C, 56,9; H, 6,9; N, 6,6; O, 29,5.

La poursuite de la chromatographie donne l'azide huileux **15** ou **14** (1,08 g; 28%),  $[\alpha]_D^{20} + 43^\circ$  (*c* 2, dichlorométhane);  $\nu_{max}^{film}$  2110  $cm^{-1}$  ( $N_3$ ).

*Anal.* Calc. pour  $C_{30}H_{43}N_3O_{12}$ : C, 56,5; H, 6,8; O, 30,1. Trouvé: C, 56,7; H, 6,8; N, 6,6; O, 29,9.

*1-Acétamido-6-O-acétyl-2,5-anhydro-1-désoxy-3,4-O-isopropylidène-D-talitol (19)*. — On traite une solution de **14** et **15** (1,8 g; 3 mmol) dans l'oxolane (20 mL) par  $LiAlH_4$  (0,32 g; 3 éq.) pendant 10 min à température ambiante. On traite à l'éther (200 mL) et à l'eau (1 mL), on évapore à sec en présence de toluène ( $3 \times 100$  mL) et chromatographie le résidu. L'éther pur élue d'abord le composé **20**, puis le mélange éther-méthanol (9:1) élue l'amine de réduction qui est dissoute dans le méthanol (15 mL) et *N*-acétylée par l'anhydride acétique (0,5 mL). On évapore à sec et la chromatographie du résidu (éther-méthanol) donne l'amide **18** (52%), p.f.  $120^\circ$  (éther-hexane),  $[\alpha]_D^{20} +26,7^\circ$  (*c* 1,5, dichlorométhane);  $\nu_{max}^{film}$  3300–3500 (OH), 1680 (amide I), 1570  $cm^{-1}$  (amide II).

Le composé **18** est *O*-acétylé de la façon habituelle, pour donner, après purification chromatographique (éther-méthanol, 9:1), le composé **19** (61%), p.f.  $140^\circ$  (éther-hexane),  $[\alpha]_D^{20} +128^\circ$  (*c* 1,2, dichlorométhane); r.m.n.- $^{13}C$ :  $\delta$  170,8 (CO), 170,7 (CO), 113,0 (O–C–O), 83,2, 83,1, 80,8, 78,0 (C-2,3,4,5), 62,9 (C-6), 39,1 (C-1), 26,2, 25,0 ( $CH_3C$ ), 23,0 ( $CH_3CON$ ), 20,9 ( $CH_3CO_2$ ).

*Anal.* Calc. pour  $C_{13}H_{21}NO_6$ : C, 54,3; H, 7,4; N, 4,9; O, 33,4. Trouvé: C, 54,1; H, 7,3; N, 4,9; O, 33,2.

*4-O-Benzoyl-2,3:5,6-di-O-isopropylidène-D-glucose diméthyl-acétal (21)*. — Préparé de la façon habituelle à partir du composé **20** et purifié par chromatographie (éther-hexane, 3:1) (92%), p.f.  $102^\circ$  (hexane),  $[\alpha]_D^{20} -4,4^\circ$  (*c* 1,8, dichlorométhane); litt.<sup>5</sup> p.f.  $101-102^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{25} -3^\circ$  (*c* 3,5, chloroforme). Le spectre de r.m.n.- $^1H$  pour une solution dans le ( $^2H_6$ )benzène est identique à celui qui est publié.

*1-(R,S)-6-Allyl-2,5-anhydro-1-C-azido-1-O-benzyl-D-talitol (26, 27)*. — On chauffe pendant 6 h à  $80^\circ$  une solution du dérivé **23** (16,3 g; 34,2 mmol) dans le toluène (200 mL) en présence d'azoture de tétrabutylammonium (29,2 g; 3 éq.), puis évapore à sec. La chromatographie du résidu (éther-éther de pétrole, 1:1) donne d'abord un des épimères **26** ou **27**, huile;  $\nu_{max}^{film}$  2110  $cm^{-1}$  ( $N_3$ ); r.m.n.- $^1H$ :  $\delta$  7,24 (m, 5 H, Ph), 5,9 (m, 1 H,  $-CH=CH_2$ ); 5,22 (m, 2 H,  $-CH=CH_2$ ), 4,96 (d, *J* 12 Hz,  $CH_2Ph$ ), 1,48 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 1,3 (s, 3 H,  $CH_3$ ) (voir aussi le Tableau I).

*Anal.* Calc. pour  $C_{19}H_{25}N_3O_5$ : C, 60,8; H, 6,7; N, 11,2; O, 21,3. Trouvé: C, 61,0; H, 6,8; N, 10,9; O, 21,4.

La poursuite de la chromatographie donne le mélange non séparable d'azides épimères (5,5 g; 40%), puis dans la dernière fraction une petite quantité du deuxième épimère pur (**27** ou **26**);  $\nu_{max}^{film}$  2110  $cm^{-1}$  ( $N_3$ ); r.m.n.- $^1H$ :  $\delta$  7,32 (m, 5 H, Ph), 5,9 (m, 1 H,  $-CH=CH_2$ ), 5,22 (m, 2 H,  $-C=CH_2$ ), 4,82 (d, *J* 12 Hz,  $CH_2Ph$ ), 4,6 (d, 1 H,  $CH_2Ph$ ), 4,04 (m, 1 H,  $-OCH_2-CH=CH_2$ ), 1,46 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 1,32 (s, 3 H,  $CH_3$ ) (voir aussi le Tableau I).

*Benzyl-6-O-allyl-2-azido-2-désoxy-3,4-O-isopropylidène- $\alpha$ -D-talopyranoside (24)*. — Huile obtenue comme dernière fraction de la chromatographie ci-dessus (2,4 g; 17%);  $\nu_{max}^{film}$  2110  $cm^{-1}$  ( $N_3$ ); r.m.n.- $^1H$ :  $\delta$  7,36 (m, Ph), 5,90 (m,  $-CH=CH_2$ ), 5,40 (m,  $-CH=CH_2$ ), 5,02 (d, *J*<sub>1,2</sub> 6,5 Hz, H-1), 4,82 4,60 (2d,  $^2J$  11,5 Hz,  $CH_2Ph$ ),

4,47 (q,  $J_{3,4}$  7,5 Hz, H-3), 4,23 (q,  $J_{4,5}$  2 Hz, H-4), 4,03 (m,  $-\text{OCH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$ ), 3,83 (o,  $J_{5,6}$  5,5  $J_{5,6'}$  7 Hz, H-5), 3,64 (q,  $^2J$  10 Hz, H-6), 3,56 (q, H-6'), 3,56 (q, H-2), 1,52, 1,34 (2 s,  $\text{CMe}_2$ ).

*Anal.* Calc. pour  $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_5$ : C, 60,8; H, 6,7; N, 11,2; O, 21,3. Trouvé: C, 61,0; H, 6,7; N, 11,2; O, 21,4.

*1-Acétamido-6-O-allyl-2,5-anhydro-1-désoxy-3,4-O-isopropylidène-D-talitol* (**29**). — On agite pendant 10 min à température ambiante une solution de l'azide **26**, **27** (3 g; 8,7 mmol) dans l'oxolane (30 mL) en présence de  $\text{LiAlH}_4$  (0,98 g). On traite à l'éther (300 mL) puis à l'eau goutte à goutte (1 mL), filtre et élimine l'eau par coévaporation avec du toluène ( $4 \times 100$  mL). On acétyle le résidu dissous dans le méthanol (20 mL) par l'anhydride acétique (0,5 mL), évapore à sec et chromatographie le résidu (éther-méthanol, 9:1), ce qui donne l'amide **29** (1,2 g; 53%), p.f.  $73^\circ$  (éther-hexane),  $[\alpha]_D^{20}$  (c 4, dichlorométhane);  $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$  1670 (amide II),  $1570\text{ cm}^{-1}$  (amide I); r.m.n.- $^1\text{H}$ :  $\delta$  6,02–5,8 (2 H, NH,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5,24 (m, 2 H,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 4,1–4,0 (m, 2 H, H-2,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}_2$ ), 2,0 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1,48 (1,3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1,28 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ) (voir aussi le Tableau I); r.m.n.- $^{13}\text{C}$ :  $\delta$  170,0 (CO), 133,8 ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 116,4 ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 111,6 ( $\text{Me}_2\text{C}$ ), 82,2, 82,1, 80,1, 78,3 (C-2,3,4,5), 71,5 (C-6), 67,9 ( $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 38,3 (C-1), 25,3, 24,0 [ $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ ] 22,0 ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ).

*Anal.* Calc. pour  $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{NO}_5$ : C, 58,9; H, 8,1; N, 4,9; O, 28,0. Trouvé: C, 58,3; H, 8,1; N, 5,2; O, 28,7.

*Benzyl-2-acétamido-6-O-allyl-2-désoxy-3,4-O-isopropylidène- $\alpha$ -D-talopyranoside* (**25**). — La réduction du composé **31** (0,9 g; 2,6 mmol) par  $\text{LiAlH}_4$ , la *N*-acétylation du produit réduit, et l'isolement du produit *N*-acétylé s'effectuent comme à partir de l'azide **33**, **34** pour donner la talosamine acétylée **25** (0,4 g; 43%),  $[\alpha]_D^{20} + 116^\circ$  (c 0,8, dichlorométhane);  $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$  3300 (NH), 1680 (amide II),  $1570\text{ cm}^{-1}$  (amide II); r.m.n.- $^1\text{H}$ :  $\delta$  7,40 (5 H, Ph), 4,80 (d, 1 H,  $^2J$  12 Hz, Ph-CHH), 4,68 (d, 1 H, PhCHH), 2,04 (s, 3 H, Ac), 1,42, 1,24 [2 s,  $2 \times 3$  H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ].

*Anal.* Calc. pour  $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{NO}_6$ : C, 64,4; H, 7,5; N, 3,6; O, 24,5. Trouvé: C, 64,3; H, 7,3; N, 3,3; O, 24,3.

*Traitement de 32 par Pd-C*. — On chauffe à reflux une solution du sucre protégé **32** (0,35 g; 0,9 mol) dans le méthanol (3 mL) en présence de Pd-C (10%; 0,1 g) et de *p*-toluènesulfonate de pyridinium (42 mg; 0,2 éq.). La chromatographie (éther-méthanol, 37:3) sépare le benzyl glycoside, p.f.  $105^\circ$  (méthanol) (210 mg; 77%). Celui-ci est acétylé de la façon habituelle en benzyl-2-acétamido-3,4,6-tri-*O*-acétyl-2-désoxy- $\alpha$ -D-talopyranoside; r.m.n.- $^1\text{H}$ :  $\delta$  7,69 (Ph), 6,58 (d, 1 H,  $J_{2,\text{NH}}$  9,5 Hz, NH), 5,70 (largeur 4 Hz, 1 H, H-4), 5,61 (q, 1 H,  $J_{3,4}$  4,  $J_{2,3}$  4 Hz, H-3), 5,20 (s, 1 H, H-1), 4,98, 4,78 (deux d,  $2 \times 1$  H,  $^2J$  11,5 Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 4,72 (q, 1 H, H-2), 4,54 (q, 1 H,  $J_{5,6}$  6,  $J_{5,6'}$  7 Hz, H-5), 4,42 (m, H-6,6'), 2,50 (s, 3 H, NAc), 2,28, 2,32, 2,36 (3 s,  $3 \times 3$  H, 3 OAc).

*Méthyl-2-O-allyl-3,4-O-isopropylidène-6-O-trityl- $\beta$ -D-galactopyranoside* (**36**). — Au composé **35** (réf. 7; 3,06 g, 6,4 mmol) dans la *N,N*-diméthylformamide (30 mL) on ajoute NaH (2 éq.; 0,51 g; 60%) à  $0^\circ$  sous agitation pendant 30 min, puis le bromure d'allyle (3 éq.; 1,7 mL) à température ambiante, goutte à goutte, sous

agitation. Après 2 h, on ajoute de l'éther (300 mL), puis du méthanol (10 mL) goutte à goutte. On lave à l'eau, sèche et évapore. La cristallisation du résidu (éther-hexane) donne l'éther allylique **36**, p.f. 167°,  $[\alpha]_D^{20} -16^\circ$  (c 2,5, dichlorométhane).

*Anal.* Calc. pour  $C_{32}H_{36}O_6$ : C, 74,4; H, 7,0; O, 18,6. Trouvé: C, 74,3; H, 7,0; O, 18,4.

*Méthyl-3,4,6-tri-O-méthyl-β-D-galactopyranoside (30)*. — On chauffe à 60° une solution du composé **36** (30 g; 63 mmol) dans l'acide acétique à 90% (200 mL), on évapore à sec et recristallise le composé **37**, p.f. 85° (éther-méthanol),  $[\alpha]_D^{20} -9^\circ$  (c 1,8, dichlorométhane).

On agite pendant 30 min à 0° une solution du composé **37** (9,7 g; 41 mmol) dans la *N,N*-diméthylformamide (100 mL) en présence de NaH (6,2 g; 80%; 5 éq.), puis 1 h à température ambiante en présence d'iodure de méthyle (25,7 mL, 10 éq.). Le traitement biphasique habituel donne un résidu qui est purifié par chromatographie (éther-hexane, 3:1). On obtient ainsi le composé **38** (9,7 g; 85%) qui est dissout dans le diméthyl sulfoxyde (100 mL). On ajoute le *tert*-butylate de potassium (11,8 g; 3 éq.) et agite pendant 2 h à 100°. On sépare le produit organique de la façon habituelle et on le maintient pendant 1 h à 60° en solution dans l'acide acétique à 90%. On évapore à sec et sèche par coévaporation avec du toluène. La chromatographie du résidu (éther-méthanol, 9:1) donne le composé **30** (4,83 g; 58%), p.f. 40° (éther-méthanol),  $[\alpha]_D^{20} -7.5^\circ$  (c 1,6, dichlorométhane); le spectre de r.m.n.-<sup>1</sup>H dans D<sub>2</sub>O est identique à celui qui a été publié<sup>7</sup>.

*1-(R,S)-2,5-Anhydro-1-C-azido-1,3,4,6-tétra-O-méthyl-D-talitol (32, 33)*. — On chauffe une solution du dérivé **31** (5,5 g; 15 mmol) dans le toluène (80 mL) en présence d'azoture de tétrabutylammonium (12,8 g; 3 éq.) pendant 6 h à 80°. On évapore le solvant et chromatographie le résidu (éther-méthanol; 9:1). Ceci permet de séparer le mélange des deux azides épimères avec un rendement global de 59% (2,30 g).

*Anal.* Calc. pour  $C_{10}H_{19}N_3O_5$ : C, 46,0; H, 7,3; N, 16; O, 30,6; Trouvé: C, 46,8; H, 7,4; N, 15,9; O, 30,2.

*1-Acétamido-1,6-anhydro-1-désoxy-3,4,6-tri-O-méthyl-D-talitol (34)*. — On réduit le mélange **32, 33** (1,5 g; 5,7 mmol) par LiAlH<sub>4</sub> de la façon décrite pour les autres azides. Après élimination des parties volatiles et minérales, on obtient un résidu qui est dissout dans le méthanol (20 mL) et traité par l'anhydride acétique (0,5 mL). On évapore à sec. La chromatographie du résidu (éther-méthanol, 9:1) donne l'amide **34** (1,04 g; 73,5%), p.f. 75° (éther-méthanol),  $[\alpha]_D^{20} +16.5^\circ$  (c 1,5, dichlorométhane); r.m.n.-<sup>13</sup>C: δ 170,9 (CO), 82,7, 79,3 (C-2,3), 78,5 (C-4,5), 71,9 (C-6), 59,6, 58,8, 58,2 (3 OMe), 41,3 (C-1), 22,6 (CH<sub>3</sub>CN).

*Anal.* Calc. pour  $C_{11}H_{21}NO_5$ : C, 53,4; H, 8,6; N, 5,7; O, 32,4. Trouvé: C, 53,3; H, 8,4; N, 5,9; O, 32,5.

## REMERCIEMENTS

L'un de nous (F.A.) remercie le Centre de Recherches Agronomiques du Gouvernement Égyptien pour une bourse de séjour en France.

## RÉFÉRENCES

- 1 S. HANESSIAN ET J. M. VATÈLE, *Tetrahedron Lett.*, (1981) 3579-3582.
- 2 P. J. GAREGG ET B. SAMUELSSON, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, (1980) 2866-2869.
- 3 L. HOUGH ET A. C. RICHARDSON, *Carbohydr. Res.*, 75 (1979) C11-C12.
- 4 S. ABBAS, J. BARLOW ET K. MATTA, *Carbohydr. Res.*, 88 (1981) 51-60.
- 5 J. D. STEVENS, *Carbohydr. Res.*, 45 (1975) 143-150.
- 6 R. GIGG ET P. A. GENT, *J. Chem. Soc.*, (1974) 1446-1455.
- 7 E. B. RATHBONE, A. M. STEPHEN ET K. G. R. PACHLER, *Carbohydr. Res.*, 21 (1972) 83-90.
- 8 J. AUGÉ, S. DAVID, L. GUIBÉ ET G. JUGIÉ, *Nouv. J. Chim.*, 4 (1980) 481-486.
- 9 M. MILJKOVIC, M. GLIGORJEVIC ET D. GLISIN, *J. Org. Chem.*, 39 (1974) 3223-3226.
- 10 J. DEFAYE, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 25 (1970) 181-228.
- 11 J. DEFAYE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1964) 999-1002.
- 12 M. A. NASHED, *Carbohydr. Res.*, 60 (1978) 200-205.
- 13 N. E. FRANKS ET R. MONTGOMERY, *Carbohydr. Res.*, 6 (1968) 286-298.