

## RÉARRANGEMENT DES MÉTHYL-3,6-DIDÉSOXY- $\alpha$ -D- ET -L-*arabino*-HEXOPYRANOSIDES EN PRÉSENCE DE BENZALDÉHYDE ET D'UN ACIDE DE LEWIS

JEAN-CLAUDE FLORENT ET CLAUDE MONNERET

*Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S., 91190 Gif-sur-Yvette (France)*

(Reçu le 5 juillet 1979; accepté le 19 septembre 1979)

### ABSTRACT

Methyl 2-*O*-benzoyl-5-*O*-benzyl-3,6-dideoxy- $\alpha$ -D- or -L-*arabino*-hexofuranosides were regiospecifically obtained by treatment of methyl 3,6-dideoxy- $\alpha$ -D- or -L-*arabino*-hexopyranosides with benzaldehyde in the presence of a Lewis acid in an excellent yield (70-95%). The formation of these derivatives (**2** or **9**) is probably due to the intermediary formation of a bis(acetal), followed by inter- or intra-molecular hydride transfer. After selective deprotection of OH-5, 5-acetamido- and 5-amino-3,5,6-trideoxyhexose derivatives were prepared from **9**. Selective deprotection at O-2 and azidolysis of methyl 5-*O*-benzyl-3,6-dideoxy-2-*O*-tosyl- $\alpha$ -D-*arabino*-hexofuranoside or of the corresponding 2-*O*-trifluoromethylsulfonyl derivative gave 2-amino-2,5,6-trideoxyhexoses. Reduction and acetylation of the azidodeoxysugar led to methyl 2-acetamido-2,3,6-trideoxy- $\alpha$ -D-*ribo*-hexofuranoside in an overall yield, from **2**, of 50%.

### SOMMAIRE

Le traitement des méthyl-3,6-didésoxy- $\alpha$ -D- ou -L-*arabino*-hexopyranosides par le benzaldéhyde en présence de différents acides de Lewis conduit régiospécifiquement avec des rendements variant de 70 à 95%, respectivement aux méthyl-2-*O*-benzoyl-5-*O*-benzyl-3,6-didésoxy- $\alpha$ -D- (**2**) ou -L-*arabino*-hexofuranosides (**9**). La formation de ces dérivés fait vraisemblablement intervenir un transfert d'hydrure intra- ou inter-moléculaire à partir d'un bis(acétal). La déprotection sélective de OH-5 permet de préparer les dérivés 5-acétamido- et 5-amino-3,5,6-tridésoxyhexoses correspondants. L'accès à des 2-amino-2,3,6-tridésoxyhexoses est réalisé par déprotection sélective en O-2 et azidolyse soit du méthyl-5-*O*-benzyl-3,6-didésoxy-2-*O*-tosyl- $\alpha$ -D-*arabino*-hexofuranoside, soit du dérivé trifluorométhanesulfonylé correspondant. La réduction de l'azidodésoxy-sucre ainsi obtenu, suivie d'acétylation fournit le méthyl-2-acétamido-2,3,6-tridésoxy-D-*ribo*-hexoside (50% de rendement à partir de **2**).

## INTRODUCTION

Nous avons précédemment montré<sup>1,2</sup> que l'obtention de 3,6-didésoxyhexoses de configuration D- ou L-*arabino* (tyvelose ou ascarylose) à partir de sucres relativement accessibles comme le sont le D-mannose ou le L-rhamnose est rapide et aisée. Au cours d'une étude générale sur la réactivité de tels didésoxy sucres, nous avons été amené à étudier leur comportement dans les conditions classiques de benzyldéacétylation, c'est-à-dire en présence de benzaldéhyde et de chlorure de zinc. Dans une note préliminaire<sup>3</sup> nous avons signalé que dans de telles conditions le méthyl-tyveloside conduisait à son isomère furannique avec *O*-acylation et *O*-alkylation régiospécifique des OH-2 et OH-5 par contraction de cycle, formation d'un bis(acétal) et réarrangement par transfert d'hydrure. Cette protection différente des deux groupements hydroxyyles a permis d'introduire sélectivement une fonction amine soit en C-5 soit en C-2, et donc d'accéder, soit aux 5-amino- (17) et 5-acétamido-3,5,6-tridésoxy-D-*lyxo*-hexoses (15), soit au méthyl-2-acétamido-2,3,6-tridésoxy-D-*ribo*-hexofuranoside (24).

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

Le méthyl-3,6-didésoxy- $\alpha$ -D-*arabino*-hexopyranoside (méthyl-tyveloside<sup>4</sup>) (1) en solution dans le benzaldéhyde a été traité dans un premier temps par ZnCl<sub>2</sub> en présence de Driérite. Ceci a conduit à l'isolement, avec 70 % de rendement, du méthyl-2-*O*-benzoyl-5-*O*-benzyl-3,6-didésoxy- $\alpha$ -D-*arabino*-hexofuranoside (2) dont la structure a été déterminée d'après ses données physico-chimiques. Son spectre i.r. indique la présence d'une fonction ester. La formule brute (C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>) est donnée par son analyse centésimale et confirmée par son spectre de masse (M<sup>+</sup> -31 à *m/e* 325). Parmi les autres pics observés en s.m. figurent surtout un pic à *m/e* 221 qui correspond à la perte de la chaîne latérale d'un méthyl-furanoside comportant un groupe benzyle en O-5 et les pics à *m/e* 105 et 91 (respectivement C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sup>+</sup> et C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub><sup>+</sup>). Son spectre de r.m.n.-<sup>1</sup>H présente les signaux relatifs à une fonction éther benzylique et une fonction ester benzoïque:  $\delta$  8-7,20 (5 H aromatiques, OCOPh), 7,25 (s, 5 H, CH<sub>2</sub>Ph), et 4,61 (s, CH<sub>2</sub>Ph) (voir aussi Tableau I). Ces attributions ont été confirmées par double irradiation. Une irradiation à  $\delta \sim 2,03$  (H-3a) transforme le doublet dédoublé localisé à  $\delta$  5,28 (H-2) en un doublet (*J* 6 Hz). Inversement l'irradiation à  $\delta$  5,28 transforme les deux multiplets à  $\delta$  2,55 et 2,03 en deux doublets dédoublés identiques (*J* 14 Hz, *J'* 6 Hz). L'irradiation du multiplet à  $\delta$  3,68 (H-5) donne un singulet à  $\delta$  1,25 (Me-6). La structure et la configuration absolue de 2 ont été confirmées par corrélation chimique. L'hydrogénolyse sur charbon palladié de 2 conduit à 3 qui donne, après débenzoylation, le diol furanosidique 5. Les deux méthylglycosides 1 et 5 fournissent, après hydrolyse acide et réduction par le borohydrure, le même alditol, le 3,6-didésoxy-D-*arabino*-hexitol 4; ils ne diffèrent donc que par la taille de leur cycle, ce qui est confirmé par la r.m.n.-<sup>13</sup>C\*. L'action conjuguée du benzaldé-

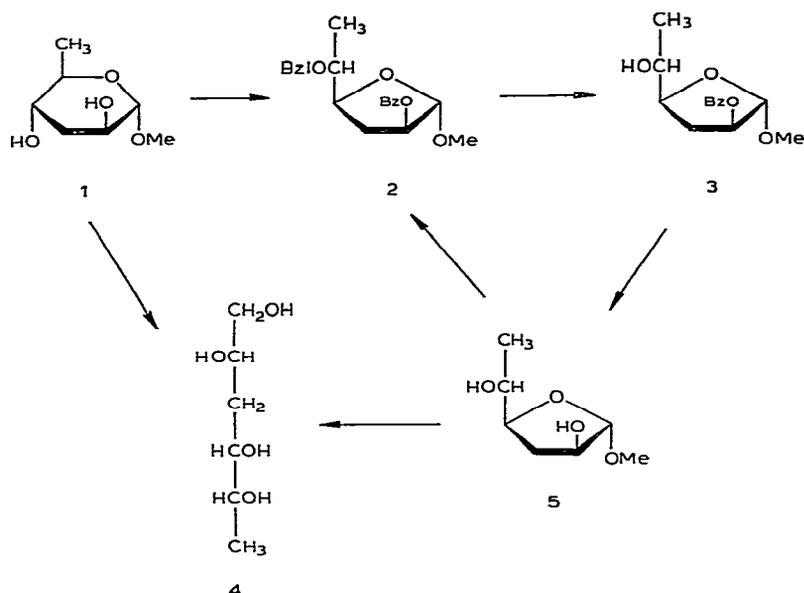
\*On note en effet un déplacement du signal de C-4 vers les champs faibles dans 5.

TABLEAU I

 DONNÉES PARTIELLES DE R.M.N.- $^1$ H DES COMPOSÉS 2, 3, 5, 11-14, 18-22 ET 24

Composés	Déplacement chimique ( $\delta$ ) <sup>a</sup>						Constante de couplage (Hz)						
	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	Me-6	OMe	J <sub>1,2</sub>	J <sub>2,3</sub>	J <sub>3<math>\alpha</math>,3<math>\beta</math></sub>	J <sub>3,4</sub>	J <sub>4,5</sub>	J <sub>5,6</sub>
2	s 5,05	dd 5,28	m 2,55 H-3 $\beta$ m 2,03 H-3 $\alpha$	m 4,10	m 3,68	d 1,25	S 3,38	1	J <sub>2,3<math>\alpha</math></sub> 2 J <sub>2,3<math>\beta</math></sub> 6	14	J <sub>3<math>\alpha</math>,4</sub> 6 J <sub>3<math>\beta</math>,4</sub> 6	6	6
3	s 4,97	dd 5,22			d 1,17	s 3,37		1	J <sub>2,3<math>\alpha</math></sub> 2				6,5
5	s 4,82				d 1,13	s 3,32			J <sub>2,3<math>\beta</math></sub> 6				
11	s 4,97	dd 5,25		m 4,1	q 4,67	d 1,37	s 3,33		J <sub>2,3<math>\alpha</math></sub> 2 J <sub>2,3<math>\beta</math></sub> 6				7
12	s 5,13	dd 5,33	m 1,87	m 4,2	m 3,5	d 1,33	s 3,43	1	J <sub>2,3<math>\alpha</math></sub> 2 J <sub>2,3<math>\beta</math></sub> 6		J <sub>3<math>\alpha</math>,4</sub> 6 J <sub>3<math>\beta</math>,4</sub> 7		6,5
13	s 4,85				d 1,39	s 3,33							6,7
14	s 4,77				d 1,23	s 3,27							7
18	s 4,77				d 1,5	s 3,35			s 1,93 (Ac-NH) d 4,6 (CH <sub>2</sub> -Ph)				6,5
19	s 4,9	dd 4,78	m 1,5-2,4	m 4,28	m 3,57	d 1,18	s 3,25		J <sub>2,3<math>\alpha</math></sub> 2,5 J <sub>2,3<math>\beta</math></sub> 7		J <sub>3<math>\alpha</math>,4</sub> 6 J <sub>3<math>\beta</math>,4</sub> 6		6
20	s 5,17	m 5,23	m 2,9-2,2	m 4,03	m 3,6	d 1,08	s 3,43						6,5
21	d 4,9		d 2,2		d 1,13	s 3,42		4	J <sub>2,3<math>\beta</math></sub> 1 J <sub>2,3<math>\alpha</math></sub> 8				6,5
22	m 5,86	m 6,28	m 5,86	m 4,9	m 3,50	d 1,13	s 3,38						7
24 <sup>b</sup>	d 5,16	m 2,13	m 2,68	← 4,28-4,03 →	d 1,32	s 3,34		4,8					6,2

<sup>a</sup> À partir du pic du tétraméthylsilane à 60 MHz dans le chloroforme-*d*, sauf exceptions indiquées; multiplicité: s, singulet; d, doublet; dd, doublet dédoublé; m, multiplet. L'analyse du proton est du premier ordre. <sup>b</sup> 240 MHz, pyridine-*d*<sub>6</sub>.



hyde et de  $\text{ZnCl}_2$  sur **1** conduit donc à **2**, à la fois par contraction du cycle et *O*-acylation et *O*-alkylation régiospécifique des OH-2 et -5.

Il y aurait tout d'abord équilibre catalysé par l'acide de Lewis présent dans le milieu entre la forme pyranose **1** et la forme furanose **5** du méthyl-glycoside<sup>5</sup>. Le méthyl-furanoside **5** réagirait ensuite avec le benzaldéhyde du fait du moins grand éloignement de ses deux fonctions OH-2 et -5 que des deux fonctions OH-2 et -4 dans **1**, et ceci, grâce à la libre rotation autour de la liaison C-4-C-5, pour donner le bis(acétal) à 9 liaisons *a* (voir Schéma 1). Dans le cas présent, et à la différence des bis(acétals) formés à partir d'aldéhyde non aromatiques<sup>6</sup> (et qui sont toujours à 7 liaisons), le dibenzylidénoxy *a*, trop instable, évoluerait très rapidement selon une réaction de type Tischenko<sup>7</sup> catalysée par l'acide de Lewis présent dans le milieu. Ceci est également à rapprocher de l'hydrogénolyse sélective et stéréocontrôlée des acétals benzylidéniques par un mélange équimoléculaire de  $\text{AlCl}_3$  et  $\text{LiAlH}_4$ <sup>8</sup>, mélange qui présente à la fois les propriétés d'un acide de Lewis et d'un donneur d'hydrure. Toutefois dans le cas présent l'hydrure nécessaire à la réduction du

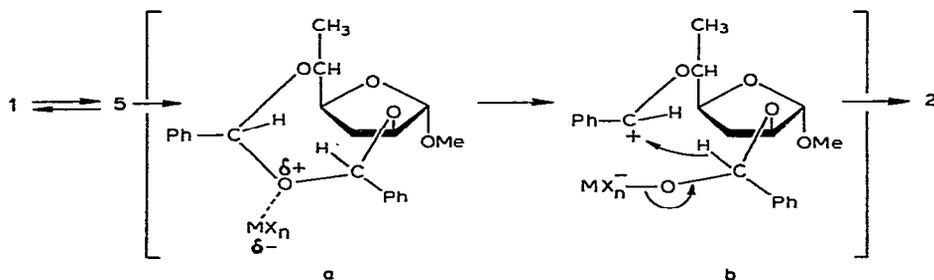


Schéma 1.

carbocation proviendrait d'un transfert *intra*- ou *inter*-moléculaire (**b** conduisant à **2**, Schéma 1) et non pas du réactif comme c'est le cas avec le couple  $\text{AlCl}_3\text{-LiAlH}_4$ . À l'appui de ce mécanisme, nous avons pu montrer que le diol **5** obtenu indirectement par débenzylation et débenzylation successives de **2**, conduisait, ainsi que **1**, en présence de  $\text{ZnCl}_2$  et de benzaldéhyde, à la formation de **2** avec un rendement égal sinon légèrement supérieur (75%).

Le fait que le méthyl-tyvelopyranoside **1** ou ses isomères de configuration *D*-ribo (ou paratoside) **6** (préparé selon Ekborg et Svenson<sup>9</sup>) ou *L*-lyxo **7** (préparé selon Fouquey *et al.*<sup>10</sup>) ne réagissent pas dans ces conditions pour donner les bis-(acétals) correspondants (cycles à 8 liaisons comme **c** ou **d**, Schéma 2) semble démontrer qu'il s'agit là d'une réactivité particulière du méthyl-3,6-didésoxy- $\alpha$ -*D*-*arabino*-hexofuranoside (**5**). Afin d'améliorer le rendement de cette réaction nous

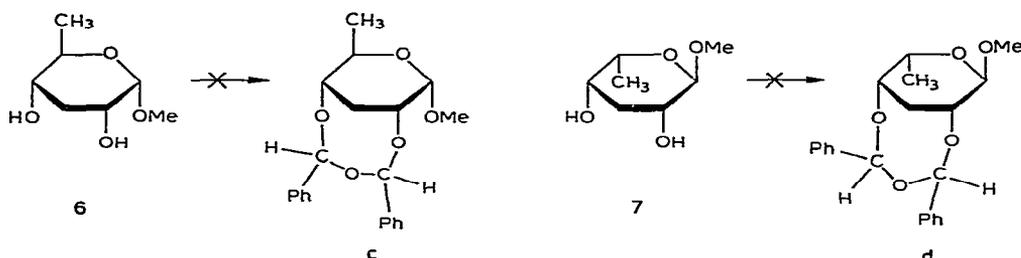
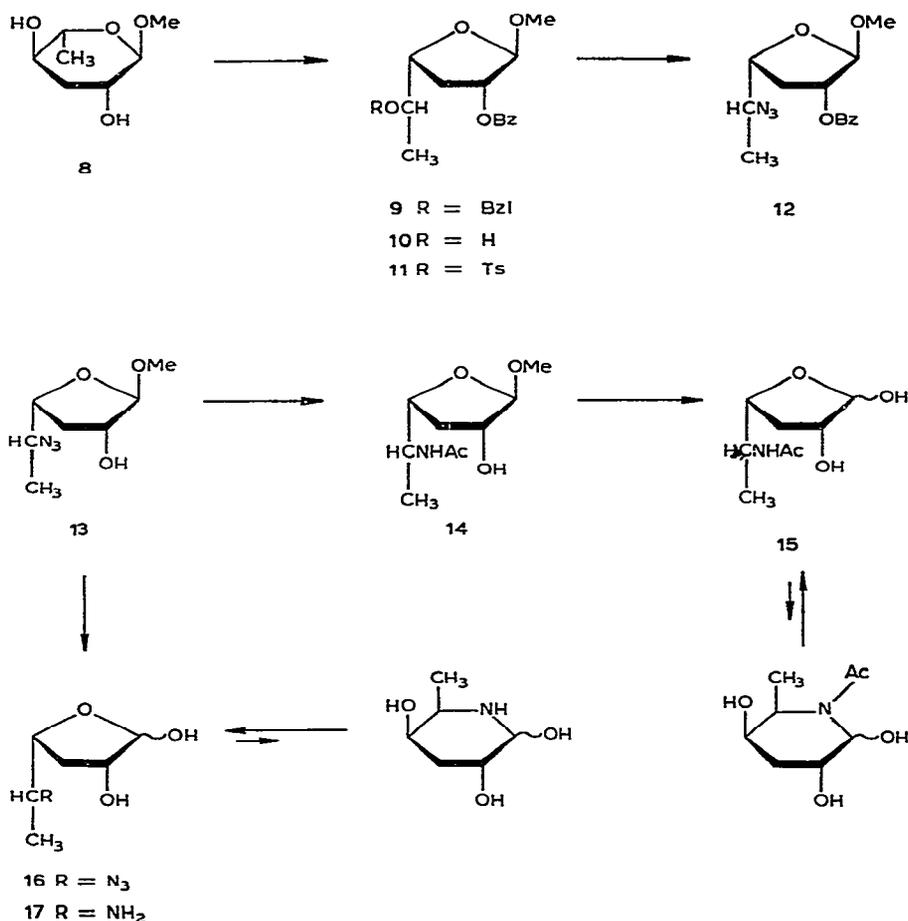


Schéma 2.

avons utilisé des acides de Lewis plus puissants ( $\text{TiCl}_4$  et  $\text{AlCl}_3$ ) et les meilleurs rendements ont été obtenus avec  $\text{AlCl}_3$  (rdt. 95%), ce qui renforce l'analogie de cette réaction avec la réaction de Tischenko<sup>11</sup>. La réactivité des 3,6-didésoxyhexosides de configuration *arabino* (*D* ou *L*) en présence de benzaldéhyde et d'acide de Lewis ne semble donc pas généralisable. Toutefois l'excellent rendement (95%) avec lequel est obtenu le furanoside **2** se double d'un autre intérêt: celui d'obtenir un composé dont OH-4 est protégé par sa participation à la formation de l'hétérocycle et les OH-2 et -5 sélectivement protégés par des groupements de caractère très différent. Ceci pouvait recevoir des applications pour la synthèse de nouveaux aminodésoxy-sucres.

Par action du benzaldéhyde en présence de  $\text{AlCl}_3$  le méthyl-3,6-didésoxy- $\alpha$ -*L*-*arabino*-hexopyranoside (**8**, méthyl-ascaryloside<sup>2</sup>) conduit donc au méthyl-furanoside **9**. L'hydrogénéolyse de **9** est réalisée en présence de charbon palladié. Le groupe hydroxyle libre de **10** ainsi obtenu est tosylé. Dans les conditions d'azidolyse ( $\text{NaN}_3$ -hexaméthylphosphorotriamide) le dérivé *O*-tosyle **11** est transformé en azidodésoxy-sucre de configuration *xylo* **12**. Une transestérification de **12** conduit à **13**. La fonction azide est hydrogénée et l'amine ainsi formée est immédiatement acétylée, ce qui permet d'isoler le méthyl-5-acétamido-3,5,6-tridésoxy- $\beta$ -*D*-*xylo*-hexofuranoside (**14**). Le glycofuranoside est hydrolysé en milieu acide aqueux, mais le spectre i.r. du dérivé **15** ainsi formé présente les bandes d'absorption d'un amide secondaire d'égales intensités (bandes à 1645 et 1550  $\text{cm}^{-1}$ ). Il s'ensuit que l'on peut attribuer une structure furannique pour **15**, ce qui est confirmé par les fragmentations que l'on



observe en spectrométrie de masse. Afin d'exalter la nucléophilie de l'atome d'azote, c'est le sucre libre comportant une fonction amine non protégée qui a été préparé. Pour cela l'azidodésoxy-sucre **13** est hydrolysé en milieu acide et la réduction par hydrogénation catalytique de la fonction azide de **16** est réalisée selon un protocole déjà décrit<sup>12</sup> afin d'éviter tout excès d'hydrogène dans le milieu, ce qui risquerait de conduire à des produits secondaires. Comme l'indiquent les fragmentations observées en spectrométrie de masse, l'aminodésoxy-sucre **17** existe, comme l'acétamidodésoxy-sucre correspondant **15**, de façon prépondérante, sinon exclusive, sous la forme furannique. Les 5-amino-3,5,6-tridésoxyhexoses de configuration *D-xylo* existent donc préférentiellement sous la forme furannique. Ceci peut s'expliquer par l'orientation axiale de OH-4 dans les formes pyraniques **15** ou **17**, orientation qui diminue la stabilité conformationnelle de ces pyranes et déplace l'équilibre vers les formes furaniques correspondantes<sup>13</sup>.

La préparation de 2-amino-2,3,6-tridésoxy-sucres de la série *D* a été envisagée dans un second temps, car certains hexoses de cette classe font partie d'aminoglyco-

sides antibiotiques dont l'importance en chimiothérapie n'est plus à démontrer<sup>14</sup>. Leur inactivation sous l'influence de divers enzymes par adénylation ou phosphorylation de certaines fonctions alcools a conduit différents auteurs à préparer de nombreux dérivés privés de fonctions alcools, comme des aminodésoxy- ou -didésoxyglycosides<sup>15</sup>. Le dérivé furannique **2** obtenu par réarrangement du méthyl-tyveloside (**1**) pouvait donc se prêter à des substitutions bimoléculaires en C-2. Celles-ci sont connues pour être très difficiles, parfois même impossibles sur les hexosides, mais deviennent plus faciles en l'absence de substituants électronégatifs en C-3. C'est ainsi qu'elles ont été utilisées pour accéder à certains 2-amino-2,3-didésoxyhexoses comme la kasuganobiosamine<sup>16</sup>. Effectivement dans le cas présent, l'absence de substituants en C-3 nous a permis de réaliser l'introduction d'une fonction amine en C-2 et de là de préparer le dérivé 6-désoxy du 2-amino-2,3-didésoxy-D-glucose, aminodésoxy-sucrose constituant des lividomycines<sup>17</sup> A et B.

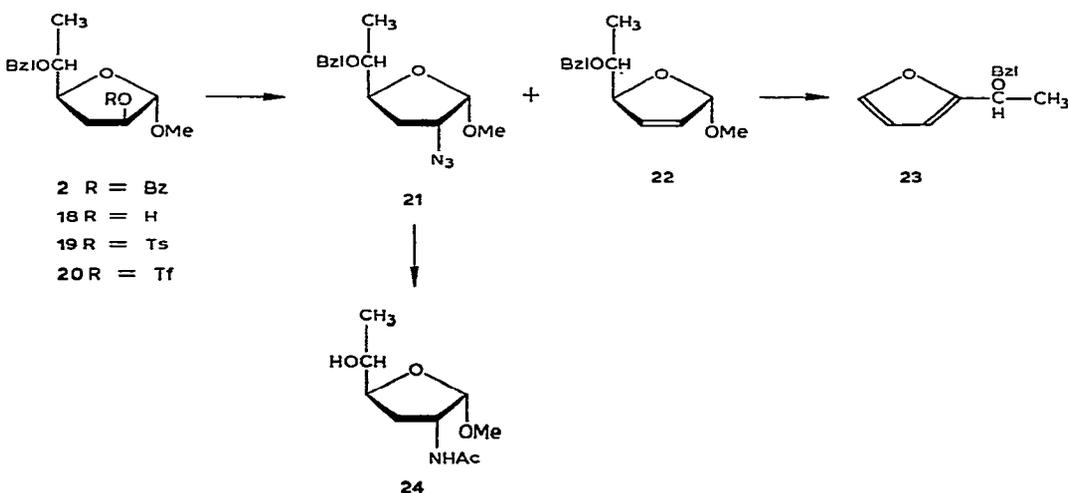
Le méthyl-hexofuranoside **2** traité par l'hydroxyde de potassium en solution méthanolique fournit **18** dont l'OH-2 est tosylé. La substitution bimoléculaire du

TABLEAU II

 RAPPORTS DES COMPOSÉS **21** ET **22** OBTENUS PAR AZIDOLYSE DE **19**

Solvants	Temp. (°)				
	80 <sup>a</sup>	95 <sup>a</sup>	100	105 <sup>a</sup>	145 <sup>b</sup>
<i>N,N</i> -Diméthylformamide			c	1:1,6 <sup>d</sup>	1:3
Hexaméthylphosphotriamide	1:1	1:1,3			1:2,8

<sup>a</sup>Durée de réaction, 60 h. <sup>b</sup>Durée de réaction, 16 h. <sup>c</sup>Aucune transformation de **19**. <sup>d</sup>Réaction incomplète.



groupement OTs-2 de **19** s'avère en fait relativement difficile. Les essais effectués dans le *N,N*-diméthylformamide montrent qu'il est nécessaire d'effectuer la réaction à 145° pour avoir une disparition complète du produit de départ (Tableau II). Toutefois la forte proportion, à côté de l'azidodésoxy-sucre attendu **21**, du produit d'élimination **22** nous a incités à utiliser l'hexaméthylphosphorotriamide afin d'opérer à plus basse température. De fait, la transformation de **19** est totale à 80° et donne un mélange pratiquement à parties égales d'azidodésoxy-sucre **21** (40%) et d'énose furannique **22** (45%). Le composé d'élimination **22** reste donc presque toujours (Tableau II) majoritaire. Très instable, il se transforme, soit par contact prolongé avec la silice (essai de purification par chromatographie préparative), soit par passage sur une colonne, en dérivé du furanne **23**.

Afin de limiter la formation du produit d'élimination **22**, le groupement OTs-2 a été remplacé par un meilleur groupe partant, un ester trifluorométhanesulfonique<sup>18</sup>. Le dérivé **20** a donc été préparé à partir de **18** puis, traité par l'azoture de sodium dans l'hexaméthylphosphorotriamide à température ambiante, il donne comme seul produit de la réaction (rendement 65%) l'azidodésoxy-sucre **21**. Celui-ci conduit directement par hydrogénolyse en présence d'anhydride acétique à l'acétamidodésoxy-sucre **24**, qui est donc obtenu en cinq étapes à partir du méthyl-tyvéloside avec un rendement global d'environ 50% et selon une voie entièrement stéréospécifique. L'extrapolation de ce schéma réactionnel au méthyl-6-amino-3,6-didésoxy- $\alpha$ -D-*arabino*-hexoside<sup>19</sup> devrait permettre d'accéder de façon stéréospécifique à la tobrosamine ou 2,6-diamino-2,3,6-tridésoxy-D-*ribo*-hexose<sup>20</sup>.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE

*Méthodes générales.* — Les points de fusion, pris en tubes capillaires avec un appareil Büchi, ne sont pas corrigés. Les pouvoirs rotatoires ont été déterminés à l'aide du polarimètre électronique Perkin-Elmer 141 MC pour la raie D du sodium à la température moyenne de 20°. Les spectres i.r. ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Infracord Perkin-Elmer modèle 257, les échantillons étant en film ou en suspension dans le Nujol. Les spectres de r.m.n.-<sup>13</sup>C ont été réalisés sur un appareil Bruker HXE 90 (solvant précisé), le tétraméthylsilane étant pris comme zéro de référence. Les spectres de r.m.n.-<sup>1</sup>H (Tableau I) ont été réalisés sur les spectromètres Varian T-60, HA-100, ainsi qu'à l'Institut d'Électronique d'Orsay, chez Mr. Kan, pour les spectres à 240 MHz avec découplage. Les spectres de masse ont été enregistrés sur un spectrographe Atlas CH<sub>4</sub> ou AEI MS9; les pourcentages indiqués sont calculés par rapport au pic de base (100%). Les microanalyses ont été effectuées dans le Laboratoire de Microanalyse de l'Institut de Chimie des Substances Naturelles de Gif-sur-Yvette. Les chromatographies sur couches minces et préparatives ont été réalisées sur gel de silice Merck G, neutre ou alcalinisé (NaOH 0,5M). Les systèmes de solvants utilisés sont les suivants: hexane-dichlorométhane-acétate d'éthyle, 4:1:1 (A), 2:1:1 (B); dichlorométhane-méthanol, 9:1 (C), 19:1 (D), 13:1 (E) (tous v/v). Les chromatographies sur colonne ont été réalisées à l'aide de Silice H Merck. La

colonne utilisée est équipée d'un verre fritté à sa base. La silice (30 fois le poids du produit à chromatographier) est diluée (5 mL/g) avec le solvant d'élu-tion correspondant à un  $R_F$  de 0,25–0,35 pour les produits à séparer. Une fois la colonne tassée, le produit est chargé et l'élu-tion effectuée par le solvant adéquat. Les fractions sont recueillies à l'aide d'un collecteur de fractions. Par "extraction de façon habituelle", il faut entendre une extraction à l'aide d'un solvant organique (précisé) après dilution par de l'eau et neutralisation du milieu (par une solution basique ou acide). La phase organique est lavée par de l'eau jusqu'à neutralité et, enfin, par une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium. Le séchage sur sulfate de sodium anhydre est suivi d'une évaporation sous pression réduite.

*Méthyl-2-O-benzoyl-5-O-benzyl-3,6-didésoxy- $\alpha$ -D-arabino-hexofuranoside* (2).

— (a) *Par action du chlorure de zinc et du benzaldéhyde.* À une solution de méthyl-tyveloside (1, 1 g, 5 mmol) dans du benzaldéhyde (10 mL) on ajoute du chlorure de zinc (3 g). Après 72 h d'agitation à 30–35°, on dilue par de l'eau et extrait par du dichlorométhane. L'excès de benzaldéhyde est éliminé par co-évaporations répétées avec un mélange eau-toluène. Le produit brut obtenu est chromatographié sur silice H (40 g; solvant: cyclohexane-dichlorométhane, 5:1, v/v), ce qui fournit 1,9 g de 2 (70%) sous la forme d'une laque,  $[\alpha]_D^{20} + 1^\circ$  ( $c$  1,2, chloroforme);  $\nu_{\max}^{\text{film}}$  1725, 1250 et 1100  $\text{cm}^{-1}$  (CO ester); s.m.:  $m/e$  325 ( $M^+ - 31$ , traces), 221 ( $C_9H_{11}O$ , 14), 218 (8), 163 (6), 105 ( $PhCO^+$ , 100), 99 (89), 96 (8), 91 (62), 77 (21), 71 (6).

(b) *Par action du tétrachlorure de titane et du benzaldéhyde.* À une solution de 1 (225 mg, 1,25 mmol) dans du benzaldéhyde (4 mL) et du 1,4-dioxanne (3 mL), on ajoute 0,5 mL de tétrachlorure de titane. Après une nuit d'agitation à température ambiante, on dilue par du méthanol (5 mL) et laisse l'agitation se poursuivre durant 30 min. On ajoute alors de l'eau et une extraction par du dichlorométhane fournit 371 mg de 2 pur (70%).

(c) *Par action du trichlorure d'aluminium et du benzaldéhyde.* À une solution de 1 (394 mg, 2,2 mmol) dans du benzaldéhyde (4,5 mL) et du 1,4-dioxanne (3 mL) on ajoute par petites quantités du trichlorure d'aluminium (1,4 g). Après 30 min d'agitation à la température du laboratoire on ajoute du méthanol (3 mL), laisse sous agitation durant 5 min, puis après dilution par de l'eau on extrait par du dichlorométhane. On obtient 820 mg de 2 pur (95%).

*Méthyl-2-O-benzoyl-3,6-didésoxy- $\alpha$ -D-arabino-hexofuranoside* (3). — Une solution de 2 (2,12 g, 6 mmol) dans du méthanol (20 mL) est agitée en présence de charbon palladié à 10% sous atmosphère d'hydrogène pendant 24 h. On obtient après filtration, puis évaporation, 1,4 g (88%) de 3 sous la forme d'une laque,  $[\alpha]_D^{20} + 43^\circ$  ( $c$  1,0, chloroforme); s.m.:  $m/e$  235 ( $M^+ - 31$ , 23), 144 (traces), 123 (19), 105 (100), 99 (42), 84 (8), 77 (19), 71 (16).

*Anal. Calc.* pour  $C_{14}H_{18}O_5$ : C, 63,14; H, 6,81; O, 30,04. Trouvé: C, 63,09; H, 6,78; O, 30,10.

*Méthyl-3,6-didésoxy- $\alpha$ -D-arabino-hexofuranoside* (5). — Le composé 3 (250 mg) est dissous dans une solution méthanolique de méthanolate de sodium (10 mL). Après 1 h d'agitation à température ambiante, la solution est filtrée sur résine IR-

120 ( $H^+$ ) ce qui donne, après évaporation du méthanol, 150 mg de produit brut. Une purification par chromatographie préparative sur gel de silice (solvant: acétate d'éthyle) donne 125 mg de **5** sous la forme d'une laque (82%),  $[\alpha]_D^{20} + 73^\circ$  ( $c$  1,6, eau),  $[\alpha]_D^{20} + 80^\circ$  ( $c$  1, chloroforme); r.m.n.-<sup>13</sup>C: 109,1 (C-1), 67,1 (C-2), 30,5 (C-3), 82 (C-4), 73,6 (C-5), 19,4 (C-6) [méthyl-tyveloside (**1**): 100 (C-1), 69,5 (C-2), 68,3 (C-4), 67,4 (C-5), 35 (C-3) et 17,7 (C-6)]; s.m.:  $m/e$  131 (traces), 117 (41), 61 (53), 45 (100).

*Anal.* Calc. pour  $C_7H_{14}O_5$ : C, 47,18; H, 7,92; O, 44,90. Trouvé: C, 47,24; H, 7,89; O, 44,87.

**3,6-Didésoxy-D-arabino-hexitol (4)**. — Le composé **5** (150 mg, 0,9 mmol) est chauffé à l'ébullition durant 3 h dans de l'acide chlorhydrique 0,06M (5 mL). Après refroidissement et neutralisation par de la résine Amberlite IR-45 ( $OH^-$ ), puis concentration, on obtient une laque (102 mg) qui cristallise dans l'acétonitrile, p.f: 97–98°,  $[\alpha]_D^{20} + 21^\circ$  ( $c$  1, eau); litt.<sup>21</sup> p.f. 97–99°,  $[\alpha]_D^{20} + 23^\circ$  (eau). Après réduction par du borohydrure de sodium dans de l'eau on obtient **4** qui cristallise dans l'acétone, p.f. 113–114°,  $[\alpha]_D^{20} - 45^\circ$  ( $c$  1,3, méthanol); litt.<sup>21</sup> p.f. 113–115°,  $[\alpha]_D^{20} - 35^\circ$  ( $c$  0,73, eau).

*Anal.* Calc. pour  $C_6H_{14}O_4$ : C, 47,98; H, 9,40; O, 42,62. Trouvé: C, 47,95; H, 9,42; O, 42,68.

**Méthyl-2-O-benzoyl-5-O-benzyl-3,6-didésoxy- $\alpha$ -L-arabino-hexofuranoside (9)**. — Le composé est préparé à partir du méthyl-ascaryloside<sup>2</sup> selon le même protocole que celui utilisé pour son énantiomère **2**,  $[\alpha]_D^{20} - 1^\circ$  ( $c$  1,2, chloroforme); spectres i.r. et de r.m.n. absolument superposables à ceux de **2**.

**Méthyl-2-O-benzoyl-3,6-didésoxy- $\alpha$ -L-arabino-hexofuranoside (10)**. — À une solution de **9** (2,12 g, 6 mmol) dans du méthanol (20 mL) on ajoute du charbon palladié (10%), et agite sous atmosphère d'hydrogène pendant une nuit. On obtient après filtration, puis évaporation 1,4 g (88%) de **10** sous forme de laque,  $[\alpha]_D^{20} - 43^\circ$  ( $c$  1,0, chloroforme); s.m.:  $m/e$  235 ( $M^+$ —31, 23), 144 (traces), 123 (19), 105 (100), 99 (42), 84 (8), 77 (19), 71 (6,8).

*Anal.* Calc. pour  $C_{14}H_{18}O_5$ : C, 63,14; H, 6,81; O, 30,04. Trouvé: C, 63,09; H, 6,78; O, 30,10.

**Méthyl-2-O-benzoyl-3,6-didésoxy-5-O-tosyl- $\alpha$ -L-arabino-hexofuranoside (11)**. — À une solution de **10** (782 mg, 2,9 mmol) dans de la pyridine (4 mL), on ajoute du chlorure d'acide *p*-toluènesulfonique (800 mg). Après une nuit d'agitation à température ambiante, on ajoute 20 mL d'eau et de la glace, puis on extrait au dichlorométhane de manière habituelle. On obtient ainsi 1,1 g (95%) de laque présentant une seule tâche en c.c.m. (solvant *D*),  $[\alpha]_D^{20} - 35^\circ$  ( $c$  1,56, chloroforme).

*Anal.* Calc. pour  $C_{19}H_{22}O_7S$ : C, 57,86; O, 28,39; S, 32,06. Trouvé: C, 57,83; O, 28,42; S, 32,06.

**Méthyl-5-azido-2-O-benzoyl-3,5,6-tridésoxy- $\beta$ -D-xylo-hexofuranoside (12)**. — À une solution de **11** (360 mg, 0,9 mmol) dans l'hexaméthylphosphorotriamide (5 mL), on ajoute de l'azoture de sodium (195 mg, 2,7 mmol). Après 2 h d'agitation sous azote à la température de 90°, on dilue par de l'eau et extrait par de l'éther. La phase

éthérée est abondamment lavée à l'eau et donne après concentration sous pression réduite une laque. Après purification par chromatographie préparative sur gel de silice (solvant: benzène) on isole 215 mg de **12** (81%),  $[\alpha]_D^{20} -137^\circ$  (*c* 2,3, chloroforme);  $\nu_{\max}^{\text{film}}$  2100 (azide), 1725, 1270 et 1045  $\text{cm}^{-1}$  (CO, ester); s.m.: *m/e* 260 ( $M^+ -31$ , 15), 221 ( $M^+ -C_2H_4N_3$ , 100), 149 (12), 148 (4), 120 (9), 105 (71), 99 (71), 77 (67), 71 (42), 51 (24).

*Anal.* Calc. pour  $C_{14}H_{17}N_3O_4$ : C, 57,72; H, 5,88; N, 14,43. Trouvé: C, 57,70; H, 5,83; N, 14,50.

*Méthyl-5-azido-3,5,6-tridésoxy- $\beta$ -D-xylo-hexofuranoside (13).* — Une solution de **12** (1 g, 3,4 mmol) dans de la potasse éthanolique (4%, 50 mL) est agitée pendant une nuit à température ambiante. Après évaporation de l'éthanol, on extrait de façon habituelle par du dichlorométhane et obtient 580 mg de **13** (80%) sous forme de laque,  $[\alpha]_D^{20} -167^\circ$  (*c* 2,8, chloroforme);  $\nu_{\max}^{\text{film}}$  2110  $\text{cm}^{-1}$  (azide); s.m.: *m/e* 156 ( $M^+ -31$ , 7), 139 ( $M^+ -31 -17$ , 15), 118 (23), 117 ( $M^+ -C_2H_4N_3$ , 100), 85 (66), 84 (76), 61 (95).

*Anal.* Calc. pour  $C_7H_{13}N_3O_3$ : C, 44,91; H, 7,00; N, 22,45. Trouvé: C, 44,88; H, 6,98; N, 22,50.

*Méthyl-5-acétamido-3,5,6-tridésoxy- $\beta$ -D-xylo-hexofuranoside (14).* — Une solution de **13** (1,5 g, 8 mmol) dans du méthanol (50 mL) et de l'anhydride acétique (5 mL) est agitée sous atmosphère d'hydrogène pendant une nuit en présence de palladium sur charbon (10%) (400 mg). Après filtration et évaporation, on obtient 832 mg de produit brut qui, purifié sur plaque préparative (solvant C), conduit à 800 mg (50%) de **14**,  $[\alpha]_D^{20} -62^\circ$  (*c* 1,67, chloroforme);  $\nu_{\max}^{\text{film}}$  1650 (Amide I), 1550 (Amide II), 1450, 1375 et 1110  $\text{cm}^{-1}$ ; s.m.: *m/e* 173 ( $M^+ +1 -31$ , 67), 154 ( $M^+ -31 -18$ , 23), 145 (67), 117 ( $M^+ -C_4H_8ON$ , 67), 101 (88), 87 (100), 86 ( $C_4H_8ON$ , 100), 85 (70), 70 (42), 61 (88).

*Anal.* Calc. pour  $C_9H_{17}NO_4$ : C, 53,19; H, 8,43; N, 6,89. Trouvé: C, 53,23; H, 8,47; N, 6,85.

*5-Acétamido-3,5,6-tridésoxy-D-xylo-hexose (15).* — Une solution de **14** (73 mg, 0,36 mmol) dans de l'acide chlorhydrique aqueux (0,1M, 10 mL) est chauffée à 80° pendant 2 h. Après neutralisation par de la résine Amberlite IR-45 ( $OH^-$ ) et évaporation sous vide, on obtient une laque (55 mg). La c.c.m. (solvant: éthanol-benzène, 2:5, v/v) montre la présence d'un produit très largement majoritaire accompagné d'impureté moins polaires. Après une purification sur colonne de silice H (solvant: éthanol-benzène, 1:4, v/v), on obtient 45 mg de **15**,  $\nu_{\max}^{\text{film}}$  1645 (Amide I), 1550 (Amide II), 1450, 1380 et 1110  $\text{cm}^{-1}$ ; s.m.: *m/e* 190 ( $M^+ +1$ , traces), 189 ( $M^+$ , traces), 172 ( $M^+ +1 -18$ , 14), 171 ( $M^+ -18$ , 6), 130 (20), 87 (83), 86 ( $C_4H_8ON$ , 83), 72 (72), 60 (72), 57 (MeCONH, 66), 44 (43 +1, 100), 43 (MeCO, 100), 42 (43).

*Anal.* Calc. pour  $C_8H_{15}NO_4$ : C, 50,78; H, 7,99; N, 7,40. Trouvé: C, 50,71; H, 8,03; N, 7,43.

*5-Azido-3,5,6-tridésoxy-D-xylo-hexofuranose (16).* — Une solution de **13** (713 mg, 3,8 mmol) dans du 1,4-dioxanne (20 mL) est ajoutée à une solution aqueuse d'acide sulfurique (0,05M, 30 mL) et traitée à 90° pendant 7 h. Après neutralisation par de

la résine Amberlite IR-45 ( $\text{OH}^-$ ), on évapore et obtient une laque, homogène en c.c.m. (solvant *D*),  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -59^\circ$  (*c* 2,32, méthanol, équilibre);  $\nu_{\text{max}}^{\text{film}} 2120 \text{ cm}^{-1}$  (azide); s.m.: *m/e* 103 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CHN}_3$ , 100), 85 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CHN}_3 - 18$ , 53), 57 (53), 55 (31).

*Anal.* Calc. pour  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$ : C, 41,61; H, 6,40; N, 24,27. Trouvé: C, 41,65; H, 6,37; N, 24,32.

*5-Amino-3,5,6-tridésoxy-D-xylo-hexofuranose (17).* — Une solution de **16** (39 mg, 0,5 mmol) dans du méthanol aqueux (50%, 5 mL) est agitée en présence de palladium sur charbon (5%, 60 mg). On fait barbotter un courant d'hydrogène (débit 150 mL/min). Après 1 h d'agitation, on filtre et on concentre. On obtient une laque présentant deux tâches en c.c.m. (solvant: acétate d'éthyle-méthanol, 2:1, v/v). Après purification du mélange, on obtient une laque (20 mg), présentant les deux mêmes tâches (anomères  $\alpha$ ,  $\beta$ ) en c.c.m. (même solvant); s.m.: *m/e* 130 ( $\text{M}^+ - 17$ , 17), 87 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CHNH}_2 - 17$ , 18), 71 (17), 58 (17), 57 (17), 56 (46), 44 ( $\text{CH}_3\text{CHNH}_2$ , 100).

*Anal.* Calc. pour  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_3$ : C, 48,96; H, 8,90; N, 9,52. Trouvé: C, 48,90; H, 8,92; N, 9,48.

*Méthyl-5-O-benzyl-3,6-didésoxy- $\alpha$ -D-arabino-hexofuranoside (18).* — Une solution de **2** (1,4 g, 4 mmol) dans de l'hydroxyde de potassium méthanolique (4%, 100 mL) est agitée pendant une nuit à température ambiante. Après concentration du méthanol, dilution par de l'eau et extraction par du dichlorométhane, on obtient une laque (940 mg, 95%) homogène en c.c.m. (solvant *B*),  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +41^\circ$  (*c* 1,63, chloroforme); s.m.: *m/e* 221 ( $\text{M}^+ - 31$ , traces), 220 (traces), 191 (traces), 163 (10), 135 (8), 117 (43), 108 (23), 107 (21), 92 (21), 91 (100), 85 (12), 45 (26).

*Anal.* Calc. pour  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4$ : C, 66,64; H, 7,99; O, 25,37. Trouvé: C, 66,69; H, 7,92; O, 25,42.

*Méthyl-5-O-benzyl-3,6-didésoxy-2-O-tosyl- $\alpha$ -D-arabino-hexofuranoside (19).* — À une solution de **18** (360 mg, 1,4 mmol) dans de la pyridine (5 mL) on ajoute du chlorure de *p*-toluènesulfonyl (1 g). Après une nuit d'agitation à la température du laboratoire et dilution par 15 mL d'eau, on extrait par de l'acétate d'éthyle de façon habituelle. Après évaporation on obtient 522 mg de **19** (90%) présentant une seule tâche en c.c.m. (solvant *A*),  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +24^\circ$  (*c* 0,49, chloroforme).

*Anal.* Calc. pour  $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{S}$ : C, 62,05; H, 6,45; S, 7,89. Trouvé: C, 62,12; H, 6,40; S, 7,82.

*Méthyl-2-azido-5-O-benzyl-2,3,6-tridésoxy- $\alpha$ -D-ribo-hexofuranoside (21) et méthyl-5-O-benzyl-2,3,6-tridésoxy- $\alpha$ -D-érythro-hex-2-énofuranoside (22).* — À une solution de **19** (185 mg, 0,45 mmol) dans l'hexaméthylphosphorotriamide ou la *N,N*-diméthylformamide (10 mL) chauffée pendant 48 h sous argon (voir Tableau I), on ajoute de l'azoture de sodium (185 mg, 2,8 mmol). Après extraction par de l'éther et lavage à l'eau, on obtient une laque qui présente dans tous les cas deux tâches en c.c.m. (solvant *A*). Une chromatographie préparative sur gel de silice (solvant *A*) permet d'isoler **21** et **22** dont les proportions relatives sont indiquées dans le Tableau I, le rendement global de la réaction variant de 65% à 85%.

**Composé 21:** Laque,  $[\alpha]_D^{20} +92^\circ$  (*c* 1, chloroforme);  $\nu_{\max}^{\text{film}}$  2110  $\text{cm}^{-1}$  (azide); s.m.: *m/e* 135 ( $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}$ , 5), 114 (9), 105 (21), 92 (22), 91 (100), 65 (13), 45 (21).

*Anal.* Calc. pour  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3$ : C, 60,63; H, 6,91; N, 15,15. Trouvé: C, 60,60; H, 6,88; N, 15,19.

**Composé 22:** Ce composé est obtenu après purification sur plaque préparative du produit brut de la réaction d'azidolyse, mais son instabilité ne permet pas de l'isoler à l'état pur. Il se transforme très rapidement en dérivé du furanne **23**. Toutefois, il est possible d'enregistrer son spectre (*cf.* Tableau II).

**2-[(R)-1-Benzoyloxy]éthylfuranne (23).** — Ce composé est produit à partir de **22** par agitation en présence de silice (poids à poids) dans du dichlorométhane (0,15 mL/mg). Il est également obtenu lors de la purification sur silice de **22**,  $[\alpha]_D^{20} +80^\circ$  (*c* 1,27, chloroforme); r.m.n. (90 MHz, chloroforme-*d*):  $\delta$  7,41 (m, H-5), 7,31 (s, Ph), 6,29 (m, H-3 et -4), 4,61 (m, H-1'), 4,45 (m,  $\text{CH}_2$ -Ph) et 1,53 ( $J_{5,6}$  6,5 Hz, Me).

*Anal.* Calc. pour  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$ : C, 77,20; H, 6,98; O, 15,82. Trouvé: C, 77,15; H, 7,03; O, 15,78.

**Méthyl-2-azido-5-O-benzyl-2,3,6-tridésoxy- $\alpha$ -D-ribo-hexofuranoside (21) à partir de 18.** — Une solution de **18** (432 mg, 1,7 mmol) dans du dichlorométhane (20 mL) et de la pyridine (1,2 mL) est refroidie à la température de  $-15^\circ$ . On ajoute alors goutte à goutte de l'anhydride triflique (1,13 g, 4 mmol) dans du dichlorométhane (5 mL). On laisse sous agitation pendant 2 h, puis on verse dans une solution d'hydrogénocarbonate de sodium à 20% à  $0^\circ$ , et on extrait par du dichlorométhane. La laque obtenue est reprise plusieurs fois par du toluène, ce qui fournit **20** (625 mg, 94%) qui n'est pas purifié plus avant mais immédiatement traité par azidolyse: À une solution de **20** (340 mg, 0,8 mmol) dans l'hexaméthylphosphorotriamide (10 mL) on ajoute de l'azoture de sodium (120 mg, 1,8 mmol). Après 2 h d'agitation à la température ambiante, une extraction par de l'éther conduit à **21** (159 mg, 65%).

**Méthyl-2-acétamido-2,3,6-tridésoxy- $\alpha$ -D-ribo-hexofuranoside (24).** — À une solution de **21** (95 mg, 0,34 mmol) dans un mélange d'anhydride acétique et de méthanol (1:10, v/v, 11 mL), on ajoute du charbon palladié (10%, 100 mg) et on laisse en agitation sous atmosphère d'hydrogène pendant une nuit. Après filtration, on obtient 68 mg de produit brut qui est purifié par chromatographie sur silice H (solvent *E*), ce qui donne 60 mg de **24** (86%),  $[\alpha]_D^{20} +128^\circ$  (*c* 0,94, méthanol);  $\nu_{\max}^{\text{film}}$  1655 et 1550 ( $\text{CO}$ , acétamide), 1450, 1380 et 1100  $\text{cm}^{-1}$ .

*Anal.* Calc. pour  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO}_4$ : C, 53,19; H, 8,43; N, 6,89. Trouvé: C, 53,14; H, 8,47; N, 6,88.

#### REMERCIEMENT

Nous remercions Mr. Q. Khuong-Huu pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

#### RÉFÉRENCES

- 1 C. MONNERET, J. C. FLORENT, N. GLADIEUX ET Q. KHUONG-HUU, *Carbohydr. Res.*, 50 (1976) 35-44.

- 2 J. C. FLORENT, C. MONNERET ET Q. KHUONG-HUU, *Carbohydr. Res.*, 56 (1977) 301-314.
- 3 J. C. FLORENT, C. MONNERET ET Q. KHUONG-HUU, *Tetrahedron Lett.*, (1977) 243-244.
- 4 M. HAGA, M. CHONAN ET S. TEJIMA, *Carbohydr. Res.*, 16 (1971) 486-491.
- 5 G. R. BARKER, T. M. NOONE, D. C. C. SMITH ET J. W. SPOORS, *J. Chem. Soc.*, (1955) 1327-1332.
- 6 P. ANDREWS, L. HOUGH ET J. K. N. JONES, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 125-130; H. APPEL, W. N. HAWORTH, E. G. COX ET F. J. LLEWELLYN, *J. Chem. Soc.*, (1938) 793-797; F. S. H. HEAD, *J. Chem. Soc.*, (1960) 1778-1783; R. L. MELLIES, C. L. MEHLTRETTER ET C. E. RIST, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 294-296.
- 7 V. E. TISCHENKO, *Zh. Russ. Fys. Khim. Obshchest. (J. Russ. Phys. Chem. Soc.)*, 38 (1906) 355-382.
- 8 A. LIPTÁK, I. CZÉGÉNY, P. HARANGI ET P. NÁNÁSI, *Carbohydr. Res.*, 73 (1979) 327-331 et références citées.
- 9 G. EKBORG ET S. SVENSON, *Acta Chem. Scand.*, 27 (1973) 1437-1439 et références citées.
- 10 C. FOUQUEY, J. POLONSKY ET E. LEDERER, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 39 (1957) 101-132; 40 (1958) 315-325.
- 11 H. HORINO, T. ITO ET A. YAMAMOTO, *Chem. Lett.*, (1978) 17-20 et références citées.
- 12 S. HANESSIAN, *Chem. Ind. (London)*, (1965) 1296-1297.
- 13 H. PAULSEN, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 5 (1966) 495-511 et références citées.
- 14 S. UMEZAWA, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 30 (1974) 111-182.
- 15 H. UMEZAWA, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 30 (1974) 183-225.
- 16 M. NAKAJIMA, H. SHIBATA, K. KITAHARA, S. TAKAHASCHI ET A. HASEGAWA, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 2271-2274; S. YASUDA, T. OGASAWARA, S. KAWABATA, I. IWATAKI ET T. MATSUMOTO, *Tetrahedron*, 29 (1973) 3141-3147; J. YOSHIMURA, K. SATO, H. HASHIMOTO ET K. SHIMIZU, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 50 (1977) 3305-3309.
- 17 T. ODA, T. MORI, H. ITO, T. KUNIEDA ET K. MUNAKATA, *J. Antibiot.*, 34 (1971) 333-338; T. MORI, T. ICHIYANAGI, H. KONDO, K. TOKUNAGA, T. ODA ET K. MUNAKATA, *ibid.*, 34 (1971) 339-346.
- 18 T. GRAMSTAD ET R. N. HASZELDINE, *J. Chem. Soc.*, (1957) 4069-4079 et références citées; J. B. HENDRICKSON, D. D. STERNBACH ET K. W. BAIR, *Acc. Chem. Res.*, 10 (1977) 306-312 et références citées; A. MARADUFU ET A. S. PERLIN, *Carbohydr. Res.*, 32 (1974) 261-277; L. D. HALL ET D. C. MILLER, *ibid.*, 47 (1976) 299-305; R. W. BINKLEY ET D. G. HEHEMANN, *J. Org. Chem.*, 43 (1978) 3244-3245; R. RANGANATHAN, *Tetrahedron Lett.*, (1977) 1291-1294.
- 19 C. MONNERET, J. C. FLORENT ET Y. CHAPLEUR, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C*, 285 (1977) 587-589.
- 20 K. F. KOCH ET J. A. RHOADES, *Antimicrob. Agents Chemother.*, (1970) 309-313.
- 21 C. FOUQUEY, J. POLONSKY ET E. LEDERER, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1959) 803-810.