

SYNTHÈSE DU MÉTHYL-3-AMINO-3-DÉSOXY- α -D,L-LYXOPYRANOSIDE*

DOMINIQUE PICQ, DANIEL ANKER ET HENRI PACHECO

Laboratoire de Chimie Biologique, Bât 406, Institut National des Sciences Appliquées, F-69621 Villeurbanne (France)

(Reçu le 1er août 1983; accepté le 11 octobre 1983)

ABSTRACT

Methyl-3-amino-3-deoxy- α -D,L-lyxopyranoside has been synthesized by formation of the 3-dibenzylamine derivative from 4-deoxy-1,2-*O*-isopropylidene- α -D,L-glycero-pentopyranos-3-ulose. Hydroboration, oxidation, methanolysis, and catalytic *N*-debenzylation gave the title compound identified as its tribenzoyl derivative.

SOMMAIRE

Le méthyl-3-amino-3-désoxy- α -D,L-lyxopyranoside a été synthétisé à partir du 4-désoxy-1,2-*O*-isopropylidène- α -D,L-glycero-pentopyranos-3-ulose. On forme le dérivé 3-dibenzylénamine de cette cétone puis une hydroboration suivie d'une oxydation, d'une méthanolyse et d'une *N*-débenzylation catalytique conduit au composé attendu identifié sous forme de son dérivé tribenzoylé.

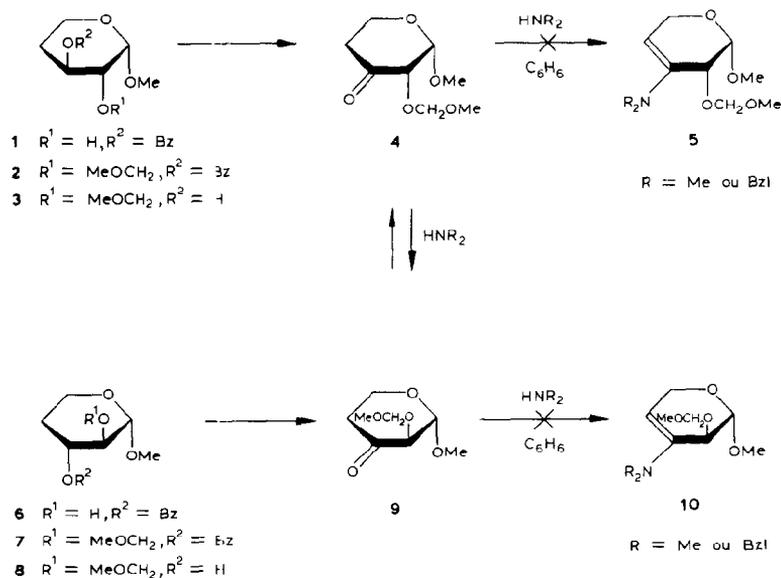
INTRODUCTION

De nombreux travaux ont été entrepris pour accéder à des sucres ou à leurs osides à partir de composés non chiraux¹. Nous avons précédemment décrit^{2,3} la synthèse des quatre méthyl-3-amino-3,4-didésoxy-D,L-pentopyranosides à partir du dihydropyranne, la fonction amine étant introduite par ouverture d'un cycle époxyde. Récemment nous avons montré que l'hydroboration d'une dibenzylénamine selon Brown⁴, ou Borowitz et Williams⁵, suivie d'une oxydation était un procédé commode pour accéder aux méthyl-2-amino-2,4-didésoxy-D,L-pentopyranosides⁶ et nous avons voulu étendre cette étude à l'obtention de méthyl-3-amino-3-désoxy-D,L-pentopyranosides. On pouvait envisager, à l'aide de produits de départ appropriés et facilement accessibles, d'accéder aux dérivés 3-amino-*lyxo* et 3-amino-*xylo* suivant la stéréosélectivité de la réaction d'hydroboration.

*Ce travail a bénéficié de l'aide de la D.R.E.T., du C.N.R.S. (E.R.A. 560) et de l'I.N.S.E.R.M. (U. 205).

RÉSULTATS ET DISCUSSION

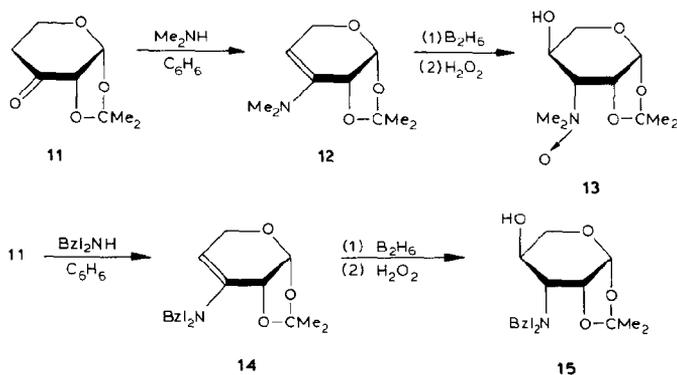
Nous avons utilisé comme produit de départ le méthyl-3-*O*-benzoyl-4-désoxy- β -D,L-*thréo*-pentopyranoside (**1**) que nous avons précédemment synthétisé⁷. Par action du chlorure de méthoxyméthyle en présence de (*N,N*-diisopropyl)éthylamine on obtient le composé **2** (98%) qui, traité par l'hydroxyde de potassium, conduit au dérivé **3** (97%). Cet alcool est ensuite oxydé par le chlorochromate de pyridinium pour conduire à la cétone **4** (97%). Cette cétone **4** est donc obtenue en 3 étapes avec un rendement global de 92%. Nous avons ensuite fait réagir sur cette cétone la dibenzylamine (ou la diméthylamine) dans le benzène en présence de tamis moléculaire mais l'énamine attendue **5** n'a pu être mise en évidence. Deux produits ont été isolés et séparés par chromatographie sur colonne: l'un est la cétone de départ **4** et l'autre est un composé inconnu dont les caractéristiques (particulièrement le spectre de r.m.n.-¹H) sont voisines de celles de la cétone **4**. Nous avons pensé qu'il pouvait s'agir de son isomère β et nous avons synthétisé celui-ci à partir du méthyl-3-*O*-benzoyl-4-désoxy- α -D,L-*thréo*-pentopyranoside⁷ (**6**). Ce composé est transformé en alcool **8** de la même façon que précédemment avec un rendement de 88%. Cet alcool est plus difficile à oxyder que le précédent et le meilleur résultat a été obtenu en utilisant la méthode décrite par Gelbard *et al.*⁸, le rendement est alors de 82%. La cétone **9** est donc synthétisée en 3 étapes avec un rendement global de 73%. Si on fait réagir sur **9** la dibenzylamine (ou la diméthylamine) de la même façon que sur l'isomère **4**, on obtient le même mélange que précédemment et non pas l'énamine **10**; les deux cétones conduisent donc à un mélange 1:1 des

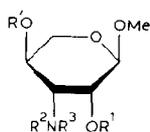


deux produits **4** et **9** et ni dans un cas ni dans l'autre nous n'avons pu mettre en évidence la formation d'une énamine **5** ou **10**.

Nous avons pensé que cette isomérisation pouvait se produire soit par l'intermédiaire d'une forme énolique soit par formation d'un carbanion intermédiaire. Nous avons d'ailleurs vérifié que cette isomérisation se produisait si l'on mettait l'une des deux cétones **4** ou **9** en présence d'une amine tertiaire (triéthylamine). En quelques heures on observe un équilibre 1:1 entre ces deux composés. Nous avons alors utilisé comme produit de départ un produit conformationnellement rigide ne pouvant subir cette isomérisation: la cétone **11** synthétisée par oxydation de l'alcool correspondant selon Gagnieu et Grouiller⁹; une modification de traitement final de l'oxydation permet d'obtenir un rendement de 91% (litt.⁹: 74%). Sur ce composé, nous avons d'abord fait réagir la diméthylamine dans le benzène en présence de tamis moléculaire. L'énamine se forme quantitativement mais lors de l'hydroboration, et contrairement à ce qu'observait Borowitz et Williams⁵ en série cyclohexanique, nous avons obtenu uniquement le *N*-oxyde **13** (50%) mis en évidence par spectroscopie de r.m.n.-¹H et par son analyse élémentaire. Nous avons alors fait réagir la dibenzylamine sur la cétone **11** et l'hydroboration de l'énamine formée **14** suivie d'une oxydation conduit cette fois au composé **15** obtenu avec un rendement de 50% à partir de la cétone de départ.

On peut remarquer que contrairement à ce que nous avons précédemment observé lors de l'hydroboration de la 2-méthoxytétrahydropyran-3-one la réaction est stéréosélective et il ne se forme pas d'isomère *xylo* (cf. spectre de r.m.n.-¹H, partie expérimentale). On peut penser que le groupement 1,2-*O*-isopropylidène induit une forte gêne stérique sur la face *endo* de la molécule et comme la réaction est sensible à l'encombrement, l'introduction de l'atome de bore a lieu uniquement sur la face *exo* qui est dégagée pour conduire au dérivé **15**. Si on traite ce composé par du méthanol saturé d'acide chlorhydrique gazeux on obtient le composé **16** avec un rendement de 70% et ce dérivé est soumis à une hydrogénolyse pour donner quantitativement le méthyl-3-amino-3-désoxy- α -D,L-lyxopyranoside (**17**) caractérisé sous forme de son dérivé tribenzoylé **18**. On peut noter que lors de l'hydrolyse acide du composé **15**, on obtient uniquement le glycoside α , ce qui est normal

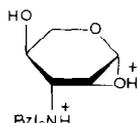




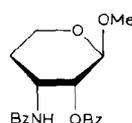
16 $R^1 = H, R^2 = R^3 = 3z1$

17 $R^1 = R^2 = R^3 = H$

18 $R^1 = R^2 = Bz, R^3 = H$



19



20

TABLEAU I

DONNEES DE R.M.N. 1H ET ^{13}C POUR LES COMPOSES **18** ET **20**

Composé	Déplacements chimiques (δ)				$J_{1,2}$ (Hz)
	OCH ₃	C-1	C-2	H-1	
18	55,8	98,4	72,9	4,90	1,7
20	55,4	98,8	72,0	4,87	1,7

si l'on admet que la méthanolyse en milieu acide fort a lieu par l'intermédiaire d'un ion oxonium **19** et ouverture de cet ion pour donner le dérivé *trans*-1,2. Pour confirmer la configuration α , nous avons par ailleurs synthétisé¹⁰ le dérivé 4-désoxy **20** à partir du dérivé 3-amino-3-désoxy correspondant⁷ afin de comparer par spectrométries de r.m.n. 1H et ^{13}C les déplacements chimiques des protons et atomes de carbone (suffisamment éloignés de OBz-4) des composés **18** et **20** (cf. Tableau I). De plus, H-5ax et H-5eq de **18** résonnent à même champ ce qui confirme bien que OMe-1 axial a déblindé H-5ax conformément aux observations antérieures^{6,11,12}. Cette synthèse constitue donc une voie d'accès au 3-amino-3-désoxy-D,L-lyxose dont une seule synthèse (du composé D) était décrite¹³ avec un rendement inférieur à 10% en huit étapes à partir du D-gulose.

PARTIE EXPERIMENTALE

Méthodes générales. — Les analyses élémentaires ont été effectuées par le Service Central de Microanalyse du C.N.R.S. de Lyon. Les points de fusion ont été mesurés sur un banc Kofler et ne sont pas corrigés. Les spectres de r.m.n. 1H ont été enregistrés à 60 MHz sur un spectrographe Perkin-Elmer R24B ou à 350 MHz sur un appareil Cameca (Service de r.m.n. du C.N.R.S. à Solaise), les valeurs des déplacements chimiques sont exprimés en δ par rapport à la raie du tétraméthylsilane prise comme zéro de référence [solvant: (2H)chloroforme sauf indication contraire]. Sauf indication contraire, les séparations et purifications ont été réalisées par chromatographie sur colonne de gel de silice (Merck, Kieselgel 60, 70–230 mesh).

Méthyl-3-O-benzoyl-4-désoxy-2-O-méthoxyméthyl- β -D,L-thréo-pentopyranoside (2). — À une solution de méthyl-3-O-benzoyl-4-désoxy- β -D,L-thréo-pentopyranoside⁷ (**1**, 7,4 g) dans la (*N,N*-diisopropyl)éthylamine (14 mL, 2,76 éq.) on

ajoute le chlorure de méthoxyméthyle (5 mL, 2,28 éq.), puis la solution est chauffée à 70° pendant 2 h. Après évaporation à sec, le résidu est repris par l'éther (250 mL) et la solution lavée à l'eau (4 \times 50 mL). On sèche (sulfate de sodium) évapore l'éther et purifie sur colonne de gel de silice (pentane-éther, 1:1, v/v). On obtient 8,54 g (98%). Le produit peut également être distillé (p.éb._{13Pa} 150–151°); r.m.n.-¹H: δ 8,2–8,0 (m, 2 H, Ar), 7,5–7,3 (m, 3 H, Ar), 5,4 (sext., 1 H, $J_{2,3} = J_{3,4a}$ 9,7, $J_{3,4c}$ 5 Hz, H-3), 4,9 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3 Hz, H-1), 4,75 (q, 2 H, OCH₂O), 3,4 (s, 3 H, OCH₃), 3,3 (s, 3 H, OCH₃).

Anal. Calc. pour C₁₅H₂₀O₆: C, 60,81; H, 6,76. Trouvé: C, 60,82; H, 6,87.

Méthyl-4-désoxy-2-O-méthoxyméthyl- β -D,L-thréo-pentopyranoside (3). — Le composé **2** (7,6 g) est dissous dans le méthanol (80 mL). On ajoute de l'hydroxyde de potassium (7,6 g) et la solution est chauffée pendant 15 min à 60°. Après avoir rajouté 50 mL d'eau, le méthanol est évaporé sous vide et la solution est ensuite extraite en continu par l'éther pendant 24 h. On évapore l'éther, puis on distille (4,8 g; 97%), p.éb._{27Pa} 85–87°; r.m.n.-¹H: δ 4,8 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,5 Hz, H-1), 3,45 (s, 3 H, OCH₃), 3,4 (s, 3 H, OCH₃).

Anal. Calc. pour C₈H₁₆O₅: C, 50,00; H, 8,33. Trouvé: C, 49,79; H, 8,34.

Méthyl-4-désoxy-2-O-méthoxyméthyl- α -D,L-glycéro-3-pentulopyranoside (4). — Le composé **3** (3,8 g) est dissous dans le dichlorométhane (110 mL). On rajoute du chlorochromate de pyridinium (17 g, 4 éq.) et on laisse à température ambiante pendant 40 h sous agitation. On ajoute de l'éther et la solution est filtrée sur colonne de gel de silice. Le produit obtenu est ensuite distillé (3,7 g, 97%), p.éb._{27Pa} 85–90°; r.m.n.-¹H: δ 5,15 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 4 Hz, H-1), 4,8 (s, 2 H, OCH₂O), 4,4 (d, 1 H, H-2), 3,45 (s, 6 H, OCH₃).

Anal. Calc. pour C₈H₁₄O₅: C, 50,53; H, 7,37. Trouvé: C, 50,26; H, 7,47.

Méthyl-3-O-benzoyl-4-désoxy-2-O-méthoxyméthyl- α -D,L-thréo-pentopyranoside (7). — Les conditions de réaction sont identiques à celles décrite pour l'obtention du produit **2**. Le produit de départ est le méthyl-3-O-benzoyl-4-désoxy- α -D,L-thréo-pentopyranoside⁷ (**6**) et le rendement est de 96%. Le produit peut être cristallisé dans le pentane, p.f. 55°; r.m.n.-¹H: δ 8,2–8 (m, 2 H, Ar), 7,6–7,4 (m, 3 H, Ar), 5,2 (sext., 1 H, $J_{2,3} = J_{3,4a}$ 9, $J_{3,4c}$ 5,3 Hz, H-3), 4,75 (s, 2 H, J_{gem} 7 Hz, OCH₂O), 4,3 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 6,3 Hz, H-1), 3,5 (s, 3 H, OCH₃), 3,25 (s, 3 H, OCH₃).

Anal. Calc. pour C₁₅H₂₀O₆: C, 60,81; H, 6,76. Trouvé: C, 60,88; H, 6,72.

Méthyl-4-désoxy-2-O-méthoxyméthyl- α -D,L-thréo-pentopyranoside (8). — Les conditions de réaction sont identiques à celle décrite par l'obtention de **3**, le produit de départ étant **7**. Le rendement en produit distillé est de 92%, p.éb._{40Pa} 82–84°; r.m.n.-¹H: δ 4,75 (s, 2 H, OCH₂O), 4,25 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 5,9 Hz, H-1), 3,5 (s, 3 H, OCH₃), 3,45 (s, 3 H, OCH₃).

Anal. Calc. pour C₈H₁₆O₅: C, 50,00; H, 8,33. Trouvé: C, 50,27; H, 8,37.

Méthyl-4-désoxy-2-O-méthoxyméthyl- β -D,L-glycéro-3-pentulopyranoside (9). — On ajoute à **8** (860 mg) de l'anhydride chromique (2 éq.), de l'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium (2 éq.), de la Célite (2 g) et du dichlorométhane (10 mL). Après 12 h on rajoute de l'éther (200 mL) et on filtre la solution sur Célite puis sur

une colonne de gel de silice. Le produit obtenu est ensuite distillé (700 mg, 82%), p.éb._{130Pa} 107–109°; r.m.n.⁻¹H: δ 4,75 (s, 2 H, OCH₂O), 4,65 (d, 1 H, *J*_{1,2} 5,6 Hz, H-1), 3,5 (s, 3 H, OCH₃), 3,4 (s, 3 H, OCH₃).

Anal. Calc. pour C₈H₁₄O₅: C, 50,53; H, 7,37. Trouvé: C, 50,55; H, 7,39.

4-Désoxy-1,2-O-isopropylidène-α-D,L-glycéro-pentopyranos-3-ulose (11). — Nous avons simplifié la technique de Gagnieu et Grouiller⁹, ce qui permet de plus d'améliorer le rendement de façon sensible. On dissout 6 g (34,5 mmol) de 4-désoxy-1,2-*O*-isopropylidène-β-D,L-*thréo*-pentopyranose⁹ dans le dichlorométhane (200 mL), puis on ajoute du chlorochromate de pyridinium (30 g, 4 éq.) et on agite pendant 16 h. On rajoute ensuite de l'éther (100 mL), on agite vigoureusement, puis on filtre la solution sur colonne de gel de silice. Le rendement est ainsi de 91%. Les constantes physiques sont en accord avec la littérature⁹.

3,4-Didésoxy-3-(diméthyl)amino-1,2-O-isopropylidène-α-D,L-glycéro-3-penténopyranose (12). — La cétone **11** (6,7 g, 39 mmol) est dissoute dans le benzène (45 mL); on ajoute du tamis moléculaire 3Å (20 g), on purge sous atmosphère d'azote, puis on rajoute de la diméthylamine (7,2 g, 154 mmol). Après 12 h à température ambiante, la solution est évaporée sous vide et l'énamine, très instable, cristallise instantanément (7,6 g, 98%). Elle peut être distillée, p.éb._{65Pa} 85–90°; r.m.n.⁻¹H: δ 5,2 (d, 1 H, *J*_{1,2} 3,5 Hz, H-1), 4,6 (t, 1 H, *J*_{4,5} 3,3 Hz, H-4), 4,33 (d, 1 H, H-2), 2,7 (s, 6 H, NMe₂), 1,55 et 1,45 (s, 2 × 3 H, iPr).

N-Oxyde du 3-désoxy-3-(diméthyl)amino-1,2-O-isopropylidène-β-D,L-lyxopyranose (13). — On dissout 1,7 g (8,46 mmol) de l'énamine **12** dans l'oxolanne (10 mL, distillé sur aluminohydrure de lithium) puis on ajoute le diborane (80 mL, M dans l'oxolanne). La solution est laissée à température ambiante pendant 48 h puis l'oxolanne est évaporé au vide de la trompe à eau dans un flacon contenant de l'acétone. Après 1 h, on rajoute de l'éthanol à 95% (40 mL), de l'hydroxyde de sodium (1,37 g), puis, après 5 min, 7,5 mL d'eau oxygénée à 36%. On rajoute ensuite de l'éthanol (15 mL) et on porte à reflux pendant 2,5 h. On additionne alors de l'eau (100 mL) et du palladium à 10% sur charbon (0,5 g). On agite pendant 2 h à température ambiante, puis on filtre, lave le précipité au chloroforme et évapore l'éthanol et le chloroforme sous vide. On extrait ensuite en continu par du dichlorométhane et le produit brut obtenu après évaporation du solvant (1,7 g, 85%) est chromatographié sur colonne de gel de silice (chloroforme-méthanol 7:3, v/v). Le produit pur peut être recristallisé difficilement dans le toluène (0,99 g, 50%), p.f. 200° (déc.); r.m.n.⁻¹H (350 MHz): δ 5,39 (d, 1 H, *J*_{1,2} 3,4 Hz, H-1), 4,45 (oct, 1 H, *J*_{3,4} 9,9, *J*_{4,5a} 6,9, *J*_{4,5e} 4,7 Hz, H-4), 4,39 (q, 1 H, *J*_{2,3} 3 Hz, H-2), 4,05 (q, 1 H, *J*_{gem} 12 Hz, H-5e), 3,51 (q, 1 H, H-3), 3,42 (s, 3 H, NCH₃), 3,40 (q, 1 H, H-5ax), 3,34 (s, 3 H, NCH₃), 1,58 (s, 3 H, iPr), 1,38 (s, 3 H, iPr).

Anal. Calc. pour C₁₀H₁₉NO₅: C, 51,50; H, 8,16; N, 6,01. Trouvé: C, 51,83; H, 8,26; N, 5,89

3,4-Didésoxy-3-(dibenzyl)amino-1,2-O-isopropylidène-α-D,L-glycéro-3-penténopyranose (14). — On dissout l'ulose **11** (2,8 g, 12 mmol) dans le benzène (10 mL) et ajoute ensuite la dibenzylamine (7 g, 26,5 mmol) et du tamis moléculai-

re 3Å (8 g). Après 24 h la solution se prend en masse, elle est reprise avec du cyclohexane (20 mL) et du benzène (20 mL), filtrée et évaporée, le résidu est cristallisé (4 g, 70%). Très instable, il doit être utilisé très vite, p.f. 80° (benzène-cyclohexane).

3-Désoxy-3-(dibenzyl)amino-1,2-O-isopropylidène- β -D,L-lyxopyranose (15). — La méthode de préparation est la même que celle utilisée pour la synthèse de 11. Le produit de départ est l'énamine 14 et 15 est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (hexane-acétate d'éthyle 2:1, v/v), puis cristallisé (rdt. 69%), p.f. 114° (pentane); r.m.n.⁻¹H: δ 7,2 (s, 10 H, Ar), 5,2 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,6 Hz, H-1), 4,4 (q, 1 H, $J_{2,3}$ 2 Hz, H-2), 2,75 (q, 1 H, $J_{3,4}$ 8,2 Hz, H-3), 2,45 (s, 1 H, OH), 1,55 (s, 3 H, iPr), 1,35 (s, 3 H, iPr).

Anal. Calc. pour C₂₂H₂₇NO₄: C, 71,54; H, 7,32; N, 3,79. Trouvé: C, 71,32; H, 7,35; N, 3,83.

Méthyl-3-désoxy-3-(dibenzyl)amino- α -D,L-lyxopyranoside (16). — On ajoute 15 (460 mg) à du méthanol saturé d'acide chlorhydrique gazeux (15 mL). Après 2 h à température ambiante, la solution est versée sur une solution glacée de carbonate de sodium et extraite à l'éther qui est séché et évaporé. Le produit 16 est purifié sur colonne de gel de silice (hexane-acétate d'éthyle 1:1, v/v). On récupère 300 mg (70%); r.m.n.⁻¹H: δ 7,3 (s, 10 H, Ar), 4,6 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 2 Hz, H-1), 4,2 (t, 1 H, $J_{2,3}$ 2 Hz, H-2), 3,3 (s, 3 H, OCH₃), 2,95 (q, 1 H, $J_{3,4}$ 10 Hz, H-3), 2,6 (s, 2 H, OH).

Méthyl-3-amino-3-désoxy- α -D,L-lyxopyranoside (17). — Le produit 16 (300 mg) est dissous dans le méthanol (5 mL); on rajoute du palladium à 10% sur charbon (80 mg) et on hydrogène pendant 16 h. On filtre et le produit obtenu (100%) sera utilisé brut.

Méthyl-3-benzamido-2,4-di-O-benzoyl-3-désoxy- α -D,L-lyxopyranoside (18). — On ajoute à 17 brut du chlorure de benzoyle (1,7 mL, 15 équ.) et de la pyridine (4 mL); la solution rougit fortement et la réaction est terminée après 8 h à température ambiante. On ajoute alors de l'acide chlorhydrique dilué et on extrait à l'éther; la phase étherée est ensuite lavée par une solution aqueuse d'hydrogencarbonate de sodium, séchée et évaporée. Le résidu est cristallisé dans un minimum d'éther (358 mg, 86%), p.f. 163°; r.m.n.⁻¹H (350 MHz): δ 8,11 (m, 2 H, Ar), 8,02 (m, 2 H, Ar), 7,65–7,25 (m, 11 H, Ar), 6,50 (d, 1 H, $J_{\text{NH,H-3}}$ 8,8 Hz, NH), 5,63 (oct, 1 H, $J_{3,4}$ 10,8, $J_{4,5a}$ 9,5, $J_{4,5c}$ 6,9 Hz, H-4), 5,46 (q, 1 H, $J_{1,2}$ 1,7, $J_{2,3}$ 3,2 Hz, H-2), 5,12 (oct, 1 H, H-3), 4,90 (d, 1 H, H-1), 4,05 (m, 2 H, H-5a et -5e), 3,52 (s, 3 H, OCH₃).

Anal. Calc. pour C₂₇H₂₅NO₇: C, 68,21; H, 5,26; N, 2,95. Trouvé: C, 68,20; H, 5,33; N, 2,91.

REFERENCES

- 1 A. ZAMOJSKI, A. BANASZEK ET G. GRYNKIEWICZ, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 40 (1983) 1–129.
- 2 D. DESCOURS, D. ANKER ET H. PACHECO, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C*, 283 (1976) 691–693.

- 3 D. DESCOURS, D. ANKER, J. Y. SOLLAUD, J. LEGHEAND ET H. PACHECO, *Eur. J. Med. Chem. Chim. Ther.*, 14 (1979) 67–76.
- 4 H. C. BROWN, *Hydroboration*, Benjamin, New York, 1962, pp. 69–72.
- 5 I. J. BOROWITZ ET G. J. WILLIAMS, *J. Org. Chem.*, 32 (1967) 4157–4160.
- 6 D. DESCOURS, D. PICQ, D. ANKER ET H. PACHECO, *Carbohydr. Res.*, 105 (1982) 9–17.
- 7 D. PICQ, D. ANKER ET H. PACHECO, *Tetrahedron Lett.*, (1981) 4517–4520.
- 8 G. GELBARD, T. BRUNELET ET C. JOUITTEAU, *Tetrahedron Lett.*, (1980) 4653–4656.
- 9 C. GAGNIEU ET A. GROUILLER, *Carbohydr. Res.*, 84 (1980) 61–69.
- 10 G. CARRET, Thèse d'Université, Lyon, 1984.
- 11 M. F. GRENIER-LOUSTALOT, A. LECTARDE ET F. METRAS, *Org. Magn. Reson.*, 7 (1975) 628–630.
- 12 M. F. GRENIER-LOUSTALOT, A. LECTARDE ET F. METRAS, *Org. Magn. Reson.*, 10 (1977) 92–97.
- 13 J. S. BRIMACOMBE, A. M. MOFTI ET M. STACEY, *Carbohydr. Res.*, 16 (1971) 303–308.