

DÉRIVES C-GLYCOSYLIQUES

XIII*. NITRONES DE SUCRES†

JEAN M. J. TRONCHET‡ ET EVA MIHALY

Institut de Chimie Pharmaceutique, 10, Boulevard d'Yvoy, 1211 Genève 4 (Suisse)

(Reçu le 9 février 1973; accepté le 7 mai 1973)

ABSTRACT

Various *N*-methylnitrones of sugars having a free carbonyl group were prepared by treatment with *N*-methylhydroxylamine. In each case, only one geometric isomer was obtained, to which the *anti* (*Z*) configuration is ascribed on the basis of the n.m.r. spectra, in particular of those obtained in the presence of an europium complex.

SOMMAIRE

Plusieurs *N*-méthyl-nitrones de sucres ont été préparées par traitement de sucres possédant un groupement carbonyle libre par de la *N*-méthylhydroxylamine. Dans chaque cas, un seul isomère géométrique est obtenu, auquel la configuration *anti* (*Z*) est attribuée sur la base des spectres de r.m.n. et en particulier de ceux effectués en présence d'un complexe d'euporium.

INTRODUCTION

Les 1,3-dipôles tels qu'ils ont été définis par Huisgen³ constituent des intermédiaires de synthèse intéressants du fait de leur capacité de réagir avec les dipolarophiles et les nucléophiles. Un petit nombre de groupements fonctionnels possédant ces caractères de 1,3-dipôles ont été fixés sur des molécules de sucres et soumis à des réactions de cycloaddition 1,3-dipolaire. Citons les oxydes de nitrile^{1,4,5}, les nitrilimines^{4,6}, les dérivés diazo⁷ et les azides⁸. Nous décrivons ci-dessous un nouveau type de sucres, stables, possédant un tel groupement : les nitrones.

Dans une communication préliminaire⁹, nous avons rapporté les premiers exemples d'applications synthétiques de ces composés : cycloadditions 1,3-dipolaires et allongements de chaîne. Nous nous proposons dans cette note de décrire la préparation et certaines propriétés physiques de plusieurs nitrones dérivées de différents types d'aldéhydo-sucres et d'un céto-sucré.

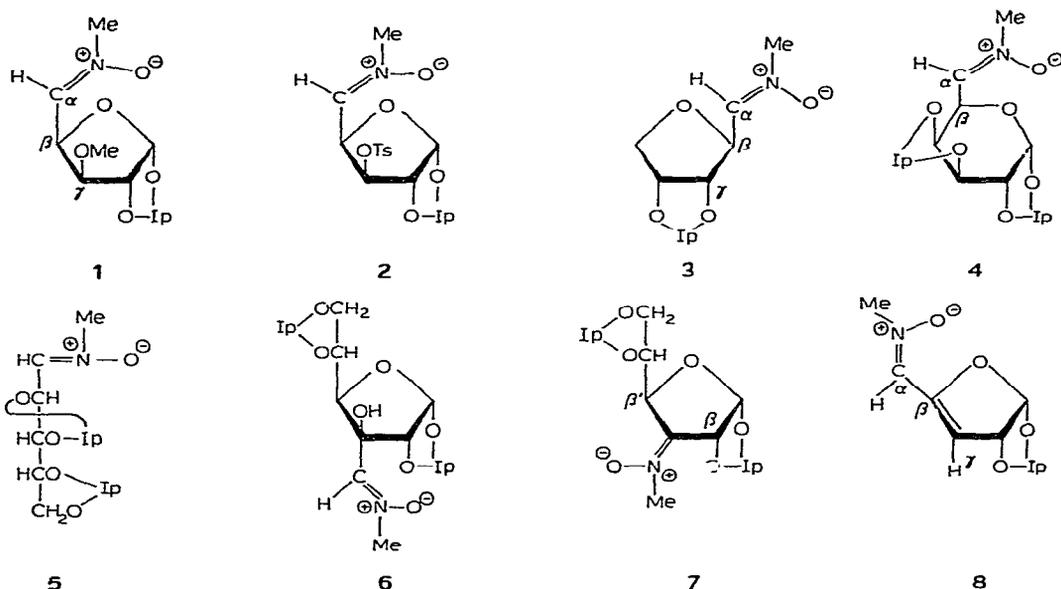
*La Réf. 1 constitue la 12^{me} communication de cette série.

†Cette recherche a été subventionnée par le Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique (Subside n° 2479-71). Communication considérée également comme la 6^{me} de la série « Équilibres conformationnels de glucides au niveau de liaisons σ sp²-sp³ » (5^{me} communication, cf. Réf. 2).

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

RÉSULTATS ET DISCUSSION

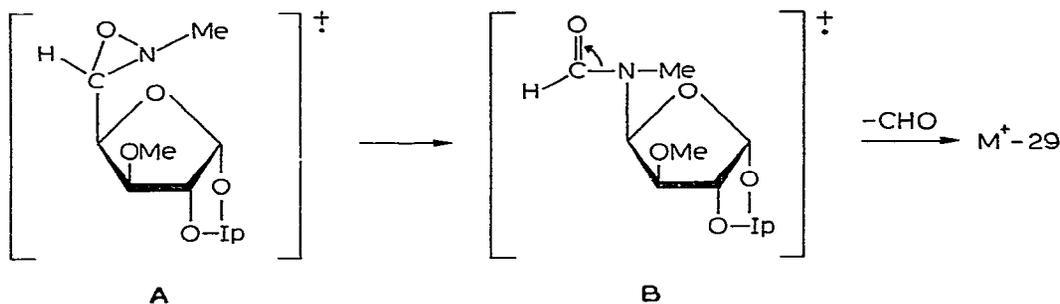
Nous avons préparé les nitrones 1-7 en traitant par de la *N*-méthylhydroxylamine les sucres carbonylés correspondants. Les rendements—que nous n'avons pas cherché à améliorer — sont compris entre 25 et 65% après séparation chromatographique. La nitrone 8 a été obtenue par élimination à partir de 1 ou de 2. Tous ces



composés, pour la plupart des solides cristallins, possèdent une polarité marquée (c.c.m.). Leur spectre i.r. présente une bande intense à environ $6,2 \mu\text{m}$ qui peut être attribuée¹⁰ à la vibration de valence C=N, dont le coefficient d'extinction est beaucoup plus élevé que celui des oximes correspondantes. Dans le cas de 8, cette bande est déplacée du fait de sa conjugaison avec la double liaison C=C. Une autre bande intense à environ $8,45 \mu\text{m}$, absente dans le spectre des oximes et *O*-méthylloximes

correspondantes, doit être rapportée¹⁰ à la vibration de valence $\overset{+}{\text{N}}-\overset{-}{\text{O}}$. Ces données, de même que les autres paramètres spectroscopiques (*vide infra*) et la polarité de ces composés, impliquent que les produits isolés sont bien des nitrones et non les oxaziridines isomères, composés souvent stables lorsque le substituant de l'azote est aliphatique^{10,11}. Le spectre u.v. des nitrones 1-7 présente un maximum voisin de 245 nm ($238-251 \text{ nm}$) tandis que 8, du fait de l'effet bathochrome de la conjugaison, absorbe à 278 nm . Les spectres de masse font apparaître en particulier les fragments suivants : M^+ , $\text{M}^+ - \text{Me}$, $\text{M}^+ - \text{Me} - \text{O}$, $\text{M}^+ - \text{CH}=\text{N}(\text{O})\text{Me}$. Celui du composé 1, étudié de façon plus approfondie¹², confirme que l'ion moléculaire existe au moins partiellement sous forme d'oxaziridine¹³ (A) du fait de la perte, prouvée par la présence d'un ion métastable, d'un fragment de masse 29 correspondant à HCO ,

comme indiqué par la mesure de la masse exacte de $M^+ - 29$. Un nombre important de fragmentations s'effectuent, comme attendu, à partir de l'ion $(M^+ - Me)$. Le spectre de r.m.n. de chacune des nitrones isolées indique la présence d'un seul des



deux isomères géométriques possibles. Il apparaît aussi que le squelette du sucre a conservé sa configuration originelle et existe dans sa conformation habituelle. Les paramètres de r.m.n. relatifs aux protons du groupement *N*-méthyle et à ceux portés par les carbones C- α , C- β et C- γ figurent dans le Tableau I. Pour le composé 2, dont H-3 et H-4 étaient très fortement couplés, nous avons dû déterminer les constantes de couplage sur un spectre simplifié par addition d'un complexe d'euprium, addition qui ne modifie pas sensiblement les constantes de couplage¹⁴.

TABLEAU I

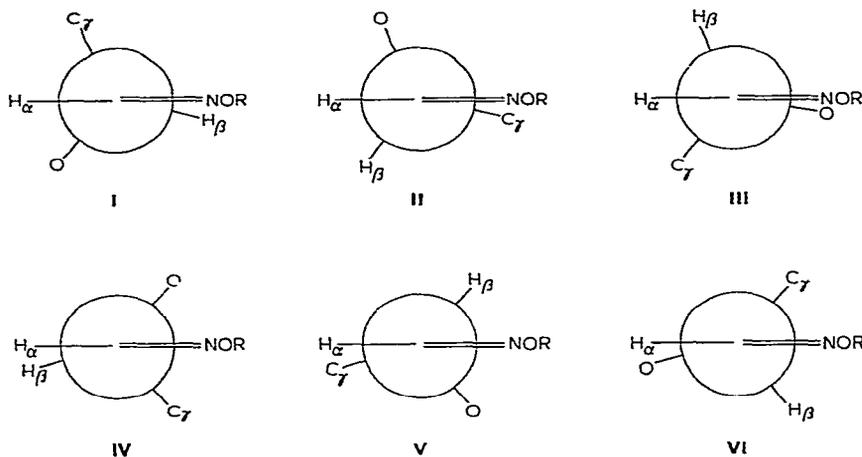
QUELQUES PARAMÈTRES DES SPECTRES DE R.M.N. DES NITRONES 1-8^c

Composé	Fréquence (MHz)	τH_α	τH_β	τH_γ	τ_{NMe}	$^3J_{\alpha,\beta}$	$^4J_{\alpha,NMe}$	$^5J_{\beta,NMe}$
1	100	3,16	4,74	5,70	6,26	5,0	0,5	1,2
2	100	3,29	4,69	4,69	6,52	4,5 ^b	0,5	1,2
3	100	3,23	4,99	5,11	6,26	5,0	$\approx 0,1$	$\approx 0,5$
4	100	3,22	4,91	5,26	6,28	5,2	0,5	$\approx 0,25$
5	100	3,17	4,96	5,94	6,26	6,2	$\approx 0,15$	$\approx 0,5$
6	60	2,91		H-2 5,17 H-4 5,96	6,20		$\approx 0,5$	
7	100		H-2 4,94 H-4 4,61	H-1 3,91 H-5 5,49	6,12			$J_{2,NMe}$ 1,0 $J_{4,NMe}$ 1,0
8 ^c	60	2,85		3,19	6,18		0,3	

^aMesurés sur des solutions dans le chloroforme-*d*, *J* en Hz. ^bMesuré après addition d'un complexe d'euprium. ^c $^4J_{\alpha,\gamma} \approx 0,8$ Hz, $^6J_{\gamma,NMe} \approx 0,5$ Hz.

L'absence du second isomère géométrique rend difficile l'attribution des configurations en interdisant les comparaisons. D'autre part la littérature générale^{10,11}, qui indique que les aldonitrones existent presque exclusivement sous forme *trans* (*Z*), ne donne que très peu d'information à ce sujet.

Les paramètres du spectre de r.m.n. *a priori* utiles pour l'attribution des configurations sont les constantes de couplage et les déplacements chimiques. Parmi ces derniers on peut distinguer celui de H- α , proton dont la relation stérique aux deux substituants de l'azote est indépendante de l'équilibre conformationnel de la molécule. Le paramètre τ H- α , contrairement à la situation qui prévaut pour les oximes^{14,15} et les hydrazones^{15,16}, ne semble pas utilisable. En effet, Splitter *et al.*¹⁷ citent quelques exemples d'aldonitrones aromatiques pour lesquelles les valeurs de τ H- α des isomères *cis* et *trans*, connus, sont très voisines. L'étude¹⁸ d'esters nitroniques, dont la configuration a été établie par mesure de moments dipolaires, indique qu'H- α est légèrement plus blindé (0,27-0,43 p.p.m.) lorsqu'il est en disposition *cis* par rapport au groupement oxydo que lorsqu'il est en *cis* par rapport au groupement alcoyloxy. Les autres paramètres, τ H- β , τ H- γ , J dépendent de l'équilibre conformationnel. Il est admis¹⁵ que les conformations les plus stables au niveau de liaisons σ sp²-sp³ sont, dans la règle, les conformations éclipsées (I à III pour les nitrones 1-5), les conformations décalées (IV à VI) pouvant également être rencontrées. Nous avons



montré¹⁹ que pour les dérivés de sucres à double liaison C=C terminale la position de l'équilibre conformationnel était conditionnée par des facteurs stériques dans le cas des isomères *cis* alors que pour les isomères *trans* des facteurs de type polaire jouaient un rôle prépondérant. L'étude¹⁴ d'un certain nombre d'oximes et d'*O*-méthylloximes d'aldéhydo-sucres a d'autre part montré que si les oximes *syn* existent exclusivement dans des conformations éclipsées, pour les oximes *anti*, du fait de l'encombrement du groupement OR, les conformères VI ou V (ou VI et V) sont largement présents à l'équilibre. Les nitrones 1-5 possédant deux groupements volumineux sur l'atome d'azote devraient donc, quelque soit leur configuration, exister dans des conformations voisines de celles des oximes *anti*.

La comparaison des valeurs de $J_{\alpha,\beta}$ indique qu'il en est bien ainsi et pour les raisons antérieurement développées¹⁴ on peut estimer que la nitrone 1, qui servira de

modèle, existe principalement dans les conformations décalées V et VI, la conformation I étant également représentée.

Dans ces trois conformations, le substituant de l'atome d'azote en *trans* par rapport à H- α est proche de H- β et également proche de H- γ dans la conformation VI. L'examen des valeurs de τ H- β et τ H- γ devrait donc permettre de déterminer la configuration de 1. Alors qu'il a été démontré que le groupement oxydo des dérivés azoxy²⁰ et des anions oximates²¹ blindait légèrement le proton H- β *cis*, Koyano *et al.*²² ont montré, par l'étude d'une série de C,N-diarylnitrones, que les protons H- γ *cis* étaient considérablement déblindés (2,14 à 2,70 p.p.m.), établissant ainsi qu'un proton situé dans le plan de la double liaison d'une fonction nitrone et proche (environ 1,7 Å) de l'atome d'oxygène provoquait un déblindage à travers l'espace. Pour établir l'effet de l'éloignement du proton du plan de la double liaison et de l'augmentation de la distance de H à O⁻, on peut comparer les valeurs de τ H-2 et de τ H-4 de 7 (respectivement 4,94 et 4,61) avec celles du 3-C-dichlorométhylène-3-désoxy-1,2:5,6-di-O-isopropylidène- α -D-ribo-hexofuranose²³ (4,80 et 4,93) et l'on note que H-4 et H-2 de 7 sont respectivement déblindé et blindé comparativement aux protons correspondants de leur analogue dichlorométhylénique. Vu la faible différence de taille des substituants de l'atome juxtacyclique dans ces deux composés, cet effet ne doit pas être rapporté à une différence de conformation et on peut penser, sur la base de l'étude²⁴ de nombreux exemples de composés de ce type, qu'ils existent l'un et l'autre dans l'une des conformations ¹E* ou ¹T₀*. Bien qu'il ne soit pas dans le plan de la double liaison, H-4 est donc déblindé et on peut raisonnablement admettre que ce déblindage est dû à l'anisotropie magnétique du groupement oxydo qui serait ainsi fixé en *cis* de C-4. L'isomère *cis* (C-2-OH) de l'oxime²⁶ de l'1,2:5,6-di-O-isopropylidène- α -D-ribo-hexofuranos-3-ulose présente²⁷ des valeurs de τ H-2 de 4,63 et de τ H-4 de 5,26, ce qui indique un déblindage à travers l'espace du proton situé en *cis* du groupement hydroxyle. La comparaison des valeurs²⁷ de τ H-2 et τ H-4 de quatre oximes isomères, les oximes *syn* et *anti* des 5-désoxy-1,2-O-isopropylidène- β -D-thréo- et α -D-érythro-pentofuranos-3-uloses montre que dans ces séries le groupement hydroxyle déblindé d'environ 0,30 p.p.m. le proton H- β avec lequel il se trouve en disposition cisoïde. On pourrait donc apprécier à environ 0,45 p.p.m. le déblindage provoqué au niveau de H- β cisoïde par le groupement oxydo d'une cétonitronne du 1,2-O-isopropylidène-furanos-3-ulose.

La comparaison des spectres des nitrones 1, 4 et 5 avec ceux des oximes et O-méthylloximes correspondantes (Tableaux II et III) fait ressortir une grande analogie entre les nitrones et les oximes *anti*. Pour le composé 1 par exemple, H- β est légèrement plus déblindé que dans les oximes correspondantes et l'effet est encore plus marqué pour H- γ , peut-être du fait d'une contribution de VI plus élevée dans l'équilibre conformationnel des nitrones que dans celui des oximes. Il est clair également que le déblindage de H- β et H- γ , beaucoup plus important pour les nitrones que pour les oximes *syn*, ne peut être expliqué dans l'hypothèse d'une configuration

*Selon la terminologie de Stoddart adaptée de Hough et Richardson²⁵.

syn (*E*) des nitrones, ce qui nous amène à attribuer à ces composés la configuration *anti* (*Z*).

TABLEAU II

COMPARAISON DE PARAMÈTRES DE R.M.N. DES NITRONES 1, 4 ET 5 AVEC CEUX DES OXIMES ET O-MÉTHYLOXIMES CORRESPONDANTES DE CONFIGURATION *Anti*^a

Paramètres	Nitrones		
	1	4	5
$\Delta \tau$ H- α^b	0,01	-0,03	0,05
Δ' τ H- α^c	-0,02	-0,05	-0,04
$\Delta \tau$ H- β^b	-0,07	-0,09	-0,02
Δ' τ H- β^c	-0,16	-0,16	-0,05
$\Delta \tau$ H- γ^b	-0,19	?	0,04
Δ' τ H- γ^c	-0,26	-0,27	?
$\Delta J_{\alpha,\beta}^{b,d}$	1,0	0,5	0,2
$\Delta' J_{\alpha,\beta}^{c,d}$	1,0	0,5	0,2

^aMesurés sur des solutions dans le chloroforme-*d*. ^bDifférence entre la valeur correspondant à la nitrone et celle correspondant à l'oxime (par exemple τ H- α nitrone - τ H- α oxime). ^cDifférence entre la valeur correspondant à la nitrone et celle correspondant à l'O-méthylloxime. ^dEn Hz.

TABLEAU III

COMPARAISON DE PARAMÈTRES DE R.M.N. DES NITRONES 1, 4 ET 5 AVEC CEUX DES OXIMES ET O-MÉTHYLOXIMES CORRESPONDANTES DE CONFIGURATION *Syn*^a

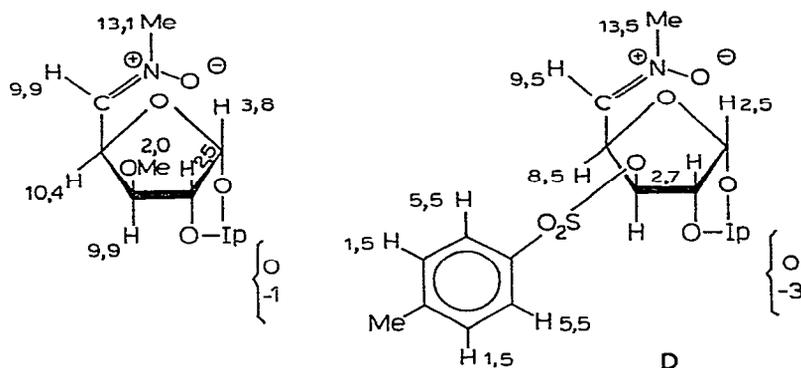
Paramètres	Nitrones		
	1	4	5
$\Delta \tau$ H- α^b	0,59	0,65	0,66
Δ' τ H- α^c	0,55	0,64	0,58
$\Delta \tau$ H- β^b	-0,55	-0,67	-0,47
Δ' τ H- β^c	-0,56	-0,70	-0,54
$\Delta \tau$ H- γ^c	-0,51	?	?
Δ' τ H- γ^c	-0,51	-0,52	?
$\Delta J_{\alpha,\beta}^{b,d}$	-2,5	-0,8	0,2
$\Delta' J_{\alpha,\beta}^{c,d}$	-2,3	-1,4	0,2

^aMesurés sur des solutions dans le chloroforme-*d*. ^bDifférence entre la valeur correspondant à la nitrone et celle correspondant à l'oxime (par exemple τ H- α nitrone - τ H- α oxime). ^cDifférence entre la valeur correspondant à la nitrone et celle correspondant à l'O-méthylloxime. ^dEn Hz.

Les spectres de r.m.n. de 1 ont également été effectués dans le diméthyl sulfoxyde-*d*₆, et les constantes de couplage ne sont pas sensiblement différentes de celles mesurées dans le chloroforme-*d*. Par contre, H-5 et H-2 sont déblindés de 0,32 et 0,09 p.p.m. respectivement, tandis que H-3 et H-4 sont respectivement blindés de 0,28 et 0,25 p.p.m. Ces résultats indiquent qu'il n'y a pas de variation sensible de la population de la conformation éclipsée I mais peut-être une redistribution des populations de V et VI. La similitude des effets du changement de solvant sur τ H-3 et

τ H-4 est en accord avec une contribution importante du conformère VI. Le pouvoir rotatoire de **1** passe de -239° dans le chloroforme à -174° dans le diméthyl sulfoxyde, ce qui implique également un réajustement conformationnel au niveau soit du groupement méthoxy soit, ce qui est plus probable, de la liaison C-4-C-5.

Les spectres de r.m.n. de **1** et **2** ont également été enregistrés en présence de concentrations croissantes de tris(dipivaloylméthylure) d'euporium et les Δ_{Eu} ainsi obtenus²⁸ portés sur les formules C et D. L'étude de l'effet de l'euporium sur les spectres de r.m.n. d'oximes d'aldéhydo-sucres a montré¹⁴ que le déblindage était beaucoup plus faible pour les protons H- α , H- β , H- γ de l'isomère *syn* que pour ceux de l'isomère *anti*; pour ce dernier l'euporium renforce les effets de déblindage provoqués, en son absence, au niveau des protons H- β et H- γ par le groupement hydroxyle.



Il semble que les résultats obtenus soient en faveur de l'existence de **1** et **2** dans la configuration Z, le conformère VI étant largement représenté dans l'équilibre conformationnel.

Des couplages à longue distance (4J , 5J) interviennent entre le groupement N-méthyle et les protons H- α et H- β . Dans le cas de **8** on peut mettre en évidence un couplage $^6J_{7,NMe}$ (Tableau I). Le spectre de r.m.n. de **7** (Fig. 1) fait apparaître des couplages homoallyliques ($^5J_{2,NMe}$ et $^5J_{4,NMe}$) de même qu'un couplage isopropylidénique ($^4J_{2,4}$) que nous avons démontré^{24,29} spécifique, pour les 1,2-O-isopropylidène-furanoses hybridés sp^2 en C-3, d'une position *endo* de H-4.

La dépendance stérique des constantes de couplage à longue distance a fait l'objet de revues récentes³⁰ et a été utilisée en chimie des sucres pour des attributions de conformations^{2,19,24}. Quant aux constantes de couplage allylique, si l'on admet que dans la conformation privilégiée du groupement N-méthyle un atome d'hydrogène éclipe la double liaison, comme c'est le cas pour les *cis* et *trans*-2-butène³¹, on peut les calculer en portant dans l'équation classique ci-dessous les valeurs de J lues sur le diagramme de Newsoroff et Sternhell³²:

$$^4J_{\alpha, NMe}^{calc. \text{ cisolde}} = 1/3 [^4J_{(\varnothing=90^\circ)} + ^4J_{(\varnothing=210^\circ)} + ^4J_{(\varnothing=330^\circ)}] \simeq 1,1 \text{ Hz}$$

platine chauffante Mettler FP 52 munie de l'appareil de lecture Mettler FP 5. Les c.c.m. ont été effectuées sur plaques de $7,5 \times 2,5$ cm recouvertes d'une couche de 0,25 mm d'épaisseur de « Silicagel HF 254 Merck » activé à 110° : distance de migration 6 cm; solvants (Solv.) de migration (v/v) (A) 2-isopropoxypropane-méthanol (2:1), (B) acétate d'éthyle-hexane (2:1). Les taches ont été mises en évidence (Réact.) soit au moyen d'une lampe u.v. (I), soit par une solution aqueuse à 0,05% de permanganate de potassium (II), soit par le réactif phosphomolybdique sulfurique³⁴ (III). Les chromatographies sur couches préparatives (c.c.p.) ont été réalisées sur plaques de 40×20 cm recouvertes d'une couche de 2 mm d'épaisseur de « Silicagel HF 254 Merck ». Pour les chromatographies sur colonne sèche³⁵, le support utilisé a été du silicagel Woelm « dry column grade ». Les spectres i.r. ont été enregistrés sur spectrophotomètre Perkin-Elmer 157, les spectres de r.m.n. à 60 MHz sur spectromètre Perkin-Elmer R 12 muni de l'accessoire de double résonance. Les déplacements chimiques sont donnés dans l'échelle τ et les spectres mesurés à 35° sur des solutions (10–20%) dans le chloroforme-*d* (sauf indication contraire) contenant du tétraméthylsilane (τ 10,00) comme étalon interne. Dans la règle, les constantes de couplage sont déterminées sur des expansions du spectre (1 Hz = 0,45 cm). L'interprétation des spectres est du premier ordre. Nous utilisons les abréviations suivantes : s, singulet; d, doublet; t, triplet; q, quadruplet; m, multiplet; p, proton; el, élargi. Les attributions ont été, si nécessaire, vérifiées par double résonance. Les spectres de r.m.n. à 100 MHz ont été réalisés à 34° sur spectromètre Varian XL 100. Pour les expériences avec le tris(dipivaloylméthylure) d'euporium, nous avons utilisé de l'Euroshift (Pierce Chemical Company, Rockford, Illinois 61105, U. S. A.). Ce réactif est ajouté en proportions croissantes de 0,05 à 0,15 mole par mole de nitronne en solution (environ 15%) dans le chloroforme-*d*. Un spectre est relevé pour chaque proportion. Les déplacements dus à l'Euroshift sont proportionnels à la quantité de réactif ajoutée. Par extrapolation graphique à un rapport de 1 mole de réactif par mole de nitronne on obtient pour chaque proton la grandeur caractéristique Δ_{Eu} exprimée en p.p.m. Elle est positive pour les déplacements en direction des champs faibles. Les spectres u.v. ont été enregistrés sur spectrophotomètre Unicam SP 800, les pouvoirs rotatoires mesurés à l'aide d'un polarimètre Schmidt et Haensch. Les s.m., (*m/e*, abondance relative en %) ont été enregistrés sur spectrographe Varian SM 1 B à 70 eV. Des s.m. de 1 ont, en outre, été effectués sur spectrographe Varian CH4 MAT à 12 et 70 eV pour l'enregistrement des ions métastables. Les analyses élémentaires ont été effectuées par le Dr. K. Eder, Genève (Suisse).

1,2-O-Isopropylidène-3-O-méthyl- α -D-xylo-pentodialdo-1,4-furanose-5-(N-méthylloxime) (I). — Une solution de *1,2-O-isopropylidène-3-O-méthyl- α -D-xylo-pentodialdo-1,4-furanose*³⁶ (4,56 g, 22,6 mmoles) et de chlorhydrate de *N-méthylhydroxylamine* (4 g, 48 mmoles) dans 20 ml d'un mélange éthanol-eau (4:1, v/v) est amené à pH 6,0 par addition de la quantité nécessaire d'une solution aqueuse d'acétate de sodium à 400 g/l. Après 3 h à 55° , on extrait par 3×20 ml de chloroforme, sèche (sulfate de magnésium) et concentre les extraits chloroformiques; le résidu est soumis à une chromatographie sur colonne sèche (Solv. A) et fournit

3,37 g (65%) de **1** sous forme d'un sirop qui cristallise lentement. L'échantillon analytique est obtenu par recristallisation (hexane-acétate d'éthyle), p.f. 88–89°; $[\alpha]_D^{22} -239^\circ$ (c 1,2, chloroforme), $[\alpha]_D^{19} -174^\circ$ (c 0,4, diméthyl sulfoxyde); c.c.m. : R_F 0,61 (Solv. A, Réact. I, III); spectre u.v. : $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$: 298 (11 100); spectre i.r. : $\lambda_{\max}^{\text{KBr}}$

6,18 (C=N), 7,28 et 7,31 (CMe₂), 8,45 μm ($\overset{+}{\text{N}}-\overset{-}{\text{O}}$); données de r.m.n. (100 MHz) : τ 3,16 (d el, 1 p, $J_{4,5}$ 5,0 Hz, $J_{5,\text{NMe}}$ 0,5 Hz, H-5), 4,06 (d, 1 p, $J_{1,2}$ 3,75 Hz, H-1), 4,74 (m, 1 p, $J_{3,4}$ 3,5 Hz, $J_{4,\text{NMe}}$ 1,2 Hz, H-4), 5,39 (d, 1 p, H-2), 5,70 (d, 1 p, H-3), 6,26 (s el, 3 p, NMe), 6,60 (s, 3 p, OMe), 8,49 et 8,67 (2 s, 2 \times 3 p, CMe₂); s.m. : 43 (100), 42 (90), 85 (82), 84 (39), 59 (36), 87 (31), 100 (30), 58 (29), 113 (25), 115 (18), ... 202 (M⁺–HCO) (12), 173 [M⁺–CHN(O)Me] (8,5), 216 (M⁺–Me) (3,6), 231 (M⁺) (2,4), 200 (M⁺–Me–O) (1,2).

Anal. Calc. pour C₁₀H₁₇NO₅ (231,35) : C, 51,93; H, 7,41; N, 6,05. Trouvé : C, 51,99; H, 7,22; N, 6,04.

1,2-O-Isopropylidène-3-O-p-tolylsulfonyl- α -D-xylo-pentodialdo-1,4-furanose-5-(N-méthylxime) (2). — Une solution de 1,2-O-isopropylidène-3-O-p-tolylsulfonyl- α -D-xylo-pentodialdo-1,4-furanose³⁷ (1,72 g, 5 mmoles) et de chlorhydrate de N-méthylhydroxylamine (0,84 g, 10 mmoles) dans 15 ml d'un mélange éthanol-eau (4:1, v/v) est amenée à pH 6,0 (acétate de sodium). Après 3 h à 20°, on extrait par 3 \times 15 ml de chloroforme, sèche (sulfate de magnésium) et concentre les extraits chloroformiques; le résidu est soumis à une c.c.p. (Solv. A) et fournit 690 mg (37%) de **2**. L'échantillon analytique est obtenu par recristallisation (acétate d'éthyle-hexane), p.f. 101,8–102,2°; $[\alpha]_D^{21} -164^\circ$ (c 1,0, chloroforme); c.c.m. : R_F 0,58 (Solv. A, Réact. I, III); spectre u.v. : $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 228 (11 380), inflexion à 240 nm; spectre i.r. :

$\lambda_{\max}^{\text{KBr}}$ 6,18 (C=N), 6,23 et 6,70 (Ar), 7,30 et 7,50 (SO₂), 8,40 μm ($\overset{+}{\text{N}}-\overset{-}{\text{O}}$); données de r.m.n. (100 MHz); τ 2,16, 2,24, 2,59 et 2,68 (pics majeurs d'un système AA'BB', 4 p, Ar), 3,29 (m, 1 p, H-5), 4,03 (d, $J_{1,2}$ 4,0 Hz, H-1), 4,69 (s el, 2 p, H-3 et H-4), 5,25 (d, 1 p, H-2), 6,52 (s el, 3 p, NMe), 7,53 (s, 3 p, Me tosylé), 8,51 et 8,70 (2 s, 2 \times 3 p, CMe₂), l'addition d'Euroshift permet d'obtenir : $J_{4,5}$ 4,5 Hz, $J_{4,\text{NMe}}$ 1,2 Hz, $J_{5,\text{NMe}}$ 0,5 Hz; s.m. : 43 (100), 58 (70), 44 (69), 91 (14,5), 42 (14), 92 (10), 64 (5,1), 59 (4,2), 57 (3,8), 55 (3,25).

Anal. Calc. pour C₁₆H₂₂NO₇S (371,4) : C, 51,74; H, 5,71; N, 3,78; S, 8,63. Trouvé : C, 51,79; H, 5,74; N, 3,70; S, 8,65.

2,5-Anhydro-3,4-O-isopropylidène-aldéhydo-D-ribose-1-(N-méthylxime) (3). — Le 2,5-anhydro-3,4-O-isopropylidène-aldéhydo-D-ribose³⁸ (0,83 g, 4,8 mmoles) et la N-méthylhydroxylamine (0,83 g, 10 mmoles) sont traités comme décrit pour la préparation de **2**. On obtient après c.c.p. 495 mg (51%) de **3**, qui est recristallisé (acétate d'éthyle-hexane), p.f. 87–87,7°; $[\alpha]_D^{20} +52^\circ$ (c 1,1, chloroforme); c.c.m. : R_F 0,20 (Solv. A, Réact. I, III); spectre u.v. : $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 239 (9 100); spectre i.r. : $\lambda_{\max}^{\text{KBr}}$ 6,20 (C=N), 7,22 et 7,26 (CMe₂), 8,48 μm ($\overset{+}{\text{N}}-\overset{-}{\text{O}}$); données de r.m.n. (100 MHz) : τ 3,23 (d, 1 p, $J_{1,2}$ 5,0 Hz, H-1), 4,99 (d el, 1 p, $J_{2,\text{NMe}} \simeq 0,5$ Hz, H-2), 5,11 (d, 1 p, $J_{3,4}$ 6,5 Hz, H-3), 5,23 (dd, 1 p, $J_{4,5a}$ 3,75 Hz, H-4), 5,89 (d, 1 p, $J_{5a,5b}$ 11,0 Hz, H_a-5),

6,23 (dd, 1 p, H_b-5), 6,26 (s el, 3 p, NMe), 8,48 et 8,66 (2 s, 2×3 p, CMe_2); s.m. : 43 (100), 42 (94), 59 (36), 143 [$M^{\ddagger} - CHN(O)Me$] (30), 58 (30), 85 (27), 113 (24), 84 (24), 57 (21), 55 (18), ... 186 ($M^{\ddagger} - Me$) (15), 201 (M^{\ddagger}) (9), 170 ($M^{\ddagger} - Me - O$) (3).

Anal. Calc. pour $C_9H_{15}NO_4$ (201,23) : C, 53,79; H, 7,48; N, 6,87. Trouvé : C, 53,72; H, 7,51; N, 6,96.

1,2:3,4-Di-O-isopropylidène- α -D-galacto-hexodialdo-1,5-pyranose-6-(N-méthyl-oxime) (4). — Le 1,2:3,4-di-*O*-isopropylidène- α -D-galacto-hexodialdo-1,5-pyranose³⁹ (1,15 g, 4,5 mmoles) et la *N*-méthylhydroxylamine (0,74 g, 9 mmoles) sont traités comme décrit pour la préparation de 2. On obtient après c.c.p. 513 mg (42%) de 4, solide amorphe, p.f. 49–56°; $[\alpha]_D^{20} - 124^\circ$ (c 0,858, chloroforme); c.c.m. : R_F 0,61 (Solv. A, Réact. I, III); spectre u.v. : $\lambda_{max}^{EtOH} : 246$ (7 895); spectre i.r. : $\lambda_{max}^{film} : 6,17$ (C=N), 7,23 et 7,27 (CMe_2), 8,45 μm ($\bar{N}-\bar{O}$); données de r.m.n. (100 MHz); τ 3,22 (dd, 1 p, $J_{5,6}$ 5,2 Hz, $J_{6,NMe}$ 0,5 Hz, H-6), 4,46 (d, 1 p, $J_{1,2}$ 5,0 Hz, H-1), 4,91 (dd, 1 p, $J_{4,5}$ 1,1 Hz, $J_{5,NMe} \approx 0,2$ Hz, H-5), 5,26 (dd, 1 p, $J_{3,4}$ 8,0 Hz, H-4), 5,37 (dd, 1 p, $J_{2,3}$ 2,0 Hz, H-3), 5,57 (dd, 1 p, H-2), 6,28 (s el, 3 p, NMe), 8,42, 8,56 et 8,68 (3 s, 3, 3 et 6 p, CMe_2); s.m. : 141 (100), 100 (82), 113 (60,5), 89 (60,5), 91 (50), 158 (50), 272 ($M^{\ddagger} - Me$) (50), 83 (47,5), 143 (42), 85 (37) ... 229 [$M^{\ddagger} - CHN(O)Me$] (29), 287 (M^{\ddagger}) (8), 256 ($M^{\ddagger} - Me - O$) (4).

Anal. Calc. pour $C_{13}H_{21}NO_6$ (287,32) : C, 54,35; H, 7,37; N, 4,87. Trouvé : C, 54,58; H, 7,50; N, 4,77.

2,3:4,5-Di-O-isopropylidène-aldéhydo-D-arabinose-1-(N-méthyl-oxime) (5). — Le 2,3:4,5-di-*O*-isopropylidène-aldéhydo-D-arabinose⁴⁰ (0,74 g, 3,22 mmoles) et la *N*-méthylhydroxylamine (0,51 g, 6,1 mmoles) sont traités comme décrit pour la préparation de 2. On obtient après c.c.p. 372 mg (45%) de 5, qui est recristallisé (acétate d'éthyle-hexane), p.f. 84,5–85,9°; $[\alpha]_D^{19} + 85^\circ$ (c 0,8, chloroforme); c.c.m. : R_F 0,51 (Solv. A, Réact. I, III); spectre u.v. : $\lambda_{max}^{EtOH} 242$ (9 520) : spectre i.r. : $\lambda_{max}^{KBr} : 6,28$ (C=N), 7,24 et 7,29 (CMe_2), 8,41 μm ($\bar{N}-\bar{O}$); données de r.m.n. (100 MHz) : τ 3,17 (d el, 1 p, $J_{1,2}$ 6,2 Hz, $J_{1,NMe} \approx 0,5$ Hz, H-1), 4,96 (t el, 1 p, $J_{2,3}$ 7,0 Hz, $J_{2,NMe} \approx 0,5$ Hz, H-2), 5,65 (q, 1 p, $J_{3,4}$ 5,6 Hz, $J_{4,5a}$ 5,6 Hz, $J_{4,5b}$ 5,6 Hz, H-4), 5,94 (dd, 1 p, H-3) 5,86 (dd, 1 p, $J_{5a,5b}$ 8,0 Hz, H_a-5), 6,00 (dd, 1 p, H_b-5), 6,26 (s el, 3 p, NMe), 8,54, 8,58 et 8,65 (3 s, 3, 6 et 3 p, CMe_2); s.m. : 43 (100), 42 (80), 84 (41), 101 (35), 100 (25), 59 (25), 85 (19,5), 72 (18,5), 129 (18,5), 41 (15,5), 244 ($M^{\ddagger} - Me$) (5), 228 ($M^{\ddagger} - Me - O$) (5), 201 [$M^{\ddagger} - CHN(O)Me$] (2).

Anal. Calc. pour $C_{12}H_{21}NO_5$ (259,30) : C, 55,59; H, 8,16; N, 5,40. Trouvé : C, 55,49; H, 8,16; N, 5,07.

3-C-[Formyl-(N-méthyl-oxime)]-1,2:5,6-di-O-isopropylidène- α -D-glucofuranose (6). — Le 3-*C*-formyl-1,2:5,6-di-*O*-isopropylidène- α -D-glucofuranose⁴¹ (0,524 g, 1,85 mmoles) et la *N*-méthylhydroxylamine (0,3 g, 3,6 mmoles) sont traités comme décrit pour la préparation de 1 sauf que la séparation est effectuée par c.c.p. (Solv. A); on obtient ainsi 128 mg (22%) de 6, sirop; $[\alpha]_D^{23} + 96^\circ$ (c 1,4, chloroforme); c.c.m. : R_F 0,61 (Solv. A); spectre u.v. : $\lambda_{max}^{EtOH} 245$ (4 401), spectre i.r. : $\lambda_{max}^{film} 2,9-3,1$ (OH),

6,18 (C=N), 7,23 et 7,29 (CMe₂), 8,40 μm (N^+-O^-); données de r.m.n. (60 MHz) : τ 2,27 (s el échangeable avec D₂O, 1 p, OH), 2,91 (s el, 1 p, $J_{3',\text{NMe}} \approx 0,5$ Hz, H-3'), 4,00 (d, 1 p, $J_{1,2}$ 3,5 Hz, H-1), 5,17 (d, 1 p, H-2), 5,48 (m, 1 p, $J_{4,5}$ 6,8 Hz, $J_{5,6}$ 5,2 Hz, H-5), 5,85 (d, 2 p, H₂-6), 5,96 (s, 1 p, H-4), 6,20 (s el, 3 p, NMe), 8,46, 8,54, 8,62 et 8,68 (4 s, 4 \times 3 p, CMe₂); s.m. : 83 (100), 84 (71), 85 (65,5), 129 (64), 100 (52,5), 42 (50), 244 (50), 101 (45), 43 (44), 47 (31), ... 302 (M⁺-Me-O) (25), 259 [M⁺-CHN(O)Me] (25), 317 (M⁺) (2,5), 286 (M⁺-Me-O) (2,5).

Anal. Calc. pour C₁₄H₂₃NO₇ (317,35) : C, 52,99; H, 7,30; N, 4,41. Trouvé : C, 52,96; H, 7,25; N, 4,38.

1,2:5,6-Di-O-isopropylidène- α -D-ribo-hexofuranos-3-ulose-3-[trans-(O-C-2)-N-méthyl-oxime] (7). — Une solution de 1,2:5,6-di-O-isopropylidène- α -D-ribo-hexofuranos-3-ulose⁴² (2 g, 7,75 mmoles) et de N-méthylhydroxylamine (2 g, 24 mmoles) dans 15 ml d'un mélange éthanol-eau (4:1, v/v) est portée à pH 7,0 par addition de la quantité nécessaire d'une solution aqueuse à 40 % d'acétate de sodium. Après 6 h à 55° le milieu réactionnel est extrait par 3 \times 15 ml de chloroforme. Les extraits chloroformiques séchés (sulfate de magnésium) abandonnent par évaporation du solvant des cristaux qui ne sont pas homogènes par c.c.m. mais qui, après trois recristallisations (hexane-acétate d'éthyle), fournissent 585 mg (27%) de 7, p.f. 88-89,5°; $[\alpha]_D^{22} + 212^\circ$ (c 1,1, chloroforme); c.c.m. (Réact. I, III) : R_F 0,63 (Solv. A), 0,17 (Solv. B); spectre u.v. : $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 251 (8 730); spectre i.r. : $\lambda_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 6,17 (C=N), 7,28 et 7,32 μm (CMe₂); données de r.m.n. (100 MHz) : τ 3,91 (d, 1 p, $J_{1,2}$ 4,5 Hz, H-1), 4,61 (m, 1 p, $J_{2,4}$ 2,0 Hz, $J_{4,5}$ 2 Hz, $J_{4,\text{NMe}}$ 1,0 Hz, H-4), 4,94 (m, 1 p, $J_{2,\text{NMe}}$ 1,0 Hz, H-2), 5,49 (dt, 1 p, $J_{5,6a}$ 6,5 Hz, $J_{5,6b}$ 6,5 Hz, H-5), 5,78 (dd, 1 p, $J_{6a,6b}$ 8,5 Hz, H₂-6), 6,02 (dd, 1 p, H_b-6), 6,12 (t, 3 p, NMe), 8,54, 8,64 et 8,66 (3 s, 6, 3 et 3 p, CMe₂); s.m. : 187 (100), 129 (49), 272 (32), 101 (29), 84 (27), 43 (18), 112 (10), 188 (10), 59 (6), 73 (6), ... 272 (M⁺-Me) (32), 287 (M⁺) (3), 229 [M⁺-CHN(O)Me] (2), 256 (M⁺-Me-O) (1).

Anal. Calc. pour C₁₃H₂₁NO₆ (287,92) : C, 54,35; H, 7,37; N, 4,87. Trouvé : C, 54,33; H, 7,36; N, 4,94.

1,2-O-Isopropylidène- α -D-glycéro-pent-3-énodialdo-1,4-furanose-5-(N-méthyl-oxime) (8). — À une solution de bromure de phényléthynylmagnésium⁴³ (21 mmoles) dans le tétrahydrofurane (40 ml) on ajoute une solution de 1 (1,3 g, 5,6 mmoles) dans 3 ml de tétrahydrofurane. Après 2 h à 20° on ajoute 40 ml d'une solution aqueuse à 40 % de chlorure d'ammonium. La phase organique séchée (sulfate de sodium), concentrée, est soumise à la c.c.p. (Solv. hexane-acétate d'éthyle 1:3). On obtient ainsi, outre les 5-désoxy-5-hydroxyamino-1,2-O-isopropylidène-3-O-méthyl-7-C-phényl- α -D-*gluco* (et β -L-*ido*)-hept-6-yno-1,4-furanoses^{9,44} attendus, 162 mg (14,5 %) de 8 (également obtenu, avec de faibles rendements, par traitement de 2 par du *tert*-butylate de sodium dans du 2-méthyl-2-propanol), p.f. 105,7-106,7°; $[\alpha]_D^{22} + 290^\circ$ (c 0,7, chloroforme); c.c.m. (Solv. hexane-acétate d'éthyle 1:3, Réact. I, II, III) : R_F 0,10; spectre u.v. : $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 278 (37 950); spectre i.r. : $\lambda_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 6,25 et 6,36 (C=C et C=N conjugués), 7,26 et 7,31 (CMe₂), 8,43 μm (N^+-O^-); données de r.m.n. (60 MHz) :

τ 2,84 (s el, 1 p, $J_{3,5}$ 0,8 Hz, $J_{5,NMe} \approx 0,3$ Hz, H-5), 3,19 (d el, 1 p, $J_{2,3}$ 2,8 Hz, $J_{3,NMe}$ 0,5 Hz, H-3), 3,95 (d, 1 p, $J_{1,2}$ 5,4 Hz H-1), 4,55 (dd el, $J_{2,NMe} \approx 0,2$ Hz, H-2), 6,17 (s el, 3 p, NMe), 8,53 (s, 6 p, CMe₂); s.m. : 42 (100), 199 (M⁺) (80), 142 (62), 129 (52), 71 (42), 170 (M⁺ - CHO) (40), 184 (M⁺ - Me) (33), 43 (33), 83 (32), 96 (17), 141 [M⁺ - CHN(O)Me] (2,5).

Anal. Calc. pour C₉H₁₃NO₄ (199,20) : C, 51,93; H, 7,41; N, 6,05. Trouvé : C, 52,01; H, 7,50; N, 6,15.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient vivement le Professeur A. Buchs et M^r A. Glangetas pour les s.m., les Drs. Françoise Barbalat-Rey et U. Burger pour les r.m.n. à 100 MHz, le Dr. Françoise Barbalat-Rey pour les expériences à l'aide d'Euroshift, M^{lle} Françoise Perret pour un don de 2,5-anhydro-3,4-O-isopropylidène-D-ribose et le Dr. K. Eder pour les analyses élémentaires.

RÉFÉRENCES

- 1 J. M. J. TRONCHET ET N. LE-HONG, *Carbohydr. Res.*, 29 (1973) 311.
- 2 J. M. J. TRONCHET, F. BARBALAT-REY ET J. M. CHALET, *Carbohydr. Res.*, 30 (1973) 229.
- 3 R. HUISGEN, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2 (1963) 633.
- 4 J. M. J. TRONCHET, A. JOTTERAND ET N. LE-HONG, *Helv. Chim. Acta*, 52 (1969) 2569; J. M. J. TRONCHET, A. JOTTERAND, N. LE-HONG, F. PERRET, S. JACCARD-THORND AHL, J. TRONCHET, J. M. CHALET, L. FAIVRE, C. HAUSSER ET C. SEBASTIAN, *Helv. Chim. Acta*, 54 (1971) 921.
- 5 J. M. J. TRONCHET, F. BARBALAT-REY, N. LE-HONG ET U. BURGER, *Carbohydr. Res.*, 29 (1973) 297.
- 6 J. M. J. TRONCHET ET F. PERRET, *Helv. Chim. Acta*, 53 (1970) 648; *ibid.*, 54 (1971) 683; *ibid.*, 55 (1972) 2121; J. M. J. TRONCHET ET A. JOTTERAND, *Helv. Chim. Acta*, 54 (1971) 1131.
- 7 E. M. ACTON, K. J. RYAN, D. W. HEURY ET L. GOODMAN, *Chem. Commun.*, (1971) 986.
- 8 H. EL KHADEM, D. HORTON ET M. H. MESHREKI, *Carbohydr. Res.*, 16 (1971) 409.
- 9 J. M. J. TRONCHET ET E. MIHALY, *Helv. Chim. Acta*, 55 (1972) 1266.
- 10 P. A. S. SMITH, *The Chemistry of Open-Chain Nitrogen Compounds*, Vol. II, Benjamin, New-York, 1966, p. 29; J. HAMER ET A. MACALUSO, *Chem. Rev.*, 64 (1964) 473; G. R. DELPIERRE ET M. LAMCHEN, *Quart. Rev. (London)*, 19 (1965) 329.
- 11 G. G. SPENCE, E. C. TAYLOR ET O. BUCHARDT, *Chem. Rev.*, 70 (1970) 231; M. LAMCHEN, in B. S. THYAGARAJAN (Ed.), *Mechanisms of Molecular Migrations*, Vol. I, Interscience, New-York, 1968, p.1.
- 12 J. M. J. TRONCHET, A. GLANGETAS ET E. MIHALY, résultats non publiés.
- 13 T. H. KINSTLE ET J. G. STAM, *Chem. Commun.*, (1968) 185; B. S. LARSEN, G. SCHROLL, S. O. LAWESSON, J. H. BOWIE ET R. G. COOKS, *Tetrahedron*, 24 (1968) 5193.
- 14 J. M. J. TRONCHET, F. BARBALAT-REY ET N. LE-HONG, *Helv. Chim. Acta*, 54 (1971) 2615.
- 15 G. J. KARABATSOS ET R. A. TALLER, *Tetrahedron*, 24 (1968) 3923; G. J. KARABATSOS ET D. J. FENOGLIO, *Top. Stereochem.*, 5 (1970) 167 et réf. citées.
- 16 J. M. J. TRONCHET, B. BAEHLER, A. JOTTERAND ET F. PERRET, *Helv. Chim. Acta*, 54 (1971) 1660.
- 17 J. S. SPLITTER, T. M. SU, H. ONO ET M. CALVIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 4075.
- 18 R. GREE ET R. CARRIE, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 4117.
- 19 J. M. J. TRONCHET ET B. BAEHLER, *Helv. Chim. Acta*, 54 (1971) 546.
- 20 J. P. FREEMAN, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 2508.
- 21 R. K. NORRIS ET S. STERNHELL, *Aust. J. Chem.*, 19 (1966) 841.
- 22 K. KOYANO ET H. SUZUKI, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 1859; *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 42 (1969) 3306.
- 23 J. M. J. TRONCHET, J. M. BOURGEOIS ET D. SCHWARZENBACH, *Carbohydr. Res.*, 28 (1973) 129.
- 24 J. M. J. TRONCHET, F. BARBALAT-REY, J. M. BOURGEOIS, R. GRAF ET J. TRONCHET, *Helv. Chim. Acta*, 55 (1972) 803.

- 25 J. F. STODDART, *Stereochemistry of Carbohydrates*, Wiley-Interscience, New-York, 1971, p. 99; L. HOUGH ET A. C. RICHARDSON in S. COFFEY (Ed.), *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*, Vol. I F, Elsevier, Amsterdam, 1967, p. 90.
- 26 P. J. BEYNON, P. M. COLLINS ET W. G. OVEREND, *Proc. Chem. Soc.*, (1964) 342.
- 27 J. M. J. TRONCHET ET R. GRAF, *Helv. Chim. Acta*, 55 (1972) 2286.
- 28 K. J. EISENTRAUT ET R. E. SIEVERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 5254; J. K.M. SANDERS ET D. H. WILLIAMS, *Chem. Commun.*, (1970) 422.
- 29 J. M. J. TRONCHET ET J. M. BOURGEOIS, *Helv. Chim. Acta*, 53 (1970) 1463.
- 30 L. M. JACKMAN ET S. STERNHELL, *Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, Pergamon, Braunschweig, 1969, p. 312; M. BARFIELD ET B. CHAKRABARTI, *Chem. Rev.*, 69 (1969) 757; S. STERNHELL, *Pure Appl. Chem.*, 14 (1964) 15.
- 31 A. ALMENNINGER, I. M. ANFINSEN ET A. HAALAND, *Acta Chem. Scand.*, 24 (1970) 43; S. KONDO, Y. SAKURAI, E. HIROTA ET Y. MORINO, *J. Mol. Spectrosc.*, 34 (1970) 231.
- 32 G. P. NEWSOROFF ET S. STERNHELL, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 6117.
- 33 M. BARFIELD ET S. STERNHELL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 1905 et réf. citées.
- 34 W. MEYER ZU RECKENDORF, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 2019.
- 35 B. LOEW ET M. M. GOODMAN, *Chem. Ind. (London)*, (1967) 2026.
- 36 J. M. J. TRONCHET, N. LE-HONG ET F. PERRET, *Helv. Chim. Acta*, 53 (1970) 154; J. M. J. TRONCHET, B. BAEHLER, H. EDER, N. LE-HONG, F. PERRET J. PONCET ET J. B. ZUMWALD, *Helv. Chim. Acta*, 56 (1973) 1310.
- 37 D. M. BROWN ET G. H. JONES, *J. Chem. Soc., C*, (1967) 249.
- 38 J. DEFAYE ET T. REYNERS, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 50 (1968) 1625.
- 39 D. HORTON, M. NAKADATE ET J. M. J. TRONCHET, *Carbohydr. Res.*, 7 (1968) 56.
- 40 H. ZINNER, E. WITTENBURG ET G. REMBARZ, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 1614.
- 41 J. M. J. TRONCHET, J. M. BOURGEOIS, J. M. CHALET, R. GRAF, R. GURNY ET J. TRONCHET, *Helv. Chim. Acta*, 54 (1971) 687; J. M. J. TRONCHET ET J. M. BOURGEOIS, *ibid.*, 55 (1972) 2820.
- 42 O. THEANDER, *Acta Chem. Scand.*, 18 (1964) 2209.
- 43 I. IOTSITCH, *Bull. Soc. Chim. Fr., Ser. 3*, 28 (1902) 922; L. RANDSMA, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1971, p. 27.
- 44 J. M. J. TRONCHET ET E. MIHALY, résultats non publiés.