UV. (H_2O): 260 (12800). – IR.: 3345 (OH), 3205 (NH), 1587 et 1610 cm^{-1} (purine). – RMN. (D_2O, 100 MHz): 1,91, *d*, 3 p, $J_{4',5'} \simeq 6{,}0$, $H_3C(5')$; 3,68, $d \times d$, 1 H, $J_{2',3'}$ 6,0, H—C(3'); 4,58, *m*, 1 H, H—C(4'); 5.0, $d \times d$, 1 H, $J_{1',2'} \simeq 1{,}0$, H—C(2'); 6,43, *d*, 1 H, H–C(1'); 8,56 et 8,60, 2 *s*, 2 × 1 H, H—C(2) et H–C(8). – RMN. (D_2O + CF_3COOD, 100 MHz): 1,62, *d*, 3 H, $J_{4',5'} \simeq 6{,}5$, $H_3C(5')$; 4,11, $d \times d$, 1 H, $J_{2',3'} = 6{,}4$, $J_{3',4'} = 7{,}0$, H—C(3'); 4,55, $q \times d$, 1 H, H—C(4'); 5,14, $d \times d$, 1 H, $J_{1',2'} = 2{,}5$, H—C(2'); 6,26, *d*, 1 H, H–C(1'); 8,54 et 8,62, 2 *s*, 2 × 1 H, H—C(2) et H—C(8). – SM.: 164 (100), 136 (83) (B + 2 H), 44 (79), 135 (27) (B + H), 194 (12), 165 (11), 137 (10), 58 (8), 108 (8), 178 (7) ... 250 (4) (*M*+).

$C_{10}H_{14}N_6O_2$ (250,26) Calc. C 47,99 H 5,64 N 33,58% Tr. C 47,93 H 5,72 N 33,48%

Les analyses élémentaires ont été effectuées par le Dr *K. Eder* que nous remercions vivement. Nous remercions le *Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique* de subsides (N° 2479-71 et 2845-73).

REFERENCES

[1] *J. M. J. Tronchet & R. Graf*, Helv. *56*, 2689 (1973).
[2] *R. Graf*, Thèse de Doctorat ès Sciences N° 1613, Université de Genève 1973.
[3] *R. J. Suhadolnik*, 'Nucleoside Antibiotics', Wiley New York 1970, p. 43–45.
[4] *E. Kmetec & A. Tirpack*, Biochem. Pharmacol. *19*, 1493 (1970).
[5] *S. Daluge & R. Vince*, J. medicin. Chemistry *15*, 171 (1972).
[6] *J. M. J. Tronchet, R. Graf & J. Tronchet*, Helv. *52*, 315 (1969).
[7] *J. M. J. Tronchet & R. Graf*, Helv. *55*, 2286 (1972).
[8] *R. G. Almquist & R. Vince*, J. medicin. Chemistry *16*, 1396 (1973).
[9] *J. M. J. Tronchet & L. Cao Hong*, Résultats non publiés.
[10] *L. Goldman, J. W. Marsico & R. B. Angier*, J. Amer. chem. Soc. *78*, 4173 (1956); *L. Goldman & J. W. Marsico*, J. medicin. Chemistry *6*, 413 (1963); *O. Castellani & J. F. Fernandes*, Exptl. Parasitol. *12*, 52 (1962).
[11] *J. Prokop & D. H. Murray*, J. pharmaceut. Sci. *54*, 539 (1965).
[12] *C. Altona & M. Sundaralingam*, J. Amer. chem. Soc. *95*, 2333 (1973).
[13] *J. M. J. Tronchet, J. Tronchet & R. Graf*, J. medicin. Chemistry *17*, 1055 (1974).
[14] *W. Meyer zu Reckendorf*, Chem. Ber. *96*, 2019 (1963).
[15] *J. Davoll & B. A. Lowy*, J. Amer. chem. Soc. *73*, 1650 (1951); *M. W. Bullock, J. J. Hand & E. L. R. Stokstad*, J. org. Chemistry *22*, 568 (1967); *P. Kohn, R. H. Samaritano & L. M. Lerner* in: W. W. Zorbach & R. S. Tipson (Ed.) 'Synthetic Procedures in Nucleic Acid Chemistry' Interscience Publishers, New York 1968, p. 117–122.

164. Utilisation d'ylides du phosphore en chimie des sucres XXIII[1]) Eliminations accompagnant certaines réactions de *Wittig*

par **Jean M. J. Tronchet, Christian Cottet** et **Françoise Barbalat-Rey**

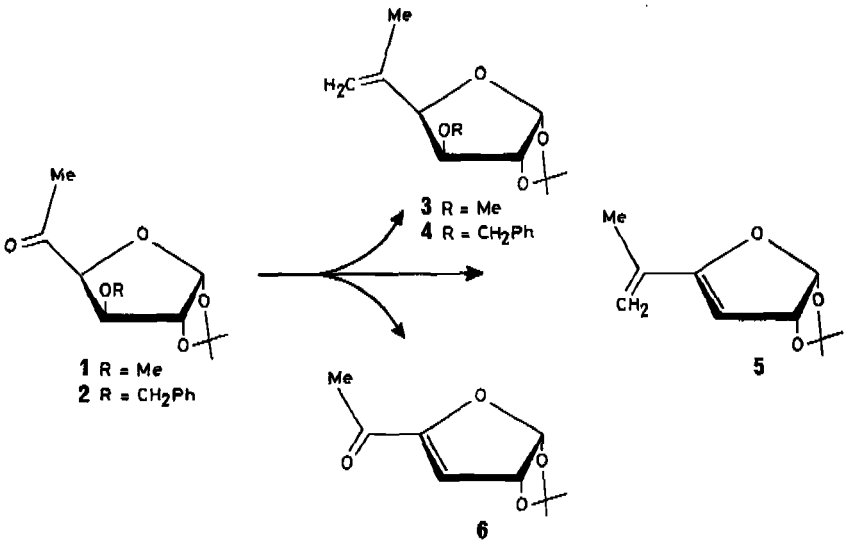
Institut de Chemie Pharmaceutique de l'Université, 30, quai Ernest Ansermet, 1211 Genève 4

(29 XI 74)

Summary. Some reactions of 3-*O*-alkyl-6-deoxy-1,2-*O*-isopropylidene-α-D-*xylo*-hexofuranos-5-uloses (**1** and **2**) with *Wittig* reagents are described. These ketosugars react with methylenetriphenylphosphorane and benzylidenetriphenylphosphorane to give the expected unsaturated branched-chain sugars *and* dienes formed by elimination of H—C(4) and the 3-alkyloxy group. Structural studies on all these compounds have been effected using NMR. spectroscopy and particularly, when necessary, nuclear *Overhauser* Effect. One important by-product of these reactions is an unsaturated ketone 3,6-dideoxy-1,2-*O*-isopropylidene-α-D-*glycero*-hex-3-enofuranos-5-ulose (**6**). Compounds **1** and **2** do not react with cyanomethylenetriphenylphosphorane.

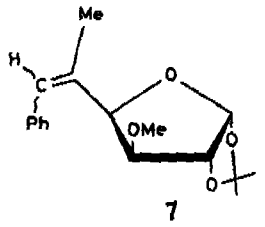
[1]) La référence [1] constitue la 22ème communication de cette série.

Nous avons antérieurement décrit un certain nombre d'exemples d'applications de la réaction de *Wittig* à des sucres carbonylés. Dans tous les cas précédemment étudiés qui mettaient en jeu des aldéhydo-sucres [2] ou des céto-sucres dans lesquels le groupe carbonyle appartenait à un cycle furannosique [3] ou pyrannosique [4], nous avions noté que les rendements obtenus avec des ylides stabilisés étaient toujours supérieurs à ceux que fournissaient les réactions mettant en jeu des ylides non stabilisés ou moyennement stabilisés. Avec les céto-sucres portant un groupe carbonyle extracyclique, fixé sur C(4) d'un sucre furannosique, composés qui font l'objet de cette étude, c'est la situation inverse qui prévaut. Les réactions de *Wittig* précédemment décrites avaient parfois, lorsque appliquées à des céto-sucres, été accompagnées d'inversions de configuration au niveau du carbone voisin du groupe carbonyle [3] [4]. Ici, un nouveau phénomène, une réaction d'élimination, est mis en évidence. Certains des résultats décrits ci-dessous ont fait l'objet d'une publication préliminaire [5]. Le céto-sucre **1** qui avait été partiellement décrit [6] et dont nous avons préparé une hydrazone cristalline et le céto-sucre **2** [7] sont réfractaires à l'action du cyanométhylènetriphénylphosphorane même en présence d'acide benzoïque comme catalyseur. Traités par le méthylènetriphénylphosphorane, ils fournissent un mélange de trois produits principaux dans des proportions qui varient selon les conditions de la réaction: le produit de la réaction de *Wittig* attendue (**3** ou **4**) et deux composés à insaturation conjuguée, le diène **5** et l'enone **6**. Ce dernier composé peut également être obtenu par traitement de **1** ou **2** par une base. Les caractéristiques physico-chimiques des sucres insaturés **3**–**5** sont en accord avec les structures proposées; en particulier, leur spectre RMN. comporte deux multiplets correspondant aux protons méthylèniques.

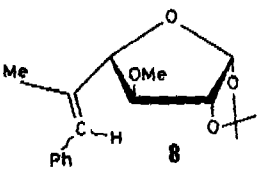


Le traitement de la cétone **1** par du benzylidènetriphénylphosphorane fournit outre **9** qui est le produit principal de la réaction, la cétone **6** et un mélange de trois alcènes n'ayant pas subi d'élimination en C(3)–C(4): (E)–**7**, (Z)–**7** et (E)–**8**. La configuration en C(4) des composés **7** et **8** est prouvée par l'examen de leur spectre RMN. La structure de **8** est confirmée par le fait que l'ozonolyse d'un mélange de **7** et **8** très

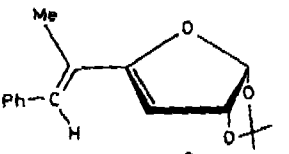
enrichi en **8** conduit principalement à la cétone **10**. Ce céto-sucre n'a pas été obtenu à l'état de pureté mais son spectre RMN., en particulier les faibles valeurs de $J_{2,3}$ (0,5 Hz) et de $J_{3,4}$ (1,2 Hz), prouve sa structure. L'action sur **2** du benzylidènetriphénylphosphorane fournit un mélange de **6** et **9**.



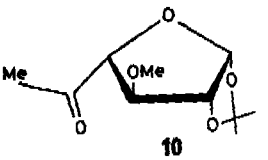
7



8



9



10

Les réactions décrites ci-dessus ont lieu avec des rendements assez faibles (27–41% après séparation chromatographique). Elles mettent en évidence le caractère nettement acide de H–C(4) dans les céto-sucres **1** et **2** et la tendance antérieurement notée [8] à la formation d'une double liaison C(3)–C(4) dans les systèmes furannosiques portant un groupement *O*-isopropylidène-1,2. Les éliminations qui interviennent dans ces processus mettent en jeu de mauvais nucléofuges et ont certainement lieu selon des mécanismes proches de El_{CB}. Les principaux paramètres des spectres RMN. des composés **3**–**9** sont rassemblés dans les tableaux 1 et 2. Les configurations *xylo* des composés **3**, **4** et **7** et *arabino* de **8** sont démontrées par les valeurs de $J_{2,3}$ et $J_{3,4}$ de ces composés. La configuration *Z* ou *E* des dérivés benzylidéniques **7** et **9** est établie par comparaison des déplacements chimiques de leurs protons avec ceux des dérivés méthyléniques **3** et **5** correspondants en se basant sur le fait que les différences les plus faibles doivent être rencontrées pour les isomères *E* et que pour les isomères *Z* on doit s'attendre à un léger blindage de tous les protons sauf de H–C(4) qui doit, au contraire, être déblindé. La configuration *E* du seul isomère de **8** formé est établie par la similitude entre les valeurs de δ de H–C(5) et de $H_3C(6)$, les moins affectées par un changement de configuration en C(4), et celles correspondantes de (*E*)-**7**.

Tableau 1. *Déplacements chimiques* (δ, $CDCl_3$) *des protons des composés* **3**–**9**

Composé	H—C(1)	H—C(2)	H—C(3)	H—C(4)	Ha—C(5′)	Hb—C(5′)	H3C(6)
3	5,96	4,59	3,75	4,60	5,17	4,98	1,79
4	5,97	4,61	3,93	4,61	5,17	4,97	1,70
(*Z*)-**7**	5,91	4,51	3,69	5,05		6,52	2,00
(*E*)-**7**	5,99	4,60	3,81	4,68	6,69		1,88
(*E*)-**8**	5,86	4,58	3,77	4,34	6,69		1,91
(*E*)-**9**	6,11	5,37	5,28		7,10		2,01
(*Z*)-**9**	5,94	5,20	4,98			6,52	2,03
5	6,08	5,33	5,19		5,53	5,11	1,90
6	6,13	5,36	5,97				2,34

Tableau 2. *Valeurs absolues des constantes de couplage (en Hz) relevées dans les spectres RMN. des composés* **3**–**9**

Composé	$^2J_{5'a,5'b}$	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{2,4}$	$^4J_{4,5'a}$	$^4J_{4,5'b}$	$^4J_{4,6}$	$^4J_{5'a,6}$	$^4J_{5'b,6}$
3	1,8	4,0	0	3,5	2,0	1,6	0,3	0,8	1,2
4	1,8	3,7	0	3,3	1,5	1,2	0,5	0,8	1,0
(*Z*)-**7**		3,8	0	3,2		0,9	0,2		1,3
(*E*)-**7**		3,8	0	3,2	1,75		0,4	1,4	
(*E*)-**8**		4,1	1,2	4,9	1,3		0,2	1,3	
(*E*)-**9**		5,2	2,6					1,2	
(*Z*)-**9**		5,2	2,6						1,2
5	1,9	5,1	2,3					0,8	1,3
6		5,1	2,6						

Un autre problème consiste dans la détermination, pour les composés méthyléniques, de l'orientation *cis* ou *trans* par rapport à C(4) de chacun des protons du groupement méthylène. Nous appellerons H_a–C(5') le proton *cis* et H_b–C(5') le proton *trans*. Pour **5**, il est clair que des deux protons méthyléniques c'est H_a–C(5') qui est le plus déblindé du fait que dans une des deux conformations privilégiées de la molécule, il se trouve dans le plan de la double liaison C(3)–C(4). Pour **3** et **4**, la situation est moins nette mais on devrait également s'attendre à ce que H_b–C(5') soit légèrement plus blindé que H_a–C(5'). D'autre part, les constantes de couplage $J_{5,6}$ des composés méthyléniques s'établissent ainsi: **3** (0,8 et 1,2 Hz), **4** (0,8 et 1,0 Hz), **5** (0,8 et 1,3 Hz). Il est peu probable que des variations de structure au niveau du cycle furannique amènent des modifications considérables de ces couplages et l'on peut étendre aux composés **3** et **4** l'attribution faite avec fiabilité pour **5**. Ce serait donc, dans tous les cas, H_a–C(5') qui serait celui des deux protons méthyliques le plus déblindé et le plus faiblement couplé avec $H_3C(6)$. Pour vérifier cette attribution nous avons effectué sur **3**, **4** et **5** des mesures d'effet *Overhauser* nucléaire. Lorsqu'on irradie $H_3C(6)$, c'est toujours l'intégrale du signal correspondant à H_b–C(5') qui est la plus affectée. Cela établit la configuration des protons méthyléniques. Ainsi, en ce qui concerne les couplages allyliques $J_{4,5'}$, le couplage cisoïde $J_{4,5'a}$ est, dans cette série, plus élevé, en valeur absolue, que le couplage transoïde. Cette situation qui est parfois rencontrée [9] est en desaccord avec les relations proposées par *Newsoroff & Sternhell* [10].

Partie expérimentale

Généralités. V [11].

Action du méthylènetriphénylphosphorane sur le désoxy-6-O-isopropylidène-1,2-O-méthyl-3-α-D-xylo-hexofurannosul-5-ose (**1**). – *Méthode A*: Une suspension de 840 mg (21 mmol) de NaH dans 5 ml de diméthylsulfoxyde (DMSO) est maintenue à 75° sous azote pendant 45 min. Après refroidissement on ajoute goutte à goutte une solution de 7,5 g (21 mmol) de bromure de méthyl triphénylphosphonium [12] dans 30 ml de DMSO. A la solution de méthylènetriphénylphosphorane [13] ainsi obtenue, on ajoute goutte à goutte à 20° une solution de 1,5 g (6,9 mmol) de **1** [6]. Après 1,5 h on ajoute 10 g de glace et extrait à l'éther (3 × 20 ml). Les extraits éthérés réunis, séchés ($MgSO_4$), évaporés à sec sont soumis à une CCP. (solvant éther/hexane 1:1) qui fournit 410 mg (32,2%) de **5** et 114 mg (8%) de **3**.

Méthode B: A une solution de 7,5 g (21 mmol) de bromure de méthyltriphénylphosphonium dans 60 ml de benzène anhydre, on ajoute à 0° sous azote 7,5 ml (environ 20 mmol) d'une suspension à 20–25% de butyllithium dans l'hexane. On porte à 30° et ajoute goutte à goutte une solution

de 1,5 g (6,9 mmol) de **1** dans 15 ml de benzène. Après 1,5 h, on ajoute 10 g de glace et extrait à l'éther (3 × 60 ml). Les extraits organiques réunis, séchés ($MgSO_4$), évaporés à sec sont soumis à une CCP. (solvant hexane/AcOEt 2:1) qui fournit 280 mg (18,8%) de **3**, 200 mg (15,6%) de **6** et 80 mg (6,3%) de **5**.

Didésoxy-5,6-O-isopropylidène-1,2-O-méthyl-3-C-méthylène-5-α-D-xylo-hexofurannose (**3**). Obtenu comme décrit ci-dessus. Rf = 0,6 (hexane/AcOEt 2:1). $V_{RR}^{160} = 0{,}118$. Sirop $[\alpha]_D^{24} = -71{,}6°$ ($c = 1{,}0$, EtOH). – IR. (film): 1655 (C=C), 1377 et 1385 cm^{-1} (CMe_2). – RMN. (90 MHz): voir tableaux 1 et 2. – SM.: 85 (100), 59 (52), 58 (27), 43 (24), 156 (23), 86 (18), 129 (16), 87 (14), 57 (13), 199 (10) ($M^+ - Me^\cdot$)..... 214 (0,3) (M^+).

$C_{11}H_{18}O_4$ (214,26) Calc. C 61,66 H 8,47% Tr. C 61,61 H 8,51%

O-Isopropylidène-1,2-C-méthylène-5-tridésoxy-3,5,6-α-D-glycéro-hexéno-3-furannose (**5**). Obtenu comme décrit ci-dessus. Rf = 0,8 (hexane/éther 1:1). $V_{RR}^{160} = 0{,}065$. Sirop $[\alpha]_D^{25} = -112°$ ($c = 1{,}0$, EtOH) – UV. (EtOH): 243 (4930) – IR. (film): 1642 et 1600 cm^{-1} (C=C). – RMN. (90 MHz): voir tableaux 1 et 2. – SM.: 43 (100), 153 (99), 95 (50), 182 (41) (M^+), 41 (40), 167 (35) ($M^+ - Me^\cdot$), 69 (35), 96 (35), 124 (34), 58 (31)

$C_{10}H_{14}O_3$ (182,22) Calc. C 65,92 H 7,74% Tr. C 66,16 H 7,66%

Didésoxy-3,6-O-isopropylidène-1,2-α-D-glycéro-hexéno-3-furannosul-5-ose (6). Obtenu comme décrit ci-dessus Rf = 0,6 (hexane/AcOEt 2:1). $V_{RR}^{160} = 0{,}123$. F. 37,8–40°. $[\alpha]_D^{20} = -45{,}6°$ ($c = 1{,}1$, EtOH). – UV. (EtOH): 265 (4400). IR.: 1700 (C=O), 1622 cm^{-1} (C=C). – RMN. (90 MHz): voir tableaux 1 et 2. – SM.: 43 (100), 155 (23), 84 (21), 83 (18), 59 (12), 85 (6), 55 (6), 87 (5), 127 (4), 58 (3)..... 184 (0,3) (M^+), 169 (0,1) ($M^+ - Me^\cdot$).

$C_9H_{12}O_4$ (184,19) Calc. C 58,69 H 6,57% Tr. C 58,56 H 6,76%

O-Benzyl-3-didésoxy-5,6-O-isopropylidène-1,2-C-méthylène-5-α-D-xylo-hexofurannose (**4**). Les techniques utilisant le DMSO comme solvant ne conduisent pas à **4** mais à **5** et **6**. Néanmoins **4** peut être obtenu en utilisant la méthode B. A une solution de 0,67 g (1,9 mmol) de bromure de méthyltriphénylphosphonium dans 20 ml de benzène anhydre, on ajoute, sous azote, à 0°, 0,45 ml (environ 1,9 mmol) d'une suspension à 20–25% de butyllithium dans l'hexane. On porte à 30° et ajoute goutte à goutte une solution de 320 mg (1,1 mmol) de **2** dans 10 ml de benzène. Après 2 h, on ajoute 10 g de glace et extrait à l'éther (3 × 20 ml). Les phases organiques réunies, séchées ($MgSO_4$), évaporées à sec sont soumises à une CCP. (solvant hexane/AcOEt 2:1) qui fournit 91 mg (29%) de **4**. Rf = 0,8 (hexane/AcOEt 2:1). $V_{RR}^{160} = 2{,}69$. Sirop. $[\alpha]_D^{24} = -52{,}4°$ ($c = 0{,}9$, EtOH). – UV. (EtOH): 232 (6820). – IR. (film): 1660 (C=C), 1374 et 1384 cm^{-1} (CMe_2). – RMN. (90 MHz): voir tableaux 1 et 2. – SM: 91 (100), 129 (10), 92 (9), 149 (5), 161 (5), 55 (4), 232 (3), 275 (3) ($M^+ - Me^\cdot$), 162 (3), 133 (3).... 290 (0,2) (M^+).

$C_{17}H_{22}O_4$ (290,36) Calc. C 70,32 H 7,64% Tr. C 70,44 H 7,74%

Action du benzylidènetriphénylphosphorane sur le céto-sucre **1**. Le traitement de 1,5 g (6,9 mmol) de **1** par 840 mg (21 mmol) de NaH et 8,16 g (21 mmol) de chlorure de benzyltriphénylphosphonium [14] dans du DMSO selon la technique décrite plus haut (méthode A) fournit après CCP. (éther/hexane 1:1) 375 mg (21%) d'un mélange (58:42) de (*E*)-**9** et (*Z*)-**9** et 128 mg (6%) d'un mélange (12:34:54) de (*Z*)-**7**, (*E*)-**7** et (*E*)-**8**. Dans une autre expérience, nous avons obtenu 331 mg (18,5%) de (*E* + *Z*)-**9**, 8% de **6** et 3% d'un mélange de (*Z*)-**7**, (*E*)-**7** et (*E*)-**8**.

(*E* + *Z*)-C-*Benzylidène-5-O-isopropylidène-1,2-tridésoxy-3,5,6-α-D-glycéro-hexéno-3-furannose* ((*E*)-**9** + (*Z*)-**9**). Obtenus comme décrit ci-dessus. Rf = 0,7 hexane/éther 1:1). $V_{RR}^{160} = 1{,}93$ (*E*) et 2,42 (*Z*). Sirop. – IR. (film): 1628 (C–C), 1600, 1490 et 1450 (Ph). – RMN. (90 MHz): voir tableaux 1 et 2. – SM.: 258 (M^+), 243 ($M^+ - Me^\cdot$).

$C_{16}H_{18}O_3$ (258,32) Calc. C 74,40 H 7,02% Tr. C 74,38 H 7,32%

C-*Benzylidène-5-didésoxy-5,6-O-isopropylidène-1,2-O-méthyl-3-β-L-arabino* (*et* α-D-xylo)-*hexofurannoses* ((E)-**8**, (E)-**7** *et* (*Z*)-**7**). Obtenus comme décrit ci-dessus comme une mélange non séparable par CCM. Rf = 0,55 (hexane/éther 1:1). – RMN. (90 MHz): voir tableaux **1** et **2**. – SM. – 290 (M^+), 275 ($M^+ - Me^\cdot$).

$C_{17}H_{22}O_4$ (290,36) Calc. C 70,32 H 7,64% Tr. C 70,37 H 7,85%

p-*Nitrophénylhydrazone de* **1**. Une solution de 750 mg (3,47 mmol) de **1** et de 530 mg (3,48 mmol) de *p*-nitrophénylhydrazine dans 5 ml d'EtOH est maintenue à 70° pendant 1,5 h. Après refroidis-

sement et addition de 1 ml d'eau, on obtient 835 mg (70%) de *p*-nitrophénylhydrazone de **1**. Rf = 0,35 (hexane/AcOEt 2:1). F. 142–144°. $[\alpha]_D^{22} = -50{,}8°$ ($c = 1{,}0$, EtOH). – UV. (EtOH): 207 (2600), 248 (6050), 384 (19315). – IR.: 3325 (NH), 1507 (NO_2), 1379 et 1390 cm^{-1} (CMe_2). – RMN. (90 MHz): 1,36 et 1,54 (2 *s*, 2 × 3 p, CMe_2); 1,94 (*s*, 3 p, $H_3C(6)$); 3,35 (*s*, 3 p, OMe); 3,87 (*d*, 1 p, $J_{3,4} = 3{,}5$ Hz, H–C(3)); 4,61 (*d*, 1 p, $J_{1,2} = 3{,}8$ Hz, H–3(2)); 4,85 (*d*, 1 p, H–C(4)); 6,01 (*d*, 1 p, H–C (1)); 2 *m* centrés sur $\delta = 7{,}07$ et 8,12, 4 p, *p*-nitrophényle; 7,81 (*s*, 1p, NH). – SM.: 43 (100), 351 (61) (M^+), 58 (32), 87 (17), 59 (14), 170 (14), 352 (14), 85 (14), 173 (10), 207 (10)..... 336 (6) ($M^+ - Me\cdot$).

$C_{16}H_{21}N_3O_6$ (351,36) Calc. C 54,70 H 6,02 N 11,96% Tr. C 54,79 H 6,11 N 11,85%

Mesures d'effets Overhauser *nucléaires.* Ces expériences ont été effectuées sur des solutions, dégazées par barbotage d'argon, des composés **3**, **4** et **5**. Pour chaque expérience 12 à 20 mesures ont été réalisées et les résultats soumis à l'analyse statistique (test T de *Student* [15]). Nous donnons ci-dessous les intervalles de confiance calculés pour une probabilité de 95%.

Composé	H_a–C(5)	H_b–C(5)	augmentation moyenne %
3	8,71 ∓ 0,35	9,97 ∓ 0,41	14
4	3,87 ∓ 0,25	4,61 ∓ 0,24	19
5	6,67 ∓ 0,16	8,62 ∓ 0,45	29

Nous remercions le *Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique* de subsides (N° 2479–71 et 2845–73). Nous exprimons notre reconnaissance au Prof. *A. Buchs* pour l'enregistrement des SM. et au Dr. *K. Eder* pour les analyses élémentaires.

BIBLIOGRAPHIE

[1] *J. M. J. Tronchet & D. Schwarzenbach*, Carbohydrate Res. *38*, 320 (1974).
[2] *J. M. J. Tronchet, E. Doelker & B. Baehler*, Helv. *52*, 308 (1969); *J. M. J. Tronchet, S. Jaccard-Thorndahl & B. Baehler*, ibid. *52*, 817 (1969); *J. M. J. Tronchet, N. Le Hong & F. Perret*, ibid. *53*, 154 (1970); *J. M. J. Tronchet & B. Baehler*, ibid. *55*, 2112 (1972); *J. M. J. Tronchet, B. Baehler, H. Eder, N. Le Hong, F. Perret, J. Poncet & J. B. Zumwald*, ibid. *56*, 1310 (1973); *J. M. J. Tronchet, M. T. Campanini, J. Denoyelle & J. B. Zumwald*, ibid. *56*, 2567 (1973); *J. M. J. Tronchet, A. Gonzales, F. Perret & J. B. Zumwald*, ibid. *57*, 1505 (1974).
[3] *J. M. J. Tronchet, J. M. Bourgeois, R. Graf & J. Tronchet*, C. r. hebd. séances Acad. Sci. *C 269*, 420 (1969); *J. M. J. Tronchet & J. M. Bourgeois*, Helv. *53*, 1463 (1970); *J. M. J. Tronchet, J. M. Bourgeois, J. M. Chalet, R. Graf, R. Gurny & J. Tronchet*, ibid. *54*, 687 (1971); *J. M. J. Tronchet, R. Graf & R. Gurny*, ibid. *55*, 613 (1972); *J. M. J. Tronchet & R. Graf*, ibid. *55*, 1141 (1972); *J. M. J. Tronchet & J. M. Bourgeois*, ibid. *55*, 2820 (1972); *J. M. J. Tronchet, J. M. Bourgeois & D. Schwarzenbach*, Carbohydrate Res. *28*, 129 (1973); *J. M. J. Tronchet & D. Schwarzenbach*, ibid. *30*, 395 (1973); *J. M. J. Tronchet & J. Tronchet*, ibid. *33*, 237 (1974); *J. M. J. Tronchet, T. Nguyen-Xuan & M. Rouiller*, ibid. *36*, 404 (1974).
[4] *J. M. J. Tronchet & J. M. Chalet*, Helv. *53*, 368 (1970); *iidem*, Carbohydrate Res. *24*, 283 (1972).
[5] *J. M. J. Tronchet, C. Cottet, B. Gentile, E. Mihaly & J. B. Zumwald*, Helv. *56*, 1802 (1973).
[6] *U. M. Dzhemilev, V. P. Yur'ev & G. A. Tolstikov*, Ž. Obšč. Chim. *41*, 935 (1971); *G. A. Tolstikov, U. M. Dzhemilev & V. P. Yur'ev*, ibid. *42*, 1611 (1972).
[7] *M. L. Wolfrom & S. Hanessian*, J. org. Chemistry *27*, 2107 (1962).
[8] *J. M. J. Tronchet & J. M. Bourgeois*, Helv. *54*, 1718 (1971); *iidem*, Carbohydrate Res. *29*, 373 (1973).
[9] *L. M. Jackman & S. Sternhell*, 'Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry', 2nd Ed. Pergamon Press, Braunschweig 1969, p. 316 et ref. citées.
[10] *G. P. Newsoroff & S. Sternhell*, Tetrahedron Letters *1968*, 6117.
[11] *J. M. J. Tronchet, R. Graf & J. Tronchet*, Helv. *58*, 1497 (1975).
[12] *G. Wittig & U. Schoellkopf*, Chem. Ber. *87*, 1318 (1954).
[13] *R. Greenwald, M. Chaykovsky & E. J. Corey*, J. org. Chemistry *28*, 1128 (1963).
[14] *W. Kemp*, 'Practical Organic Chemistry', McGraw Hill, London 1967, p. 134.
[15] *H. S. Mickley, T. K. Sherwood & C. E. Reed*, 'Applied Mathematics in Chemical Engineering', 2nd Ed. McGraw Hill, New-York, N-Y 1957, p. 63.