

Note

Synthèse en séries 6-désoxy-4-thio-D-altrose et -D-idose

BERNARD GROSS* ET FRANÇOIS-XAVIER ORIEZ

Université de Nancy I, Laboratoire de Chimie Organique III, Case Officielle 140,
54037 Nancy Cédex, (France)

(Reçu le 3 décembre 1973; accepté sous forme modifiée le 13 février 1974)

Les 4,6-didésoxy-4-amino-D-hexoses sont bien représentés dans le règne vivant, soit dans la structure de certains antibiotiques, soit dans les chaînes lipopolysaccharidiques de parois bactériennes¹. De ce fait, la synthèse de la plupart des représentants a été réalisée²⁻⁴ et le sujet de la substitution par un atome d'azote en C-4 bien documenté⁵⁻⁸.

L'atome de soufre joue en biochimie un rôle plus discret que l'atome d'azote mais aussi essentiel. Nous avons donc projeté la synthèse de 4,6-didésoxy-4-thio-hexoses, série dans laquelle les représentants de configuration *gluco* et *galacto* ont déjà été décrits⁹. Des 4,6-dithiohexoses ont également été préparés¹⁰ ainsi que divers 4-thio-oses¹¹⁻¹⁴.

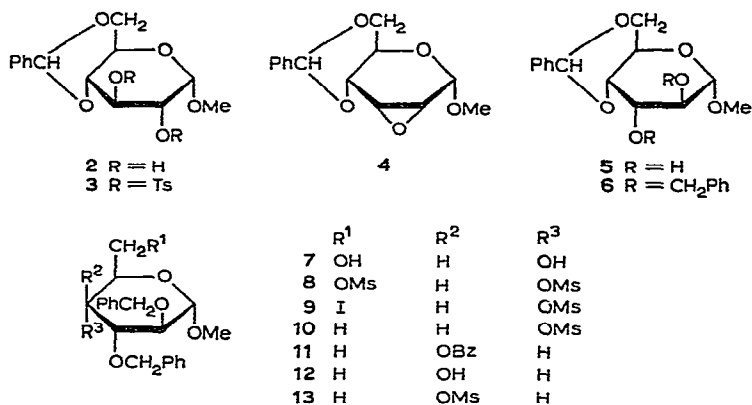
Le remplacement d'une fonction alcool secondaire d'un hexose par un groupe SH est en général assez délicat en raison des complications qui se produisent de par l'oxydation trop aisée en disulfure, l'empoisonnement des catalyseurs et de réactions accessoires de l'atome de soufre, déjà ancré sur la molécule et qui peut réagir sous forme d'anions sur les fonctions voisines. Nous présentons donc ici nos observations à propos de la synthèse des représentants de configuration *altro* et *ido* de cette série.

RÉSULTATS

Nous avons utilisé le méthyl- α -D-glucopyranoside (**1**) comme matière première et l'ensemble des formules suivantes résume les intermédiaires que nous avons préparés, par des moyens classiques^{2c} pour parvenir aux substrats **10** et **13** que nous désirions soumettre à une substitution par un réactif nucléophile soufré.

Les configurations nécessaires en C-2 et C-3 sont obtenues par l'ouverture stéréosélective¹⁵ de l'époxyde **4**; les fonctions alcool résultantes sont alors bloquées sous forme d'éthers benzyliques. La coupure de l'acétal libère les fonctions alcool en C-4 et C-6 qui sont ensuite activées par transformation en méthanesulfonates.

*Auquel doivent être envoyées les demandes de tirés à part.



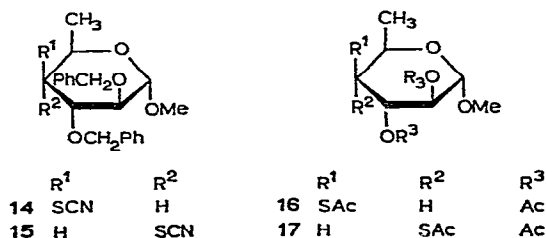
Une séquence d'inversions de configuration sur **10** permet le passage à l'analogue *ido* (**13**).

Des essais systématiques portant sur la nature du solvant et celle du réactif nucléophile nous ont convaincus que les moins mauvaises conditions pour introduire l'atome de soufre sur les substrats **10** et **13** consistaient en l'emploi du thiocyanate de potassium dans le *N,N*-diméthylformamide à 110°.

Dans les deux cas, il apparaît, à côté du produit attendu (**14** ou **15**), un certain nombre de produits accessoires. Il s'agit d'un isothiocyanate et de produits résultant, soit d'une élimination, soit d'une rétention de configuration. Les deux premiers de ces produits sont décelés par spectroscopie i.r., le dernier l'est aisément par comparaison avec le produit principal de la substitution du composé de configuration opposée, c'est à dire **15** ou **14**.

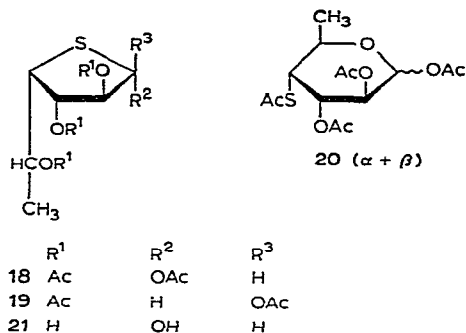
L'étude du spectre de r.m.n. du proton effectuée à 90 MHz et avec double irradiation, indique une conformation ¹C₄(D); la substitution doit donc s'effectuer en passant par un état de transition favorisé sous l'angle des interactions dipolaires selon le modèle de Richardson¹⁶. L'absence d'atome d'hydrogène axial trans sur les atomes de carbone voisins et l'impossibilité d'une transposition en cycle à cinq atomes due à l'intervention de l'oxygène du cycle pyranique¹⁷ constituent des circonstances favorables supplémentaires. Pour des raisons analogues, bien que le spectre de r.m.n. ne permette pas de nettement trancher, à propos de **10**, nous pensons que c'est par l'intermédiaire d'une conformation ¹C₄(D) que se fait la substitution.

Le déblocage, par hydrogénation catalytique, des groupes benzyles est impossible une fois le groupe soufré introduit en C-4; aussi avons-nous essayé de remplacer, au préalable, les éthers benzylques en C-2 et C-3 par des groupes plus labiles, tel le groupe 2,2,2-trichloroéthoxycarbonyl¹⁸, ou de masquer la fonction thiol, obtenue par réduction du groupe SCN, par l'action du chlorure de *p*-nitrobenzyle¹⁹. Aucune de ces deux voies n'ayant abouti à un résultat satisfaisant, nous avons adopté, pour la réduction de **14** et de **15**, l'action du lithium dans l'ammoniac liquide. Les fonctions alcools en C-2 et C-3, la fonction thiol en C-4, sont acétylées immédiatement pour minimiser l'oxydation.



Les dérivés triacétylés **16** et **17** ont été alors soumis à une solvolysé par l'anhydride acétique en présence d'une quantité catalytique d'acide sulfurique.

Dans le cas de **16**, on aboutit à deux composés majoritaires **18** et **19** (47 et 11 %) dont l'examen par spectroscopies i.r. et de r.m.n. du proton montre qu'il s'agit des isomères α et β du 1,2,3,5-tétra-*O*-acétyl-4,6-didésoxy-4-thio-D-idofuranoside dont la formation s'interprète bien au moyen du modèle proposé par Goodman²⁰.



Selon ce même modèle, compte tenu de la position équatoriale de l'atome de soufre dans le composé **17**, on peut expliquer l'obtention, à partir de ce dernier, de l'analogue *altro* sous forme pyranique **20**, dont nous n'avons pas réussi à séparer les anomères. Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par Dennis⁹ en séries *gluco* et *galacto*.

Le passage aux sucres libres a finalement été réalisé par action du méthylate de sodium en quantité catalytique dans le méthanol sur les composés **18** et **20**. Le spectre de r.m.n. du proton du sucre libre de configuration *ido* indique une forme furanique α . Pour le composé de configuration *altro* issu de **20**, on observe trois constituants majoritaires dont nous nous proposons d'étudier l'équilibre.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Indications générales. — Les points de fusion ont été pris sur un appareil Tottoli et ne sont pas corrigés. Les enregistrements de spectres i.r. ont été réalisés sur un appareil Perkin-Elmer modèle 457, ceux de r.m.n. sur des appareils Varian A-60 et Bruker 90 MHz (en solution dans le chloroforme deutérié avec du tétraméthyl-

silane comme référence interne; les déplacements chimiques sont donnés en δ en millièmes et les constantes de couplage en Hz; s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, m = multiplet; toutes les attributions ont été faites par double irradiation) et ceux de masse sur un appareil LKB 9000 S. Les rapports m/e des pics sont donnés dans un ordre d'intensité décroissante. Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés sur un polarimètre automatique Perkin-Elmer modèle 141.

Les chromatographies en couche mince analytiques (0,25 mm) ou préparatives (1 mm) sont faites avec du gel de silice Merck (Kieselgel H), celles sur colonne avec du gel de silice Merck Kieselgel 70-235 mesh ASTM en éluant avec le même mélange que celui de la chromatographie en couche mince et en recueillant des fractions de 5 ml. Les mélanges éluants utilisés sont : A, 1:1 (v/v) oxyde d'éthyle-pentane; B, 1:2 (v/v) oxyde d'éthyle-pentane; C, 2:1 (v/v) oxyde d'éthyle-pentane; E, 6:1 (v/v) oxyde d'éthyle-pentane; J, 3:2:0,5 (v/v) acétate d'éthyle-hexane-méthanol; I, 6:1 (v/v) benzène-méthanol.

Les concentrations de solution sont faites à l'évaporateur rotatif, sous vide, à une température ne dépassant pas 40°.

Les composés **10** et **13** ont été préparés d'après les indications générales de la référence^{2c} où les constantes ne sont pas indiquées.

Méthyl 2,3-di-O-benzyl-6-désoxy-4-O-(méthylsulfonyl)- α -D-altropyranoside (10). — P.f. : 81-83°, $[\alpha]_D^{20} +47,5^\circ$ (c 2, chloroforme); R_F 0,30 (Solv. A); r.m.n. : 4,25 t, H-2; 3,9 q, H-2; 3,6 q, H-4; 1,3 d, H-6; 3,35 s, OCH₃; $J_{1,2}$ 8, $J_{2,3}$ 8, $J_{3,4}$ 5, $J_{5,6}$ 6, $J_{4,5}$ 2 Hz.

Anal. : Calc. pour C₂₂H₂₈O₇S : C, 60,53; H, 6,46; S, 7,34; Tr. : C, 60,58; H, 6,35; S, 7,53.

Méthyl 2,3-di-O-benzyl-6-désoxy-4-O-(méthylsulfonyl)- α -D-idopyranoside (13). — P.f. : 82-83°, $[\alpha]_D^{20} +33^\circ$ (c 1,34, chloroforme); R_F 0,45 (Solv. A); r.m.n. : 2,9 q, H-2; 3,95 t, H-3; 4,3 m, H-5; 1,4 d, H-6; $J_{2,3}$ 8; $J_{3,4}$ 6,5; $J_{4,5}$ 4; $J_{5,6}$ 6,5 Hz.

Anal. : Calc. pour C₂₂H₂₈OS : C, 60,53; H, 6,46; S, 7,34; Tr. : C, 60,56; H, 6,61; S, 7,10.

Série ido

Méthyl 2,3-di-O-benzyl-4,6-didésoxy-4-thiocyanato α -D-idopyranoside (14). — A 10 g de composé **10** dissous dans 30 ml de *N,N*-diméthylformamide, on ajoute 13 g de KSCN. On porte à 110° durant cinq jours. R_F (Solv. B) : 0,00 (produits de dégradation), 0,10 (**10**), 0,30 (**14**), 0,40 (isothiocyanate).

Le milieu réactionnel est filtré; on évapore le solvant et l'on extrait 20 fois à l'éther éthylique. La phase étherée, séchée sur Na₂SO₄ et concentrée, fournit une gomme brune qui est fractionnée sur colonne avec l'éluant B. On obtient 500 mg de **10**, 860 mg d'isothiocyanate (i.r. : 2060 cm⁻¹) et 5,094 g de **14** sous forme de gomme (i.r. : 2120 cm⁻¹).

Méthyl 2,3-di-O-acétyl-4-S-acétyl-6-désoxy-4-thio- α -D-idopyranoside (16). — A 3,9 g de **14** dissous dans 500 ml d'ammoniac liquide, on ajoute du lithium jusqu'à coloration bleue persistante, soit 690 mg; on laisse l'ammoniac s'évaporer et on

reprend par le méthanol absolu; le milieu est neutralisé au moyen de résine acide, filtré et concentré. On obtient une gomme claire. R_F (Solv. J) : 0,55 (principale), 0,00, 0,65 et 0,30. Toutes ces opérations sont faites sous azote pour éviter l'oxydation en disulfure.

Cette gomme est reprise par 100 ml de pyridine et traitée par 13,5 ml d'anhydride acétique. Après 12 h de contact on évapore à sec en reprenant deux fois avec un peu de toluène anhydre. La gomme obtenue (3,4 g) est fractionnée sur colonne avec l'éluant C. On obtient : (a) 1,8 g de **16**, Rdt : 56% par rapport à **14**, R_F 0,65 (Solv. C); p.f. 87–88° (pentane); $[\alpha]_D^{20} + 69^\circ$ (c 1,3, chloroforme); ν_{\max} 1700 (SAC), 1745–1765 (OAc) cm^{-1} ; r.m.n. : 4,45 d (H-1), 4,6 q (H-2), 4,8 t (H-3), 3,7 t (H-4), 4,5 m (H-5), 1,15 d (CH_3), 3,3 s (OCH_3), 2,35 s (SAC), vers 2,1 2 singulets (OAc), $J_{1,2}$ 1, $J_{2,3}$ 3, $J_{3,4}$ 4, $J_{4,5}$ 2,5, $J_{5,6}$ 6 Hz; spectre de masse : m/e 43, 185, 200, 216 et 173.

Anal. : Calc. pour $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{S}$: C, 48,74; H, 6,29; S, 10,00; Tr. : C, 48,58; H, 6,33; S, 10,05.

(b) 700 mg d'un composé cristallisé, R_F 0,30 (Solv. C); p.f. 60–65° identifié comme le disulfure correspondant par : ν_{\max} 1745–1765 (OAc) cm^{-1} ; r.m.n. : 4,6 d (H-1), 4,7 t (H-2), 5,3 t (H-3), 3,1 t (H-4), 4,5 m (H-5), 1,4 d (H-6), 3,3 s (OCH_3), 2,1 s (OAc), $J_{1,2}$ 2,5, $J_{2,3}$ 4, $J_{3,4}$ 4, $J_{4,5}$ 4, $J_{5,6}$ 7 Hz; spectre de masse : m/e 554 (pic moléculaire), 245, 185, 125, 43 et 434.

1,2,3,5-Tétra-O-acétyl-6-désoxy-4-thio- α -et β -D-idofuranosides (18) et (19). — À une solution de 1,48 g de **16** dans 40 ml d'anhydride acétique, refroidie à 0°, on ajoute progressivement et sous atmosphère d'azote, 40 gouttes de H_2SO_4 concentré. On laisse revenir à la température ambiante. Le milieu réactionnel verdit et l'on note en c.c.m. (solv. E) de nombreuses taches : 2 importantes (R_F 0,45 et 0,50) et d'autres petites (R_F 0,10, 0,20, 0,30 et 0,65). Au bout de 20 h de contact, on verse sur de la glace et extrait 10 fois au chloroforme. La phase chloroformique est lavée à l'eau jusqu'à neutralité, séchée et concentrée. On obtient 1,215 g d'une gomme rougeâtre qui est fractionnée sur colonne de silice au moyen du mélange éluant C. On obtient : (a) 350 mg de **19** sous forme de gomme; R_F 0,50 (Solv. E); ν_{\max} 1745–1765 (OAc) cm^{-1} ; r.m.n. : 7,04 d (H-1), 4,2 q (H-2), 5,6 m (H-3), 3,8 q (H-4), 5,12 m (H-5), 1,26 d (H-6), 2,1–2,25, 4 singulets (OAc), $J_{1,2}$ 8, $J_{2,3}$ 5,5, $J_{3,4}$ 3, $J_{4,5}$ 7, $J_{5,6}$ 6,5 Hz; spectre de masse : m/e 43, 186, 126, 144, 228, 102, 87 et 159;

(b) 336 mg de **18** sous forme de gomme; R_F 0,45 (Solv. E); ν_{\max} 1745–1765 (OAc) cm^{-1} ; r.m.n. : 5,8 d (H-1), 5,68 q (H-2), 5,28 t (H-3), 3,72 t (H-4), 5,1 t (H-5), 1,26 d (H-6), 2,08–2,12, 4 singulets (OAc), $J_{1,2}$ 3, $J_{2,3}$ 6, $J_{3,4}$ 5, $J_{4,5}$ 6, $J_{5,6}$ 6,5 Hz; Spectre de masse : pratiquement identique à celui de **19**.

Anal. Calc. pour $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{S}$: C, 48,27; H, 5,79; S, 9,20; Tr. : C, 48,05; H, 5,89; S, 9,07.

6-Désoxy-4-thio- α -D-idothiofuranose (21). — À une solution de 132 mg de **18** dans 15 ml de méthanol, on ajoute, sous atmosphère d'azote, une solution de méthylate de sodium obtenue par l'action de 43 mg de sodium sur 10 ml de méthanol. Au bout de 20 h à température ambiante, on neutralise par action d'une résine acide; on filtre et évapore le solvant. On obtient 68 mg d'une gomme claire;

R_F (Solv. I) 0,15 majeure, 0,28 très mineure; r.m.n. : spectre effectué en solution dans un mélange D_2O -acétone- d_6 : 5,47 d (H-1), 4,3 (H-2), 4,4 m (H-3), 4,33 m (H-5), 2,61 q (H-4), 1,31 d (H-6), $J_{1,2}$ 3, $J_{2,3}$ 7, $J_{3,4}$ 3, $J_{4,5}$ 7, $J_{5,6}$ 6,5 Hz.

Les constantes de couplages très voisines de celles de **18** et le doublet anomérique à 5,47 indiquent la présence d'un cycle à 5 atomes comprenant l'atome de soufre et la prédominance de l'un des anomères vraisemblablement le α .

Série altro

Méthyl 2,3-di-O-benzyl-4,6-didésoxy-4-thiocyanato- α -D-altropyranoside (15). — A 4,3 g du composé **13** dissous dans 15 ml de N,N -diméthylformamide, on ajoute 5,6 g de KSCN. On porte pendant 5 jours à 115°; R_F (Solv. A) 0,45 faible (**13**), 0,50 faible (**14**), 0,55 intense (**15**), 0,60 isothiocyante.

On traite le milieu réactionnel comme on l'a fait pour **14** et après séparation sur colonne de silice avec le mélange éluant A, on obtient 2,1 g de composé **15** sous forme de gomme; rdt : 54%; ν_{\max} 2120 (SCN) cm^{-1} ; r.m.n. : plusieurs résonances se superposent : 4,45 (H-1 et OCH_2), 2,4 (H-2), 3,7 t (H-3), 3,4 m (H-4), 4,1 m (H-5), 1,4 d (H-6), 3,28 (s OCH_3), $J_{2,3}$ 2, $J_{3,4}$ 3, $J_{4,5}$ 11, $J_{5,6}$ 6 Hz.

Méthyl 2,3-di-O-acétyl-4-S-acétyl-6-désoxy-4-thio- α -D-altropyranoside (17). — On dissout 1,23 g de la gomme **15** dans 50 ml d'ammoniac et 152 mg (6 équivalents) de lithium sont ajoutés par morceaux jusqu'à couleur bleue persistante. On laisse l'ammoniac s'évaporer et l'on reprend par du méthanol. Après neutralisation au moyen d'une résine acide, filtration et évaporation du solvant, on obtient une gomme qui est immédiatement acétylée. Cette manipulation est effectuée sous atmosphère d'azote; tache majeure à R_F 0,45 et très mineure à 0,25 (Solv. J).

La gomme précédente, dissoute dans 15 ml de pyridine, est traitée à 0° par 40 ml d'anhydride acétique. On agite 48 h à température ambiante. Après évaporation de l'anhydride et de la pyridine, on obtient 1,06 g d'une gomme brune qui est fractionnée sur colonne de silice au moyen du mélange éluant A.

On isole 450 mg de **17** : rdt : 45 % par rapport à **15**; p.f. : 94-95° (pentane); R_F 0,34 (Solv. A); $[\alpha]_D^{20} +173^\circ$ (c 0,8, chloroforme); ν_{\max} 1700 (SAC), 1745 et 1765 (OAc) cm^{-1} ; r.m.n. : 4,5 d (H-1), 4,7 q (H-2), 4,8 q (H-3), 3,8 q (H-4), 4 m (H-5), 1,25 d (H-6), 3,3 s (OCH_3), 2,35 s (SAC), 2,2 s (OAc), 2,1 s (OAc), $J_{1,2}$ 1, $J_{3,4}$ 3, $J_{4,5}$ 11, $J_{5,6}$ 5 Hz.

Anal. Calc. pour $C_{13}H_{20}O_7S$: C, 48,74; H, 6,29; S, 10,00; Tr. : C, 48,80; H, 6,37; S, 9,87.

1,2,3-Tri-O-acétyl-4-S-acétyl-6-désoxy-4-thio D-altropyranoside (20). — Une solution de 230 mg du composé **17** dans 6 ml d'anhydride acétique est traitée par 6 gouttes de H_2SO_4 concentré et agitée 18 h à température ambiante sous atmosphère d'azote; tache majeure à R_F 0,30 et trois mineures à R_F 0,10, 0,15 et 0,20 (Solv. C). Le mélange réactionnel est versé sur de la glace; on extrait 8 fois par du chloroforme. La phase organique est lavée avec de petites quantités d'eau jusqu'à neutralité. Après séchage et évaporation du solvant, on recueille une gomme qui est fractionnée par c.c.m. préparative (éluant C).

On obtient 136 mg de cristaux de **20**, p.f. : 97–98° (pentane); ν_{\max} 1700 (SAc), 1765 (OAc) cm^{-1} (large); r.m.n. : spectre complexe résultant de la superposition des formes α et β ; on ne note aucun effet de température qui aurait pu déceler un équilibre conformationnel. Un découplage intense permet d'irradier à la fois les protons dus à α et ceux dus à β : 5,8, 2 d superposés ($\text{H}\alpha$ -1 et $\text{H}\beta$ -1), 4,8 q ($\text{H}\beta$ -2), 4,7 q ($\text{H}\alpha$ -2), 5,05 q ($\text{H}\beta$ -3), 4,88 q ($\text{H}\alpha$ -3), 3,8 à 4,2 m (H -4 et H -5), 1,23 et 1,27 (2 d pour $\text{H}\alpha$ -6 et $\text{H}\beta$ -6), 2,33 s(SAc), 2 à 2,18, 6 s (OAc); α : $J_{1,2}$ 1,5, $J_{2,3}$ 3, $J_{3,4}$ 3,5, $J_{5,6}$ 6, β : $J_{1,2}$ 2,5, $J_{2,3}$ 4, $J_{3,4}$ 2,5 et $J_{5,6}$ 6 Hz.

Anal. Calc. pour $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{S}$: C, 48,27; H, 5,79; S, 9,20; Tr. : C, 47,97; H, 5,85; S, 9,12.

6-Désoxy-4-thio-D-altrose. — À 65 mg de **20** dissous dans 8 ml de méthanol on ajoute sous atmosphère d'azote une solution de méthylate de sodium préparée à partir de 22 mg de sodium et 5 ml de méthanol. On agite pendant 20 h à température ambiante et on neutralise par une résine acide. Après filtration et évaporation du solvant, on obtient 31 mg de gomme; R_F (Solv. I) 0,15, 0,28 et 0,80; r.m.n.: une solution dans un mélange D_2O -acétone- d_6 ; révèle trois composés dans la proportion 1:1:2, région des protons anomériques : 5,15 d, J 5, 5,05 d, J 4 et 4,11 d, J 7 Hz; région des groupements méthyles centrée sur 1,22, 3 doublets.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient chaleureusement Monsieur Dorme, chef du service de Microanalyse de l'Université de Paris VI et Monsieur Teller du Laboratoire de Spectrométrie de Masse de l'Institut de Chimie de Strasbourg.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 C. L. STEVENS, *Abstr. Pap. Amer. Chem. Soc. Meeting*, 154 (1967) 23 D.
- 2(a) C. L. STEVENS, P. BLUMBERGS ET D. H. OTTERBACH, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 2817; C. L. STEVENS, P. BLUMBERGS, F. A. DANIHER, D. H. OTTERBACH ET K. G. TAYLOR, *ibid.*, 31 (1966) 2822; (b) C. L. STEVENS, R. P. GLINSKI ET K. G. TAYLOR, *ibid.*, 33 (1968) 1586; (c) C. L. STEVENS, P. BLUMBERGS, J. P. DICKERSON ET D. CHITRAJAN, *Abstr. Pap. Amer. Chem. Soc. Meeting*, 148 (1964) 5 C; (d) C. L. STEVENS, R. P. GLINSKI ET K. G. TAYLOR, *J. Org. Chem.*, 38 (1973) 4311.
- 3 F. W. LICHTENTHALER ET P. HEIDEL, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 6 (1968) 458.
- 4 J. HILL, L. HOUGH ET A. C. RICHARDSON, *Carbohydr. Res.*, 8 (1968) 7.
- 5 S. W. GUNNER, W. G. OVEREND ET N. R. WILLIAMS, *Carbohydr. Res.*, 4 (1967) 498.
- 6 A. K. AL RHADI, J. S. BRIMACOMBE ET L. C. N. TUCKER, *Carbohydr. Res.*, 22 (1972) 103.
- 7 K. A. WATANABE, M. P. KOTICK ET J. J. FOX, *J. Org. Chem.*, 35 (1970) 231.
- 8 J. S. BRIMACOMBE, L. W. DONER, A. J. ROLLINS ET A. K. AL RHADI, *Tetrahedron Lett.*, 1 (1973) 87.
- 9 W. E. DENNIS, Ph. D. Thesis, Wayne State University, Detroit, (1966).
- 10 J. HILL, L. HOUGH ET A. C. RICHARDSON, *Carbohydr. Res.*, 8 (1968) 19.
- 11 E. NIFANTEV, M. P. KOROTEEV ET N. K. KOCHETKOV, *Izv. Akad. Nauk Ser. Khim.*, 3 (1973) 651.
- 12 M. BOBEK ET R. L. WHISTLER, *Methods Carbohydr. Chem.*, 6 (1972) 292.
- 13 J. P. H. VERHEYDEN ET J. G. MOFFATT, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 2643.
- 14 G. S. RITCHIE ET W. A. SZAREK, *Chem. Commun.*, 18 (1973) 686.
- 15 N. K. RICHTMYER ET C. S. HUDSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63 (1941) 1727.
- 16 A. C. RICHARDSON, *Carbohydr. Res.*, 10 (1969) 395.
- 17 A. K. AL RHADI, J. S. BRIMACOMBE ET L. C. N. TUCKER, *J. Chem. Soc. Perkin I*, (1972) 315.
- 18 R. BUGIANESI ET T. Y. SHEN, *Carbohydr. Res.*, 19 (1971) 179.
- 19 M. D. BACHI ET K. J. ROSS PETERSEN, *J. Org. Chem.*, 37 (1972) 3350.
- 20 E. J. REIST, D. E. GUEFFROY ET L. GOODMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 5658.