

SUCRES ACÉTYLÉNIQUES HÉTÉROSUBSTITUÉS SUR LA TRIPLE LIAISON*

JEAN M. J. TRONCHET[†] ET ALAIN P. BONENFANT

Institut de Chimie Pharmaceutique de l'Université de Genève, 30, Quai E. Ansermet, CH-1211 Genève 4 (Suisse)

(Reçu le 3 octobre 1980; accepté le 25 novembre 1980)

ABSTRACT

gem-Dihalogéno sugars, such as the 6,6-dibromo, 6,6-dichloro, and 6,6-difluoro derivatives of 5,6-dideoxy-1,2-*O*-isopropylidenehex-5-enofuranoses, easily obtained by a Wittig reaction on *aldehydo*-sugars, gave various derivatives of 5,6-dideoxy-5-ynofuranoses having a bromo, chloro, phenylthio, diethyl phosphonate, phenylphosphine, and phenylphosphine oxide substituent at C-6. The methods of preparation, generally giving good yields, as well as the spectroscopic data of the compounds obtained are described.

SOMMAIRE

Les *gem*-dihalogénoénoses comme les dérivés 6,6-dibromés, 6,6-dichlorés et 6,6-difluorés de 5,6-didésoxy-1,2-*O*-isopropylidène-hex-5-énofuranoses facilement obtenus par la réaction de Wittig appliquées à des *aldéhydo*-sucres permettent d'accéder à une grande variété de dérivés d'ynoses substitués sur la triple liaison: dérivés 6-bromés, 6-chlorés, 6-phénylthio, 6-yl phosphonates de diéthyle, 6-yl phénylphosphine et oxyde de 6-yl phénylphosphine. Les techniques de synthèse de ces composés, généralement obtenus en bons rendements, ainsi que leurs propriétés spectroscopiques majeures sont décrites.

INTRODUCTION

Du fait de la potentialité réactionnelle de la triple liaison, les sucres acétyléniques constituent des intermédiaires de synthèse très utiles. C'est la raison de l'intérêt déjà assez ancien porté à ce type de composés (pour une revue, voir réf. 2).

La voie synthétique que nous utilisons pour accéder à des ynoses hétérosubsti-

*Recherche subventionnée par le Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique (subsides no 2-781-77 et 2-277-79). Utilisation d'ylures du phosphore en chimie des sucres. Partie XLV. Pour la partie XLIV, voir réf. 1.

[†]Auteur auquel doit être adressée la correspondance relative à cet article.

tués fait intervenir comme étape-clé une réaction de Wittig portant sur un aldéhydo-sucrose. Ceci présente sur l'utilisation classique³ de la réaction de Grignard les avantages suivants: (a) aucun nouveau carbone asymétrique n'est créé, (b) un allongement de chaîne d'une unité carbonée est possible, (c) l'accès à des groupes acétylènes portant un hétéroatome sur la triple liaison est facilité. Nous décrivons ci-dessous quelques exemples de dérivés d'ynoses portant un atome de chlore, de brome, de soufre ou de phosphore sur leur triple liaison. Certains de ces résultats ont fait l'objet de communications préliminaires^{4,5}.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Au moment où nous commençons ces travaux, aucune technique satisfaisante n'avait été décrite pour préparer un bromoacétylène par déshydrohalogénéation d'un *gem*-dibromoalcène. Un peu avant notre première communication préliminaire⁵, Villieras *et al.*⁶ décrivent la synthèse de chloroacétylènes par traitement de *gem*-dichloroalcènes par le diméthylamidure de lithium. La base que nous avons nous-mêmes choisie, le *N*-méthylphénylamidure de lithium donne d'excellents résultats et fournit à partir des dichloroénoses¹ 1–3 les chloroynoses 4–6 (rdts. 50–63%), tandis que les dibromoénoses⁷ 7–9 conduisent aux bromoynoses correspondants 10–12 avec des rendements compris entre 53 et 73%.



1 R = OMe, R' = H

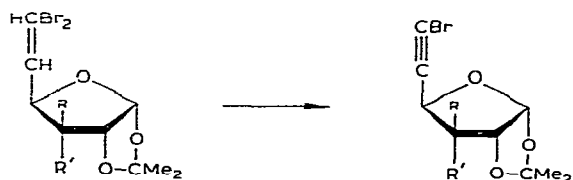
2 R = OBzl, R' = H

3 R = H, R' = OMe

4 R = OMe, R' = H

5 R = OBzl, R' = H

6 R = H, R' = OMe



7 R = OMe, R' = H

8 R = OBzl, R' = H

9 R = H, R' = OMe

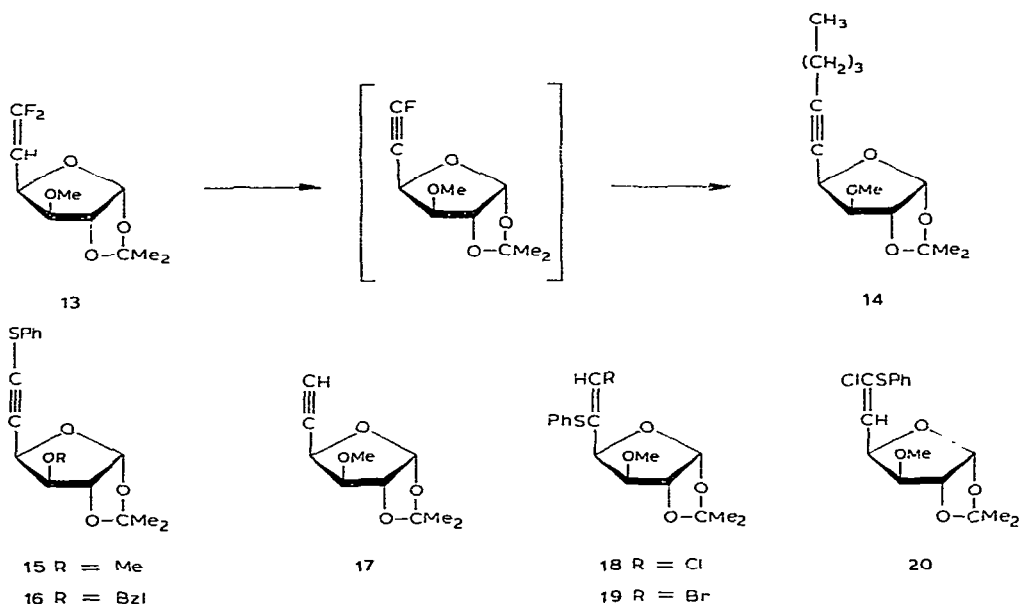
10 R = OMe, R' = H

11 R = OBzl, R' = H

12 R = H, R' = OMe

En présence de l'amidure, les difluoroénoses ne fournissent pas de fluoroacétylène mais des fluoroénamines⁵, intermédiaires de synthèse qui, dans la plupart des cas, réagissent comme le feraient les ynamines correspondantes qui n'ont pu être isolées. En traitant le difluoroénose⁸ 13 par du butyllithium, il n'a pas non plus

été possible d'isoler de fluoroacétylène, mais nous avons obtenu le décynofuranose **14** (rdt. 40%). Les *gem*-diodoénoses ne sont pas accessibles par les techniques que nous avons utilisées¹. Nous n'avons pas tenté la préparation d'iodoynoses par d'autres techniques que celle décrite ici. L'analogue cyané de **4** (portant un groupe cyano "pseudohalogène", à la place du chlore) a été préparé⁹ par déshydrohalogénéation de l'analogue cyané¹⁰ de **1**. À notre connaissance, un seul autre exemple de chloroynose, obtenu par addition nucléophile d'un chloroacétylure sur une lactone de sucre, est connu¹.



Le traitement des chloro- et bromoynoses par du thiophénate de sodium fournit des résultats qui varient sensiblement avec la nature de l'halogène et celle du solvant. Par traitement de **4** ou **10**, on peut ainsi obtenir, outre le thioynose **15**, l'ynose⁷ **17** et les halogénothioénoses¹² **18** (ou **19**) et **20**. Dans les solvants polaires protiques (éthanol), on obtient environ 70% de **18** (ou **19**) et 20% de **15**, alors que dans un mélange 1:1 de *N,N*-diméthylformamide et d'éthanol on obtient, en partant de **4**, 25% de **15**, 40% de (*Z*)-**18** et 35% de **20**. C'est dans le *N,N*-diméthylformamide que le pourcentage de **15** formé est le plus important (75% à partir de **10**, contaminé, entre autres, par 15% de **17**, particulièrement difficile à séparer de **15**; 70% à partir de **4**, contaminé par 30% de **18** mais exempt de **17** du fait de la moindre électrophilicité du groupement chloré vis-à-vis des nucléophiles du soufre). Nous avons donc préparé **15** et **16** à partir des chloroynoses correspondants avec des rendements respectifs de 51 et 33%. Les produits des types **18**, **19** et **20** seront décrits ailleurs dans le cadre d'une étude plus approfondie sur la synthèse des thioénoses.

Les phosphonates **21**–**24** et la phosphine **25** sont préparés à partir des *gem*-dibromoénoses correspondants¹ par différentes voies synthétiques représentées dans

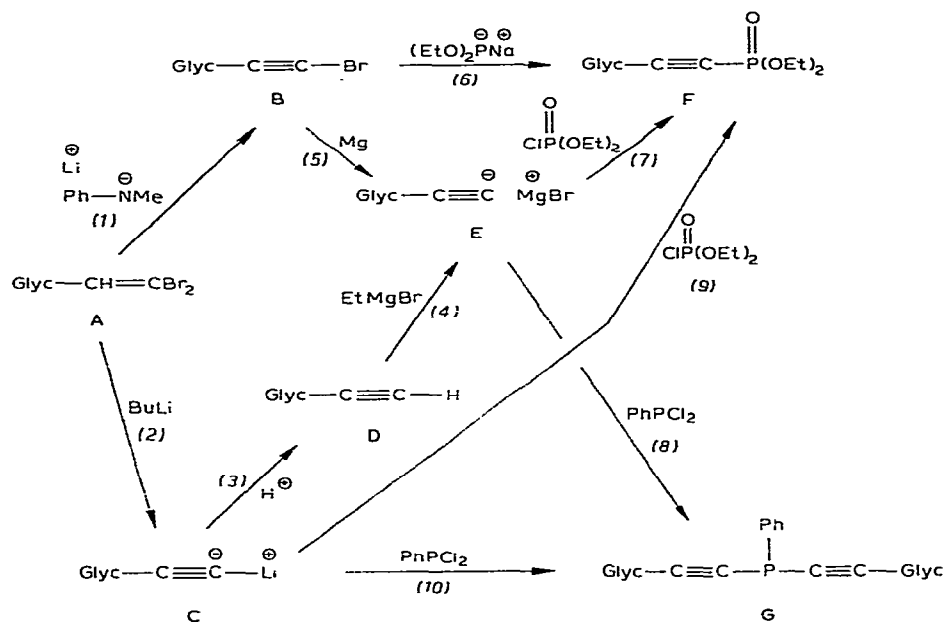
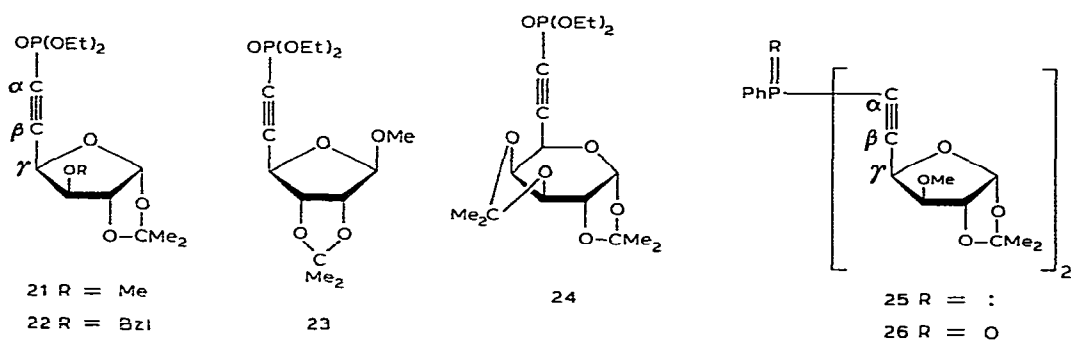


Schéma 1. Différentes voies d'accès à des sucres acétyléniques phosphorés.

le schéma 1. Le bromynose **B** peut être utilisé comme composé électrophile (réaction 6) ou converti en composé nucléophile qui donne lieu aux réactions 7 et 8. Le même réactif de Grignard peut être obtenu à partir d'un ynose terminal **D** (réaction 4), lui-même issu de la reprotonation (réaction 3) de l'acétylure de lithium **C**, préparé à partir de **A** selon la technique de Corey et Fuchs¹³ appliquée pour la première fois¹⁴ en chimie des sucres en 1973. L'organolithien **C** peut également être utilisé



comme composé nucléophile (réactions 9 et 10). Un bon nombre de voies sont donc possibles pour accéder aux phosphonates 21–24 et à la phosphine 25. Les rendements en sont rassemblés dans le Tableau I, d'où il ressort qu'il est plus avantageux d'utiliser un dérivé d'ynose nucléophile qu'électrophile et que, comme attendu, les chemins les

TABLEAU I

RENDEMENTS OBTENUS EN DÉRIVÉS PHOSPHORÉS 21-25 EN FONCTION DE LA VOIE RÉACTIONNELLE UTILISÉE

Réactions ^a	Composés obtenus				
	21	22	23	24	25
(6)	41,4				
(5), (7)	58,5				
(4), (7)	59,3	52,7	51,4	55,5	
(2), (9)	52,5 ^b	39,5 ^b	46,9 ^b	49,3 ^b	
(4), (8)					62,9
(5), (8)					65,5
(2), (10)					40,3 ^b
(1), (6)	23,3 ^b				
(1), (5), (7)	33 ^b				
(1), (5), (8)					36,9 ^b
(2), (3), (4), (7)	36,2 ^{b,c}	17 ^b	31,4 ^b	30,5 ^b	
(2), (3), (4), (8)					38,4 ^{b,c}

^aVoir Schéma 1 pour une description des réactions. ^bRendement à partir du dibromoénoose A.^cLe rendement en 17 à partir de 7 a été porté à 61% depuis notre dernière communication⁷.

TABLEAU II

QUELQUES DONNÉES SPECTROSCOPIQUES RELATIVES AUX SUCRES ACÉTYLÉNIQUES 4-6, 10-17 ET 21-26

Composé	λ_{max}^{EtOH} ^a	$\nu_{C\equiv C}$ (cm^{-1})	Déplacement chimique (δ)				Constantes de couplage (Hz)			
			H- γ	¹³ C- α	¹³ C- β	¹³ C- γ	$J_{P,H\gamma}$	$J_{P,C\alpha}$	$J_{P,C\beta}$	$J_{P,C\gamma}$
4	210 (380)	2230 ^b	4,62							
5	210 (4 070)	2230 ^b	4,71							
6	209 (270)	2230 ^c	4,41							
10	213 (680)	2230 ^b	4,70							
11	212 (2 100)	2235 ^b	4,68							
12	216 (380)	2240 ^c	4,37							
14	210 (270)	2240 ^b	4,63							
15	206 (6 590) 248 (8 950)	2180 ^c	4,90							
16	210 (13 770) 248 (13 900)	2180 ^c	4,95							
17	204 (220) 225 (90)	2130 ^b	4,82							
21	208 (190)	2230 ^c	4,82 ^d	78,9	94,3	71,1	3,5	288,6	50	4,7
22	215 (2 030)	2225 ^e	4,78 ^d				3,4			
23	209 (180)	2218 ^c	4,81 ^d				4,0			
24	209 (260)	2230 ^c	4,76 ^d	77,4	95,2	60,95	2,3	288,7	49,3	4,5
25	209 (13 240) 221 (10 700) 236 (5 900)	2210 ^e	4,87 ^d	91,9	102,2	71,7	0,5	6,1	5,0	0
26	208 (1 720) 221 (7 230)	2210 ^e	4,80 ^d	82,9	99,5	71,2	3,0	193,1	35,0	3,3

^a ϵ entre parenthèses. ^bFilm. ^cSolution dans le tétrachlorométhane. ^dSolution dans le benzène-*d*₆. ^eSolution dans le benzène.

plus directs, passant par C, sont ceux qui fournissent les meilleurs rendements. La phosphine **25** s'oxyde spontanément à l'air, lentement. Une transformation presque quantitative (91,5%) en son oxyde **26** est réalisée en utilisant du peroxyde d'hydrogène.

Quelques données spectroscopiques relatives à ces sucres acétyléniques sont rassemblées dans le Tableau II. En ce qui concerne le spectre u.v., les différences existant entre l'ynose non substitué **17** d'une part et les ynoses substitués d'autre part sont plus marquées que celles que l'on observe entre les ynoses substitués. Il en est de même, sauf pour **15** et **16**, de la vibration de valence en spectre i.r. de la triple liaison. En spectroscopie de r.m.n., le proton H- γ est plus déblindé que son homologue (H-4) du 5-désoxy-1,2-*O*-isopropylidène- α -D-xylofuranose¹⁵. Il existe un faible couplage $^4J_{P,\gamma}$ dont la grandeur dépend essentiellement de la nature du reste phosphoré, accessoirement de la taille du cycle du sucre, mais très peu de sa configuration. Les couplages $^3J_{P-^{13}C}$, de même que les déplacements chimiques des atomes de ^{13}C sont peu différents de ceux décrits dans la littérature¹⁶ pour des composés voisins.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Méthodes générales. — Voir réf. 8. Sauf mention contraire, les spectres de r.m.n.- 1H ont été obtenus pour des solutions dans le tétrachlorométhane et ceux de r.m.n.- ^{13}C pour des solutions dans le benzène- d_6 .

6-Chloro-5,6-didésoxy-1,2-O-isopropylidène-3-O-méthyl- α -D-xylo-hex-5-ynofuranose (4). — À une solution de *N*-méthylphénylamidure de lithium (15 mmol) [préparé par addition à 10° d'une solution 2M de butyllithium (7,5 mL, 15 mmol) dans l'hexane à une solution de *N*-méthylaniline (1,72 g, 16 mmol) dans l'éther anhydre (20 mL)], on ajoute goutte à goutte, à -60°, sous azote, une solution de 6,6-dichloro-5,6-didésoxy-1,2-*O*-isopropylidène-3-*O*-méthyl- α -D-xylo-hex-5-énofuranose¹ (**1**) (2,7 g, 10 mmol) dans l'éther (10 mL). Après 30 min d'agitation à -60°, on porte à 20°, ajoute de l'éther (60 mL), filtre sur Céélite, évapore les solvants et soumet le résidu à une c.c.s. (solv. C) qui fournit **4** (1,26 g, 54,3%) qui s'oxyde rapidement à l'air, sirop, $[\alpha]_D^{20} -25,0^\circ$ (c 1,1, éthanol); c.c.m.: R_F 0,6 (Solv. A); r.m.n.- 1H (90 MHz): δ 5,79 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,6 Hz, H-1), 4,62 (d, 1 H, $J_{3,4}$ 3,2 Hz, H-4), 4,46 (d, 1 H, H-2), 3,68 (d, 1 H, H-3), 3,52 (s, 3 H, OMe), 1,43 et 1,28 (2 s, 2 \times 3 H, CM_{e_2}); s.m.: m/z 219 (7) ($M^+ - Me^-$), 217 (22) ($M^+ - Me^-$), 144 (18), 139 (17), 129 (8), 116 (16), 115 (12), 87 (8), 86 (26), 85 (100), 59 (46), 58 (49), 43 (45).

Anal. Calc. pour $C_{10}H_{23}ClO_4$ (232,67): C, 51,62; H, 5,63; Cl, 15,24. Trouvé: C, 51,57; H, 5,80; Cl, 15,34.

3-O-Benzyl-6-chloro-5,6-didésoxy-1,2-O-isopropylidène- α -D-xylo-hex-5-ynofuranose (5). — Traité comme décrit pour le préparation de **4**, le 3-*O*-benzyl-6,6-dichloro-5,6-didésoxy-1,2-*O*-isopropylidène- α -D-xylo-hex-5-énofuranose¹ (**2**) (3 g, 8,7 mmol) fournit **5** (1,35 g, 50,4%), sirop, $[\alpha]_D^{20} -21^\circ$ (c 1,2, éthanol); c.c.m.: R_F 0,6 (Solv. A); r.m.n.- 1H (90 MHz): δ 7,26 (s, 5 H, Ph), 5,80 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,8 Hz, H-1), 4,71 (d, 1 H, $J_{3,4}$ 3,7 Hz, H-4), 4,69 (s, 2 H, CH_2Ph), 4,46 (d, 1 H, H-2), 3,87 (d, 1 H, H-3), 1,40 et 1,25 (2 s, 2 \times 3 H, CM_{e_2}); s.m.: m/z 308 (0,4 (M^+)), 295 (2,6 ($M^+ -$

Me⁺), 293 (6,5, M⁺ — Me⁻), 233 (4), 191 (8), 157 (10), 130 (6), 129 (57), 92 (7), 91 (100), 85 (6), 73 (6).

Anal. Calc. pour C₁₆H₁₇ClO₄ (308,76): C, 62,24; H, 5,55; Cl, 11,48. Trouvé: C, 62,36; H, 5,70; Cl, 11,68.

6-Chloro-5,6-didésoxy-1,2-O-isopropylidène-3-O-méthyl-α-D-ribo-hex-5-ynofuranose (6). — Traité comme décrit pour la préparation de **4**, le 6,6-dichloro-5,6-didésoxy-1,2-*O*-isopropylidène-3-*O*-méthyl-*α*-D-ribo-hex-5-énofuranose¹ (**3**) (0,77 g, 2,86 mmol) fournit **6** (0,41 g, 62,5%) qui est recristallisé de l'éther-hexane, p.f. 70,5–70,7°, $[\alpha]_D^{24} + 65,7^\circ$ (*c* 1,1, chloroforme); c.c.m.: *R_F* 0,5 (Solv. A); r.m.n.-¹H (90 MHz): δ 5,65 (d, 1 H, *J*_{1,2} 3,7 Hz, H-1), 4,51 (t, 1 H, *J*_{2,3} 4,3 Hz, H-2), 4,37 (d, 1 H, *J*_{3,4} 8,8 Hz, H-4), 3,54 (dd, 1 H, H-3), 3,45 (s, 3 H, OMe), 1,49 et 1,30 (2 s, 2 × 3 H, CMe₂); s.m.: *m/z* 219 (23) (M⁺ — Me⁻), 217 (83) (M⁺ — Me⁻), 185 (6), 175 (13), 157 (12), 150 (100), 144 (25), 139 (23), 129 (15), 118 (27), 116 (67), 115 (25), 86 (22).

Anal. Calc. pour C₁₀H₁₃ClO₄ (232,67): C, 51,62; H, 5,63; Cl, 15,24. Trouvé: C, 51,75; H, 5,64; Cl, 15,28.

6-Bromo-5,6-didésoxy-1,2-O-isopropylidène-3-O-méthyl-α-D-xylo-hex-5-ynofuranose (10). — Traité comme décrit pour la préparation de **4**, le 6,6-dibromo-5,6-didésoxy-1,2-*O*-isopropylidène-3-*O*-méthyl-*α*-D-xylo-hex-5-énofuranose¹⁷ (**7**) (1,8 g, 5 mmol) fournit **10** (0,78 g, 56,3%), sirop, $[\alpha]_D^{21} - 22,6^\circ$ (*c* 0,9, éthanol); c.c.m.: *R_F* 0,6 (Solv. A); r.m.n.-¹H (90 MHz): δ 5,75 (d, 1 H, *J*_{1,2} 3,6 Hz, H-1), 4,70 (d, 1 H, *J*_{3,4} 3,3 Hz, H-4), 4,41 (d, 1 H, H-2), 3,67 (d, 1 H, H-3), 3,49 (s, 3 H, OMe), 1,40 et 1,25 (2 s, 2 × 3 H, CMe₂); s.m.: *m/z* 263 (56) (M⁺ — Me⁻), 261 (56) (M⁺ — Me⁻), 197 (37), 191 (36), 162 (42), 160 (48), 144 (100), 139 (89), 116 (72), 115 (72).

Anal. Calc. pour C₁₀H₁₃BrO₄ (277,12): C, 43,34; H, 4,73; Br, 28,83. Trouvé: C, 43,39; H, 4,84; Br, 28,76.

3-O-Benzyl-6-bromo-5,6-didésoxy-1,2-O-isopropylidène-α-D-xylo-hex-5-ynofuranose (11). — Traité comme décrit pour la préparation de **4**, le 3-*O*-benzyl-6,6-dibromo-5,6-didésoxy-1,2-*O*-isopropylidène-*α*-D-xylo-hex-5-énofuranose⁷ (**8**) (2 g, 4,6 mmol) fournit **11** (0,85 g, 52,5%), sirop, $[\alpha]_D^{21} - 16,5^\circ$ (*c* 1,1, éthanol); c.c.m.: *R_F* 0,6 (Solv. A); r.m.n.-¹H (90 MHz): δ 8,26 (m, 5 H, Ph), 5,77 (d, 1 H, *J*_{1,2} 3,6 Hz, H-1), 4,68 (d, 1 H, *J*_{3,4} 2,8 Hz, H-4), 4,64 (s, 2 H, CH₂Ph), 4,40 (d, 1 H, H-2), 3,84 (d, 1 H, H-3), 1,38 et 1,21 (2 s, 2 × 3 H, CMe₂); s.m.: *m/z* 339 (31) (M⁺ — Me⁻), 337 (35) (M⁺ — Me⁻), 257 (16), 237 (44), 235 (48), 198 (25), 191 (19), 162 (29), 157 (100), 149 (35).

Anal. Calc. pour C₁₆H₁₇BrO₄ (353,22): C, 54,52; H, 5,01; Br, 22,74. Trouvé: C, 54,41; H, 4,85; Br, 22,62.

6-Bromo-5,6-didésoxy-1,2-O-isopropylidène-3-O-méthyl-α-D-ribo-hex-5-ynofuranose (12). — Traité comme décrit pour la préparation de **4**, le 6,6-dibromo-5,6-didésoxy-1,2-*O*-isopropylidène-3-*O*-méthyl-*α*-D-ribo-hex-5-énofuranose⁷ (**9**) (1,8 g, 5 mmol) fournit **12** (1 g, 73,4%) qui est recristallisé de l'éther-hexane, p.f. 73,9–74,1°, $[\alpha]_D^{24} + 52,3^\circ$ (*c* 1,0, chloroforme); c.c.m.: *R_F* 0,45 (solv. A); r.m.n.-¹H (90 MHz): δ 5,68 (d, 1 H, *J*_{1,2} 3,9 Hz, H-1), 4,52 (t, 1 H, *J*_{2,3} 4,2 Hz, H-2), 4,41 (d,

1 H, $J_{3,4}$ 8,8 Hz, H-4), 3,57 (dd, 1 H, H-3), 3,48 (s, 3 H, OMe), 1,50 et 1,30 (2 s, 2×3 H, CMe_2); s.m.: m/z 263 (78 ($\text{M}^+ - \text{Me}^\cdot$), 261 (77) ($\text{M}^+ - \text{Me}^\cdot$), 197 (34), 175 (25), 173 (23), 162 (100), 160 (93), 144 (33), 139 (32), 115 (27), 85 (88).

Anal. Calc. pour $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{BrO}_4$ (277,12): C, 43,34; H, 4,73; Br, 28,89. Trouvé: C, 43,46; H, 4,76; Br, 28,96.

5,6,7,8,9,10-Hexadésoxy-1,2-O-isopropylidène-3-O-méthyl- α -D-xylo-dec-5-ynofuranose (14). — À une solution de *N*-méthylphénylamidure de lithium (680 mg, 6 mmol) dans de l'éther anhydre (20 mL) [préparée par addition d'une solution 2M de butyllithium dans l'hexane (3 mL, 6 mmol) à une solution de *N*-méthylaniline (650 mg, 6,05 mmol) dans l'éther (20 mL)], maintenue à -80° sous pression d'azote, on ajoute en 15 min à l'aide d'une seringue une solution de 5,6-didésoxy-6,6-difluoro-1,2-*O*-isopropylidène-3-*O*-méthyl- α -D-xylo-hex-5-énofuranose⁸ (13) (0,94 g, 4 mmol) dans l'éther (10 mL). On laisse lentement le milieu réactionnel atteindre la température de -60° et ajoute une solution 2M de butyllithium dans l'hexane (2 mL, 4 mmol). On laisse lentement le milieu atteindre 20° , agite pendant 2 h, neutralise par addition lente d'une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium, extrait à l'éther et soumet l'extrait concentré à une c.c.s. (Solv. C) qui fournit 14 (406 mg, 39,8%), sirop, p. $\text{éb}_{1\text{ mPa}}$ 110–115° [α]_D²⁴ $-21,4^\circ$ (c 1,1, chloroforme); c.c.m.: R_F 0,6 (Solv. A); r.m.n.-¹H (90 MHz): δ 5,72 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,9 Hz, H-1), 4,63 (m, 1 H, $J_{3,4}$ 3,2 Hz, $J_{4,7}$ 2,1 Hz, H-4), 4,39 (d, 1 H, H-2), 3,58 (d, 1 H, H-3), 3,49 (s, 3 H, OMe), 2,35–2,10 (m, 2 H, H₂-7), 1,70–1,35 (m, 4 H, H₂-8 et -9), 1,40 et 1,25 (2 s, 2×3 H, CMe_2), 1,05–0,8 (m, 3 H, H₃-10); s.m.: m/z 254 (1) (M^+), 239 (28) ($\text{M}^+ - \text{Me}^\cdot$), 179 (21), 143 (21), 115 (39), 111 (61), 95 (35), 86 (52), 85 (100) 79 (22).

Anal. Calc. pour $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (254,33): C, 66,12; H, 8,72. Trouvé: C, 66,33; H, 8,75.

5,6-Didésoxy-1,2-O-isopropylidène-3-O-méthyl-6-phénylthio- α -D-xylo-hex-5-ynofuranose (15). — À une suspension de thiophénate de sodium (195 mg, 1,5 mmol) dans du *N,N*-diméthylformamide (2 mL) fraîchement distillé sur oxyde de baryum, on ajoute à -50° , sous forte agitation, une solution de 4 (230 mg, 1 mmol) dans du *N,N*-diméthylformamide (2 mL). Après 15 min, on laisse le milieu réactionnel revenir lentement à 20° et agite pendant 14 h. Après filtration sur Célite, on soumet à une c.c.s. (Solv. C) qui fournit 280 mg d'un mélange qui analysé par c.l. (éther-hexane 1:6, v/v) conduit à une première fraction constituée de (*Z*)-6-chloro-5,6-didésoxy-1,2-*O*-isopropylidène-3-*O*-méthyl-5-*S*-phényl-5-thio- α -D-xylo-hex-5-énofuranose [(*Z*)-18] (41 mg), une deuxième composée d'un mélange de (*Z*)-18 et de 15 et une troisième contenant exclusivement 15 (96 mg). Une nouvelle c.l. de la deuxième fraction fournit un second échantillon de 15 (60 mg, rendement global 50,8%), sirop, [α]_D²⁶ $-4,7^\circ$ (c 1,2, chloroforme); c.c.m.: R_F 0,5 (Solv. B); r.m.n.-¹H (90 MHz): δ 7,50–7,10 (m, 5 H, Ph), 5,79 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,8 Hz, H-1), 4,90 (d, 1 H, $J_{3,4}$ 3,3 Hz, H-4), 4,45 (d, 1 H, H-2), 3,72 (d, 1 H, H-3), 3,51 (s, 3 H, OMe), 1,44 et 1,28 (2 s, 2×3 H, CMe_2); s.m.: m/z 306 (21) (M^+), 291 (3) ($\text{M}^+ - \text{Me}^\cdot$), 231 (5), 219 (4), 203 (3), 163 (14), 162 (100), 161 (12), 139 (10), 134 (19), 85 (18).

Anal. Calc. pour $C_{16}H_{18}O_4S$ (306,38): C, 62,72; H, 5,92; S, 10,47. Trouvé: C, 62,74; H, 5,98; S, 10,35.

3-O-Benzyl-5,6-didésoxy-1,2-O-isopropylidène-6-phénylthio- α -D-xylo-hex-5-ynofuranose (16). — Le chloroynose **5** (320 mg, 1,04 mmol), traité comme décrit pour la préparation de **15**, fournit après c.l. un mélange (50 mg) de **16** et de l'analogue 3-O-benzylé de **18** qui n'a pas été résolu et une fraction constituée exclusivement de **16** (130 mg, 32,6%), sirop, $[\alpha]_D^{26} + 17,4^\circ$ (*c* 0,9, chloroforme); c.c.m.: R_F 0,6 (Solv. A); r.m.n.- 1H (90 MHz): δ 7,45–7,05, (m, 5 H, Ph), 5,85 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,9 Hz, H-1), 4,95 (d, 1 H, $J_{3,4}$ 3,2 Hz, H-4), 4,69 (s, 2 H, CH_2Ph), 4,49 (d, 1 H, H-2), 3,94 (d, 1 H, H-3), 1,42 et 1,25 (2 s, 2×3 H, CMe_2); s.m.: m/z 382 (46) (M^+), 367 (5) ($M^+ - Me$), 279 (17), 265 (15), 263 (14), 215 (15), 198 (19), 167 (29), 162 (23), 149 (100), 129 (38), 91 (75).

Anal. Calc. pour $C_{22}H_{22}O_4S$ (382,48): C, 69,09; H, 5,80; S, 8,38. Trouvé: C, 69,20; H, 5,88; S, 8,32.

(5,6-Didésoxy-1,2-O-isopropylidène-3-O-méthyl- α -D-xylo-hex-5-ynofuranos-6-yl)phosphonate de diéthyle (21). — (a) (*Réaction 6*). À une solution de sel de sodium du phosphonite de diéthyle (1,5 mmol) dans du tétrahydrofuranne (5 mL) [obtenue en additionnant à 5° du phosphonite de diéthyle (0,19 mL, 1,5 mmol) à une suspension de sodium (35 mg, 1,5 mmol) dans du tétrahydrofuranne (5 mL)] on ajoute lentement, à -70° , sous azote, à l'aide d'une seringue, une solution de **10** (280 mg, 1 mmol) dans du tétrahydrofuranne (2,5 mL). Après 1 h d'agitation, on porte lentement la température à 20°, neutralise par une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium (2 mL), extrait à l'éther (3×50 mL) et soumet les extraits étherés concentrés à une c.c.p. (éther) qui fournit 3 fractions: de l'ynose 17 (25 mg), du bromoynose **10** n'ayant pas réagi (30 mg) et le phosphonate **21** (140 mg, 41,4%).

(b) (*Réactions 4 et 7*). À une solution de bromure d'éthyl-magnésium (15 mmol) dans le tétrahydrofuranne (25 mL), on ajoute une solution de 5,6-didésoxy-1,2-O-isopropylidène-3-O-méthyl- α -D-xylo-hex-5-ynofuranose 7 (1,98 g, 10 mmol) dans le tétrahydrofuranne (5 mL). On maintient pendant 1 h à 55°, laisse la température atteindre lentement 20° puis porte à -30° et ajoute lentement une solution de phosphorochloridate de diéthyle (2,16 mL, 15 mmol) dans du tétrahydrofuranne (5 mL). On ramène lentement la température à 25°, agite pendant 1 h, verse dans une solution de chlorure d'ammonium (5 g) dans l'eau (20 mL), extrait à l'éther (5×50 mL) et soumet les extraits étherés concentrés à une c.c.s. (éther) qui fournit **21** (1,98 g, 59,3%).

(c) (*Réactions 5 et 7*). À une suspension de tournure de magnésium (48 mg, 2 mmol) dans du tétrahydrofuranne (2 mL), on ajoute un cristal d'iode, puis lentement, sous azote, une solution de **10** (555 mg, 2 mmol) dans du tétrahydrofuranne. Après 4 h à 20°, le traitement du milieu réactionnel comme décrit ci-dessus (protocole b) fournit **21** (391 mg, 58,7%).

(d) (*Réactions 2 et 9*). À une solution de **7** (715 mg, 2 mmol) dans le tétrahydrofuranne (5 mL), on ajoute à -80° , sous azote, à l'aide d'une seringue, une solution 2M de butyllithium (2,1 mL, 4,2 mmol) dans l'hexane. Après 1 h à -80° ,

on laisse le milieu atteindre lentement la température de 20°, agite pendant 1 h, refroidit à -30° et ajoute lentement une solution de phosphorochloridate de diéthyle (0.32 mL, 2,2 mmol). Après 1 h à 20°, le milieu réactionnel est traité comme décrit ci-dessus (protocole *b*) à ceci près que la purification est effectuée par c.c.p. (éther). On obtient ainsi **21** (350 mg, 52,5%), sirop, $[\alpha]_D^{26} -16,3^\circ$ (*c* 1,3, chloroforme); c.c.m.: R_F 0,4 (acétate d'éthyle-éther 1:1, v/v); r.m.n.-¹H (100 MHz, benzène-*d*₆): δ 5,83 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,5 Hz, H-1), 4,84 (t, 1 H, $J_{3,4}$ 3,0 Hz, $J_{4,P}$ 3,5 Hz, H-4), 4,34 (d, 1 H, H-2), 4,19-3,89 (2 m, 2 × 2 H, J_{CH_2,CH_3} 7 Hz, 2 CH₂CH₃), 3,56 (d, 1 H, H-3), 1,36 et 1,12 (2 s, 2 × 3 H, CMe₂), 1,10 (t, 6 H, 2 CH₂CH₃); r.m.n.-¹³C (25,2 MHz): δ 111,96 (CMe₂), 105,36 (C-1), 94,3 ($J_{C,P}$ 50 Hz, C-5), 85,48 et 82,5 (C-2 et C-3), 78,9 ($J_{C,P}$ 288,6 Hz, C-6), 71,02 ($J_{C,P}$ 4,7 Hz, C-4), 63,04 ($J_{C,P}$ 5,3 Hz, OCH₂), 58,38 (OMe), 26,99 et 26,22 (CMe₂), 16,07 ($J_{C,P}$ 6,9 Hz, CH₂CH₃); s.m.: *m/z* 319 (22) (M⁺ - Me⁻), 245 (25), 220 (26), 205 (77), 191 (58), 155 (46), 141 (100), 113 (85), 99 (33), 96 (27), 95 (54).

Anal. Calc. pour C₁₄H₂₃O₇P (334,31): C, 50,30; H, 6,93; P, 9,27. Trouvé: C, 50,19; H, 7,11; P, 9,18.

(3-*O*-Benzyl-5,6-didésoxy-1,2-*O*-isopropylidène- α -D-xylo-hex-5-ynofuranos-6-yl)phosphonate de diéthyle (**22**). — (*b*) (Réaction 4 et 7). Appliquée au 3-*O*-benzyl-5,6-didésoxy-1,2-*O*-isopropylidène- α -D-xylo-hex-5-ynofuranose⁷ (200 mg, 1,01 mmol), cette technique, décrite ci-dessus pour la préparation de **21**, fournit **22** (218 mg, 52,7%).

(*d*) (Réactions 2 et 9). Appliquée à **8** (435 mg, 1 mmol), cette technique, décrite ci-dessus pour la préparation de **21**, fournit **22** (162 mg, 39,5%), sirop, $[\alpha]_D^{21} -7,8^\circ$ (*c* 0,9, chloroforme); c.c.m.: R_F 0,5 (acétate d'éthyle-hexane 3:2, v/v); r.m.n.-¹H (90 MHz, benzène-*d*₆): δ 7,49-7,08 (m, 5 H, Ph), 5,80 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,5 Hz, H-1), 4,78 (t, 1 H, $J_{3,4}$ 3,3 Hz, $J_{4,P}$ 3,4 Hz, H-4), 4,45 (système AB; 2 H, OCH₂Ph), 4,30 (d, 1 H, H-2), 4,16-3,74 (2 m, 4 H, 2 OCH₂CH₃), 1,34 et 1,10 (2 s, 2 × 3 H, CMe₂), 1,07 et 1,02 (2 t, 2 × 3 H, 2 CH₂CH₃); s.m.: *m/z* 410 (12) (M⁺), 395 (13) (M⁺ - Me⁻), 293 (35), 282 (28), 281 (53), 244 (72), 215 (30), 187 (33), 125 (33), 118 (35), 107 (100), 92 (63).

Anal. Calc. pour C₂₀H₂₇O₇P (410,41): C, 58,53; H, 6,63; P, 7,55. Trouvé: C, 58,32; H, 6,77; P, 7,69.

(Méthyl 5,6-didésoxy-2,3-*O*-isopropylidène- β -D-ribo-hex-5-ynofuranosid-6-yl)phosphonate de diéthyle (**23**). — (*b*) (Réactions 4 et 7). Appliquée au méthyl 5,6-didésoxy-2,3-*O*-isopropylidène- β -D-ribo-hex-5-ynofuranoside⁷ (300 mg, 1,52 mmol), cette technique, décrite ci-dessus pour la préparation de **21**, fournit **23** (260 mg, 51,4%).

(*d*) (Réactions 2 et 9). Appliquée au méthyl-6,6-dibromo-5,6-didésoxy-2,3-*O*-isopropylidène- β -D-ribo-hex-5-énofuranoside⁷ (720 mg, 2 mmol), cette technique, décrite ci-dessus pour la préparation de **21**, fournit **19** (314 mg, 46,9%), sirop, $[\alpha]_D^{24} -54,7^\circ$ (*c* 1,1, chloroforme); c.c.m.: R_F 0,45 (éther-hexane 2:1, v/v); r.m.n.-¹H (90 MHz, benzène-*d*₆): δ 5,04 (s, 1 H, H-1), 4,81 (d, 1 H, $J_{4,P}$ 4 Hz, H-4), 4,70 (d, 1 H, $J_{2,3}$ 5,8 Hz, H-3), 4,57 (d, 1 H, H-2), 4,20-3,85 (2 m, 2 × 2 H, 2 CH₂CH₃),

3,25 (s, 3 H, OMe), 1,38 et 1,10 (2 s, 2 × 3 H, CMe₂) 1,10 (t, 6 H, 2 CH₂CH₃); s.m.: *m/z* 319 (2) (M⁺ — Me[•]), 237 (11), 220 (6), 205 (15), 196 (70), 191 (8), 155 (100), 126 (30), 99 (40), 81 (7).

Anal. Calc. pour C₁₄H₂₃O₇P (334,31): C, 50,30; H, 6,93; P, 9,27. Trouvé: C, 50,28; H, 6,90; P, 9,37.

(6,7-Didésoxy-1,2:3,4-di-*O*-isopropylidène- α -D-galacto-hept-6-ynopyranos-7-yl)-phosphonate de diéthyle (**24**). — (b) (*Réactions 4 et 7*). Appliquée au 6,7-didésoxy-1,2:3,4-di-*O*-isopropylidène- α -D-galacto-hept-6-ynopyranose⁷ (800 mg, 3,15 mmol), cette technique, décrite ci-dessus pour la préparation de **21**, fournit **24** (680 mg, 55,5%).

(d) (*Réactions 2 et 9*). Appliquée au 7,7-dibromo-6,7-didésoxy-1,2:3,4-di-*O*-isopropylidène- α -D-galacto-hept-6-énopyranose⁷ (450 mg, 1,11 mmol), cette technique, décrite ci-dessus pour le préparation de **21**, fournit **24** (214 mg, 49,3%), sirop, [α]_D²⁵ —121,2° (*c* 1,1, chloroforme); c.c.m.: *R*_F 0,5 (éther); r.m.n.-¹H (100 MHz, benzène-*d*₆): δ 5,46 (d, 1 H, *J*_{1,2} 5 Hz, H-1), 4,76 (dd, 1 H, *J*_{4,5} 3,8 Hz, *J*_{5,P} 2,3 Hz, H-5), 4,51 (dd, 1 H, *J*_{2,3} 2,5 Hz, *J*_{3,4} 7,7 Hz, H-3), 4,24 (dd, 1 H, H-2), 4,16–3,97 (2 m, 2 × 2 H, 2 OCH₂CH₃), 3,94 (dd, 1 H, H-4), 1,46, 1,38, 1,23 et 1,14 (4 s, 4 × 3 H, 2 CMe₂), 1,20 et 1,10 (2 t, 2 × 3 H, 2 CH₂CH₃); r.m.n.-¹³C (25,2 MHz): δ 109,9 et 108,8 (2 CMe₂), 96,6 (C-1), 95,2 (*J*_{C,P} 49,3 Hz, C-6), 77,4 (*J*_{C,P} 288,7 Hz, C-7), 70,4, 71,0 et 72,5 (C-2, C-3 et C-4), 62,94 (*J*_{C,P} 5,5 Hz, OCH₂), 60,97 (*J*_{C,P} 4,5 Hz, C-5), 26,10 et 24,65 (CMe₂), 16,4 (*J*_{C,P} 6,5 Hz, CH₂CH₃); s.m.: *m/z* 389 (1) (M⁺), 375 (39), 205 (21), 155 (100), 153 (8), 137 (10), 127 (36), 109 (11), 99 (48), 84 (8), 81 (10).

Anal. Calc. pour C₁₇H₂₆O₈P (389,37): C, 52,44; H, 6,73; P, 7,95. Trouvé: C, 52,60; H, 6,81; P, 8,06.

Bis(5,6-didésoxy-1,2-*O*-isopropylidène-3-*O*-méthyl- α -D-xylo-hex-5-ynofuranos-6-yl)phénylphosphine (**25**). — Une solution de bromure de (5,6-didésoxy-1,2-*O*-isopropylidène-3-*O*-méthyl- α -D-xylo-hex-5-ynofuranos-6-yl)-magnésium (21,6 mmol) dans du tétrahydrofurane (65 mL) est préparée comme décrit pour la synthèse de **25** (Protocole *b*). On y ajoute lentement, à —30°, à l'aide d'une seringue, une solution de dichlorophénylphosphine (1,5 mL, 11 mmol) dans le tétrahydrofurane (5 mL). Après 30 min à —30°, on laisse le milieu réactionnel revenir lentement à 20°, ajoute goutte à goutte une solution saturée de chlorure d'ammonium (5 mL), extrait à l'éther (3 × 50 mL) et soumet les extraits étherés concentrés à une c.c.s. (Solv. *A*) qui fournit **21** (3,4 g, 62,9%), sirop, [α]_D²⁴ —39,3° (*c* 1,1, chloroforme); c.c.m.: *R*_F 0,45 (éther-hexane 2:1, v/v); r.m.n.-¹H (90 MHz, benzène-*d*₆): δ 7,98–7,70 et 7,27–7,05 (2 m, 5 H, Ph), 5,80 (d, 2 H, *J*_{1,2} 3,7 Hz, 2 H-1), 4,87 (dd, 2 H, *J*_{3,4} 3,1, *J*_{4,P} 0,5 Hz, 2 H-4), 4,28 (d, 2 H, 2 H-2), 3,52 et 3,48 (2 d, 2 H, 2 H-3), 3,25 et 3,18 (2 s, 2 × 3 H, 2 OMe), 1,32 et 1,10 (2 s, 2 × 3 H, CMe₂); r.m.n.-¹³C (25,2 MHz): δ 132,8–128,7 (Ph), 111,70 (CMe₂), 105,09 (C-1), 102,19 (*J*_{C,P} 5,0 Hz, C-5), 85,67, 82,96, 71,69 (C-2, -3, -4), 81,90 (*J*_{C,P} 6,1 Hz, C-6), 58,68 (OMe), 27,04 et 26,30 (CMe₂); s.m.: *m/z* 504 (6), 503 (29), 502 (100) (M⁺), 4,87 (19) (M⁺ — Me[•]), 358 (6), 214 (18), 110 (6), 95 (7), 86 (7), 85 (29).

Anal. Calc. pour $C_{26}H_{31}PO_8$ (502,51): C, 62,15; H, 6,22; P, 6,16. Trouvé: C, 62,31; H, 6,30; P, 6,23.

Oxyde de bis(5,6-didésoxy-1,2-O-isopropylidène-3-O-méthyl- α -D-xylo-hex-5-ynofuranos-6-yl)phénylphosphine (26). — À une solution de **25** (2,5 g, 5 mmol) dans l'acétone (25 mL), on ajoute, goutte à goutte, sous azote, une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à 33 % (5 mL). Après 1 h à 20°, la solution est soumise au vide d'une trompe à eau, concentrée et extraite à l'acétate d'éthyle (30 mL). L'extrait concentré est soumis à une c.c.s. (éther-acétate d'éthyle 3 : 1, v/v) qui fournit **26** (2,37 g, 91,5%), sirop, $[\alpha]_D^{24} -7,0^\circ$ (c 1,1, chloroforme); c.c.m.: R_F 0,5 (éther-acétate d'éthyle 1 : 1, v/v); r.m.n.- 1H (90 MHz, benzène- d_6): δ 8,28–7,90 et 7,35–7,10 (2 m, 2 et 3 H, Ph), 5,83 (d, 2 H, $J_{1,2}$ 3,8 Hz, 2 H-1), 4,80 (t, 2 H, $J_{3,4}$ 3,3, $J_{4,P}$ 3,0 Hz, 2 H-4), 4,35 (d, 1 H, H-2), 3,54 (d él., 2 H, H-3), 3,29 et 3,20 (2 s, 2 \times 3 H, 2 OMe), 1,38 et 1,17 (2 s, 2 \times 6 H, 2 CMe $_2$); r.m.n.- ^{13}C (25,2 MHz): δ 132,77 ($J_{C,P}$ 141,3 Hz, C_{ipso} Ph), 132,7 ($J_{C,P}$ 2,3 Hz, C_{para} Ph), 130,6 ($J_{C,P}$ 12,5 Hz, C_{meta} Ph), 128,8 ($J_{C,P}$ 14,9 Hz, C_{ortho} Ph), 111,99 (CMe $_2$), 105,34 (C-1), 99,4 ($J_{C,P}$ 35,0 Hz, C-5), 85,46 et 82,64 (C-2 et -3), 82,58 ($J_{C,P}$ 193,1 Hz, C-6), 71,25 [$J_{C,P}$ 3,3 Hz (?), C-4], 58,72 et 58,62 (2 OMe), 27,01 et 26,22 (CMe $_2$); r.m.n.- ^{31}P (32,4 MHz; référence externe, acide phosphorique dans acétone- d_6 ; solvant, benzène- d_6): δ -25,23; s.m.: m/z 518 (1) (M $^+$), 503 (6) (M $^+$ - Me $^+$), 419 (7), 375 (20), 325 (13), 307 (7), 259 (11), 205 (7), 149 (20), 101 (100), 98 (36).

Anal. Calc. pour $C_{26}H_{31}O_9P$ (518,51): C, 60,23; H, 6,03; P, 5,97. Trouvé: C, 60,17; H, 6,07; P, 6,07.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient vivement le Prof. A. Buchs et Melle O. Clerc pour l'enregistrement des s.m., le Dr. U. Burger et M. J.-P. Saulnier pour l'enregistrement des spectres r.m.n.- ^{13}C , le Prof. B. Gross et M. P. Simon (Université de Nancy, France) pour le spectre r.m.n.- ^{31}P , ainsi que M. G. Moret pour son assistance technique.

RÉFÉRENCES

- 1 J. M. J. TRONCHET ET A. P. BONENFANT, *Helv. Chim. Acta*, 63 (1980) 1644–1653.
- 2 R. LESPIAU, *Adv. Carbohydr. Chem.*, 2 (1946) 107–118.
- 3 I. IWAI ET K. TOMITA, *Chem. Pharm. Bull.*, 11 (1963) 184–187; D. HORTON, J. B. HUGHES ET J. M. J. TRONCHET, *Chem. Commun.*, (1965) 481–483.
- 4 J. M. J. TRONCHET, A. P. BONENFANT, K. D. PALLIE ET F. HABASHI, *Helv. Chim. Acta*, 62 (1979), 1622–1625; J. M. J. TRONCHET ET A. P. BONENFANT, *ibid.*, 60 (1977) 892–895.
- 5 J. M. J. TRONCHET, B. BAEHLER ET A. P. BONENFANT, *Helv. Chim. Acta*, 59 (1976) 941–944.
- 6 J. VILLIERAS, P. PIERRÔT, ET J. F. NORMANT, *Synthesis*, (1975) 458–461.
- 7 J. M. J. TRONCHET, A. P. BONENFANT, F. PERRET, A. GONZALEZ, J.-B. ZUMWALD, E. M. MARTINEZ ET B. BAEHLER, *Helv. Chim. Acta*, 63 (1980) 1181–1189.
- 8 J. M. J. TRONCHET, A. P. BONENFANT ET F. BARBALAT-REY, *Carbohydr. Res.*, 67 (1978) 564–573.
- 9 J. M. J. TRONCHET ET O. R. MARTIN, résultats non publiés.
- 10 J. M. J. TRONCHET ET O. R. MARTIN, *Carbohydr. Res.*, 85 (1980) 187–200.

- 11 H. OGURA, H. TAKAHASHI ET T. ITOH, *J. Org. Chem.*, 37 (1972) 72–75.
- 12 J. M. J. TRONCHET ET A. P. BONENFANT, manuscript en préparation; A. P. BONENFANT, Thèse Dr. ès Sc., No. 1988, Université de Genève, 1981.
- 13 E. J. COREY ET P. L. FUCHS, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 3769–3772.
- 14 J. M. J. TRONCHET, C. COTTET, B. GENTILE, E. MIHALY ET J.-B. ZUMWALD, *Helv. Chim. Acta*, 56 (1973) 1802–1806.
- 15 P. KARRER ET A. BOETTCHER, *Helv. Chim. Acta*, 36 (1953) 837–38; J. M. J. TRONCHET ET R. GRAF, *ibid.*, 55 (1972) 1141–1150.
- 16 R. M. LEQUAN, M.-J. POUET ET M.-P. SIMONIN, *Org. Magn. Reson.*, 7 (1975) 392–400; G. MAVEL, *Annu. Rep. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 5B (1973) 12–59.
- 17 J. M. J. TRONCHET, B. BAEHLER, H. EDER, N. LE HONG, F. PERRET, J. PONCET ET J.-B. ZUMWALD, *Helv. Chim. Acta*, 56 (1973) 1310–1317.