

## 44. Synthèse de sucres aminés ramifiés

### III<sup>1)</sup>. Synthèse et réactions de l' $\alpha$ -amino-nitrile dérivé du di-O-isopropylidène-1,2:5,6- $\alpha$ -D-ribo-hexofurannosul-3-ose

par Jean-Marc Bourgeois

Institut de Chimie de l'Université, 51, Av. de Bellevaux, 2000, Neuchâtel

(18. XII. 74)

**Summary.** The addition of cyanohydric acid to 1,2:5,6-di-O-isopropylidene- $\alpha$ -D-ribo-hexofurannos-3-ose can be sterically controlled. Under kinetic conditions, the *allo* cyanohydrine epimer is formed, under thermodynamic conditions, the *gluco* epimer is formed. The configuration of these two products is proved by their chemical reactions. Hydration followed by hydrolysis of the nitrile group of the *allo* epimer (O-acetyl derivative) gives the 3-C-carboxy-1,2-O-isopropylidene compound.

This product forms the corresponding  $\gamma$  or  $\delta$ -lactone with hydroxyl (5) or (6). On the other hand, after hydrolysis of 5,6-isopropylidene, the 3-O-acetyl derivative of the *gluco* epimer gives an acetyl migration from position 3 to position 5 and finally to position 6. By reaction of the *allo* epimer with  $\text{NH}_3$  and  $\text{CN}^-$ , an amino-nitrile is formed. The *allo* configuration is deduced from the above mentioned reaction and from IR. and NMR. data. Several acetylated and trifluoroacetylated derivatives of these products are described. The oxidation of the nitrile group to the amide group is possible with both epimeric cyanohydrines and the amino-nitrile.

Dans une communication préliminaire [2], nous avons décrit une nouvelle voie d'accès à des sucres ramifiés portant au point de ramification un groupement hydroxyle et un chaînon monocarboné (cyano ou carboxamide) ou un groupement amino et l'un des groupements sus-mentionnés. Cette méthode, d'une mise en oeuvre simple, est intéressante à plusieurs points de vue. Dans le cas des produits non aminés, elle permet la préparation, avec de bons rendements, de stéréoisomères purs qui contiennent au point de ramification le groupement nitrile précurseur de plusieurs autres fonctions. Dans le cas des produits aminés, c'est une des rares voies d'accès aux furannes ramifiés aminés au point de ramification [3-4-5], la réaction est stéréospécifique, la ramification introduite est aussi le groupement nitrile, mais le rendement de la préparation est faible (30%).

Traité par le KCN, l'hydrate du di-O-isopropylidène-1,2:5,6- $\alpha$ -D-ribo-hexofurannosul-3-ose donne les deux cyanohydrines épimères en C(3), **1** et **2**, [6] [7]. Par un contrôle cinétique de la réaction (pH, concentration du cyanure, température et temps), il est possible de former **1**, de configuration *allo*, avec un rendement allant jusqu'à 90%, tandis que l'équilibre thermodynamique est en faveur de **2**, de configuration *gluco*. Ce dernier produit, en effet, peut être synthétisé à partir de **1** avec un rendement de 80% par simple agitation en présence d'un faible excès de cyanure sans contrôle du pH. L'accès d'un nucléophile au C(3), beaucoup plus aisé par la face supérieure de la molécule en raison de l'encombrement de la face inférieure apporté par le groupement isopropylidène 1,2, et la plus forte association par liaison hydrogène du groupement OH(3) de **2** avec l'atome d'oxygène du cycle furannosique ou les atomes d'oxy-

<sup>1)</sup> Suite de la série « Synthèse de sucres aminés ramifiés ». Communication précédente v. [1].



Schéma 2

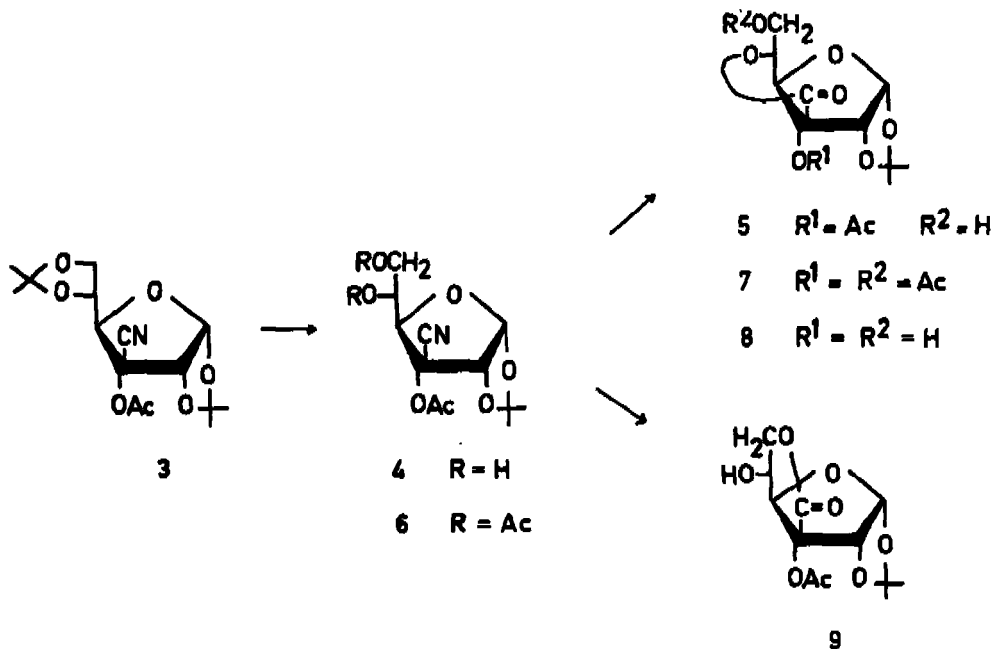
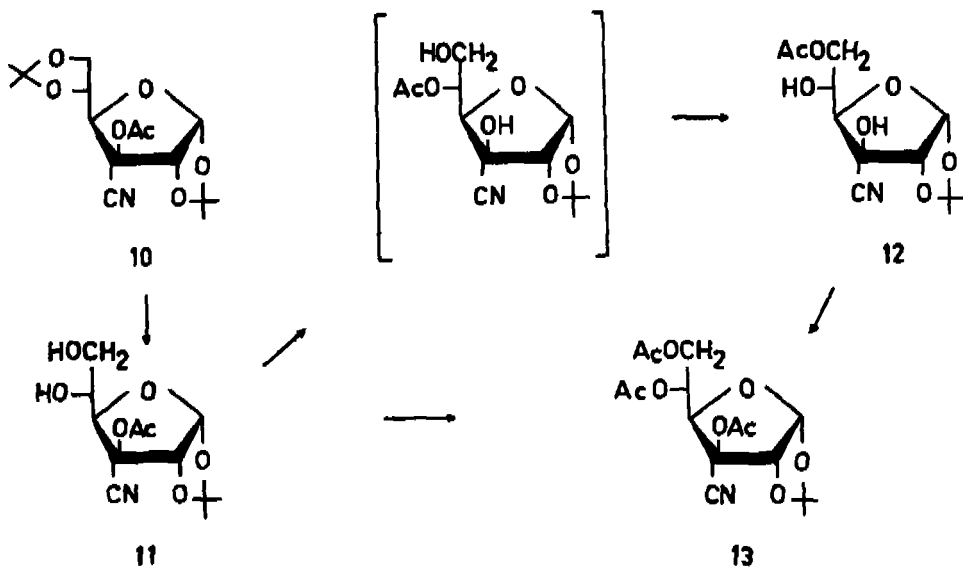


Schéma 3



tramoléculaire. L'étude de cette transformation, suivie par RMN., montre un premier déplacement du reste acétyle de la position 3 à la position 5, qui se traduit par un déblindage de H-C(5) de 0,9 ppm et un blindage de H-C(2) de 0,3 ppm. Cette migration se fait vraisemblablement par un intermédiaire orthoester cyclique à six atomes

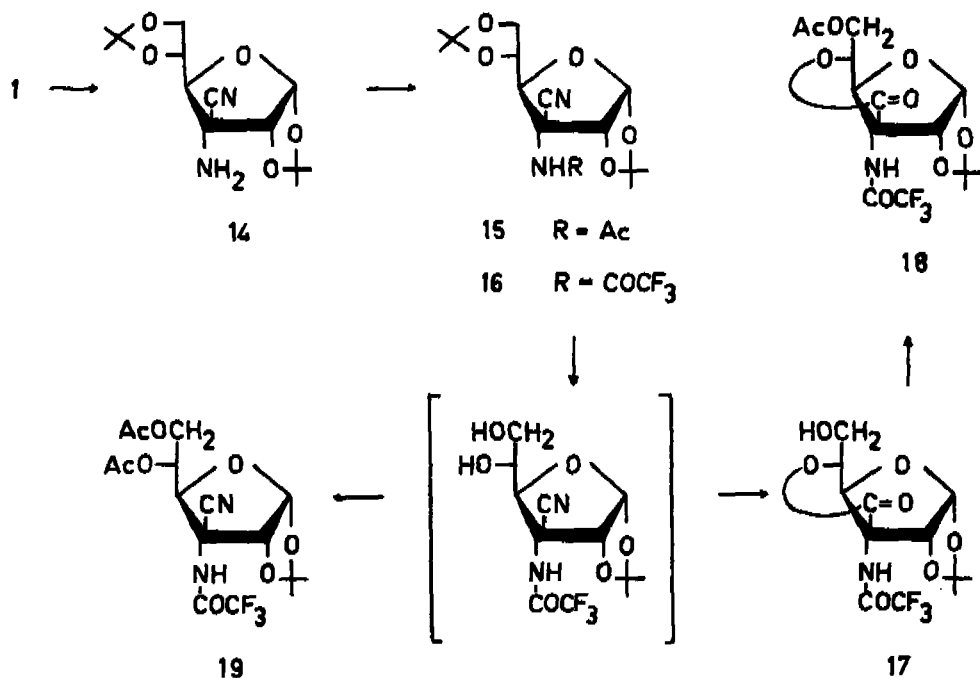
sur la face supérieure de la molécule. L'orthoester se transforme ensuite en **12**, comme le montrent les blindage et déblindage respectivement de 0,75 ppm pour H-C(5) et 0,4 ppm pour H-C(6). Comme prévu, la valeur de  $\delta$  H-C(2) n'est presque pas touchée par cette seconde migration. En accord avec les structures proposées, **11** et **12** donnent le même dérivé triacétylé **13**.

Pour prouver, enfin, que le traitement prolongé par une base, nécessaire à la synthèse de **2**, n'entraîne pas d'épimérisation en C(4), nous avons distillé **1** et **2**. Les deux cyanhydrines donnent bien la cétone de configuration *ribo*, mais la première beaucoup plus aisément que la seconde, ce qui est en accord avec les stabilités thermodynamiques relatives déjà mentionnées pour ces produits.

Notons encore que la désacétylation de **3** (CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>3</sub>ONa) ne peut être arrêtée au stade de la cyanhydrine **1** tandis que la même opération, conduite sur **10**, donne proprement **2**. **10** étant très facilement cristallisable, nous avons utilisé cette réaction pour la préparation de **2** avec un haut degré de pureté.

La synthèse de l'amino-nitrile **14** directement à partir du di-O-isopropylidène-1,2:5,6- $\alpha$ -D-ribo-hexofurannosul-3-ose par réaction de *Strecker* n'a donné aucun résultat, le produit se décomposant rapidement dans les conditions très basiques de la réaction. Dans le DMF à chaud (120°), en présence de KCN, KOH et NH<sub>4</sub>Cl, **1** se transforme rapidement en **2** et **14**, le rendement en chacun des produits étant d'environ 30%. **14**

Schéma 4

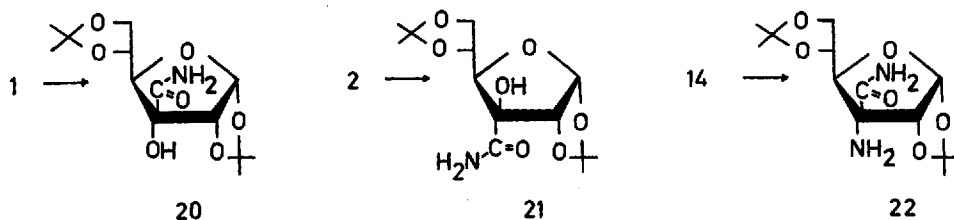


est séparé du milieu réactionnel par extraction acide. Dans les mêmes conditions, **2** ne donne pas de réaction; **2** n'est donc pas un intermédiaire entre **1** et **14**. La configuration *allo* a été attribuée à **14** de la manière déjà décrite pour **1**. Le dérivé acétylé **15**,

soumis à l'hydrolyse ménagée, donne un mélange de produits que nous n'avons pu séparer, mais le dérivé trifluoroacétylé **16** se comporte comme **3** et il a été possible de préparer la  $\gamma$ -lactone aminée correspondant à **5**, **17**, son dérivé acétylé en C(6), **18**, et le dérivé diacétylé en C(5) et C(6) correspondant à **6**, **19**. Ces trois produits, ainsi que **14** et **15** présentent des spectres comparables à ceux de leurs analogues oxygénés en C(3).

Les produits ramifiés et aminés ramifiés sus-mentionnés ont été soumis à plusieurs réactions qui font l'objet de nos présents travaux. Nous avons déjà cité l'oxydation par  $H_2O_2$  en milieu basique dans la communication préliminaire [2], oxydation qui entraîne la formation des amides **20**, **21** et **22**. Cette réaction est rapide si le groupe-

Schéma 5



ment nitrile est sur la face supérieure de la molécule (**1** et **14**), lente dans le cas contraire (**2**). Le très faible rendement obtenu dans le cas de **1** ( $\leq 20\%$ ) est dû aux réactions concurrentielles. En effet, les conditions basiques de la réaction entraînent l'inversion de **1** en **2** d'une part, et la perte d'HCN avec décomposition de la cétone formée d'autre part. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec un excès de réactif ajouté en une fois sans contrôle thermique de l'opération.

### Partie expérimentale

**Généralités.** Les évaporations ont été effectuées sous pression réduite en dessous de  $40^\circ$ . Les F. ont été déterminés sur microscope à platine chauffante *Mettler* FP 52, mis à notre disposition par le professeur *J. M. J. Tronchet*, que nous remercions bien vivement. Les CCM. analytiques ont été réalisées sur plaques de  $7,5 \times 2,5$  cm, recouvertes d'une couche de 0,1 mm d'épaisseur de *Silicagel G Merck*, distance de migration: 6 cm, révélation par le réactif phosphomolybdique sulfurique. Les Rf ont été calculés pour les solvants suivants: solvant 1: AcOEt/éther de pétrole 1:1; solvant 2:  $Et_2O$ /éther de pétrole 2:1; solvant 3: éther diisopropylique/ $CH_3OH$  5:1. Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés sur *Perkin-Elmer* 141, les SM. sur *Hitachi-Perkin-Elmer* RMU 6L, les spectres IR. sur *Perkin-Elmer* 521 (absorption données en  $cm^{-1}$ ), les spectres RMN. sur *Varian* A 60 (solvant  $CDCl_3$ ). Les constantes de couplage sont déterminées sur des expansions du spectre. Les déplacements chimiques sont mesurés au centre des massifs et donnés en valeur de  $\delta$ . Abréviations utilisées, p = proton, s = singulet, d = doublet, t = triplet, m = multiplet. Les analyses élémentaires ont été faites avec un appareil *Perkin-Elmer* 240.

**C-Cyano-3-di-O-isopropylidène-1,2:5,6- $\alpha$ -D-allofuranose (1).** A un mélange de 20 g (72,5 mmol) d'hydrate de di-O-isopropylidène-1,2:5,6- $\alpha$ -D-ribo-hexofuranosul-3-ose et 12,6 g (150 mmol) de  $NaHCO_3$ , 200 ml d' $Et_2O$  et 40 ml d' $H_2O$  bien agité et maintenu à  $0^\circ$ , on ajoute goutte à goutte en 15 min une solution de 4,7 g (72,5 mmol) de KCN dans 10 ml d' $H_2O$ . La phase étherée est isolée et la phase aqueuse extraite successivement avec deux fois 50 ml d' $Et_2O$ . L'évaporation d' $Et_2O$  abandonne 18,5 g (65 mmol) de **1** (rendement 90%) qui cristallise spontanément. Une recristallisation ( $Et_2O$ , éther de pétrole) donne un produit suffisamment pur pour la suite de la synthèse. **1** se décompose lentement à température ordinaire et doit être conservé à  $-30^\circ$ . Rf =

0,63 (solvant 1), 0,52 (solvant 2), 0,81 (solvant 3). F. 54–56°.  $[\alpha]_D^{25} = + 8,9^\circ$  ( $c = 0,5$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). - IR.: 3460 (OH), pas de CN ni de CO, 1385 et 1375 ( $\text{CMe}_2$ ). - RMN.: 5,92,  $d$ , 1 p.  $J_{1,2} = 3,8$  Hz (H-C(1)); 4,79,  $d$ , 1 p. (H-C(2)); 4,62–3,74,  $m$ , 4 p. (H-C(4), H-C(5),  $\text{H}_a$ -C(6),  $\text{H}_b$ -C(6)); 3,68–3,52,  $m$ , 1 p. échangeable par  $\text{D}_2\text{O}$  (OH(3)); 1,60, 1,48 et 1,39, 3 s, 3, 3 et 6 p. ( $\text{CMe}_2$ ). - SM.: 101 (100), 43 (95), 85 (82), 59 (69), 71 (69), 100 (56), 41 (47), 58 (41), 243 (39) ( $M^+ - \text{HCN} - \text{CH}_3$ ), 55 (37),  $m/e$  (intensités relatives).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{NO}_6$  (285,299) Calc. C 54,73 H 6,71 N 4,91% Tr. C 54,76 H 6,95 N 5,18%

*C-Cyano-3-di-O-isopropylidène-1,2:5,6- $\alpha$ -D-glucofurannose* (2). - a) A partir de **1**: 2 g (7 mmol) de **1** sont placés dans un mélange vigoureusement agité à température ordinaire de 5 ml d' $\text{H}_2\text{O}$ , 25 ml d' $\text{Et}_2\text{O}$  et 200 mg (3 mmol) de KCN. Après 18 h, la phase étherée est isolée et la phase aqueuse extraite avec deux fois 25 ml d'éther. Les phases étherées abandonnent par évaporation un résidu qui cristallise après dessiccation complète ( $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{KOH}$ ,  $10^{-2}$  Torr). Le rendement est de 1,6 g (80%). Solvant de recristallisation:  $\text{Et}_2\text{O}$ , éther de pétrole.

b) A partir de **10**: 2 g (6,1 mmol) de **10** sont traités à température ordinaire par une solution de 5 mg (0,2 mmol) de Na dans 20 ml de  $\text{CH}_2\text{OH}$  anhydre. La réaction est suivie par CCM. (solvant 3). Lorsque **10** a totalement disparu, le milieu réactionnel est neutralisé (Dowex 50  $\text{H}^+$ ) et le solvant est évaporé. Le résidu, cristallisant spontanément, pèse 1,6 g (rendement 92%). Rf = 0,54 (solvant 1), 0,45 (solvant 2), 0,82 (solvant 3). Autres propriétés cf. [6] [7].

*O-Acétyle-3-C-cyano-3-di-O-isopropylidène-1,2:5,6- $\alpha$ -D-allofurannose* (3). 10 g (35,1 mmol) de **1** sont abandonnés 24 h dans un mélange de 10 ml d' $\text{Ac}_2\text{O}$  et 20 ml de pyridine à température ordinaire. Le mélange réactionnel est alors versé sur 100 g de glace et extrait deux fois avec 50 ml de  $\text{CHCl}_3$ . Les phases chloroformiques sont extraites successivement par  $\text{HCl}$  2N,  $\text{NaHCO}_3$  10% et enfin lavées avec  $\text{H}_2\text{O}$ . L'évaporation du  $\text{CHCl}_3$  laisse un résidu cristallin qui, recristallisé dans  $\text{Et}_2\text{O}$  et  $\text{AcOEt}$ , donne 8,8 g (rendement 77%) de **3**. Rf = 0,70 (solvant 1), 0,75 (solvant 2), 0,87 (solvant 3). F. 114,2–115°.  $[\alpha]_D^{25} = + 47,9^\circ$  ( $c = 0,3$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). - IR.: 1755 (CO), 1374 et 1367 ( $\text{CMe}_2$ ), 1220 (acétate). - RMN.: 5,91,  $d$ , 1 p.  $J_{1,2} = 3,8$  Hz (H-C(1)); 5,19,  $d$ , 1 p. (H-C(2)); 4,57–3,95,  $m$ , 4 p. (H-C(4), H-C(5),  $\text{H}_a$ -C(6),  $\text{H}_b$ -C(6)); 2,66, s, 3 p. (acétyle); 1,51, 1,46, 1,37, 1,33, 4 s, 4 x 3 p. ( $\text{CMe}_2$ ). - SM.: 312 (100) ( $M^+ - \text{CH}_3$ ), 43 (96), 101 (92), 59 (49), 194 (47), 72 (37), 55 (36), 85 (33), 254 (27), 73 (27).

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_7$  (327,337) Calc. C 55,04 H 6,47 N 4,28% Tr. C 55,14 H 6,42 N 4,49%

*O-Acétyle-3-C-cyano-3-O-isopropylidène-1,2- $\alpha$ -D-allofurannose* (4). 5 g (15,3 mmol) de **3** sont agités pendant 4 h à 40° dans 60 ml d' $\text{AcOH}$  60%. L'acide est éliminé presque complètement par évaporation sous pression réduite mais le milieu réactionnel n'est pas neutralisé car le produit est très instable en solution aqueuse à partir de pH = 7. Le résidu cristallin de 3,3 g (rendement 75%) est recristallisé dans  $\text{AcOEt}$ . Rf = 0,16 (solvant 1), 0,08 (solvant 2), 0,57 (solvant 3). F. 127,7–128,8°.  $[\alpha]_D^{25} = + 75,6^\circ$  ( $c = 0,3$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). - IR.: 3540 et 3510 (OH), 1743 (CO), 1387 et 1378 ( $\text{CMe}_2$ ), 1236 (acétate). - RMN.: 5,94,  $d$ , 1 p.  $J_{1,2} = 4,1$  Hz (H-C(1)); 5,21,  $d$ , 1 p. (H-C(2)); 4,59–3,65,  $m$ , 4 p. (H-C(4), H-C(5),  $\text{H}_a$ -C(6),  $\text{H}_b$ -C(6)); 3,48–3,08,  $m$ , 2 p. échangeables par  $\text{D}_2\text{O}$  (OH(5), OH(6)); 2,06, s, 3 p. (acétyle); 1,53 et 1,35, 2 s, 2 x 3 p. ( $\text{CMe}_2$ ). - SM.: 43 (100), 85 (19), 71 (18), 59 (15), 42 (14), 72 (9), 100 (8), 60 (8), 101 (7), 129 (7).

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_7$  (287,272) Calc. C 50,17 H 5,96 N 4,88% Tr. C 49,51 H 5,92 N 5,18%

*O-Acétyle-3-C-carboxy-3-O-isopropylidène-1,2- $\alpha$ -D-allofurannose-3',5'-lactone* (5). 750 mg (22,9 mmol) de **3** dans 5 ml de chlorure d'isopropyle anhydre sont versés goutte à goutte sur une suspension bien agitée de 750 mg (4,6 mmol) de  $\text{FeCl}_3$  dans 5 ml du même solvant à 0°. Après  $\frac{1}{2}$  h, 750 mg de  $\text{FeCl}_3$  supplémentaire sont ajoutés d'un coup. Après encore  $\frac{1}{2}$  h, le mélange est réchauffé et, après une dernière  $\frac{1}{2}$  h à température ordinaire, le mélange est porté à reflux pendant 5 min. En cours de réaction, le  $\text{FeCl}_3$  se transforme en une pâte orange insoluble dans le solvant chloré. Ce dernier est récupéré par décantation, le résidu orange est lavé avec 5 ml de chlorure d'isopropyle. Le mélange de ces phases organiques est lavé avec une solution de  $\text{NaHCO}_3$  et évaporé à sec. Le résidu de cette évaporation (100 mg) est constitué principalement de **3**. La pâte orange est alors traitée par 20 g de glace; quatre extractions par 20 ml d' $\text{AcOEt}$  permettent de séparer **5** des sels minéraux. Les phases  $\text{AcOEt}$ , après lavage par une solution de  $\text{NaHCO}_3$  et évaporation à sec, abandonnent 510 mg de résidu cristallin (rendement 89% calculé sur le produit réagi). Solvant de recristallisation:  $\text{AcOEt}$ , éther de pétrole. Rf = 0,27 (solvant 1), 0,18 (solvant 2),

0,67 (solvant 3). F. 172,3-174,1°.  $[\alpha]_D^{25} = + 4,8^\circ$  ( $c = 0,4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). - IR.: 3505 (OH), 1788 (CO lactone), 1740 (CO ester), 1385 et 1375 ( $\text{CMe}_2$ ), 1225 (acétate). - RMN.: 5,94,  $d$ , 1 p.,  $J_{1,2} = 3,9$  Hz (H-C(1)); 5,07,  $d$ , 1 p. (H-C(2)); 4,82,  $d$ , 1 p.,  $J_{4,5} = 1,6$  Hz (H-C(4)); 4,66-4,33,  $m$ , 1 p. (H-C(5)); 4,04-3,74,  $m$ , 3 p. dont 1 échangeable par  $\text{D}_2\text{O}$  ( $\text{H}_\alpha$ -C(6),  $\text{H}_\beta$ -C(6), OH(6)); 2,16,  $s$ , 3 p. (acétyle); 1,55 et 1,41,  $2s$ ,  $2 \times 3$  p. ( $\text{CMe}_2$ ). - SM.: 273 (100) ( $M^+ - \text{CH}_3$ ), 171 (81), 43 (66), 59 (53), 153 (38), 142 (38), 85 (32), 172 (32), 72 (27), 125 (24).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_8$  (288,257) Calc. C 50,00 H 5,60% Tr. C 49,70 H 5,64%

*Tri-O-acétyl-3,5,6-C-cyano-3-O-isopropylidène-1,2- $\alpha$ -D-allofurannose* (6). Obtenu à partir de 4 avec la méthode utilisée pour la synthèse de 3. Quantités employées: 0,5 g (1,7 mmol), 1 ml  $\text{Ac}_2\text{O}$ , 2 ml pyridine; rendement: 90%; solvant de recristallisation: éther, éther de pétrole. Rf = 0,58 (solvant 1), 0,45 (solvant 2), 0,75 (solvant 3). F. 129,5-130,5°.  $[\alpha]_D^{21} = + 72,8^\circ$  ( $c = 0,3$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). - IR.: 1770 et 1745 (CO), 1380 et 1368 ( $\text{CMe}_2$ ), 1210 (acétate). - RMN.: 5,91,  $d$ , 1 p.,  $J_{1,2} = 3,8$  Hz (H-C(1)); 5,38,  $m$ , 1 p.,  $J_{4,5} = 8$  Hz,  $J_{5,6a} = 2,8$  Hz,  $J_{5,6b} = 4,9$  Hz (H-C(5)); 5,30,  $d$ , 1 p. (H-C(2)); 4,58,  $d \times d$ , 1 p.,  $J_{6a,6b} = 12,1$  Hz ( $\text{H}_\alpha$ -C(6)); 4,30,  $d$ , 1 p. (H-C(4)); 4,17,  $d \times d$ , 1 p. ( $\text{H}_\beta$ -C(6)); 2,15, 2,07, 2,05,  $3s$ ,  $3 \times 3$  p. (acétyles); 1,53 et 1,34,  $2s$ ,  $2 \times 3$  p. ( $\text{CMe}_2$ ). - SM.: 43 (100), 59 (65), 101 (59), 44 (31), 168 (29), 115 (26), 153 (26), 103 (25), 85 (23) ... 356 (9) ( $M^+ - \text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_9$  (371,347) Calc. C 51,75 H 5,70 N 3,77% Tr. C 51,56 H 5,73 N 3,77%

*Di-O-acétyl-3,6-C-carboxy-3-O-isopropylidène-1,2- $\alpha$ -D-allofurannose-3',5'-lactone* (7). Obtenu à partir de 5, 8 ou 9 avec la méthode utilisée pour la synthèse de 3. Quantités utilisés: de 100 à 500 mg de 5, 8 ou 9, 1 ml  $\text{Ac}_2\text{O}$ , 2 ml pyridine; rendements: 80 à 90%; solvant de recristallisation:  $\text{Et}_2\text{O}$ , éther de pétrole. F. 115,3-115,8°.  $[\alpha]_D^{25} = + 6^\circ$  ( $c = 0,3$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). Litt. [8]: F. 113-113,5°,  $[\alpha]_D^{21} = + 6,2^\circ$  ( $c = 1,7$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

*C-Carboxy-3-O-isopropylidène-1,2- $\alpha$ -D-allofurannose-3',5'-lactone* (8). Obtenu par désacétylation de 5, 7 ou 9, selon la méthode utilisée pour la préparation de 2 à partir de 10. Quantités utilisées: de 100 à 500 mg de 5, 7 ou 9, 20 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 5 mg Na; rendement en produit pur, après recristallisation dans  $\text{AcOEt}$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ : 50%. F. 137-139°.  $[\alpha]_D^{25} = + 36^\circ$  ( $c = 0,3$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). Litt. [8]: F. 143-144,5°.  $[\alpha]_D^{21} = + 34^\circ$  ( $c = 1$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

*O-Acétyl-3-C-carboxy-3-O-isopropylidène-1,2- $\alpha$ -D-allofurannose-3',6'-lactone* (9). 500 mg (1,7 mmol) de 4 sont agités vigoureusement dans un mélange de 5 ml d' $\text{H}_2\text{O}$ , 20 ml d' $\text{Et}_2\text{O}$  et 100 mg d' $\text{AcOH}$  à température ordinaire pendant 24 h. La phase organique est isolée et la phase aqueuse extraite avec deux fois 20 ml d' $\text{AcOEt}$ . L'évaporation du mélange des phases organiques abandonne un résidu cristallin. La recristallisation ( $\text{AcOEt}$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ ) permet d'isoler 280 mg (rendement 57%) de 9. L'échantillon analytique a été purifié par trois recristallisations et une sublimation (90°,  $10^{-3}$  Torr), mais 9 est toujours en équilibre avec 5 (cf. spectre IR.). Rf = 0,41 (solvant 1), 0,42 (solvant 2), 0,68 (solvant 3). F. 107-109°.  $[\alpha]_D^{25} = + 28,2^\circ$  ( $c = 0,3$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). - IR.: 3470 (OH), 1793 (CO  $\gamma$ -lactone impurité), 1765 (CO  $\delta$ -lactone), 1748 (CO ester), 1388 et 1380 ( $\text{CMe}_2$ ), 1255 (acétate). - RMN.: 5,94,  $d$ , 1 p.,  $J_{1,2} = 4,1$  Hz (H-C(1)); 4,69,  $d$ , 1 p. (H-C(2)); 4,79-4,19,  $m$ , 4 p. (H-C(4), H-C(5),  $\text{H}_\alpha$ -C(6),  $\text{H}_\beta$ -C(6)); 3,78-3,52,  $m$ , 1 p. échangeable par  $\text{D}_2\text{O}$  (OH(5)); 2,08,  $s$ , 3 p. (acétyle); 1,59 et 1,44,  $2s$ ,  $2 \times 3$  p. ( $\text{CMe}_2$ ). - SM.: 43 (100), 59 (81), 273 (33) ( $M^+ - \text{CH}_3$ ), 153 (26), 171 (23), 170 (19), 71 (18), 85 (16), 112 (15), 213 (14).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_8$  (288,257) Calc. C 50,00 H 5,60% Tr. C 49,81 H 5,64%

*O-Acétyl-3-C-cyano-3-di-O-isopropylidène-1,2:5,6- $\alpha$ -D-glucofurannose* (10). Obtenu à partir de 2 selon la méthode utilisée pour la synthèse de 3. Quantités utilisées: 10 g (35,1 mmol) de 2, 10 ml  $\text{Ac}_2\text{O}$ , 20 ml pyridine; rdt.: 82%; solvant de recristallisation:  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{AcOEt}$ . Rf = 0,53 (solvant 1), 0,40 (solvant 2), 0,70 (solvant 3). F. 125,6-126,2°.  $[\alpha]_D^{21} = + 28,3^\circ$  ( $c = 0,4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). - IR.: 1756 (CO), 1385 et 1370 ( $\text{CMe}_2$ ), 1215 (acétate). - RMN.: 5,87,  $d$ , 1 p.,  $J_{1,2} = 3,6$  Hz (H-C(1)); 4,81,  $d$ , 1 p. (H-C(2)); 4,45-4,00,  $m$ , 4 p. (H-C(4), H-C(5),  $\text{H}_\alpha$ -C(6),  $\text{H}_\beta$ -C(6)); 2,18,  $s$ , 3 p. (acétyle); 1,60, 1,51 et 1,37,  $3s$ ,  $3$  et  $6$  p. ( $\text{CMe}_2$ ). - SM.: 312 (100) ( $M^+ - \text{CH}_3$ ), 43 (74), 101 (73), 194 (68), 59 (55), 254 (51), 152 (49), 72 (49), 55 (48), 73 (48).

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_7$  (327,337) Calc. C 55,04 H 6,47 N 4,28% Tr. C 55,00 H 6,43 N 4,43%

*O-Acétyl-3-C-cyano-3-O-isopropylidène-1,2- $\alpha$ -D-glucofurannose* (11). Obtenu à partir de 10 par la méthode utilisée pour la synthèse de 4. 11 est instable et n'a pu être isolé à l'état de pureté. Rf = 0,12 (solvant 1), 0,03 (solvant 2), 0,45 (solvant 3). - RMN.: 5,87,  $d$ , 1 p.,  $J_{1,2} = 3,8$  Hz, (H-C(1)); 4,80,  $d$ , 1 p. (H-C(2)); 4,67-3,49,  $m$ , 6 p. dont 2 échangeables par  $\text{D}_2\text{O}$  (H-C(4),

H-C(5), H<sub>a</sub>-C(6), H<sub>b</sub>-C(6), OH(5), OH(6)); 2,20, s, 3 p. (acétyle); 1,59 et 1,36, 2 s, 2 × 3 p. (CMe<sub>3</sub>).

*O*-Acétyl-6-*C*-cyano-3-*O*-isopropylidène-1,2- $\alpha$ -D-glucopyranose (12). 2,5 g (8,7 mmol) de **11** sont dissous dans 20 ml d'AcOEt et agités pendant 24 h à température ordinaire après addition de 1 ml de solution de NaHCO<sub>3</sub> à 10%. La phase organique est isolée, la phase aqueuse extraite avec encore deux fois 10 ml d'AcOEt. Le résidu de l'évaporation d'AcOEt cristallise très lentement (trois jours à température ordinaire). Solvant de recristallisation: Et<sub>2</sub>O, AcOEt; rdt.: 60%. Rf = 0,30 (solvant 1), 0,15 (solvant 2), 0,55 (solvant 3). F. 102,9-104,7°.  $[\alpha]_D^{25} = +66,4^\circ$  ( $c = 0,4$ , CHCl<sub>3</sub>). - IR.: 3435 (OH), 1718 (CO), 1390 et 1380 (CMe<sub>3</sub>), 1253 (acétate). - RMN.: 5,94, d, 1 p., J<sub>1,2</sub> = 3,7 Hz (H-C(1)); 4,57, d, 1 p. (H-C(2)); 4,41-3,67, m, 6 p. dont 2 échangeables par D<sub>2</sub>O (H-C(4), H-C(5), H<sub>a</sub>-C(6), H<sub>b</sub>-C(6), OH(3), OH(5)); 2,12, s, 3 p. (acétyle); 1,54 et 1,35, 2 s, 2 × 3 p. (CMe<sub>3</sub>). - SM.: décomposition.

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>7</sub> (287,272) Calc. C 50,17 H 5,96 N 4,88% Tr. C 50,05 H 6,04 N 5,37%

*Tri*-*O*-acétyl-3,5,6-*C*-cyano-3-*O*-isopropylidène-1,2- $\alpha$ -D-glucopyranose (13). Obtenu à partir de **11** ou **12** par la méthode utilisée pour la synthèse de **3**. Quantités employées: 500 mg (1,7 mmol) de **11** ou **12**, 1 ml Ac<sub>2</sub>O, 2 ml pyridine; rdt.: 90%; solvant de recristallisation: Et<sub>2</sub>O, éther de pétrole. Rf = 0,50 (solvant 1), 0,36 (solvant 2), 0,68 (solvant 3). F. 92-93,5°.  $[\alpha]_D^{21} = +80,9^\circ$  ( $c = 0,3$ , CHCl<sub>3</sub>). - IR.: 1763 et 1740 (CO), 1380 et 1370 (CMe<sub>3</sub>), 1220 (acétate). - RMN.: 5,92, d, 1 p., J<sub>1,2</sub> = 3,6 Hz (H-C(1)); 5,49, m, 1 p. J<sub>4,5</sub> = 9,2 Hz, J<sub>5,6a</sub> = 2,6 Hz, J<sub>5,6b</sub> = 5 Hz (H-C(5)); 4,87, d, 1 p. (H-C(2)); 4,58, dd, 1 p., J<sub>6a,6b</sub> = 12,1 Hz (H<sub>a</sub>-C(6)); 4,56, d, 1 p. (H-C(4)); 4,13, dd, 1 p. (H<sub>b</sub>-C(6)); 2,15, 2,10 et 2,06, 3 s, 3 × 3 p. (acétyles); 1,61 et 1,38, 2 s, 2 × 3 p. (CMe<sub>3</sub>). - SM.: 43 (100), 101 (78), 194 (76), 152 (75), 59 (73), 153 (64), 115 (63), 168 (59), 44 (41), 103 (36)... 356 (11) (M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>).

C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>8</sub> (371,347) Calc. C 51,75 H 5,70 N 3,77% Tr. C 51,91 H 5,74 N 3,86%

*Amino*-3-*C*-cyano-3-*désoxy*-3-*di*-*O*-isopropylidène-1,2:5,6- $\alpha$ -D-allofuranose (14). Dans une suspension bien agitée de 16 g (300 mmol) d'NH<sub>4</sub>Cl et 13 g (200 mmol) de KCN dans 100 ml de DMF chauffée à 120-130°, on ajoute successivement 5 g (90 mmol) de KOH en pastilles et la moitié d'une solution de 10 g (35 mmol) de **1** dans 100 ml de DMF. Ces deux opérations sont faites très rapidement (30 s). Le mélange est agité 10 min à 120° avant une nouvelle addition de 5 g de KOH et 5 g de NH<sub>4</sub>Cl immédiatement suivie de l'addition rapide des 50 derniers ml de la solution de **1**. Après 5 min supplémentaires à 120°, le mélange est refroidi dans un bain de glace. Les sels minéraux sont éliminés par filtration et lavés avec 100 ml d'EtOH. Les solvants organiques sont évaporés sous pression réduite et le résidu repris par quatre portions de 50 ml d'Et<sub>2</sub>O. Cette phase étherée est extraite trois fois avec 100 ml d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1N à 0°. Les phases aqueuses acides sont lavées deux fois avec 50 ml d'AcOEt avant d'être portées à pH 12 avec NaOH. Quatre extractions avec 50 ml d'AcOEt suffisent à isoler tout l' amino-nitrile **14**, soit 2,4 g (24%). Le produit insoluble dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est constitué principalement de **2** et l'évaporation des phases organiques, après lavage par une solution de NaHCO<sub>3</sub>, laisse 2,7 g (27%) de produit difficilement cristallisable. Rf = 0,47 (solvant 1), 0,40 (solvant 2), 0,68 (solvant 3). - F. 81,1-81,9°.  $[\alpha]_D^{21} = +3,9^\circ$  ( $c = 0,3$ , CHCl<sub>3</sub>). - IR.: 3385 et 3315 (NH), 2235 (CN), 1580 (NH), 1385 et 1374 (CMe<sub>3</sub>). - RMN.: 5,90, d, 1 p., J<sub>1,2</sub> = 3,6 Hz (H-C(1)); 4,74, d, 1 p. (H-C(2)); 4,55-3,57, m, 4 p. (H-C(4), H-C(5), H<sub>a</sub>-C(6), H<sub>b</sub>-C(6)); 2,49-2,12, m, 2 p. échangeables par D<sub>2</sub>O (NH<sub>2</sub>); 1,56, 1,45, 1,37 et 1,25, 4 s, 4 × 3 p. (CMe<sub>3</sub>). - SM.: 43 (100), 101 (97), 59 (79), 96 (72), 99 (44), 41 (44), 85 (44), 58 (42), 126 (29), 100 (28), 269 (25) (M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>).

C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (284,314) Calc. C 54,92 H 7,09 N 9,85% Tr. C 54,89 H 7,14 N 9,74%

*Acéamido*-3-*C*-cyano-3-*désoxy*-3-*di*-*O*-isopropylidène-1,2:5,6- $\alpha$ -D-allofuranose (15). Obtenu à partir de **14** selon la méthode utilisée pour la synthèse de **3**. Quantités utilisées: 100 mg (0,35 mmol) de **14**, 1 ml Ac<sub>2</sub>O, 2 ml pyridine; rdt.: 110 mg (96%); solvant de recristallisation: Et<sub>2</sub>O, éther de pétrole. Rf = 0,28 (solvant 1), 0,15 (solvant 2), 0,60 (solvant 3). F. 132,8-134,5°.  $[\alpha]_D^{21} = -3,4^\circ$  ( $c = 0,3$ , CHCl<sub>3</sub>). - IR.: 3390 (NH), 1670 (amide I), 1520 (amide II), 1380 et 1370 (CMe<sub>3</sub>). - RMN.: 6,45-6,21, m, 1 p. (NH); 5,90, d, 1 p., J<sub>1,2</sub> = 3,6 Hz (H-C(1)); 5,38, d, 1 p. (H-C(2)); 4,65-3,69, m, 4 p. (H-C(4), H-C(5), H<sub>a</sub>-C(6), H<sub>b</sub>-C(6)); 2,06, s, 3 p. (acétyle); 1,52, 1,40 et 1,35, 3 s, 6, 3 et 3 p. (CMe<sub>3</sub>). - SM.: 43 (100), 79 (90), 52 (77), 45 (62), 60 (53), 101 (45), 51 (38), 50 (36), 59 (35), 42 (34)... 311 (14) (M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>).

C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (326,351) Calc. C 55,21 H 6,79 N 8,58% Tr. C 55,19 H 6,75 N 8,57%



*C-Cyano-3-désoxy-3-di-O-isopropylidène-1,2:5,6-trifluoracétamido-3- $\alpha$ -D-allofurannose* (16). 1 g (3,5 mmol) de **14** dissous dans 20 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre est traité à 0° par 5 ml de pyridine et 2 ml d'anhydride trifluoracétique. Le mélange réactionnel est abandonné 3 h à température ordinaire avant d'être versé sur 20 g de glace. Le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est isolé et le résidu aqueux extrait deux fois avec 10 ml de  $\text{CHCl}_3$ . Le mélange des phases organiques est extrait successivement par des solutions de HCl et  $\text{NaHCO}_3$  avant d'être lavé avec  $\text{H}_2\text{O}$  et évaporé à sec. Le résidu (1 g, rdt. 75%) est recristallisé dans  $\text{Et}_2\text{O}$ , éther de pétrole. Rf = 0,78 (solvant 1), 0,68 (solvant 2), 0,82 (solvant 3). F. 99-99,7°.  $[\alpha]_D^{25} = -8,9^\circ$  ( $c = 0,3$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). - IR.: 3370 (NH), 1743 (amide I), 1542 (amide II), 1380 et 1375 ( $\text{CMe}_2$ ). - RMN.: 7,40-7,13, m, 1 p. (NH); 5,96, d, 1 p.,  $J_{1,2} = 3,6$  Hz (H-C(1)); 5,36, d, 1 p. (H-C(2)); 4,68-3,72, m, 4 p. (H-C(4), H-C(5),  $\text{H}_a$ -C(6),  $\text{H}_b$ -C(6)); 1,52, 1,50, 1,39 et 1,36, 4 s, 4  $\times$  3 p. ( $\text{CMe}_2$ ). - SM.: 43 (100), 101 (86), 59 (74), 365 (69) ( $M^+ - \text{CH}_3$ ), 41 (35), 72 (24), 55 (24), 69 (23), 85 (19), 265 (19).

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_8$  (380,327) Calc. C 47,37 H 5,04 N 7,37% Tr. C 47,23 H 5,07 N 7,66%

*C-Carboxy-3-désoxy-3-O-isopropylidène-1,2-trifluoracétamido-3- $\alpha$ -D-allofurannose-3',5-lactone* (17). Obtenu à partir de **16** selon la méthode utilisée pour la synthèse de **5**. Quantités utilisées: 200 mg de **16** (0,53 mmol), 5 ml de chlorure d'isopropyle anhydre, 600 mg de  $\text{FeCl}_3$  ajoutés en trois portions de 200 mg; rendement: 120 mg, 66%; solvant de recristallisation:  $\text{Et}_2\text{O}$ , AcOEt. **17** est aussi produit à partir du dérivé monoisopropylidéné de **16** par la méthode utilisée pour la synthèse de **9**. Rf = 0,63 (solvant 1), 0,28 (solvant 2), 0,70 (solvant 3). F. 141,7-143,3°.  $[\alpha]_D^{25} = -11,4^\circ$  ( $c = 0,4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). - IR.: 3540 (OH), 3370 (NH), 1778 (CO lactone), 1718 (amide I), 1527 (amide II), 1379 et 1392 ( $\text{CMe}_2$ ). - RMN.: 6,03, d, 1 p.,  $J_{1,2} = 3,9$  Hz (H-C(1)); 4,98, d, 1 p. (H-C(2)); 4,88, d, 1 p.,  $J_{4,5} = 1,6$  Hz (H-C(4)); 4,67-4,45, m, 1 p. (H-C(5)); 4,07-3,83, m, 2 p. ( $\text{H}_a$ -C(6),  $\text{H}_b$ -C(6)); 2,63-2,37, m, 1 p. échangeable par  $\text{D}_2\text{O}$  (OH(6)), 1,56 et 1,44, 2 s, 2  $\times$  3 p. ( $\text{CMe}_2$ ). - SM.: 43 (100), 59 (85), 326 (31) ( $M^+ - \text{CH}_3$ ), 185 (29), 69 (21), 41 (13), 98 (13), 184 (12), 171 (11), 152 (11).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{F}_3\text{NO}_7$  (341,249) Calc. C 42,24 H 4,14 N 4,10% Tr. C 42,25 H 4,37 N 4,44%

*O-Acétyle-6-C-carboxy-3-désoxy-3-O-isopropylidène-1,2-trifluoracétamido-3- $\alpha$ -D-allofurannose-3',5-lactone* (18). Obtenu par acétylation de **17** selon la méthode utilisée pour la synthèse de **3**. Quantités utilisées: 200 mg (0,59 mmol) de **17**, 2 ml  $\text{Ac}_2\text{O}$ , 4 ml pyridine; rdt.: 66%; solvant de recristallisation:  $\text{Et}_2\text{O}$ , éther de pétrole. Rf = 0,61 (solvant 1), 0,45 (solvant 2), 0,75 (solvant 3). F. 105-106°.  $[\alpha]_D^{25} = +5,7^\circ$  ( $c = 0,4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). - IR.: 3380 (NH), 1785 (CO lactone), 1735 (CO ester), 1725 (amide I), 1512 (amide II), 1387 et 1370 ( $\text{CMe}_2$ ), 1220 (acétate). - RMN.: 6,05, d, 1 p.,  $J_{1,2} = 3,7$  Hz (H-C(1)); 4,85, d, 1 p.,  $J_{4,5} = 1,7$  Hz (H-C(4)); 4,82, d, 1 p. (H-C(2)); 4,65-4,29, m, 3 p. (H-C(5),  $\text{H}_a$ -C(6),  $\text{H}_b$ -C(6)); 2,10, s, 3 p. (acétyle); 1,60 et 1,48, 2 s, 2  $\times$  3 p. ( $\text{CMe}_2$ ). - SM.: 43 (100), 207 (47), 368 (38) ( $M^+ - \text{CH}_3$ ), 59 (37), 326 (18), 153 (11), 69 (10), 195 (8), 369 (7), 171 (7).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{F}_3\text{NO}_8$  (383,286) Calc. C 43,87 H 4,21 N 3,65% Tr. C 43,82 H 4,31 N 4,01%

*Di-O-acétyle-5,6-C-cyano-3-désoxy-3-O-isopropylidène-1,2-trifluoracétamido-3- $\alpha$ -D-allofurannose* (19). 200 mg (0,52 mmol) de **16** sont traités par 2 ml d'AcOH et 1 ml d' $\text{H}_2\text{O}$  à 40°. La réaction est suivie par CCM. Lorsque **16** a complètement disparu, l'acide est éliminé sous pression réduite. Le résidu est repris avec 1 ml d' $\text{Ac}_2\text{O}$  et 2 ml de pyridine. Après 24 h à température ordinaire, le mélange réactionnel est traité par 10 g de glace et extrait de la façon décrite pour **3**. Rdt.: 75%; solvant de recristallisation:  $\text{Et}_2\text{O}$ , éther de pétrole. Rf = 0,52 (solvant 1), 0,25 (solvant 2), 0,70 (solvant 3). F. 117-118,6°.  $[\alpha]_D^{25} = +49^\circ$  ( $c = 0,3$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). - IR.: 3260 (NH), 1770, 1752 et 1735 (CO), 1545 (amide II), 1388 et 1378 ( $\text{CMe}_2$ ), 1220 (acétate). - RMN.: 7,53-7,34, m, 1 p. échangeable par  $\text{D}_2\text{O}$  (NH); 6,03, d, 1 p.,  $J_{1,2} = 3,7$  Hz (H-C(1)); 5,27, m, 1 p.,  $J_{4,5} = 6,7$  Hz,  $J_{5,6a} = 3$  Hz,  $J_{5,6b} = 5,4$  Hz (H-C(5)); 5,25, d, 1 p. (H-C(2)); 4,63, dd, 1 p.,  $J_{6a,6b} = 13$  Hz ( $\text{H}_a$ -C(6)); 4,27, dd, 1 p. ( $\text{H}_b$ -C(6)); 4,24, d, 1 p. (H-C(4)); 2,10 et 2,07, 2 s, 2  $\times$  3 p. (acétyles); 1,53 et 1,37, 2 s, 2  $\times$  3 p. ( $\text{CMe}_2$ ). - SM.: 43 (100), 59 (56), 410 (31), 308 (26), 115 (26), 44 (14), 69 (14), 45 (14), 237 (13), 101 (12).

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_8$  (424,337) Calc. C 45,29 H 4,51 N 6,60% Tr. C 45,06 H 4,61 N 6,61%

*C-Carbamoyl-3-di-O-isopropylidène-1,2:5,6- $\alpha$ -D-allofurannose* (20). 1 g (3,5 mmol) de **1** est dissous dans 5 ml de EtOH contenant 1 ml d' $\text{H}_2\text{O}_2$  à 30%. A cette solution agitée à température ordinaire est ajouté 1 g de NaOH en pastilles. La réaction violente commence après 5 min en-

viron et le mélange entre en ébullition spontanément. Après refroidissement, le mélange réactionnel est filtré, le résidu minéral rincé avec 20 ml d'EtOH, puis neutralisé (HCl). Après une seconde filtration, 10 ml d'H<sub>2</sub>O sont ajoutés au filtrat. L'EtOH est éliminé par évaporation sous pression réduite et le résidu aqueux extrait trois fois avec 10 ml d'AcOEt. Les phases AcOEt, séchées sur MgSO<sub>4</sub>, abandonnent par évaporation 200 mg de produit cristallisant spontanément (rdt. 19%). Solvant de recristallisation: Et<sub>2</sub>O, AcOEt. Rf = 0,11 (solvant 1), 0,06 (solvant 2), 0,53 (solvant 3). F. 172,9-173,3°.  $[\alpha]_D^{25} = +23,2^\circ$  ( $c = 0,3$ , CHCl<sub>3</sub>). - IR.: 3410, 3380, 3303, 3260 et 3205 (OH, NH), 1663 (amide I), 1616 (amide II), 1381 et 1372 (CMe<sub>2</sub>). - RMN.: 6,95-6,60, *m*, 1 p. échangeable par D<sub>2</sub>O (NH); 6,04-5,66, *m*, 1 p. échangeable par D<sub>2</sub>O (NH); 5,96, *d*, 1 p.,  $J_{1,2} = 3,8$  Hz (H-C(1)); 4,59, *d*, 1 p. (H-C(2)); 4,33-3,74, *m*, 4 p. (H-C(4), H-C(5), H<sub>a</sub>-C(6), H<sub>b</sub>-C(6)); 3,32, *s*, 1 p. échangeable par D<sub>2</sub>O (OH(3)); 1,60, 1,43, 1,38 et 1,32, 4 *s*, 4 × 3 p. (CMe<sub>2</sub>). - SM.: 43 (100), 58 (100), 101 (100), 59 (78), 44 (70), 71 (65), 42 (58), 288 (57) (*M*<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>), 41 (44), 129 (43)... 303 (< 1) (*M*<sup>+</sup>).

C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>7</sub> (303,315) Calc. C 51,48 H 6,98 N 4,62% Tr. C 51,41 H 6,97 N 4,79%

*C-Carbamoyl-3-di-O-isopropylidène-1,2:5,6-α-D-glucofuranose* (21). Obtenu à partir de 2 avec la méthode utilisée pour la synthèse de 20. Mêmes quantités de réactifs; rdt.: 47%; solvant de recristallisation: Et<sub>2</sub>O, AcOEt. Rf = 0,18 (solvant 1), 0,07 (solvant 2), 0,47 (solvant 3). F. 172,7 à 173,4°.  $[\alpha]_D^{25} = +40^\circ$  ( $c = 0,4$ , CHCl<sub>3</sub>). - IR.: 3450, 3350, 3300 large, 3195 (OH, NH), 1675 (amide I), 1612 (amide II), 1385 et 1375 (CMe<sub>2</sub>). - RMN.: 6,84-6,51, *m*, 1 p. échangeable par D<sub>2</sub>O, (NH); 6,17-5,83 *m*, 1 p. échangeable par D<sub>2</sub>O (NH); 5,95, *d*, 1 p.,  $J_{1,2} = 3,5$  Hz (H-C(1)); 4,66-3,96, *m*, 5 p. dont 1 échangeable par D<sub>2</sub>O (H-C(4), H-C(5), H<sub>a</sub>-C(6), H<sub>b</sub>-C(6), OH(3)); 4,36, *d*, 1 p. H-C(2); 1,61, 1,37 et 1,30, 3 *s*, 3, 6 et 3 p. (CMe<sub>2</sub>). - SM.: 101 (100), 43 (93), 59 (74), 188 (72), 71 (63), 230 (61), 129 (45), 85 (39), 170 (37), 58 (32), 288 (30) (*M*<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>)... 303 (< 1) (*M*<sup>+</sup>).

C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>7</sub> (303,315) Calc. C 51,48 H 6,98 N 4,62% Tr. C 51,38 H 6,91 N 4,58%

*Amino-3-C-carbamoyl-3-désoxy-3-di-O-isopropylidène-1,2:5,6-α-D-allofuranose* (22). 100 mg (0,35 mmol) de 14 sont dissous dans 1 ml d'EtOH contenant 0,2 ml d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 30%. A cette solution refroidie à 0°, on ajoute 200 mg de NaOH en pastilles. La réaction est rapide et propre. Après 3 h à température ordinaire, 5 ml d'EtOH sont ajoutés et le mélange est filtré. EtOH est éliminé sous pression réduite après addition de 5 ml d'H<sub>2</sub>O. Le résidu aqueux est extrait trois fois avec 10 ml d'AcOEt. L'évaporation d'AcOEt laisse un résidu cristallin pesant 75 mg (rdt.: 70%). Solvant de recristallisation: Et<sub>2</sub>O. Rf = 0,07 (solvant 1), 0,05 (solvant 2), 0,40 (solvant 3). F. 152,9-154°.  $[\alpha]_D^{25} = +3,9^\circ$  ( $c = 0,3$ , CHCl<sub>3</sub>). - IR.: 3472, 3432, 3332, 3307, 3288 (NH), 1689, 1670 (amide I), 1585 (amide II), 1382 et 1370 (CMe<sub>2</sub>). - RMN.: 7,55-7,17, *m*, 1 p. échangeable par D<sub>2</sub>O (NH); 6,06-5,58, *m*, 1 p. échangeable par D<sub>2</sub>O (NH); 5,93, *d*, 1 p.,  $J_{1,2} = 3,6$  Hz (H-C(1)); 4,49, *d*, 1 p. (H-C(2)); 4,39-3,60, *m*, 4 p. (H-C(4), H-C(5), H<sub>a</sub>-C(6), H<sub>b</sub>-C(6)); 2,09-1,71, *m*, 2 p. échangeables par D<sub>2</sub>O (NH<sub>2</sub>), 1,54, 1,43, 1,34 et 1,29, 4 *s*, 4 × 3 p. (CMe<sub>2</sub>). - SM.: 258 (100), 86 (78), 101 (74), 43 (69), 114 (56), 42 (45), 100 (33), 287 (33) (*M*<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>), 58 (31), 200 (30)... 302 (< 1) (*M*<sup>+</sup>).

C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (302,329) Calc. C 51,65 H 7,33 N 9,27% Tr. C 51,33 H 7,32 N 9,13%

Ces recherches ont été faites dans les laboratoires du professeur A. Jacot-Guillarmod à qui nous adressons tous nos remerciements. Nous remercions aussi le professeur J. M. J. Tronchet de ses conseils et le professeur R. Tabacchi pour l'enregistrement des spectres et les utiles discussions que nous avons eues avec lui. Nous exprimons enfin notre reconnaissance à messieurs O. Wirz et J.-F. Sandoz et à mesdemoiselles A.-C. Wittwer et E. Courvoisier pour leur utile contribution pratique à ce travail.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. M. Bourgeois, Helv. 57, 2553 (1974).
- [2] J. M. Bourgeois, Helv. 56, 2879 (1973).
- [3] H. Grisebach, R. Schmid, Angew. Chem. 84, 192 (1972).
- [4] H. Yanagisawa, M. Kinoshita, S. Nakada, S. Umezawa, Bull. Soc. chim. Japan, 43, 246 (1970).
- [5] H. Yanagisawa, M. Kinoshita, S. Umezawa, Bull. Soc. chim. Japan, 44, 3399 (1971).
- [6] J. M. Bourgeois, Thèse de Doctorat ès Sciences n° 1562, Université de Genève 1973.
- [7] J. M. J. Tronchet, J. M. Bourgeois, Carbohydrate Res. 29, 373 (1973).
- [8] D. C. Baker, D. K. Brown, D. Horton, R. G. Nichol, Carbohydrate Res. 32, 299 (1974).