

## 228. Détermination de la configuration de glycosylaziridines par dichroïsme circulaire

Note de laboratoire

par Jean M.J. Tronchet, Eva Winter-Mihaly, Mohamed A.M. Massoud, Olivier R. Martin,  
Françoise Barbalat-Rey, Joëlle Ojha-Poncet et Josiane Giust

Institut de Chimie Pharmaceutique de l'Université, 30, quai Ernest Ansermet, CH-1211 Genève 4

(5. VIII. 81)

### CD.-Based Configurational Assignments of Glycosylaziridines

#### Summary

The relationship between CD.-curves and the configuration of the *trans*-2-benzoyl-3-phenylaziridines was known. By studying a series of *cis*- and *trans*-2-glycosyl-3-benzoylaziridines we have shown that CD. allows the assignment of the configuration at *both* asymmetric C-atoms. As benzoylaziridines can easily be obtained from cyano- or alkoxy-carbonylaziridines without configurational change, the absolute configuration of these last two classes of compounds can also be assessed by this method.

Nous avons décrit [1] un certain nombre d'exemples de réactions de formation de glycosylaziridines à partir de dérivés d'halogénoénoses [2] [3] portant un reste cyano, acyle ou alkoxy-carbonylé geminé avec l'atome d'halogène (*Schéma 1*).

La configuration relative des deux nouveaux atomes de carbone asymétriques formés est facile à établir par <sup>1</sup>H-RMN. ( $J(\alpha, \beta)_{cis}$  de l'ordre de 5 à 7 Hz,  $J(\alpha, \beta)_{trans}$  2 à 3,5 Hz) mais leur configuration absolue ne peut être déterminée, sauf dans de rares cas particuliers, que par diffraction des rayons X ou par des méthodes chiroptiques. Une détermination cristallographique obtenue grâce à l'obligeance du Dr G. Rihs (*Ciba-Geigy S.A.*, Bâle) nous a indiqué la structure de **1** (*Schéma 3*) [4] mais nous souhaitons également connaître la configuration absolue d'aziridines portant d'autres substituants telles les cyanoaziridines **2-16** [1] et **17-20** [4], les alkoxy-

*Schéma 1*

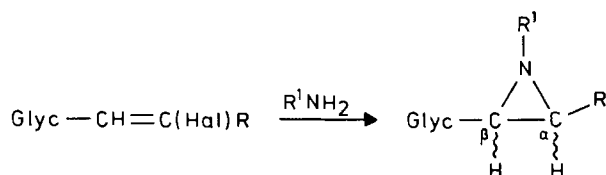
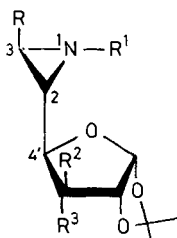
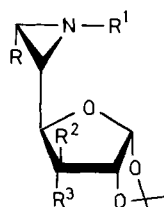
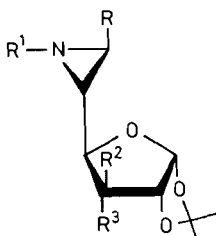


Schéma 2<sup>a)</sup>

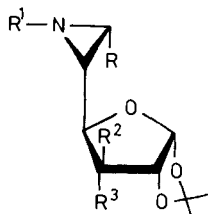
- 2 R = CN, R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = OMe  
 8 R = CN, R<sup>1</sup> = Bn, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H  
 11 R = CN, R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = H, R<sup>2</sup> = OMe  
 13 R = CN, R<sup>1</sup> = Bn, R<sup>2</sup> = OMe, R<sup>3</sup> = H



- 3 R = CN, R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = OMe  
 6 R = CN, R<sup>1</sup> = Bn, R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = OMe  
 9 R = CN, R<sup>1</sup> = Bn, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H  
 12 R = CN, R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = H, R<sup>2</sup> = OMe  
 14 R = CN, R<sup>1</sup> = Bn, R<sup>2</sup> = OMe, R<sup>3</sup> = H  
 15 R = CN, R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = OMe, R<sup>3</sup> = H  
 16 R = CN, R<sup>1</sup> = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = OMe, R<sup>3</sup> = H  
 26 R = Bz, R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = OMe, R<sup>3</sup> = H  
 31 R = Bz, R<sup>1</sup> = Bn, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H  
 32 R = Bz, R<sup>1</sup> = Bn, R<sup>2</sup> = OMe, R<sup>3</sup> = H



- 4 R = CN, R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = OMe  
 24 R = Bz, R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = OMe, R<sup>3</sup> = H  
 28 R = Bz, R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = OMe



- 5 R = CN, R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = OMe  
 7 R = CN, R<sup>1</sup> = Bn, R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = OMe  
 10 R = CN, R<sup>1</sup> = Bn, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H  
 27 R = Bz, R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = OMe, R<sup>3</sup> = H  
 29 R = Bz, R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = OMe  
 30 R = Bz, R<sup>1</sup> = Bn, R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = OMe

<sup>a)</sup> Bn = Benzyle, Bz = Benzoyle.

carbonylaziridines **21–23** [4] et les benzoylaziridines **24** [1] et **25** [4] (Schémas 2 et 3). Pour les benzoylaziridines *cis*-**26** et **27** [5], préparées par réarrangement thermique des glycosyl-3-méthyl-2-phényl-5-*A*<sup>4</sup>-isoxazolines correspondantes, leur configuration avait été déduite de l'étude chiroptique de précurseurs et d'arguments mécanistiques [5] (voir aussi [6] pour un exemple voisin).

*N. Furukawa et al.* [7] ont établi de façon définitive que la benzoyl-2-phényl-3-aziridine *trans* présentait en dichroïsme circulaire trois bandes à 232, 263 et 315 nm d'ellipticité respectivement positive, négative et négative pour l'énantiomère *2R*. Ces trois bandes que, par commodité, nous appellerons respectivement A, B et C se retrouvent dans les benzoylaziridines *trans* **24** et **25**. Les benzoylaziridines *cis* **26** (*3R*) et **27** (*3S*) présentent également trois bandes A, B et C pour des longueurs d'onde légèrement différentes de celles de leurs isomères *trans*. Pour une configuration donnée de l'atome de carbone portant le reste benzoyle, les ellipticités des

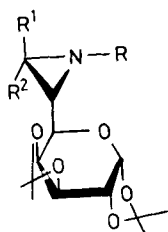


Schéma 3

<b>1</b>	R = H, R <sup>1</sup> = COOMe, R <sup>2</sup> = H	<b>21</b>	R = H, R <sup>1</sup> = COOEt, R <sup>2</sup> = H
<b>17</b>	R = R <sup>1</sup> = H, R <sup>2</sup> = CN	<b>22</b>	R = H, R <sup>1</sup> = H, R <sup>2</sup> = COOEt
<b>18</b>	R = Bn, R <sup>1</sup> = H, R <sup>2</sup> = CN	<b>23</b>	R = H, R <sup>1</sup> = H, R <sup>2</sup> = COOMe
<b>19</b>	R = R <sup>1</sup> = H, R <sup>2</sup> = CN	<b>25</b>	R = H, R <sup>1</sup> = Bz, R <sup>2</sup> = H
<b>20</b>	R = Bn, R <sup>1</sup> = CN, R <sup>2</sup> = H	<b>33</b>	R = Bn, R <sup>1</sup> = H, R <sup>2</sup> = Bz

bandes A et C sont de même signe que dans la série *trans* mais la bande B possède ici le même signe que la bande A (et non pas celui de la bande C comme dans la série *trans*). Cette observation semble tout à fait générale, le phénomène étant indépendant de la nature des autres substituants fixés sur la benzoylaziridine, et permet, du même coup, de déterminer la configuration absolue des deux atomes de carbone asymétriques des benzoylaziridines que nous avons préparées.

Les DC. des cyanoaziridines **2-20** ont été enregistrés mais il a parfois été impossible d'obtenir des valeurs fiables d'ellipticité, la bande principale apparaissant à faible longueur d'onde dans une zone où un bruit de fond important se manifeste souvent. Même dans les cas, de loin les plus nombreux, où les mesures ont pu être effectuées dans de bonnes conditions, aucune corrélation claire n'a pu être établie entre ellipticité et configuration.

Dans ces conditions, nous avons dû nous résoudre, pour déterminer la configuration des cyanoaziridines, à transformer certains de ces composés en benzoylaziridines correspondantes. L'opération a été effectuée à l'aide de bromure de phénylmagnésium. Elle a porté sur de petits échantillons et a été conduite à la température la plus basse possible, sans consommer la totalité du produit de départ et sacrifiant ainsi le rendement à la conservation intégrale de la configuration

Tableau. Données de dichroïsme circulaire<sup>a)</sup> ( $[\lambda, \theta]$ ) des aziridines **1** et **21-33**

Composé	Configuration <sup>b)</sup>	Bande A	Bande B	Bande C	Autres bandes	
<b>1</b>	2 <i>S</i> , 3 <i>S</i>				216 (+ 825)	232 (- 525)
<b>21</b>	2 <i>S</i> , 3 <i>S</i>				213 (+ 1565)	234 (- 535)
<b>22</b>	2 <i>S</i> , 3 <i>R</i>				205 (- 1465)	270 (- 280)
<b>23</b>	2 <i>S</i> , 3 <i>R</i>				204 (- 980)	240 (- 60)
<b>24</b>	2 <i>R</i> , 3 <i>R</i>	240 (+ 9400)	263 (- 2380)	344 (- 2400)		
<b>25</b>	2 <i>S</i> , 3 <i>S</i>	242 (- 74000)	282 (+ 4900)	315 (+ 7000)		
<b>26</b>	2 <i>S</i> , 3 <i>R</i>	253 (+ 18000)	277 (+ 3990)	330 (- 1600)	235 (+ 2550)	
<b>27</b>	2 <i>R</i> , 3 <i>S</i>	248 (- 23300)	293 (- 500)	328 (+ 1300)	222 (- 7000)	
<b>28</b>	2 <i>R</i> , 3 <i>R</i>	240 (+ 6100)	261 (- 3670)	317 (+ 1000)	350 (- 1130)	
<b>29</b>	2 <i>R</i> , 3 <i>S</i>	250 (- 18300)	291 (- 600)	329 (+ 1040)	230 (- 3800)	
<b>30</b>	2 <i>R</i> , 3 <i>S</i>	249 (- 32200)	294 (- 33)	327 (+ 190)	213 (- 13000)	
<b>31</b>	2 <i>S</i> , 3 <i>R</i>	253 (+ 15200)	295 (+ 635)	330 (- 865)		
<b>32</b>	2 <i>S</i> , 3 <i>R</i>	257 (+ 11800)	285 (+ 3480)	330 (- 1110)	235 (+ 2800)	
<b>33</b>	2 <i>S</i> , 3 <i>R</i>	253 (+ 11700)	292 (+ 550)	332 (- 1270)	360 (- 195)	370 (+ 120)

a) En solution dans EtOH.

b) Au niveau des deux atomes de carbone asymétriques du cycle aziridine.

d'origine. De cette manière les cyanoaziridines **15**, **4**, **5**, **7**, **9**, **14** et **18** ont été transformées en les benzoylaziridines **26** et **28-33**. Compte tenu du fait que chacune des déterminations de leur DC. respectif prouve la configuration de deux composés et que, d'autre part, sur la base des structures ainsi établies, des règles relatives à la stéréochimie de la formation des aziridines apparaissent [1] [4], on peut considérer comme prouvées les structures des cyanoaziridines **2-20**.

La saponification (LiOH) de **1**, suivie d'un traitement au phényl-lithium selon [8] fournit **25**, ce qui confirme la configuration, établie par DC. de nos benzoylaziridines. Les DC. des deux aziridines *trans* **1** et **21** sont très semblables (1 bande positive à 213-216 nm, 1 bande négative à 232-234 nm) ce qui indique que leur configuration est identique. Leurs analogues *cis* **23** et **22** dont la configuration en C(3) est établie [9] par le DC. de l' $\alpha$ -hydroxyester obtenu par ouverture stéréosélective du cycle, présentent deux bandes négatives, l'une à env. 205 nm, l'autre à 240-270 nm. Dans ce cas également le DC. indique donc la configuration de deux atomes de carbone asymétriques. Les valeurs de DC. des composés **1** et **21-33** sont rassemblées dans la *Tableau*.

Nous remercions le *Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique* d'un subside, le Prof. A. Buchs et Melle O. Clerc de l'enregistrement des SM. et le Dr K. Eder de la réalisation des analyses élémentaires. Nos chaleureux remerciements vont au Dr G. Rihs et à ses collaborateurs de *Ciba-Geigy S.A.* à Bâle qui ont effectué l'étude cristallographique de **1**.

### Partie expérimentale

#### 1. Généralités. - Voir [3].

**2. Préparation de benzoyl-3-glycosyl-2-aziridines.** - 2.1. *Préparation des (2S,3R)-benzoyl-3-(O-isopropylidène-1',2'-O-méthyl-3'-a-D-xylo-tétrofurannosyl-4')-2-méthyl-1-aziridine (26)*. A une solution de **15** (125 mg, 0,49 mmol) dans Et<sub>2</sub>O (10 ml), on ajoute à -70°, sous N<sub>2</sub>, une solution dans Et<sub>2</sub>O (3 ml) de bromure de phénylmagnésium préparé à partir de Mg (13,5 mg, 0,56 m-at-g) et de bromobenzène (63  $\mu$ l, 0,6 mmol). On laisse la température atteindre 15°, ajoute de la glace (5 g), lave (solution aqueuse saturée de NH<sub>4</sub>Cl (5 ml), puis H<sub>2</sub>O (2  $\times$  5 ml)), sèche (MgSO<sub>4</sub>) et concentre la phase organique. Une CC. préparative (Et<sub>2</sub>O) fournit 40 mg (32%) de **15** et 50 mg (31%, 45% par rapport au produit de départ consommé) de **26**, identique à un échantillon authentique [5].

2.2. *Préparation de (2R,3R)-benzoyl-3-(O-isopropylidène-1',2'-O-méthyl-3'-a-D-ribo-tétrofurannosyl-4')-2-méthyl-1-aziridine (28)*. A une solution de **4** (40 mg, 0,16 mmol) dans Et<sub>2</sub>O (4 ml) on ajoute à 0° une solution de PhMgBr (0,4 mmol) dans Et<sub>2</sub>O (1 ml). On porte 10 min. à 20°, traite comme décrit sous 2.1 et obtient 22 mg (41%) de **28** contaminé par des traces de **4** mais suffisamment pur pour fournir des données de DC. significatives: sirop, Rf 0,3 (Et<sub>2</sub>O). - IR. (film): 1370 et 1677 (C=O), 1387 et 1376 (CMe<sub>2</sub>).

2.3. *Préparation de (2R,3S)-benzoyl-3-(O-isopropylidène-1',2'-O-méthyl-3'-a-D-ribo-tétrofurannosyl-4')-2-méthyl-1-aziridine (29)*. On traite **5** (100 mg, 0,39 mmol) comme décrit sous 2.1 sauf que le milieu réactionnel est chauffé 3 h à 30°, 50 min. à 45° puis maintenu 16 h à 5°; on obtient ainsi 98 mg d'un mélange de **5** et **29** dont **29** (40 mg, 32,5%) est obtenu par CC. préparative (CHCl<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>OH 10:1): Rf 0,15 (Et<sub>2</sub>O), F. 116,3-118,2°,  $[\alpha]_D^{25} = -12,9^\circ$  ( $c = 0,7$ , CHCl<sub>3</sub>). - UV. (EtOH): 210 (5650), 247 (6670). - IR. (film): 1735 et 1700 (C=O), 1385 et 1378 (CMe<sub>2</sub>). - <sup>1</sup>H-RMN.: 1,29 et 1,45 (2 s, 2  $\times$  3 H, 2 CMe<sub>2</sub>); 2,15 (t, J(2,3) = 7,0, J(2,4') = 6,0, 1 H, H-C(2)); 2,58 (s, 3 H, MeN); 2,84 (d, 1 H, H-C(3)); 3,44 (s, 3 H, MeO); 3,62 (d  $\times$  d, J(2',3') = 4,3, J(3',4') = 8,9, 1 H, H-C(3')); 4,12 (d  $\times$  d, 1 H, H-C(4')); 4,60 (t, J(1',2') = 3,5, 1 H, H-C(2')); 5,53 (d, 1 H, H-C(1')); 7,18-7,54 et 8,00-8,05 (2 m, 3 et 2 H, Ph). - SM.: 333 (4, M<sup>+</sup>) ... 318 (13, M<sup>+</sup> - Me<sup>+</sup>), 173 (10), 160 (72), 112 (17), 105 (11), 97 (8), 91 (12), 85 (10), 84 (14), 77 (100).

C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>5</sub> (333,38) Calc. C 64,85 H 6,95 N 4,20% Tr. C 64,89 H 7,02 N 4,32%

2.4. *Préparation de (2R,3S)-benzoyl-3-benzyl-1-(O-isopropylidène-1',2'-O-méthyl-3'-a-D-ribo-tétrafuranosyl-4')-3-aziridine (30)*. Traités à 20° pendant 20 min. comme décrit sous 2.1 95 mg (0,29 mmol) de **7** fournissent un mélange de **7** et de **30** (rendement en **30** 62% compte tenu de **7** non consommé) dont on isole après de multiples cristallisations 9 mg de **30** pur: Rf 0,5 (Et<sub>2</sub>O), F. 113,5-115,0°. - UV. (EtOH): 211 (11400), 247 (12000). - IR. (film): 1726 et 1688 (C=O), 1387 et 1377 (CMe<sub>2</sub>). - <sup>1</sup>H-RMN.: 1,30 et 1,45 (2 s, 2 × 3 H, CMe<sub>2</sub>); 2,32 (d × d, J(2,3)=6,8, J(2,4')=5,6, 1 H, H-C(2)); 3,04 (d, 1 H, H-C(3)); 3,28 (s, 3 H, MeN); 3,53 (d × d, J(2',3')=4,2, J(3',4')=8,7, 1 H, H-C(3')); 3,67 (d, J=12,9, 1 H, H<sub>a</sub>-CPh); 3,87 (d, 1 H, H<sub>b</sub>-CPh); 4,08 (d × d, 1 H, H-C(4')); 4,57 (d × d, J(1',2')=3,2, 1 H, H-C(2')); 5,52 (d, 1 H, H-C(1')); 7,32-8,02 (m, 10 H, 2 Ph). - SM.: 394 (2,5, M<sup>+</sup> - Me<sup>-</sup>) ... 237 (22), 236 (100), 188 (10), 149 (7), 105 (34), 91 (26), 87 (5), 85 (5), 77 (7), 71 (4).

C<sub>24</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>5</sub> (409,49) Calc. C 70,40 H 6,65 N 3,42% Tr. C 70,31 H 6,80 N 3,50%

2.5. *Préparation de (2S,3R)-benzoyl-3-benzyl-1-(désoxy-3'-O-isopropylidène-1',2'-a-D-érythro-tétrafuranosyl-4')-2-aziridine (31)*. Traités par PhMgBr (0,96 mmol) comme décrit sous 2.1 72 mg (0,24 mmol) de **9** fournissent 35 mg (38,5%) de **31** pur: Rf 0,65 (Et<sub>2</sub>O), sirop, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +35° (c=1,4, CHCl<sub>3</sub>). - UV. (EtOH): 212 (780), 248 (1100). - IR. (film): 1730 et 1685 (C=O), 1387 et 1377 (CMe<sub>2</sub>). - <sup>1</sup>H-RMN.: 1,26 et 1,40 (2 s, 2 × 3 H, CMe<sub>2</sub>); 1,56 (m, J(2',3'exo)=4,4, J(3'exo,3'endo)=13,5, J(3'exo,4')=10,7, 1 H, H<sub>exo</sub>-C(3')); 1,82 (d × d, J(3'endo,4')=4,4, 1 H, H<sub>endo</sub>-C(3')); 2,22 (t, J(2,3)=7,0, J(2,4')=7,6, 1 H, H-C(2)); 3,03 (d, 1 H, H-C(3)); 3,47 (d, J=13,7, H<sub>a</sub>-CPh); 4,07 (d, 1 H, H<sub>b</sub>-CPh); 4,16 (m, 1 H, H-C(4')); 4,60 (t, J(1',2')=3,8, 1 H, H-C(2')); 5,76 (d, 1 H, H-C(1')); 7,25-7,55 et 7,87-7,97 (2 m, 8 et 2 H, 2 Ph). - SM.: 364 (2, M<sup>+</sup> - Me<sup>-</sup>) ... 279 (8), 236 (10), 167 (12), 149 (100), 105 (14), 85 (8), 83 (10), 77 (12), 59 (8), 57 (15).

C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>4</sub> (379,46) Calc. C 72,80 H 6,64 N 3,69% Tr. C 72,71 H 6,88 N 3,47%

2.6. *Préparation de (2S,3R)-benzoyl-3-benzyl-1-(O-isopropylidène-1',2'-O-méthyl-3'-a-D-xylo-tétrafuranosyl-4')-aziridine (32)*. Le traitement de 50 mg (0,15 mmol) de **14** par PhMgBr (0,6 mmol), comme décrit sous 2.1 fournit 53 mg (85,5%) de **32**: Rf 0,7 (Et<sub>2</sub>O), F. 125,2-126,8°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +31,2 (c=0,8, CHCl<sub>3</sub>). - UV. (EtOH): 212 (11000), 248 (13000). - IR. (KBr): 1735 et 1685 (C=O), 1386 et 1375 (CMe<sub>2</sub>). - <sup>1</sup>H-RMN.: 1,27 et 1,40 (2 s, 2 × 3 H, CMe<sub>2</sub>); 2,51 (t, J(2,3)=7,3, J(2,4')=7,6, 1 H, H-C(2)); 3,13 (d, 1 H, H-C(3)); 3,19 (s, 3 H, MeO); 3,29 (d, J(3',4')=3,8, 1 H, H-C(3')); 3,40 (d, J=13,8, H<sub>a</sub>-CPh); 4,10 (d × d, 1 H, H-C(4')); 4,20 (d, 1 H, H<sub>b</sub>-CPh); 4,47 (d, J(1',2')=3,8, 1 H, H-C(2')); 5,93 (d, 1 H, H-C(1')); 7,20-7,56 et 7,90-8,01 (2 m, 8 et 2 H, 2 Ph). - SM.: 409 (2, M<sup>+</sup>), 394 (4, M<sup>+</sup> - Me<sup>-</sup>) ... 236 (100), 167 (7), 149 (19), 121 (11), 91 (19), 71 (6), 70 (5), 69 (5), 57 (9), 55 (5).

C<sub>24</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>5</sub> (409,49) Calc. C 70,40 H 6,65 N 3,42% Tr. C 70,31 H 6,86 N 3,48%

2.7. *Préparation de (2S,3R)-benzoyl-3-benzyl-1-(di-O-isopropylidène-[1',2':3',4']-a-D-galacto-pentopyranosyl-5')-2-aziridine (33)*. Le traitement de **18** (77 mg, 0,2 mmol) pendant 3,5 h à 30° par PhMgBr (0,23 mmol) fournit 38,5 mg (50%) de **18** pur et 42 mg d'un mélange de **18** et **33** d'où l'on isole 12 mg (26% par rapport à **18** consommé) de **33**: Rf 0,45 (Et<sub>2</sub>O/hexane 1:1), F. 137,3-138,3°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -17,1° (c=1,2, CHCl<sub>3</sub>). - UV. (EtOH): 212 (9300), 248 (6200). - IR. (film): 1730 et 1680 (C=O), 1385 et 1374 (CMe<sub>2</sub>). - <sup>1</sup>H-RMN.: 1,25, 1,31, 1,50 et 1,51 (4 s, 4 × 3 H, 2 CMe<sub>2</sub>); 2,55 (t, J(2,3)=6,7, J(2,5')=8,4, 1 H, H-C(2)); 3,08 (d, 1 H, H-C(3)); 3,47 (d, J=14,4, H<sub>a</sub>-CPh); 3,80 (d × d, J(4',5')=1,8, 1 H, H-C(5')); 3,90 (d, 1 H, H<sub>b</sub>-CPh); 4,20 (d × d, J(3',4')=7,7, 1 H, H-C(4')); 4,21 (d × d, J(2',3')=2,4, J(1',2')=5,0, 1 H, H-C(2')); 4,40 (d × d, 1 H, H-C(3')); 5,53 (d, 1 H, H-C(1')); 7,18-7,54 et 7,88-8,0 (2 m, 8 et 2 H, 2 Ph). - SM.: 450 (21, M<sup>+</sup> - Me<sup>-</sup>), 386 (49), 372 (23), 371 (100), 328 (18), 241 (15), 237 (49), 236 (95), 157 (16), 91 (77).

C<sub>27</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>6</sub> (465,47) Calc. C 69,68 H 6,66 N 3,01% Tr. C 69,73 H 6,84 N 3,10%

2.8. *Transformation de 1 en 25*. A une suspension de **1** (329 mg, 1 mmol) dans H<sub>2</sub>O (3 ml), on ajoute LiOH · H<sub>2</sub>O (42 mg, 1 mmol), maintient 16 h à 20°, évapore le solvant et sèche le résidu par co-évaporation avec du toluène (3 × 5 ml). Le résidu (312 mg) est trituré dans l'éther et séché sous vide à 40°. A une suspension de ce sel de lithium (300 mg) dans MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe (2 ml) on ajoute à 0° une solution 1,4M de PhLi (0,57 ml, 0,8 mmol) dans benzène/Et<sub>2</sub>O 7:3 puis après 1 h 0,57 ml de la même solution de PhLi. On agite 2,5 h à 0° ajoute une solution aqueuse saturée de NaCl (15 ml), extrait au CHCl<sub>3</sub> (5 × 10 ml), sèche (MgSO<sub>4</sub>), évapore le solvant ce qui fournit après CC. sèche (AcOEt/hexane 1:1) 108,5 mg (38,6%) de **25**, identique à un échantillon authentique [4].

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] *J.M.J. Tronchet & O.R. Martin*, *Helv. Chim. Acta* 59, 945 (1976); *J.M.J. Tronchet, F. Habashi, O.R. Martin, A.-P. Bonenfant, B. Baehler & J.-B. Zumwald*, *ibid.* 62, 894 (1979); *O.R. Martin*, «Nouvelles voies d'accès à des analogues de C-nucléosides, synthèse de sucres porteurs du synthon gem-cyano (ou acyl)-halogénoéthényle et étude de leur réactivité face aux mono- et binucléophiles. Thèse de Doctorat ès Sciences No 1962, Université de Genève 1980; *J.M.J. Tronchet & O.R. Martin*, *Carbohydr. Res.* 96 (1981), sous presse.
- [2] *J.M.J. Tronchet & O.R. Martin*, *Carbohydr. Res.* 85, 187 (1980).
- [3] *J.M.J. Tronchet & M.A.M. Massoud*, *Helv. Chim. Acta* 62, 1632 (1979).
- [4] *J.M.J. Tronchet & M.A.M. Massoud*, manuscrit en préparation.
- [5] *E. Mihaly*, «Nitrones et radicaux libres nitroxydes dérivés de sucres», Thèse de Doctorat ès Sciences No 1715, Université de Genève 1975; *J.M.J. Tronchet & E. Winter-Mihaly*, manuscrit en préparation; *J.M.J. Tronchet & E. Mihaly*, *Helv. Chim. Acta* 55, 1266 (1972).
- [6] *H. Paulsen & M. Budzis*, *Chem. Ber.* 107, 2009 (1974).
- [7] *N. Furukawa, T. Yoshimura, M. Ohtsu, T. Akasaka & S. Oae*, *Tetrahedron* 36, 73 (1980).
- [8] *J.A. Deyrup & C.L. Mayer*, *J. Org. Chem.* 35, 3424 (1970).
- [9] *J.M.J. Tronchet & M.A.M. Massoud*, résultats non publiés.