

## 273. Action de nucléophiles simples sur un bromoénuronitrile, précurseur et équivalent synthétique partiel d'un ynuronitrile<sup>1)</sup>

par Jean M.J. Tronchet et Olivier R. Martin

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

(7. X. 81)

---

### Reactions of Mononucleophiles with a Bromoenuronitrile, Precursor and Partial Synthetic Equivalent of an Ynuronitrile

#### Summary

Several mononucleophiles (bases) have been reacted with one or the other of the geometrical isomers of the bromoenuronitrile **1**. Depending on the nucleophile and the conditions, many different mechanistic pathways were followed, f. ex.: with  $\text{OH}^-$ , stereospecific elimination from (*Z*)-**1** leading to **2**, with  $\text{N}_3^-$  and  $\text{F}^-$ , stereospecific *E-A<sub>N</sub>* reactions leading from (*Z*)-**1** to (*Z*)-**8** and (*Z*)-**12** respectively, with  $\text{PhCH}_2\text{SH}$ , conjugate nucleophilic addition to **7**, with  $\text{Me}_2\text{NH}$ , conjugate nucleophilic addition followed by a *S<sub>N</sub>2* to **11**, as well as several cases of nonstereoselective, probably *A<sub>N</sub>-E*, reactions leading to **3**, **6**, **9** and **10**. In spite of their diversified reactivity, bromoenuronitriles like **1**, partial synthetic equivalent of **2**, constitute useful synthetic intermediates.

---

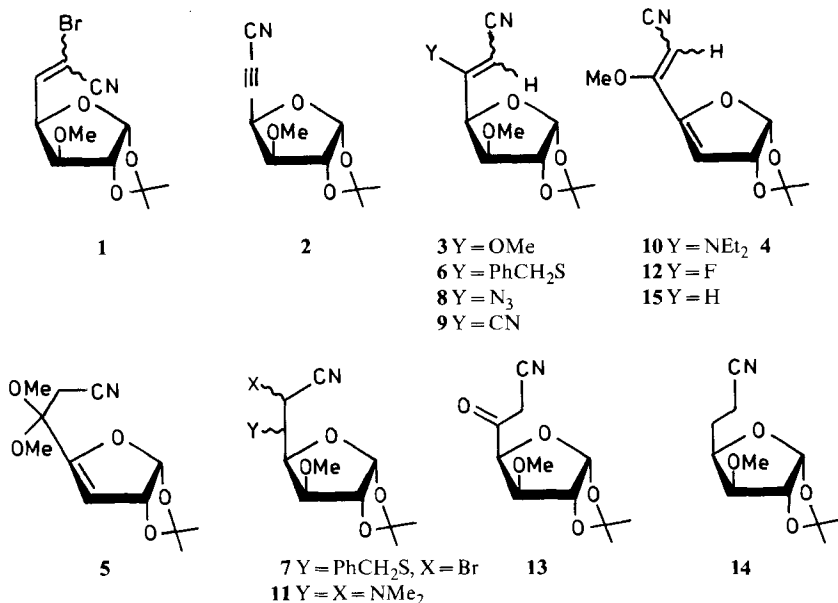
La notion d'équivalent synthétique est très utile en chimie organique. De telles espèces chimiques ne se comportent néanmoins jamais exactement comme les molécules dont elle sont l'équivalent et leur réactivité est souvent, sous certains aspects, différente et complémentaire de celle de ces dernières.

Nous avons décrit [1] les isomères (*Z*) et (*E*) de **1** ainsi que leurs analogues fluorés, chlorés et iodés. Les bromocyanoénoses comme **1** constituent des intermédiaires de synthèse intéressants et nous avons rapporté leur utilisation pour la préparation de dérivés C-glycosyliques: glycosylisoxazoles, glycosylpyrazoles, glycosylfurannes, glycosylthiophènes et glycosylpyrimidines [3], ces bromocyanoénoses se comportant alors comme équivalents synthétiques de l'ynuronitrile **2**, glycosylaziridines, glycosyldithiannes, glycosyloxathiannes et glycosylpiperazines [4], ces composés empruntant des voies réactionnelles spécifiques qui ne pourraient l'être par **2**.

---

<sup>1)</sup> Utilisation d'ylures du phosphore en Chimie des sucres XXXI; XXX: [1]. La matière de cette communication constitue une partie de la thèse de Doctorat ès Sciences de O. R. M [2].

Scheme



Dans la présente communication, nous décrivons l'action de nucléophiles (bases) simples sur les sucres insaturés (*Z*)-**1** et (*E*)-**1** en essayant, en particulier, de déterminer dans quelle mesure les isomères de **1** constituent des équivalents synthétiques de **2**. Bien que des échantillons purs de chacun des isomères de **1** aient été obtenus, nous utilisons, pour des raisons pratiques, dans cette étude (*E*)-**1** à l'état pur mais (*Z*)-**1** sous forme d'un mélange (> 3:1) de (*Z*)-**1** et (*E*)-**1**. Les résultats obtenus en opposant ces corps à différents mononucléophiles sont rassemblés dans le *Tableau 1*. Les cyanoénamines **10**, instables, sont facilement hydrolysées en **13**. L'action de l'hydrate d'hydrazine sur **1** fournit l'urononitrile saturé **14** (20%) tandis que sous l'action d'un autre réducteur (Zn/HOAc) (*E*)-**1** et (*Z*)-**1** fournissent presque exclusivement (*Z*)-**15** et (*E*)-**15**, respectivement.

La configuration *Z* ou *E* des énoles obtenus est établie par RMN. Des facteurs orbitales [5] favorisent la conformation des énononitriles dans laquelle la double liaison C(5),C(6) éclipe la liaison C(4)-O. Lorsque le groupement cyano de ces composés se trouve en *cis* de la liaison C(4),C(5), ce phénomène est contrarié par effet de gênes stériques. Ainsi, la configuration *Z* ou *E* des énononitriles a une influence sur la conformation au niveau de la liaison  $\sigma$  C(4),C(5), ce qui se marque en particulier par la valeur de la constante de couplage allylique  $^4J(4,6)$ , plus élevée pour l'isomère dans lequel le groupe CN et la liaison C(4),C(5) sont en *trans* que dans le cas contraire. La présence en C(5) d'un groupement électro-donneur par résonance diminue l'importance de cet effet sans toutefois l'annuler, de sorte qu'il est toujours utilisable comme le montre le *Tableau 2*. Si l'on considère également les effets de déblindage des substituants en C(5) et C(6) sur H-C(3), H-C(4) et H-C(6), il est facile d'attribuer sans ambiguïté une configuration *E* ou *Z* à chacun des isomères.

res, de **3**, **4**, **6**, **8**, **9**, **10** et **12**. Pour faciliter les comparaisons, nous avons également fait figurer dans le *Tableau 2* quelques paramètres de RMN. des deux isomères de **15** [1]. La configuration en C(5) et C(6) des urononitriles **7** et **11** est inconnue. En ce qui concerne le mécanisme de ces réactions, on peut faire les propositions suivantes.

Tableau 1. Action de mononucléophiles sur (E)- et (Z)-**1**

| Isomère | Nucléophile          | Conditions de réaction  | Produits principaux obtenus (rendements) <sup>a)</sup>  |
|---------|----------------------|---|---|
| Z       | NaOH                 | THF/H <sub>2</sub> O, 20°, 2 h  | <b>2</b> (66%) <sup>b)</sup>  |
| E       | NaOH                 | THF/H <sub>2</sub> O, 20°, 24 h   | (E)- <b>1</b>   |
| E       | NaOMe                | MeOH/NaOH (9 mol-équiv.), 20°, 1,5 h  | (Z)- <b>3</b> (75%) + (E)- <b>3</b> (5%)  |
| Z       | NaOMe                | MeOH/NaOH (9 mol-équiv.), 20°, 1,5 h  | (Z)- <b>3</b> (75%) + (E)- <b>3</b> (5%)  |
| Z + E   | NaOMe                | Me <sub>2</sub> SO, 20°, 10 min.  | (E)- <b>4</b> (45%) + (Z)- <b>4</b> (18%) <sup>b)</sup> + <b>5</b> (8%) <sup>b)</sup>                       |
| E       | PhCH <sub>2</sub> SH | THF/Et <sub>3</sub> N, 20°, 80 h <sup>c)</sup>                                  | (Z)- <b>6</b> (69%) + <b>7</b> (traces)   |
| Z       | PhCH <sub>2</sub> SH | THF/Et <sub>3</sub> N, 20°, 80 h <sup>c)</sup>                                  | (Z)- <b>6</b> (32%) + (E)- <b>6</b> (11%)   |
| E       | PhCH <sub>2</sub> SH | EtOH/Et <sub>3</sub> N, 20°, 14 h   | <b>7</b> <sup>d)</sup> (70%) <sup>b)</sup>  |
| Z       | NaN <sub>3</sub>     | NaN <sub>3</sub> /NaOH/H <sub>2</sub> O, 20°, 1 h                               | (Z)- <b>8</b> (56%)   |
| E       | NaN <sub>3</sub>     | NaN <sub>3</sub> /NaOH/H <sub>2</sub> O, 20°, 1 h                               | (E)- <b>1</b>   |
| E       | NaN <sub>3</sub>     | NaN <sub>3</sub> /DMF/Et <sub>3</sub> N, 20°, 21 h                              | (Z)- <b>8</b> (26%)   |
| E       | KCN                  | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> /H <sub>2</sub> O/Bu <sub>4</sub> NBr, 25°, 5,5 h | (E)- <b>9</b> (39%) <sup>b)</sup> + (Z)- <b>9</b> (36%) <sup>b)</sup> + (E)- <b>1</b> (9%) <sup>b)</sup>    |
| Z + E   | NaCN                 | THF/H <sub>2</sub> O/Et <sub>3</sub> N  | (Z)- <b>9</b> + (E)- <b>9</b> <sup>e)</sup>   |
| Z + E   | Et <sub>2</sub> NH   | THF/Et <sub>3</sub> N, 50°, 40 h  | (Z)- <b>10</b> (58%) <sup>b)</sup> + (E)- <b>10</b> (29%) <sup>b)</sup> + (E)- <b>1</b> (10%) <sup>b)</sup> |
| E       | Me <sub>2</sub> NH   | EtOH, 20°, 3 h  | <b>11</b> (80%) <sup>f)</sup>   |
| Z + E   | Me <sub>2</sub> NH   | EtOH, 20°, 3 h  | <b>11</b> (80%) <sup>g)</sup>   |
| Z       | KF                   | "18-crown-6"/CH <sub>3</sub> CN, 75°, 2,5 h                                     | (Z)- <b>12</b> (33%) <sup>b)</sup> + <b>2</b> (12%) <sup>b)</sup>   |
| E       | KF                   | "18-crown-6"/CH <sub>3</sub> CN, 75°, 2,5 h                                     | (E)- <b>1</b>   |

<sup>a)</sup> Sauf mention contraire, rendements en produits isolés. <sup>b)</sup> Rendements estimés par RMN. <sup>c)</sup> Résultats semblables dans le benzène. <sup>d)</sup> Un seul isomère. <sup>e)</sup> Rendement très variable, Z/E ≈ 4:1. <sup>f)</sup> Deux isomères **a** et **b** (1:3). <sup>g)</sup> Deux isomères **a** et **b** (4:1).

La formation des composés **7** et **11** a très certainement lieu par une addition nucléophile conjuguée, suivie ou non du déplacement nucléophile d'un ion bromure, déplacement éventuellement assisté par le groupement voisin. Ce n'est qu'en milieu fortement basique (NaOMe/DMSO) qu'une élimination (*E<sub>1</sub>cB*) d'une molécule de méthanol intervient, la réaction conduisant finalement à **4** et **5**. Les cyanoénoles **3**, **6**, **8**, **9**, **10** et **12** peuvent *a priori* être formés soit par un mécanisme d'élimination-addition *E-A<sub>N</sub>*, soit par une addition-élimination *A<sub>N</sub>-E*. La réaction d'élimination est stéréospécifique, seul l'isomère *Z* de **1** conduisant à **2**. Les autres réactions qui ne consomment que l'isomère *Z* (action de NaN<sub>3</sub> et de KF) commencent très certainement par une élimination et sont de type *E-A<sub>N</sub>*. Les réactions *E-A<sub>N</sub>* rapportées ici sont non seulement stéréospécifiques quant au produit initial, mais le sont aussi pour le produit final qui est toujours de configuration *Z*, exclusivement. Cette situation n'est pas inattendue puisqu'une addition *anti* a lieu lorsque la polarité du solvant et la barrière d'inversion de l'anion vinylique intermédiaire sont élevées [6]. Les autres réactions manifestent une stéréosélectivité faible ou nulle. Il est probable qu'elles aient lieu, au moins partiellement, par des mécanismes *A<sub>N</sub>-E*.

Tableau 2. Quelques paramètres de  $^1\text{H-RMN}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ) indicatifs de la configuration Z ou E d'énuronitriles

| Composé | $\delta(\text{H-C}(3))$ | $\delta(\text{H-C}(4))$ | $\delta(\text{H-C}(6))$ | $ ^4J_{(4,6)} $ | Autres valeurs                               |
|---------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------|--|
| (Z)-3   | 3,86                    | 4,56                    | 4,92                    | 1,0             | $\delta(\text{MeO-C}(5)) = 4,21$             |
| (E)-3   | 4,06                    | 5,10                    | 4,54                    | < 0,5           | $\delta(\text{MeO-C}(5)) = 3,72$             |
| (Z)-6   | 3,83                    | 4,58                    | 5,98                    | 1,8             | $\delta(\text{CH}_2\text{-S}) = 4,20$        |
| (E)-6   | 4,19                    | 5,30                    | 4,97                    | 1,3             | $\delta(\text{CH}_2\text{-S}) = 3,96$        |
| (Z)-8   | 3,93                    | 4,79                    | 4,94                    | 1,0             |  |
| (Z)-9   | 4,02                    | 4,90                    | 6,30                    | 2,2             |  |
| (E)-9   | 4,06                    | 5,14                    | 6,16                    | 1,3             |  |
| (Z)-10  | 3,78                    | 4,77                    | 4,44                    | $\approx 0,5$   | $\delta(\text{CH}_2\text{-CH}_3) = 3,51$     |
| (E)-10  | 4,06                    | 5,45                    | 3,80                    | < 0,5           | $\delta(\text{CH}_2\text{-CH}_3) = 3,17$     |
| (Z)-12  | 3,97                    | 4,78                    | 5,26                    | 1,6             | $J_{(4,F)} \approx 1,0$ , $J_{(6,F)} = 33,3$ |
| (E)-15  | 3,81                    | 4,78                    | 5,73                    | 2,0             | $J_{(5,6)} = 16,0$                           |
| (Z)-15  | 3,92                    | 5,06                    | 5,52                    | 1,2             | $J_{(5,6)} = 11,2$                           |
| (Z)-4   | 5,69                    |                         | 5,13                    |                 | $\delta(\text{MeO-C}(5)) = 4,20$             |
| (E)-4   | 5,87                    |                         | 4,69                    |                 | $\delta(\text{MeO-C}(5)) = 3,75$             |

Ainsi, les groupements à multiples fonctionnalités comme le reste bromo-2-cyano-2-éthényle peuvent, malgré la grande variété des réactions qu'ils sont susceptibles de fournir, être amenés à réagir sélectivement de façon synthétiquement utile.

Nous remercions le *Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique* de subsides, le Prof. A. Buchs et Melle O. Clerc de l'enregistrement des SM., le Dr. U. Burger et M. J.-P. Saulnier du  $^{13}\text{C-RMN}$  de 2, Melle M.-C. Dunand pour son excellente assistance technique et le Dr. K. Eder de la réalisation des analyses élémentaires.

### Partie expérimentale

*Généralités*: voir [7].

*Didésoxy-5,6-0-isopropylidène-1,2-0-méthyl-3- $\alpha$ -D-xylo-heptyno-5-furannuronitrile (2)*. A une solution d'un mélange 83:17 de (Z)- et (E)-1 (590 mg, 1,61 mmol de Z-1) dans THF/ $\text{H}_2\text{O}$  25:3, on ajoute à 20° sous agitation une solution aqueuse de NaOH à 10% (0,6 ml, 1,65 mmol). Après 2 h, toute la base est consommée et il ne reste qu'une faible quantité de 1 (CCM). On ajoute  $\text{Et}_2\text{O}$  (50 ml), lave à l'eau (4  $\times$  10 ml), sèche ( $\text{MgSO}_4$ ) et évapore le solvant. Le résidu contient surtout 2 (RMN., rendement 66%). Soumis à une CC. sèche ( $\text{Et}_2\text{O}$ /hexane 1:1), il fournit 94 mg (26% par rapport à (Z)-1) de 2 pur et 2 fractions de 144 et 89 mg contenant resp. (RMN.) 50 et 80% de 2 en mélange avec 1: Rf 0,5 ( $\text{Et}_2\text{O}$ /hexane 1:1), sirop.  $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = -42,0^\circ$  ( $c = 0,9$ ,  $\text{CHCl}_3$ ),  $V_{\text{RR}}^{150^\circ} = 0,59$ . – UV. (cyclohexane): 214 (430, ép.), 223 (590), 232 (420, ép.). – IR. (film): 2330 et 2285 ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1388 et 1379 ( $\text{CMe}_2$ ). –  $^1\text{H-RMN}$ . (90 MHz): 1,32 et 1,48 (2s, 2  $\times$  3 H,  $\text{CMe}_2$ ); 3,52 (s, 3 H, OMe); 3,89 (d,  $J(3,4) = 3,3$ , 1 H, H-C(3)); 4,59 (d,  $J(1,2) = 3,6$ , 1 H, H-C(2)); 4,88 (d, 1 H, H-C(4)); 5,93 (d, 1 H, H-C(1)). –  $^{13}\text{C-RMN}$ . (25,2 MHz): 26,08 et 26,84 ( $\text{CMe}_2$ ); 58,54 (OMe); 61,26 (C(6)); 70,69 (C(3)); 79,27 (C(5)); 81,75 (C(2)); 85,27 (C(4)); 104,37 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ); 105,20 (C(1)); 112,51 ( $\text{CMe}_2$ ). – SM.: 209 (13,3), 208 (100,  $M^+ - \text{Me}^-$ ), 163 (8), 123 (8), 115 (26), 108 (9), 107 (33), 85 (27), 59 (17), 43 (30).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_4$  (223,23) Calc. C 59,19 H 5,87 N 6,27% Tr. C 59,09 H 5,91 N 6,24%

*Désoxy-6-0-isopropylidène-1,2-di-0-méthyl-3,5- $\alpha$ -D-xylo-hepténo-5-furannuronitrile (3)*. A une solution du mélange 1:1 des deux isomères de 1 (350 mg, 1,16 mmol) dans MeOH (20 ml), on ajoute, par petites fractions, une solution de NaOH (400 mg, 10 mmol) dans MeOH (4 ml). Après 1,5 h à 20°, la réaction terminée (CCM.), on reprend par  $\text{Et}_2\text{O}$  (40 ml) et  $\text{H}_2\text{O}$  (20 ml), lave la phase organique ( $\text{H}_2\text{O}$ , 2  $\times$  20 ml), sèche ( $\text{MgSO}_4$ ), évapore le solvant et soumet à une CC. sèche ( $\text{AcOEt}$ /hexane 1:1) qui fournit 220 mg (75%) de (Z)-3 et 15 mg (5%) de (E)-3.

*Isomère E*: Rf 0,5 (AcOEt/hexane 1:1), sirop  $V_{RR}^{180^\circ} = 3,40$ . – IR. (film): 2220 (CN), 1639 (C=C), 1388 et 1379 (CMe<sub>2</sub>). – <sup>1</sup>H-RMN. (90 MHz): 1,35 et 1,51 (2s, 2 × 3 H, CMe<sub>2</sub>); 3,39 (s, 3 H, MeO–C(3)); 3,72 (s, 3 H, MeO–C(5)); 4,06 (d, J(3,4) = 4,3, 1 H, H–C(3)); 4,54 (s, él, 1 H, H–C(6)); 4,60 (d, J(1,2) = 3,5, 1 H, H–C(2)); 5,10 (d, 1 H, H–C(4)); 6,04 (d, 1 H, H–C(1)).

*Isomère Z*: Rf 0,65 (AcOEt/hexane 1:1), sirop,  $[\alpha]_D^{25} = -62,3^\circ$  ( $c = 1,0$ , CHCl<sub>3</sub>),  $V_{RR}^{180^\circ} = 2,00$ . – UV. (EtOH): 226 (12400). – IR. (film): 2220 (CN), 1645 (C=C), 1385 et 1380 (CMe<sub>2</sub>). – <sup>1</sup>H-RMN. (90 MHz): 1,33 et 1,48 (2s, 2 × 3 H, CMe<sub>2</sub>); 3,39 (s, 3 H, MeO–C(3)); 3,86 (d, J(3,4) = 3,4, 1 H, H–C(3)); 4,21 (s, 3 H, MeO–C(5)); 4,56 (m, J(1,2) = 3,6, J(4,6) = 1,0, 2 H, H–C(2) et H–C(4)); 4,92 (d, 1 H, H–C(6)); 5,91 (d, 1 H, H–C(1)). – SM.: 255 (10, M<sup>+</sup>), 240 (17, M<sup>+</sup>–Me<sup>+</sup>), 166 (24), 115 (24), 112 (28), 85 (100), 83 (85), 59 (56), 58 (32), 57 (28).

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>5</sub> (255,2) Calc. C 56,57 H 6,84 N 5,62% Tr. C 55,46 H 6,71 N 5,49%

*Didésoxy-3,6-O-isopropylidène-1,2-O-méthyl-5-α-D-glycéro-heptodiéno-3,5-furannuronitrile (4)*. A une solution de **1** (300 mg, 0,99 mmol, Z/E 1:1) dans du DMSO (15 ml), on ajoute un mélange d'une solution aqueuse de NaOH à 10% (1,2 ml) et du DMSO (5 ml). Après 10 min. à 20°, la réaction terminée (CCM.), on ajoute H<sub>2</sub>O (80 ml), extrait au CHCl<sub>3</sub> (80 ml puis 3 × 40 ml), sèche la phase organique (MgSO<sub>4</sub>), évapore les solvants et soumet à une CC. sèche (AcOEt/hexane 1:1) qui fournit 100 mg (45%) de (*E*)-**4** et une fraction de 60 mg d'un mélange (2:1, RMN.) de (*Z*)-**4** et **5**. Une nouvelle CC. sèche (Et<sub>2</sub>O/hexane 3:1) fournit l'échantillon analytique de (*Z*)-**4** et une très faible quantité de **5** [F. 60,3–64,3°; Rf 0,7 (Et<sub>2</sub>O/hexane 3:1). – <sup>1</sup>H-RMN.: 3,25 et 3,32 (2s, 2 × 3 H, 2 × MeO–C(5)); 2,91 (s, 2 H, 2 H–C(6)). – SM.: 255 (0,3, M<sup>+</sup>), 240 (7, M<sup>+</sup>–Me<sup>+</sup>)].

*Données de (Z)-4*. Rf 0,8, (Et<sub>2</sub>O/hexane 3:1), F. 63–65°. – IR. (film): 2220 (CN), 1650 et 1595 (C=C), 1385 et 1375 (CMe<sub>2</sub>). – <sup>1</sup>H-RMN. (90 MHz): 1,41 et 1,43 (2s, 2 × 3 H, CMe<sub>2</sub>); 4,20 (s, 3 H, MeO–C(5)); 5,13 (s, 1 H, H–C(6)); 5,33 (d × d, J(1,2) = 5,3, J(2,3) = 2,5, 1 H, H–C(2)); 5,69 (d, 1 H, H–C(3)); 6,09 (d, 1 H, H–C(1)). – SM.: 223 (9, M<sup>+</sup>), 208 (9, M<sup>+</sup>–Me<sup>+</sup>), 195 (11), 194 (100), 166 (22), 138 (8), 136 (12), 122 (21), 83 (33), 59 (11), 43 (51).

*Données de (E)-4*. Rf 0,5 (Et<sub>2</sub>O/hexane 3:1), F. 72,2–74,7°,  $[\alpha]_D^{24} = -174,7^\circ$  ( $c = 0,9$ , EtOH). – UV. (EtOH): 265 (12400). – IR. (film): 2220 (CN), 1650, 1610 et 1585 (C=C), 1388 et 1378 (CMe<sub>2</sub>). – <sup>1</sup>H-RMN. (90 MHz): 1,46 (s, 6 H, CMe<sub>2</sub>); 3,75 (s, 3 H, MeO–C(5)); 4,69 (s, 1 H, H–C(6)); 5,37 (d × d, J(1,2) = 5,3, J(2,3) = 2,5, 1 H, H–C(2)); 5,87 (d, 1 H, H–C(3)); 6,19 (d, 1 H, H–C(1)). – SM.: 223 (6, M<sup>+</sup>), 208 (12, M<sup>+</sup>–Me<sup>+</sup>), 195 (19), 194 (100), 166 (50), 138 (23), 136 (11), 122 (31), 83 (42), 59 (11), 43 (55).

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>4</sub> (223,23) Calc. C 59,19 H 5,87 N 6,27% Tr. C 59,36 H 6,06 N 6,41%

*S-Benzyl-5-désoxy-6-O-isopropylidène-1,2-O-méthyl-3-thio-5-α-D-xylo-hepténo-5-furannuronitrile (6)*. – *Protocole a* (avec comme réactant (*E*)-**1**). A une solution de (*E*)-**1** (300 mg, 0,99 mmol) dans du THF (20 ml), on ajoute successivement Et<sub>3</sub>N (0,5 ml) et PhCH<sub>2</sub>SH (0,2 ml, 1,7 mmol). Après 80 h à 20°, la réaction terminée (CCM.), on filtre, évapore le solvant, reprend par Et<sub>2</sub>O (50 ml), lave (H<sub>2</sub>O, 2 × 20 ml), sèche (MgSO<sub>4</sub>), concentre et soumet à une CLBP. (Et<sub>2</sub>O/hexane 1:1) qui fournit 236 mg (69%) de (*Z*)-**6**.

*Protocole b* (avec comme réactant (*E*)-**1**/*Z*)-**1** 3:1). La même technique appliquée à un mélange 3:1 de (*Z*)- et (*E*)-**1** (300 mg) fournit 110 mg d'un mélange 9:1 (RMN.) de (*Z*)- et (*E*)-**6** et 35 mg d'un mélange 72:28 de (*E*)- et (*Z*)-**6**. Données de (*E*)-**6** (obtenu sous forme de mélange avec (*Z*)-**6**). <sup>1</sup>H-RMN. (90 MHz): 1,33 et 1,42 (2s, 2 × 3 H, CMe<sub>2</sub>); 3,29 (s, 3 H, OMe); 3,96 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>Ph); 4,19 (d, J(3,4) = 3,7, 1 H, H–C(3)); 4,58 (d, J(1,2) = 3,7, 1 H, H–C(2)); 4,97 (d, J(4,6) = 1,3, 1 H, H–C(6)); 5,30 (d × d, 1 H, H–C(4)); 5,97 (d, 1 H, H–C(1)); 7,31 (s él., 5 H, Ph).

*Données de (Z)-6*. Rf 0,4 (Et<sub>2</sub>O/hexane 1:1), F. 87,5–89,3°,  $[\alpha]_D^{23} = +85,7^\circ$  ( $c = 1,2$ , CHCl<sub>3</sub>). – UV. (EtOH): 208 (13000), 282 (5500). – IR. (KBr): 2220 (CN), 1585 (C=C), 1388 et 1377 (CMe<sub>2</sub>). – <sup>1</sup>H-RMN. (90 MHz): 1,31 et 1,43 (2s, 2 × 3 H, CMe<sub>2</sub>); 3,32 (s, 3 H, OMe); 3,83 (d, J(3,4) = 3,3, 1 H, H–C(3)); 4,30 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>Ph); 4,54 (s, J(1,2) = 3,6, 1 H, H–C(2)); 4,58 (d × d, J(4,6) = 1,8, 1 H, H–C(4)); 5,89 (d, 1 H, H–C(1)); 5,98 (d, 1 H, H–C(6)); 7,32 (s él., 5 H, Ph). – SM.: 347 (23, M<sup>+</sup>), 332 (5, M<sup>+</sup>–Me<sup>+</sup>), 314 (9), 205 (10), 121 (20), 115 (9), 92 (20), 91 (100), 87 (20), 85 (16), 65 (10), 59 (9).

C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub>S Calc. C 62,23 H 6,09 N 4,03 S 9,23%  
(347,44) Tr. „ 62,39 „ 6,08 „ 4,14 „ 9,11%

*S-Benzyl-5-bromo-6-désoxy-6-O-isopropylidène-1,2-O-méthyl-3-thio-5-D- (ou L)-glycéro-β-L-ido (ou α-D-glucio)-heptofurannuronitrile (7)*. A une solution de (*E*)-**1** (400 mg, 1,32 mmol) dans EtOH (20 ml), on ajoute PhCH<sub>2</sub>SH (0,47 ml, 4 mmol) et Et<sub>3</sub>N (0,4 ml, 2,9 mmol). Après 14 h à 20°, la réaction terminée (CCM.), on évapore le solvant, reprend par Et<sub>2</sub>O (50 ml), lave (H<sub>2</sub>O, 2 × 20 ml), sèche (MgSO<sub>4</sub>), concen-

tre et élimine l'excès de PhCH<sub>2</sub>SH par filtration sur silice (hexane puis Et<sub>2</sub>O/hexane 3:1). La RMN. indique un rendement de 70%. La cristallisation (CHCl<sub>3</sub>/Et<sub>2</sub>O/hexane) fournit 273 mg (48%) de 7: Rf 0,45 (Et<sub>2</sub>O/hexane 1:1), F. 141,8–143,1°,  $[\alpha]_D^{28} = -24,7^\circ$  ( $c = 0,9$ , CHCl<sub>3</sub>). – UV. (EtOH): 210 (7100). – IR. (KBr): 2245 (CN), 1390 et 1380 (CMe<sub>2</sub>). – <sup>1</sup>H-RMN. (90 MHz): 1,33 et 1,48 (2s, 2 × 3 H, CMe<sub>2</sub>); 3,33 (s, 3 H, OMe); 3,38 ( $d \times d$ ,  $J(4,5) = 10,9$ ,  $J(5,6) = 3,1$ , 1 H, H–C(5)); 3,96 ( $d$ ,  $J(3,4) = 3,1$ , 1 H, H–C(3)); 4,04 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 4,22 ( $d \times d$ , 1 H, H–C(4)); 4,57 ( $d$ ,  $J(1,2) = 3,6$ , 1 H, H–C(2)); 4,93 ( $d$ , 1 H, H–C(6)); 5,87 ( $d$ , 1 H, H–C(1)); 7,31 (s, 5 H, Ph). – SM.: 429 et 427 (54, 54, M<sup>+</sup>), 414 et 412 (21,21, M<sup>+</sup>–Me<sup>+</sup>), 348 (36, M<sup>+</sup>–Br<sup>-</sup>), 290 (83), 226 (18), 184 (23), 173 (100), 123 (37), 91 (78), 87 (28).

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>BrNO<sub>4</sub>S    Calc. C 50,47    H 5,18    Br 18,65    N 3,27    S 7,49%  
(428,34)    Tr.    „ 50,54    „ 5,06    „ 18,72    „ 3,32    „ 7,59%

(Z)-Azido-5-didésoxy-5,6-O-isopropylidène-1,2-O-méthyl-3-α-D-xylo-hepténo-5-furannuronitrile ((Z)-8). A une solution d'un mélange 3:1 de (Z)- et (E)-1 (300 mg, 0,99 mmol) dans du THF (10 ml), on ajoute une solution de NaN<sub>3</sub> (70 mg, 1,09 mmol) dans H<sub>2</sub>O (3 ml), puis une solution aqueuse à 10% de NaOH (0,45 ml, 1,1 mmol). Après 1 h à 20°, on ajoute CHCl<sub>3</sub> (60 ml), lave la phase organique (H<sub>2</sub>O, 2 × 30 ml), sèche (MgSO<sub>4</sub>) et concentre. Le résidu, soumis à une chromatographie sur couche préparative (Et<sub>2</sub>O/hexane 5:2) fournit 55 mg (récupération 73%) de (E)-1 et 110 mg (56% par rapport à (Z)-1) de (Z)-8: Rf 0,65 (Et<sub>2</sub>O/hexane 3:1), F. 94,5–95,5°,  $[\alpha]_D^{24} = +5,6^\circ$  ( $c = 1,4$ , CHCl<sub>3</sub>). – UV. (EtOH): 210 (4300), 265 (15700). – IR. (KBr): 2220 (CN), 2150 (N<sub>3</sub>), 1610 (C=C), 1387 et 1377 (CMe<sub>2</sub>). – <sup>1</sup>H-RMN. (90 MHz): 1,34 et 1,50 (2s, 2 × 3 H, CMe<sub>2</sub>); 3,47 (s, 3 H, OMe); 3,93 ( $d$ ,  $J(3,4) = 3,6$ , 1 H, H–C(3)); 4,63 ( $d$ ,  $J(1,2) = 3,5$ , 1 H, H–C(2)); 4,79 ( $d \times d$ ,  $J(4,6) = 1,0$ , 1 H, H–C(4)); 4,94 ( $d$ , 1 H, H–C(6)); 5,94 ( $d$ , 1 H, H–C(1)). – SM.: 266 (1, M<sup>+</sup>), 251 (3, M<sup>+</sup>–Me<sup>+</sup>), 226 (16), 125 (20), 115 (20), 87 (20), 85 (42), 83 (47), 59 (44), 58 (26), 57 (21), 43 (100).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (266,26)    Calc. C 49,62    H 5,30    N 21,04%    Tr. C 49,77    H 5,21    N 21,31%

Cyano-5-didésoxy-5,6-O-isopropylidène-1,2-O-méthyl-3-α-D-xylo-hepténo-5-furannuronitrile (9). A une solution de (E)-1 (300 mg, 0,99 mmol) dans du benzène (10 ml), on ajoute Et<sub>3</sub>N (0,3 ml, 2,16 mmol) puis une solution de KCN (325 mg, 5,0 mmol) et de Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>Br<sup>-</sup> (325 mg, 1,01 mmol) dans H<sub>2</sub>O (10 ml). Après 5,5 h de forte agitation à 20°, on décante, évapore le solvant organique et filtre le résidu sur silice (Et<sub>2</sub>O/hexane 3:1) ce qui conduit à 210 mg d'un sirop formé (RMN) de (E)-9 (46%), (Z)-9 (43%) et (E)-1 (11%). Une CLBP. (Et<sub>2</sub>O/hexane 1:2) fournit 27,3 mg (9% de récupération) de (E)-1, 37,3 mg de (E)-9 pur, 82,4 mg d'un mélange ≈ 1:1 de (E)- et (Z)-9 et 47 mg de (Z)-9 contaminé par moins de 5% de (E)-9 (rendement global de 74% en 9 par rapport à 1 consommé).

Données de (Z)-9. Rf 0,35 (Et<sub>2</sub>O/hexane 1:1), sirop,  $[\alpha]_D^{24} = -65,1^\circ$  ( $c = 1,1$ , CHCl<sub>3</sub>). – UV. (EtOH): 223 (8300). – IR. (film): 2240 (CN), 1387 et 1379 (CMe<sub>2</sub>). – RMN. (90 MHz): 1,36 et 1,51 (2s, 2 × 3 H, CMe<sub>2</sub>); 3,47 (s, 3 H, OMe); 4,02 ( $d$ ,  $J(3,4) = 3,4$ , 1 H, H–C(3)); 4,64 ( $d$ ,  $J(1,2) = 3,5$ , 1 H, H–C(2)); 4,90 ( $d \times d$ ,  $J(4,6) = 2,2$ , 1 H, H–C(4)); 5,98 ( $d$ , 1 H, H–C(1)); 6,30 ( $d$ , 1 H, H–C(6)). – SM.: 250 (3, M<sup>+</sup>), 235 (100, M<sup>+</sup>–Me<sup>+</sup>), 205 (35), 134 (82), 121 (29), 115 (46), 105 (27), 100 (41), 85 (71), 59 (52), 43 (88).

Données de (E)-9. Rf 0,4 (Et<sub>2</sub>O/hexane 1:1), sirop,  $[\alpha]_D^{22} = -101,7^\circ$  ( $c = 1,2$ , CHCl<sub>3</sub>). – UV. (EtOH): 222 (8500). – IR. (film): 2240 et 2235 (CN), 1387 et 1378 (CMe<sub>2</sub>). – RMN. (90 MHz): 1,36 et 1,52 (2s, 2 × 3 H, CMe<sub>2</sub>); 3,45 (s, 3 H, OMe); 4,06 ( $d$ ,  $J(3,4) = 3,7$ , 1 H, H–C(3)); 4,67 ( $d$ ,  $J(1,2) = 3,4$ , 1 H, H–C(2)); 5,14 ( $d \times d$ ,  $J(4,6) = 1,3$ , 1 H, H–C(4)); 6,09 ( $d$ , 1 H, H–C(1)); 6,16 ( $d$ , 1 H, H–C(6)). – SM.: 250 (1, M<sup>+</sup>), 235 (50, M<sup>+</sup>–Me<sup>+</sup>), 205 (17), 134 (100), 115 (38), 100 (40), 86 (21), 85 (65), 83 (95), 59 (28).

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (250,26)    Calc. C 57,59    H 5,64    N 11,19%    Tr. C 57,78    H 5,82    N 11,09%

Désoxy-6-O-isopropylidène-1,2-O-méthyl-3-α-D-xylo-heptofurannosul-5-uronitrile (13). A une solution du mélange 3:1 de (Z)- et (E)-1 (470 mg, 1,55 mmol) dans du THF (25 ml), on ajoute Et<sub>2</sub>NH (0,45 ml, 320 mg, 4,4 mmol) et Et<sub>3</sub>N (1 ml). On maintient à 50° 18 h sous agitation, puis rajoute Et<sub>2</sub>NH (0,45 ml) et maintient de nouveau 22 h à 50°. On refroidit, ajoute CHCl<sub>3</sub> (80 ml), lave (H<sub>2</sub>O, 2 × 15 ml), sèche (MgSO<sub>4</sub>), concentre (10<sup>-3</sup> Torr) ce qui fournit 440 mg d'un mélange de (Z)-10 (60%), (E)-10 (30%) et (E)-1 (10%) (RMN). Les cyanoénamines 10, instables ne sont pas isolées [Rf 0,45 (Et<sub>2</sub>O/hexane 3:1); IR. (film): 2190 (CN), 1588 (C=C)]; <sup>1</sup>H-RMN (90 MHz) (isomère Z): 1,22 (t,  $J = 7,1$ , 6 H, 2 CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,32 et 1,48 (2s, 2 × 3 H, CMe<sub>2</sub>); 3,37 (s, 3 H, OMe), 3,51 (qa, 4 H, 2 CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3,78 ( $d$ ,  $J(3,4) = 3,0$ , 1 H, H–C(3)); 4,44 ( $d$ ,  $J(4,6) \approx 0,5$ , 1 H, H–C(6)); 4,56 ( $d$ ,  $J(1,2) = 3,7$ , 1 H, H–C(2)); 4,77 ( $d$  él., 1 H, H–C(4)); 5,91, ( $d$ , 1 H, H–C(1)); <sup>1</sup>H-RMN. (90 MHz) (isomère E): 1,11 (t,  $J = 7,1$ , 6 H, 2 CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,32 et 1,52 (2s, 2 × 3 H, CMe<sub>2</sub>); 3,17 (qa, 4 H, 2 CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3,37 (s, 3 H, OMe); 3,80 (s, 1 H, H–C(6)); 4,06 ( $d$ ,  $J(3,4) = 3,7$ , 1 H, H–C(3)); 4,56 ( $d$ ,  $J(1,2) = 3,7$ , 1 H, H–C(2)); 5,45 ( $d$ , 1 H, H–C(4)); 5,97 ( $d$ , 1 H, H–C(1)).

Le mélange **10/1** décrit ci-dessus est dissous dans du THF (15 ml), additionné d'une solution aqueuse d'HCl à 7% (7 ml) et agité 25 min. à 20°. On ajoute CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 ml), lave la phase organique (solution saturée de NaHCO<sub>3</sub> 2 × 25 ml, H<sub>2</sub>O 2 × 25 ml), sèche (MgSO<sub>4</sub>) concentré et soumet à une chromatographie sur plaque préparative (Et<sub>2</sub>O/hexane 3:1) qui fournit 140 mg (40%) de **13**: Rf 0,5 (Et<sub>2</sub>O/hexane 3:1), F. 129,0–133,2°,  $[\alpha]_D^{24} = -137,0^\circ$  ( $c = 1,0$ , EtOH). – UV. (EtOH): 230 (1150). – IR. (KBr): 2265 (CN), 1740 (CO). – <sup>1</sup>H-RMN. (90 MHz): 1,33 et 1,47 (2s, 2 × 3 H, CMe<sub>2</sub>); 3,37 (s, 3 H, OMe); 3,74 (s, 2 H, 2 H-C(6)); 4,07 (d,  $J(3,4) = 3,7$ , 1 H, H-C(3)); 4,59 (d,  $J(1,2) = 3,5$ , 1 H, H-C(2)); 4,68 (d, 1 H, H-C(4)); 6,04 (d, 1 H, H-C(1)). – SM.: 241 (1, M<sup>+</sup>), 226 (19, M<sup>+</sup>-Me<sup>-</sup>), 174 (9), 173 (100), 152 (13), 145 (9), 115 (17), 110 (26), 87 (30), 85 (58), 59 (12), 43 (16).

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>5</sub> (241,24) Calc. C 54,77 H 6,27 N 5,81% Tr. C 54,71 H 6,35 N 5,83%

*Didésoxy-5,6-bis(diméthylamino)-5,6-O-isopropylidène-1,2-O-méthyl-3- $\alpha$ -D-glycéro- $\beta$ -L-ido (ou  $\alpha$ -D-glucio-heptofurannurononitrile (**11**)).* A une solution du mélange 3:1 de (*Z*)- et (*E*)-**1** (1,0 g, 3,29 mmol) dans EtOH (40 ml), on ajoute une solution de Me<sub>2</sub>NH à 33% dans EtOH (2 ml, 10,9 mmol). Après 3 h à 20°, on évapore le solvant, reprend à l'éther (50 ml), filtre, lave (H<sub>2</sub>O, 2 × 10 ml), sèche (MgSO<sub>4</sub>) concentré et soumet à une CC. sèche (alumine neutre, Et<sub>2</sub>O/hexane 3:1) qui fournit 670 mg (65%) de **11a** et 160 mg (15,5%) de **11b**.

*Données de 11a.* Rf 0,5 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Et<sub>2</sub>O/hexane 3:1), F. 95,8–98,3°,  $[\alpha]_D^{23} = -9,9^\circ$  ( $c = 1,2$ , CHCl<sub>3</sub>). – UV. (EtOH): 208 (1500). – IR. (KBr): 2235 (CN), 1390 et 1375 (CMe<sub>2</sub>). – <sup>1</sup>H-RMN. (90 MHz): 1,33 et 1,49 (2s, 2 × 3 H, CMe<sub>2</sub>); 2,36 et 2,52 (2s, 2 × 6 H, 2 NMe<sub>2</sub>); 3,23 ( $d \times d$ ,  $J(4,5) = 9,0$ ,  $J(5,6) = 10,1$ , 1 H, H-C(5)); 3,36 (s, 3 H, OMe); 3,55 (d, 1 H, H-C(6)); 3,75 (d,  $J(3,4) = 2,9$ , 1 H, H-C(3)); 4,13 ( $d \times d$ , 1 H, H-C(4)); 4,54 (d,  $J(1,2) = 3,8$ , 1 H, H-C(2)); 5,85 (d, 1 H, H-C(1)). – SM.: 298 (6, M<sup>+</sup>-Me<sup>-</sup>), 231 (13), 230 (100), 172 (28), 140 (8), 114 (10), 83 (16), 59 (8), 58 (90), 45 (9), 43 (12), 42 (13).

C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (313,40) Calc. C 57,49 H 8,68 N 13,41% Tr. C 57,69 H 8,54 N 13,63%

*Données de 11b.* Rf 0,7 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Et<sub>2</sub>O/hexane 3:1), F. 87,1–89,4°,  $[\alpha]_D^{25} = -67^\circ$  ( $c = 1,1$ , CHCl<sub>3</sub>). – UV. (EtOH): 208 (1500). – IR. (KBr): 2230 (CN), 1390 et 1378 (CMe<sub>2</sub>). – <sup>1</sup>H-RMN. (90 MHz): 1,33 et 1,49 (2s, 2 × 3 H, CMe<sub>2</sub>); 2,36 et 2,50 (2s, 2 × 6 H, 2 NMe<sub>2</sub>); 3,29 (t,  $J(4,5) = J(5,6) = 8,6$ , 1 H, H-C(5)); 3,43 (s, 3 H, OMe); 3,59 (d, 1 H, H-C(6)); 3,98 (d,  $J(3,4) = 3,3$ , 1 H, H-C(3)); 4,31 ( $d \times d$ , 1 H, H-C(4)); 4,60 (d,  $J(1,2) = 3,8$ , 1 H, H-C(2)); 5,89 (d, 1 H, H-C(1)). – SM.: 298 (5, M<sup>+</sup>-Me<sup>-</sup>), 231 (13), 230 (100), 172 (30), 140 (9), 114 (10), 83 (17), 82 (8), 59 (7), 45 (7), 43 (12).

C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (313,40) Calc. C 57,49 H 8,68 N 13,41% Tr. C 57,55 H 8,75 N 13,46%

*(Z)-Didésoxy-5,6-fluoro-5-O-isopropylidène-1,2-O-méthyl-3- $\alpha$ -D-xylo-hepténo-5-furannurononitrile ((Z)-**12**)).* A une solution du mélange 3:1 de (*Z*)- et (*E*)-**1** (600 mg, 1,97 mmol) dans CH<sub>3</sub>CN (60 ml), on ajoute du KF sec (900 mg, 15,5 mmol), du «18-crown-6» (525 mg, 1,99 mmol) et maintient le mélange à 75° pendant 2,5 h. On évapore le solvant, extrait le résidu par Et<sub>2</sub>O (3 × 5 ml) concentré les extraits et les soumet à une CC. sèche (Et<sub>2</sub>O/hexane 1:1) qui fournit 55,5 mg de (*E*)-**1** (37% de récupération), 94,8 mg (26% par rapport à (*Z*)-**1**) de (*Z*)-**12** pur ainsi que deux fractions intermédiaires, l'une (60,7 mg) formée (RMN.) de 62% de (*E*)-**1** et de 38% de **2**, l'autre (39 mg) de 40% de **2** et 60% de (*Z*)-**12**.

*Données de (Z)-12.* Rf 0,45 (Et<sub>2</sub>O/hexane 1:1), F. 105,5–107,3°,  $[\alpha]_D^{23} = -79,9^\circ$  ( $c = 1,0$ , CHCl<sub>3</sub>). – UV. (EtOH): 211 (9500). – IR. (KBr): 2245 (CN), 1690 (C=C), 1398 et 1388 (CMe<sub>2</sub>). – <sup>1</sup>H-RMN. (90 MHz): 1,34 et 1,49 (2s, 2 × 3 H, CMe<sub>2</sub>); 3,42 (s, 3 H, OMe); 3,97 (d,  $J(3,4) = 3,4$ , 1 H, H-C(3)); 4,62 (d,  $J(1,2) = 3,5$ , 1 H, H-C(2)); 4,78 (d él.,  $J(4, F) \approx 1,0$ , 1 H, H-C(4)); 5,26 ( $d \times d$ ,  $J(4,6) = 1,6$ ,  $J(6, F) = 33,3$ , 1 H, H-C(6)); 5,96 (d, 1 H, H-C(1)). – <sup>19</sup>F-RMN. (84,6 MHz): 72,8 (d él., F-C(5)). – SM.: 243 (1, M<sup>+</sup>), 228 (64, M<sup>+</sup>-Me<sup>-</sup>), 143 (19), 127 (58), 115 (35), 86 (18), 85 (46), 59 (44), 58 (26), 57 (17), 43 (100).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>FNO<sub>4</sub> Calc. C 54,32 H 5,80 F 7,81 N 5,76%  
(243,24) Tr. „ 54,37 „ 5,98 „ 7,65 „ 5,77%

*Didésoxy-5,6-O-isopropylidène-1,2-O-méthyl-3- $\alpha$ -D-xylo-heptofurannurononitrile (**14**)).* A une solution de (*E*)-**1** (304 mg, 1,0 mmol) dans le DMSO (8 ml), on ajoute une solution d'hydrate d'hydrazine (0,075 ml, 1,5 mmol) et de Et<sub>3</sub>N (0,5 ml) dans le DMSO (4 ml). Après 30 min. à 20°, on évapore le solvant, reprend par CHCl<sub>3</sub> (25 ml), lave (H<sub>2</sub>O, 2 × 5 ml), sèche (MgSO<sub>4</sub>), concentré et soumet à une chromatographie sur couche préparative (Et<sub>2</sub>O/hexane 5:1) qui fournit 46 mg (20%) de **14** qui est débarrassé d'une trace d'impureté par une nouvelle chromatographie sur plaque préparative (Et<sub>2</sub>O/hexane 1:1, double migration): Rf 0,5 (Et<sub>2</sub>O/hexane 3:1), sirop,  $[\alpha]_D^{22} = -41,4^\circ$  ( $c = 1,0$ , CHCl<sub>3</sub>). – UV. (EtOH): 209 (190). – IR. (film): 2260 (CN), 1389 et 1379 (CMe<sub>2</sub>). – <sup>1</sup>H-RMN. (90 MHz): 1,32 et 1,49 (2s, 2 × 3 H, CMe<sub>2</sub>); 1,87–

2,13 (*m*,  $J(4,5a) \approx 5,5$ ,  $J(4,5b) \approx 7,0$ , 2 H, 2 H–C(5)); 2,50 (*m*, 2 H, 2 H–C(6)); 3,42 (*s*, 3 H, OMe); 3,65 (*d*,  $J(3,4) = 3,3$ , 1 H, H–C(3)); 4,24 (*m*, 1 H, H–C(4)); 4,59 (*d*,  $J(1,2) = 3,7$ , 1 H, H–C(2)); 5,87 (*d*, 1 H, H–C(1)). – SM.: 212 (85,  $M^+ - Me^+$ ), 142 (23), 138 (77), 111 (71), 86 (30), 85 (46), 73 (21), 71 (100), 59 (36), 43 (19).

$C_{11}H_{17}NO_4$  (227,26) Calc. C 58,14 H 7,54 N 6,16% Tr. C 58,18 H 7,48 N 6,02%

*Réduction de (E)-1 par Zn/HOAc.* A une solution de (*E*)-1 (200 mg, 0,66 mmol) contaminé par 3% de (*Z*)-1 (CG.) dans EtOH (4 ml), on ajoute de l'eau (6 ml) et HOAc glacial (3 ml), puis de la poudre de Zn (70 mg, 1,07 matg). Après 10 min. à 20°, on filtre, ajoute  $CHCl_3$  (20 ml), lave (solution aqueuse saturée de  $NaHCO_3$  jusqu'à neutralité puis  $H_2O$ , 5 ml), sèche ( $MgSO_4$ ), concentre, ce qui fournit 145 mg (97%) du mélange 89,6:10,4 (CG.) de (*Z*)-15 et (*E*)-15, identiques à des échantillons authentiques [1].

*Réduction de (Z)-1 par Zn/HOAc.* La technique décrite ci-dessus appliquée à 190 mg d'un mélange 3:1 de (*Z*)-1 et (*E*)-1 fournit 135 mg (96%) d'un mélange 74,1:29,5 (CG.) de (*E*)-15 et (*Z*)-15.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] *J. M. J. Tronchet & O. R. Martin*, Carbohydr. Res. 85, 187 (1980).
- [2] *O. R. Martin*, «Nouvelles voies d'accès à des analogues de C-nucléosides: synthèse de sucre 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.
- [3] *J. M. J. Tronchet, O. R. Martin, J.-B. Zumwald, N. Le Hong & F. Perret*, Helv. Chim. Acta 58, 1735 (1975); *J. M. J. Tronchet, O. R. Martin, A. Grouiller & N. Sarda*, ibid. 62, 833 (1979).
- [4] *J. M. J. Tronchet & O. R. Martin*, Helv. Chim. Acta 59, 945 (1976); *idem*, ibid. 60, 585 (1977); *idem*, Carbohydr. Res. 96, 167 (1981).
- [5] *J. M. J. Tronchet & T. Nguyen-Xuan*, Carbohydr. Res. 67, 469 (1978); *T. Nguyen-Xuan, J. M. J. Tronchet & H. Bill*, Helv. Chim. Acta 64, 1949 (1981); *J. M. J. Tronchet & B. Baehler*, Helv. Chim. Acta 54, 546 (1971).
- [6] *J. I. Dickstein & S. I. Miller* in *S. Patai* (Ed.), "The Chemistry of the carbon-carbon triple bond" Part 2, Wiley New York 1978, p. 755.
- [7] *J. M. J. Tronchet & M. A. M. Massoud*, Helv. Chim. Acta 62, 1632 (1979).