

Françoise Chrétien et Bernard Gross\*

Université de Nancy I, Laboratoire de Chimie Organique III  
(ERA 558), Case Officielle 140, 54037 Nancy Cédex, France  
Reçu le 30 Mars 1981

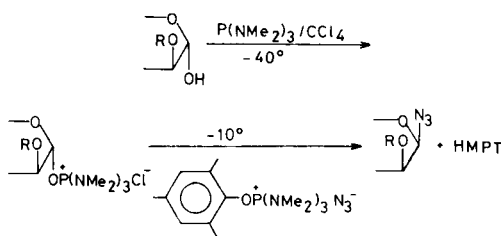
Cette note traite d'une nouvelle méthode de préparation d'azotures de glycosyle sur lesquels la cycloaddition de composés acétyléniques activés pour donner des triazolo-1,2,3 nucléosides a été améliorée. Ceci a été réalisé en séries allo-, ribo- et arabinofurannoses et mannopyrannose avec le propiolate de méthyle et l'acétylène dicarboxylate d'éthyle.

*J. Heterocyclic Chem.*, **19**, 263 (1982).

On peut réaliser la synthèse des triazolo-1,2,3 nucléosides de deux manières différentes. L'une consiste en la réaction, par fusion avec catalyse acide par exemple, entre un acétate de glycosyle et l'hétérocycle (1-4). L'autre met en oeuvre la construction de l'hétérocycle par cycloaddition sur l'azoture de glycosyle préalablement préparé (5-14).

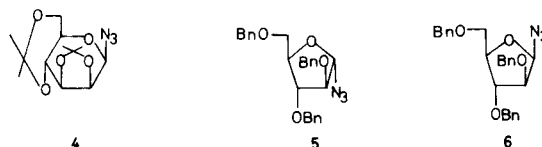
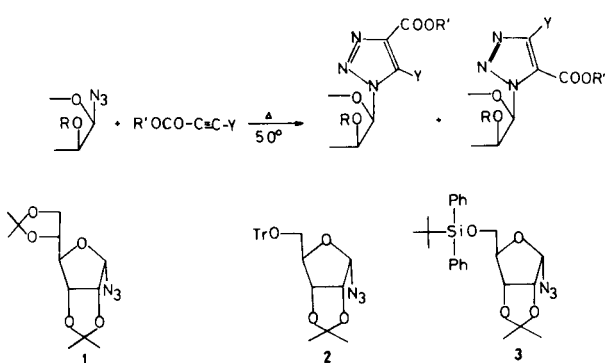
Nous avons choisi d'emprunter et d'améliorer cette seconde voie pour illustrer l'intérêt de la nouvelle préparation des azotures de glycosyle que nous avons mise au point (15). Cette dernière consiste en le passage direct de l'hydroxyle anomère libre au motif azoture grâce à une activation sous forme de sel phosphonium et à l'action de l'azoture de mésityloxyphosphonium (Schéma I).

Schéma I



Nous avons soumis les azotures de glycosyle **1 à 6** (séries allo-, ribo- et arabinofuranniques et mannopyrannique, à la cycloaddition par l'acétylène dicarboxylate d'éthyle et le propiolate de méthyle suivant le Schéma II.

Schéma II



Nous avons rassemblé dans le Tableau I les résultats relatifs à la condensation de l'acétylène dicarboxylate d'éthyle sur les azotures **1, 2, 3 et 4**, réaction qui ne pose pas de problème de régiosélectivité.

On trouvera dans le Tableau II, les produits de cycloaddition du propiolate de méthyle sur les azotures **3, 5 et 6**.

| RN <sub>3</sub> | Nucléoside obtenu (b) | Rendement % (a) |
|-----------------|-----------------------|-----------------|
| 1               |                       | 95              |
| 2               |                       | 70              |
| 3               |                       | 98              |
| 4               |                       | 93              |

Tableau I

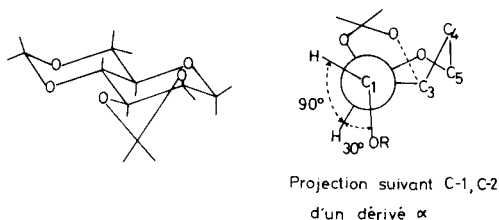
(a) Rendement calculé sur produit pur isolé par chromatographie sur colonne de silice. (b) Par chauffage d'un mélange des produits purs sans solvant durant 3 à 5 heures.

Dans le but de préparer des analogues du virazole (carboxamido-3 ( $\beta$ -D-ribofurannosyl)-1 *N*-1,2,4-triazole) nous avons soumis les composés **11, 13 et 15** à l'action de l'am-



suisant: le signal du proton H-1' est un singulet pour un dérivé  $\alpha$  et un doublet pour un composé  $\beta$ .

Schéma III



En ce qui concerne les composés du Tableau II, se posait la question de la stéréosélectivité de la réaction. Pour en déterminer le sens, nous avons examiné les signaux de rmn des protons H-4, H-5, H-1' et du groupement  $\text{OCH}_3$ .

Tableau IV

Déplacements chimiques des protons du cycle triazolique et des protons hémiacétaliques. Solvant: deutériochloroforme; référence: tétraméthylsilane;  $\delta$  ppm

| Produits | H-1' ( $J_{1',2'}$ )<br>(Hz) | H-4  | H-5  | $\text{COCH}_3$ |
|----------|------------------------------|------|------|-----------------|
| 7        | 6,67 (4,6)                   |      |      |                 |
| 8        | 6,91 (5,3)                   |      |      |                 |
| 9        | 6,73 (6,0)                   |      |      |                 |
| 10       | 6,55 (3,3)                   |      |      |                 |
| 11       | 6,77 (4,5)                   |      | 8,37 | 3,95            |
| 12       | 6,97 (5,5)                   | 8,34 |      | 3,89            |
| 13       | 6,29 (1,5)                   |      | 8,28 | 3,91            |
| 14       | 6,78 (3,2)                   | 8,12 |      | 3,69            |
| 15       | 6,53 (5)                     |      | 8,55 | 3,87            |
| 16       | 7,15 (5,5)                   | 8,05 |      | 3,83            |

On constate sur les trois couples de produits **11** et **12**, **13** et **14**, **15** et **16** que le signal du proton H-1' est déblindé lorsque le groupement carboxyméthoxy est en position 5 du cycle triazolique. Le déblindage a été attribué à un effet d'anisotropie du groupement carbonyle (17,18). Le signal du proton H-5 est toujours à champ plus faible que celui du proton H-4 (19,20).

D'autre part, des études théoriques ont montré (20,21) que lorsqu'il y avait plusieurs sens possibles, le produit majoritaire correspondait toujours à une attaque en  $\beta$  du groupement attracteur du dipolarophile par l'extrémité nucléophile du dipôle (azote substitué de l'azido-1 glycoside) comme lors des additions de type Michaël.

Les déplacements chimiques sur lesquels nous venons de discuter sont rassemblés dans le Tableau IV.

### Conclusion.

La voie de synthèse que nous venons de présenter n'est pas nouvelle. Cependant, les résultats que nous avons obtenus sur le plan des rendements sont bien supérieurs à ceux obtenus par Alonso (10) qui opère à reflux dans le toluène pendant des heures. Pour notre part, nous travail-

lons sans solvant à 50° pendant au plus 5 heures. Cette modification nous a permis d'augmenter le rendement de cette étape de 65%.

Dans le cas de l'arabinose, notre méthode est, là encore, supérieure à celle utilisée par Umezawa (4) et ne nécessite pas de séparations délicates.

### Remerciements.

Nous remercions Mme Eppiger du Centre Régional de Mesures Physiques de l'Académie de Nancy-Metz pour les enregistrements de spectres de résonance magnétique nucléaire.

### PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de rmn du proton ont été enregistrés sur des appareils Perkin-Elmer R 12 B et Cameca 250 MHz. Le tétraméthylsilane a été utilisé comme référence interne. Les spectres du carbone 13 ont été enregistrés sur un appareil Cameca 250 MHz dans les conditions suivantes: impulsion 70°, temps de recouvrement 30 s, 1900 accumulations.

Les spectres ir ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer 580 B.

Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés à 25° sur un appareil Perkin-Elmer automatique modèle 141 dans une cuve de 10 cm de longueur pour les solvants organiques et de 1 cm de longueur pour l'eau. Les points de fusion sont pris en capillaires sur un appareil Tottoli et ne sont pas corrigés. La chromatographie sur colonne a été réalisée avec du gel de silice Merck (70-230 mesh ASTM) ou avec des colonnes prêtes à l'emploi "Lobar" (Merck). Les analyses centésimales ont été confiées au Laboratoire Central de Microanalyse du CNRS à Lyon.

Di-carbéthoxy-4,5 (di-*O*-isopropylidène-2',3';5',6'  $\alpha$ -D-allofurannosyl) 1-*vic*-triazole (7).

Le composé **1** (285 mg, 1 mmole) est dissous dans 1 ml d'acétylène dicarboxylate d'éthyle puis chauffé à 50° pendant 4 heures. L'excès de réactif est évaporé puis le sirop résiduel est chromatographié sur colonne de silice avec un mélange éther-éther de pétrole 1/1, comme éluant, pour fournir **7** (432 mg, 95%) sous forme de gomme.  $[\alpha]_D = -30^\circ$  (c 1,62, chloroforme); rmn (deutériochloroforme):  $\delta$  ppm 1,26 (multiplet, 12 H), 4,4 (multiplet, 10 H), 6,67 (doublet, 1 H, H-1',  $J_{1',2'} = 4,6$  Hz).

Anal. Calculé pour  $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_8$ : C, 52,74; H, 6,42; N, 9,22. Trouvé: C, 53,02; H, 6,15; N, 9,08.

Di-carbéthoxy-4,5 (*O*-isopropylidène-2',3' *O*-trityl-5'  $\alpha$ -D-ribofurannosyl) 1-*vic*-triazole (8).

Le composé **2** (457 mg, 1 mmole), traité par la même méthode que **1** fournit **8** (439 mg, 70%) après chromatographie sur colonne de silice avec un mélange éther-éther de pétrole 1/1 comme éluant.  $[\alpha]_D = -43^\circ$  (c 2,3, chloroforme); rmn (deutériochloroforme):  $\delta$  ppm 1,13 (multiplet, 12 H), 3,15 et 3,66 (2 H, H-5' et H-5'', partie AB d'un ABX,  $J_{5',5''} = 10,3$  Hz,  $J_{4',5'} = J_{4',5''} = 3,3$  Hz), 4,42 (quadruplet, 4 H, 2  $\text{OCH}_2\text{-CH}_3$ ), 4,73 (multiplet, 2 H, H-4' et H-3'), 5,18 (multiplet, 1 H, H-2'), 6,91 (doublet, 1 H, H-1',  $J_{1',2'} = 5,3$  Hz), 7,35 (multiplet, 15 H, aromatiques).

Anal. Calculé pour  $\text{C}_{35}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{O}_8$ : C, 66,97; H, 5,94; N, 6,69. Trouvé: C, 66,72; H, 5,91; N, 6,59.

Di-carbéthoxy-4,5 (*O*-isopropylidène-2',3'-*O*-*t*-butyldiphénylsilyl-5'  $\alpha$ -D-ribofurannosyl) 1-*vic*-triazole (9).

Le composé **3** (453 mg, 1 mmole), traité comme **1**, fournit **9** (610 mg 98%) sous forme de gomme.  $[\alpha]_D = -32,4^\circ$  (c 1,42, chloroforme); rmn (deutériochloroforme):  $\delta$  ppm 1,24 (multiplet, 12 H), 3,89 (multiplet, 2 H, H-5' et H-5''), 4,42 (quadruplet, 4 H, 2  $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 4,91 (multiplet, 3 H, H-2', H-3' et H-4'), 6,73 (doublet, 1 H, H-1',  $J_{1',2'} = 6$  Hz), 7,51 (multiplet, 15 H); ir (film):  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  1728 (C=O).

*Anal.* Calculé pour  $C_{22}H_{41}N_3O_6Si$ : C, 61,62; H, 6,63; N, 6,74. Trouvé: C, 61,71; H, 6,71; N, 6,43.

Di-carbéthoxy-4,5 (di-*O*-isopropylidène-2',3'; 4',6'  $\beta$ -D-mannopyrannosyl) 1-*vic*-triazole (**10**).

Le composé **4** (285 mg, 1 mmole), traité comme **1**, fournit **10** (423 mg, 93%) sous forme d'un solide amorphe;  $[\alpha]_D = -7,3^\circ$  (c 1,7, chloroforme); rmn (deutériorchloroforme):  $\delta$  ppm 1,80 (multiplet, 18 H), 4,04 (multiplet, 10 H), 6,55 (doublet, 1 H, H-1',  $J_{1',2'} = 3,3$  Hz).

*Anal.* Calculé pour  $C_{20}H_{39}N_3O_6$ : C, 52,74; H, 6,42; N, 9,22. Trouvé: C, 52,64; H, 6,33; N, 9,07.

Carbéthoxy-4 (tri-*O*-benzyl-2',3',5'  $\alpha$ -D-arabinofurannosyl) 1-*vic*-triazole (**13**) et carbéthoxy-5 (tri-*O*-benzyl-2',3',5'  $\alpha$ -D-arabinofurannosyl) 1-*vic*-triazole (**14**).

Le composé **5** (445 mg, 1 mmole), traité par le propionate de méthyle de la même façon que **3**, fournit, après chromatographie sur colonne de silice avec un mélange d'acétate d'éthyle et de diisopropyléther 2/1 comme éluant, **14** (48 mg, 9%) et **13** (480 mg, 90%).

#### Composé **13**.

Le composé **13** a les caractéristiques physiques suivantes:  $[\alpha]_D = +64^\circ$  (c 1,75, chloroforme); rmn (deutériorchloroforme): 250 MHz  $\delta$  ppm 3,60 et 3,66 (multiplet, 2 H, H-5' et H-5'', partie AB d'un ABX,  $J_{5',5''} = 10$  Hz,  $J_{4',5''} = J_{4',5'} = 6$  Hz), 3,91 (singulet, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 4,13 (doublet dédoublé, 1 H, H-3',  $J_{3',4'} = 3,5$  Hz,  $J_{3',2'} = 2$  Hz), 4,42 (singulet 2 H, CH<sub>2</sub>-Ph), 4,54 (multiplet, 1 H, H-4', partie X de l'ABX), 4,60 (doublet dédoublé, 1 H, H-2',  $J_{1',2'} = 1,5$  Hz), 4,5 à 4,67 (multiplet, 4 H, 2 CH<sub>2</sub>-Ph), 6,29 (doublet, 1 H, H-1',  $J_{1',2'} = 1,5$  Hz), 7,24 (multiplet, 15 H, aromatiques), 8,28 (singulet, 1 H, H-5); rmn <sup>13</sup>C (deutériorchloroforme): 250 MHz  $\delta$  ppm 52,07 (OCH<sub>3</sub>), 69,35 (C-5'), 72,02, 72,63, 73,43 (3 CH<sub>2</sub>-Ph), 82,65, 85,15, 86,88 (C-2', C-3', C-5'), 93,40 (C-1'), 126,47 (C-5), 127,20 à 137,68 (aromatiques), 139,72 (C-4), 160,96 (C=O); ir (film):  $\nu$  cm<sup>-1</sup> 1743 et 1729.

*Anal.* Calculé pour  $C_{30}H_{51}N_3O_6$ : C, 68,04; H, 5,90; N, 7,93. Trouvé: C, 67,85; H, 6,01; N, 7,91.

#### Composé **14**.

Le composé **14** a les caractéristiques physiques suivantes:  $[\alpha]_D = +52,6^\circ$  (c 0,38, chloroforme); rmn <sup>1</sup>H (deutériorchloroforme): 250 MHz  $\delta$  ppm 3,60 et 3,66 (multiplet, 2 H, H-5' et H-5'', partie AB d'un ABX,  $J_{5',5''} = 11,5$  Hz,  $J_{4',5''} = 5$  Hz,  $J_{4',5'} = 3,2$  Hz), 3,69 (singulet 3 H, OCH<sub>3</sub>), 4,26 (doublet dédoublé, 1 H, H-3',  $J_{3',4'} = 8$  Hz,  $J_{2',3'} = 4,7$  Hz), 4,53 (quadruplet dédoublé, 1 H, H-4', partie X de l'ABX), 4,40 à 4,68 (multiplet, 6 H, CH<sub>2</sub>Ph), 5,14 (doublet dédoublé, 1 H, H-2',  $J_{1',2'} = 3,2$  Hz), 6,72 (doublet, 1 H, H-1'), 7,26 (multiplet, 15 H, aromatiques), 8,12 (singulet, 1 H, H-4); rmn <sup>13</sup>C (deutériorchloroforme): 250 MHz  $\delta$  ppm 52,60 (OCH<sub>3</sub>), 68,96 (C-5'), 72,55, 73,11, 73,45 (CH<sub>2</sub>-Ph), 82,0, 83,21, 87,65 (C-2', C-3', C-4'), 90,91 (C-5'), 127,65 à 138,07 (aromatique + C-4), 136,98 (C-5), 158,43 (C=O); ir (film):  $\nu$  cm<sup>-1</sup> 1736.

*Anal.* Calculé pour  $C_{30}H_{51}N_3O_6$ : C, 68,04; H, 5,90; N, 7,93. Trouvé: C, 67,95; H, 6,05; N, 7,81.

Carbométhoxy-4 (tri-*O*-benzyl-2',3',5'  $\beta$ -D-arabinofurannosyl) 1-*vic*-triazole (**15**) et carbométhoxy-5 (tri-*O*-benzyl-2',3',5'  $\beta$ -D-arabinofurannosyl) 1-*vic*-triazole (**16**).

Le composé **6** (445 mg, 1 mmole) traité par le propionate de méthyle de la même façon que **3**, fournit, après chromatographie sur colonne de silice avec un mélange d'éther de pétrole 1/1 comme éluant, **16** (56 mg, 11%) et **15** (456 mg, 89%).

#### Composé **15**.

Le composé **15** a les caractéristiques physiques suivantes:  $[\alpha]_D = -45,2^\circ$  (c 1,76, chloroforme); rmn <sup>1</sup>H (deutériorchloroforme): 250 MHz  $\delta$  ppm 3,63 et 3,71 (multiplet, 2 H, H-5' et H-5'', partie AB d'un ABX,  $J_{5',5''} = 10,5$  Hz,  $J_{4',5''} = 4$  Hz), 3,87 (singulet, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 4,17

(multiplet, 1 H, H-4', partie X de l'ABX,  $J_{3',4'} = 5,5$  Hz), 4,37, (triplet, 1 H, H-2',  $J_{1',2'} = J_{2',3'} = 5$  Hz), 4,20 à 4,64 (multiplet, 7 H, CH<sub>2</sub>Ph + H-3'), 6,53 (doublet, 1 H, H-1',  $J_{1',2'} = 5$  Hz), 7,26 (multiplet, 15 H, aromatiques), 8,55 (singulet, 1 H, H-5); rmn <sup>13</sup>C (deutériorchloroforme): 250 MHz  $\delta$  ppm 51,97 (OCH<sub>3</sub>), 68,50 (C-5'), 72,41, 72,89, 73,40 (CH<sub>2</sub>Ph), 80,03, 81,19, 82,36 (C-2', C-3', C-4'), 88,48 (C-1'), 127,27 à 139,60 (aromatiques + C-5), 139,70 (C-4), 161,03 (C=O); ir (film):  $\nu$  cm<sup>-1</sup> 1742 (C=O).

*Anal.* Calculé pour  $C_{30}H_{51}N_3O_6$ : C, 68,04; H, 5,90; N, 7,93. Trouvé: C, 68,18; H, 5,80; N, 7,96.

#### Composé **16**.

Le composé **16** a les caractéristiques physiques suivantes:  $[\alpha]_D = -23,6^\circ$  (c 1,54, chloroforme); rmn <sup>1</sup>H (deutériorchloroforme): 250 MHz  $\delta$  ppm 3,74 et 3,92 (multiplet, 2 H, H-5' et H-5'', partie AB d'un ABX,  $J_{5',5''} = 10,7$  Hz,  $J_{4',5''} = 4$  Hz,  $J_{4',5'} = 8$  Hz), 3,83 (singulet, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 4,34 (octuplet, 1 H, H-4', partie X de l'ABX,  $J_{3',4'} = 6,5$  Hz), 4,40 à 4,72 (multiplet, 8 H, H-2', H-3' et CH<sub>2</sub>Ph), 7,15 (doublet, 1 H, H-1',  $J_{1',2'} = 5,5$  Hz), 7,28 (multiplet, 15 H, aromatiques), 8,05 (singulet, 1 H, H-4); rmn <sup>13</sup>C (deutériorchloroforme): 250 MHz  $\delta$  ppm 52,48 (OCH<sub>3</sub>), 71,48 (C-5'), 72,94, 72,94, 73,28 (CH<sub>2</sub>Ph), 81,82, 82,31, 84,18 (C-2', C-3', C-4'), 85,61 (C-1'), 127,41 à 137,87 (aromatiques + C-4), 137,97 (C-5), 158,90 (C=O); ir (film):  $\nu$  cm<sup>-1</sup> 1732 (C=O).

*Anal.* Calculé pour  $C_{30}H_{51}N_3O_6$ : C, 68,04; H, 5,90; N, 7,93. Trouvé: C, 67,95; H, 5,83; N, 7,87.

Carboxamido-4 (*O*-isopropylidène-2',3'-*O*-*t*-butyldiphénylsilyl-5  $\alpha$ -D-ribofurannosyl) 1-*vic*-triazole (**17**).

Le composé **11** (537 mg, 1 mmole) est dissous dans du méthanol (15 ml) saturé d'ammoniac à 0°. Le mélange réactionnel est laissé à température ambiante pendant 10 heures. Le solvant est évaporé sous pression réduite, le résidu est purifié par chromatographie sur colonne de silice avec de l'éther comme éluant pour fournir **17** (512 mg, 98%) sous forme de cristaux blancs;  $[\alpha]_D = -4,6^\circ$  (c 1,09, chloroforme); F = 167-168° (hexane-éther); rmn (deutériorchloroforme): 250 MHz  $\delta$  ppm 1,12 (singulet, 9 H, *t*-Bu), 1,31 et 1,42 (2 singulets, 6 H, isopropylidène), 3,8 et 3,97 (multiplet, 2 H, H-5' et H-5'', partie AB d'un ABX,  $J_{5',5''} = 12$  Hz,  $J_{4',5'} = J_{4',5''} = 2,5$  Hz), 4,45 (multiplet, 1 H, H-4', partie X de l'ABX), 4,94 (doublet dédoublé, 1 H, H-3',  $J_{3',4'} = 1$  Hz,  $J_{2',3'} = 5,75$  Hz), 5,04 (doublet dédoublé, 1 H, H-2',  $J_{1',2'} = 4,5$  Hz), 6,30 (singulet large, 1 H, NH, disparaît avec l'eau lourde), 6,75 (doublet 1 H, H-1'), 7,22 (singulet large, 1 H, NH, disparaît avec de l'eau lourde), 7,44 (multiplet, 5 H, aromatiques), 7,75 (multiplet, 5 H, aromatiques), 8,4 (singulet, 1 H, H-5); rmn <sup>13</sup>C (deutériorchloroforme):  $\delta$  ppm 18,53, 19,21 (CH<sub>3</sub>, isopropylidène), 24,36, 25,91, 27,08 (CH<sub>3</sub>, *t*-butyle), 58,42 (C-5'), 66,06 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 80,65, 82,38, 84,27 (C-2', C-3', C-4'), 91,43 (C-1'), 114,05 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 128,16 à 135,68 (aromatiques), 142,21 (C-4), 162,33 (C=O); ir (bromure de potassium):  $\nu$  cm<sup>-1</sup> 1630.

*Anal.* Calculé pour  $C_{27}H_{44}N_4O_5Si$ : C, 62,05; H, 6,56; N, 10,72. Trouvé: C, 62,58; H, 6,46; N, 10,32.

Carboxamido-4 ( $\alpha$ -D-ribofurannosyl) 1*N*-*vic*-triazole (**18**).

Le composé **17** (523 mg, 1 mmole) est dissous dans du tétrahydrofuranne (5 ml) contenant du fluorure de tétrabutylammonium (315 mg, 1 mmole). Le mélange réactionnel est laissé 1 heure à température ambiante puis le solvant est évaporé. Le résidu est extrait à l'acétate d'éthyle, la phase organique est séchée sur sulfate de sodium et concentrée. La gomme résiduelle est chromatographiée sur colonne de silice avec de l'acétate d'éthyle comme éluant pour fournir **284** mg du produit débloqué en C-5'. Ce produit est mis en solution dans 6 ml d'un mélange tétrahydrofuranne/eau (1/1) puis 500 mg de résine Dowex 50 H<sup>+</sup> sont ajoutés. Le mélange est ensuite agité pendant 4 jours à température ambiante. La résine est essorée et le filtrat est concentré sous vide. Le composé **18** (185 mg, 76%) est obtenu après chromatographie sur colonne de silice avec un mélange chloroforme/méthanol (8/2) comme éluant;  $[\alpha]_D$

= +23° (c 0,9, diméthylsulfoxyde); rmn (DMSO-d<sub>6</sub>): 250 MHz δ ppm 3,18 à 5,18 (multiplet, 8 H), 6,38 (doublet 1 H, H-1', J<sub>1',2'</sub> = 1,7 Hz), 7,42 et 7,9 (2 singulets, 2 H, NH<sub>2</sub>, disparaissent avec de l'eau lourde), 8,7 (singulet, 1 H, H-5).

Anal. Calculé pour C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>: C, 39,35; H, 4,29; N, 22,94. Trouvé: C, 39,05; H, 4,45; N, 22,80.

## BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- (1) T. Sato, T. Shimidate et Y. Ishido, *Nippon Kagaku Zasshi*, **81**, 1440 (1960).
- (2) F. P. Woerner et H. Reimlinger, *Chem. Ber.*, **103**, 1908 (1970).
- (3) S. Makabe, S. Fukatsu et S. Umezawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 2577 (1972).
- (4) S. Makabe, H. Suzuki et S. Umezawa, *ibid.*, **50**, 2685 (1977).
- (5) F. Michael et G. Baum, *Chem. Ber.*, **90**, 1595 (1957).
- (6) J. Baddiley, J. G. Buchanan et G. O. Osborne, *J. Chem. Soc.*, 1651 (1958).
- (7) J. Baddiley, J. G. Buchanan et G. O. Osborne, *ibid.*, 3606 (1958).
- (8) G. Garcia-Munoz, J. Iglesias, M. L. Tamazo et R. Madronero, *J. Heterocyclic Chem.*, **5**, 699 (1968).
- (9) M. T. Garcia-Lopez, G. Garcia-Munoz, J. Iglesias et R. Madronero, *ibid.*, **6**, 639 (1969).
- (10) G. Alonso, M. T. Garcia-Lopez, G. Garcia-Munoz, R. Madronero et M. Rico, *ibid.*, **7**, 1269 (1970).

(11) H. El Khadem, D. Horton et M. H. Mershrel, *Carbohydr. Res.*, **16**, 409 (1971).

(12) R. E. Harmon, R. A. Earl et S. K. Gupta, *J. Org. Chem.*, **36**, 2553 (1971).

(13) R. E. Harmon, R. A. Earl et S. K. Gupta, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 296 (1971).

(14) W. Schoerhuber et E. Zbiral, *Ann. Chem.*, **9**, 1455 (1980).

(15) F. Chrétien, B. Gross et B. Castro, *Synthesis*, 937 (1979).

(16) N. J. Leonard et R. A. Laursen, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2026 (1963) et C. D. Jaroetzky, *ibid.*, **84**, 62 (1962).

(17) T. C. Thurber, C. J. Pugmire et L. B. Townsend, *J. Heterocyclic Chem.*, **11**, 645 (1974).

(18) G. Alonso, M. T. Garcia-Lopez, *ibid.*, **7**, 1269 (1970).

(19) E. Stephani, *Bull. Soc. Chim. France*, 364 (1978).

(20) R. Huisgen, G. Szeimies et L. Mobins, *Chem. Ber.*, **100**, 2494 (1967).

(21) W. Kirmse et L. Horner, *Ann. Chem.*, **614**, 1 (1958).

## English Summary.

This paper deals with a new method of preparation of glycosyl azides on which the cycloaddition of activated acetylenic compounds, in an improved manner, yields 1,2,3-triazolonucleosides. This has been done in the allo-, ribo- and arabinofuranoses and mannopyranose series with methyl propiolate and ethyl acetylenedicarboxylate.