

## ASSOCIATIONS INÉDITES FURANNES-DIANHYDROHEXITOLS

Raouf Medimagh<sup>a</sup>, Hana Ben Abderrazak<sup>b</sup>, Imen Aouam<sup>a b c</sup>, Inès Gabsi<sup>a b c</sup>,  
Sylvain Marque<sup>a</sup>, Taïcir Ben Ayed<sup>c\*</sup>, Saber Chatti<sup>b\*</sup>, Damien Prim<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> Institut Lavoisier de Versailles, UMR CNRS 8180, Université de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines,  
45, Avenue des Etats-Unis, 78 035 Versailles Cedex, France

<sup>b</sup> Laboratoire de Chimie Verte, Institut National de Recherche et d'Analyse Physico-chimique (INRAP), Pôle  
Technologique de Sidi Thabet, 2020 Sidi Thabet, Tunisie

<sup>c</sup> Institut National des Sciences Appliquées et de Technologie, Centre Urbain Nord, B.P.676, 1080 Tunis-Cedex, Tunisie

(Reçu le 30 Avril 2009, accepté le 2 Novembre 2009)

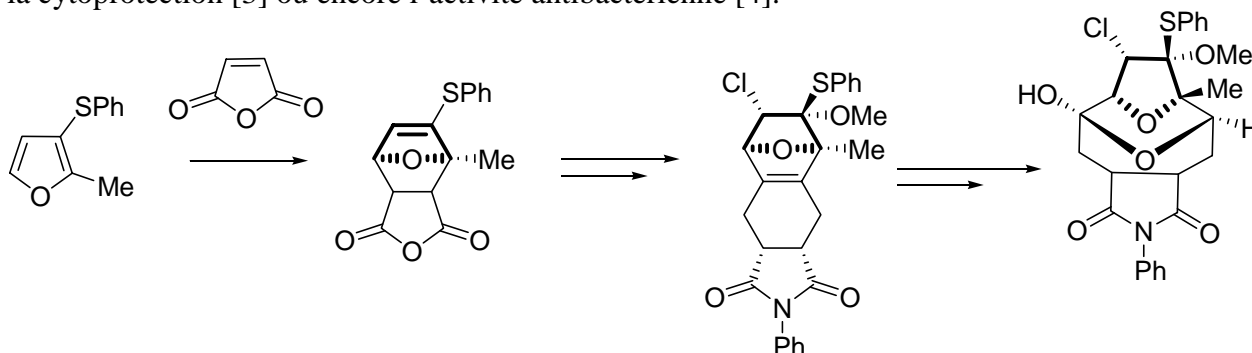
**ABSTRACT:** The high yield, metal-free synthesis of furanyl–isorbide and –isomannide derivatives is described. <sup>1</sup>H NMR study highlighted both the introduction of a dianhydrohexitol substituent and a decrease of aromaticity with concomitant increase of the dienic character of the furan.

**Key words :** furan, dianhydrohexitol.

**RESUME :** La synthèse de furannes substitués par des motifs isosorbide et isomannide a été réalisée selon un processus non métallo-assisté. Les cibles inédites 1 à 4 sont obtenues avec d'excellents rendements. L'étude en RMN du proton confirme la baisse de l'aromaticité du cycle furannique au profit d'une augmentation de son caractère diénique due à l'introduction d'un substituant dianhydrohexitol.

**Mots clés :** furanne, dianhydrohexitol.

Les furannes di- et poly-substitués sont des intermédiaires hétérocycliques qui interviennent dans la synthèse des produits naturels [1] (Figure 1) ou à activités thérapeutiques potentielles variées telles que l'apoptose de cellules leucémiques humaines [2], le piégeage de radicaux libres et la cytoprotection [3] ou encore l'activité antibactérienne [4].



**Figure 1 :** Utilisation du furanne pour la synthèse de motifs sesquiterpénoïdes [1b].

Un attrait complémentaire en plein essor pour ces hétérocycliques oxygénés tient à leur réactivité riche, qui en font un intermédiaire clé de la synthèse d'oxépines par voie radicalaire [5], de tétrahydroquinoléines [6] ou encore d'esters  $\alpha,\beta$ -insaturés [7]. L'une des origines de cette réactivité est le faible degré d'aromaticité présenté par cet hétérocycle par comparaison avec ses analogues soufrés ou azotés. Cette dernière a été mise à profit de manière très élégante pour l'obtention d'hétérocycles variés [8]. Des travaux récents ont mis en évidence l'intérêt d'une

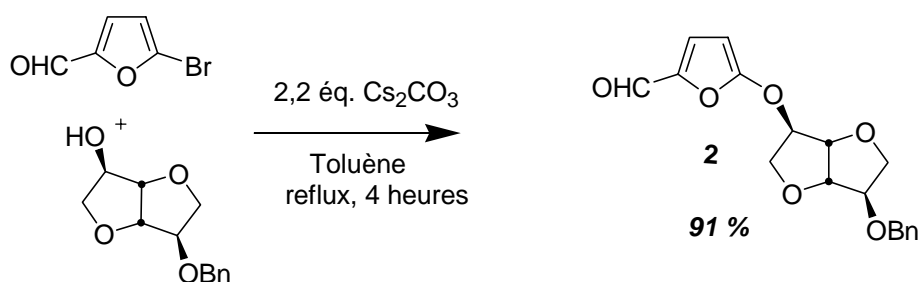
\* correspondants, e-mail : prim@chimie.uvsq.fr, saber.chatti@inrap.rnt.tn, taicir.benayed@insat.rnu.tn



**Tableau I.** Synthèse de la cible 1.

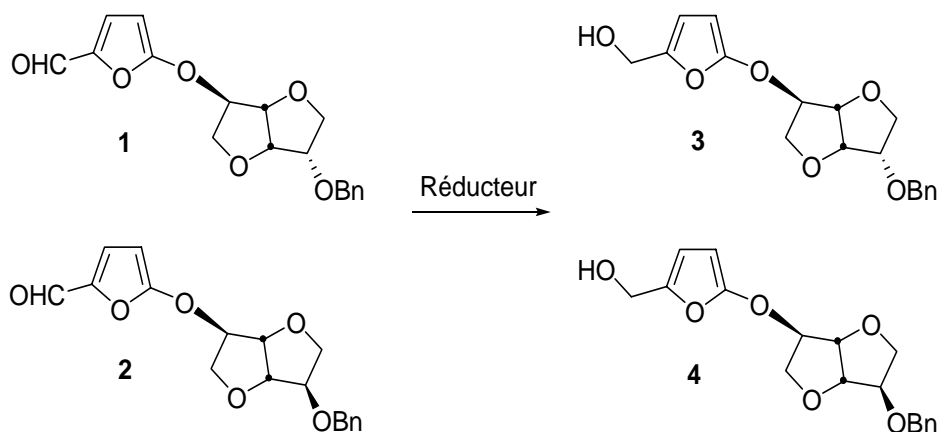
Entrée	Base (éq.)	Temps (h)	T (°C)	Rdt (%)
1	TEA (2,2)	18	110	0
2	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (2,2)	1	110	55
3	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (2,2)	4	110	91
4	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (2,2)	4	125	29

L'isosorbide et l'isomannide monoprotégés, utilisés dans ce travail, diffèrent entre eux par la configuration du carbone 5 porteur de la seconde fonction alkoxy. Des travaux antérieurs, rapportant l'alkylation sélective de ces deux dianhydrohexitols monoprotégés, ont conclu à une réactivité similaire et ce en dépit d'un agencement spatial différent [18]. Dans notre cas également, nous n'observons pas de différence de réactivité entre ces deux diastéréomères. En effet, la cible 2 est obtenue, elle aussi, avec un rendement de 91 % dans les conditions opératoires optimisées pour la préparation de la cible 1.


**Schéma 2.** Synthèse de la cible 2.

### Combinaisons furanne méthanol-dianhydrohexitol

Avec l'objectif de préparer de nouvelles associations combinant des cycles furanniques et des motifs dianhydrohexitols, nous avons envisagé la réduction de la fonction carboxaldéhyde sur les cibles 1 et 2 obtenues précédemment.


**Schéma 3.** Synthèse des cibles 3 et 4.

Le tableau II résume les essais de réduction de la fonction carboxaldéhyde en vue de l'obtention des furyl méthanols substitués 3 et 4 correspondants.

**Tableau II.** Mise au point de la réduction de dérivés du furfural en furyl méthanol.

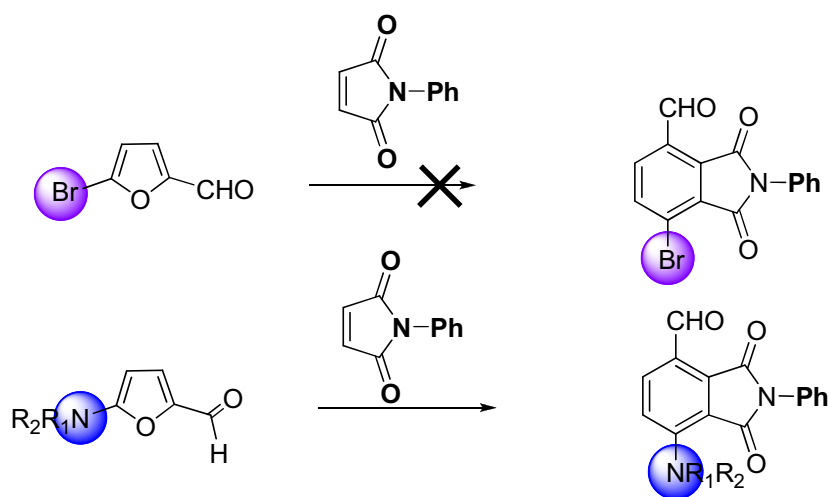
Entrée	Substrat	Réducteur (éq.)	Conditions	Produit	Rdt (%)	Conversion (%)
1	<b>1</b>	NaBH <sub>4</sub> (1)	MeOH, 1 h	<b>3</b>	- <sup>a</sup>	100
2	<b>1</b>	NaBH <sub>4</sub> (3)	MeOH, 1 h	<b>3</b>	- <sup>a</sup>	100
3	<b>1</b>	LiAlH <sub>4</sub> (1)	THF, 1 h	<b>3</b>	4	50
4	<b>1</b>	LiAlH <sub>4</sub> (3)	THF, 1 h	<b>3</b>	91	100
5	<b>2</b>	LiAlH <sub>4</sub> (3)	THF, 1 h	<b>4</b>	74	100
6	<b>2</b>	LiAlH <sub>4</sub> (3)	THF, 16 h	<b>4</b>	37 <sup>a</sup>	100

<sup>a</sup> dégradation importante. <sup>b</sup> Conversion en substrat **1** ou **2**.

Il est à noter que l'obtention des furyl méthanol est très largement dépendante des conditions opératoires utilisées. Si une conversion complète a pu être observée par RMN du proton dans la totalité des essais réalisés, les furyl méthanol **3** et **4**, se sont révélés instables. Cette instabilité importante a déjà été rapportée dans la littérature et est à l'origine des difficultés de caractérisation de cette famille de composés [11]. Ainsi l'utilisation de NaBH<sub>4</sub> dans du MeOH comme réactif de réduction n'a jamais permis l'identification du produit de réduction **3**. Par contre, l'utilisation de LiAlH<sub>4</sub> dans du THF permet d'accéder aux furyl méthanol attendus. Les temps de réactions, ainsi que le nombre d'équivalents d'agent réducteur semblent déterminants pour l'obtention des composés **3** et **4** avec de bon rendements (91 et 74 % respectivement). En effet, les meilleurs résultats sont obtenus en utilisant 3 équivalents d'agent réducteur pour des temps de réaction courts (entrées 4 et 5). Une prolongation dans la durée de réaction provoque une baisse substantielle des rendements, laissant apparaître d'importantes quantités de produits de dégradation que nous n'avons pas été en mesure d'identifier mais confirmant l'instabilité de ces composés. Les furyl méthanol ont pu être isolés et caractérisés par RMN du proton, cependant ces derniers se sont révélés insuffisamment stables pour permettre une caractérisation complète par des expériences RMN du carbone 13.

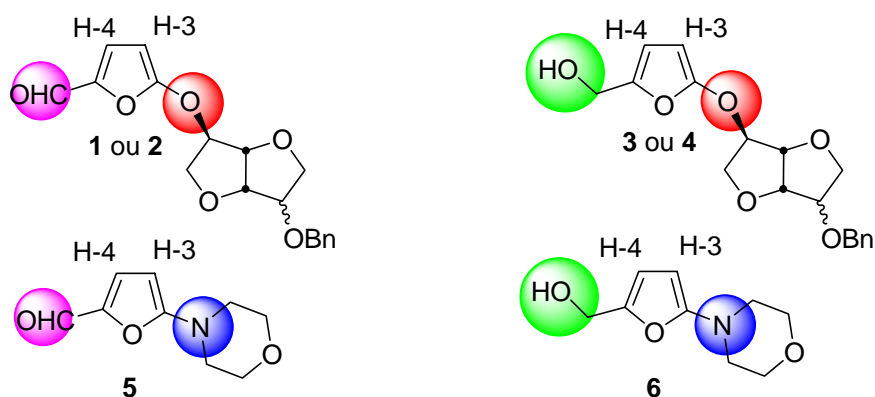
### Evolution des déplacements chimiques et caractéristiques RMN

Les modifications des effets électroniques induits par les changements de substituants sont susceptibles d'avoir un impact sur les modulations des caractères aromatique ou diénique des dérivés du furanne. En effet, il a été récemment montré que l'introduction d'un groupement azoté en position 5 du 2-furylcarboxaldéhyde avait pour effet d'exalter son caractère diénique et permettait des réactions de cycloaddition du type Diels-Alder [10, 11].



26 - 98 %

Les protons résiduels sur le cycle furannique sont des spectateurs privilégiés de ces modifications d'effets électroniques. Ainsi, la comparaison des déplacements chimiques avec les furfurals parents permet une appréciation de l'impact du changement de groupe fonctionnel sur l'aromaticité du furanne. Nous proposons également une comparaison des déplacements chimiques observés dans le cadre de cette étude avec ceux observés pour les analogues 2-amino furannes [11, 16] (figure 1).



**Figure 1.** Evolution des déplacements chimiques.

L'évolution des déplacements chimiques peut être visualisée aux figures 2a et 2b pour les composés **1**, **3** ainsi que **5**, **6** respectivement. Dans la figure 2b, nous montrons les effets successifs de l'introduction d'un substituant isosorbide sur le cycle furannique puis de la réduction de la fonction carboxaldéhyde. Lors de la première transformation du 5-bromo-2-furaldéhyde à **1**, seul le proton H-3 est affecté par l'introduction du fragment isosorbide. La variation du déplacement chimique calculée de ce proton  $\Delta\delta(\text{H-3})$  est de  $-1,09$ . Il est à noter que le proton H-4 n'est lui quasiment pas affecté par cette première transformation chimique. Lors de la réduction de la fonction carboxaldéhyde les déplacements chimiques des deux protons H-3 et H-4 se retrouvent affectés. En effet,  $\Delta\delta(\text{H-3})$  est de  $-0,30$  et  $\Delta\delta(\text{H-4})$  est de  $-1,03$ . Les transformations successives à partir du 5-bromo-2-furaldéhyde conduisent à moduler l'aromaticité du cycle furannique de manière conséquente. Ces observations sont tout à fait en accord avec nos observations préalables en série aminofuranne analogue. Dans cette série, une évolution similaire peut être constatée lors de l'introduction d'un substituant amino sur le cycle furannique ( $\Delta\delta(\text{H-3})$  est de  $-1,32$ ) puis lors de la réduction de la fonction carboxaldéhyde ( $\Delta\delta(\text{H-3})$  est de  $-0,13$  et  $\Delta\delta(\text{H-4})$  est de  $-0,95$ ). Si les déplacements chimiques sont homogènes pour les cibles **1** - **4** d'une part et pour les 5-amino-2-furannes **5**, **6** d'autre part, les amplitudes des variations observées entre les deux séries de molécules reflètent un effet électronique donneur du substituant azoté plus prononcé.

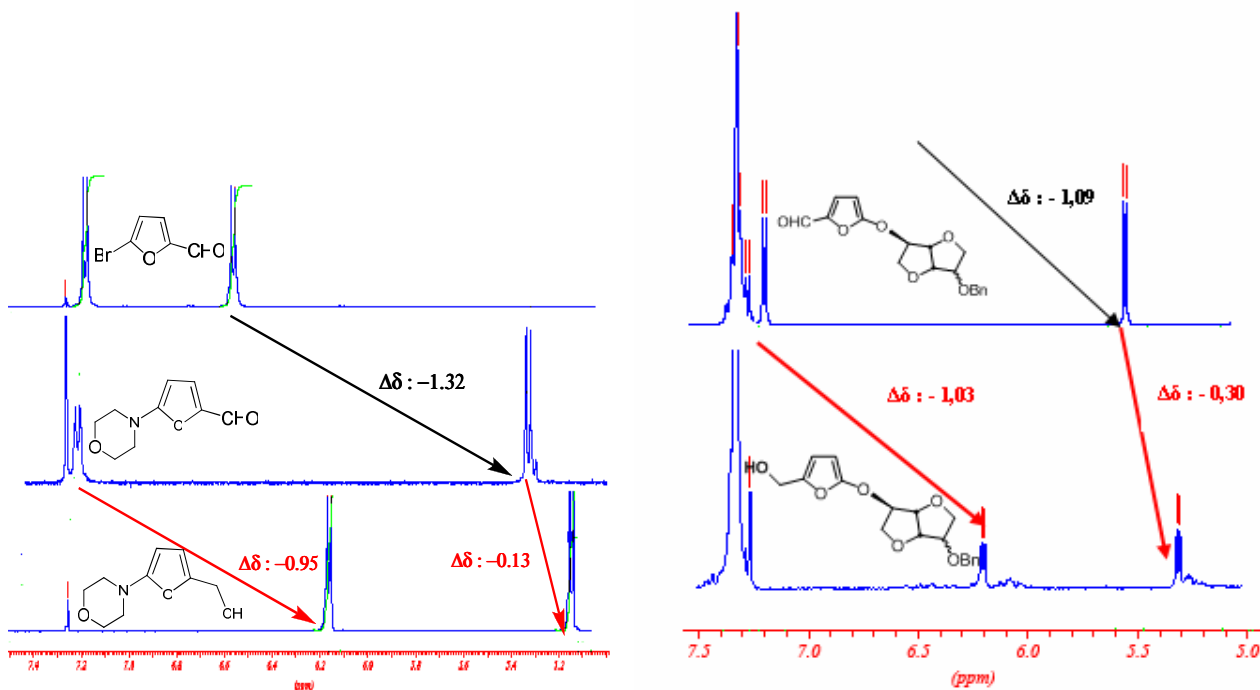
Il est à noter que les signaux correspondants aux protons H-3 et H-4, sont tout à fait caractéristiques. Ainsi comme résumé dans le tableau III, les furannes **1** et **2** présentent une empreinte RMN quasiment identique au niveau des protons furanniques mais également du proton

**Tableau III.** Comparaison des déplacements chimiques.

Entrée	Produit	$\delta$ H-3	$\delta$ H-4	$\delta$ CHO	$\Delta\delta(\text{H-3})$	$\Delta\delta(\text{H-4})$
1	<b>1</b>	5,55	7,19	9,26	-1,09	-0,01
2	<b>2</b>	5,54	7,20	9,26	-1,10	-
3	<b>3</b>	5,24	6,16	-	-0,30	-1,03
4	<b>4</b>	5,21	6,14	-	-	-
5	<b>5</b> <sup>a</sup>	5,32	7,20	9,07	-1,32	-
6	<b>6</b> <sup>b</sup>	5,19	6,25	-	-0,13	-0,95

<sup>a</sup> référence [16]

<sup>b</sup> référence [11]



**Figure 2.** Evolution des déplacements chimiques en série aminée (**figure 2a**) et série oxygénée (**figure 2b**).

de la fonction carboxaldéhyde. Les modulations stériques apportées par le changement de configuration du stéréocentre 5 de la structure dianhydrohexitol des cibles **1** et **2**, trop distantes de l'hétérocycle, n'influent pas sur les déplacements chimiques des protons du cycle furannique et de la fonction carboxaldéhyde. Comme le confirment les données du tableau III, la présence d'un groupement donneur d'électrons, alkoxy ou amino, substituant le furfural conduit bien à la diminution du caractère aromatique et l'augmentation simultanée du caractère diénique.

En conclusion, ce travail décrit la synthèse de furannes substitués par des motifs isosorbide et isomannide. Cette méthode de synthèse, simple et efficace, produit des associations inédites furanne–dianhydrohexitol selon un procédé d'accès non métallo-assisté conduisant aux cibles avec d'excellents rendements. Les comparaisons des déplacements chimiques en RMN du proton confirment la baisse de l'aromaticité progressive du cycle furannique au profit d'une augmentation de son caractère diénique due à l'introduction d'un substituant dianhydrohexitol.

## PARTIE EXPERIMENTALE

Le toluène est utilisé sans purification préalable. Les chromatographies sur couche mince (CCM) sont réalisées sur des plaques E. Merck silica gel 60 F<sub>254</sub> sur support d'aluminium. Les composés élués par CCM sont révélés par UV ( $\lambda = 254$  nm) ou par l'acide cérium molybdique (CAM) ou  $\text{KMnO}_4$ , puis chauffés. Les purifications des bruts réactionnels ont été réalisées sur colonne de gel de silice chromagel 60 (35-70  $\mu\text{m}$ ). Les spectres de résonance magnétique nucléaire RMN <sup>1</sup>H (ou RMN du <sup>13</sup>C) à 300 MHz (respectivement 75 MHz) ont été enregistrés sur un appareil Brüker AC300. Les déplacements chimiques ( $\delta$ ) sont exprimés en ppm et les constantes de couplage en Hz. Les spectres ont été calibrés sur le signal résiduel du chloroforme non deutéré à 7,26 ppm pour la RMN du proton, et à 77,0 ppm pour la RMN du carbone 13. Les spectres de masse ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre H.P. 5889A quadripolaire en impact électronique sous 70 eV ou en ionisation chimique ( $\text{CH}_4$  ou  $\text{NH}_3$ ). Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un appareil FT-IR Nicolet Impact 400 D de Nicolet Instruments. Les points de fusion ont été mesurés sur un appareil Büchi Melting-Point B-545 et ne sont pas corrigés.

**Procédure d'éthérisation du 5-bromo-2-furaldéhyde :** A 444,8 mg de 5-bromo-2-furaldéhyde (2,466 mmol, 1 éq) dans 2 mL de toluène sont ajoutés le dianhydrohexitol monobenzylé (2,526 mmol, 1,02 éq), puis 1,77 g de carbonate de césium (5,428 mmol, 2,2 éq). Le mélange est agité à reflux pendant 5 heures sous atmosphère inerte. Après réaction, le milieu réactionnel est filtré sur célite 545 et rincé avec de l'acétate d'éthyle. Le solvant est ensuite éliminé à l'évaporateur rotatif, puis le résidu est purifié par chromatographie-éclair sur gel de silice avec un gradient d'éluant : éther de pétrole/acétate d'éthyle : 70/30 à 60/40.

**Furanyl-isosorbide 1 :** solide ocre (94%), C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>.

*R<sub>f</sub>* = 0,45 (pentane/AcOEt : 60/40) ; 0,07 (éther de pétrole/AcOEt : 60/40). T<sub>fus</sub> = 86,8–87,2°C. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) : 3135, 3108, 3028, 2971, 2912, 2879, 1649, 1577, 1528, 1455, 1408, 1374, 1364, 1341, 1292, 1262, 1220, 1127, 1076, 1041, 1053, 1030, 989, 958, 936, 894, 874, 764, 699, 612. [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = 167 ± 4° (c = 0,98 ; CHCl<sub>3</sub>). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), (δ = ppm ; J = Hz) : 3,92 (dd, J = 10,1 3,8, 1H), 3,97 (d, J = 5,0, 2H), 4,03–4,13 (m, 2H), 4,57 (s, 2H), 4,58 (d, J = 6,7, 1H), 4,95 (t, J = 5,0, 1H), 5,05 (q, J = 5,2, 1H), 5,56 (d, J = 3,8, 1H), 7,20 (d, J = 3,9, 1H), 7,28–7,38 (m, 5H, Ph), 9,28 (s, 1H, CHO). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) (δ = ppm) : 70,4 (CH<sub>2</sub>), 71,4 (CH<sub>2</sub>), 73,4 (CH<sub>2</sub>), 80,3 (CH), 80,8 (CH), 82,9 (CH), 86,6 (CH), 87,2 (CH), 127,7 (CH, 3C), 127,9 (CH), 128,5 (CH, 2C), 137,4 (C), 144,1 (C), 163,6 (C), 174,8 (CHO). SM-IC, NH<sub>3</sub> (m/z, %) : 348 (M + NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 100), 331 (M + H<sup>+</sup>, 55), 254 (M-Ph + H<sup>+</sup>, 25). SM-ESI, CH<sub>3</sub>CN (m/z, %) : 353,3 (M + Na<sup>+</sup>, 100).

**Furanyl-isomannide 2 :** solide (98%), C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>.

*R<sub>f</sub>* = 0,41 (éther de pétrole/AcOEt : 40/60) ; 0,07 (éther de pétrole/AcOEt : 60/40). T<sub>fus</sub> = 92,2–94,4°C. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) : 3139, 3112, 2982, 2930, 2885, 2804, 1669, 1579, 1533, 1454, 1408, 1368, 1353, 1327, 1290, 1242, 1218, 1137, 1089, 1041, 1020, 995, 952, 874, 794, 771, 756, 741. [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = 285 ± 5° (c = 1,00 ; CHCl<sub>3</sub>). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), (δ = ppm ; J = Hz) : 3,71 (t, J = 8,7, 1H), 3,92 (dd, J = 8,5 6,8, 1H), 4,03–4,08 (m, 1H), 4,11 (d, J = 5,6, 2H), 4,55 (d, J = 9,8, 1H), 4,57 (d, J = 11,5, 1H), 4,75 (d, J = 11,8, 1H), 4,81 (t, J = 5,2, 1H), 5,09 (q, J = 5,6, 1H), 5,54 (d, J = 3,8, 1H), 7,20 (d, J = 3,8, 1H), 7,30–7,39 (m, 5H, Ph), 9,27 (s, 1H, CHO). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) (δ = ppm) : 70,8 (CH<sub>2</sub>), 71,3 (CH<sub>2</sub>), 72,6 (CH<sub>2</sub>), 78,6 (CH), 80,2 (CH), 80,6 (CH), 80,8 (CH), 87,3 (CH), 127,9 (CH, 3C), 128,0 (CH), 128,5 (CH, 2C), 137,4 (C), 144,0 (C), 163,6 (C), 174,7 (CHO). SM-IC, NH<sub>3</sub> (m/z, %) : 348 (M + NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 100), 331 (M + H<sup>+</sup>, 53), 254 (M-Ph + H<sup>+</sup>, 28), 237 (10). SM-ESI, CH<sub>3</sub>CN (m/z, %) : 353,3 (M + Na<sup>+</sup>, 100).

**Procédure de réduction :** A 69 mg de LiAlH<sub>4</sub> (1,81 mmol, 3 éq), sous argon, sont ajoutés 4 mL de THF anhydre puis 200 mg de furfural **1** ou **2** (0,606 mmol, 1 éq) dans 4 mL de THF anhydre. Le mélange est agité sous atmosphère inerte jusqu'à disparition du réactif puis traité par l'ajout successif de 70 μL d'eau, 70 μL de NaOH (15%), puis 210 μL d'eau. Après extraction avec de l'éther (3 x 15 mL), les phases organiques résultantes sont rassemblées puis séchées sur MgSO<sub>4</sub>, filtrées à travers un papier filtre et le solvant est évaporé sous pression réduite.

**Furanne méthanol 3 :** solide blanc (91%), C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), (δ = ppm ; J = Hz) : 3,57 (m, 1H), 3,86 (m, 2H), 4,03 (m, 1H), 4,10 (m, 2H), 4,30 (q, 1H), 4,58 (m, 2H), 4,63 (m, 1H), 4,79 (m, 1H), 4,84 (m, 1H), 5,01 (s large, 1H), 5,24 (d, J = 3,4, 1H), 6,16 (d, J = 3,4, 1H), 7,35 (s, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). SM-EI, 70eV (m/z, %) : 332 (M<sup>+</sup>, 5), 237 (25), 181 (25), 91 (100). SM-IC, CH<sub>4</sub> (m/z, %) : 361 (M + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, 5), 332 (M + H<sup>+</sup>, 25), 237 (25), 181 (25), 91 (100).

**Furanne méthanol 4 :** huile (74%), C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>.

$R_f = 0,42$  (Éther de pétrole/AcOEt : 40/60). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz), ( $\delta = \text{ppm}$  ;  $J = \text{Hz}$ ) : 2,26 (s large, 1H), 3,81–3,67 (m, 3H), 4,21–3,88 (m, 3H), 4,27 (q, 1H), 4,73–4,42 (m, 3H), 4,79–4,58 (m, 2H), 5,21 (d,  $J = 3,3$ , 1H), 6,14 (d,  $J = 3,3$ , 1H), 7,35 (s, 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

**REMERCIEMENTS** : Les auteurs remercient le CNRS pour le financement de R. M.

## REFERENCES

- [1] (a) B. H. Lipshutz, *Chem. Rev.*, **1986**, *86*, 795. (b) C. O Kappe, S. S. Murphee, A. Padwa, *Tetrahedron*, **1997**, *53*, 14179.
- [2] S. Chandrappa, C. V. Kavitha, M. S. Shahabuddin, K. Vinaya, C. S. Ananda Kumar, S. R. Ranganatha, C. Raghavan, K. S. Rangappa, *Bioorg. Med. Chem.*, **2009**, *17*, 2576.
- [3] K. Nishio, A. Fukuhara, Y. Omata, Y. Saito, S. Yamaguchi, H. Kato, Y. Yoshida, E. Niki, *Bioorg. Med. Chem.*, **2008**, *16*, 10332.
- [4] D. Z. Li, Z. F. Zheng, Z. Y. Kang, D. Q. Yu, *Chin. Chem. Lett.*, **2009**, *20*, 635.
- [5] W.-L. Wang, S. C. Chai, Q.-Z. Ye, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2009**, *19*, 1080.
- [6] A. S. K. Hashmi, F. Ata, P. Haufe, F. Rominger, *Tetrahedron*, **2009**, *65*, 1919.
- [7] N. Mori, K. Obuchi, T. Katae, J. Sakurada, T. Satoh, *Tetrahedron*, **2009**, *65*, 3509.
- [8] Voir par exemple : J. E. Camp, D. Craig, *Tetrahedron Lett.*, **2009**, *50*, 3503.
- [9] F. I. Zubkov, J. D. Ershova, A. A. Orlova, V. P. Zaytsez, E. V. Nikitina, A. S. Peregudov, A. V. Gurbanov, R. S. Borisov, V. N. Khrustalev, A. M. Maharramov, A. V. Varlamov, *Tetrahedron*, **2009**, *65*, 3789.
- [10] R. Medimagh, S. Marque, D. Prim, S. Chatti, H. Zarrouk, *J. Org. Chem.*, **2008**, *73*, 2191.
- [11] R. Medimagh, S. Marque, D. Prim, S. Chatti, *Heterocycles*, **2009**, *78*, 679.
- [12] W. Oppolzer, E. Flaskamp, *Helv. Chim. Acta*, **1977**, *60*, 204.
- [13] M. Beldi, R. Medimagh, S. Chatti, S. Marque, D. Prim, A. Loupy, F. Delolme, *Eur. Polym. J.*, **2007**, *43*, 3415. S. Chatti, M. A. Hani, K. Borhorst, H. R. Kricheldorf, *High Perform. Polym.*, **2009**, *21*, 105. S. Chatti, H. R. Kricheldorf, G. Schwarz, *Macromolecules*, **2006**, *39*, 9064.
- [14] D. Abenhaim, A. Loupy, L. Munnier, R. Tamion, F. Marsais, G. Quéguiner, *Carbohydr. Res.*, **1994**, *261*, 255. R. Tamion, F. Marsais, P. Ribereau, G. Quéguiner, D. Abenhaim, A. Loupy, *Tetrahedron: Asymmetry*, **1993**, *4*, 1879. S. Chatti, M. Bortolussi, A. Loupy, *Tetrahedron*, **2001**, *57*, 4365.
- [15] D. Prim, G. Kirsch, J.-F. Nicoud, *Synlett*, **1998**, 383.
- [16] D. Prim, G. Kirsch, *Tetrahedron*, **1999**, *55*, 6511.
- [17] E. Migianu, D. Prim, G. Kirsch, *Synlett*, **2000**, 459.
- [18] S. Chatti, M. Bortolussi, A. Loupy, *Tetrahedron*, **2000**, *56*, 5877.