

Nouveaux développements de composés sulfurés chiraux en synthèse asymétrique

Patrick Metzner* directeur de recherche, **Carole Alayrac*** chargée de recherche,
Karine Julienne** maître de conférences, **Stéphanie Nowaczyk*** doctorant

Summary : *Asymmetric synthesis mediated by chiral sulfur compounds*

We have developed the first examples of an asymmetric [3,3] sigmatropic rearrangement stereocontrolled by a sulfinyl group. The Claisen rearrangement of racemic ketene dithioacetals proceeds with high diastereoselectivity (d.e. up to 98 %) to afford (2*S*,5*S*)- γ -unsaturated α -sulfinyl dithioesters. In the enantiopure series, we succeeded in the preparation of optically active thioamides and dithioesters, with high enantioselectivity starting from a readily available chiral source : diacetone-(*D*)-glucose.

We have designed a new chiral sulfide, (2*R*,5*R*)-dimethylthiolane, for the asymmetric ylide mediated epoxidation of carbonyl compounds. It was easily synthesised in two steps with 95 % yield. The epoxidation of aldehydes has been accomplished with an extremely simple one-pot procedure to afford oxiranes in excellent yields and high enantiomeric excesses (86-94 %).

Mots clés : *Synthèse asymétrique, réarrangement de Claisen, composés thiocarbonylés, sulfoxydes, époxydation, ylures sulfurés, sulfoniums.*

Key-words : *Asymmetric synthesis, Claisen rearrangement, thiocarbonyl compounds, sulfoxides, epoxidation, sulfur ylides, sulfonium salts.*

En synthèse organique, le recours à des hétéroéléments a conduit à des avancées considérables. L'exploration de la chimie du phosphore, du silicium, de l'étain, du bore, de l'iode... s'est traduite par la découverte de nouvelles réactions et par le développement de nouveaux outils pour la synthèse sélective. A Caen, nous avons abordé la chimie de composés sulfurés [1, 2] et avons utilisé les propriétés spécifiques de l'atome de soufre : forte polarisabi-

lité, réactivité des liaisons avec le carbone (C-S, ou C=S), chiralité des sulfoxydes et ions sulfonium... Un de nos objectifs est de rendre asymétrique des réactions classiques, en orientant notre choix vers des réactions qui restent sous-utilisées pour l'accès à des énantiomères purs, et ce face aux besoins récents pour l'étude et la production de nouveaux médicaments et de molécules actives en agrochimie. De plus, nous nous sommes attachés à « l'économie » de la chiralité : disponibilité des composés énantiopurs de départ, synthèse facile et rapide de l'auxiliaire de chiralité (2-3 étapes), et recherche d'un processus catalytique lorsque le coût de fabrication de l'auxiliaire sera élevé. Cet article traitera des tentatives d'application de ces principes à deux réactions : le réarrangement de Claisen acyclique en série sulfurée et l'époxydation d'aldéhydes avec des ylures sulfurés chiraux.

Réarrangement de Claisen asymétrique à l'aide d'un groupe sulfinyle

Cette transposition est un outil puissant pour la formation sélective de liaisons carbone-carbone, et elle est fréquemment utilisée [3] lors de la construction de molécules complexes (produits naturels ou d'intérêt biologique). L'immense majorité de ses applications au stéréocontrôle en série **acyclique** [4] fait appel à des éléments stéréochimiques présents sur le noyau péryclic. Les réarrangements de Claisen, dont la diastéréosélectivité et l'énantiosélectivité en série acyclique sont contrôlées par un auxiliaire de chiralité, ne sont pas nombreux [5, 6], malgré leur intérêt synthétique.

Nous avons souhaité examiner le réarrangement de précurseurs, tels que celui du schéma 1, comportant un

Patrick Metzner est le lauréat 1998 du prix de la division Chimie organique de la SFC.

* Laboratoire de chimie moléculaire et thio-organique (LCMT), UMR CNRS 6507, Institut des Sciences de la Matière et du Rayonnement (ISMRA) et Université de Caen, 6, boulevard du Maréchal Juin, 14050 Caen.
Tél. : 02.31.45.28.85. Fax : 02.31.45.28.77.
E-mail : metzner@ismra.fr.
Serveur : <http://lcmt.ismra.fr/>

** Laboratoire de chimie organique et organométallique [LCOO], UMR CNRS 5802, Université de Bordeaux 1, 351, cours de la Libération, 33405 Talence.

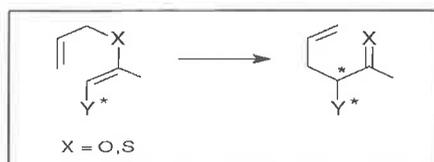


Schéma 1.

centre asymétrique **adjacent** au noyau péricyclique. Suivant la nature des groupes reliés à ce centre (effet stérique ou électronique), on peut espérer favoriser une des conformations de l'état de transition et préparer de façon prépondérante l'un des diastéréoisomères du produit. Peu de résultats dans ce domaine sont décrits dans la littérature. Le contrôle initial de la chiralité du groupe Y assurera l'énantiosélectivité.

Notre choix du groupe asymétrique Y* s'est porté vers la chiralité du soufre et le groupe sulfinyle. Nous avons ainsi à notre disposition le réservoir de connaissances et de méthodes de synthèse des sulfoxydes énantiomériquement enrichis [7-11]. Ces composés comportent quatre éléments très différenciés sur le soufre stéréogène, propices à l'induction asymétrique (schéma 2) : un groupe « acteur » R¹, sur lequel se déroulera la réaction clé, une liaison fortement pola-

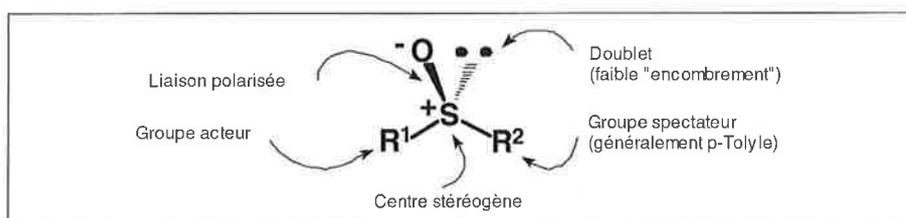


Schéma 2.

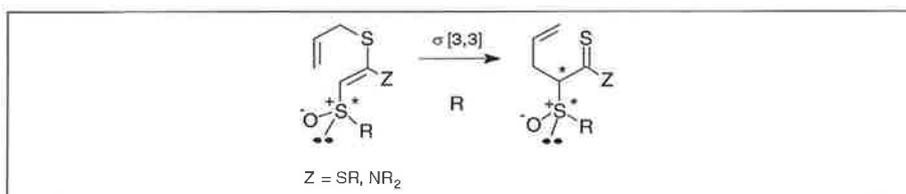


Schéma 3.

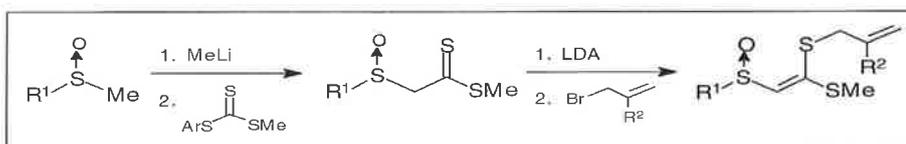


Schéma 4.

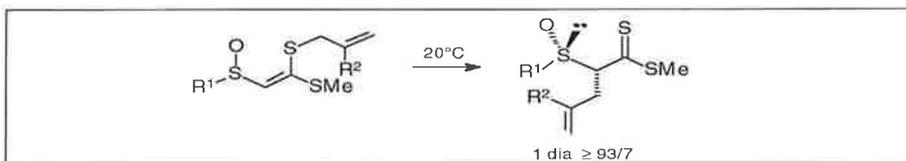


Schéma 5.

risée avec l'atome d'oxygène, un doublet libre (richesse électronique, très faible encombrement stérique) et un groupe « spectateur » (généralement *p*-tolyle, par commodité d'accès à partir du *p*-toluènesulfinate de menthyle).

Une difficulté de ce projet était toutefois l'éventuelle instabilité thermique des produits formés (élimination d'acide sulfénique RSOH). En effet, le réarrangement de Claisen (schéma 3) est fréquemment réalisé par chauffage du substrat.

Nous avons dû aménager la version classique (réalisée dans le cas présent par l'équipe de Posner [12]) en réalisant plusieurs modifications : a) remplacement du groupe spectateur aromatique par un groupe aliphatique, b) afin de réaliser la transposition à température moins élevée, nous avons remplacé l'atome d'oxygène ($X = O$, schéma 1) du noyau péricyclique par un atome de soufre. En effet, la transposition sigmatropique [3,3] d'un sulfure insaturé présente l'avantage de se produire fréquemment dès la température ambiante (enthalpies d'activation plus basses de 5 à 7 kcal/mol par rapport à la série oxygénée [2]). La fragilité de la liaison simple C-S ($\Delta H^\circ \sim 65$ kcal/mol) rend

cette réaction bien plus facile thermiquement qu'en série oxygénée ($\Delta H^\circ \sim 85$ kcal/mol) et nous avons souhaité exploiter en synthèse cette observation cinétique simple.

En réalisant des processus spécifiques des dérivés sulfurés, nous avons préparé les substrats nécessaires au réarrangement, d'abord en série racémique afin d'évaluer la diastéréosélectivité. Des sulfoxydes d'alkyle et de méthyle (schéma 4) ont été déprotonés au méthyllithium, puis les anions formés traités par des trithiocarbonates (addition, suivie d'élimination de ArS⁻) et, après hydrolyse, nous avons isolé une variété de 2-sulfinyldithioesters (stables thermiquement à l'exception de R' = Me ou Ph). Ces derniers composés comportent des protons rendus très acides par les 2 fonctions électroattractrices : dithioesters (pKa ~ 12) et sulfoxydes (pKa ~ 35). Après déprotonation au LDA, les énethiolates résultants (nucléophiles mous) sont traités par des halogénures allyliques (électrophiles relativement mous) pour conduire aux dithioacétals de cétène souhaités, résultant d'une attaque électrophile de l'atome de soufre (centre mou) aux dépens du centre carboné (relativement dur).

La transposition des substrats obtenus se déroule à **température ambiante** pour conduire aux dithioesters allylés, sans élimination (schéma 5). La **diastéréosélectivité** est excellente : le rapport est supérieur ou égal à 93/7 et avec un groupe R² = Me, on observe un seul isomère ($\geq 99/1$). Une analyse cristallographique a permis d'établir la configuration relative (2S*,SS*) de l'isomère prépondérant [13].

Un modèle d'attaque a été élaboré pour rendre compte de cette sélectivité. Suite à une collaboration avec Nguyễn Trong Anh (École polytechnique), nous proposons le modèle suivant, par extension du modèle de Felkin-Anh. L'attaque d'un électrophile sur une double liaison carbone-carbone portant un centre asymétrique adjacent se déroulera préférentiellement de manière anti-périplanaire au groupe le plus donneur d'électrons porté par le centre stéréogène (schéma 6).

Dans le cas présent, nous proposons (schéma 7) un état de transition pseudo-cyclique chaise avec une attaque de la

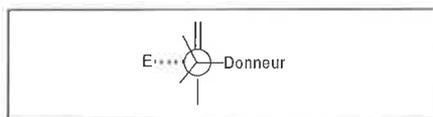


Schéma 6.

double liaison allylique (électrophile) vers la double liaison du dithioacétal de cétène (nucléophile) avec le substituant du soufre le plus donneur situé en position *anti*. Nous considérons que ce dernier groupe est la paire libre d'électrons, non engagée dans un processus liant. Nous plaçons enfin l'atome d'oxygène en position allylique interne, car il est sensiblement moins encombrant stériquement que le groupe alkyle (carbone sp^3 , forces de van der Waals).

Le contrôle relatif de la stéréochimie acyclique *via* cette transposition étant établi à un niveau élevé, nous avons souhaité l'étendre en série énantiopure. Notre choix exploité ci-dessus de sulfoxydes aliphatiques nous conduisait à une difficulté supplémentaire : la principale voie de synthèse des sulfoxydes énantiomères fait appel au *p*-toluènesulfinate de menthyle (introduit par Solladié et Mioskowski [14,15]) et conduit donc à des sulfoxydes aromatiques. Comparativement, les voies d'accès en série aliphatique sont bien moins développées. Nous avons utilisé des résultats récents et très originaux du groupe d'Alcudia [16] et nous avons introduit [17] un nouveau sulfinate en série aliphatique : le (*S*)-cyclohexanesulfinate de diacétone-*D*-glycosyle. Cet auxiliaire est très facile d'accès (schéma 8), à partir du chlorure de cyclohexanesulfinyle **racémique** et du diacétone-*D*-glucose (DAG) en utilisant une base encombrée. Avec la diisopropyléthylamine, nous obtenons, après cristallisation, le sulfinate (*S*) avec un rendement optimisé récemment de **90 %** et un **excès diastéréomérique de 100 %** ! De plus, le sulfinate (*R*) est accessible avec le **même** auxiliaire (DAG) et une base aromatique non encombrée, la pyridine.

Ce sulfinate est une excellente source de sulfoxydes aliphatiques énantiométriques *via* la réaction d'Andersen, mettant en jeu l'attaque d'un nucléophile conduisant à une substitution du groupe ODAG avec inversion complète de la configuration du soufre. Après une patiente optimisation conduisant à

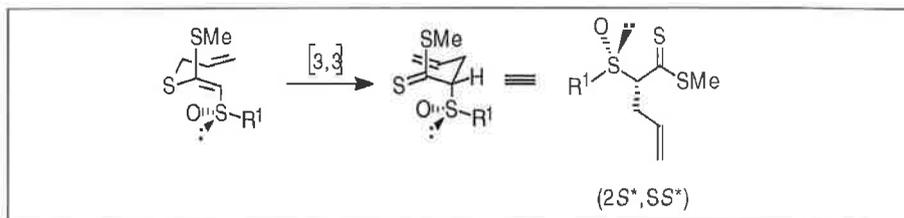


Schéma 7.

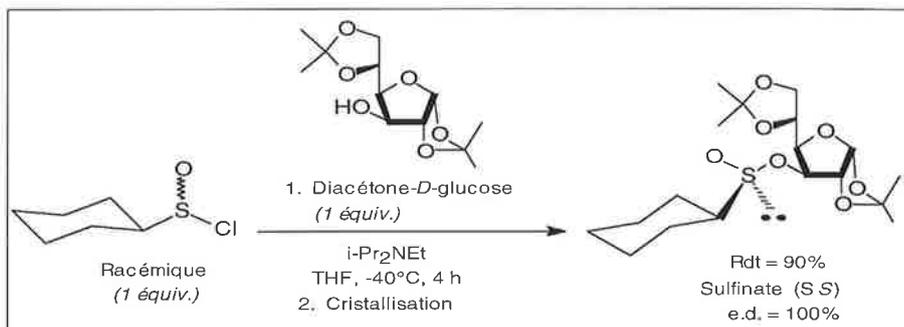


Schéma 8.

travailler en série thioamide et avec nucléophiles sodés, nous avons réussi à préparer le 2-cyclohexylsulfinyl thioacétamide (*R*) avec un rendement et un excès énantiomérique élevés (schéma 9). Il a ensuite été engagé dans un réarrangement de Claisen conduisant au composé d'allylation attendu avec de bons rendements et un très bon contrôle de la stéréochimie relative et absolue.

Ainsi, nous avons mis au point une version asymétrique nouvelle du réarrangement de Claisen. Elle fait appel à un auxiliaire de chiralité particulièrement disponible (le glucose, prix ~ 5 FF le kg, production = 5 millions de tonnes !) et les substrats sont obtenus avec

d'excellents rendements et un faible nombre d'étapes. Nous disposons à présent d'un synthon riche en fonctionnalité et en stéréochimie. Cette étude est activement poursuivie en vue d'applications à des cibles d'intérêt biologique.

Époxydation asymétrique à l'aide d'ylures sulfurés chiraux

Une seconde réaction classique a été abordée, dans une perspective d'application industrielle : l'époxydation d'aldéhydes *via* les ylures sulfurés [18]. Elle fait appel au caractère nucléophile d'un sulfure qui, traité par un halogé-

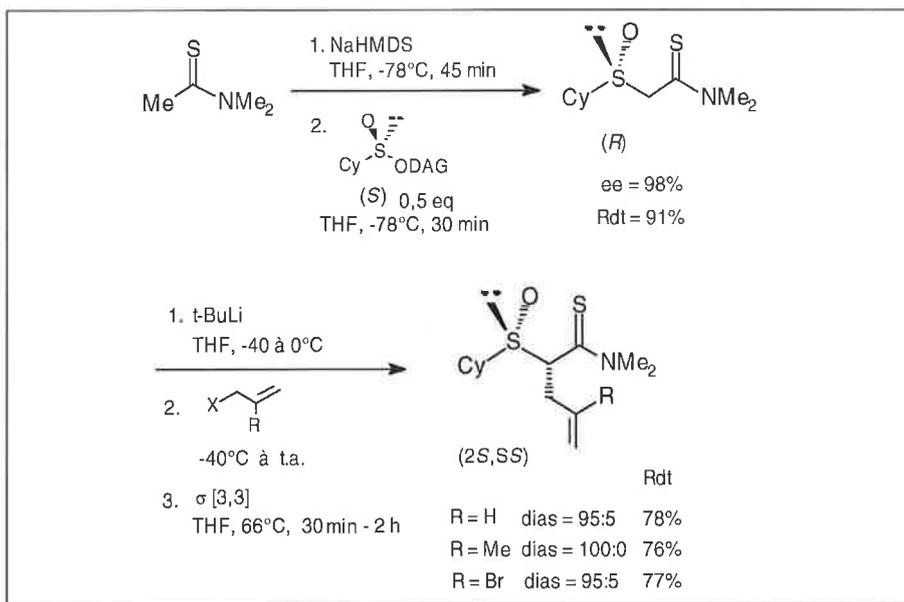


Schéma 9.

nure d'alkyle, conduira à un sel de sulfonium. L'acidité importante des hydrogènes sur le carbone en α du soufre (pKa \sim 18) permet une déprotonation facile et la formation intermédiaire d'ylures sulfurés qui, soumis à l'action d'aldéhydes, conduisent à des oxiranes, après élimination du sulfure initial. La nature de l'intermédiaire est généralement considérée comme étant une bétaine. Toutefois, des considérations récentes et l'analogie avec les oxaphosphétanes, intermédiaires de la réaction de Wittig, pourraient conduire à préférer des intermédiaires oxathiétanes hypervalents, dont un exemple (particulier, il est vrai) a été isolé récemment [19, 20]. Même si le mécanisme de ces 2 réactions (Wittig et ylures sulfurés) s'avérait similaire (addition de type [2+2], intermédiaire hypervalent et couplage de ligands), une différence de taille demeurera : la force des liaisons fait évoluer l'intermédiaire vers un alcène pour les oxaphosphétanes (liaison P=O forte) et vers un oxirane (schéma 10) dans le cas des ylures sulfurés (liaison S-O, de force moindre).

Les époxydes sont des intermédiaires très appréciés en synthèse, tant académique qu'industrielle. Ils sont très sensibles à l'ouverture du cycle à 3 chaînons par des nucléophiles variés. Ainsi, l'action d'une amine (schéma 11) conduit à des 1,2-aminoalcools, une fonctionnalité rencontrée dans les neuromédiateurs de la famille des catécholamines, avec l'exemple de l'adrénaline.

Afin de réguler les processus biologiques correspondants, de nombreux analogues synthétiques ont été testés biologiquement et commercialisés. Ainsi, de nombreux médicaments agissent comme agonistes ou antagonistes des récepteurs β -adrénergiques [21, 22] et sont utilisés pour le traitement d'affections telles que l'hypertension, l'asthme, l'angine de poitrine... D'autres 1,2-aminoalcools sont utilisés comme fongicides en raison de leur inhibition spécifique de la biosynthèse de l'ergostérol, nécessaire au développement des espèces correspondantes. Une partie de ces composés, médicaments ou produits agrochimiques, comporte au moins un centre d'asymétrie. Bien que le plus souvent les propriétés

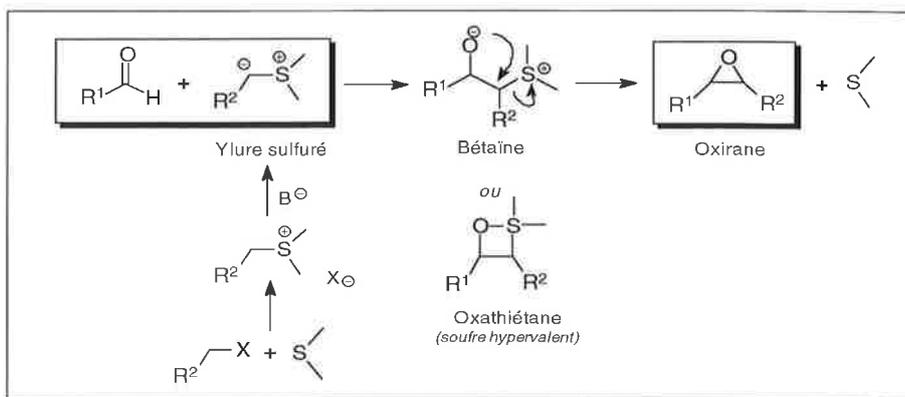


Schéma 10.

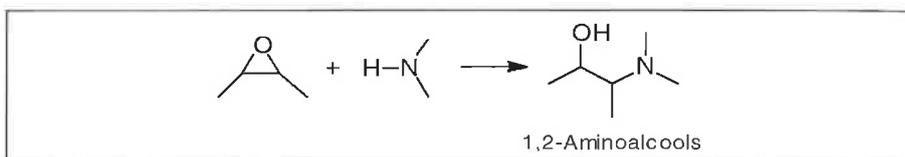


Schéma 11.

biologiques diffèrent d'un énantiomère à l'autre [23, 24], les produits sont généralement commercialisés sous forme racémique. Nous avons souhaité nous joindre aux efforts actuels entrepris [25] pour le développement de nouvelles méthodes de synthèse asymétrique, ne reposant pas sur le dédoublement (encore très largement majoritaire sur le plan industriel).

Dans le cas évoqué ci-dessus, le contrôle stéréochimique pourra reposer sur l'obtention sélective d'un oxirane énantiomère. Plusieurs méthodes sont actuellement disponibles, en particulier l'oxydation asymétrique d'un alcène. Chacune comporte des limites : la réaction de Sharpless [26] nécessite un alcool allylique et celle de Jacobsen ou Katsuki [27] fait appel à un alcène (Z). Ce dernier substrat est préparé par réaction de Wittig. Les substrats initiaux sont un aldéhyde et un halogénure d'alkyle, qui sont précisément les réactifs utilisés dans la chimie des ylures du soufre. Au lieu d'une synthèse en 2 étapes, la réaction de ces ylures avec les composés carbonylés conduit aux époxydes en 1 étape ! (schéma 12).

Cependant, relativement peu d'efforts semblent avoir été consacrés antérieurement à la réalisation de versions asymétriques de cette réaction d'époxydation [28], contrairement à de nombreuses autres grandes réactions de la synthèse organique. Hormis des travaux précurseurs de Furukawa [29] et Durst [30] à la fin des années 80, ce n'est que très récemment que trois autres groupes (Aggarwal [31], Solladié-Cavallo [32, 33] et Dai [34]) ont abordé la recherche de sulfures chiraux. En collaboration avec la société Rhône-Poulenc, nous avons cherché à réaliser une époxydation énantiosélective à partir de composés carbonylés et d'ylures, faisant intervenir un sulfure chiral.

Notre choix d'un auxiliaire chiral s'est porté vers un thiolane de symétrie C_2 , facilement préparé en deux étapes à partir d'un diol commercial [35, 36] (schéma 13). Nous avons imaginé que l'énantiosélectivité pourrait reposer sur la simple différenciation entre les substituants hydrogène et méthyle portés par le centre stéréogène.

Par un long travail d'optimisation et

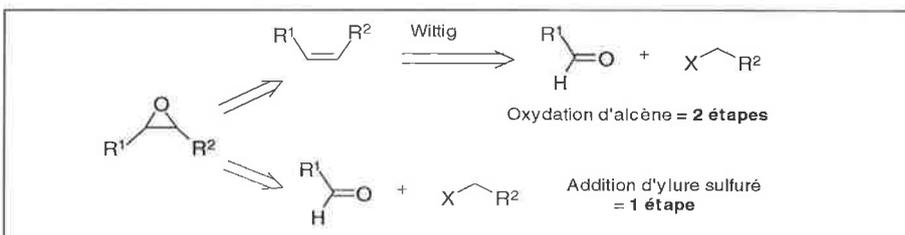


Schéma 12.

une étude cinétique des diverses étapes, nous avons mis au point [37] la conversion d'un aldéhyde en oxirane avec de très bons rendements chimiques et des excès énantiomériques de l'ordre de 90 %. Les conditions opératoires sont particulièrement simples et industrialisables. La réaction est réalisée en **un seul pot** : sulfure + halogénure + base + composé carbonylé sont introduits ensemble dès le début (schéma 14). Nous utilisons une base minérale et le *tert*-butanol comme solvant.

Le contrôle de la stéréochimie peut être expliqué par le modèle suivant, en retenant l'hypothèse d'un intermédiaire bétaine. Les éléments principaux sont (schéma 15) : a) formation d'un sel de sulfonium isomère unique en raison de la symétrie C_2 ; b) une configuration tétraédrique du soufre et un caractère sp^2 avec géométrie plane autour du carbone de l'ylure ; c) l'orthogonalité de la paire libre du soufre et du doublet de l'orbitale occupée du carbanion ; d) une conformation *trans* de l'ylure (doublet et phényle du même côté de la liaison C-S) ; e) attaque sur la face avant de l'ylure évitant la gêne stérique du méthyle arrière orienté vers le bas ; f) orientation *anti* des groupes phényles.

Par sa **simplicité**, notre méthode peut être comparée favorablement aux méthodes de la littérature (Solladié-

Cavallo, Aggarwal) : la préformation du sel de sulfonium n'est pas nécessaire, nous n'utilisons ni conditions anhydres, ni base forte ou réactif de forte électrophilie. L'auxiliaire chiral comporte seulement 6 atomes de carbone (un des plus légers actuellement connus ?) et s'avère **robuste** chimiquement (probablement supérieur aux oxathianes).

De plus, nous avons montré qu'en opérant avec des quantités de sulfures inférieures à la stœchiométrie, le processus peut fonctionner par voie catalytique. Ces travaux sont activement poursuivis au laboratoire pour étendre ces premiers exemples à une variété de composés carbonylés et d'halogénures. Un des enjeux est la préparation d'époxydes monosubstitués, dont plusieurs exemples sont actuellement recherchés comme intermédiaires par l'industrie pharmaceutique.

Conclusion

Nous avons rendu asymétriques deux réactions classiques de la synthèse organique : le réarrangement de Claisen et l'époxydation d'aldéhydes. Ces réactions illustrent les propriétés spécifiques des composés sulfurés : réaction facile cinétiquement pour la première, formation et déprotonation des sels de

sulfonium puis réaction avec des aldéhydes avec élimination d'un sulfure pour la seconde. Nous avons utilisé des auxiliaires chiraux préparés facilement en 2 ou 3 étapes : à partir du glucose ou à partir d'un diol commercial. Le contrôle de la stéréosélectivité est excellent dans les deux cas, en faisant appel à des principes simples : 4 substituants très différents autour du soufre d'un sulfoxyde, ou symétrie C_2 et simple différenciation entre un hydrogène et un méthyle dans le second cas.

Remerciements

Nous remercions vivement Nguyễn Trong Anh (École polytechnique) pour sa collaboration à la compréhension de la stéréochimie du réarrangement de Claisen, ainsi que Vivien Henryon et Alfred Greiner (Rhône Poulenc) pour leur collaboration et leur soutien à la mise au point de l'époxydation asymétrique d'aldéhydes. Comme lors de la remise du prix de la division Chimie organique de la SFC, Patrick Metzner souhaite étendre ses remerciements aux autres chercheurs et étudiants de talents du groupe pour leur contribution efficace et enthousiaste à ces travaux ou à d'autres projets : Margareth Lemarié, Vincent Reboul, Catherine Miniejew, Dimitri Aubert, Catherine Lriverend, Franck Nicolle, Florence Corbin, David Ach et Jacques Zanardi.

Références

- [1] Metzner P., Thuillier A., *Sulfur Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, London, **1994**.
- [2] Metzner P., *Synthesis*, **1992**, p. 1185-1199.
- [3] Wipf P., *Comprehensive Organic Synthesis*, Trost B.M., Fleming I., Paquette L.A. Eds, Pergamon Press, Oxford, **1991**, vol. 5, p. 827-873.
- [4] Frauenrath H., *Stereoselective Synthesis (Houben-Weyl)*, Helmchen G., Hoffmann R.W., Mulzer J., Schaumann E. Eds, Georg Thieme, Stuttgart, **1996**, vol. E21, p. 3301-3756.
- [5] Enders D., Knopp M., Schiffers R., *Tetrahedron : Asymmetry*, **1996**, 7, p. 1847-1882.
- [6] Ito H., Taguchi T., *Chem. Soc. Rev.*, **1999**, 28, p. 43-50.
- [7] Mikolajczyk M., Drabowicz J., Kielbasinski P., *Chiral Sulfur Reagents (Applications in Asymmetric and Stereoselective Synthesis)*, CRC Press, Boca Raton, **1997**.
- [8] Kagan H.B., Diter P., *Organosulfur Chemistry - Synthetic and Stereochemical*

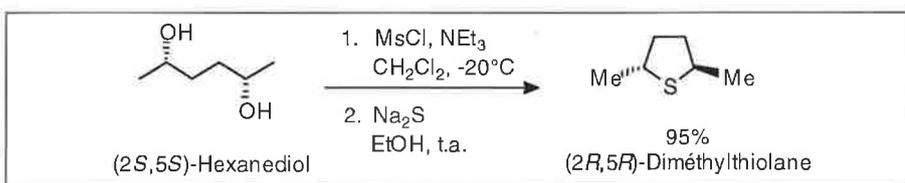


Schéma 13.

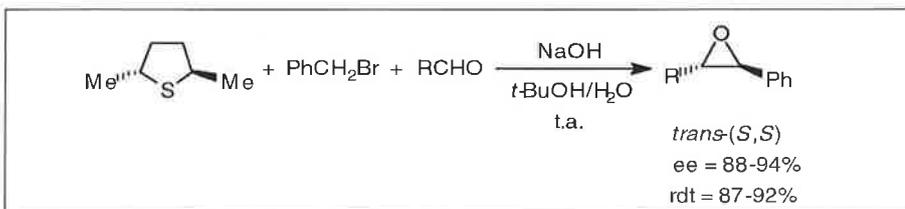


Schéma 14.

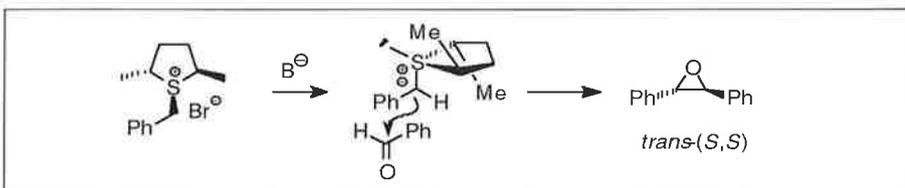


Schéma 15.

- Aspects*, Page P.C.B. Ed., Academic Press, London, **1998**, vol. 2, p. 1-39.
- [9] Solladié G., *Advanced Asymmetric Synthesis*, Stephenson G.R. Ed., Chapman & Hall, London, **1996**, p. 61-92.
- [10] Allin S.M., Shuttleworth S.J., Page P.C.B., *Organosulfur Chemistry - Synthetic and Stereochemical Aspects*, Page P.C.B. Ed., Academic Press, London, **1998**, vol. 2, p. 97-155.
- [11] Carreno M.C., *Chem. Rev.*, **1995**, 95, p. 1717-1760.
- [12] Posner G.H., Crouch R.D., Kinter C.M., Carry J.-C., *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, p. 6981-6987.
- [13] Alayrac C., Fromont C., Metzner P., Anh N.T., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, p. 371-374.
- [14] Mioskowski C., Solladié G., *Tetrahedron*, **1980**, 36, p. 227-236.
- [15] Solladié G., *Synthesis*, **1981**, p. 185-196.
- [16] Fernandez I., Khiar N., Llera J.M., Alcudia F., *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, p. 6789-6796.
- [17] Alayrac C., Nowaczyk S., Lemarié M., Metzner P., *Synthesis*, **1999**, p. 669-675.
- [18] Aubé J., *Comprehensive Organic Synthesis*, Trost B.M., Fleming I., Schreiber S.L. Eds, Pergamon Press, Oxford, **1991**, vol. 1, p. 819-842.
- [19] Kawashima T., Ohno F., Okazaki R., Ikeda H., Inagaki S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, p. 12455-12456.
- [20] Kawashima T., Okazaki R., *Synlett*, **1996**, p. 600-608.
- [21] Main B.G., *Comprehensive Medicinal Chemistry*, Hansch C., Sammes P.G., Taylor J.B., Emmett J.C. Eds, Pergamon, Oxford, **1990**, vol. 3, p. 187-228.
- [22] Main B.G., Tucker H., *Medicinal Chemistry : The Role of Organic Chemistry in Drug Research*, Ganellin C.R., Roberts S.M. Eds, Academic Press, London, **1993**, p. 187-208.
- [23] Sheldon R.A., *Chirtechnology (Industrial Synthesis of Optically Active Compounds)*, Marcel Dekker, New York, **1993**, p. 39-72.
- [24] Ruffolo R.R., *Tetrahedron*, **1991**, 47, p. 9953-9980.
- [25] Collins A.N., Sheldrake G.N., Crosby J., *Chirality in Industry II - Developments in the Commercial Manufacture and Applications of Optically Active Compounds*, Wiley, Chichester, **1997**.
- [26] Katsuki T., Martin V.S., *Org. React.*, **1996**, 48, p. 1-299.
- [27] Jacobsen E.N., dans : *Catalytic Asymmetric Synthesis*, Ojima I. Ed., VCH, Weinheim, **1993**, p. 159-202.
- [28] Li A.-H., Dai L.-X., Aggarwal V.K., *Chem. Rev.*, **1997**, 97, p. 2341-2372.
- [29] Furukawa N., Sugihara Y., Fujihara H., *J. Org. Chem.*, **1989**, 54, p. 4222-4224.
- [30] Breau L., Ogilvie W.W., Durst T., *Tetrahedron Lett.*, **1990**, 31, p. 35-38.
- [31] Aggarwal V.K., *Synlett*, **1998**, p. 329-336.
- [32] Solladié-Cavallo A., Adib A., *Tetrahedron*, **1992**, 48, p. 2453-2464.
- [33] Solladié-Cavallo A., Diep-Vohuule A., *Tetrahedron : Asymmetry*, **1996**, 7, p. 1783-1788.
- [34] Li A.-H., Dai L.-X., Hou X.-L., Huang Y.-Z., Li F.-W., *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, p. 489-493.
- [35] Julienne K., Metzner P., Henryon V., Greiner A., *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, p. 4532-4534.
- [36] Otten S., Fröhlich R., Haufe G., *Tetrahedron : Asymmetry*, **1998**, 9, p. 189-191.
- [37] Julienne K., Metzner P., Henryon V., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1999**, p. 731-736.