



Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi
Faculté Des Sciences Exactes et des Sciences de La Nature et de la Vie
Département Sciences de la Matière



Cours en ligne

Stéréochimie et Synthèse Asymétrique

MCHPH09

Master-1- Chimie pharmaceutique

Dr. Lefrada Leila

Contenu de la matière

1. Principes de stéréochimie

2. Grands principes de la synthèse asymétrique

➤ Enantiosélectivité

➤- Double induction

➤- Amplification asymétrique

➤- Enrichissement de la pureté optique

➤- Catalyse asymétrique

3. Substrats chiraux: réactions diastéréosélectives

➤- Hydrogénation diastéréosélectives d'alcènes

➤- Alkylation diastéréosélectives:

➤- Aldolisation diastéréosélective

➤- Alkylation diastéréosélective

➤- Additions conjuguées

➤- Réaction de Diels Alder

Contenu de la matière

4. Réactifs chiraux : réactions énantiosélectives

- Hydroboration d'alcènes
- Réductions asymétriques de cétones
- Allylation
- Aldolisation

5. Catalyseurs chiraux : réactions énantiosélectives

- Hydrogénation des déhydroaminoacides
- Epoxydation d'alcools allyliques (Réaction de Sharpless)
- Réduction des cétones par les boranes
- Isomérisation d'allylamines (Synthèse du menthol)
- Dihydroxylation

5. • Synthèses totales

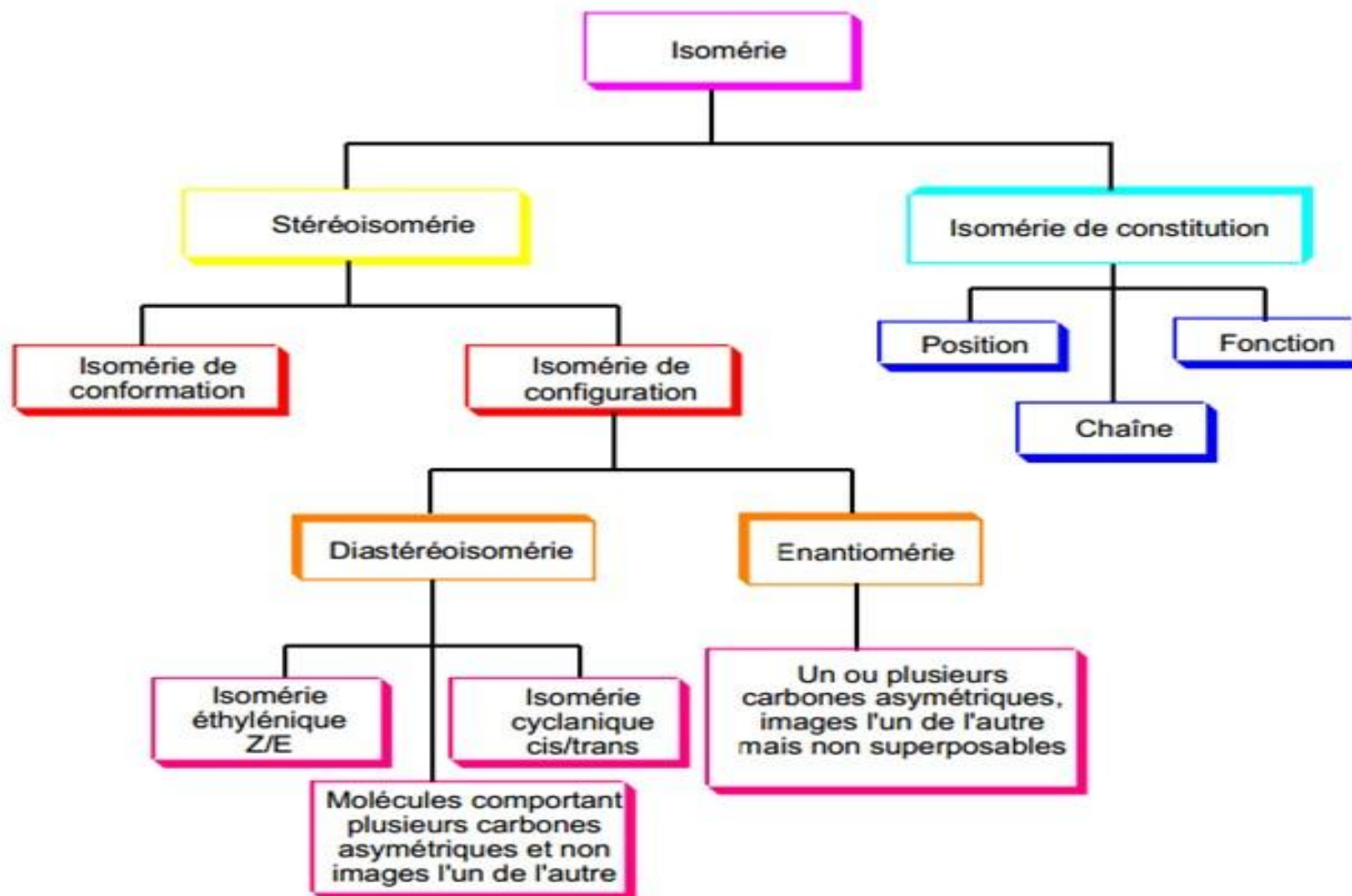
Principes de Stéréochimie

Isomérisation

- on appelle isomères de constitution, deux molécules qui possèdent la même formule brute mais ont des formules développées planes différentes.
- Les isomères ont des propriétés physiques, chimiques et biologiques différentes.

Principes de Stéréochimie

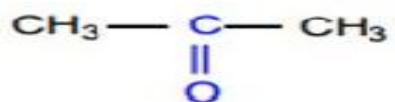
➤ Les différents types d'Isomères



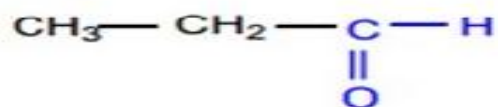
Principes de Stéréochimie

➤ Isomérisation de constitution

a) Isomérisation de fonction

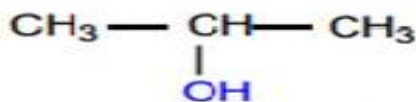


Fonction cétone

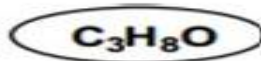


Fonction aldéhyde

b) Isomérisation de position

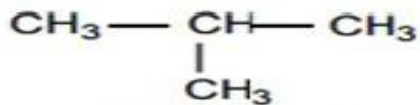


Propan-2-ol
alcool II

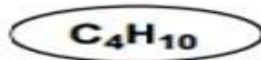


Propan-1-ol
alcool I

c) Isomérisation de squelette ou de chaîne



méthyl propane



Butane

Principes de Stéréochimie

STÉRÉOISOMÉRIE

Lorsqu'on considère une molécule dans l'espace à trois dimensions,. On parle alors d'isomérisie spatiale ou de stéréoisomérisie.

On appelle stéréoisomères, des isomères qui ont la même formule développée plane mais qui diffèrent par l'arrangement spatial (disposition géométrique) de leurs atomes.

Principes de Stéréochimie

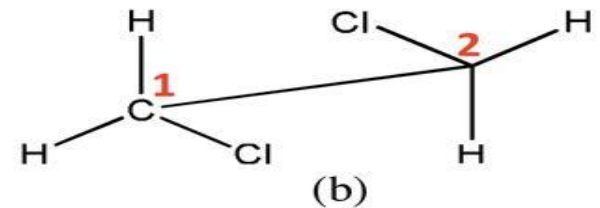
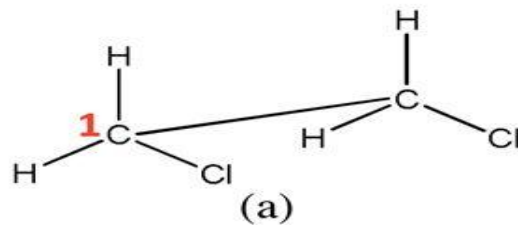
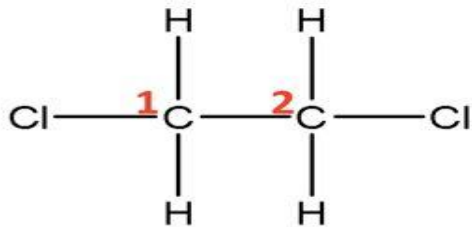
► Isomérisme Conformation

Il existe différentes manières de représenter les stéréoisomères dans l'espace:

a. Représentation perspective (cavalière)

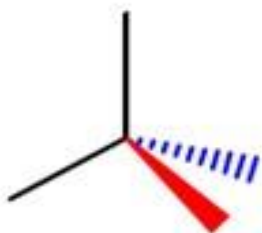
Le carbone, placé en bas à gauche, est supposé être en avant du plan de la feuille de papier. On regarde la molécule de la droite et un peu au dessus.


Exemple : la molécule 1,2 dichlorométhane $C_2H_4Cl_2$ est représenté de la manière suivante :




Principes de Stéréochimie

b) Représentation projective ou convention de Cram :



Liaison dans le plan du papier : 

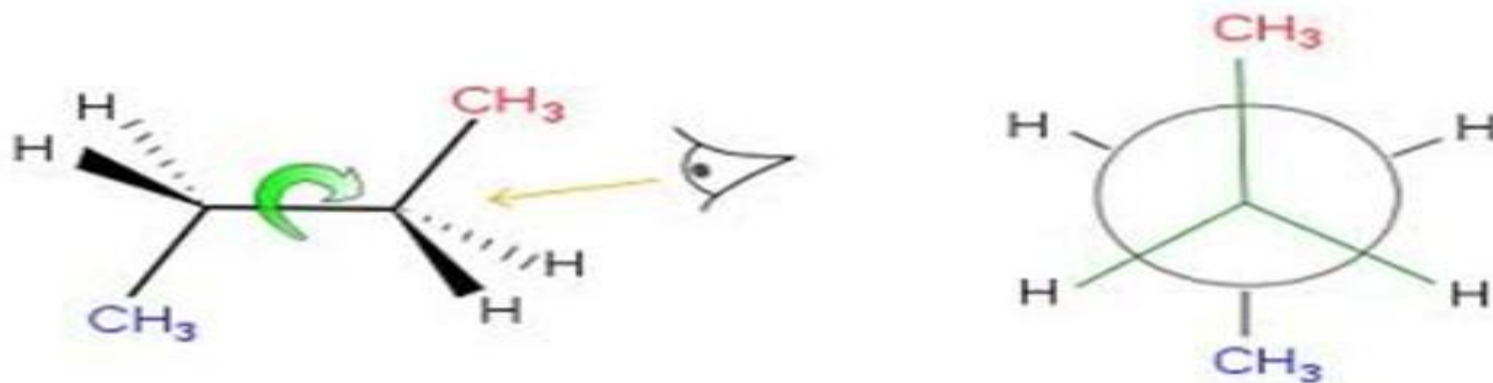
Liaison en avant du plan du papier : 

Liaison en arrière du plan du papier : 

C) Représentation de Newman

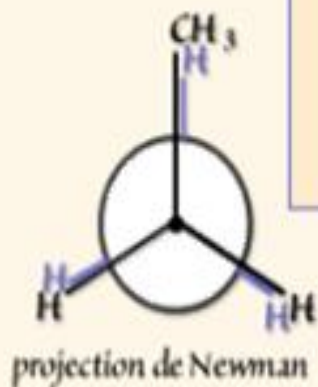
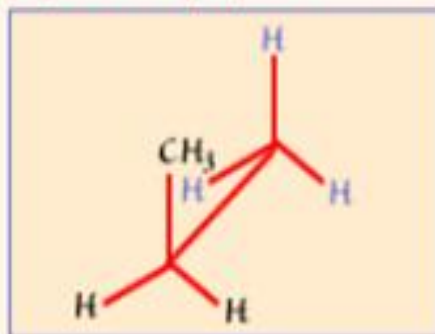
Dans cette représentation, nous choisissons la liaison que nous voulons étudier et généralement cette liaison est simple ; nous partons d'une projection de Cram pour avoir la projection de Newman.

Principes de Stéréochimie



Formules du Propane

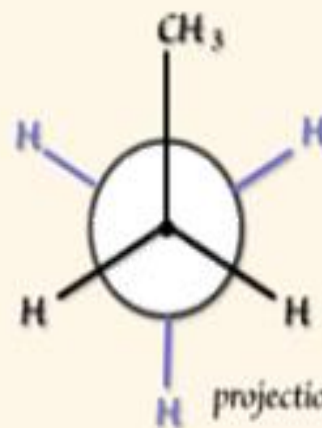
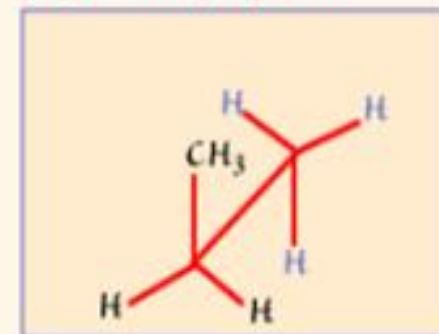
projection en perspective



projection de Newman

éclipsée

projection en perspective



projection de Newman

décalée

Principes de Stéréochimie

d) projection de Fischer

les liaisons sont représentées par des traits pleins verticaux et horizontaux, selon les conventions suivantes :

- Les traits verticaux représentent les liaisons en arrière du plan de la figure.
- Les traits horizontaux représentent les liaisons en avant du plan de la figure.
- la chaîne carbonée la plus longue est placée verticalement et numérotée de haut en bas.
- Le chaînon de plus faible indice (le plus souvent associé au carbone le plus oxydé) est placé en haut.

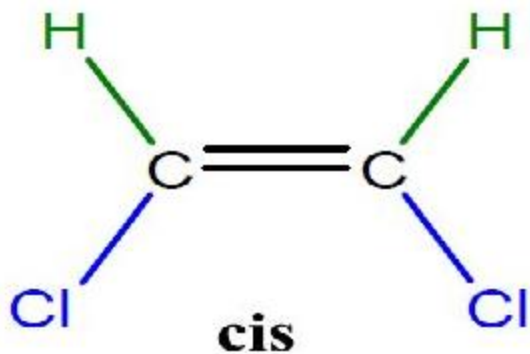


Principes de Stéréochimie

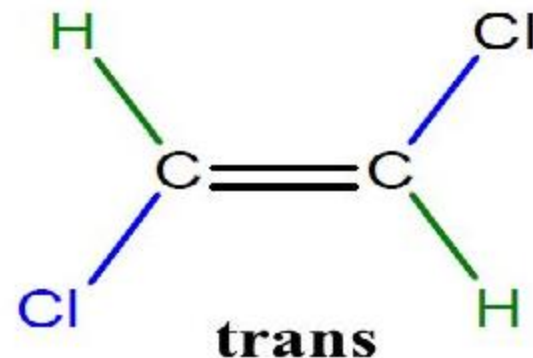
ISOMÉRIE de CONFIGURATION

Les stéréoisomères de configuration sont des molécules qui ne sont pas superposables. Ce sont des espèces isolables qui possèdent des propriétés physico-chimiques différentes. Pour passer d'une configuration à une autre, il faudrait rompre des liaisons, ce qui demanderait beaucoup d'énergie.

Isomérisie cis et trans



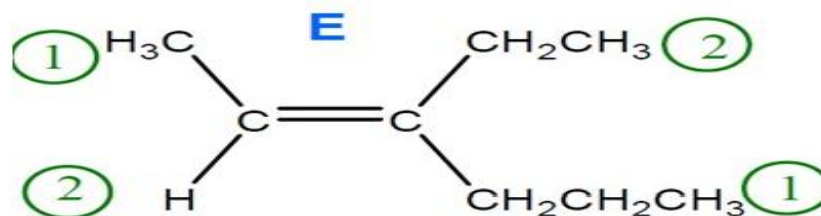
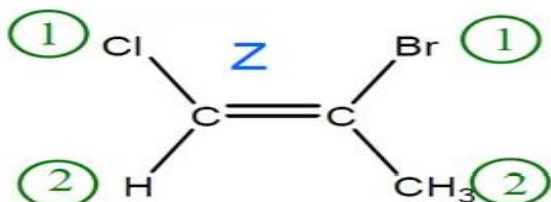
et



Principes de Stéréochimie

Isomérisme Z et E

Cl > H et Br > CH₃



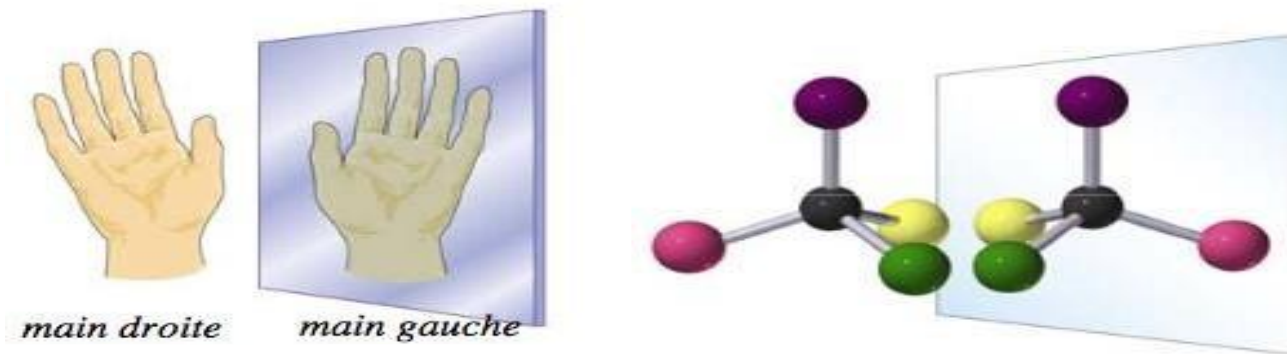
➤ Isomérisme Optique

❖ La chiralité

Un objet est chiral s'il n'est pas superposable à son image.

Un objet (ou une molécule) est *chirale* s'il ne présente ni plan et ni centre de symétrie

Principes de Stéréochimie



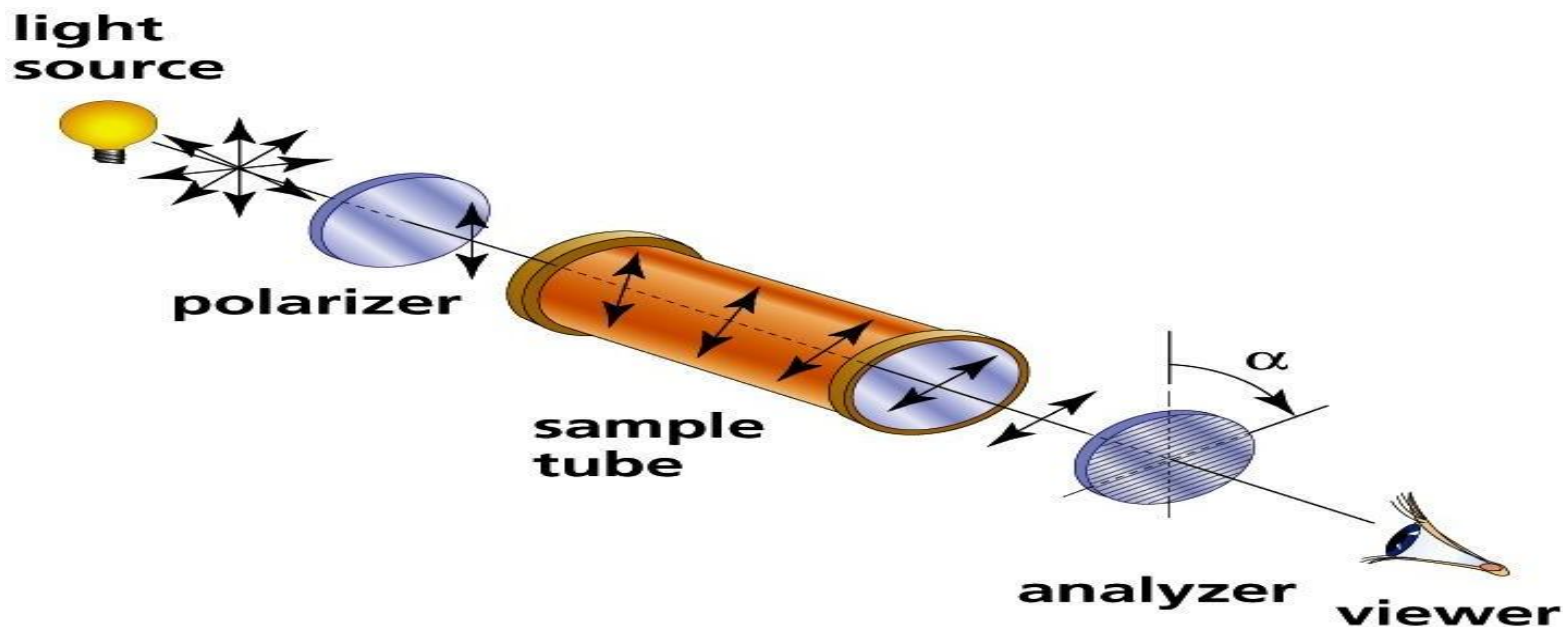
- **Enantiomères**

Deux molécules sont **énantiomères** si elles sont **chirales**, c'est-à-dire que leurs géométries sont images l'une de l'autre dans un miroir et qu'elles ne sont pas superposables

Principes de Stéréochimie

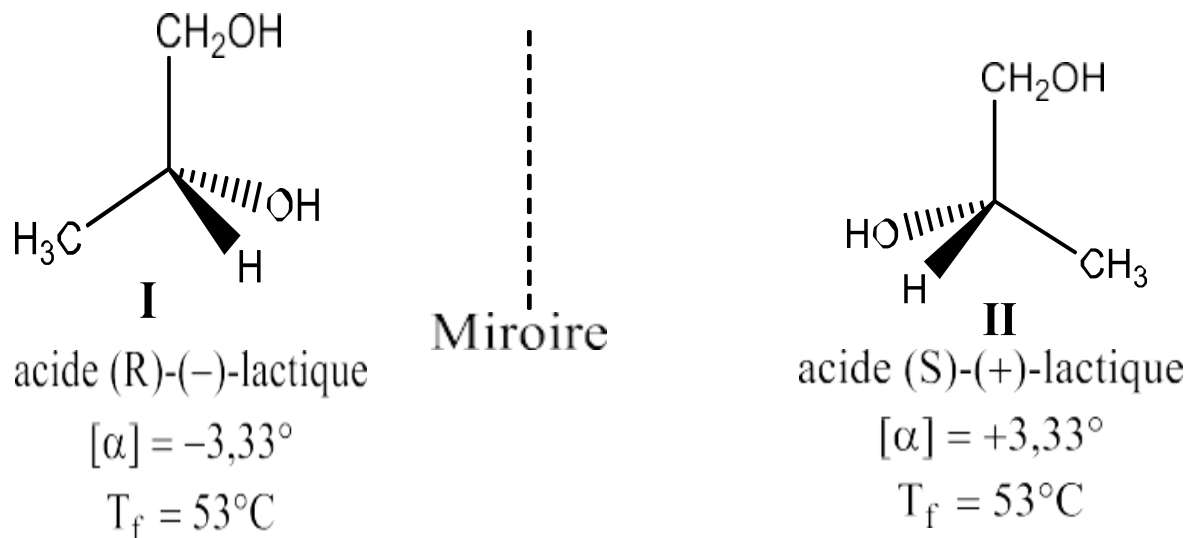
❖ Activité optique

Une propriété des molécules chirales est l'activité optique. Il s'agit de la capacité d'une molécule chirale à faire tourner le plan de vibration de la lumière polarisée d'un angle α .



Principes de Stéréochimie

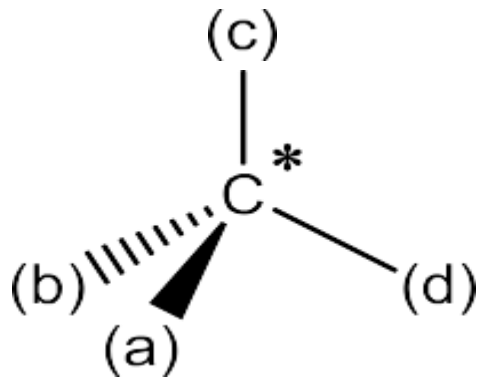
L'acide lactique composé chiral présent deux énantiomères



La température de fusion des deux énantiomères est la même $T = 53^\circ\text{C}$, par contre leurs pouvoir rotatoire est différent (I : $[\alpha]_D = - 3,33^\circ$ et II : $[\alpha]_D = + 3,33^\circ$).

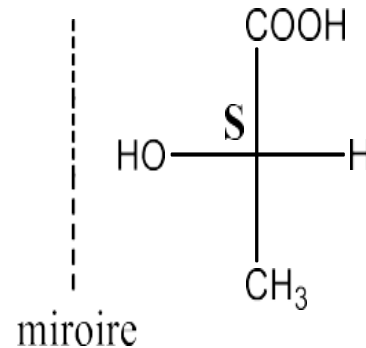
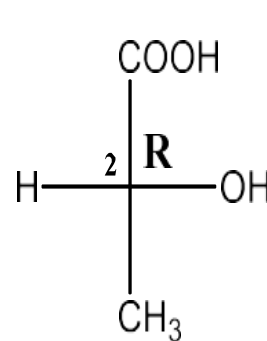
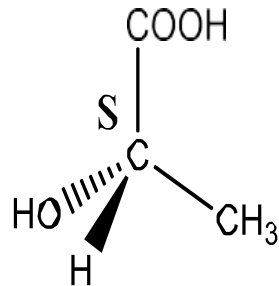
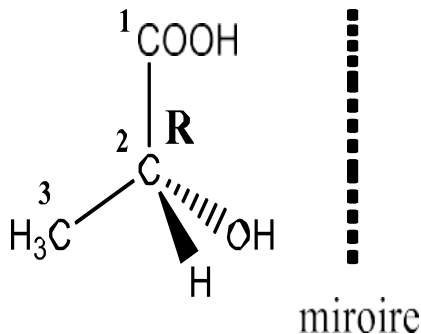
Principes de Stéréochimie

❖ Configuration absolue (nomenclature R et S)



1) On note l'ordre de rotation de la séquence
(a) \rightarrow (b) \rightarrow (c).

2) Si cette rotation se fait dans le sens droit
(sens des aiguilles d'une montre), la
configuration absolue est **R**. si l'inverse (sens
gauche) la configuration est **S**.



Grands principes de la synthèse asymétrique

- *Enantiosélectivité*
- - *Double induction*
- - *Amplification asymétrique*
- - *Enrichissement de la pureté optique*
- - *Catalyse asymétrique*

Grands principes de la synthèse asymétrique

➤ Énantiosélectivité

Une réaction énantiosélective est une réaction au cours de laquelle sont obtenus, à partir d'un précurseur achiral, deux énantiomères d'un produit chiral en quantités inégales.

La synthèse énantiosélective, également appelée synthèse asymétrique, est une forme de synthèse chimique. Elle est définie par l'UICPA comme : une réaction chimique (ou séquence de réaction) dans laquelle un ou plusieurs nouveaux éléments de chiralité sont formés dans une molécule de substrat et qui produit les produits stéréo-isomères (énantiomères ou diastéréoisomères) en quantités inégales

Grands principes de la synthèse asymétrique

Énantiomères

Molécules isomères, images
l'une de l'autre dans un miroir,
mais non-superposable

Diastéréomères (ou diastéréoisomères)

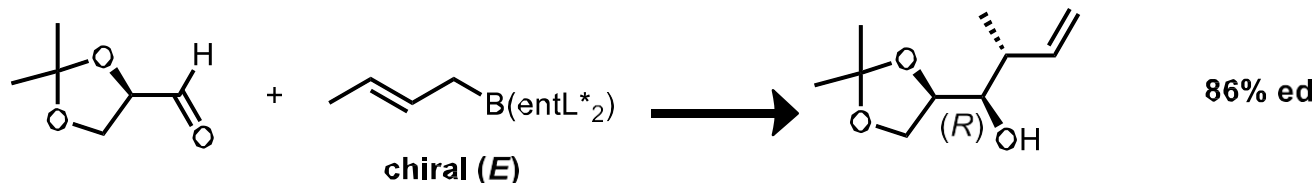
Stereoisomères qui ne sont
pas énantiomères.

➤ *Diastereosélectivité*

Préférence pour un diastéréomère d'un produit plutôt qu'un autre

➤ **Double induction**

2 réactifs contiennent une information stéréochimique



il n'y a pas de coopération ("**mismatched pair**")

:

Grands principes de la synthèse asymétrique

➤ Amplification Asymétrique

Le terme « amplification asymétrique » une catalyse asymétrique donnant un très haut excès énantiomérique en produit pour un excès énantiomérique de l'auxiliaire chiral faible

➤ Enrichissement de la pureté optique

Considérons une solution constituée d'un mélange d'énantiomères A_1 et A_2 . Faisons l'hypothèse que l'isomère dextrogyre A_1 est prépondérant et qu'il existe une certaine quantité de l'énantiomère A_2 , de sorte que le pouvoir rotatoire a que l'on mesure est inférieur à celui, a_0 que présenterait une solution de même concentration de l'énantiomère pur A_1 . On appelle *pureté optique* p_0 du mélange, le rapport des pouvoirs rotatoires spécifiques :

$$p_0 = \frac{[\alpha]}{[\alpha_0]} \times 100$$

Grands principes de la synthèse asymétrique

La pureté optique est donc mesurable en utilisant un polarimètre. Indépendamment de ce qui précède, désignons respectivement par C_1 et C_2 les concentrations des énantiomères A_1 et A_2 . L'excès énantiomérique ee est défini par :

$$ee = \frac{C_1 - C_2}{C_1 + C_2} \times 100$$

Faisons l'hypothèse que la loi d'additivité des pouvoirs rotatoires est applicable. On a :

$$[\alpha] = \frac{C_1}{C_1 + C_2} [\alpha_0] - \frac{C_2}{C_1 + C_2} [\alpha_0]$$

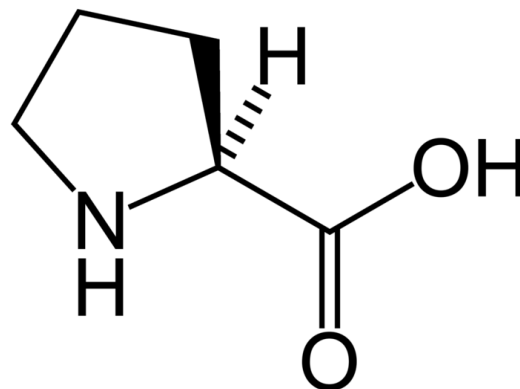
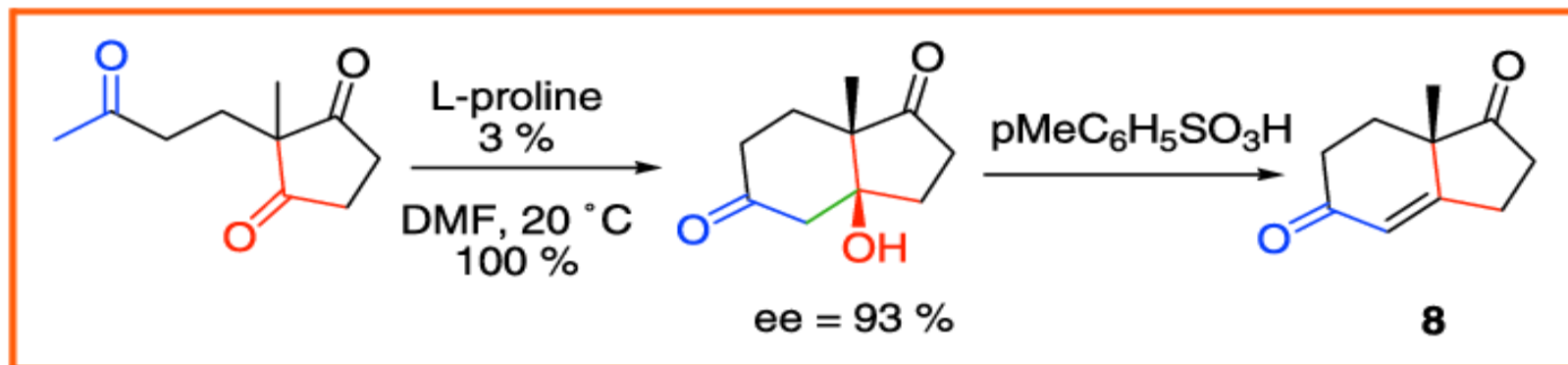
soit : $p_0 = ee$

il y a donc dans ce cas particulier mais fréquemment rencontré égalité entre pureté optique et excès énantiomérique.

Grands principes de la synthèse asymétrique

➤ Catalyse Asymétrique

C'est une méthode la plus efficace : elle consiste à utiliser un catalyseur chiral

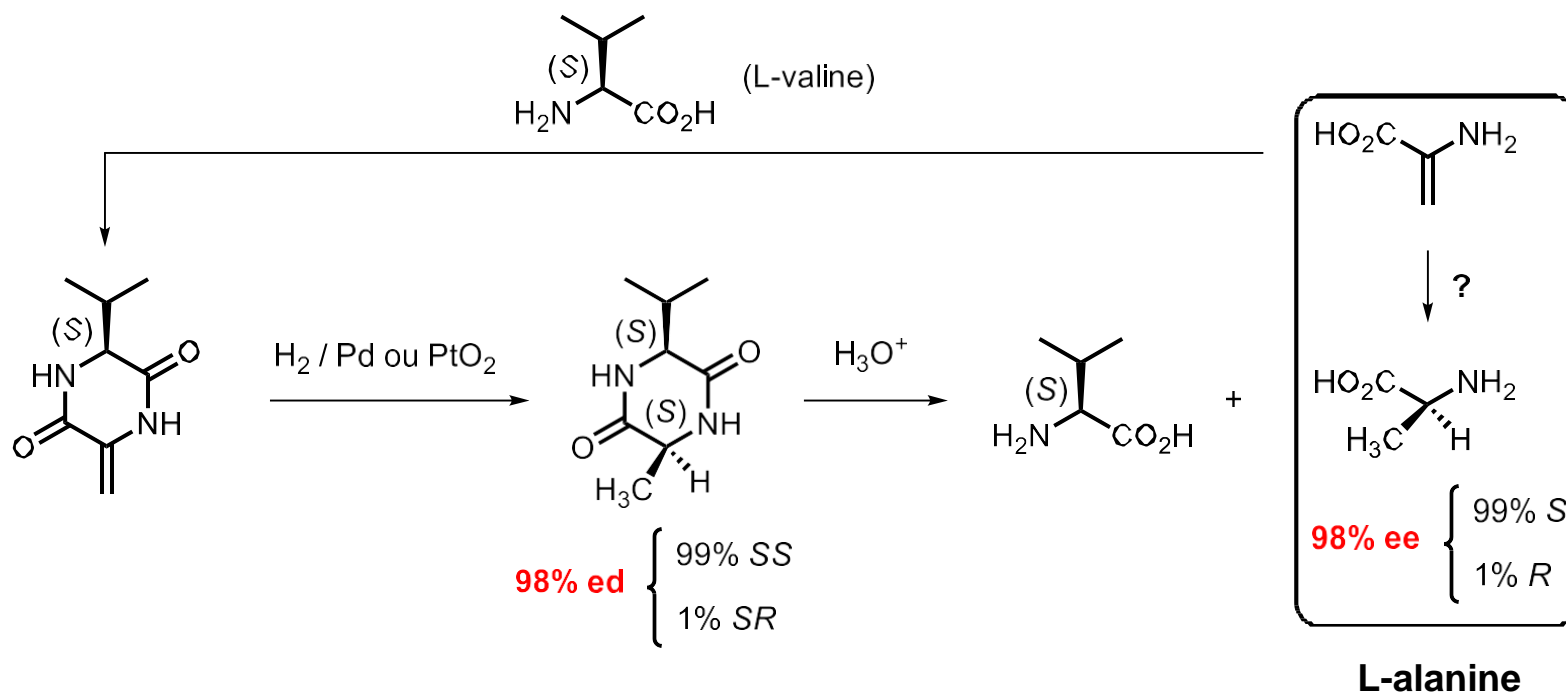
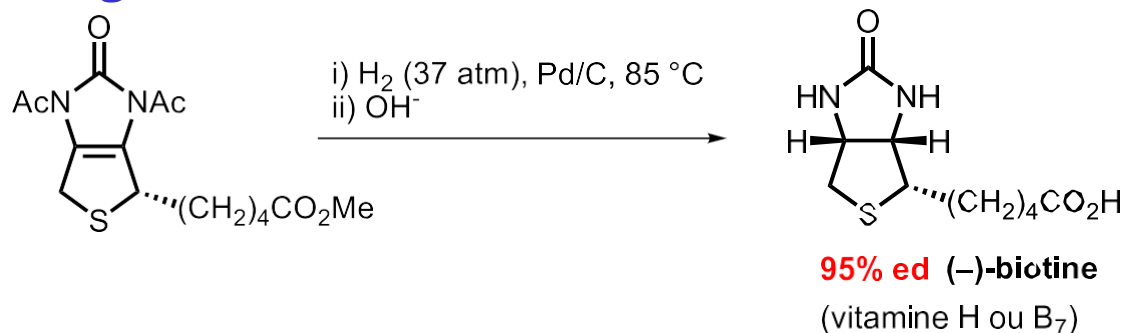


L-proline

- *Hydrogénation*
- *Alkylations*
- *Aldolisations*
- *Allylations*
- *Additions conjuguées*
- *Réactions de Diels-Alder*

Substrats chiraux : réactions diastéréosélectives

➤ Hydrogénation

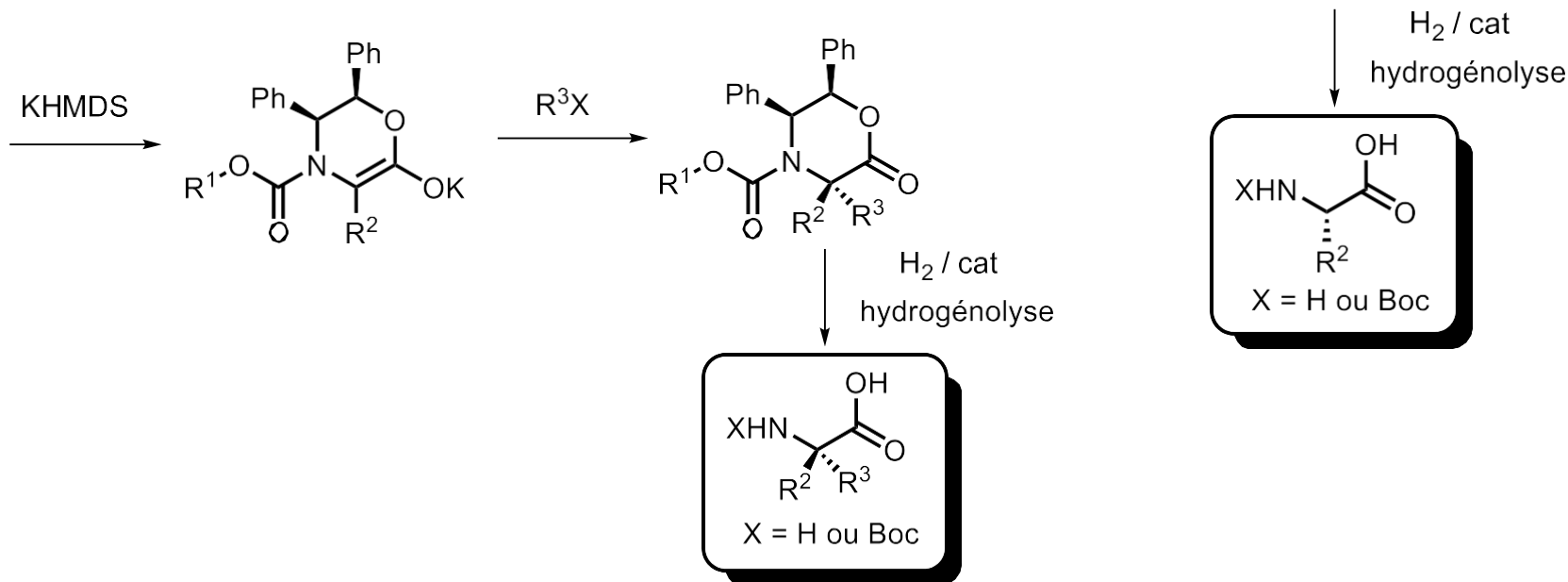
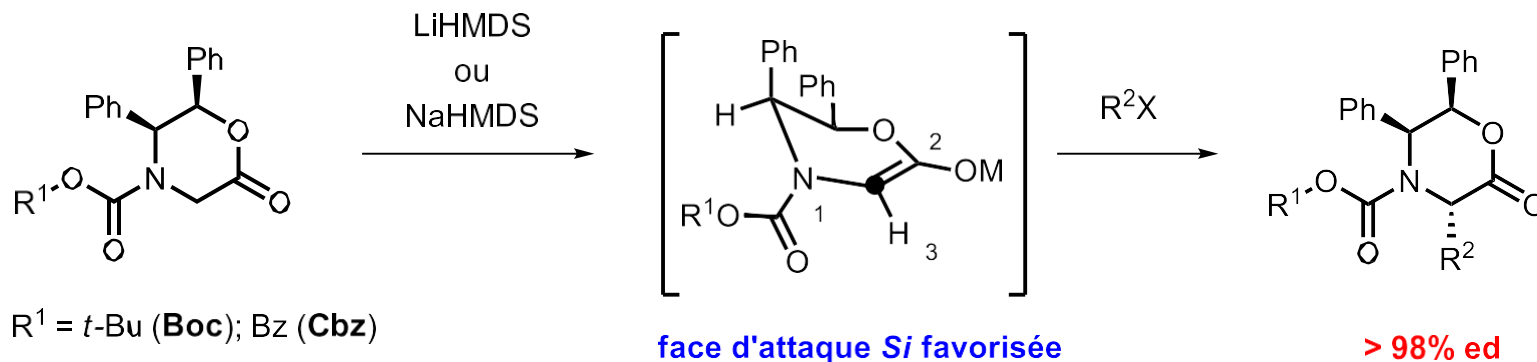


Substrats chiraux : réactions diastéréosélectives

➤ Alkylation

Méthode de Williams (oxazinones)

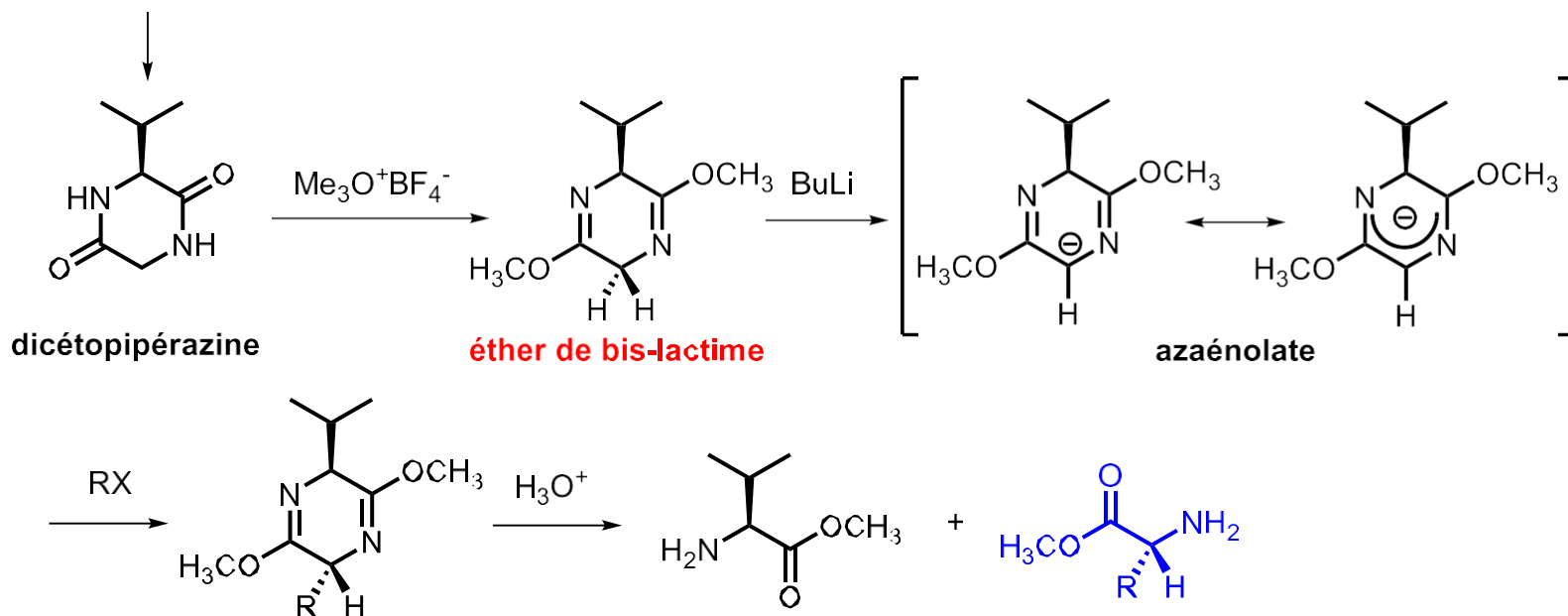
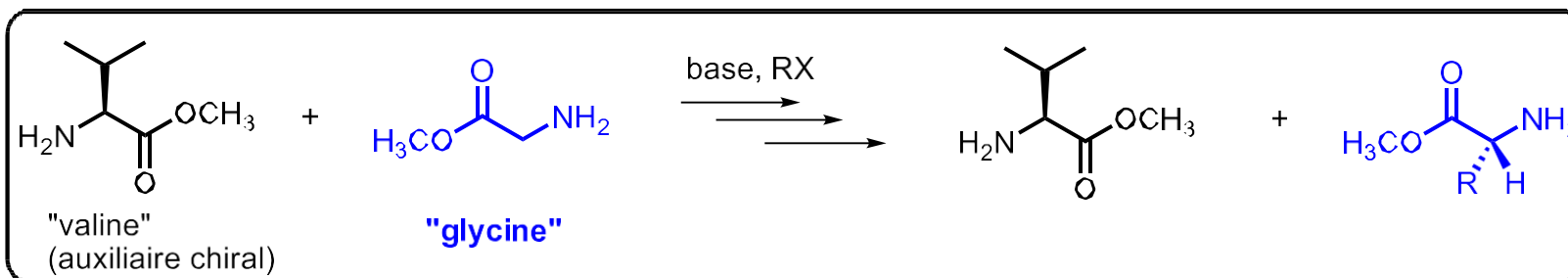
S



Substrats chiraux : réactions diastéréosélectives

➤ Alkylations

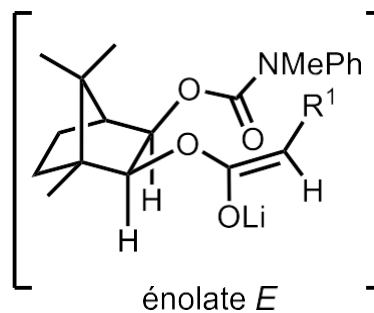
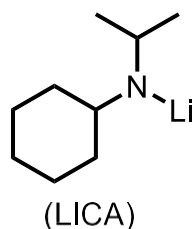
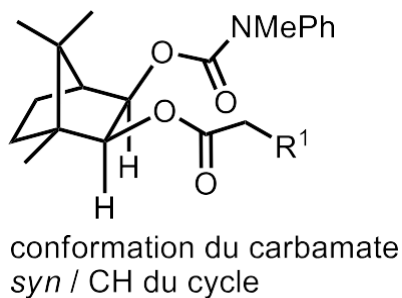
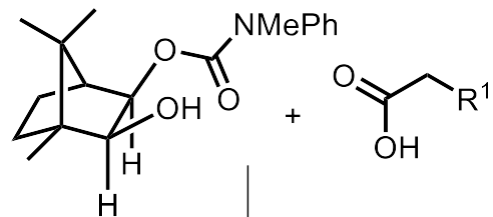
Méthode de Schöllkopf (éther de bis-lactime)



Substrats chiraux : réactions diastéréosélectives

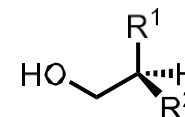
➤ Alkylation

s

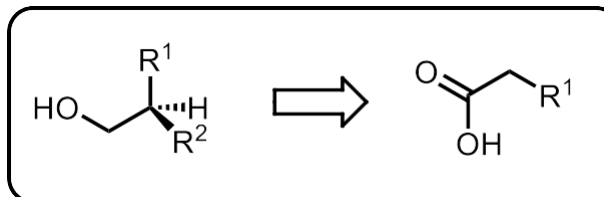


approche face *Re*

i) R²X
ii) LiAlH₄



Méthode de Helmchen

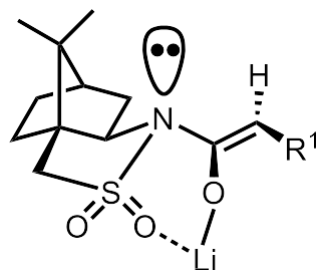
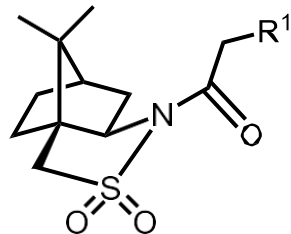
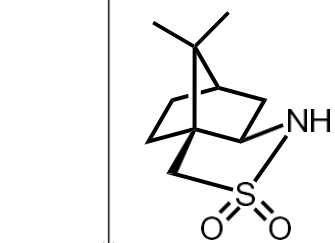
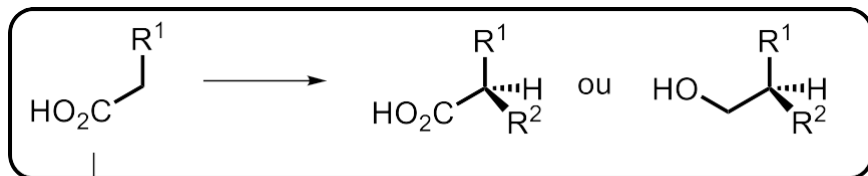


R ¹	R ²	rdt (%)	ed (%)
Me	<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃	83	93
Me	Bn	96	94
Bn	Me	95	95

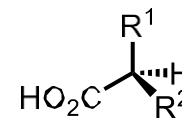
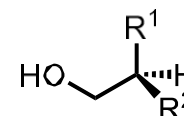
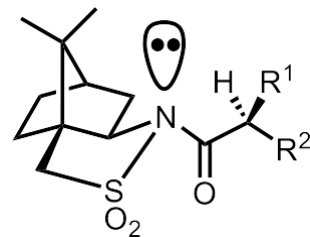
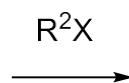
Substrats chiraux : réactions diastéréosélectives

➤ Alkylations

Méthode de Oppolzer (sultame)



énolate Z
approche face Re



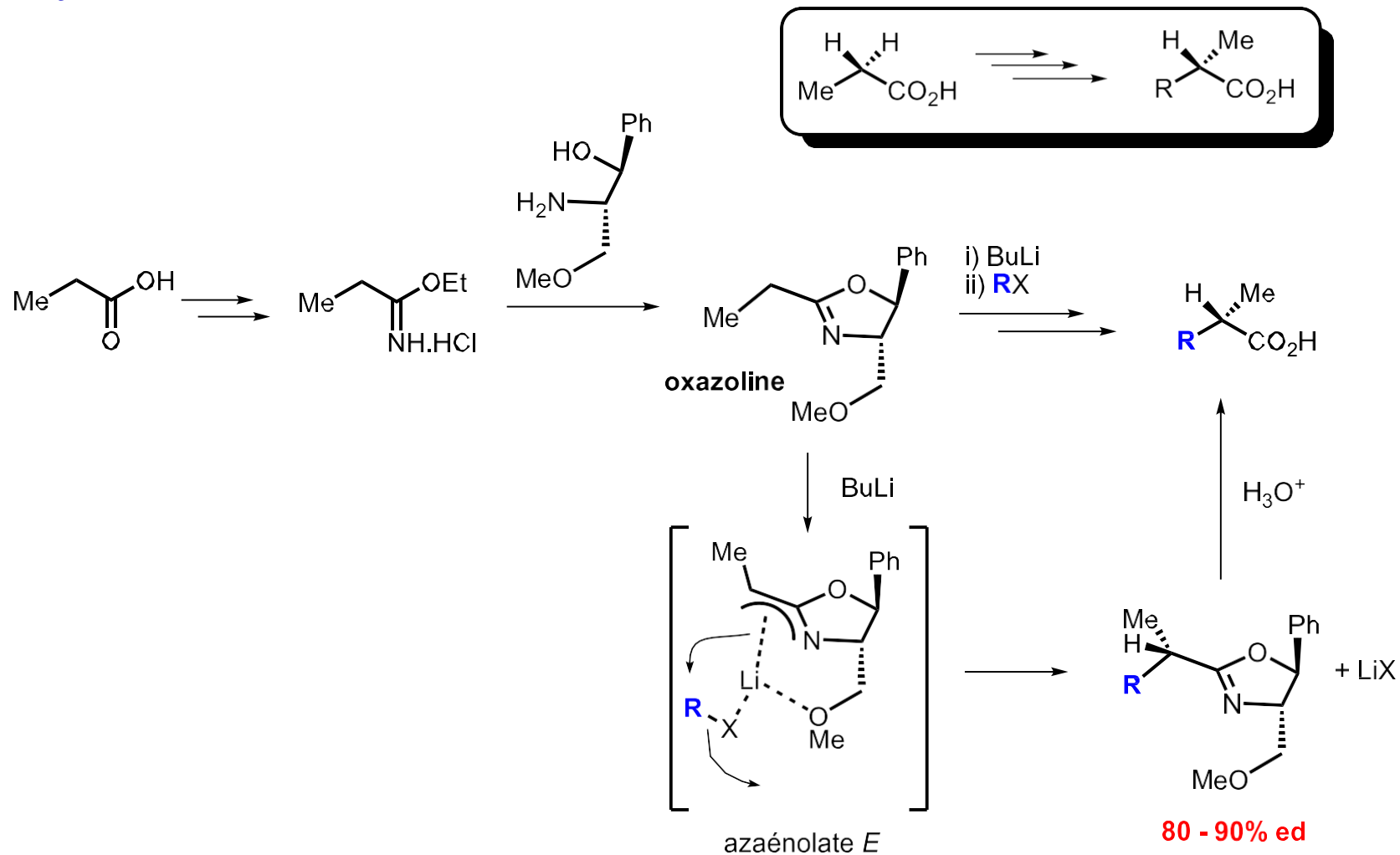
R ¹	R ²	rdt (%)	ed (%)	ed(%)*
Me	Bn	89	98,5	> 99:1
Bn	Me	88	88	> 99:1

* après recristallisation

Substrats chiraux : réactions diastéréosélectives

➤ Alkylations

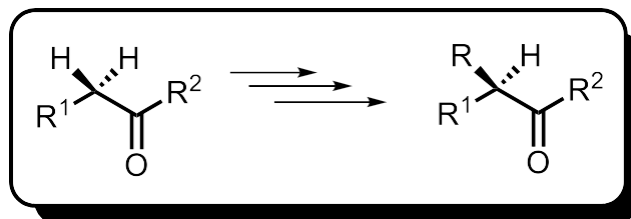
Méthode de Meyers (oxazoline)



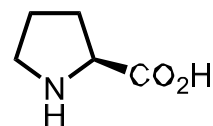
Substrats chiraux : réactions diastéréosélectives

➤ Alkylations

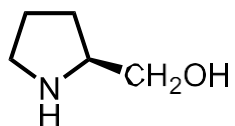
Méthode de Enders (SAMP & RAMP)



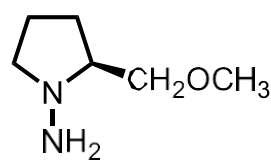
AMP = Amino Methoxymethyl
Pyrrolidine



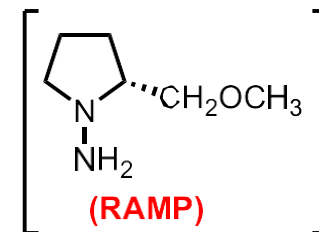
(S)-proline



(S)-prolinol

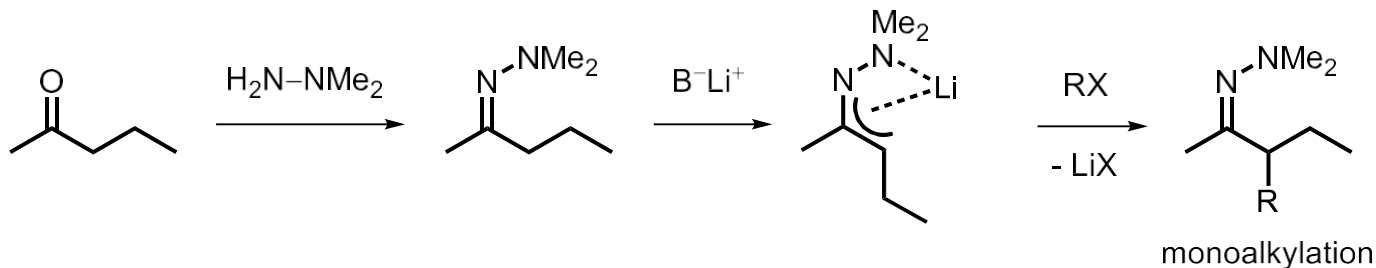


(SAMP)



(RAMP)

On exploite la réactivité des *N,N*-diméthylhydrazones :

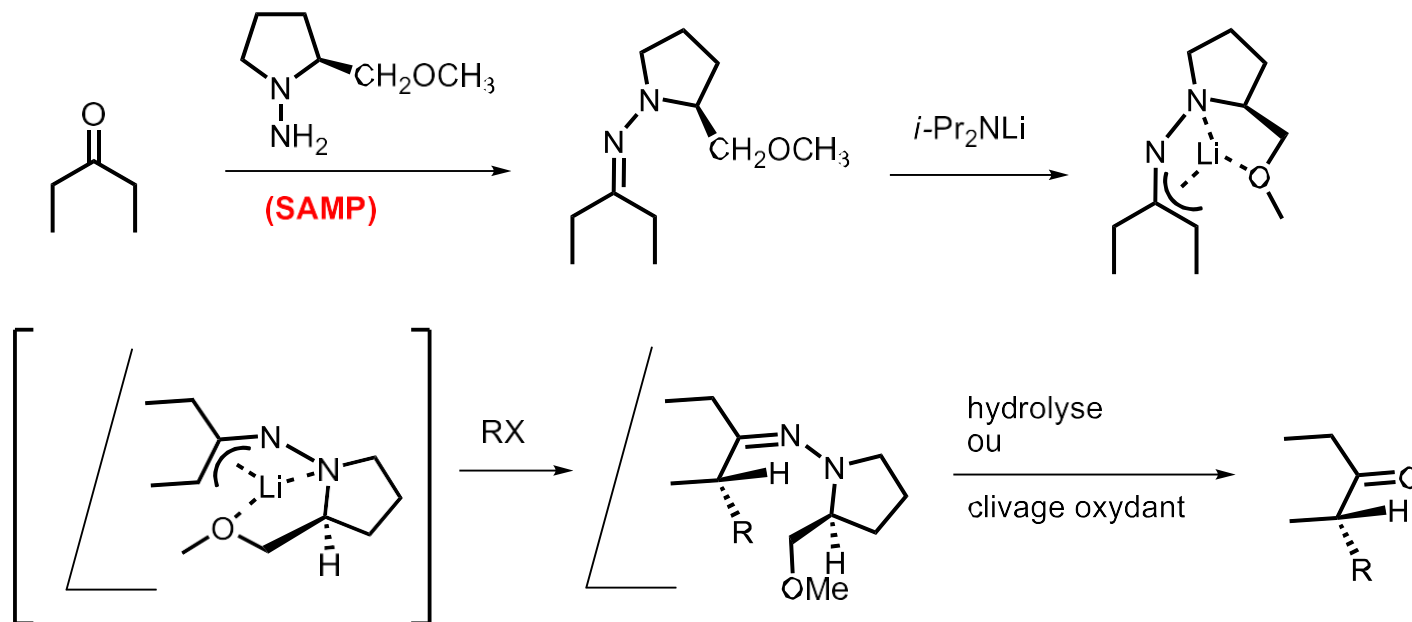


monoalkylation

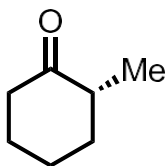
Substrats chiraux : réactions diastéréosélectives

➤ Alkylations

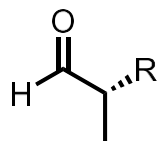
Méthode de Enders (SAMP & RAMP)



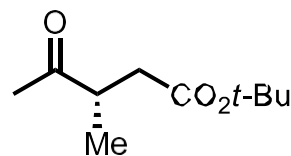
Ex :



> 99% ee



R = Et, 95% ee (71% rdt)
R = C₆H₁₃, > 95% ee (52% rdt)



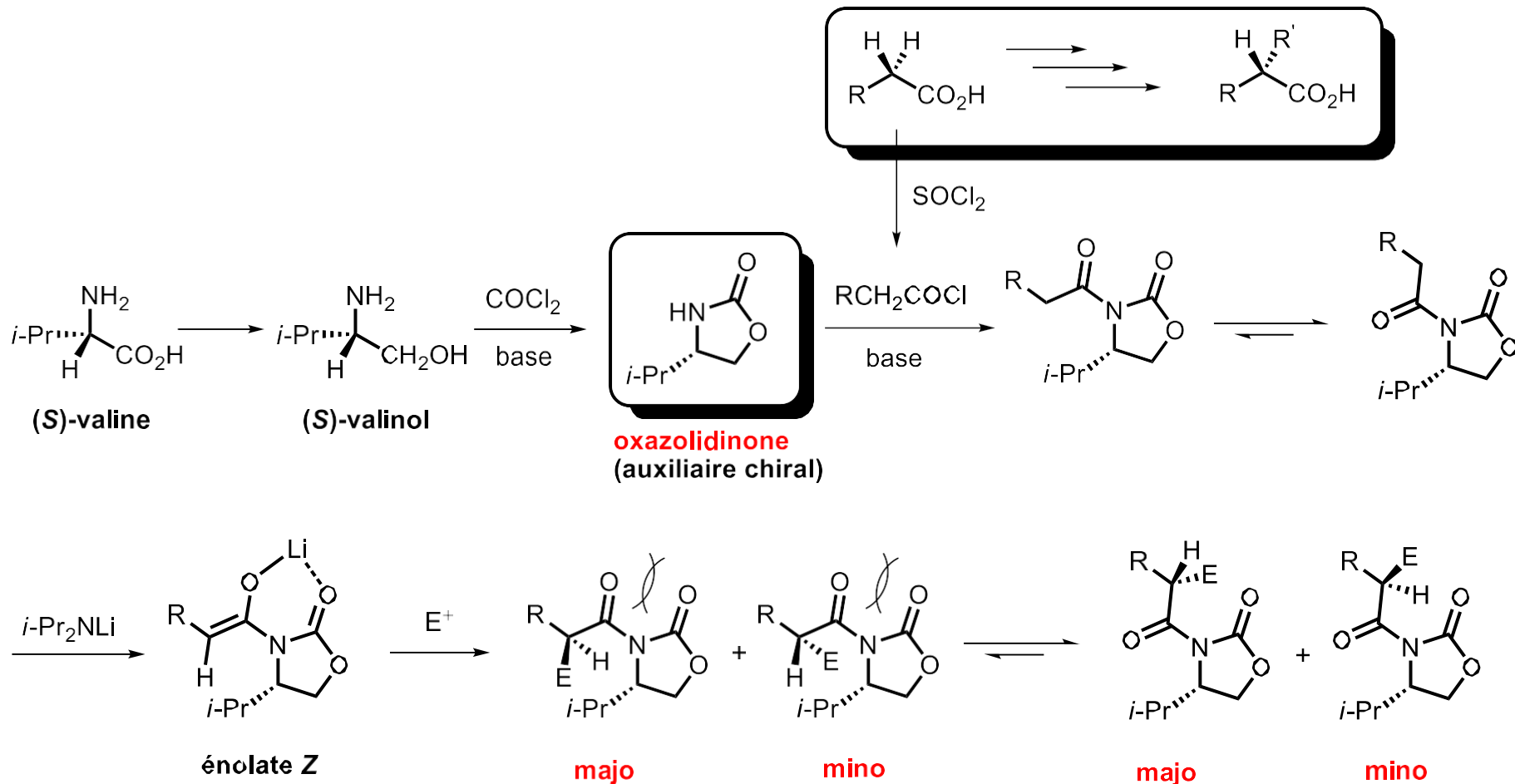
> 95% ee (53% rdt)

Contrairement à Meyers, le lithium est saturé et ne peut plus diriger l'approche du réactif par complexation

Substrats chiraux : réactions diastéréosélectives

➤ Alkylations

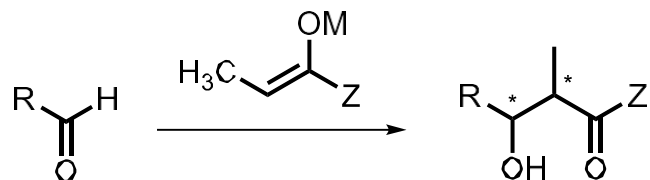
Méthode d'Evans (oxazolidinone)



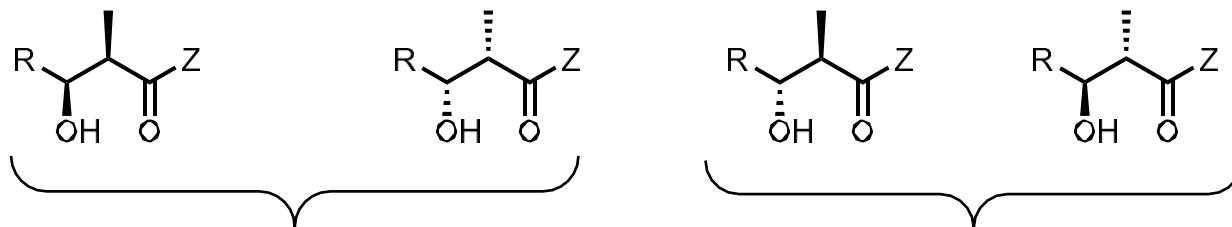
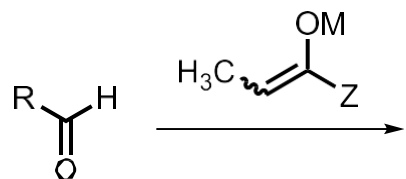
Substrats chiraux : réactions diastéréosélectives

➤ Aldolisations

Modèle de Zimmerman-Traxler

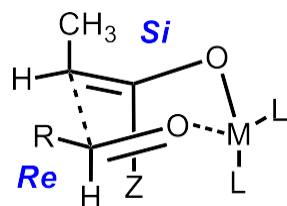


M = Li, Mg, Zn, B, Al, Si, Ti, Zr

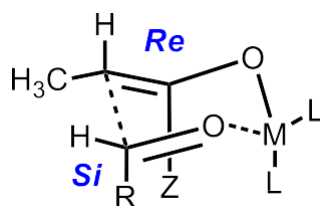


double stéréodifférentiation faciale

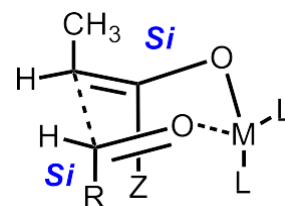
face "attaquante" de l'énolate vs face attaquée de l'aldéhyde



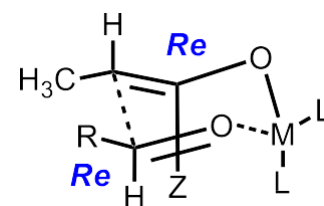
unlike



unlike



like



like

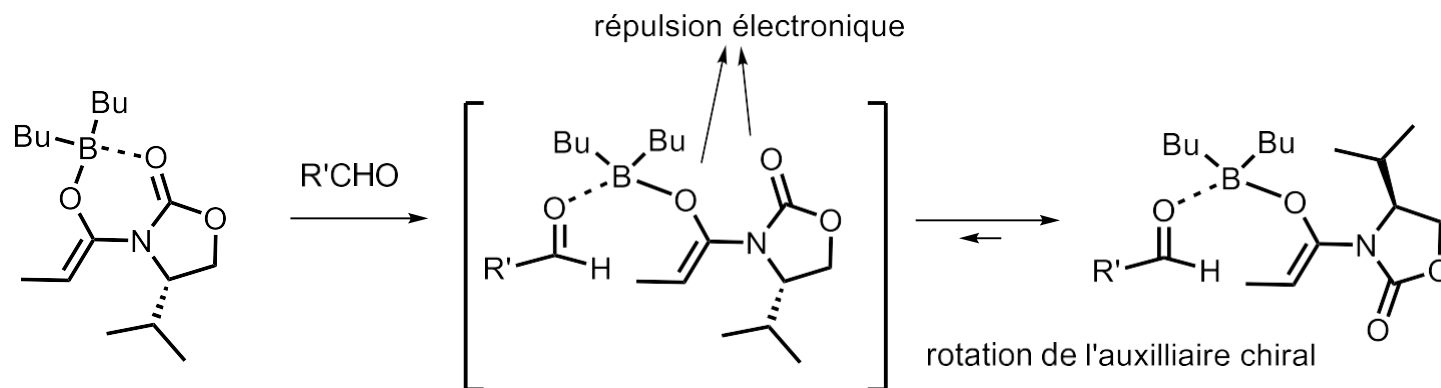
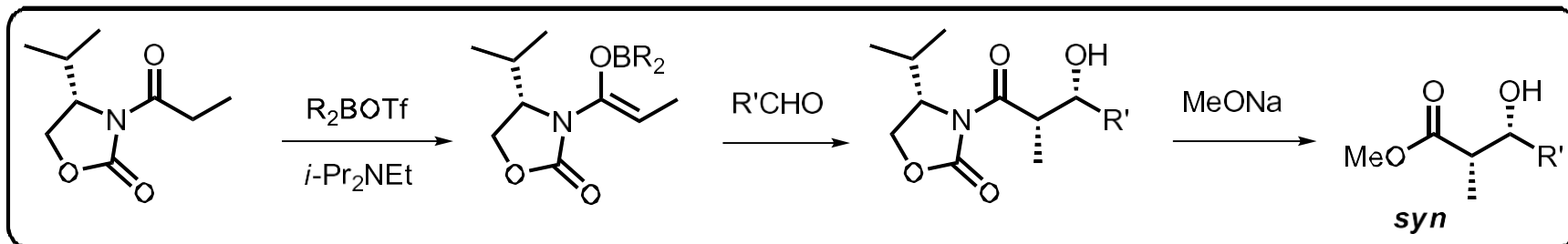
peu favorable, R en axial

E donne *anti* majo
Z donne *syn* majo

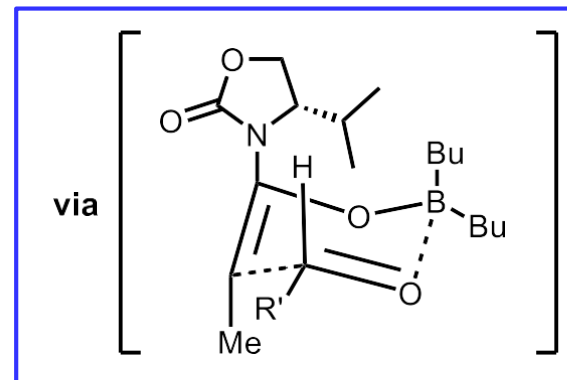
Substrats chiraux : réactions diastéréosélectives

➤ Aldolisations

Méthode d'Evans (oxazolidinone)



Re énolate
Si aldéhyde

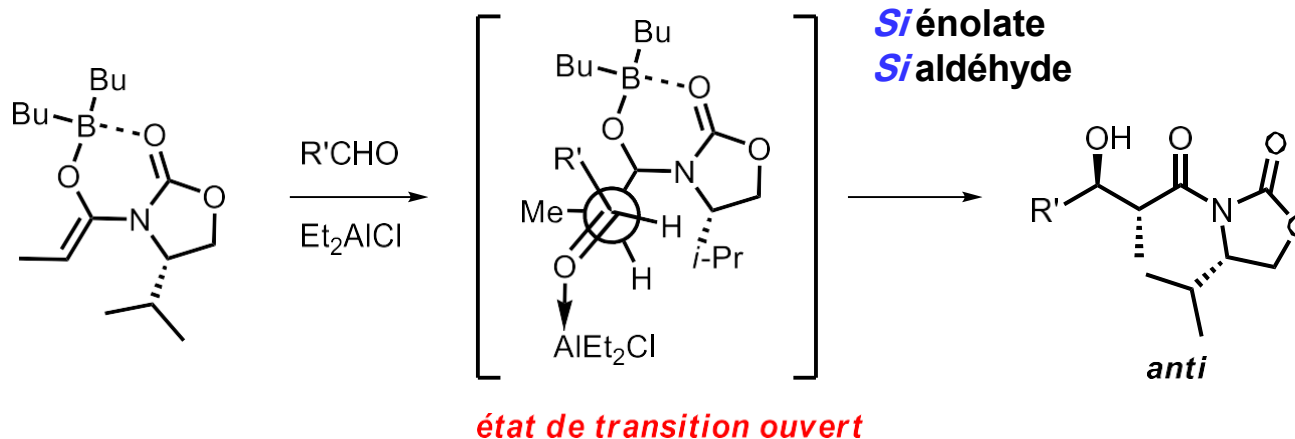


Substrats chiraux : réactions diastéréosélectives

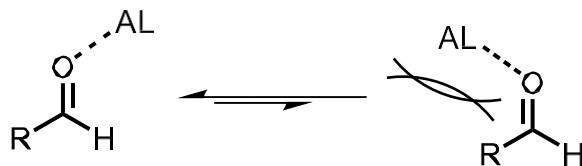
➤ Aldolisations

Méthode d'Evans (oxazolidinone)

Et pour obtenir l'aldol *anti* : on utilise un second acide de Lewis monocoordinant

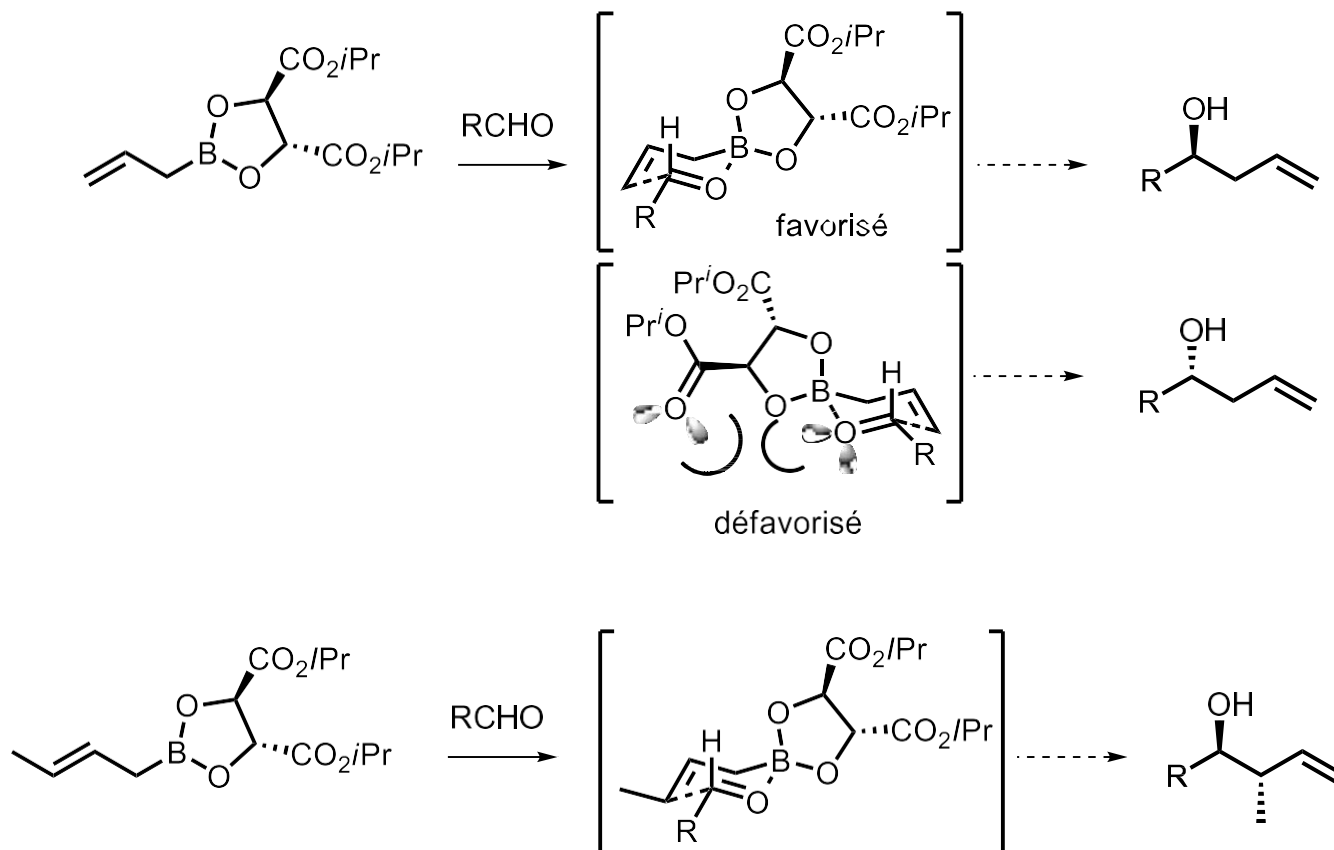


Remarque :



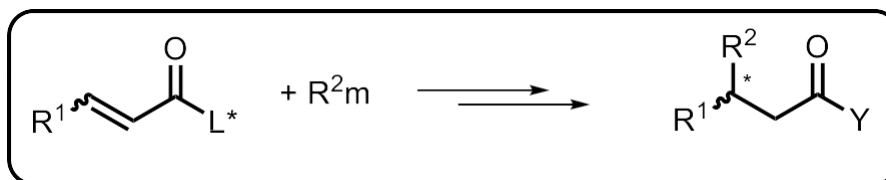
Substrats chiraux : réactions diastéréosélectives

➤ *Allylations*

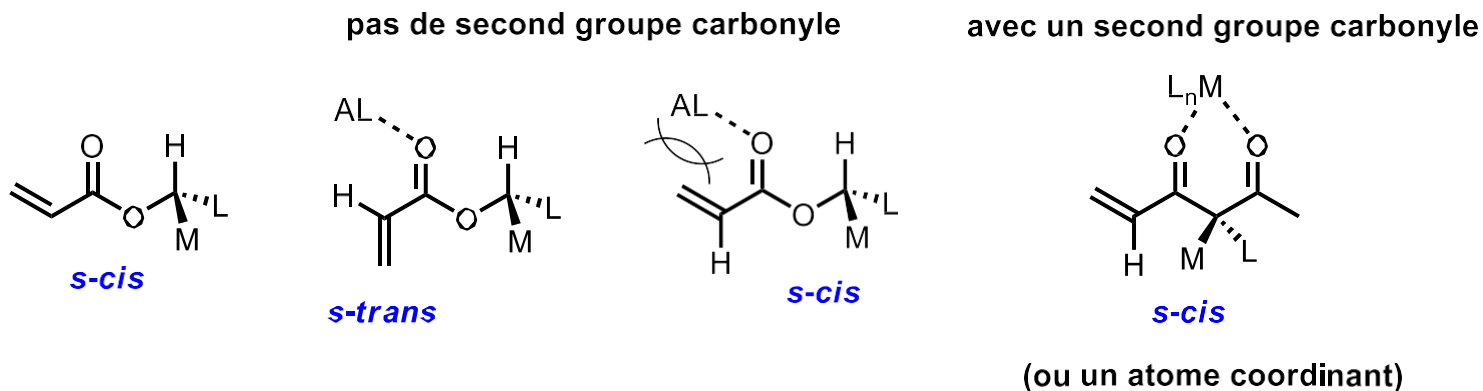


Substrats chiraux : réactions diastéréosélectives

➤ Additions conjuguées

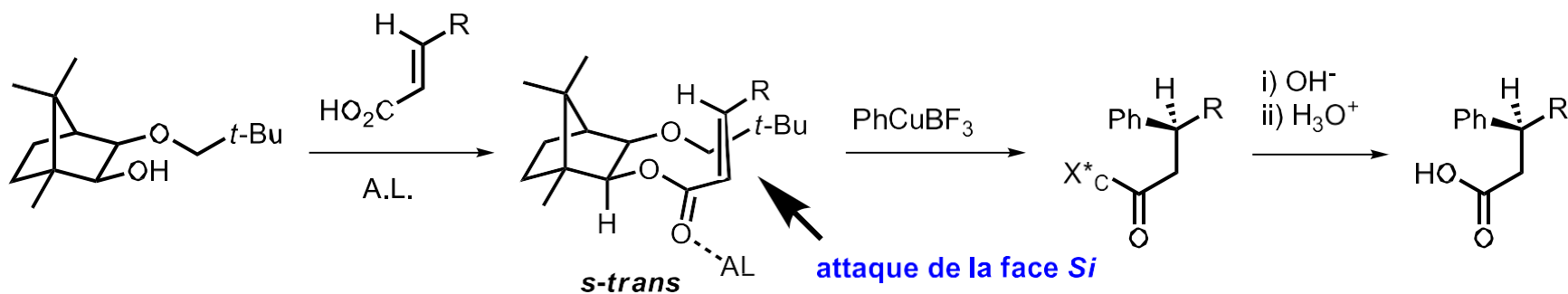
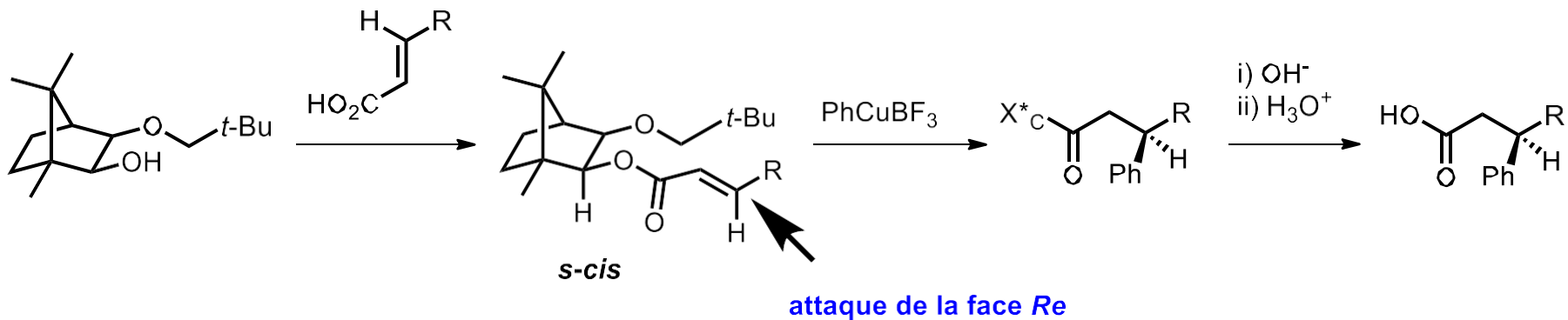


Recherche de la configuration réactive de l'acrylate (ou acrylamide, R¹= H) :



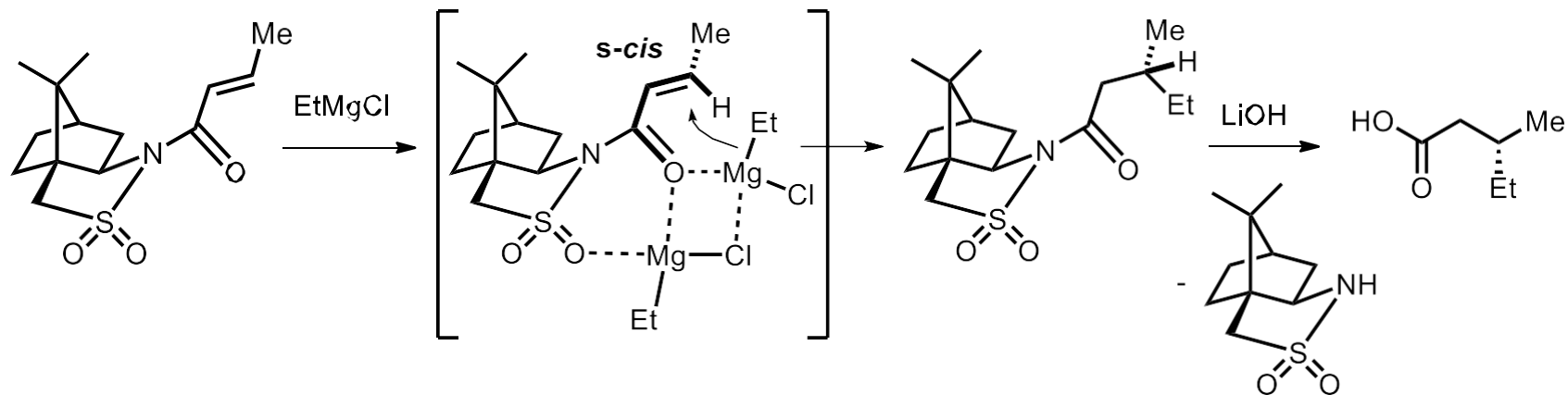
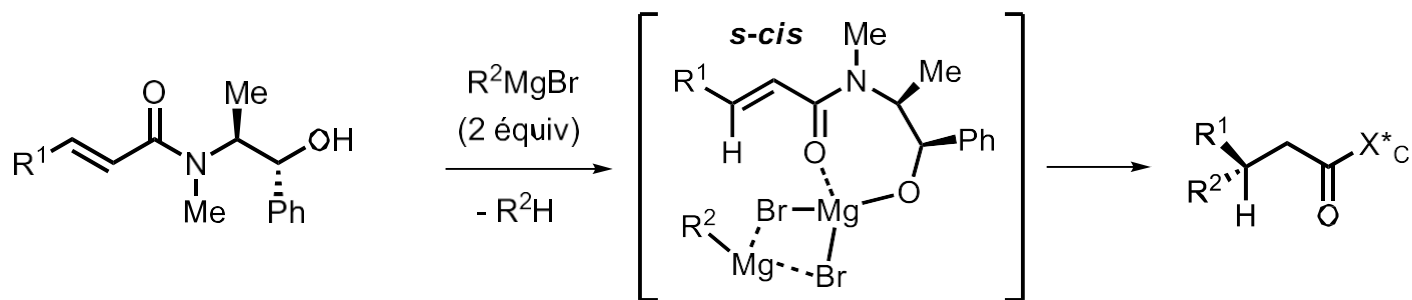
Substrats chiraux : réactions diastéréosélectives

➤ Additions conjuguées



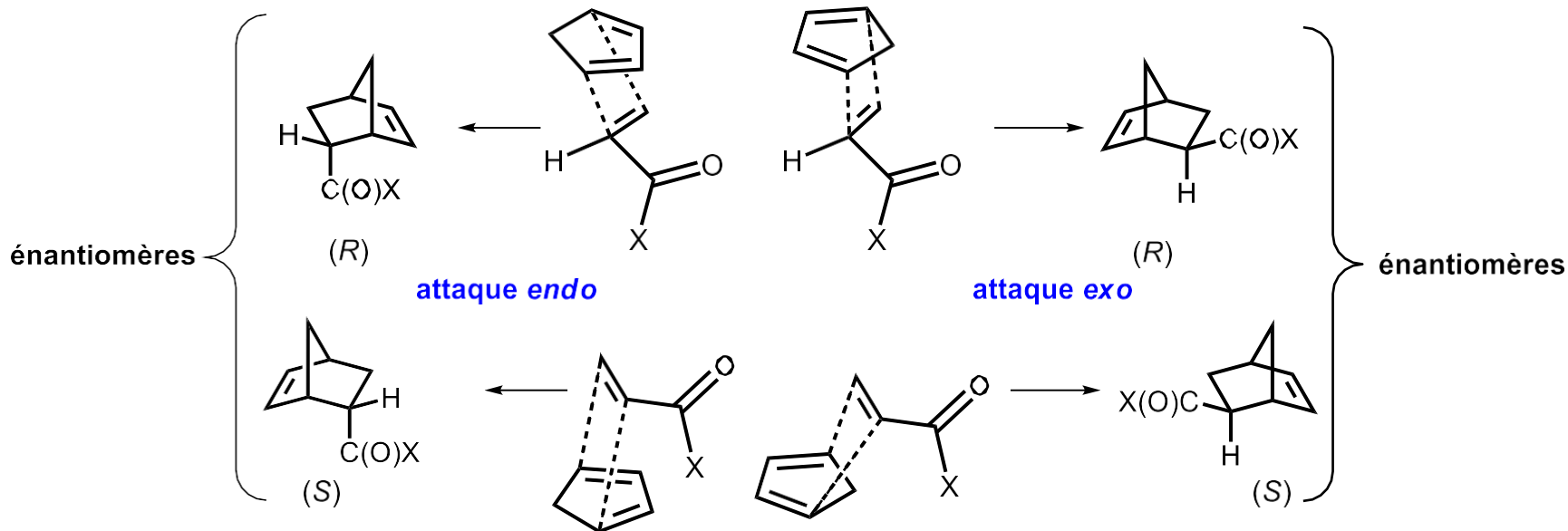
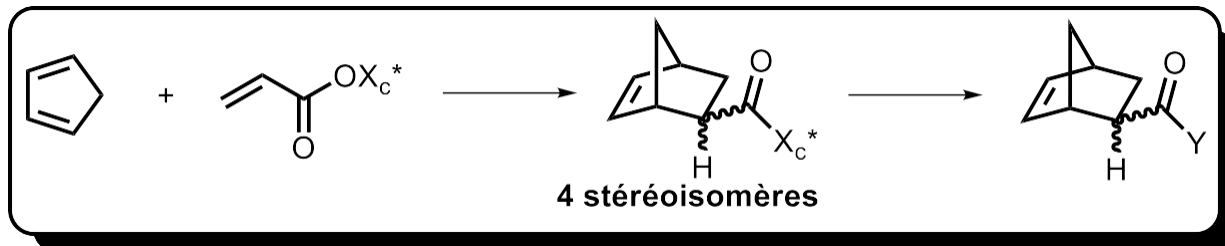
Substrats chiraux : réactions diastéréosélectives

➤ Additions conjuguées



Substrats chiraux : réactions diastéréosélectives

➤ Réactions de Diels-Alder

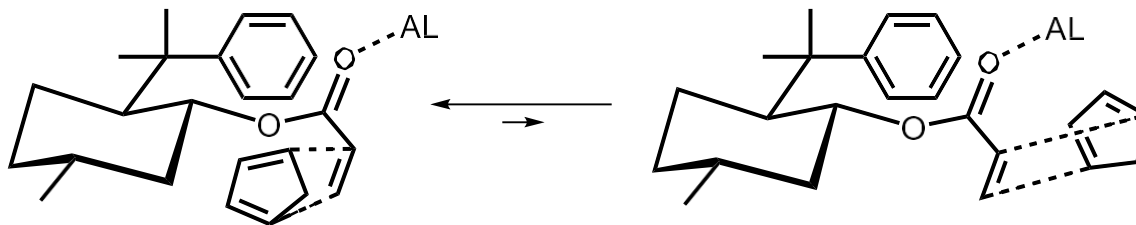


3 sélectivités {
sélectivité *endo/exo*
énantiosélectivité (pour l'*endo*)
énantiosélectivité (pour l'*exo*)

Substrats chiraux : réactions diastéréosélectives

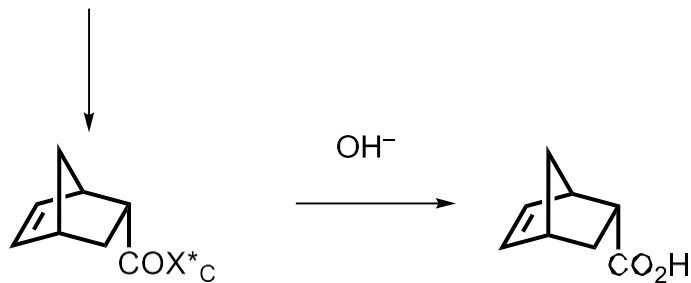
➤ Réactions de Diels-Alder

acrylate de 8-phénylmenthyle



attaque *endo* face *Si*
de l'acrylate (favorisée)

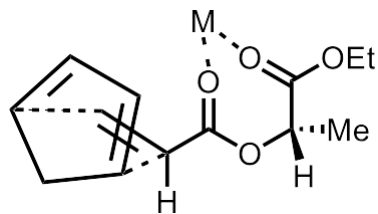
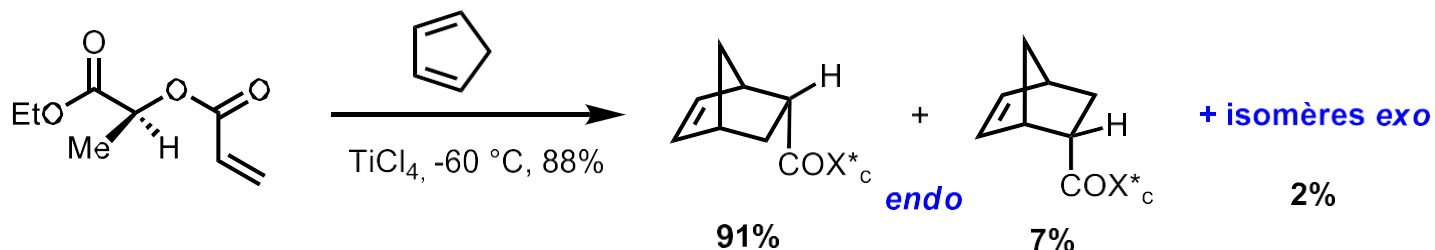
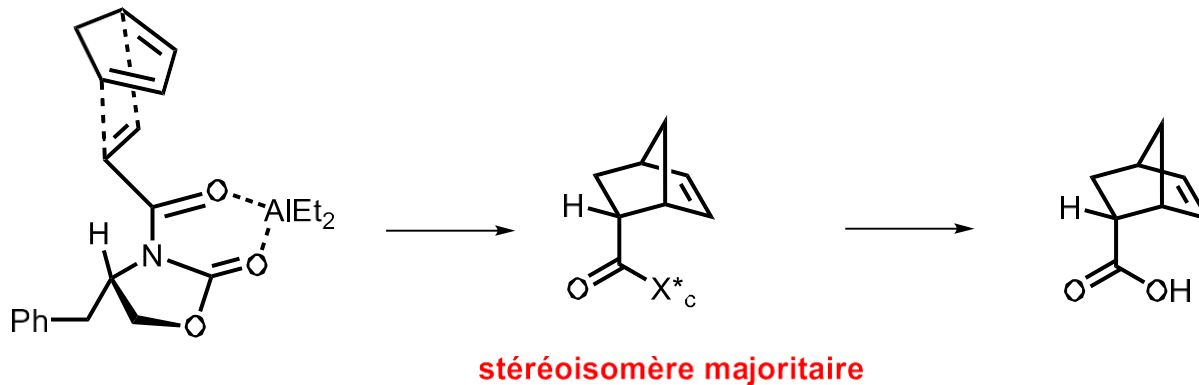
attaque *endo* face *Re*
de l'acrylate (défavorisée)



99% ed
(41% ed avec le (-)-menthol comme inducteur)

Substrats chiraux : réactions diastéréosélectives

➤ Réactions de Diels-Alder



sélectivité endo/exo = 98 : 2

$$\text{éantiosélectivité (pour l'endo)} = \frac{91 - 7}{91 + 7} = \frac{13 - 1}{13 + 1} = 86\%$$

3- Réactifs chiraux : réactions énantiosélectives

➤ - *Hydroboration d'alcènes*

➤ - *Réductions asymétriques de cétones*

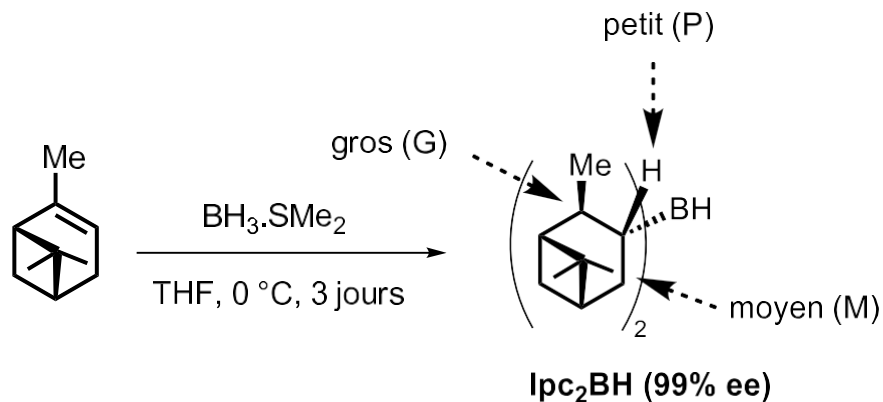
➤ - *Allylation*

➤ - *Aldolisation*

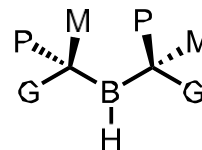
Réactifs chiraux : réactions énantiosélectives

➤ Hydroboration d'alcènes

avec le diisopinocamphéylborane Ipc_2BH :

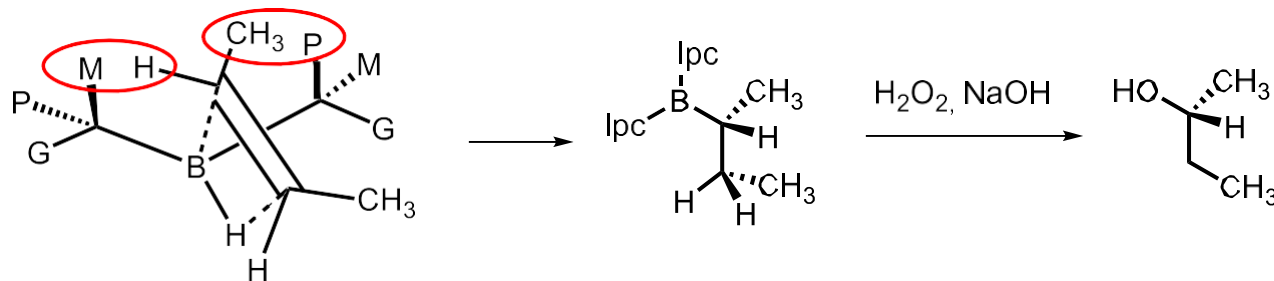


faces homotopes du plan de la feuille



les approches de l'alcène sur chaque face du plan sont équivalentes
(le borane adopte une conformation à axe de symétrie C2)

Modèle d'induction asymétrique dans l'approche de l'alcène sur la face avant du plan :



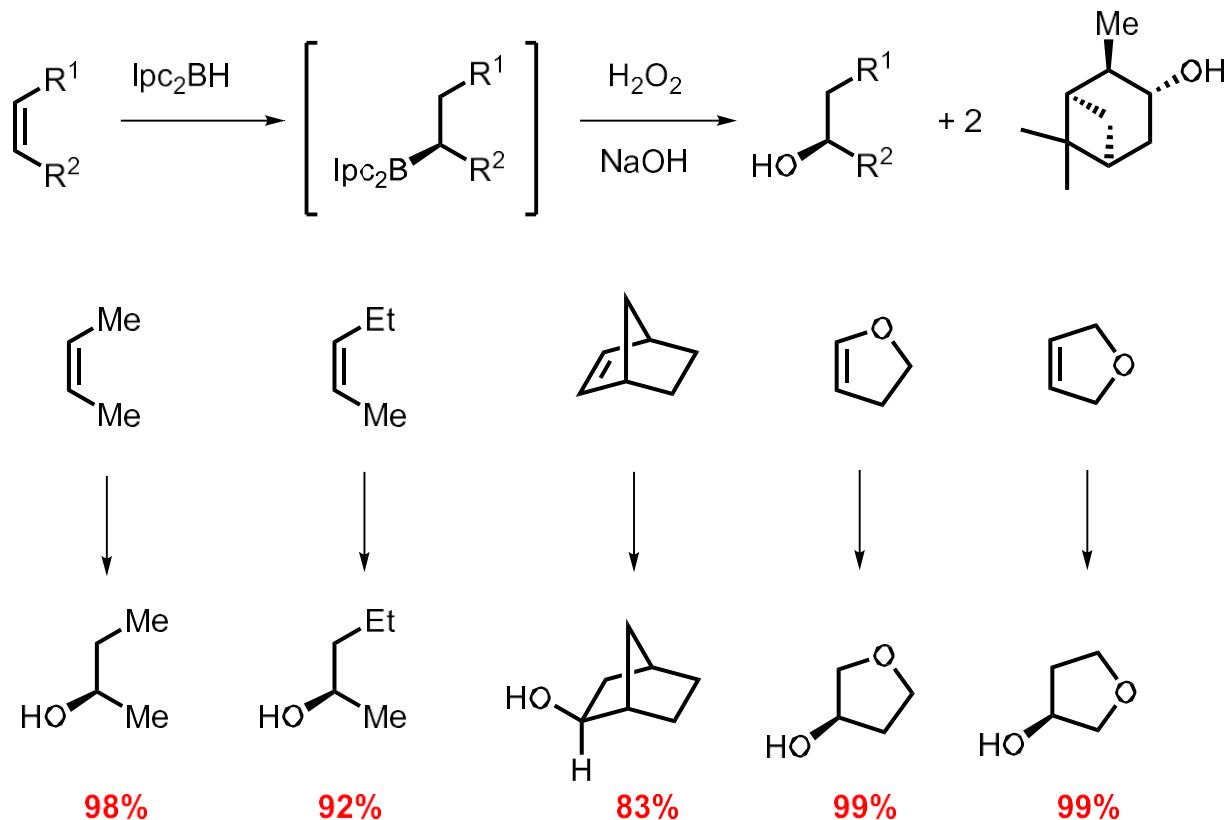
approche favorisée : interactions M-H et $\text{CH}_3\text{-P}$

N.B. : rétention de la configuration du carbone stéréogène lors de l'oxydation.

Réactifs chiraux : réactions énantiosélectives

Hydroboration d'alcènes

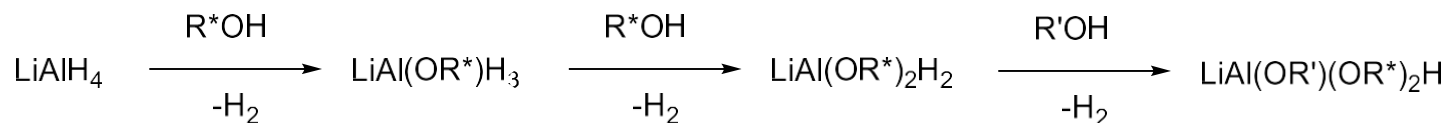
avec le diisopinocamphéylborane Ipc_2BH :



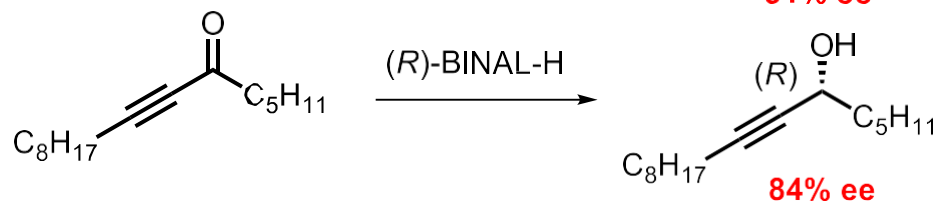
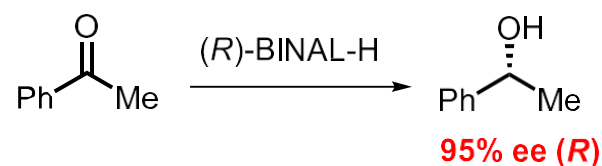
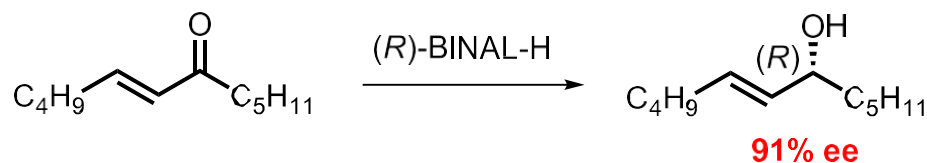
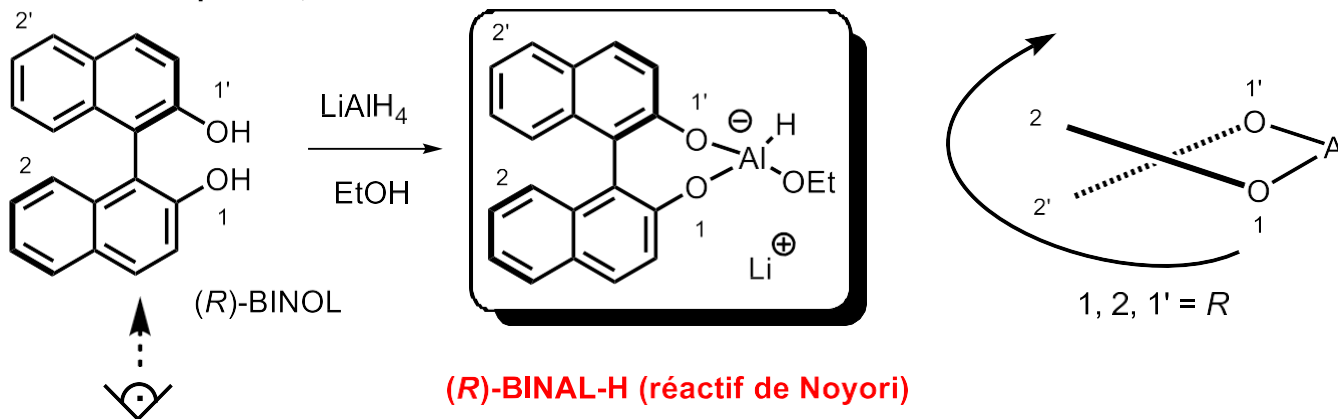
Ipc_2BH est un bon réactif pour l'hydroboration des alcènes 1,2-disubstitués *cis*

Réactifs chiraux : réactions énantiosélectives

➤ Réductions asymétriques de cétones

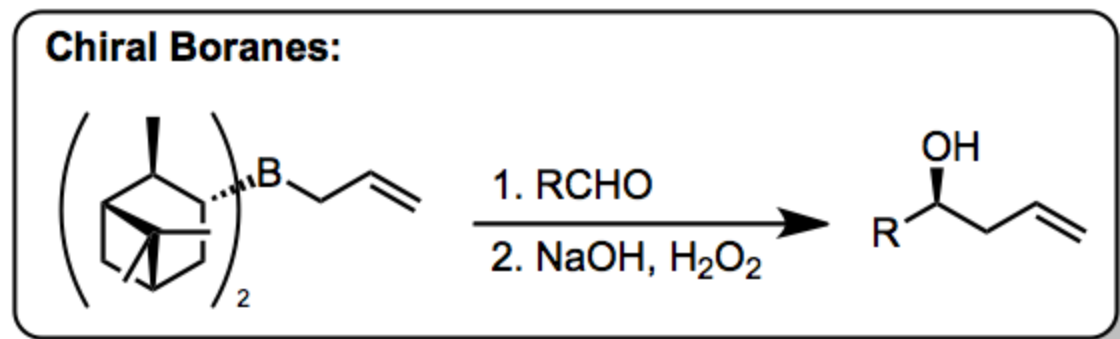
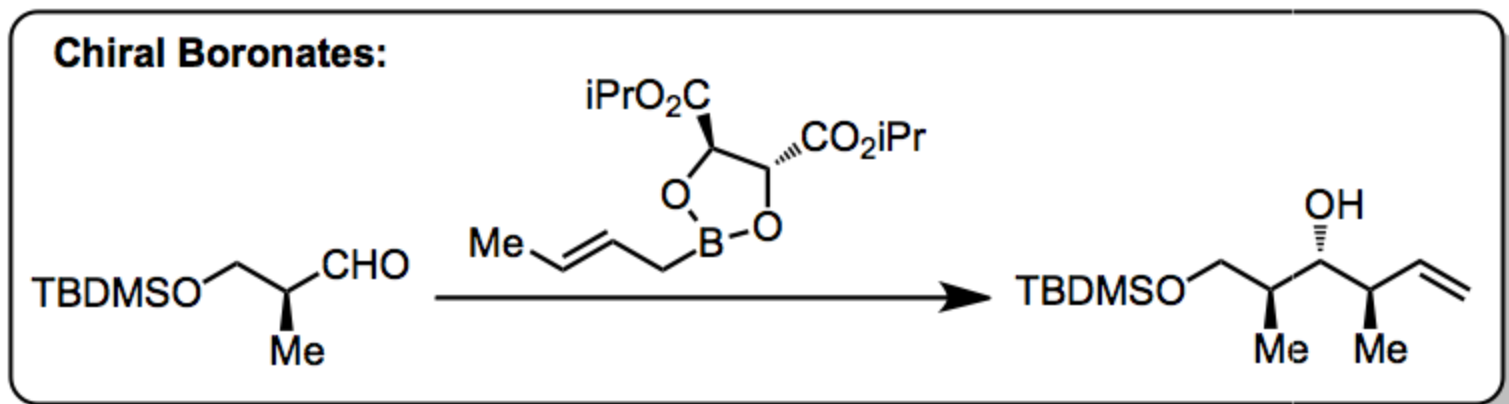


auxiliaires chiraux : diphenol, alcool ...



3- Réactifs chiraux : réactions énantiosélectives

➤ Alkylation

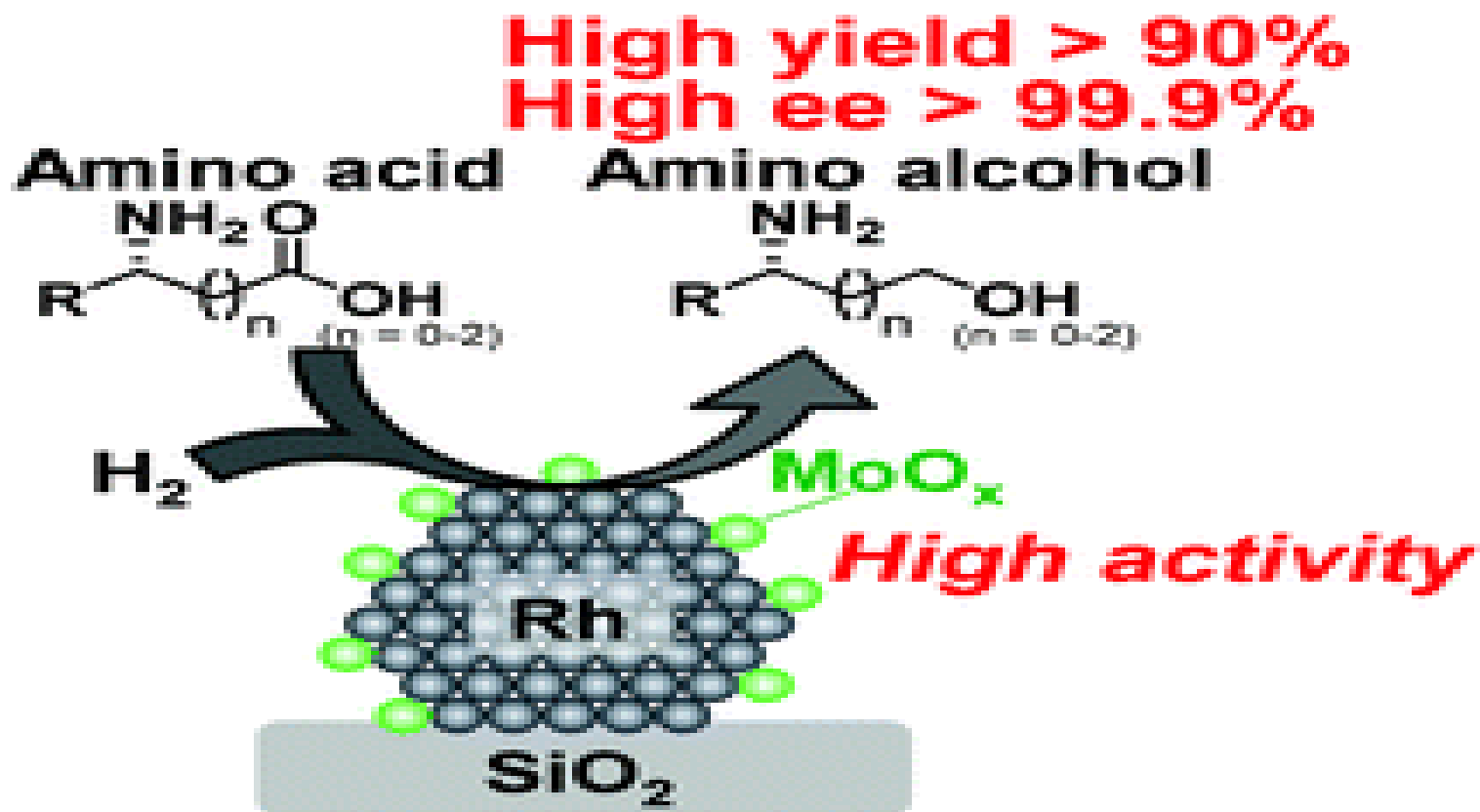


Catalyseurs chiraux : réactions énantiosélectives

- *Hydrogénation des déhydroaminoacides*
- *Époxydation d'alcools allyliques*
- *Réduction de cétones par les boranes*
- *Isomérisation d'allylamines*
- *Dihydroxylation d'alcènes non fonctionnalisés*

Catalyseurs chiraux : réactions énantiosélectives

➤ Hydrogénation des aminoacides



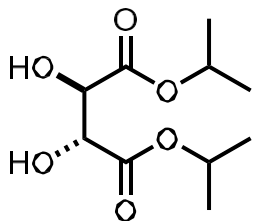
Catalyseurs chiraux : réactions énantiosélectives

➤ Époxydation d'alcools allyliques (*Sharpless*)

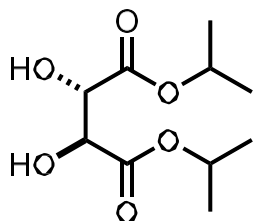
Epoxydation de Sharpless (Nobel 2001)

Cette réaction est spécifique des alcools allyliques. Elle utilise une quantité stoechiométrique d'oxydant, généralement le *tert*-butyl hydroperoxyde, et une quantité catalytique d'isopropoxyde de titane et de diisopropyl (ou diéthyl) tartrate pour générer l'espèce catalytique active (5-10 mol%).

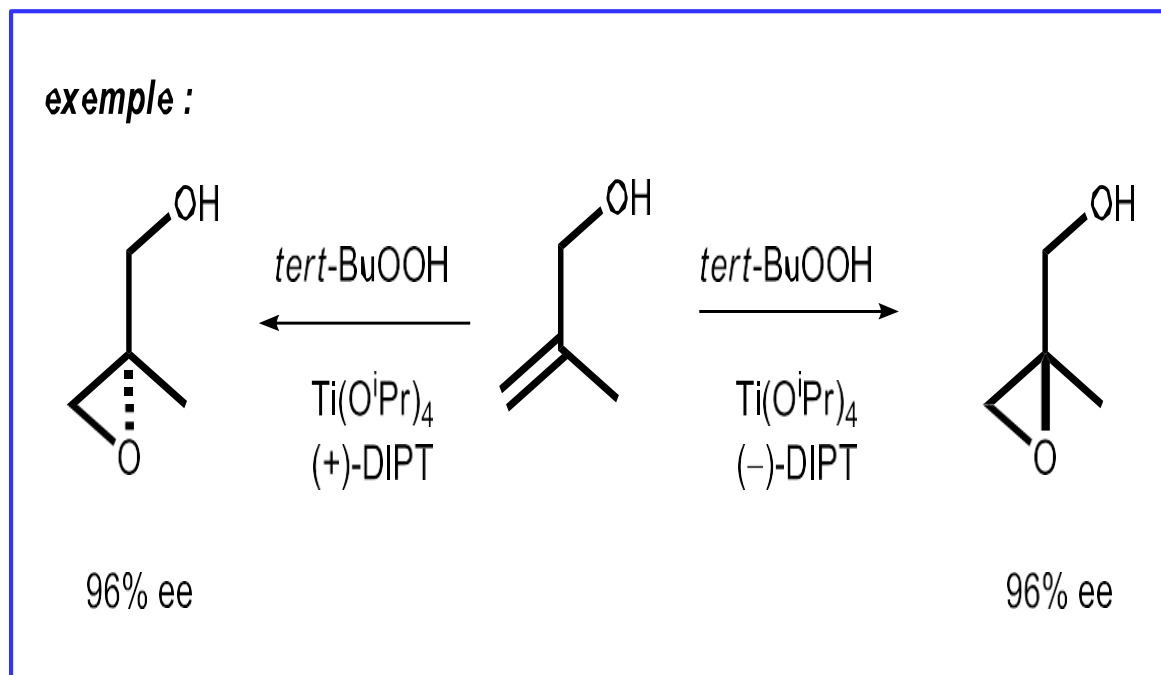
Les ligands chiraux :



(2*R*,3*R*)-(+)-di-isopropyl tartrate
depuis le (L)-tartrate naturel

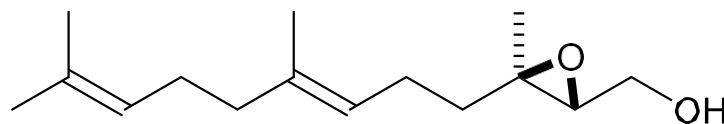
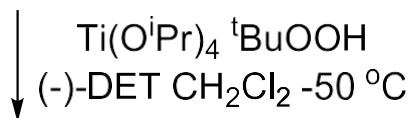
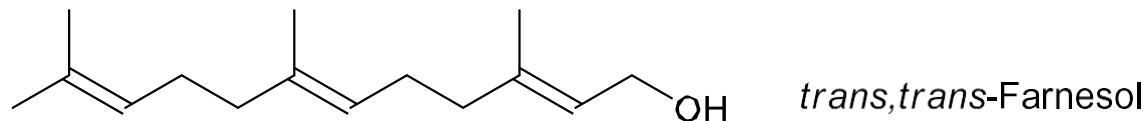


(2*S*,3*S*)-(-)-di-isopropyl tartrate



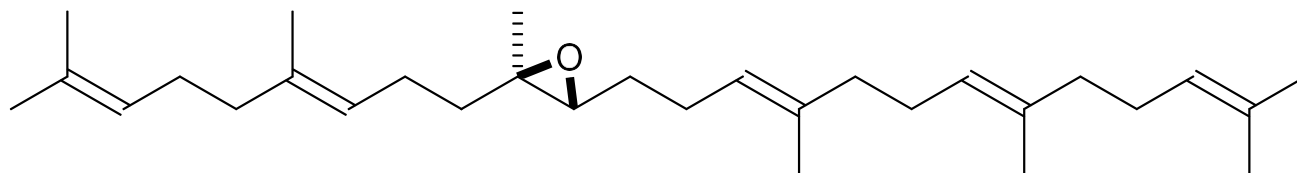
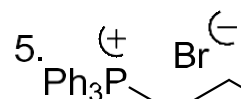
Catalyseurs chiraux : réactions énantiosélectives

➤ Époxydation d'alcools allyliques (*Sharpless*)



1. TsCl pyridine
2. NaI acétone
3. ^tBuO₂CCH₂Li

4. DIBALH



(10*R*, 11*R*)-(+)-squalène-10,11-époxyde

* produit naturel issu de l'algue rouge *Laurencia okamurai*

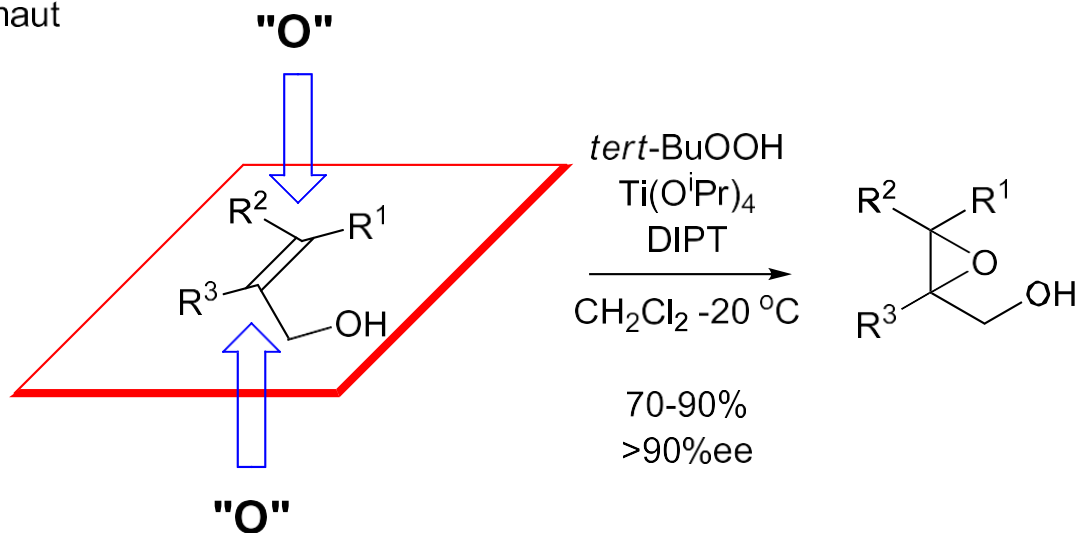
Catalyseurs chiraux : réactions énantiosélectives

➤ Époxydation d'alcools allyliques (*Sharpless*)

Comment prédire le résultat ?

écrire l'alcool allylique exactement comme ci-dessous

le (-)-diisopropyl tartrate (ou le (-)-diethyl tartrate) amène "O" par le haut

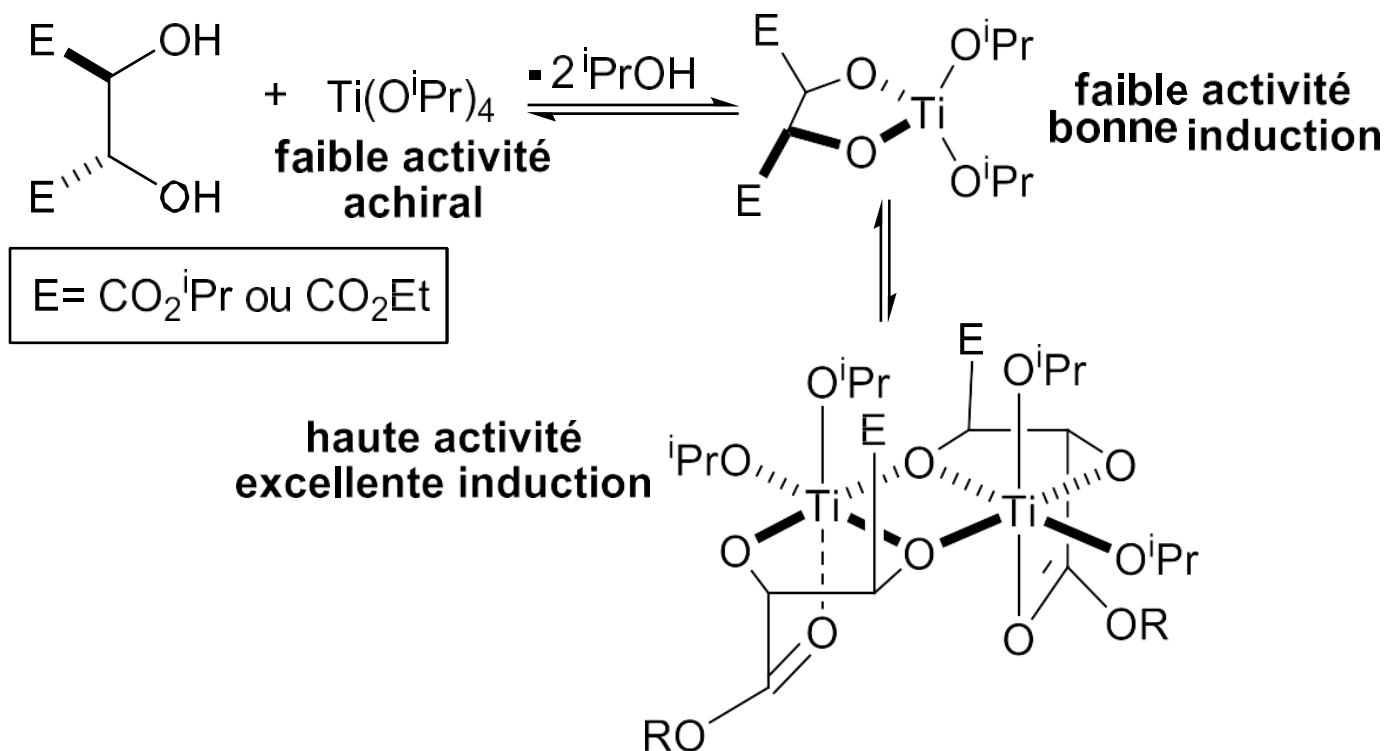


le (+)-diisopropyl tartrate (ou le (+)-diethyl tartrate) amène le "O" par le bas

Catalyseurs chiraux : réactions énantiosélectives

➤ Époxydation d'alcools allyliques (*Sharpless*)

Mécanisme catalysé accéléré par le ligand

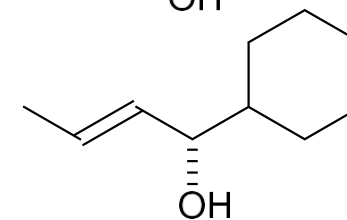
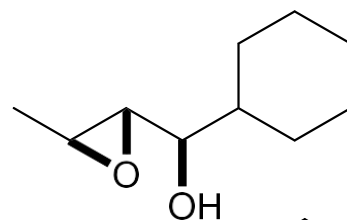
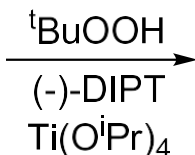
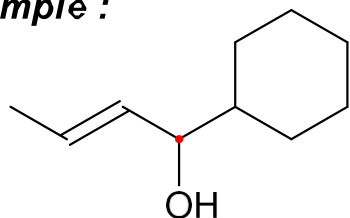


Catalyseurs chiraux : réactions énantiosélectives

➤ Époxydation d'alcools allyliques (*Sharpless*)

Dédoublage cinétique d'alcools secondaires

exemple :



NB rendement
maximum possible 50%

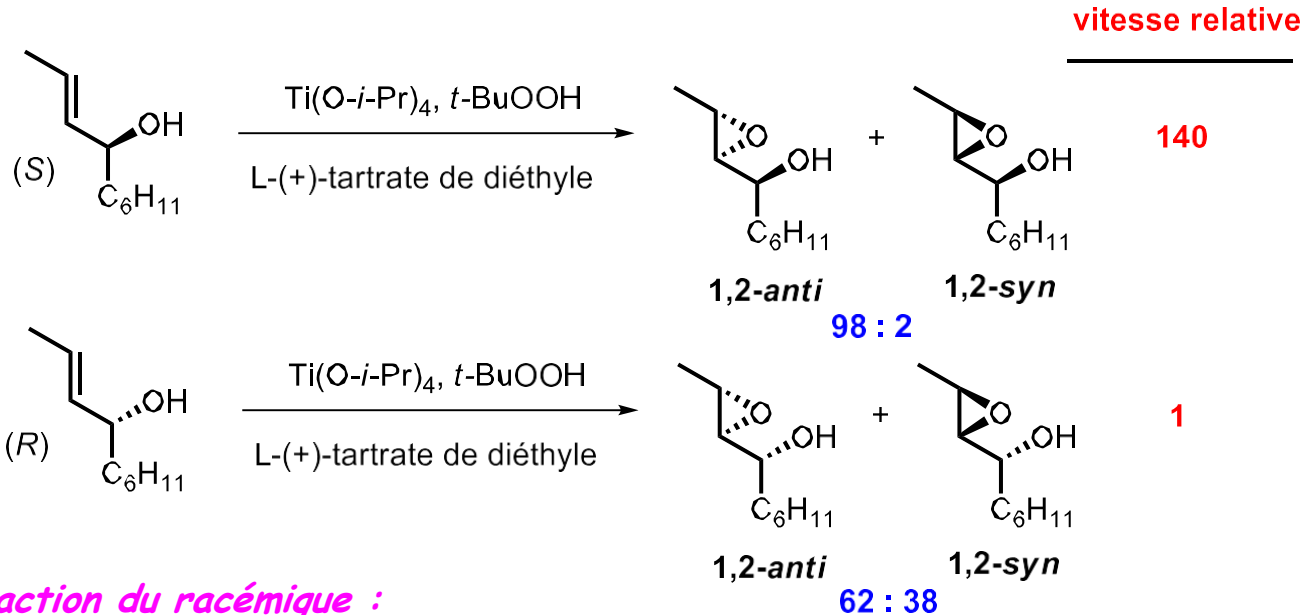
séparation par chromatographie

Catalyseurs chiraux : réactions énantiosélectives

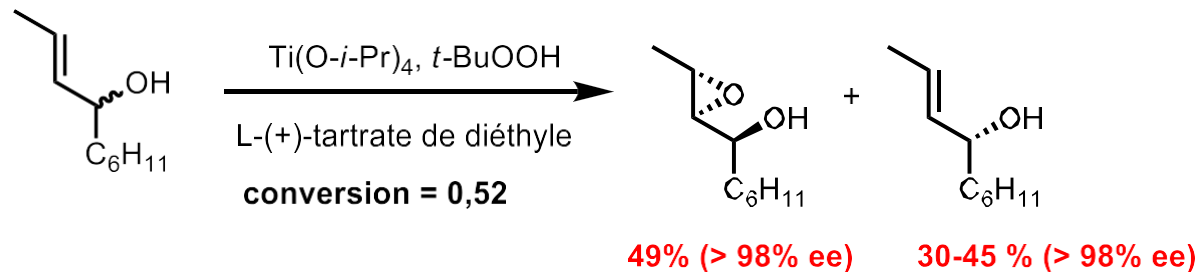
➤ Époxydation d'alcools allyliques (*Sharpless*)

Dédoublement cinétique d'alcools secondaires :

i) réaction de chacun des énantiomères :



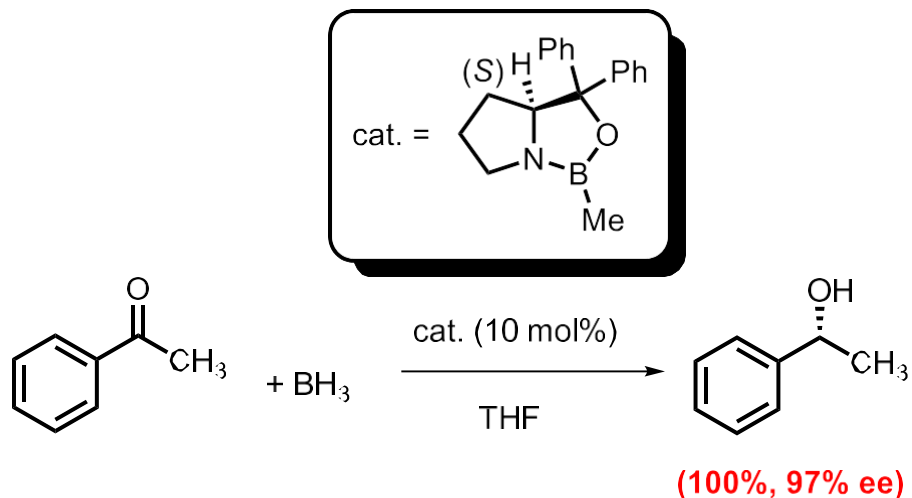
ii) réaction du racémique :



Catalyseurs chiraux : réactions énantiosélectives

➤ Réduction de cétones par les boranes

Oxazaborolidines comme catalyseur :

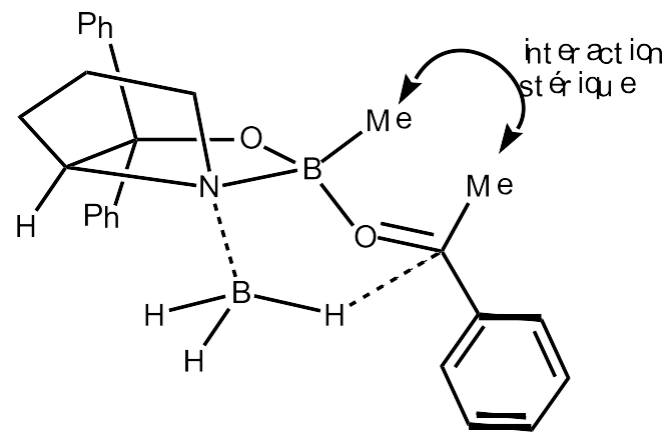
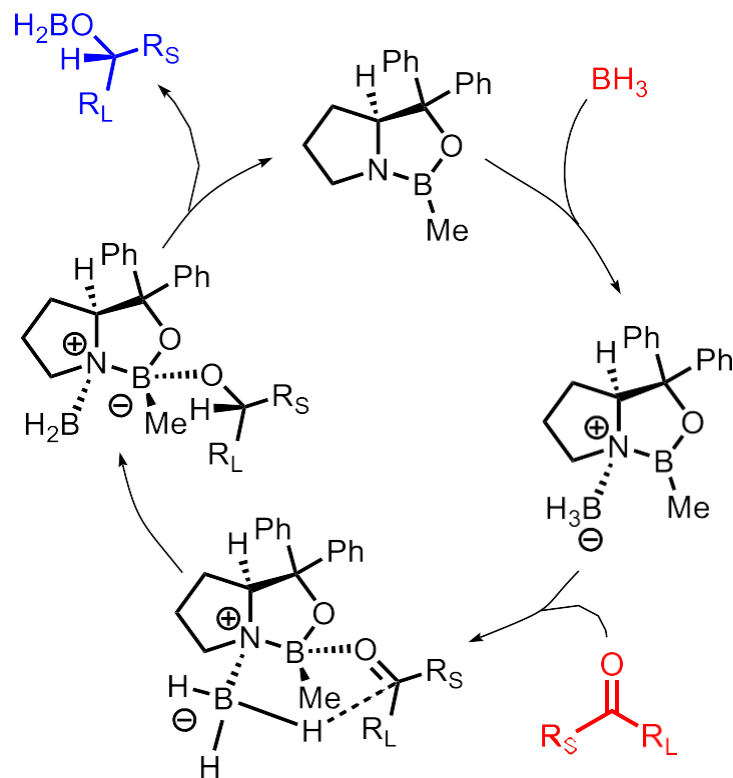


4- Catalyseurs chiraux : réactions énantiosélectives

➤ Réduction de cétones par les boranes

➤ *Oxazaborolidines comme catalyseur :*

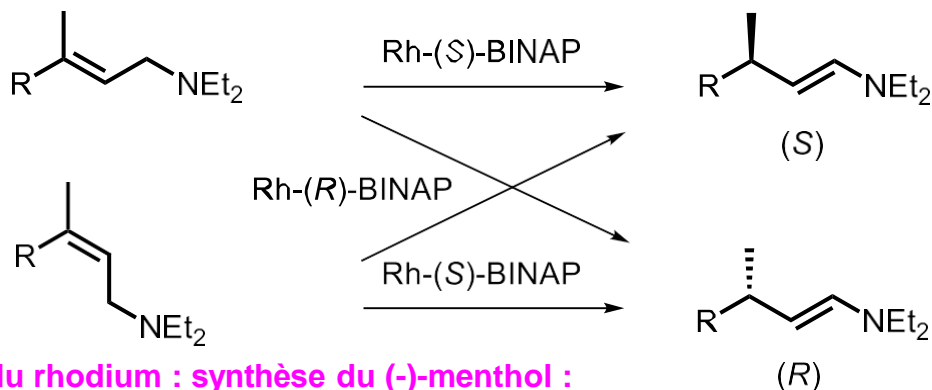
➤ Mécanisme ; modèle d'induction asymétrique :



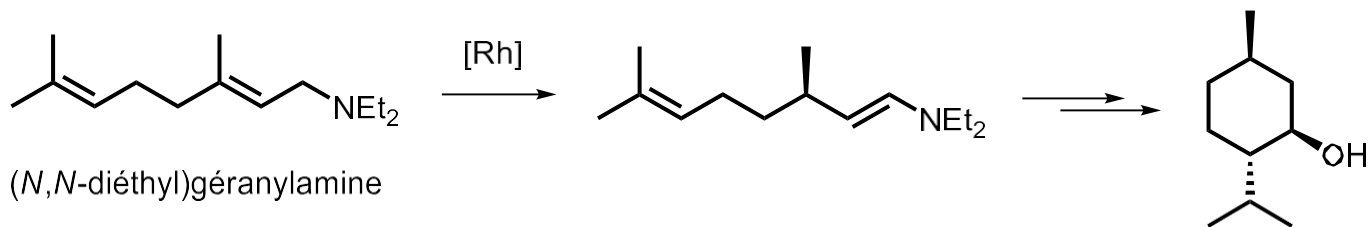
NB : Un phényle est plus « large » qu'un méthyle

Catalyseurs chiraux : réactions énantiosélectives

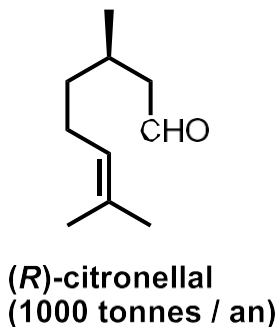
➤ Isomérisation d'allylamine (synthèse du menthol)



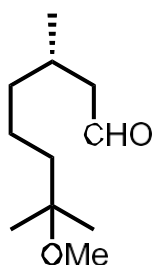
Avec les complexes du rhodium : synthèse du (-)-menthol :



(-)-menthol
(3000 tonnes / an)



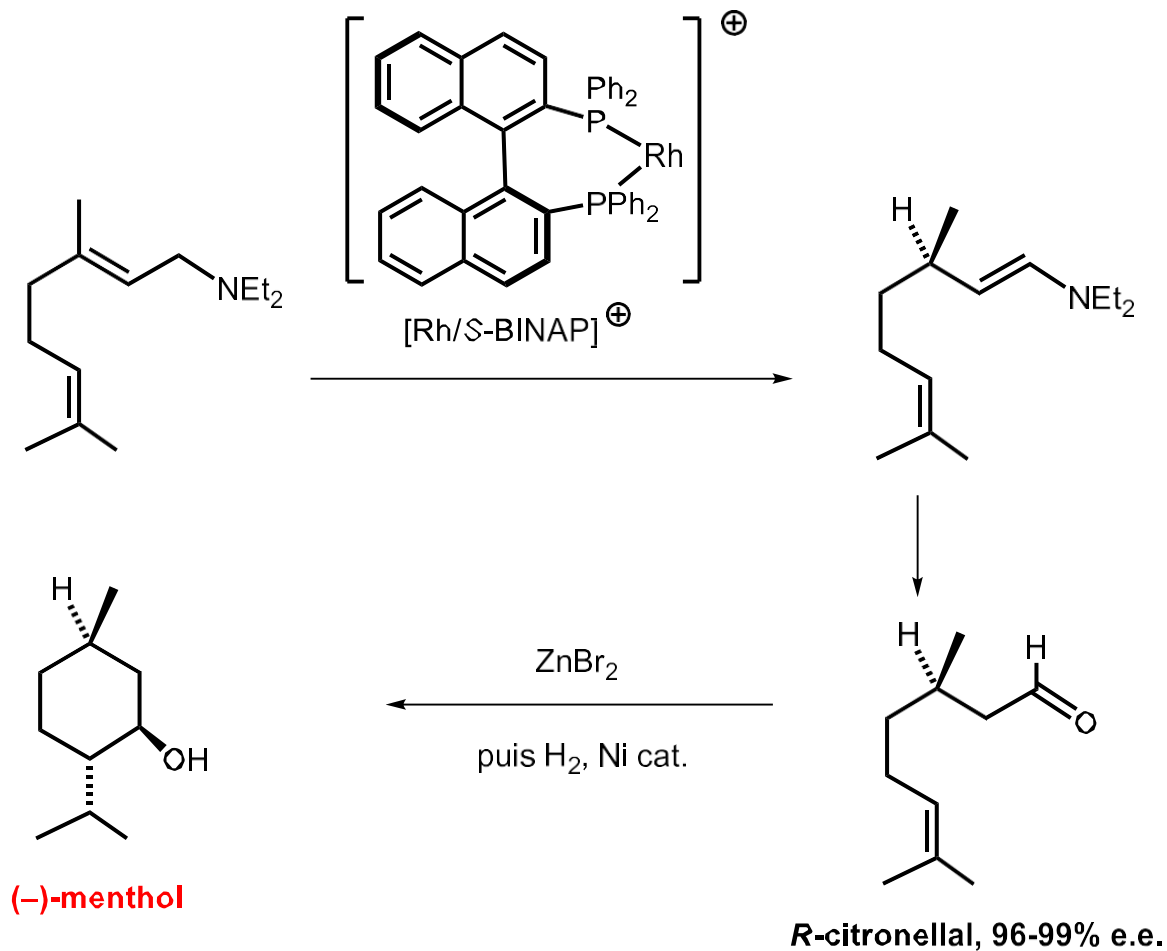
Huile essentielle de citronnelle



(S)-7-méthoxy-dihydrocitronellal
(10 tonnes / an, régulateur de croissance d'insectes)

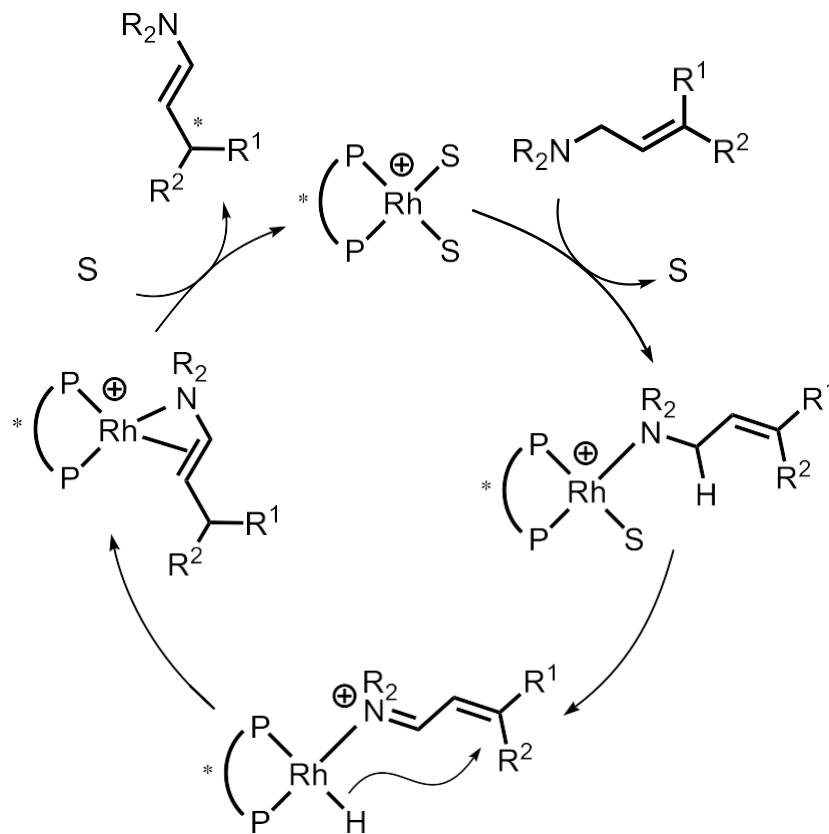
Catalyseurs chiraux : réactions énantiosélectives

4.4. Isomérisation d'allylamines (synthèse du menthol)



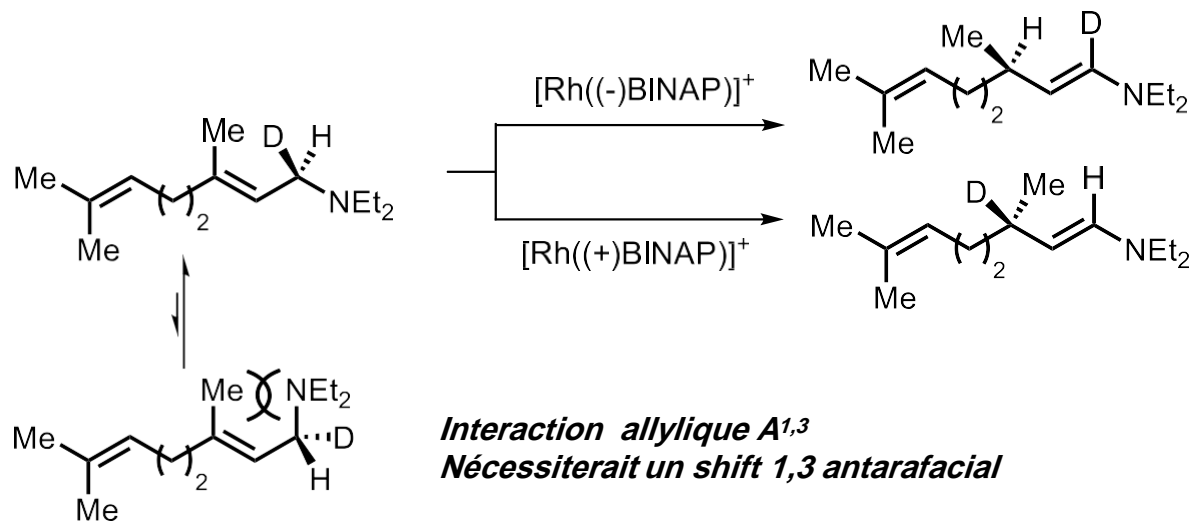
Catalyseurs chiraux : réactions énantiosélectives

► . Isomérisation d'allylamine (synthèse du menthol)



Catalyseurs chiraux : réactions énantiosélectives

➤. Isomérisation d'allylamines (synthèse du menthol)

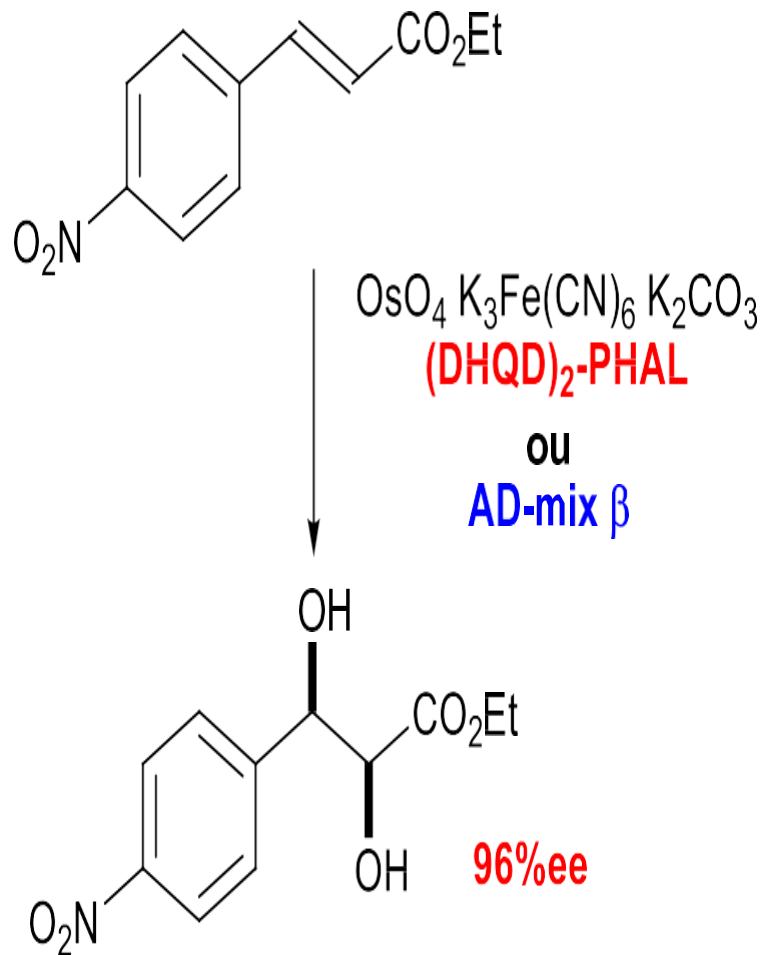


Shift 1,3 de H suprafacial
Pas d'effet isotopique sur la cinétique

Interaction allylique A^{1,3}
Nécessiterait un shift 1,3 antarafacial

Catalyseurs chiraux : réactions énantiosélectives

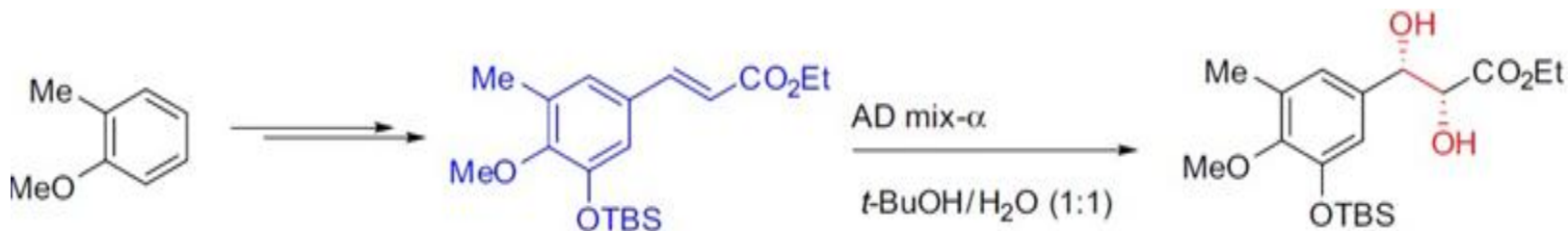
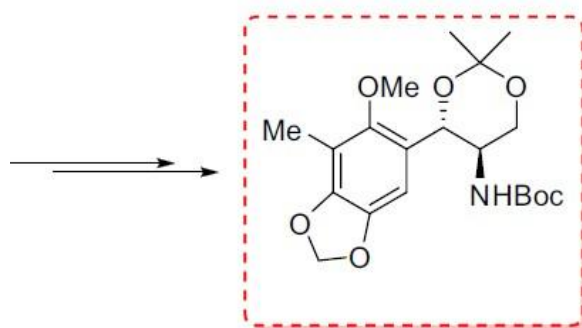
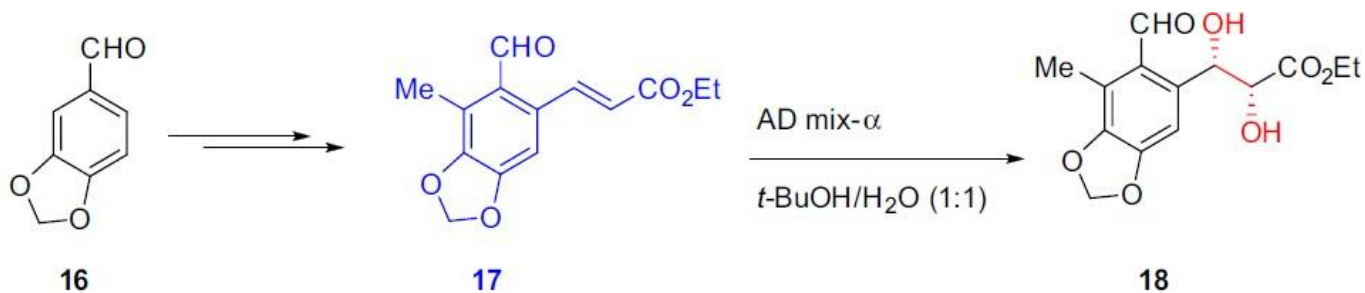
➤. Dihydroxylation d'alcènes non fonctionnalisés (Sharpless)



Catalyseurs chiraux : réactions énantiosélectives

➤ Dihydroxylation d'alcènes non fonctionnalisés (Sharpless)

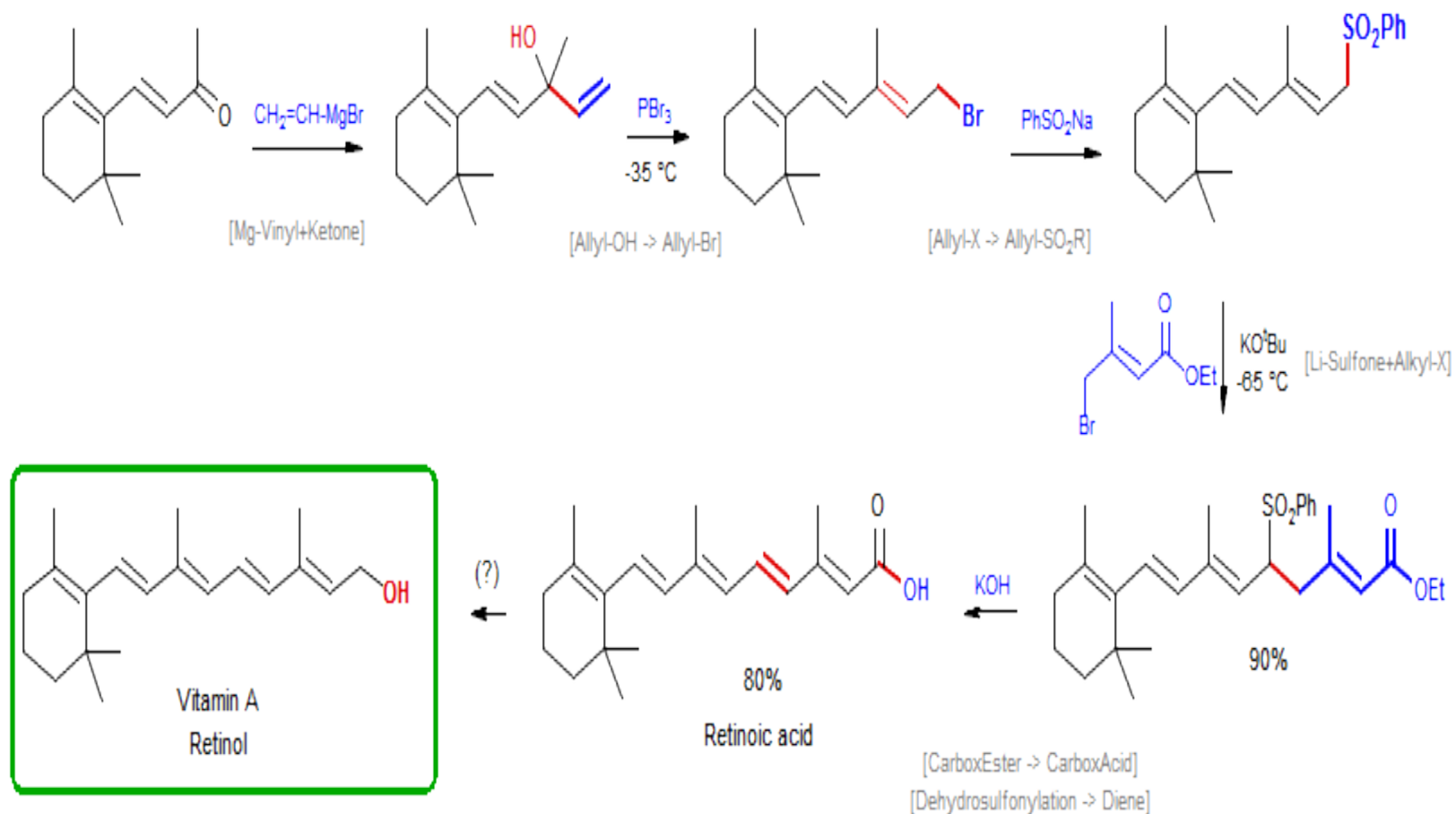
Application :



Vitamin A

73-16

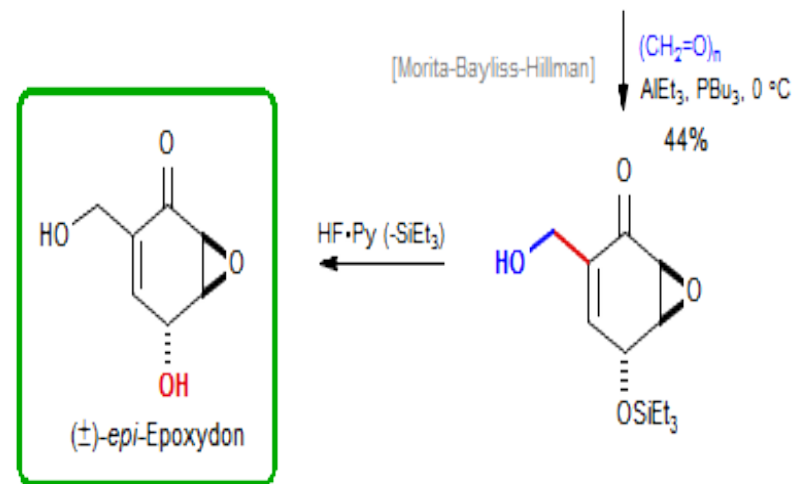
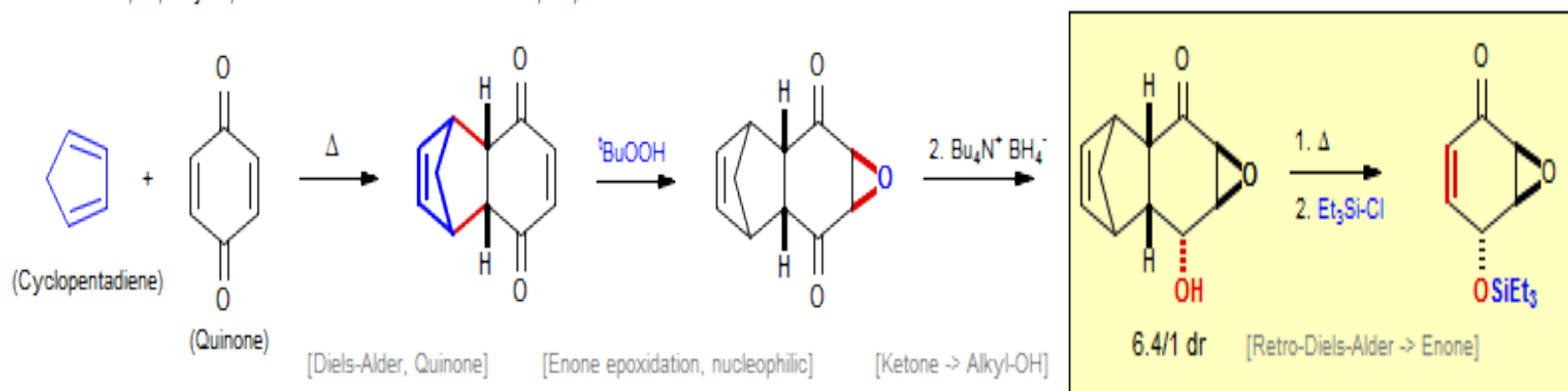
Julia, M.; Arnould, D. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1973, 746



Epoxydon, Epi-

02-18

Genski, T.; Taylor, R. J. K. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 3573.

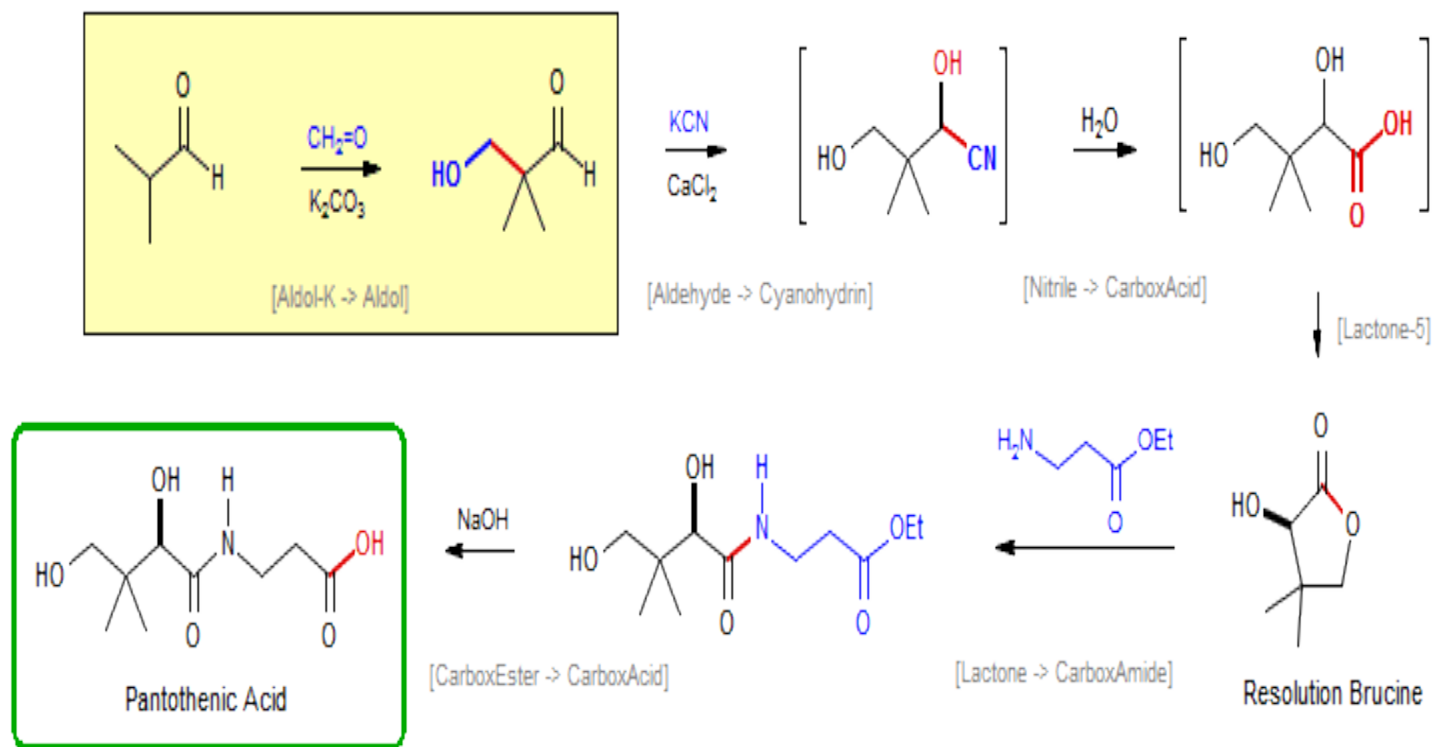


4- Catalyseurs chiraux Synthèses totales énantioselectives

Pantothenic Acid Vitamin B₃

40-01

Stiller, B. T.; Harris, S. A.; Finkelstein, J.; Keresztesy, J. C.; Folkers, K. J. *Am. Chem. Soc.* **1940**, *112*, 1785–1790.



2015-02-02

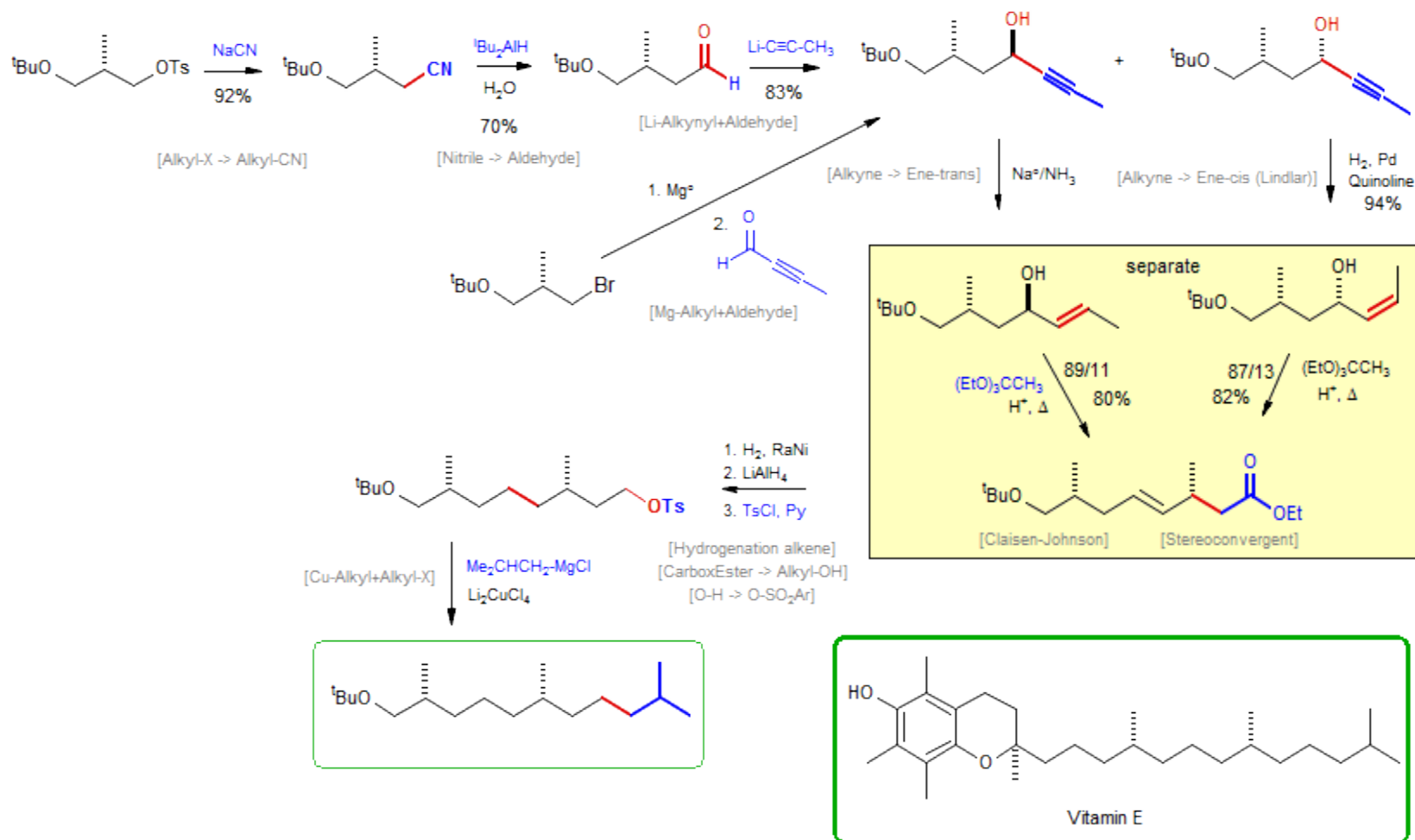
4- Catalyseurs chiraux Synthèses totales Antioselectives

Vitamin E (partial)

Cohen, N.; Eichel, W. F.; Lopresti, R. J.; Neukom, C.; Saucy, G. *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3512.

76-16

EXP



Références

- **Cours -Molécules optiquement actives-Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, UMR 8182 Université Paris-Sud Version 2019 – 2020**
- **Eléments de chimie organique biologique par Pierre Laszlo. Editions Hermann (1984), Paris.**
- **Chimie organique par René Didier et Pierre Grécias. Editions Technique et Documentation – Lavoisier (1989), Paris.**
- **A.L.E. Larsson, B.A. Parsson, J.E. Bäckvall *Angew. Chem. Int. Ed.* 1997, 36, 1211.
Parsson, B. A.; Larsson, A. L. E.; Ray, M. L; Bäckvall, J.-E. J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 1645.**
- **Julia, M.; Arnould, D. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1973, 746**
- **Genski, T.; Taylor, R. J. K. *Tetrahedron Lett.* 2002, 43, 3573.**
- **Stiller, B. T.; Harris, S. A.; Finkelstein, J.; Keresztesy, J. C.; Folkers, K. *J. Am. Chem. Soc.* 1940, 112, 1785–1790.**
- **Cohen, N.; Eichel, W. F.; Lopresti, R. J.; Neukom, C.; Saucy, G. *J. Org. Chem.* 1976, 41, 3512.**