

## SYNTHÈSE DU 5-BROMOMÉTHYL- ET DU 5-CHLOROMÉTHYL-2-FURANNECARBOXALDÉHYDE

KOMLA SANDA, LUC RIGAL ET ANTOINE GASET

*Laboratoire de Chimie des Agroressources, École Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse, 118, route de Narbonne, F-31077, Toulouse (France)*

(Reçu le 18 décembre 1987; accepté sous forme révisée le 23 mars 1988)

### ABSTRACT

The action of hydrogen halides, sulfur and phosphorus halides, and halotrimethylsilanes on 5-(hydroxymethyl)-2-furancarboxaldehyde (**1**) led to the corresponding 5-(chloromethyl)- (**2**) or 5-(bromomethyl)-2-furancarboxaldehyde (**3**). Thus, treatment of **1** in diethyl ether solution with gaseous dry hydrogen chloride under very mild experimental conditions led to high yields of **2**. The selective and quantitative conversion of **1** into **3** was achieved with bromotrimethylsilane. In the same manner, chlorotrimethylsilane gave high yields of **2** from **1**. The latter compound was obtained by acid-catalyzed dehydration of D-fructose in dimethyl sulfoxide, and then converted into **2** without prior purification.

### SOMMAIRE

L'action des halogénures d'hydrogène, de soufre, de phosphore et des halogénotriméthylsilanes sur le 5-hydroxyméthyl-2-furannecarboxaldéhyde (**1**) a conduit à la formation de 5-chlorométhyl- (**2**) ou de 5-bromométhyl-2-furannecarboxaldéhyde (**3**). Le traitement de **1** en solution dans l'éther éthylique par l'acide chlorhydrique gazeux dans des conditions opératoires très douces permet d'atteindre des rendements en **2** élevés (87%). La conversion sélective de **1** en **3** est obtenue par action du bromotriméthylsilane. De même, **2** est obtenu avec d'excellents rendements par action du chlorotriméthylsilane directement sur **1** issu de la déshydratation du D-fructose, catalysée par un acide, dans le sulfoxyde de diméthyle, sans purification préalable.

### INTRODUCTION

Le 5-chlorométhyl-2-furannecarboxaldéhyde (**2**) et le 5-bromométhyl-2-furannecarboxaldéhyde (**3**) sont deux composés importants dans la chimie fine des dérivés furanniques<sup>1–12</sup>. Les différentes voies de synthèse de **2** et **3** décrites à ce jour sont résumées dans le Schéma 1. En particulier, Haworth et Jones<sup>20</sup> ont obtenu **2** avec un rendement de 21% par action de l'acide chlorhydrique sur une solution



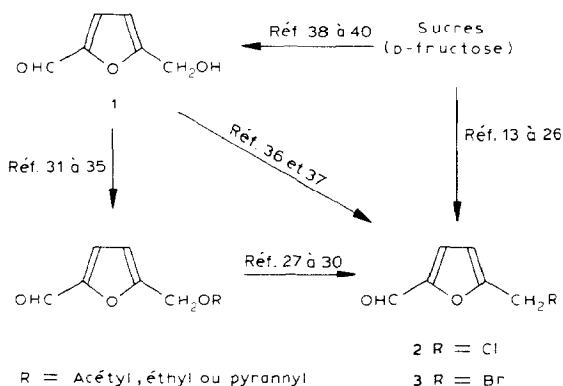


Schéma 1. Voies de synthèse du 5-chlorométhyl- (**2**) et du 5-bromométhyl-2-furanne-carboxaldéhyde (**3**).

aqueuse de saccharose maintenue en suspension dans le tétrachlorure de carbone. Reprenant ces travaux, plusieurs auteurs<sup>21-25</sup> ont obtenu des rendements nettement plus élevés grâce à l'addition de tensioactifs<sup>21</sup> (77%), d'halogénures de magnésium<sup>22</sup> (92-93%) ou par le choix d'un solvant approprié comme le chlorobenzène<sup>23</sup> (95%). Signalons enfin qu'en présence de perbromure de pyridinium dans le toluène, Fayet et Gelas<sup>26</sup> ont obtenu **3** avec un rendement de 40%, à partir du D-fructose. Une autre voie de synthèse possible consiste en l'halogénéation des dérivés 5-acétoxyméthyl-, 5-pyranxyloxyméthyl- et 5-éthoxyméthyl-2-furanne-carboxaldéhyde<sup>27-30</sup>. Toutefois, si cette alternative conduit à une réaction rapide et à un excellent rendement, elle impose une étape supplémentaire<sup>31-35</sup> au départ de **1**.

Depuis les travaux de Newth et Wiggins<sup>36</sup> ainsi que ceux de Reichstein et Zschokke<sup>37</sup>, aucune synthèse directe de **2** et **3** à partir de **1** n'a été décrite à ce jour. C'est ce dernier point qui constitue l'objectif de ce travail.

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

Le chlorure et le bromure d'hydrogène, en solution aqueuse concentrée, conduisent à une conversion rapide de **1** en **2** et **3** (Tableau I). Cependant, en dépit de conditions expérimentales douces, la sélectivité de la réaction reste limitée. Ce résultat, observé aussi dans le cas du traitement direct du D-fructose par les acides concentrés<sup>23</sup>, peut être relié à la présence d'eau qui accompagne l'acide. En effet, la mise en oeuvre des halogénures d'hydrogène gazeux en milieu organique anhydre permet d'atteindre des sélectivités nettement plus élevées (>90%). La nature du solvant a alors une influence importante à la fois sur la cinétique de la réaction d'halogénéation et sur sa sélectivité. Les courbes traduisant l'évolution de la composition du milieu réactionnel révèlent que dans l'éther éthylique anhydre, en présence de chlorure d'hydrogène gazeux, **1** disparaît avec une vitesse com-

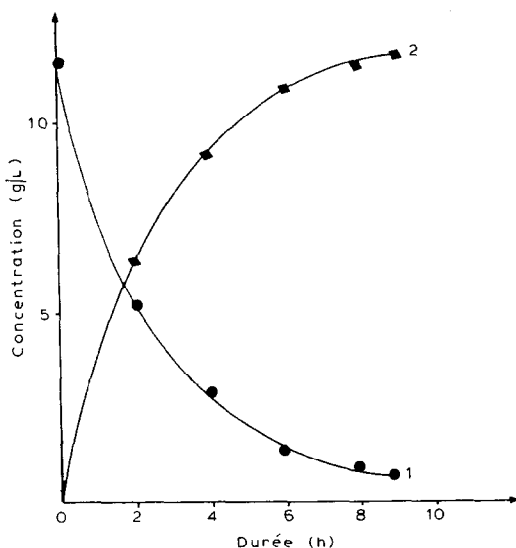


TABLEAU I

ACTION DES HALOGÉNURES D'HYDROGÈNE SUR **1**

Réactif	Solvant	Durée (h)	Produit	Rdt. (%)	Sélect. (%)
HCl 36%	Tétrachlorure de carbone	0,75	<b>2</b>	65	65
HCl 36%	Chloroforme	0,75	<b>2</b>	56	56
HBr 47%	Tétrachlorure de carbone	0,75	<b>3</b>	70	70
HBr gaz	Ether éthylique	5	<b>3</b>	64	80
HCl gaz	Ether éthylique	9	<b>2</b>	87	92
HCl gaz	1,1,2-Trichloroéthane	4	<b>2</b>	75	80
HCl gaz	Ether éthylique + 1,1,2-trichloroéthane (1:1, v/v)	3	<b>2</b>	77	91
HCl gaz	Oxolane + 1,1,2-trichloroéthane (1:1, v/v)	3	<b>2</b>	85	88

parable à celle de la formation de **2** (Fig. 1). Par contre, dans le 1,1,2-trichloroéthane, la consommation très rapide de **1** et l'apparition plus lente de **2** traduisent l'accumulation d'intermédiaires (Fig. 2). Bien que nettement plus rapide, la réaction s'avère moins sélective. Cette différence de comportement pourrait être attribuée à une variation de l'activité du proton selon le solvant choisi. En effet, la formation d'une association par liaison hydrogène entre les doublets libres de l'atome d'oxygène de l'éther éthylique et le proton acide<sup>41</sup> limite l'activité de celui-ci. À l'inverse, dans le 1,1,2-trichloroéthane, l'absence d'une telle association se traduit par une accélération de la réaction de substitution, mais aussi des réactions secondaires de dégradation. Une telle hypothèse apparaît confortée par le fait que

Fig. 1. Action du chlorure d'hydrogène gazeux sur **1** en solution dans l'éther éthylique anhydre.



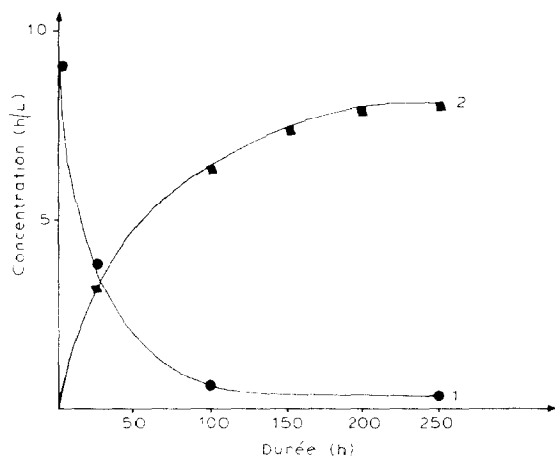


Fig. 2. Action du chlorure d'hydrogène gazeux sur **1** en solution dans le 1,1,2-trichloroéthane.

l'addition dans ce solvant d'oxolanne ou d'éther éthylique conduit à une meilleure sélectivité de la réaction (Tableau I).

Le chlorure et le bromure de thionyle en solution dans l'acétate d'éthyle conduisent à la formation de **2** et **3** (Tableau II). Cependant, la génération dans le milieu réactionnel d'acide chlorhydrique ou bromhydrique favorise les réactions de dégradation de **1** et limite la sélectivité de la réaction (63–69%). L'addition de pyridine<sup>42–44</sup> permet alors d'améliorer sensiblement ces résultats (75–78%). Par contre, dans le 1,2-dichloroéthane, malgré la présence de pyridine, le chlorure de sulfonyle conduit à des rendements qui demeurent faibles (30%).

Avec les halogénures de phosphore, les rendements et les sélectivités en **2** et **3** restent limités dans le 1,2-dichloroéthane, malgré la présence de carbonate de calcium dans le cas des pentahalogénures de phosphore<sup>45</sup> ou de triéthylamine dans le cas des trihalogénures de phosphore (Tableau II). Les essais<sup>46</sup> menés avec le

TABLEAU II

ACTION DES HALOGENURES DE SOUFRE ET DE PHOSPHORE SUR **1**

Réactif	Excès de réactif (% molaire)	Produit	Rdt.	Sélect.
SOCl <sub>2</sub>	42	<b>2</b>	53	69
SOCl <sub>2</sub> + pyridine	42	<b>2</b>	71	78
SOBr <sub>2</sub>	33	<b>3</b>	63	63
SOBr <sub>2</sub> + pyridine	33	<b>3</b>	75	75
SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + pyridine	13	<b>2</b>	30	30
PCl <sub>5</sub> + CaCO <sub>3</sub>	20	<b>2</b>	33	33
PBr <sub>5</sub> + CaCO <sub>3</sub>	33	<b>3</b>	62	62
PCl <sub>3</sub> + Et <sub>3</sub> N	26	<b>2</b>	25	25
PBr <sub>3</sub> + Et <sub>3</sub> N	40	<b>3</b>	29	29
Ⓡ-PCl <sub>3</sub>		<b>2</b>		
Ⓡ-PBr <sub>3</sub>		<b>3</b>	10	60
POCl <sub>3</sub> + pyridine	13	<b>2</b>	82	91



TABLEAU III

ACTION DES HALOGÉNOTRIMÉTHYLSILANES SUR **1**

Réactif	Solvant	Durée de réaction (h)	Rapport de <b>1</b> à réactif (molaire)	Produit	Rdt. (%)	Sélect. (%)
Me <sub>3</sub> SiBr	Chloroforme	3	1:3	<b>3</b>	98	99
Me <sub>3</sub> SiBr	1.1.2-Trichloroéthane	3	1:3	<b>3</b>	99	99
Me <sub>3</sub> SiCl	Chloroforme	6	1:6	<b>2</b>	92	92
Me <sub>3</sub> SiCl	Me <sub>2</sub> SO-éther éthylique	6	1:6	<b>2</b>	89	90

pentachlorure ou le tribromure de phosphore supportés sur résine échangeuse d'anions Amberlite IRA 93 SP ne nous ont pas conduit à des résultats satisfaisants. Seul, l'oxychlorure de phosphore, en présence de pyridine, a permis d'atteindre une sélectivité en **2** élevée (91%).

Les halogénotriméthylsilanes permettent l'halogénéation de **1** dans des conditions opératoires remarquablement douces (Tableau III). Leur mise en oeuvre nous a conduit à l'obtention quasi quantitative de **3**. Dans le cas de **2**, même en présence de sulfoxyde de diméthyle, la sélectivité de la réaction reste élevée (90%). Ces résultats peuvent être reliés au fait que (a) les halogénotriméthylsilanes sont connus<sup>47</sup> pour favoriser les processus réactionnels du type SN<sub>2</sub>, (b) ces réactifs, qui peuvent générer indirectement des halogénures d'hydrogène libres dans le milieu réactionnel<sup>47</sup>, ont été mis en oeuvre dans des conditions opératoires anhydres et sous atmosphère inerte. Dans de telles conditions, Hibbert et Hill<sup>16</sup> ont montré que **3** était remarquablement stable.

En conclusion, tous les agents d'halogénéation que nous avons testés sur **1** ont conduit à la formation du dérivé halogéné correspondant. Cependant, la présence d'eau dans le cas des acides chlorhydrique ou bromhydrique concentrés, et la génération d'acides au cours de la réaction dans le cas du chlorure et du bromure de thionyle, ainsi que des tri- et penta-halogénures de phosphore, se traduisent par une dégradation rapide du substrat et des produits. La sélectivité de la réaction est limitée à 78% dans le meilleur des cas. Le chlorure d'hydrogène gazeux, avec l'éther éthylique comme solvant, et l'oxychlorure de phosphore, en présence de pyridine, s'avèrent plus compatibles avec la propension de **1** à se dégrader pour conduire à la formation de sous-produits polymères, et avec la grande réactivité de **2** et **3**. Les sélectivités en **2** obtenues avec ces réactifs sont supérieures à 90%. De même, le bromotriméthylsilane permet de convertir quantitativement et sélectivement **1** en **3**. Le rendement en **2** (92% dans le chloroforme) obtenu avec le chlorotriméthylsilane, même en présence de sulfoxyde de diméthyle (89%), permet de contourner les difficultés liées à l'obtention de **1** pur: celui-ci, obtenu quantitativement et sélectivement par déshydratation du D-fructose dans le sulfoxyde de diméthyle, en présence d'un échangeur d'ions (H<sup>+</sup>) comme catalyseur et d'un tiers solvant extractant<sup>40</sup>, est donc converti directement avec d'excellents rendements en dérivé halogéné.



## PARTIE EXPÉRIMENTALE

*Méthode de dosage.* — Les dosages de **1**, **2** et **3** sont effectués par photodensitométrie u.v. à 295 nm (Scanner TLC Camag) après séparation par chromatographie sur plaque de gel de silice (Merck 5721). L'éluant est le mélange hexane-éther éthylique (2:3, v/v). L'étalon interne est le N-(2-hydroxyméthyl)-salicylamide. Les étalons de **1**, **2** et **3** sont des produits purs préparés par nos soins.

*Méthodes générales pour la préparation de 1, 2 et 3.* — Composé **1** est préparé selon Rigal<sup>40</sup>. Les milieux réactionnels obtenus par action des halogénures d'hydrogène gazeux ou des halogénotriméthylsilanes sur **1** sont lavés par une solution aqueuse saturée en NaHCO<sub>3</sub>. La phase organique est séchée (MgSO<sub>4</sub>) puis filtrée. Le résidu d'évaporation est constitué de plus de 95% de **2** ou de **3** (contrôle par c.c.m. et r.m.n.-<sup>1</sup>H). Il est ensuite dissous dans de l'éther de pétrole chaud (fraction 40–60°) et décoloré par passage sur noir animal. L'éther de pétrole est chassé sous courant de N<sub>2</sub> et **2** cristallise sous forme de longues aiguilles plates, pf. 37–37,5° (litt.<sup>13</sup> p.f. 37–38°); r.m.n.-<sup>1</sup>H: δ 9,57 (s, CHO), 7,13 (d, *J*<sub>3,4</sub> 3,6 Hz, H-3), 6,53 (d, H-4), 4,56 (s, H<sub>2</sub>-5); m.s.: *m/z* 146 (15,2), 145 (5,7), 144 (46,5), 109 (100), 81 (20,3), 53 (40,9%).

*Anal.* Calc. pour C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ClO<sub>2</sub>: C, 49,85; H, 3,14. Trouvé: C, 50,80; H, 3,46.

Composé **3** cristallise sous forme d'une poudre fine, p.f. 60,2–60,7°; r.m.n.-<sup>1</sup>H: δ 9,67 (s, CHO), 7,23 (d, *J*<sub>3,4</sub> 3,6 Hz, H-3), 6,60 (d, H-4), 4,52 (s, H<sub>2</sub>-5).

*Anal.* Calc. pour C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>BrO<sub>2</sub>: C, 38,09; H, 2,64; Br, 42,33; O, 16,93. Trouvé: C, 38,32; H, 2,65; Br, 41,67; O, 16,95.

Le rendement de ces opérations est de 77% pour **2** et de 85% pour **3**. Stockés au froid (6°) sous N<sub>2</sub> et à l'abri de la lumière, **3** reste stable pendant plus de 6 mois, alors que **2** se dégrade rapidement.

*Action de l'acide chlorhydrique 36% et de l'acide bromhydrique 47%.* — Dans un ballon de 250 mL, muni d'une ampoule à brome, d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant et d'un thermomètre, CaCl<sub>2</sub> en poudre (6 g), le solvant (60 mL), puis **1** (3 g) sont introduits. A la température ambiante et sous agitation vigoureuse (400 t/min), l'acide (71,4 mmol) est ajouté goutte à goutte par l'intermédiaire de l'ampoule à brome. Le milieu réactionnel noircit très rapidement. Lorsque tout l'acide est introduit, le ballon est plongé dans un bain thermostaté à 45°. Après 45 min, le réacteur est rapidement refroidi. Deux phases peuvent alors être observées. Après décantation, la phase résineuse est séparée puis lavée plusieurs fois par 10 mL de solvant. Les différents extraits sont rassemblés et dosés selon le protocole décrit précédemment.

*Action du chlorure et du bromure d'hydrogène gazeux.* — Le ballon équipé comme précédemment est refroidi à –10° et contient **1** (2,5 g), et CaCl<sub>2</sub> en poudre (3 g) dans 20 mL de solvant. Le barbotage de l'acide gazeux sec est modéré et continu pendant toute la durée de la réaction. Les produits formés sont dosés comme précédemment, après que le réacteur ait été purgé sous courant de N<sub>2</sub> en fin de réaction.



*Action des halogénures de soufre. — (a) En l'absence de pyridine.* Le chlorure de thionyle (45 mmol) ou le bromure de thionyle (42,2 mmol) en solution dans l'acétate d'éthyle (25 mL) est introduit dans un ballon de 250 mL muni d'un agitateur, d'un thermomètre, d'un réfrigérant surmonté d'un tube garni de  $\text{CaCl}_2$  et d'une ampoule à brome. Le ballon est refroidi à  $4-5^\circ$  et **1** (31,7 mmol) en solution dans l'acétate d'éthyle (25 mL) est ajouté très lentement (durée d'introduction: 90 min), sous bonne agitation (300 t/min). Le milieu réactionnel évolue de  $5$  à  $8^\circ$  pendant la durée de l'addition, puis il est maintenu à  $8^\circ$  pendant 90 min et enfin à  $18^\circ$  pendant 2 h. Les dosages de **1**, **2** et **3** sont effectués comme précédemment.

*(b) En présence de pyridine.* Le réacteur équipé et refroidi comme précédemment contient soit  $\text{SOCl}_2$  (45 mmol) ou  $\text{SOBr}_2$  (42,2 mmol) en solution dans le 1,2-dichloroéthane (25 mL). Le composé **1** (31,7 mmol) et la pyridine (38 mmol) en solution dans 25 mL du solvant de réaction sont introduits très lentement dans le réacteur selon le même protocole. Le mélange réactionnel est dosé après 5 h.

*Action des trihalogénures et de l'oxychlorure de phosphore.* — Dans le réacteur équipé d'un agitateur, d'un thermomètre, d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, on introduit  $\text{POCl}_3$  (20,1 mmol) ou  $\text{PCl}_3$  (22,5 mmol) ou  $\text{PBr}_3$  (25 mmol) en solution dans le 1,2-dichloroéthane (25 mL). Le réacteur est refroidi à  $-3^\circ$  pendant toute la durée d'introduction (1 h) de **1** (17,8 mmol) et de triéthylamine (46,4 mmol) dans le cas de  $\text{PCl}_3$  et  $\text{PBr}_3$ , ou de pyridine (22,6 mmol) dans le cas de  $\text{POCl}_3$ , en solution dans de 1,2-dichloroéthane (25 mL). Le milieu est maintenu sous agitation entre  $-3$  et  $0^\circ$  durant 2 h, puis à  $18^\circ$  pendant 2 h supplémentaires. **1**, **2** et **3** sont dosés après filtration du mélange réactionnel.

*Action des pentahalogénures de phosphore.* — Le réacteur équipé comme précédemment contient  $\text{CaCO}_3$  (18,9 mmol),  $\text{PCl}_5$  (21,4 mmol) ou  $\text{PBr}_5$  (23,7 mmol) dans le 1,2-dichloroéthane (20 mL). Le composé **1** (17,84 mmol) en solution dans le dichloroéthane (30 mL) est introduit selon le même protocole que précédemment. Le milieu réactionnel est filtré après 5 h puis dosé.

*Action des halogénures de phosphore supportés.* —  $\text{PCl}_5$  et  $\text{PBr}_3$  supportés sur résine Amberlite IRA 93 SP sont préparés selon le protocole décrit par Cainelli *et al.*<sup>46</sup>. Après séchage, la résine (4 g de  $\text{P-PCl}_5$  ou 8 g de  $\text{P-PBr}_3$ ) est introduite dans un réacteur identique au précédent, contenant du 1,2-dichloroéthane (20 mL). L'ensemble est thermostaté à  $50^\circ$ , sous agitation modérée pendant 15 min, puis **1** (1 g) en solution dans le 1,2-dichloroéthane (30 mL) est ensuite introduit. Après 5 h d'agitation à  $50^\circ$ , la résine est filtrée puis lavée 3 fois avec 10 mL de solvant de réaction. L'ensemble des phases organiques est rassemblé et analysé.

*Action des halogénotriméthylsilanes.* — (a) *En l'absence de sulfoxyde de diméthyle.* Le réacteur, équipé comme précédemment, est maintenu sous courant de  $\text{N}_2$ . Il contient **1** (7,93 mmol) et le solvant (25 mL). Le bromotriméthylsilane (23,8 mmol) ou le chlorotriméthylsilane (47,6 mmol) est introduit à température ambiante, sous agitation, en 30 min. Le milieu est ensuite porté à  $45^\circ$ , pendant la durée choisie. En fin de réaction, les produits formés sont dosés selon le protocole déjà décrit.



(b) *En présence de sulfoxyde de diméthyle.* Le réacteur contient **1** (85,2 mmol) dans le sulfoxyde de diméthyle préparé selon Rigal<sup>40</sup>. Le chlorotriméthylsilane (0,5 mol) en solution dans l'éther éthylique (50 mL) est introduit en 30 min. Après 6 h de réaction à 35°, sous agitation, le mélange réactionnel présente deux phases qui sont séparées après décantation. La phase lourde est extraite plusieurs fois par 10 mL d'éther éthylique. Les extraits sont réunis et analysés.

## RÉFÉRENCES

- 1 T. LUND ET H. LUND, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, 39 (1985) 429–435.
- 2 D. CHUNDURY ET H. H. SZMANT, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 20 (1981) 158–163.
- 3 D. J. SESSA ET R. D. PLATTNER, *J. Agric. Food Chem.*, 27 (1979) 209–210.
- 4 J. M. TIMKO, S. S. MOORE, D. M. WALBA, P. C. HIBERTY ET D. J. CRAM, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 4207–4219.
- 5 J. M. TIMKO ET D. J. CRAM, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 7159–7160.
- 6 T. MATSUO, N. ONO, N. ITAYA ET T. MIZUTANI, *Brev. Jap.*, 7 314 657 (1973); *Chem. Abstr.*, 78 (1973) 1244343.
- 7 A. ALOAIDE GARCIA ET J. L. ORTEGO MARTINEZ, *Brev. Esp.*, 506 422 (1982); *Chem. Abstr.*, 98 (1983) 179 197t.
- 8 SUMITOMO CHEMICAL CO., Ltd., *Brev. Jap.*, 8 313 576 (1983); *Chem. Abstr.*, 98 (1983) 198 001r.
- 9 K. HAMADA, G. SUZUKAMO ET K. FUJISAWA, *Brev. Eur.*, 44 186 (1982); *Chem. Abstr.*, 96 (1982) 181 132v.
- 10 Y. KATSUDA, T. CHIKAMOTO, H. OGAMI, H. HIROBE ET T. KUNISHIGE, *Agric. Biol. Chem.*, 33 (1969) 1361–1362.
- 11 R. G. JOHNSTON ET D. KIDD, *J. Chem. Soc.*, (1964) 4730–4737.
- 12 F. O. MAMEDOV, I. V. KAMENSKII ET V. I. ITINSKII, *Brev. Russe*, 149 434 (1965); *Chem. Abstr.*, 63 (1965) 700c.
- 13 H. J. H. FENTON ET M. M. GOSTLING, *J. Chem. Soc.*, 73 (1898) 554–559; 75 (1899) 423–433; 79 (1901) 361–369; 79 (1901) 807–816.
- 14 H. J. H. FENTON ET F. ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, 95 (1909) 1334–1340.
- 15 W. COOPER ET W. NUTTAL, *J. Chem. Soc.*, 99 (1911) 1193–1200.
- 16 H. HIBBERT ET H. S. HILL, *J. Am. Chem. Soc.*, 45 (1923) 176–182.
- 17 E. FISCHER ET H. VON NEYMAN, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 47 (1914) 973–977.
- 18 J. A. MIDDENDORP, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 38 (1919) 1–71.
- 19 K. ASO, *Nippon Nogei Kagaku Kaishi*, 16 (1940) 249–252.
- 20 W. N. HAWORTH ET W. G. M. JONES, *J. Chem. Soc.*, (1944) 667–670.
- 21 K. HAMADA, G. SUZUKAMO ET T. NAGASE, *Brev. All.*, 2 745 743 (1978); *Chem. Abstr.*, 89 (1978) 24129n.
- 22 K. HAMADA, H. YOSHIHARA ET G. SUZUKAMO, *Brev. Eur.*, 79 206 (1983); *Chem. Abstr.*, 99 (1983) 139 750g.
- 23 H. H. SZMANT ET D. CHUNDURY, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 31 (1981) 205–212.
- 24 K. HAMADA, H. YOSHIHARA ET G. SUZUKAMO, *Chem. Lett.*, (1982) 617–618.
- 25 K. HAMADA, H. YOSHIHARA, G. SUZUKAMO ET O. HIROAKI, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57 (1984) 307–308.
- 26 C. FAYET ET J. GELAS, *Carbohydr. Res.*, 122 (1983) 59–68.
- 27 K. HAMADA ET G. SUZUKAMO, *Brev. Jap.*, 78 105 472 (1978); *Chem. Abstr.*, 90 (1979) 22 790t.
- 28 T. KUNISHIGE, Y. SUGII, S. UENAKA, H. ICHIKAWA ET Y. TANITA, *Brev. Jap.*, 7 420 579 (1974); *Chem. Abstr.*, 82 (1975) 125 266f.
- 29 N. ITATANI, *Brev. Jap.*, 7 039 699 (1970); *Chem. Abstr.*, 75 (1971) 5676h.
- 30 T. KUNISHIGE, Y. SUGII, S. UENAKA, H. ICHIKAWA ET Y. TANITA, *Brev. Jap.*, 7 420 580 (1974); *Chem. Abstr.*, 82 (1975) 139 941u.
- 31 NOGUCHI RESEARCH INSTITUTE, *Brev. Jap.*, 81 138 177 (1981); *Chem. Abstr.*, 96 (1982) 85 408u.
- 32 R. BICKER, *Brev. All.*, 3 309 564 (1984); *Chem. Abstr.*, 102 (1985) 45 763s.
- 33 A. WAHHAB, *J. Am. Chem. Soc.*, 70 (1948) 3580–3582.
- 34 H. D. STENZENBERGER, M. HERZOG, R. SCHEIBLICH ET E. HABERBOSCH, *Papier (Darmstadt)*, 40 (1986) 323–330; *Chem. Abstr.*, 105 (1986) 80 986a.



- 35 D. W. BROWN, A. J. FLOYD, R. G. KINSMAN ET Y. ROSHAN-ALI, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 32 (1982) 920-924.
- 36 F. H. NEWTH ET L. F. WIGGINS, *J. Chem. Soc.*, (1947) 396-398.
- 37 T. REICHSTEIN ET H. ZSCHOKKE, *Helv. Chim. Acta*, 15 (1932) 249-253.
- 38 G. FLÈCHE, A. GASET, J.-P. GORRICHON, P. SICARD ET E. TRUCHOT, *Brev. Fr.*, 2464260 (1981); *Chem. Abstr.*, 96 (1982) 6552k.
- 39 A. GASET, L. RIGAL, G. PAILLASSA, G. FLÈCHE ET J.-P. SALOMÉ, *Brev. Fr.*, 8 314 646 (1983); *Chem. Abstr.*, 103 (1985) 215715t.
- 40 L. RIGAL, Thèse de Doctorat d'Etat, I.N.P. Toulouse, (1987) no. 129.
- 41 A. M. BUSWELL, W. H. RODEBUSH ET M. F. ROY, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 2528-2531.
- 42 S. CZERNECKI, G. GEORGOU LIS, J. LABERTRANDE ET C. PRÉVOST, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 3568-3573.
- 43 S. H. SHARMAN, F. F. CASERIO, R. F. NYSTROM, J. C. LEAK ET W. G. YOUNG, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 5965-5971.
- 44 W. G. YOUNG, F. F. CASERIO, JR., ET D. D. BRANDSON, JR., *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 6163-6168.
- 45 R. CARMAN ET I. M. SHAW, *Aust. J. Chem.*, 29 (1976) 133-143.
- 46 G. CAINELLI, M. CONTENTO, F. MANESCALCHI ET L. PLESSI, *Synthesis*, (1983) 306-307.
- 47 M. E. YOUNG ET P. L. ORNSTEIN, *Tetrahedron Lett.*, (1977) 2659-2662.