



Communication

Réactivité du bromure de 5-thioxylopyranosyle
et du 1,5-dithioxylopyranoside vis-à-vis d'anions thiolateDavid Brevet^a, Yves Mugnier^a, Soth Samreth^{b,*}^a Laboratoire de synthèse et d'électrosynthèse organometalliques (LSEO), FRE 2595, faculté des sciences Gabriel, université de Dijon, 21000 Dijon, France^b Laboratoires Fournier SA, Centre de recherches, 50, rue de Dijon, 21121 Daix, France

Reçu le 27 février 2003 ; accepté le 22 mai 2003

Résumé

La réaction de différents anions thiolate électrogénérés **1'** (NC-C₆H₄-CO-C₆H₄-S⁻), **2'** (C₆H₅-S⁻), **3'** (p-CH₃-C₆H₄-S⁻), **4'** (C₆H₅-CH₂-S⁻) et **5'** (CH₃-S⁻) vis-à-vis du bromure de 5-thioxylopyranosyle Xyl-Br **6** (bromure de 2,3,4-tri-*O*-acetyl-5-thio- α -D-xylopyranosyle) a été étudiée. Si aucune réaction n'a lieu entre **1'** et **6**, on obtient, au départ des anions **2'** et **3'**, les 1,5-dithioxylopyranosides correspondants, Xyl-SR (**7** R = C₆H₅- et **8** R = *p*-CH₃-C₆H₄). La réaction effectuée en présence de **4'** ou de **5'** conduit au 5-thiopyranose **9** et aux disulfures correspondants **4** (C₆H₅-CH₂-S)₂ et **5** (CH₃-S)₂. L'anion **5'** réagit avec le 1,5-dithioxylopyranoside **10** Xyl-SR' (R' = -C₆H₄-CO-C₆H₄-CN), avec formation du sulfure dissymétrique **11** (CH₃-S-C₆H₄-CO-C₆H₄-CN) et du 1,5-dithioxylose **12**. Le même type de réaction est observé au départ de **4'** et le sulfure **13** (C₆H₅-CH₂-S-C₆H₄-CO-C₆H₄-CN) est obtenu avec un rendement élevé (95 %). Ces différences de réactivité s'expliquent essentiellement par le caractère nucléophile plus ou moins marqué des anions thiolate. *Pour citer cet article : D. Brevet et al., C. R. Chimie 6 (2003).*

© 2003 Académie des sciences. Publié par Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Abstract

Reactivity of 5-thioxylopyranosyl bromide and 1,5-dithioxylopyranoside towards thiolate anions. Reactivity of thiolate anion RS⁻ **2'** (C₆H₅-S⁻) and **3'** (*p*-CH₃-C₆H₄-S⁻) towards 5-thioxylopyranosyl bromide Xyl-Br yields to the corresponding 1,5-dithioxylopyranoside Xyl-SR **7** R = C₆H₅- and **8** R = *p*-CH₃-C₆H₄, respectively. In the presence of **4'** (C₆H₅-CH₂-S⁻) or **5'** (CH₃-S⁻), the reaction gives the 5-thiopyranose **9**. Anions **5'** and **4'** react with 1,5-dithioxylopyranoside **10** Xyl-SR' (R' = -C₆H₄-CO-C₆H₄-CN) to give sulphide derivative **11** (CH₃-S-C₆H₄-CO-C₆H₄-CN) and **13** (C₆H₅-CH₂-S-C₆H₄-CO-C₆H₄-CN), respectively, and the 1,5-dithioxylose **12**. These differences in terms of reactivity could be explained by the nucleophilic behaviour of the formed thiolate anion. *To cite this article : D. Brevet et al., C. R. Chimie 6 (2003).*

© 2003 Académie des sciences. Publié par Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Mots clés : thioxyloside ; bromure de thioxylopyranosyle ; anion thiolate ; électrosynthèse*Keywords :* thioxyloside; thioxylopyranosyl bromide; thiolate anion; electroynthesis

* Auteur correspondant.

Adresses e-mail : yves.mugnier@u-bourgogne.fr (Y. Mugnier), s.samreth@fournier.fr (S. Samreth).

1. Introduction

De nombreuses méthodes de synthèse de thioglycosides sont décrites dans la littérature [1–3], et elles utilisent fréquemment, comme glycosyle donneur, des halogénures de glycosyles acétylés [4–7]. Pour ce type de réaction classique et générale, on oppose à l'halogénure de glycosyle un anion thiolate. Avec les anions thiolate aliphatiques, la réaction de ré-acylation est souvent nécessaire. Un autre intérêt de ces thioglycosides est leur utilisation dans les réactions de glycosylation [8], notamment en ce qui concerne les réactions de *O*-glycosylation, qui s'effectuent souvent en présence de sels métalliques – sels de mercure II [9–11], de palladium II [12–13], par exemple. Récemment, une approche électrochimique a été envisagée avec succès, pour laquelle la première étape correspond à une oxydation monoélectronique du thioglycoside [14–18]. Les thioglycosides contenant des groupes hydroxyles libres peuvent intervenir dans la synthèse d'oligosaccharides comme glycoside accepteur [19]. La synthèse de thioglycosides et leur utilisation en synthèse osidique présentent un intérêt certain, et il nous est apparu intéressant d'étudier, d'une part, la réactivité de toute une série d'anions thiolate préparés par voie électrochimique, vis-à-vis d'un bromure de glycosyle, précurseur de molécules d'intérêt biologique présentant, pour certaines d'entre elles une activité antithrombotique [20–22]. Comme nous le montrons, la réactivité observée dépend directement du caractère nucléophile de l'anion thiolate mis en œuvre. D'autre part, nous indiquerons des résultats originaux concernant la réactivité d'anions thiolate vis à vis de thioglycosides.

2. Résultats et discussion

2.1. Électrosynthèse et propriétés redox d'anions thiolate

Les anions thiolate sont obtenus par réduction bi-électronique des disulfures correspondants [23] et, à titre d'exemple, la Fig. 1 donne le voltamogramme du diphenyl disulfure PhSSPh **2** dans l'acétonitrile (MeCN) contenant 0,2 mol de Bu₄NPF₆ comme électrolyte support, sur une électrode de carbone, à température ambiante. En réduction, un pic irréversible A est observé à –1,33 V et, au balayage retour, un pic d'oxy-

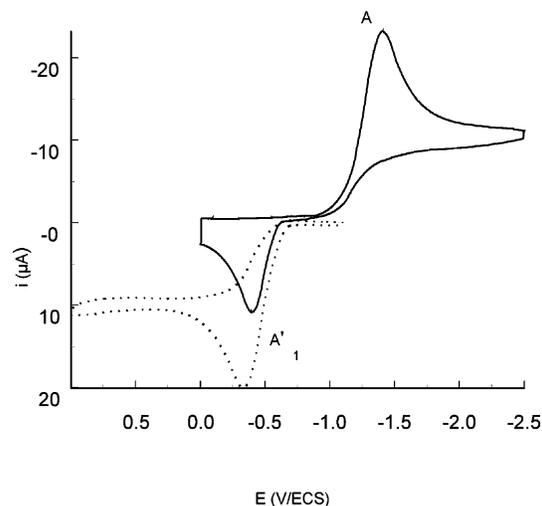
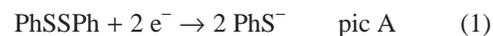


Fig. 1. Voltamogramme cyclique du diphenyl disulfure **2** dans une solution MeCN–Bu₄NPF₆ (0,2 M). Trait plein : **2** seul ; pointillé : après électrolyse à –1,5 V/ECS. Potentiel initial : 0 V/ECS (trait plein) ; –1 V/ECS (pointillé). Vitesse de balayage : 100 mV s⁻¹.

dation A'₁. Dans le domaine anodique, PhSSPh s'oxyde à +1,58 V. L'électrolyse de **2**, effectuée à –1,5 V (plateau de la vague A), consomme deux électrons ($n_{\text{exp}} = 2,3$ F) et la solution, initialement incolore, devient orange. Par voltamétrie cyclique, la solution obtenue présente un pic d'oxydation irréversible A'₁ (Fig. 1).

Ces résultats sont en accord avec les réactions (1) et (2) :



Un comportement similaire est également observé pour les autres disulfures.

Le Tableau 1 donne les potentiels de réduction et d'oxydation des disulfures étudiés et le potentiel d'oxydation des anions thiolate correspondants.

L'examen de ce tableau appelle plusieurs remarques.

- Les disulfures aromatiques (entrées 1, 2 et 3) sont plus facilement réductibles que les disulfures aliphatiques. Le composé **1**, qui possède un groupe carbonyle électroattracteur, est réduit à un potentiel moins négatif que celui du dérivé **2**. La présence du groupe méthyle électrodonneur rend la réduction de **3** plus difficile que celle de **2**. Le diméthyl disulfure **5** est le composé qui se réduit le plus difficilement (–2,54 V).

Tableau 1

Caractéristiques électrochimiques des disulfures et des anions thiolate dans une solution MeCN–Bu₄NPF₆ : ^(a) potentiels (en V/ECS) déterminés par voltamétrie cyclique à 0,2 V s⁻¹ ; ^(b) les anions thiolate sont électrogénérés par réduction bi-électronique des disulfures sur toile de carbone au potentiel de la vague A ; ^(c) R' = –C₆H₄–CO–C₆H₄–CN.

Entrées	Disulfures		$E_p(\text{red})^a$	$E_p(\text{ox})^a$	Anion thiolate ^b	
			pic A	pic E'	$E_p(\text{ox})^a$, pic A' ₁	
1	R'SSR' ^c	1	-0,95	+1,76	-0,16	1'
2	PhSSPh	2	-1,33	+1,58	-0,36	2'
3	(<i>p</i> -H ₃ C–C ₆ H ₄ –S) ₂	3	-1,66	+1,62	-0,32	3'
4	(C ₆ H ₅ –CH ₂ –S) ₂	4	-2,26	+1,50	-0,56	4'
5	(CH ₃ S) ₂	5	-2,54	+1,38	-0,46	5'

- Les disulfures aromatiques s'oxydent plus difficilement que les disulfures aliphatiques, mais la différence de potentiel est beaucoup moins importante que celle relevée pour leur réduction ($\Delta E_{p\text{ ox}} = 0,38$ V et $\Delta E_{p\text{ red}} = 1,59$ V entre **1** et **5**, par exemple).
- Concernant les anions thiolate, on retrouve sensiblement la même séquence que précédemment : les anions dérivés des disulfures aromatiques s'oxydent à des potentiels plus anodiques que ceux obtenus au départ des disulfures aliphatiques. Cependant, la différence de potentiel est beaucoup plus faible, l'écart le plus important se situant entre les anions **1'** R'S⁻ et **4'** C₆H₅–CH₂–S⁻ ; cette différence est égale à 0,400 V.

La connaissance des caractéristiques électrochimiques des différents couples disulfure/anion thiolate laisse entrevoir une réactivité chimique relativement différente, liée au caractère nucléophile et/ou au pouvoir réducteur plus ou moins marqué des anions thiolate, et permet d'envisager leur mise en œuvre dans des réactions de substitution ou de réduction en série osidique.

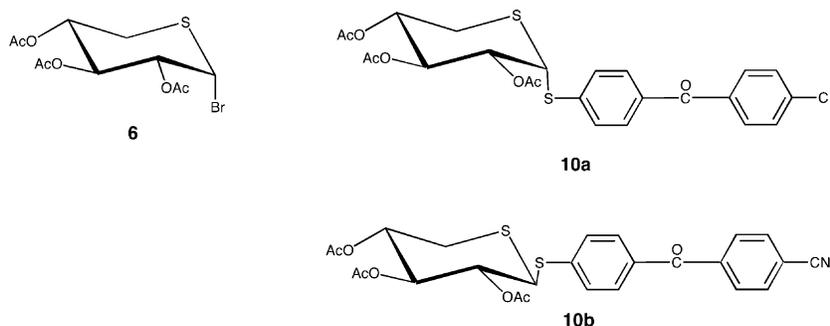
Nous avons examiné en détail, d'une part, la réactivité des différents anions thiolate **1'**, **2'**, **3'**, **4'** et **5'**

vis-à-vis du bromure de 5-thioxylopyranosyle Xyl–Br **6** (bromure de 2,3,4-tri-*O*-acétyl-5-thio- α -D-xylopyranosyle) [24] et, d'autre part, celle des anions thiolate **2'**, **3'**, **4'** et **5'** en présence du 1,5-dithioxylopyranoside Xyl–SR' (R' = –C₆H₄–CO–C₆H₄–CN) **10a** ([4-(4'-cyanobenzophénone)] 2,3,4-tri-*O*-acétyl-1,5-dithio- α -D-xylopyranoside) et **10b** ([4-(4'-cyanobenzophénone)] 2,3,4-tri-*O*-acétyl-1,5-dithio- β -D-xylopyranoside) [25] (Fig. 2).

2.2. Réactivité des anions thiolate **1'**, **2'**, **3'**, **4'** et **5'** en présence de **6**

L'addition d'un équivalent de **6** à une solution contenant l'anion **1'** ne modifie pas la vague d'oxydation A'₁ de **1'**, même après plusieurs heures, ce qui exclut toute réactivité directe. La réaction de substitution nucléophile, avec formation de Xyl–SR' **10**, est cependant possible, en opérant en présence d'un acide de Lewis qui active la liaison glycosidique [25].

Contrairement au cas précédent, l'addition d'un équivalent de **6** à une solution de **2'** électrogénéré s'accompagne rapidement de la disparition de la vague d'oxydation A'₁, de l'apparition d'une vague de réduction B et d'une vague A'₂ à +0,78 V, caractéristique de

Fig. 2. Composés **6**, **10a** et **10b**.

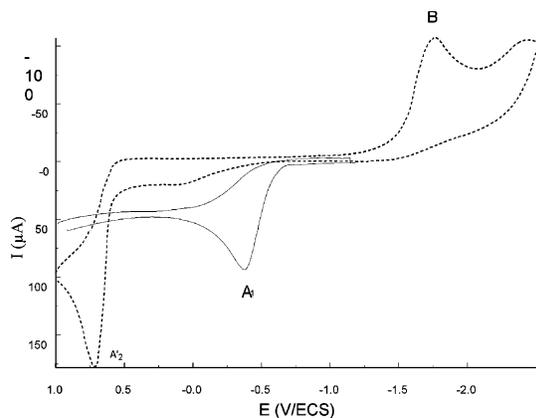


Fig. 3. Voltammogramme cyclique de l'anion thiolate **2'** dans une solution MeCN–Bu₄NPF₆ (0,2 M). Trait plein : **2** seul ; pointillé : après ajout de 1 équiv de **6**. Potentiel initial : –1,2 V/ECS. Vitesse de balayage : 100 mV s⁻¹.

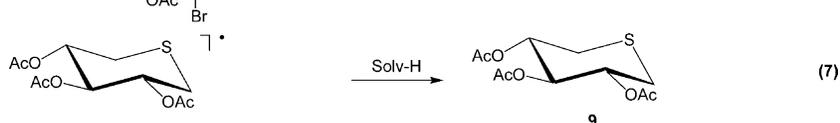
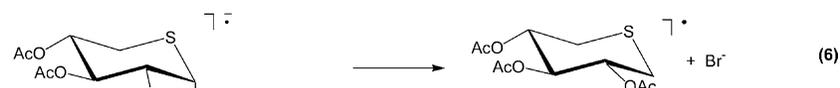
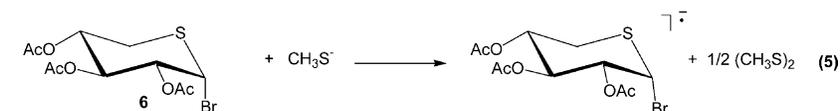
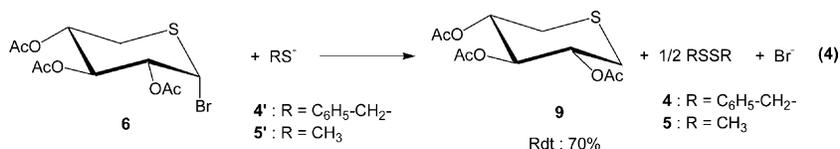
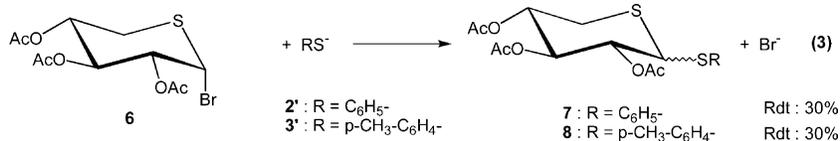
l'oxydation de l'ion bromure Br⁻ (Fig. 3). Dans les mêmes conditions opératoires, ACN/Bu₄NPF₆, Bu₄NBr présente ce même pic d'oxydation A₂. Le pic B correspond à la réduction de Xyl–SPh **7**, qui a été isolé et caractérisé sur la base des données spectroscopiques.

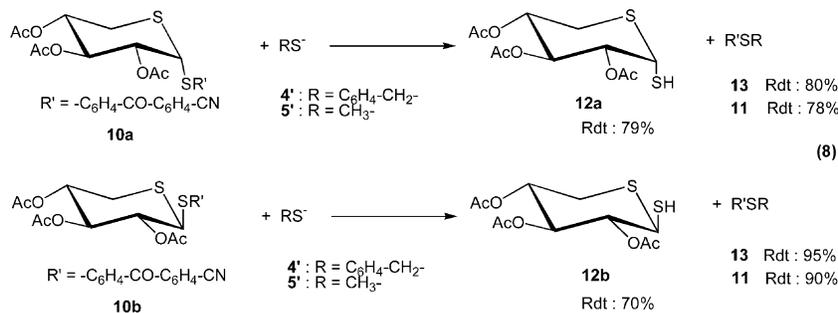
La réaction entre l'anion **3'** et **6** conduit sensiblement au même résultat que précédemment et le composé Xyl–S–C₆H₄–CH₃ **8** correspondant a été caractérisé par spectroscopie RMN (équation (3)).

La réactivité des anions **2'** et **3'** vis-à-vis de **6** est tout à fait comparable, le caractère nucléophile et les propriétés rédox de ces deux anions étant proches.

Concernant les anions **4'** et **5'**, dont le caractère nucléophile est davantage marqué par rapport à celui des autres anions, on assiste à une réactivité tout à fait inhabituelle et comparable, puisque dans les deux cas on obtient le même 5-thioxylopyranose **9** et le disulfure correspondant **4** et **5** (équation (4)).

La formation de **9**, qui correspond formellement au remplacement du brome par un hydrogène, s'explique par une réduction préalable de **6** par l'anion **4'** ou **5'**. Nous avons montré que la réduction bi-électronique directe ou en présence de médiateurs rédox (dichlorure de niobocène, par exemple) [26] de **6** conduisait au sucre insaturé 3,4-di-*O*-acétyl-5-thioxylal, pour lequel la double liaison est localisée entre les atomes de carbone 1 et 2. Le transfert de deux électrons de deux équivalents de **4'** ou de **5'** sur un équivalent de **6** est





donc interdit, puisque l'on obtiendrait le 5-thioxylal et, au contraire, l'hypothèse d'une réduction monoélectronique de **6** par **4'** ou **5'** est tout à fait intéressante. Ce transfert électronique s'accompagne de la formation du radical anion correspondant (équation (5)), qui évolue rapidement par élimination de Br^- au radical neutre (équation (6)). Ce radical, très réactif, est capable de capter un atome d'hydrogène (par exemple du solvant Solv-H), pour conduire à la formation de **9** (équation (7)). Ce type de réactivité de radicaux neutres aliphatiques ou aromatiques a déjà été mentionné dans la littérature [27–28].

2.3. Réactivité des anions thiolate **2'**, **3'**, **4'** et **5'** vis-à-vis de $\text{Xyl-SR}'$ **10**

Ce type d'étude, original, nous a permis de mettre en évidence une réactivité intéressante et de préparer avec de très bons rendements des sulfures dissymétriques.

La réaction de l'anion $5'\text{CH}_3\text{S}^-$ sur le 1,5-dithio- β -D-xylopyranoside $\text{Xyl-SR}'$ **10b** conduit au composé **11** ($\text{CH}_3\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-CO-C}_6\text{H}_4\text{-CN}$), avec un rendement presque quantitatif (Rdt = 90 %), et au dérivé Xyl-SH **12b**, de configuration β (Rdt = 70 %). Le même produit **11** (Rdt = 78 %) est obtenu en effectuant la réaction au départ du 1,5-dithio- α -D-xylopyranoside **10a** et, dans ce cas, le 1,5-dithio- α -D-xylopyranoside **12a** est aussi obtenu avec rétention de configuration.

La réaction entre l'anion **4'** et $\text{Xyl-SR}'$ **10a**, **10b** est très similaire à la précédente, puisque l'on obtient, d'une part, le sulfure mixte **13** $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-CO-C}_6\text{H}_4\text{-CN}$, avec un rendement presque quantitatif (Rdt = 80 % et 95 %, respectivement) et, d'autre part, le 1,5-dithioxylose : **12a** et **12b**, respectivement, sont également obtenus avec rétention de configuration.

La formation de **11** et de **13** s'explique par une attaque nucléophile de **5'** (ou de **4'**) sur **10**, qui correspond à une substitution nucléophile aromatique [29, 30]. Elle s'accompagne d'une rupture hétérolytique de la liaison soufre-carbone de l'aglycone $\text{S-R}'$ dans le 1,5-dithio-D-xylopyranoside **10**, sans isomérisation, (équations (8)).

L'anion Xyl-S^- formé initialement est, lors de l'extraction, protoné par l'eau ou par H^+ (HPF_6), et conduit au composé **12**.

Aucune réactivité ne se manifeste entre les anions **1'2'**, **3'** et les thioglycosides $\text{Xyl-SR}'$ **10**. Le caractère nucléophile de ces anions thiolate, beaucoup moins marqué que celui des anions **4'** et **5'**, explique cette différence importante de réactivité.

3. Conclusion

En conclusion, nous avons examiné la réactivité d'anions thiolate sur deux dérivés glycosidiques. Au départ du bromure de 5-thio-D-xylopyranosyle Xyl-Br , en fonction de la nucléophilie des anions mis en œuvre, nous obtenons, soit les 1,5-dithio-D-xylopyranosides $\text{Xyl-SR}'$ soit le sucre saturé 5-thioxylopyranose. Dans le cas du 1,5-dithio-D-xylopyranoside $\text{Xyl-SR}'$, une réactivité particulière est mise en évidence vis-à-vis d'anions thiolate à forte nucléophilie et s'accompagne de la formation de sulfures dissymétriques via un mécanisme de substitution nucléophile aromatique. Cette étude montre l'intérêt du recours à l'électrochimie, puisque les différences de réactivité observées peuvent être reliées directement aux propriétés redox des divers couples disulfure-anion thiolate et apporte une contribution intéressante dans le domaine de la glycochimie.

4. Partie expérimentale

4.1. Procédure générale

Les cellules sont conditionnées sous atmosphère d'azote, avec 20 ml d'acétonitrile et 1,6 g de Bu_4NPF_6 (0,2 M) comme électrolyte support. La technique expérimentale mise en œuvre et les appareils utilisés ont été décrits précédemment [31]. Les anions thiolate sont générés par électrolyse à potentiel contrôlé sur électrode de carbone à température ambiante. Après consommation de 2 F mol^{-1} , on additionne le thioglycoside. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant 4 h. Il est ensuite évaporé, puis repris dans un mélange acétate d'éthyl-éther. L'électrolyte support est filtré et la phase organique est évaporée. Le produit est alors purifié par chromatographie sur gel de silice, avec, comme éluant, un mélange toluène-acétate d'éthyle.

4.2. Phényl 2,3,4-tri-O-acétyl-1,5-dithio-D-xylopyranoside **7**

Le composé **7** est préparé à partir de **6** (109,5 mg ; 0,308 mmol) et **2** (33,5 mg ; 0,154 mmol), avec un rendement de 30 % (α/β : 46:54). Les données spectroscopiques sont en accord avec celles déjà publiées [32].

4.3. Benzyl 2,3,4-tri-O-acétyl-1,5-dithio-D-xylopyranoside **8**

Le composé **8** est préparé à partir de **6** (98 mg ; 0,276 mmol) et de **3** (34 mg ; 0,138 mmol), avec un rendement de 30 % (α/β : 46:54) [33].

4.4. 2,3,4-tri-O-acétyl-xylo-tétrahydrothiopyrane **9**

Le composé **9** est obtenu à partir de **4** (186 mg ; 0,276 mmol) et **6** (186 mg ; 0,524 mmol) avec un rendement de 70 %. Ce produit est également obtenu au départ de **5** [34].

4.5. 2,3,4-tri-O-acétyl-D-1,5-dithioxylopyranoside **12**

Le composé **12a** est obtenu à partir de **4** (45 mg ; 0,183 mmol) et **10a** (93,91 mg ; 0,183 mmol), avec un rendement de 79 %. Ce produit est également obtenu au départ de **5** [35].

Le composé **12b** est obtenu à partir de **4** (45 mg ; 0,183 mmol) et **10b** (93,91 mg ; 0,183 mmol), avec un rendement de 70 %. Ce même produit est également obtenu au départ de **5**.

4.6. 4-(4-Méthylsulfanyl-benzoyl)-benzonitrile **11**

Le composé **11** est obtenu à partir de **5** (8 μl ; 0,09 mmol) et **10b** (92,37 mg ; 0,180 mmol) avec un rendement de 90 %. Ce composé est également obtenu par action de **10a** sur **5**, avec un rendement de 78 %. RMN ^1H (CDCl_3 ; 500 MHz) : δ (ppm) 7,82–7,84 (d, 2H, 8,52 Hz) ; 7,77–7,79 (d, 2H, 8,42 Hz) ; 7,70–7,72 (d, 2H, 8,56 Hz) ; 7,30–7,31 (d, 2H, 8,54 Hz) ; 2,53 (s, 3H, $-\text{SCH}_3$). ^{13}C (CDCl_3 ; 125 MHz) : δ (ppm) 193 (CO) ; 125–145 (aromatiques) ; 14,66 ($\text{S}-\text{CH}_3$). Masse (impact électronique) : $m/z = 253$ (M) ; 239 (M+1- CH_3), 206 (M- CH_3S), 151 (M- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$), 130 (M- $\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4$), 123 (M- $\text{COC}_6\text{H}_5\text{CN}$), 102 (M- $\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_5$). Analyse élémentaire : calc. C, 71,15 % ; H, 4,35 % ; S, 12,65 % ; N, 5,53 % ; exp. C, 71,03 % ; H, 4,28 % ; S, 12,45 % ; N, 5,45 %. IR : $\nu(\text{CO}) = 1650 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{CN}) = 2227 \text{ cm}^{-1}$.

4.7. 4-(4-Benzylsulfanyl-benzoyl)-benzonitrile **13**

Le composé **13** est obtenu à partir de **4** (45 mg ; 0,183 mmol) et **10b** (187,82 mg ; 0,356 mmol), avec un rendement de 95 %. Ce composé **13** est également obtenu par action de **10a** sur **4**, avec un rendement de 80 %. RMN ^1H (CDCl_3 ; 300 MHz) : δ (ppm) 7,78–7,79 (d, 2H, 7,94 Hz) ; 7,74–7,77 (d, 2H, 8,40 Hz) ; 7,64–7,67 (d, 2H, 8,33 Hz) ; 7,23–7,39 (m, 7H) ; 4,22 (s, 2H, $-\text{CH}_2-$) ; ^{13}C (CDCl_3 ; 75 MHz) : δ (ppm) 125–145 (aromatiques) ; 37,38 ($\text{S}-\text{CH}_2-$). Masse (impact électronique) : $m/z = 329$ (M) ; 239 (M+1- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$), 206 (M- CH_3S), 130 (M- $\text{C}_6\text{H}_5\text{SC}_6\text{H}_4$), 102 (M- $\text{C}_6\text{H}_5\text{SC}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_5$). Analyse élémentaire : calc. C, 76,60 % ; H, 4,56 % ; S, 9,73 % ; N, 4,26 % ; exp. C, 76,90 % ; H, 4,52 % ; S, 9,64 % ; N, 4,22 %. IR : $\nu(\text{CO}) = 1669 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{CN}) = 2230 \text{ cm}^{-1}$.

Remerciements

Les auteurs remercient le conseil régional de Bourgogne et la société Fournier SA pour leur contribution financière (bourse D.B. et contrats d'études

n^{os} 00/5112/A1/00023 et 01/5162/S4/00023), ainsi que M. T. Compain pour sa très importante contribution expérimentale.

Références

- [1] P.J. Garegg, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* 52 (1997) 179.
- [2] D. Horton, D.H. Hutson, *Adv. Carbohydr. Chem.* 18 (1963) 123.
- [3] T. Norberg, in: S.H. Khan, R.A. O'Neil (Eds.), *Modern Methods in Carbohydrate Synthesis*, Harwood Academic Publishers, Amsterdam, 1995, pp. 82.
- [4] D. Horton, *Methods Carbohydr. Chem.* 2 (1963) 368.
- [5] M.Y. De Bruyne, C.K. De Bruyne, *Carbohydr. Res.* 26 (1973) 227.
- [6] V. Pedretti, A. Veyrières, P. Sinay, *Tetrahedron* 46 (1990) 77.
- [7] F.D. Tropper, F.O. Anderson, C. Grand-Maître, R. Roy, *Synthesis* (1991) 734.
- [8] R.J. Ferrier, R.W. Hay, N. Vethaviasar, *Carbohydr. Res.* 27 (1973) 55.
- [9] T.Y.R. Tsai, H. Jin, K. Wiesner, *Can. J. Chem.* 62 (1984) 1403.
- [10] J.W. Van Cleve, *Carbohydr. Res.* 70 (1979) 161.
- [11] S. Hanessian, C. Bacquet, N. Lehong, *Carbohydr. Res.* 80 (1980) C17.
- [12] R.B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3215.
- [13] P.G.M. Wuts, S.S. Bigelow, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 3489.
- [14] G. Balavoine, A. Gref, J.-C. Fischer, A. Lubineau, *Tetrahedron Lett.* 40 (1990) 5761.
- [15] C. Amatore, A. Jutand, J.-M. Mallet, G. Meyer, P. Sinay, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1990) 718.
- [16] J.-M. Mallet, G. Gilbert, F. Yvelin, A. Jutand, C. Amatore, P. Sinay, *Carbohydr. Res.* 244 (1993) 237.
- [17] C. Amatore, A. Jutand, G. Meyer, P. Bourhis, F. Machetto, J.-M. Mallet, P. Sinay, C. Tabeur, Y.M. Zhang, *J. Appl. Electrochem.* 24 (1994) 725.
- [18] G. Balavoine, S. Berteina, A. Gref, J.-C. Fischer, A. Lubineau, *J. Carbohydr. Chem.* 14 (1995) 1217.
- [19] C. Hällgren, G.J. Widmalm, *Carbohydr. Chem.* 125 (1993) 309.
- [20] F. Bellamy, D. Horton, F. Pacart, J. Millet, S. Samreth, J.-B. Chazan, *J. Med. Chem.* 36 (1993) 898.
- [21] S. Samreth, F. Bellamy, J. Millet, V. Barberousse, P. Renault, J. Bajgrowick, EPO (1991) 365397; *Chem. Abstr.* 114 (1991) 122964k.
- [22] Barberousse V., Legendre C., S. Samreth, Edgar, A., US Patent No. 6291433, 2001.
- [23] H. Lund, in: H. Lund, M.M. Baizer (Eds.), *Organic Electrochemistry*, 3rd edition, Marcel Dekker, INC, New York, 1992, p. 1029.
- [24] R.L. Whistler, T. Van Es, *J. Org. Chem.* 28 (1963) 2303.
- [25] V. Barberousse, C. Legendre, S. Samreth, A.D. Edgar, PCT Int. Appl. (1999) 27 p., Coden : PIXXD2 WO 9967261 A1 19991229.
- [26] Brevet D., Mugnier Y., Samreth S., *Electrochim. Acta* (sous presse).
- [27] D.G. Peters, 3rd edition, in: H. Lund, M.M. Baizer (Eds.), *Organic Electrochemistry*, Marcel Dekker, INC, New York, 1992, p. 361.
- [28] T. Nishino, T. Watanabe, M. Okada, Y. Nishiyama, N. Sonoda, *J. Org. Chem.* 67 (2002) 966.
- [29] T.A. Zoltewicz, *Top. Curr. Chem.* 59 (1975) 33.
- [30] S.B. Lee, J.I. Hong, *Tetrahedron Lett.* 36 (1995) 8439.
- [31] F. Lemaître, D. Brevet, D. Lucas, A. Vallat, Y. Mugnier, P.D. Harvey, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 2368.
- [32] S. Samreth, J. Millet, F. Bellamy, J. Bajgrowicz, V. Barberousse, P. Renault, *Eur. Patent Appl.* (1990) 41 p., Coden : EPXXDW EP 365397 A2 19900425.
- [33] K. Blumberg, A. Fuccello, T. Van Es, *Carbohydr. Res.* 59 (1977) 351.
- [34] S. Halila, M. Benazza, G. Demailly, *Tetrahedron Lett.* 42 (2001) 3307S. Halila, M. Benazza, G. Demailly, *Tetrahedron Lett.* 43 (2002) 815.
- [35] V. Barberousse, L. Mignon, *Synth. Commun.* 27 (1997) 3789.