

• 研究论文 •

碱性离子液体的合成及其在 Baylis-Hillman 反应中的应用

易封萍^{*a} 张 旋^a 孙海洋^a 陈世洪^b

(^a 上海应用技术学院香料香精技术与工程学院 上海 201418)

(^b 江西环境工程职业学院环境工程系 赣州 341000)

摘要 采用正交实验优化合成了碱性离子液体氢氧化 1-丁基-4-二甲氨基吡啶盐, 以其为反应溶剂, 在催化剂 DABCO(1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷)作用下进行了芳香醛与丙烯酸甲酯的 Baylis-Hillman 反应研究. 实验结果表明, 在该离子液体的存在下, 芳香醛与丙烯酸甲酯以较快的反应速度和较高产率生成目标化合物. 在此基础上, 进一步研究了水-离子液体复合体系对 Baylis-Hillman 反应的影响, 取得了更快的速率及更高的产率.

关键词 碱性离子液体; 芳香醛; 丙烯酸甲酯; Baylis-Hillman 反应; 水

Study on the Synthesis of Alkaline Ionic Liquids and Application for Baylis-Hillman Reaction

Yi, Fengping^{*a} Zhang, Xuan^a Sun, Haiyang^a Chen, Shihong^b

(^a School of Perfume and Aroma Technology, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418)

(^b Department of Environmental Engineering, Jiangxi Environmental Engineering Vocational College, Ganzhou 341000)

Abstract The synthetic methods of alkaline ionic liquid hydroxide 1-butyl-4-dimethyl aminopyridine were optimized by using orthogonal experimental. By using triethylene diamine (DABCO) as catalyst and alkaline ionic liquid as solvent, aromatic aldehydes with methyl acrylate's Baylis-Hillman reaction was studied. Experimental results showed that fast reaction rate and high yield were obtained in the presence of the alkaline ionic liquid. On this basis, Baylis-Hillman reaction under the influence of water-ionic liquid composite system was further studied, and obtained better result.

Keywords alkaline ionic liquids; aromatic aldehydes; methyl acrylate; Baylis-Hillman reaction; water

离子液体^[1~5]种类繁多, 是完全由有机阳离子和无机或有机阴离子组成的, 在-100至300℃之间呈液体状态的盐类. 由于离子液体本身的优越性, 如热稳定性、酸碱可调节性、特殊的溶解性、可回收性等, 因此可以通过选择和设计具有特定功能的离子液体应用于各种有机反应中, 因此作为绿色化学的离子液体在有机合成中越来越受到国内外研究者的关注.

Baylis-Hillman^[6~12]反应是缺电子烯烃与亲核碳之间形成 C—C 键的反应, 该反应可以一步合成多官能化

和重要的中间体. Baylis-Hillman 反应是一个为数不多的形成 C—C 键的原子经济型反应, 但该反应存在严重的缺点即反应产率低以及反应速度慢, 为了克服上述的缺点, 近年来研究者针对 Baylis-Hillman 反应的缺点进行了多方面的探索和改进, 如在超临界 CO₂ 中进行 Baylis-Hillman 反应, 采用非传统溶剂(离子液体)作为反应溶剂, 等等, 它们在一定程度上加快了反应的速度并且提高了产物的转化率^[13~15]. 相关文献表明, 选择合适的溶剂体系对于优化 Baylis-Hillman 反应至关重要, 甚

* E-mail: yifengping@sit.edu.cn

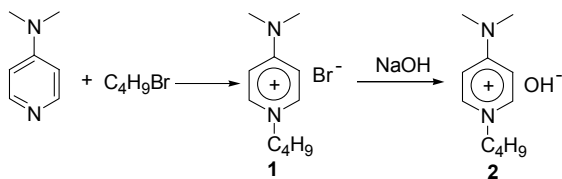
Received October 10, 2011; revised December 30, 2011; accepted January 20, 2012.

Project supported by the Key and Innovation Project of Shanghai Educational Committee (No. 11ZZ180) and the Project of Local University Ability Building of Shanghai Scientific and Technological Committee (No. 11520502600).

上海市教委重点科研创新项目(No. 11ZZ180)和上海市科委地方院校能力建设项目(No. 11520502600)资助项目.

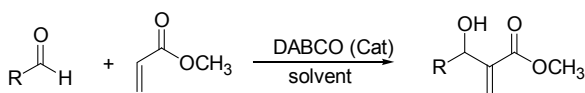
至影响到反应是否可以正常进行^[16~26]. 在以往报道的 Baylis-Hillman 反应^[27]中, 常采用乙腈、THF、二氯甲烷、DMF 和甲醇等为反应溶剂, 研究表明水相及含水相中的 Baylis-Hillman 反应可以加速反应的进行和提高产物的收率^[28,29].

鉴于以往文献报道水相及含水相的体系能够加快 Baylis-Hillman 反应的进程及提高产物的得率, 本文拟设计一种水溶性的离子液体, 且考虑到与催化剂的相容性, 尽可能使设计得到的离子液体的阴阳离子的结构与催化剂相近, 以使反应尽可能在一个均相的反应体系中进行, 以达到提高反应效率的目的. 所以本文设计并合成了能用于 Baylis-Hillman 反应的碱性功能化离子液体氢氧化 1-丁基-4-二甲氨基吡啶盐(简称为 [1-butylDMAP][OH]), 以其为反应溶剂, 在催化剂 DABCO (1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷)作用下进行了 Baylis-Hillman 反应的研究, 研究结果表明在氢氧化 1-丁基-4-二甲氨基吡啶盐存在下, 芳香醛类与丙烯酸甲酯以较快的反应速度和较高的产率生成目标化合物. 同时, 研究了水-离子液体复合体系对 Baylis-Hillman 反应的影响, 取得了更快的速率及更高的产率. 本文的创新之处在于研究了水-离子液体复合体系对 Baylis-Hillman 反应的影响, 以往的报道大多是水和常规溶剂的复合体系或是单独的离子液体作为溶剂的反应. 而以水和离子液体形成复合溶剂体系对 Baylis-Hillman 反应的研究至今未见文献报道. 此研究将对拓展功能化离子液体在有机合成中的应用, 开发绿色合成技术都具有重要的理论价值和前景. 合成设计路线如图式 1 和图式 2 所示:



图式 1 氢氧化 1-丁基-4-二甲氨基吡啶盐 ([1-butylDMAP][OH])的合成路线

Scheme 1 The synthesis of [1-butylDMAP][OH]



图式 2 Baylis-Hillman 反应路线

Scheme 2 Baylis-Hillman reaction route

1 实验部分

1.1 实验试剂

4-二甲氨基吡啶、胡椒醛、香兰素均为工业品; 其

他试剂均使用市售分析纯或化学纯.

1.2 实验仪器

核磁共振氢谱分析仪 Bruker AVANCE III 500 MHz, Bruker 公司; 气质联用仪 Agilent Technologies 6890N Network GC System, Agilent Technologies 5973 Network Mass selective Detector, Agilent 公司.

2 结果分析与讨论

2.1 碱性功能化离子液体氢氧化 1-丁基-4-二甲氨基吡啶盐([1-butylDMAP][OH])的制备方法

2.1.1 制备方法

将 4-二甲氨基吡啶(1.22 g, 0.01 mol)溶解于适量的乙酸乙酯中, 置于 100 mL 的三口烧瓶中, 加热至 60 °C, 然后滴加溴代正丁烷(2 mL, 0.018 mol), 滴加完毕后继续反应, 反应时间 10 h, 反应完毕后, 将反应液抽滤, 滤饼用乙酸乙酯洗涤 3 次, 真空干燥, 得到白色粉末状固体中间体 1 溴代-1-丁基-4-二甲氨基吡啶盐(2.41 g, 产率 93.2%)^[30].

将中间体 1 (12.95 g, 0.05 mol)及 NaOH (2 g, 0.05 mol)分别溶于 50 mL 水中, 于 60 °C 下搅拌反应 24 h. 反应结束后旋转蒸发除去水分, 将剩余物用丙酮洗涤除去不溶物, 旋蒸除去丙酮, 真空干燥得到淡黄色油状液体, 即离子液体氢氧化 1-丁基-4-二甲氨基吡啶盐(简称为 [1-butylDMAP][OH])(9.56 g, 产率 97.5%). ¹H NMR (D₂O, 500 MHz) δ : 7.83 (d, $J=7.0$ Hz, 2H), 6.70 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 3.95 (t, $J=6.0$ Hz, 2H), 3.02 (s, 6H), 1.68~1.62 (m, 2H), 1.16~1.09 (m, 2H), 0.74 (t, $J=6.0$ Hz, 3H).

2.1.2 中间体 1 制备条件的优化

在固定 4-二甲氨基吡啶(DMAP)用量为(1.22 g, 0.01 mol)的情况下, 考察溴代正丁烷的用量(A)、反应温度(B)、反应时间(C)、溶剂乙酸乙酯用量(D)这 4 个因素对中间体 1 产率的影响. 用 L₉ (3⁴)正交表进行实验, 正交实验方案见表 1, 结果与分析见表 2.

表 1 合成中间体 1 的因素水平表

Table 1 The factor level of the synthesis of intermediate 1

Level	Dosage of <i>n</i> -butyl bromide (A)/mL	Temperature (B)/°C	Time (C)/h	Dosage of ethyl acetate (D)/mL
1	1.0	40	6	10
2	1.5	50	10	20
3	2.0	60	14	30

由表 2 可知, 考察的 4 个因素中, 以反应时间对反应的影响最为明显, 影响顺序从大到小依次为 C, B, D, A. 由正交试验分析可知, 最佳组合是 A3B2C3D2, 反

表 2 中间体 1 正交实验结果及极差分析

Table 2 Results of the L9(3⁴) orthogonal experiment of intermediate 1 and range analysis

Entry	A	B	C	D	Yield/%
1	1	1	1	1	36.3
2	1	2	2	2	89.7
3	1	3	3	3	80.4
4	2	1	2	3	56.6
5	2	2	3	1	87.8
6	2	3	1	2	77.2
7	3	1	3	2	84.3
8	3	2	1	3	69.2
9	3	3	2	1	81.5
K1	206.4	177.2	182.1	205.6	—
K2	221.6	246.7	227.8	251.2	—
K3	235.0	239.1	252.5	206.2	—
k1	68.80	59.07	60.70	68.53	—
k2	73.87	82.23	75.93	83.73	—
k3	78.33	79.70	84.17	68.73	—
R	9.53	23.16	23.47	15.20	—
Order	C B D A A3B2C3D2				

应时间过长, 温度过高, 都会使生成的白色粉末状固体颜色加深, 产生副产物. 即合成中间体的适宜反应条件是: 固定 DMAP 用量 0.01 mol 的情况下, 反应物 DMAP

与溴代正丁烷物质的量比 1 : 1.8, 反应温度 60 °C, 溶剂乙酸乙酯用量 20 mL, 反应 10 h, 在此条件下, 产物收率可达 93.2%.

2.2 碱性功能化离子液体[1-butylDMAP][OH]应用于 Baylis-Hillman 反应的研究

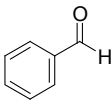
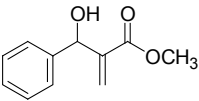
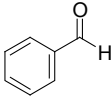
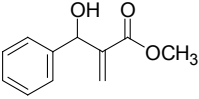
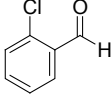
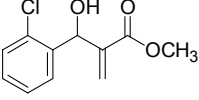
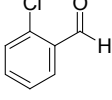
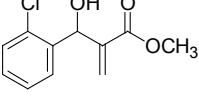
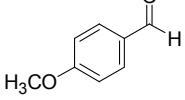
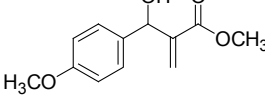
取芳香醛类 10 mmol, α -不饱和酯(丙烯酸甲酯)20 mmol, 碱性催化剂(DABCO) 5 mmol, 溶剂 4 mL, 在常温下反应. 反应结束后, 反应液用乙酸乙酯冲洗, 有机相用水洗涤, 无水硫酸钠干燥, 过滤, 产品柱层析[V(乙酸乙酯) : V(石油醚)=1 : 5)]进行分离提取.

分别采用传统溶剂甲醇和本文合成的碱性离子液体([1-butylDMAP][OH])作为溶剂, 用上面的反应方法研究 Baylis-Hillman 反应产率的影响.

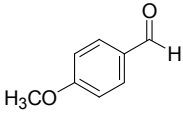
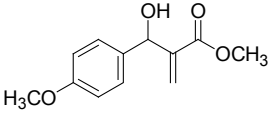
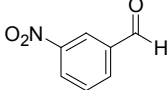
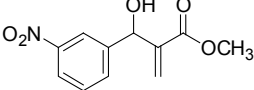
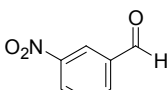
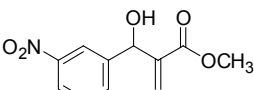
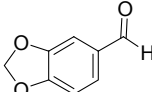
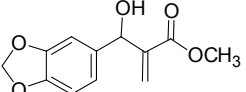
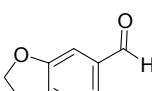
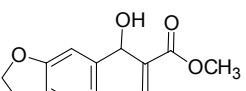
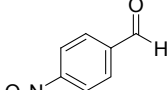
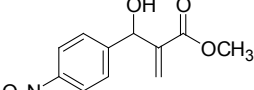
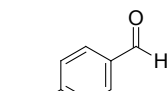
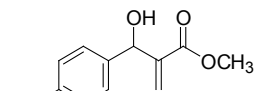
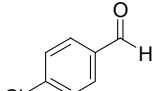
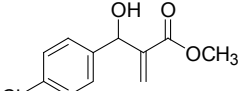
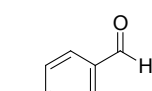
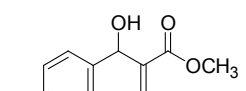
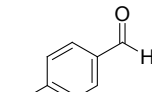
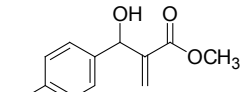
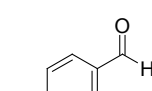
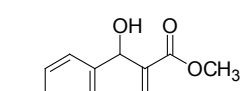
与传统溶剂相比, 离子液体对无机物和有机物具有良好的溶解性, 从表 3 可以看出, 在碱性催化剂 DABCO 的作用下, 离子液体不容易去质子化成为亲核体, 可有效地稳定 Baylis-Hillman 反应过程中生成的两性离子中间体, 避免反应溶剂与活泼烯对醛的竞争反应, 因此可以大大地缩短 Baylis-Hillman 反应的时间及提高反应的产率, 是较为理想的反应溶剂. 同时芳香环上带有较强吸电子能力基团的芳香醛反应最为明显, 如对硝基苯甲醛和对氰基苯甲醛参与的 Baylis-Hillman 反应产率明显较高.

表 3 芳香醛与丙烯酸甲酯的 Baylis-Hillman 反应结果

Table 3 Baylis-Hillman reaction result between aromatic aldehydes and methyl acrylate

Aromatic aldehyde	Product	Solvent	Time/h	Yield/%
		CH ₃ OH	36	33.4
		[1-butylDMAP][OH]	24	65.8
		CH ₃ OH	24	56.7
		[1-butylDMAP][OH]	18	80.2
		CH ₃ OH	24	48.5

续表

Aromatic aldehyde	Product	Solvent	Time/h	Yield/%
		[1-butylDMAP][OH]	18	76.6
		CH ₃ OH	3	80.6
		[1-butylDMAP][OH]	2	86.4
		CH ₃ OH	36	31.9
		[1-butylDMAP][OH]	30	52.3
		CH ₃ OH	3	90.6
		[1-butylDMAP][OH]	2	93.3
		CH ₃ OH	24	74.4
		[1-butylDMAP][OH]	18	83.2
		CH ₃ OH	8	76.9
		[1-butylDMAP][OH]	6	80.9

2.3 水-离子液体复合体系对 Baylis-Hillman 反应影响的研究

离子液体相对传统溶剂来说价格偏高, 而据有关报道说适量水的存在可以加快 Baylis-Hillman 反应的进程, 因此本文尝试了采用离子液体-水的复合体系作为反应溶剂来进行反应研究, 以期减少实验的成本。

取上述实验中产率最高的一组进行研究, 即对-硝基苯甲醛 10 mmol, 丙烯酸甲酯 20 mmol, 碱性催化剂

(DABCO) 5 mmol, 离子液体和水的复合体系作溶剂, 在常温下反应. 薄层色谱跟踪反应进程, 反应结束用柱层析分离提取产物。

从表 4 中可以看出: 水与离子液体的比例为 1:1 时能够取得最好的效果, 加入水的比例太大时反应物的溶解性能不好, 反而影响反应的收率. 因此水的加入有助于增加反应的效率, 但是目前其机理还不明确。

表 4 对-硝基苯甲醛与丙烯酸甲酯的 Baylis-Hillman 反应**Table 4** Baylis-Hillman reaction between *p*-nitro benzaldehyde and methyl acrylate

Ionic liquid/mL	H ₂ O/mL	Time/h	Yield/%
4	0	2	93.3
3	1	2	93.6
2	2	1	94.1
1	3	12	16.8
0	4	24	0

2.4 其他芳香醛相应的 Baylis-Hillman 反应研究

在上述研究了离子液体和水优化比例条件下, 同时研究其他芳香醛与丙烯酸甲酯的 Baylis-Hillman 反应.

取芳香醛 10 mmol, 丙烯酸甲酯 20 mmol, 催化剂 DABCO 5 mmol, 离子液体 2 mL, 水 2 mL, 常温下进行反应, 实验结果如表 5.

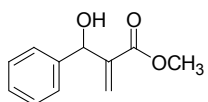
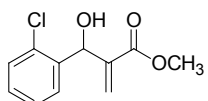
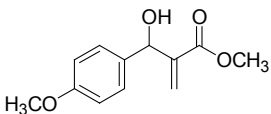
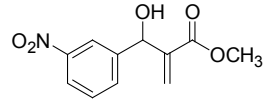
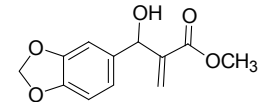
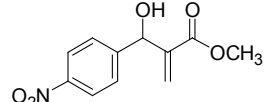
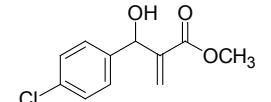
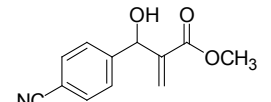
水的参与可以加速反应的进行和提高产物的收率, 适量水的加入可以更快地缩短反应时间及提高反应产

率, 更重要的是水是廉价的反应介质, 水的使用可以减小反应成本. 实验表明水与离子液体的比例为 1:1 时, 反应的效果最佳(表 5). 但是随着加入水的比例的增大, 反应物的溶解性能并不好, 反而使反应进行得缓慢, 收率降低. 所以水-离子液体的复合体系作为新型的复合溶剂可以加快反应的进程.

3 结论

本文采用正交实验方法合成了碱性离子液体氢氧化 1-丁基-4-二甲氨基吡啶盐[1-butylIDMAP][OH]. 并探索了以该离子液体作为反应溶剂时对 Baylis-Hillman 反应的影响, 研究结果表明比使用传统溶剂时的反应产率高且反应时间短. 同时, 本文进一步分别研究了水和水-离子液体复合体系作为反应溶剂, 在 DABCO (1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷)的催化作用下对芳香醛与丙烯酸甲酯的 Baylis-Hillman 反应的影响. 实验结果表明, 离

表 5 芳香醛与丙烯酸甲酯的 Baylis-Hillman 反应**Table 5** Baylis-Hillman reaction between aromatic aldehydes and methyl acrylate

Product	Time/h	Yield/%	Purity (GC)/%	Spectral data for ¹ H NMR (CDCl ₃ , 500 MHz) δ
	18	70.3	97.6	7.39~7.34 (m, 4H), 7.31~7.27 (m, 1H), 6.35 (s, 1H), 5.85 (s, 1H), 5.57 (s, 1H), 3.73 (s, 3H) ^[31~33]
	15	83.6	96.8	7.57~7.56 (m, 1H), 7.37~7.36 (m, 1H), 7.33~7.30 (m, 1H), 7.27~7.24 (m, 1H), 6.34 (s, 1H), 5.99 (s, 1H), 5.59 (s, 1H), 3.78 (s, 3H) ^[31]
	15	80.5	99.2	7.30 (d, <i>J</i> =8.5 Hz, 2H), 6.89 (d, <i>J</i> =8.5 Hz, 2H), 6.34 (s, 1H), 5.86 (s, 1H), 5.54 (s, 1H), 3.81 (s, 3H), 3.74 (s, 3H) ^[32,33]
	1	89.8	97.3	8.18 (s, 1H), 8.06 (d, <i>J</i> =8.0 Hz, 1H), 7.68 (d, <i>J</i> =7.5 Hz, 1H), 7.47~7.44 (m, 1H), 6.34 (s, 1H), 5.92 (s, 1H), 5.60 (d, <i>J</i> =3.0 Hz, 1H), 3.79 (d, <i>J</i> =4.5 Hz, 1H), 3.67 (s, 3H) ^[31,32]
	24	71.2	95.8	6.85~6.82 (m, 2H), 6.76~6.75 (m, 1H), 6.32 (s, 1H), 5.93 (s, 2H), 5.87 (s, 1H), 5.46 (s, 1H), 3.71 (s, 3H) ^[33]
	1	93.8	96.6	8.03 (d, <i>J</i> =8.5 Hz, 2H), 7.46 (d, <i>J</i> =8.5 Hz, 2H), 6.28 (s, 1H), 5.88 (s, 1H), 5.55 (d, <i>J</i> =3.5 Hz, 1H), 4.00 (d, <i>J</i> =5.0 Hz, 1H), 3.60 (s, 3H) ^[31~33]
	15	84.1	96.5	7.30 (s, 4H), 6.33 (s, 1H), 5.84 (s, 1H), 5.51 (s, 1H), 3.71 (s, 3H) ^[31,33]
	4	86.3	97.6	7.50~7.49 (m, 2H), 7.41~7.40 (m, 2H), 6.26 (s, 1H), 5.86 (s, 1H), 5.49 (s, 1H), 3.58 (s, 3H) ^[32]

子液体和水的比例为 1 : 1 的复合体系作为溶剂时, 对 Baylis-Hillman 反应的影响较大, 可以收到较高的产率.

References

- 1 Welton, T. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071.
- 2 Samanta, A. J. *Phys. Chem.* **2006**, *110*, 13704.
- 3 Li, X. H.; Li, R.; Chen, X. W.; Wang, F. R.; Wang, L. F. *Ind. Catal.* **2007**, *15*(5), 1 (in Chinese).
(李雪辉, 李榕, 陈学伟, 王芙蓉, 王乐夫, 工业催化, **2007**, *15*(5), 1.)
- 4 Liu, H. L.; Lv, L. Q.; Zhang, X. C. *Chem. Engineer.* **2010**, *38*, 76 (in Chinese).
(刘会茹, 吕力强, 张星辰, 化学工程, **2010**, *38*, 76.)
- 5 Hallett, J. P.; Welton, T. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3508.
- 6 Basavaiah, D.; Rao, K. V. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1581.
- 7 Rodrigo, O. M. A.; Pereira, V. L. P. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 5902.
- 8 Yang, K. S.; Lee, W. D.; Chen, K. J. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*(3), 915.
- 9 Davy, R. J. A.; Christian, V. S. *Org. Process Res. Dev.* **2006**, *10*, 417.
- 10 Gary, E. K.; Dennie, S. W. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3687.
- 11 Yu, C. Z.; Hu, L. Q. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 219.
- 12 Wang, R. D.; Li, J.; Li, C. J.; Liu, J.; Li, D. F.; Jia, X. S.; Zhai, H. B. *Chin. J. Chem.* **2010**, *28*, 1253.
- 13 Zhao, S. H.; Zhao, M. G.; Zhang, H. R. *Chin. J. Org. Chem.* **2007**, *27*, 322 (in Chinese).
(赵三虎, 赵明根, 张海容, 有机化学, **2007**, *27*, 322.)
- 14 Poliakoff, M.; Michael, F.; Paul, T. A. *Green Chem.* **2002**, *297*, 807.
- 15 Rose, P. M.; Clifford, A. A.; Rayner, C. M. *Chem. Commun.* **2002**, 968.
- 16 Zhao, S. H.; Chen, Z. B. *J. Shanxi Univ.* **2004**, *27*, 384 (in Chinese).
(赵三虎, 陈兆斌, 山西大学学报, **2004**, *27*, 384.)
- 17 Kim, E. J.; Ko, S. Y. *Helv. Chim. Acta* **2003**, *86*, 894.
- 18 Lin, Y. S.; Lin, C. Y.; Liu, C. W.; Tsai, Y. R. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 872.
- 19 Jurčik, V.; Wilhelm, R. *Green Chem.* **2005**, *7*, 844.
- 20 Gong, H.; Cai, C.; Yang, N.; Yang, L.; Zhang, J.; Fan, Q. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *249*, 236.
- 21 Zhao, S.; Bie, H.; Chen, Z. *Org. Prep. Proced. Int.* **2005**, *37*, 231.
- 22 Hsu, J.; Yen, Y.; Chu, Y. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 4673.
- 23 Mi, X.; Luo, S.; Cheng, J. P. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2338.
- 24 Mi, X.; Luo, S.; Xu, H.; Zhang, L.; Cheng, J. P. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 2537.
- 25 Pégot, B.; Vo-Thanh, G.; Gori, D.; Loupy, A. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 6425.
- 26 Kumar, A.; Pawar, S. S. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *211*, 43.
- 27 Ryu, J. S.; Jeong, Y. K. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4183.
- 28 Tang, C. C.; Zhou, Z. H.; Cai, J. X. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4723.
- 29 Hu, L. Q.; Yu, C. Z. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5413.
- 30 Kupetis, G. K.; Šaduikis, G.; Nivinskiene, O.; Eicher-Lorka, O. *Monatsh. Chem.* **2002**, *133*, 313.
- 31 Zhu, B.; Yan, L.; Pan, Y. H.; Lee, R.; Liu, H. J.; Han, Z. Q.; Huang, K. W.; Tan, C. H.; Jiang, Z. Y. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 6894.
- 32 Han, X. Y.; Wang, Y. Q.; Zhong, F. R.; Lu, Y. X. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 6734.
- 33 Coelho, F.; Almeida, W. P.; Veronese, D.; Mateus, C. R.; Lopes, E. C. S.; Rossi, R. C.; Silveira, G. P. C.; Pavam, C. H. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 7437.

(A1110105 Zhao, X.)