仲烷基卤化锌与 6-氯嘌呤类化合物的 Negishi 偶联反应

王东超^a 牛红英^{a,b} 郭海明^{*,a} 魏雪姣^a 丁瑞芳^a 渠桂荣^{*,a}^(a) 河南师范大学化学与环境科学学院 新乡 453007^(b) 河南科技学院化学化工学院 新乡 453003

摘要 在室温条件下, 以邻菲罗啉作为配体, 无水氯化镍催化的 Negishi 偶联反应合成了一系列 6 位链状仲烷基取代的嘌呤化合物. 该方法反应条件温和、原料易得、产物收率高.

关键词 嘌呤; Negishi 偶联反应; 有机卤化锌

Nickel-Catalyzed Negishi Cross-Coupling Reactions of Secondary Alkylzinc Halides with 6-Chloropurines

Wang, Dongchao^a Niu, Hongying^{a,b} Guo, Haiming^{*,a} Wei, Xuejiao^a
Ding, Ruifang^a Qu, Guirong^{*,a}^(a) College of Chemistry and Environmental Science, Henan Normal University, Xinxiang 453007^(b) School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang 453003

Abstract An efficient method for the synthesis of 6-acyclic secondary alkyl purines was developed via nickel-catalyzed Negishi cross-coupling of 6-chloropurines with acyclic secondary alkylzinc halides in the presence of phenanthroline at room temperature. The process gave good to excellent isolated yields under very mild conditions.

Keywords purine; Negishi cross-coupling; organozinc halides

Pd, Ni 等过渡金属催化的有机金属试剂(RM)与有机卤化物(R'X)的交叉偶联反应如 Suzuki-Miyaura, Kumada, Negishi 和 Stille 偶联反应等, 已成为形成碳—碳键的经典方法之一^[1,2]. 其中, R 和 R'均可以是 sp, sp², sp³ 碳. 但是对于 R 是 sp³ 杂化的带有 β 氢的链状仲碳, 在反应中转金属化后极易发生 β-H 消除反应, 难以生成目标产物 R—R', 易于生成异构化产物(图 1), 因此, 这方面的研究鲜有报道^[2]. 直到最近, 这方面的研究才有所进展, 如 Buchwald 等^[2]报道了 Pd 催化的仲烷基卤化锌和芳基卤化物的 Negishi 偶联反应, Biscoe 等^[3]报道了 Ni 催化的仲烷基锌试剂和叔烷基格氏试剂与芳基卤化物的 Negishi 偶联和 Kumada 反应.

嘌呤类化合物是一类具有重要生理活性的杂环化合物, 天然的嘌呤是 DNA 和 RNA 的结构片段, 很多药物都具有嘌呤结构. 因此, 对于嘌呤类化合物的结构修

图 1 异丙基金属试剂和卤代芳烃的偶联反应机理

Figure 1 A simplified reaction course for the coupling of *i*-PrM with an aryl halide

饰一直是研究的热点^[4]. 在这些研究中, 卤代嘌呤和有机金属试剂的偶联反应被广泛应用^[1,5,6], 其中卤代嘌呤

* E-mail: ghm@htu.cn; quguir@sina.com

Received February 5, 2012; revised February 24, 2012; published online March 31, 2012.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 20772024, 21072047, 21172059), the Program for New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education (No. NCET-09-0122), and the Excellent Youth Foundation of Henan Scientific Committee (No. 114100510012).

国家自然科学基金(Nos. 20772024, 21072047, 21172059)、教育部新世纪优秀人才支持计划(No. NCET-09-0122)、河南省杰出青年基金(No. 114100510012)资助项目.

和有机锌试剂的 Negishi 偶联反应中, 研究较多的是利用伯烷基卤化锌在 Pd 催化下进行反应^[7,8], 对于链状仲烷基卤化锌与卤代嘌呤的偶联反应尚未见文献报道. 此前, 我们^[9]发现 Ni(acac)₂ 能够顺利的催化 6-氯嘌呤化合物和烷基锌试剂的 Negishi 偶联反应, 但对于异丙基溴化锌的产物选择性不高, 以此为契, 我们系统研究了 Ni 催化下仲烷基卤化锌和 6-氯嘌呤化合物的 Negishi 偶联反应.

我们发现, 在室温条件下, 以邻菲罗啉作为配体, 无水氯化镍能够顺利的催化非环仲烷基卤化锌和 6-氯嘌呤化合物的 Negishi 偶联反应. 该过程较好的避免了反应中 β -H 消除, 目标产物的收率高.

1 结果与讨论

首先我们以 9-苄基-6-氯嘌呤和异丙基溴化锌的偶联反应作为模板反应进行反应条件的优化. 我们以 NiCl₂ 和 Ni(acac)₂ 为催化剂, 添加不同配体, 在室温条件下反应, 利用粗产物的 ¹H NMR 确定反应中目标产物 **3a** 和异构化产物 **4a** 的比例. 结果(表 1)表明, 无论是以 NiCl₂ 还是以 Ni(acac)₂ 为催化剂, 不添加配体和添加 dppp 或 PPh₃ 配体时, **4a** 的比例都比较高. 当以 NiCl₂ 为催化剂, 邻菲罗啉为配体, 室温条件下反应时结果最好,

表 1 偶联反应条件的优化^a

Table 1 Optimization of the cross-coupling reaction conditions

Entry	Catalyst	Ligand	3a : 4a ^b
1	NiCl ₂	No	3 : 1
2	NiCl ₂	Dppp	3 : 1
3	NiCl ₂	PPh ₃	2.5 : 1
4	NiCl ₂	Phenanthroline	22 : 1
5	Ni(acac) ₂	Dppp	3.5 : 1
6	Ni(acac) ₂	Phenanthroline	4 : 1
7	Ni(acac) ₂	No	2.5 : 1
8	Ni(acac) ₂	PPh ₃	2.5 : 1
9 ^c	NiCl ₂	Phenanthroline	25 : 1

^a Reaction conditions: **1a** (0.1 mmol), **2a** (0.2 mmol, 2 equiv.), catalyst (0.01 mmol, 10 mol%), ligand (0.012 mmol, 12 mol%), 0.5 mL THF; ^b confirmed by ¹H NMR; ^c reaction temperature: 0 °C.

3a 和 **4a** 的比例可以达到 22 : 1 (表 1, Entry 4). 另外, 降低温度到零度时, **3a** 和 **4a** 比例可达 25 : 1 (表 1, Entry 9). 鉴于降低温度对 **3a** 和 **4a** 的比例影响不大, 我们将反应的最佳温度定为室温.

其次, 为了验证上述反应条件的一般性, 我们利用不同的 6-氯嘌呤和仲烷基卤化锌合成了一系列 6 位仲烷基取代的嘌呤类化合物(表 2). 9 位苄基、苯基和正丙基保护的嘌呤分别与异丙基溴化锌和仲丁基碘化锌反应, 均以高于 80% 的分离收率得到了目标产物(表 2, Entries 1~6). 6-氯 9-苄基嘌呤和 1-苄基乙基溴化锌的反应以 75% 的分离收率得到了目标产物(表 2, Entry 7).

表 2 6-仲烷基取代的嘌呤类化合物的合成^a

Table 2 Synthesis of 6-secondary alkylation purines

Entry	Substrate	R ¹	RZnX	Product	Yield ^b /%
1	1a	Bn	<i>i</i> -Pr-ZnBr (2a)	3a	82
2	1a	Bn	<i>s</i> -Bu-ZnI (2b)	3b	80
3	1b	Ph	<i>i</i> -Pr-ZnBr (2a)	3c	85
4	1b	Ph	<i>s</i> -Bu-ZnI (2b)	3d	80
5	1c	<i>n</i> -Pr	<i>i</i> -Pr-ZnBr (2a)	3e	81
6	1c	<i>n</i> -Pr	<i>s</i> -Bu-ZnI (2b)	3f	86
7	1a	Bn	(2c)	3g	75

^a Reaction conditions: **1** (0.2 mmol), **2** (0.4 mmol, 2 equiv.), NiCl₂ (0.02 mmol, 10 mol%), phenanthroline (0.02 mmol, 12 mol%), 1 mL THF; ^b isolated yields.

另外, 值得一提的是, 当我们用 9 位酯保护的嘌呤 **1d** 与异丙基溴化锌反应时, 在得到目标产物 **3h** 的同时, 得到了锌试剂酯交换的产物 **3i**, 收率分别为 42% 和 39%(图 2). 当换用仲丁基碘化锌进行反应时, 同样得到了 46% 的目标产物 **3j**, 同时, 也得到了 38% 的酯基交换的产物 **3k**(图 2).

2 结论

总之, 在室温条件下, 以邻菲罗啉作为配体, 无水氯化镍能够顺利催化非环仲烷基卤化锌和 6-氯嘌呤的 Negishi 偶联反应, 该方法尚未见文献报道. 利用该方法, 我们成功合成了一系列 6 位非环仲烷基取代的嘌呤化合物. 我们还发现, 当用 9 位酯基保护的嘌呤进行反应时, 不但得到了偶联反应的目标产物, 还得到了锌试剂的酯交换的产物.

Reaction conditions: **1d** (0.2 mmol), **2** (0.4 mmol, 2 equiv.), NiCl₂ (0.02 mmol, 10 mol%), phenanthroline (0.02 mmol, 12 mol%), 1 mL THF

图 2 2-(6-氯嘌呤-9-基)乙酸乙酯与仲烷基卤化锌的偶联反应

Figure 2 Cross-coupling reaction of ethyl 2-(6-chloro-9H-purin-9-yl)acetate with secondary alkylzinc halides

3 实验部分

3.1 试剂与仪器

核磁共振氢谱和碳谱采用 Bruker AV 400 型核磁共振仪, TMS 为内标, CDCl₃ 为溶剂; 红外光谱采用 Nicolet NEXUS 型红外拉曼光谱仪; 质谱采用 Bruker-Esquire 3000 型高分辨质谱仪; 熔点用 XRC-1 型显微熔点测定仪(温度计未校正). 实验过程所用的溶剂和试剂都是 AR 级, THF 经过金属钠和二苯甲酮重蒸, 无水氯化锂购于 Aldrich, 柱层析采用 200~300 目的柱层析硅胶. 嘌呤类底物参考文献[8f, 10]方法合成, 有机卤化锌的四氢呋喃溶液参考文献[11]方法制备, 并用 Knochel 碘量滴定法标定浓度.

3.2 9-苄基-6-氯嘌呤和异丙基溴化锌的偶联反应

在一个充分干燥的带有磁子的 10 mL 烧瓶里, 加入 9-苄基-6-氯嘌呤(48.8 mg, 0.2 mmol), NiCl₂ (2.6 mg, 10 mol%), 邻菲罗啉(4.3 mg, 12 mol%). 烧瓶用翻口塞密封后, 用氮气置换三次, 再用注射器加入 1 mL THF, 在室温下搅拌 20 min. 用注射器将制备好的异丙基溴化锌的四氢呋喃溶液(2 equiv., 0.52 mL, 0.77 mmol·L⁻¹) 在搅拌下慢慢滴加到上述溶液当中, 并在室温下搅拌至原

料点消失为止(TLC 跟踪检测). 将反应液用 5 mL 饱和氯化铵溶液淬灭, 用 10 mL 乙酸乙酯萃取, 乙酸乙酯层用无水硫酸钠干燥后, 减压旋干溶剂, 用硅胶柱层析对粗产物进行纯化(乙酸乙酯-石油醚)得产物 **3a** (41.3 mg, 82%) 和 **4a** (1.2 mg, 2%).

9-苄基-6-异丙基嘌呤(**3a**)^[9]: 白色固体, m.p. 59~61 °C; ¹H NMR (CDCl₃) δ: 8.94 (s, 1H), 8.00 (s, 1H), 7.31~7.37 (m, 5H), 5.44 (s, 2H), 3.76~3.82 (m, 1H), 1.45 (d, J=6.8 Hz, 6H); IR (KBr) ν: 3062, 2963, 2924, 2868, 1592, 1499, 1467, 1454, 1401, 1331, 1213, 974, 728, 700, 650 cm⁻¹.

9-苄基-6-丙基嘌呤(**4a**)^[9]: 无色油状物. ¹H NMR (CDCl₃) δ: 8.91 (s, 1H), 8.00 (s, 1H), 7.31~7.39 (m, 5H), 5.44 (s, 2H), 3.18 (t, J=7.6 Hz, 2H), 1.88~1.98 (m, 2H), 1.03 (t, J=7.2 Hz, 3H); IR (KBr) ν: 2964, 2931, 2873, 1588, 1508, 1404, 1332, 1228, 936, 761, 690, 644 cm⁻¹.

用类似的方法合成了其他一系列 6 位仲烷基取代的嘌呤类似物. 其结构表征如下:

9-苄基-6-仲丁基嘌呤(**3b**): 浅黄色固体, m.p. 77~79 °C; ¹H NMR (CDCl₃) δ: 8.93 (s, 1H), 7.98 (s, 1H), 7.29~7.35 (m, 5H), 5.41 (s, 2H), 3.49~3.58 (m, 1H), 1.92~2.03 (m, 1H), 1.72~1.83 (m, 1H), 1.40 (d, J=6.8 Hz, 3H), 0.85 (t, J=7.4 Hz, 3H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ: 166.9, 152.7, 150.7, 143.3, 135.1, 131.9, 129.0, 128.5, 127.8, 47.1, 38.6, 28.7, 19.1, 12.2; IR (KBr) ν: 3054, 2964, 2929, 2870, 1594, 1499, 1454, 1408, 1332, 1236, 1213, 1129, 962, 948, 728, 696, 655, 638 cm⁻¹; HRMS calcd for C₁₆H₁₉N₄ [M+H]⁺ 267.1610, found 267.1606.

6-异丙基-9-苄基嘌呤(**3c**): 黄色固体, m.p. 86~87 °C; ¹H NMR (CDCl₃) δ: 8.97 (s, 1H), 8.30 (s, 1H), 7.71 (d, J=7.6 Hz, 2H), 7.58 (t, J=7.8 Hz, 2H), 7.47 (t, J=7.4 Hz, 1H), 3.82~3.88 (m, 1H), 1.48 (d, J=7.2 Hz, 6H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ: 167.9, 153.2, 150.5, 142.4, 134.4, 132.0, 129.9, 128.4, 123.5, 31.7, 21.2; IR (KBr) ν: 3047, 2970, 2928, 2870, 1890, 1589, 1510, 1458, 1404, 1327, 1228, 1192, 945, 763, 703, 692, 645, 604 cm⁻¹; HRMS calcd for C₁₄H₁₅N₄ [M+H]⁺ 239.1297, found 239.1293.

6-仲丁基-9-苄基嘌呤(**3d**): 黄色油状物. ¹H NMR (CDCl₃) δ: 8.98 (s, 1H), 8.30 (s, 1H), 7.72 (d, J=7.6 Hz, 2H), 7.59 (t, J=7.8 Hz, 2H), 7.47 (t, J=7.6 Hz, 1H), 3.57~3.66 (m, 1H), 1.98~2.09 (m, 1H), 1.78~1.88 (m, 1H), 1.45 (d, J=7.2 Hz, 3H), 0.91 (t, J=7.4 Hz, 3H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ: 167.5, 153.2, 150.5, 142.5, 134.4, 132.6, 129.9, 128.4, 123.5, 38.7, 28.8, 19.2, 12.2; IR (KBr) ν: 2963, 2873, 1587, 1508, 1462, 1403, 1332, 1228, 1184,

936, 760, 690, 644 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_4$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 253.1453, found 253.1441.

9-丙基-6-异丙基嘌呤(**3e**): 浅黄色油状物. ^1H NMR (CDCl_3) δ : 8.86 (s, 1H), 7.98 (s, 1H), 4.19 (t, $J=7.2$ Hz, 2H), 3.71~3.78 (m, 1H), 1.87~1.96 (m, 2H), 1.40 (d, $J=6.8$ Hz, 6H), 0.94 (t, $J=7.4$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 167.2, 152.3, 150.7, 143.4, 131.5, 45.4, 31.5, 23.2, 21.1, 11.2; IR (KBr) ν : 3052, 2970, 2876, 1827, 1593, 1504, 1470, 1461, 1406, 1334, 1238, 1218, 1147, 1084, 973, 758, 653, 637, 585 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}_4$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 205.1453, found 205.1446.

9-丙基-6-仲丁基嘌呤(**3f**): 黄色油状物. ^1H NMR (CDCl_3) δ : 8.87 (s, 1H), 7.98 (s, 1H), 4.19 (t, $J=7.2$ Hz, 2H), 3.46~3.55 (m, 1H), 1.87~2.00 (m, 3H), 1.69~1.80 (m, 1H), 1.37 (d, $J=6.8$ Hz, 3H), 0.94 (t, $J=7.4$ Hz, 3H), 0.83 (t, $J=7.4$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 166.7, 152.3, 150.7, 143.5, 132.1, 45.4, 38.5, 28.7, 23.2, 19.1, 12.2, 11.2; IR (KBr) ν : 2966, 2934, 2875, 1749, 1590, 1504, 1463, 1411, 1377, 1329, 1212, 1151, 1024, 974, 778, 642 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}_4$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 219.1610, found 219.1598.

9-苄基-6-(1-苄基乙基)嘌呤(**3g**): 无色油状物. ^1H NMR (CDCl_3) δ : 8.97 (s, 1H), 7.99 (s, 1H), 7.54 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.26~7.38 (m, 7H), 7.18 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 5.40 (s, 2H), 5.04 (q, $J=7.2$ Hz, 1H), 1.85 (d, $J=7.2$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 164.4, 152.8, 151.1, 143.6, 143.4, 135.1, 131.7, 129.1, 128.6, 128.4, 128.0, 127.9, 126.6, 47.3, 42.1, 19.5; IR (KBr) ν : 3062, 3028, 2968, 2929, 1586, 1496, 1454, 1404, 1329, 1212, 1193, 950, 698, 645 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_4$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 315.1610, found 315.1608.

2-(6-异丙基嘌呤-9-基)乙酸乙酯(**3h**): 白色固体, m.p. 47~49 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3) δ : 8.90 (s, 1H), 8.08 (s, 1H), 5.03 (s, 2H), 4.27 (q, $J=7.0$ Hz, 2H), 3.76~3.82 (m, 1H), 1.44 (d, $J=7.2$ Hz, 6H), 1.29 (t, $J=7.0$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 167.5, 166.9, 152.7, 150.8, 143.7, 131.1, 62.4, 44.0, 31.7, 21.2, 14.1; IR (KBr) ν : 2967, 2870, 1737, 1595, 1509, 1474, 1415, 1381, 1330, 1232, 1028, 981, 966, 813, 638 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 249.1352, found 249.1349.

2-(6-异丙基嘌呤-9-基)乙酸异丙酯(**3i**): 黄色固体, m.p. 28~29 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3) δ : 8.90 (s, 1H), 8.09 (s, 1H), 5.07~5.14 (m, 1H), 4.99 (s, 2H), 3.75~3.82 (m, 1H), 1.44 (d, $J=7.2$ Hz, 6H), 1.27 (d, $J=6.4$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 167.5, 166.5, 152.7, 150.8, 143.7, 131.1,

70.6, 44.2, 31.7, 21.7, 21.2; IR (KBr) ν : 2979, 1747, 1593, 1505, 1469, 1411, 1377, 1331, 1217, 1105, 950, 837, 814, 642 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 263.1508, found 263.1508.

2-(6-仲丁基嘌呤-9-基)乙酸乙酯(**3j**): 黄色油状物. ^1H NMR (CDCl_3) δ : 8.90 (s, 1H), 8.08 (s, 1H), 5.02 (s, 2H), 4.26 (q, $J=7.2$ Hz, 2H), 3.50~3.59 (m, 1H), 1.93~2.04 (m, 1H), 1.73~1.84 (m, 1H), 1.40 (d, $J=7.2$ Hz, 3H), 1.29 (t, $J=7.2$ Hz, 3H), 0.86 (t, $J=7.4$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 167.0, 166.9, 152.7, 150.8, 143.7, 131.7, 62.4, 43.9, 38.7, 28.8, 19.1, 14.0, 12.2; IR (KBr) ν : 2966, 2934, 2875, 1749, 1590, 1504, 1463, 1411, 1377, 1329, 1212, 1151, 1024, 974, 943, 872, 815, 778, 642 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 263.1508, found 263.1501.

2-(6-仲丁基嘌呤-9-基)乙酸仲丁酯(**3k**): 黄色油状物. ^1H NMR (CDCl_3) δ : 8.90 (s, 1H), 8.09 (s, 1H), 5.01 (s, 2H), 4.90~4.98 (m, 1H), 3.51~3.60 (m, 1H), 1.93~2.04 (m, 1H), 1.74~1.84 (m, 1H), 1.51~1.65 (m, 2H), 1.41 (d, $J=6.8$ Hz, 3H), 1.24 (t, $J=6.0$ Hz, 3H), 0.86 (t, $J=6.8$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 167.0, 166.6, 152.7, 150.8, 143.8, 131.7, 75.1, 44.2, 38.7, 28.8, 28.6, 19.3, 19.1, 12.2, 9.5; IR (KBr) ν : 2968, 2876, 1747, 1590, 1504, 1463, 1411, 1379, 1329, 1215, 1126, 1112, 967, 941, 879, 642 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 291.1821, found 291.1832.

References

- [1] (a) Zhou, J.; Fu, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12527.
(b) Fürstner, A.; Leitner, A.; Méndez, M.; Krause, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13856.
(c) Sase, S.; Jaric, M.; Metzger, A.; Malakhov, V.; Knochel, P. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 7380.
- [2] Han, C.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7532.
- [3] (a) Joshi-Pangu, A.; Ganesh, M.; Biscoe, M. R. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1218.
(b) Joshi-Pangu, A.; Wang, C.-Y.; Biscoe, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8478.
- [4] (a) Qu, G.-R.; Xia, R.; Yang, X.-N.; Li, J.-G.; Wang, D.-C.; Guo, H.-M. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 2416.
(b) Qu, G.-R.; Mao, Z.-J.; Niu, H.-Y.; Wang, D.-C.; Xia, C.; Guo, H.-M. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1745.
- [5] (a) Corbet, J.-P.; Mignani, G. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2651.
(b) Jana, R.; Pathak, T. P.; Sigman, M. S. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1417.
- [6] (a) Balaban, A. T.; Oniciu, D. C.; Katritzky, A. R. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2777.
(b) Nakamura, I.; Yamamoto, Y. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2127.
(c) Martins, M. A. P.; Frizzo, C. P.; Moreira, D. N.; Buriol, L.; Machado, P. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4140.
(d) Singh, S.; Bharti, N.; Mohapatra, P. P. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1900.

- (e) Romeo, G.; Chiacchio, U.; Corsaro, A.; Merino, P. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3337.
- [7] (a) Čapek, P.; Pohl, R.; Hocek, M. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 7985.
(b) Coleridge, B. M.; Bello, C. S.; Leitner, A. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 4475.
(c) Hocek, M.; Šilhár, P.; Pohl, R. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2006**, *71*, 1484.
(d) Bråthe, A.; Andresen, G.; Gundersen, L.-L.; Malterud, K. E.; Rise, F. *Bioorg. Med. Chem.* **2002**, *10*, 1581.
- [8] (a) Hasník, Z.; Šilhár, P.; Hocek, M. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 5589.
(b) Hocek, M.; Šilhár, P.; Shih, I.; Mabery, E.; Mackman, R. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, *16*, 5290.
(c) Hocek, M.; Votruba, I.; Dvořáková, H. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 607.
- (d) Hocek, M.; Hocková, D.; Dvořáková, H. *Synthesis* **2004**, 889.
(e) Hocek, M.; Holý, A.; Votruba, I.; Dvořáková, H. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2001**, *66*, 483.
(f) Gundersen, L.-L.; Bakkestuen, A. K.; Aasen, A. J.; Øverås, H.; Rise, F. *Tetrahedron* **1994**, *50*, 9743.
- [9] Wang, D.-C.; Niu, H.-Y.; Qu, G.-R.; Liang, L.; Wei, X.-J.; Zhang, Y.; Guo, H.-M. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 7663.
- [10] (a) Niu, H.-Y.; Xia, C.; Qu, G.-R.; Zhang, Q.; Jiang, Y.; Mao, R.-Z.; Li, D.-Y.; Guo, H.-M. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 5039.
(b) Qu, G.; Zhang, Z.; Guo, H.; Geng, M.; Xia, R. *J. Braz. Chem. Soc.* **2007**, *18*, 1061.
(c) Bunton, C. A.; Wolfe, B. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7747.
- [11] Krasovskiy, A.; Malakhov, V.; Gavryushin, A.; Knochel, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 6040.

(Li, L.; Fan, Y.)