新型苯并咪唑环蕃的合成与晶体结构研究

侯晓萌 徐林飞 唐雪松 宋 阳 白银娟*

(合成与天然功能分子化学教育部重点实验室 西北大学化学与材料科学学院 西安 710069)

摘要 以二溴甲基苯(*o*, *m*, *p*)为原料, 分别与 2-巯基苯并咪唑环化合成相应的含硫苯并咪唑环蕃, 实验发现二溴甲基取代位置对反应结果有很大影响, *o*-位取代很易生成[1:1]型环化产物, *p*-位取代则主要得到链状产物, *m*-位取代环化产物较复杂, 但以[2:2]型环化产物为主. 产物结构通过 ^1H NMR, IR, HRMS 进行了表征, 并得到了 **1-3a** 的 X 射线单晶衍射晶体结构, 对其晶体结构进行了分析.

关键词 苯并咪唑环蕃; 合成; 表征; 晶体结构

Synthesis and Crystal Structure of Novel Benzimidazole Cyclophanes

Hou, Xiaomeng Xu, Linfei Tang, Xuesong Song, Yang Bai, Yinjuan*

(Key Laboratory of Synthetic and Natural Functional Molecule Chemistry of Ministry of Education, College of Chemistry & Materials Science, Northwest University, Xi'an 710069)

Abstract The novel sulfur-containing benzimidazole cyclophanes were synthesized from bis(bromomethyl)benzene (*o*, *m*, *p*) and 2-benzimidazolinthion, respectively. The reaction showed that bromomethyl positions effected the aim compounds very much. It was easy for *o*-substituted to generate the [1:1] type cyclization product. *p*-Substituted obtained chain product, and *m*-substituted benzene produced the [2:2] type cyclization compound as main product. The lead compounds were characterized by ^1H NMR, IR, HRMS, and the structure of **1-3a** was determined by X-ray diffraction method.

Keywords benzimidazole cyclophane; synthesis; characterization; crystal structure

环蕃是超分子化学的一个重要分支, 随着这一领域的深入研究, 该化合物不仅表现出环糊精、冠(穴)醚、杯芳烃和多齿配体的一些特点, 而且在合成方法及结构修饰上更为多样化, 能更好发挥氢键、疏水作用、静电作用、 π - π 、阳离子- π 的协同效应^[1~4]. 苯并咪唑环蕃是环蕃化学领域中新型的模拟酶模型, 一方面环蕃的环形空腔具有疏水性, 另一方面苯并咪唑环上的氮原子具有良好的反应活性, 可以通过氮原子的质子化、季胺化等引入活性基团^[5], 从而改善该类化合物的性质, 形成不同包结性能的主体, 俘获不同种类的客体分子, 与客体分子形成超分子体系, 实现酶功能模拟与分子识别^[6]. 另外, 由于杂原子(S, N, O)的引入而形成的杂原子桥联环蕃, 使得环蕃的主体结构和键合性能发生改变, 可以识别不同的客体分子^[5,7].

苯并咪唑环蕃发展至今, 其结构日益复杂精巧, 从包含两个苯并咪唑鎓离子的小环蕃^[8,9]到包含三个苯并咪唑鎓离子的三维洞状环蕃^[10], 再到包含四个苯并咪唑鎓离子的大环蕃^[11]等都已见报道. 在结构设计合成过程中, 通过改变连接链的结构^[12,13]而赋予了环蕃不同的性能使其用途也越来越广. 其常用的合成路线有三种: (1)一步成环法: 双功能基烷基试剂和苯并咪唑类化合物直接环化得到苯并咪唑环蕃; (2)分步成环法: 先由双功能基烷基试剂和苯并咪唑类化合物反应形成双苯并咪唑化合物, 而后苯并咪唑的另一个氮原子再与另一双功能基烷基试剂直接季胺化成环, 得到苯并咪唑环蕃; (3)在合成苯并咪唑环的同时合成苯并咪唑环蕃^[14]. 在反应上常通过缩合反应脱去卤化氢^[15~17]、对甲苯磺酸^[18]和三氟甲磺酸^[19]等小分子完成链的链接或关环.

* E-mail: baiyinjuan@sina.com

Received September 28, 2012; revised November 29, 2012; published online December 10, 2012.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21042002) and the Natural Science Foundation of Shaanxi Province (No. 2010JM2001).

国家自然科学基金(No. 21042002)和陕西省自然科学基金(No. 2010JM2001)资助项目.

反应除常采用的传统溶液法外,微波无溶剂促进法^[20]等方法也见诸报道。本文对新型含硫苯并咪唑环蕃的合成及其晶体结构进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

北京光电设备厂 X-4 显微熔点仪,温度计未校正; Varian INOVA-400 MHz 超导核磁共振仪, TMS 为内标; Bruker EQUINOX-55 红外光谱仪, KBr 压片; Bruker micrOTOF-QII 质谱仪; Bruker Smart-APEXII CCD 单晶 X 射线衍射仪; 所用试剂均为分析纯。

1.2 化合物的合成

1.2.1 化合物 1-1 的合成

在 100 mL 三颈瓶中加入 28 mL 水, 10.81 g (0.1 mol) 邻苯二胺, 0.17 g 十二烷基三甲基氯化铵与 24.5 mL 碳酸钠溶液(30%), 搅拌均匀。滴加 7.0 mL (0.12 mol) 二硫化碳, 0.5 h 滴完, 控制温度在 33~35 °C, 反应 2 h; 之后在 2 h 内逐渐升温至 95~98 °C, 至无硫化氢放出。用醋酸调整 pH 呈中性, 抽滤, 水洗, 干燥, 用水进一步重结晶, 得 13.40 g 白色固体 **1-1**, 产率 89.3%。m.p. 301~305 °C (文献值^[21]301~303 °C)。

1.2.2 化合物 1-2 的合成

在 250 mL 圆底烧瓶中加入 7.5 mL (0.06 mol) 邻二甲苯, 21.36 g (0.12 mol) NBS, 0.40 g 过氧化苯甲酰以及 60 mL CCl₄, 回流 8 h。冷却, 过滤, 浓缩滤液结晶, 抽滤, 用正己烷重结晶, 干燥得到 12.10 g 白色固体 **1-2a**, 产率 77.1%, m.p. 92~94 °C (文献值^[22]88~90 °C)。

同法合成化合物 **1-2b** 和 **1-2c**: 得 9.50 g 白色固体 **1-2b**, 产率 60.5%, m.p. 74~76 °C (文献值^[23]76 °C); 得 8.70 g 黄色固体 **1-2c**, 产率 55.4%, m.p. 142~144 °C (文献值^[24]142~143 °C)。

1.2.3 化合物 1-3 的合成

在 500 mL 三颈瓶中加入 0.96 g (0.0064 mol) 2-巯基苯并咪唑、0.48 g (0.02 mol) NaH 和 300 mL THF, 加热回流 1 h 后冷却至室温。在 100 mL THF 中溶解 1.70 g (0.0064 mol) 邻二溴甲基苯, 常温下用滴液漏斗在 0.5 h 内滴加到烧瓶中, 加热回流 24 h 冷却至室温, 加入冰水除去残余的 NaH, 蒸馏回收 THF。残留固体用 50 mL 氯仿溶解, 抽滤, 滤液用 25 mL 饱和食盐水洗涤, 有机层用无水硫酸镁干燥, 减压蒸馏除去氯仿, 剩余固体用层析柱进行分离($V_{\text{石油醚}}:V_{\text{丙酮}}=2:1$), 得 0.52 g 黄色固体 **1-3a**, 产率 32.5%。m.p. 157~159 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 4.39 (s, 2H), 5.35 (s, 2H), 7.31~7.18 (m, 3H), 7.43~7.35 (m, 4H), 7.88 (d, $J=7.21$ Hz, H); IR

(KBr) ν : 3055, 2939, 1600, 1417, 1241, 741 cm⁻¹; HRMS calcd for C₁₅H₁₂N₂S [M+H]⁺ 253.0794, found 253.0790。

同法合成 **1-3b**, 剩余固体用层析柱进行分离($V_{\text{氯仿}}:V_{\text{甲醇}}=30:1$), 得到 0.37 g 淡黄色的固体 **1-3b**。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 4.51 (s, 2H), 4.95 (s, 2H), 7.42~7.27 (m, 4H), 7.56 (s, 1H), 7.67~7.64 (m, 3H); IR (KBr) ν : 2993, 2919, 2802, 1622, 1515, 1363, 742, 712 cm⁻¹; HRMS calcd for C₁₅H₁₂N₂S [M+H]⁺ [1:1]型 253.0794, found 253.0797; calcd for C₃₀H₂₄N₄S₂ [M+H]⁺ [2:2]型 505.1515, found 505.1536; calcd for C₄₅H₃₆N₆S₃ [M+H]⁺ [3:3]型 757.2236, found 757.2224; calcd for C₆₀H₄₈N₈S₄ [M+H]⁺ [4:4]型 1009.2958, found 1009.2986。

1.2.4 化合物 2-1 的合成

在 250 mL 圆底烧瓶中加入 3.76 g (0.025 mol) 2-巯基苯并咪唑, 3.33 g (0.0126 mol) 间二溴甲苯和 1.57 g KOH (0.028 mol), 以及 50 mL DMF 和 20 mL H₂O, 室温搅拌 6 h, 再加入 70 mL H₂O, 继续搅拌 1 h, 过滤, 用乙酸乙酯-正己烷($V:V=1:1$)重结晶, 得 2.70 g 白色固体 **2-1**, 产率 54%。m.p. 265~267 °C; ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 4.74 (s, 4H), 7.46~7.23 (m, 8H), 7.56 (s, 1H), 7.67~7.65 (m, 3H); IR (KBr) ν : 2991, 2899, 2830, 1620, 1512, 1189, 738, 710 cm⁻¹; HRMS calcd for C₂₂H₁₈N₄S₂ [M+H]⁺ 403.1046, found 403.1028。

1.2.5 化合物 2-2 的合成

在 500 mL 圆底烧瓶中加入 0.81 g (0.002 mol) 化合物 **2-4b**, 0.66 g (0.0025 mol) 间二溴甲苯和 200 mL 乙腈, 回流 12 h, 冷却后过滤, 得 0.45 g 白色固体 **2-2**, 产率 45%。m.p. >300 °C; ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 4.53~4.45 (m, 4H), 5.08~4.93 (m, 4H), 7.70~6.71 (m, 16H); IR (KBr) ν : 2954, 2924, 2853, 1599, 1461, 1364, 1154, 775, 701 cm⁻¹; HRMS calcd for C₃₀H₂₄N₄S₂ [M+H]⁺ 505.1515, found 505.1536。

1.3 化合物 1-3a 的晶体培养和结构测试

在 25 mL 的称量瓶中, 将化合物 **1-3a** 溶解在氯仿中配成适当的稀溶液, 用保鲜膜覆盖瓶口, 室温静置待溶剂自然挥发得所需晶体。选取合适的单晶样品置于 Bruker Smart-APEXII CCD 单晶 X 射线衍射仪上, 用经石墨单色器单色纯化的 Mo K α 射线($\lambda=0.071073$ nm)为光源, 以 ω 扫描方式扫描, 收集衍射数据, 全部强度数据经 Lp 校正和吸收校正。结构由直接法通过 SHELXTL 软件解出。全部非氢原子坐标、各向异性温度因子和氢原子坐标及各向同性温度因子经全矩阵最小二乘法 F_2 精修修正至收敛。所有相关计算均使用 SHELXL-97 程序包完成。全部非氢原子经 Fourier 合成及差值电子密

度函数修正,全部氢原子坐标从差值电子密度函数并结合几何分析方法获得.

2 结果与讨论

2.1 合成

Scheme 1 所示是化合物 **1-3** 的合成路线,以邻苯二胺和二硫化碳为原料合成 2-巯基苯并咪唑 **1-1**^[25],再以二甲苯和 NBS 原料合成相应的二溴甲基苯 **1-2**,然后在 NaH 作用下环化得到苯并咪唑环蕃目标化合物 **1-3**^[11].实验发现二溴甲基取代位置对反应结果有很大影响,*o*-位取代很易发生反应生成[1:1]型环化产物,该产物经柱层析纯化效果很好,并容易结晶,经培养得到了单晶.*p*-位取代则主要得到链状混合物,这与苯环取代基处在对位,并只有一个亚甲基有关.*m*-位取代环化产物较复杂,反应粗产物经 MALDI-TOF MS 表明生成了[1:1] ($M=253.0797$)型、[2:2]型($M=505.1536$)、[3:3]型($M=757.2224$)以及[4:4]型($M=1009.2986$)环化产物,分离困难,但以[2:2]型为主.

为了控制环化类型,我们采用了分步合成法,通过改变反应物配比、反应浓度和反应条件,使 2-巯基苯并咪唑和间二溴甲基苯在 KOH 作用下反应生成了含两个苯并咪唑基的中间产物,再和另一分子间二溴甲基苯反应,在乙腈中回流关环生成了[2:2]型苯并咪唑环蕃 **2-2** (Scheme 2).

2-巯基苯并咪唑存在硫酮式和硫醇式结构互变异构体,可通过质子迁移而发生结构互变^[26](Eq. 1). 文献

[27~30]报道的 2-巯基苯并咪唑的取代反应大多数都先取代巯基上的氢,而苯并咪唑上 N 原子有良好的反应活性,通过这两个杂原子的作用进行修饰,可以改善环蕃的性质,形成具有不同包结性能的主体,俘获不同种类的客体分子,与客体形成超分子体系,实现酶功能模拟和分子识别.

2.2 化合物波谱分析

从化合物 **1-3a** 的 ¹H NMR 可以看出 δ 7.31~7.18 (m, 3H), 7.43~7.35 (m, 4H), 7.88 (d, $J=7.21$ Hz, H)为苯环上的 8 个氢, δ 5.35 (s, 2H)为与 N 原子相邻的亚甲基上的两个氢, δ 4.39 (s, 2H)为与 S 原子相邻的亚甲基上的两个氢,由于 N 原子和 S 原子的吸电子诱导效应使得亚甲基上质子周围的电子云密度减弱,屏蔽作用减弱,质子共振吸收移向低场,化学位移值增大,而且 N 原子的吸电子效应强于 S 原子,所以与 N 原子相邻的亚甲基上的两个氢的化学位移增大更多.由红外图谱可以看出,在 3055 cm^{-1} 处为苯环上质子的伸缩振动吸收峰, 1600 cm^{-1} 处为芳环骨架的振动吸收峰, 741 cm^{-1} 处说明苯环是邻二取代.飞行质谱测得分子量为 253.0790,与单晶结构一致.

化合物 **1-3b** 虽然为混合物,但由于结构单元相同,从 ¹H NMR 难以分辨各个化合物.按照最小比例可见 δ

Scheme 1

Scheme 2

7.42~7.27 (m, 4H), 7.56 (s, 1H), 7.67~7.64 (m, 3H)为苯环上的8个氢, δ 4.95 (s, 2H)为与N原子相邻的亚甲基上的两个氢, δ 4.51 (s, 2H)为与S原子相邻的亚甲基上的两个氢; 由红外图谱可以看出, 1622 cm^{-1} 处为咪唑环中C=N的伸缩振动吸收峰, 712 cm^{-1} 处说明苯环是间二取代, 产物以[2:2]型环化产物为主. 为此采用分步合成法制备了间位取代环蕃**2-2**(即**1-3b**, $n=1$), 并通过 ^1H NMR, IR, HRMS得以证实.

2.3 晶体结构

据文献报道, 随着环蕃连接链的长度的增加, 分子面越趋于平面化, 不利于环蕃对底物分子的包结, 桥联芳环的链越短, 越易形成较好的分子空腔, 使环蕃具有特定的分子识别性能^[31]. 化合物**1-3a**的苯环和苯并咪唑环通过一条由杂原子S和一个亚甲基组成链以及另一个亚甲基连接成环, 从晶体结构可以看出, 该化合物的苯环和苯并咪唑环分别处于两个不同的平面内, 结构呈明显的V字型, 两个面的夹角为 113.2° . 因此, 该化合物具有一定深度的空腔, 并且环上的杂原子S, N通过与底物分子的接触可以对底物分子的多重识别和多部分包结^[32].

化合物**1-3a**的晶体分子式为 $\text{C}_{46}\text{H}_{37}\text{Cl}_3\text{N}_6\text{S}_3$, 分子量为876.35. 晶胞中有三个该化合物分子和一个溶剂氯仿分子. 单晶X射线衍射测试表明该晶体属单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群. 化合物晶体结构见图1, 晶胞堆积图见图2, 部分键长键角数据分别列于表1. S(1)—C(1)和S(1)—C(15)的键长分别为0.1732(6)和0.1824(6) nm, 以上键长的差别是因为C(1)是苯并咪唑2位的碳原子, 与两个N原子直接相连, 而C(15)是桥连亚甲基的碳原子, 其与苯环直接相连, 由于N原子电负性的影响, 使得S(1)—C(1)的键长比较短. N(1)—C(8)—C(9)和C(1)—S(1)—C(15)的键角分别为 $112.6(4)^\circ$ 和 $104.9(3)^\circ$. 在化

物的晶体结构中, 处于中间位置的苯并咪唑环分别和相邻的一个分子中的C(10)—H(10)以及另一个相邻分子中的C(15)—H(15)存在 $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\pi$ 相互作用. 同时, 处于中间位置的分子的苯并咪唑环和相邻的一个分子的苯并咪唑环存在 $\pi\cdots\pi$ 堆积作用, 而且其苯环也和另一个相邻分子的苯环存在 $\pi\cdots\pi$ 堆积作用. 该晶体在剑桥晶体中心分配的CCDC号码为908143.

图1 化合物**1-3a**的晶体结构图

Figure 1 Crystal structure of **1-3a**

图2 化合物**1-3a**晶胞堆积图

Figure 2 The accumulation of compound **1-3a**

表1 部分键长(Å)和键角($^\circ$)
Table 1 Selected bond lengths (Å) and bond angles ($^\circ$)

S(1)—C(1)	1.732(6)	N(1)—C(7)	1.385(6)	N(2)—C(2)	1.388(6)
S(1)—C(15)	1.824(6)	N(1)—C(8)	1.467(6)	C(8)—C(9)	1.497(7)
N(1)—C(1)	1.382(6)	N(2)—C(1)	1.326(7)	C(14)—C(15)	1.495(8)
C(1)—S(1)—C(15)	104.9(3)	N(1)—C(1)—S(1)	128.6(4)	C(2)—C(7)—C(6)	123.0(5)
C(1)—N(1)—C(7)	105.9(4)	N(2)—C(2)—C(7)	110.8(5)	C(9)—C(14)—C(15)	119.7(5)
C(1)—N(1)—C(8)	128.2(4)	N(2)—C(2)—C(3)	129.7(5)	C(13)—C(14)—C(15)	120.2(5)
C(7)—N(1)—C(8)	125.6(4)	N(1)—C(7)—C(2)	105.9(4)	C(14)—C(9)—C(8)	118.9(5)
C(1)—N(2)—C(2)	104.2(4)	N(1)—C(7)—C(6)	131.1(5)	C(14)—C(9)—C(10)	119.9(5)
N(2)—C(1)—N(1)	113.3(5)	N(1)—C(8)—C(9)	112.6(4)	C(14)—C(15)—S(1)	113.7(4)
N(2)—C(1)—S(1)	118.2(4)				

3 结论

报道了含硫苯并咪唑环蕃的合成, 产物经 IR、¹H NMR、HRMS 和 X 射线衍射的证实. 因此将苯并咪唑及其衍生物引入环蕃结构中, 为环蕃化合物的发展注入了新的活力, 进一步改善了其仿酶功能. 而含硫的环蕃类化合物更是因为其不同于一般环蕃的结构特点和电子特性而表现出一些优越的性质.

References

- [1] Lindoy, L. F. *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes*, Cambridge University Press, London, **1989**, pp. 4~20.
- [2] Lv, G.-H.; Hua, C.-W.; Gou, X.-F.; Liu, Y.-F. *Chin. J. Org. Chem.* **2010**, 30(5), 745 (in Chinese).
(吕国华, 花成文, 苟小峰, 刘艳凤, 有机化学, **2010**, 30(5), 745.)
- [3] Yang, B.-Q.; Bai, Y.-J.; Gao, B.; Zhang, B.-L. *Acta Chim. Sinica* **2010**, 67, 1629 (in Chinese).
(杨秉勤, 白银娟, 高波, 张秉林, 化学学报, **2010**, 67, 1629.)
- [4] Xi, H.-T.; Sun, X.-Q.; Meng, Q.; Pan, Y.; Hu, H.-W. *Prog. Chem.* **2008**, 20(1), 87 (in Chinese).
(席海涛, 孙小强, 孟启, 潘毅, 胡宏纹, 化学进展, **2008**, 20(1), 87.)
- [5] Shi, Z. *Selected Works on Modern Heterocyclic Chemistry*, Shaanxi Science and Technology Press, Xi'an, **1998**, pp. 131~189 (in Chinese).
(史真, 现代杂环化学选论, 陕西科学技术出版社, 西安, **1998**, 131~189.)
- [6] You, J.; Yu, X.; Zhang, G.; Xiang, Q.; Lan, J.; Xie, R. *Chem. Commun.* **2001**, (18), 1817.
- [7] Shi, Z.; Wang, J.-H. *Chin. J. Org. Chem.* **1993**, 13(2), 114 (in Chinese).
(史真, 王建华, 有机化学, **1993**, 13(2), 114.)
- [8] Rajakumar, P.; Raja, S. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50(2), 225.
- [9] Rajakumar, P.; Sekar, K.; Shanmugaiah, V.; Mathivanan, N. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2008**, 18(15), 4417.
- [10] Su, X.-Y.; Yuan, Y.; Xie, R.-G. *Chem. Res. Appl.* **2003**, 15(2), 152 (in Chinese).
(苏晓渝, 袁艺, 谢如刚, 化学研究与应用, **2003**, 15(2), 152.)
- [11] Shi, Z.; Thummel, R. P. *J. Org. Chem.* **1995**, 60(18), 5935.
- [12] Baker, M. V.; Bosnich, M. J.; Brown, D. H.; Byrne, L. T.; Hesler, V. J.; Skelton, B. W.; White, A. H.; Williams, C. C. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 7641.
- [13] Ivanov, Y. E.; Stepanov, D. E.; Yavolovskii, A. A.; Shishkin, O. V.; D'yakonenko, V. V.; Kamalov, G. L. *Russ. J. Gen. Chem.* **2012**, 82(1), 146.
- [14] Hull, R.; Hollywood, F.; Suschitzky, H. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1979**, (12), 3038.
- [15] Jones, R. C. F.; Crumpling, L. J.; Iley, J. N. *Arch. Org. Chem.* **2011**, (4), 84.
- [16] Wong, W. W. H.; Vickers, M. S.; Cowley, A. R.; Paul, R. L.; Beer, P. D. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, 3(23), 4202.
- [17] Nishio, S.; Somete, T.; Sugie, A.; Kobayashi, T.; Yaita, T.; Mori, A. *Org. Lett.* **2012**, 14(10), 2476.
- [18] Hausner, S. H.; Striley, C. A. F.; Krause-Bauer, J. A.; Zimmer, H. *J. Org. Chem.* **2005**, 70(15), 5807.
- [19] Jeletic, M. S.; Ghiviriga, I.; Abboud, K. A.; Veige, A. S. *Dalton Trans.* **2010**, 39(28), 6393.
- [20] Rajakumar, P.; Murali, V. *Chem. Commun. (Cambridge, United Kingdom)* **2001**, (24), 2711.
- [21] Hassan, A. A.; Mourad, A. E.; El-Shaieb, K. M.; Abou-Zied, A. H.; Doepp, D. *Heteroat. Chem.* **2003**, 14(6), 536.
- [22] Suarez, D.; Laval, G.; Tu, S.; Jiang, D.; Robinson, C. L.; Scott, R.; Golding, B. T. *Synthesis* **2009**, (11), 1808.
- [23] Han, Y.; Lee, M. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **2007**, 48(2), 323.
- [24] Lin, K.; Kuo, C.; Kuo, L.; Yang, K.; Leung, M.; Hsieh, K. *Eur. Polym. J.* **2007**, 43(10), 4280.
- [25] Liu, S.-Q.; Yang, C.-X.; Li, R.-X. *Chem. Eng. (Harbin, China)* **2001**, 87(6), 17 (in Chinese).
(刘思全, 杨春霞, 李瑞香, 化学工程师, **2001**, 87(6), 17.)
- [26] Guo, Y.-M.; Li, B.-Z. *Acta Chim. Sinica* **2007**, 65(16), 1567 (in Chinese).
(国永敏, 李宝宗, 化学学报, **2007**, 65(16), 1567.)
- [27] Liu, F.; Majo, V. J.; Prabhakaran, J.; Castrillion, J.; Mann, J. J.; Martinez, D.; Kumar, J. S. D. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2012**, 22(6), 2173.
- [28] Janeczko, M.; Orzeszko, A.; Kazimierczuk, Z.; Szyszka, R.; Baiera, A. *Eur. J. Med. Chem.* **2012**, 47, 346.
- [29] Wang, R.; Qian, W.; Bao, W. *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53(4), 444.
- [30] Alcaide, A.; Llebaria, A. *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53(16), 2138.
- [31] Bodwell, G. J.; Li, J.; Miller, D. O. *Tetrahedron* **1999**, 55(45), 12939.
- [32] Li, M.; Yang, B.-Q.; Yuan, H.-A.; Zhao, W.; Shi, Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2006**, 26(2), 189 (in Chinese).
(李敏, 杨秉勤, 袁宏安, 赵炜, 史真, 有机化学, **2006**, 26(2), 189.)

(Lu, Y.)