含咔唑基苯并咪唑衍生物的合成

卞 垒 曾向潮* 何 如 罗创龙 林志强

(暨南大学化学系 广州 510632)

摘要 以咔唑为原料,经烷基化、甲酰化反应合成 *N*-烃基咔唑-3-甲醛;无催化剂条件下, *N*-烃基咔唑-3-甲醛与邻苯二胺经缩合-环化“一锅”反应合成了两类新型含咔唑单元的苯并咪唑衍生物.研究了溶剂选择、溶剂用量、反应温度、反应物配比等因素对缩合-环化反应结果的影响;通过改变两种反应物的等物质的量比可选择性地得到以其中一类苯并咪唑衍生物为主的产物.

关键词 苯并咪唑; 咔唑; 有机合成

Syntheses of Benzoimidazole Derivatives Containing Carbazole Unit

Bian, Lei Zeng, Xiangchao* He, Ru Luo, Chuanglong Lin, Zhiqiang

(Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632)

Abstract Two series of novel benzoimidazole derivatives containing carbazole unit were synthesized via condensation-cyclization of *N*-alkylcarbazole-3-formaldehyde with 1,2-diaminobenzene in “one pot” reaction without catalyst. The effects of temperature, selection & amount of solvents and molar ratio of the two reagents on the reactions have been investigated; significantly, one of these two series of benzoimidazole derivatives could be prepared as the major products selectively by changing the molar ratio of the two reagents.

Keywords benzoimidazole; carbazole; organic synthesis

苯并咪唑及其衍生物是一类重要的生物活性物质,在药物领域具有广谱活性,如抗肿瘤^[1]、抗 HIV-1 病毒^[2]、抗高血压^[3]、抗糖尿病^[4]、及抗菌、抗炎、抗寄生虫等^[5,6].同时,因具有优良的光学性能、丰富的 π 电子、良好的刚性平面结构和稳定性等优点,苯并咪唑化合物及其配合物被广泛用于分子/离子识别^[7,8]、光电材料^[9~11]和金属有机催化剂^[12]等领域.因此,合成含苯并咪唑结构化合物对新药及新材料的研究和开发都具有十分重要的意义.研究表明,具有大范围共轭结构的电子给体能有效提高光敏材料的发光性能^[9,13],咔唑是蓝色磷光主体材料中常见的分子片段^[14].鉴于此,本文选用结构简单、具有优越空穴传输性能的咔唑化合物为原料,合成了具有拓展 π 结构的靶向化合物,期待筛选和进一步合成有更佳性能的光敏材料.

苯并咪唑衍生物的合成一般经两种途径:第一种是以邻苯二胺与羧酸或其衍生物为原料,在盐酸^[15]、多聚磷酸^[16]等作用下合成,这种方法通常需要强酸性条件、

反应时间较长,有些反应要在高温下进行.第二种是近年来报道较多的方法,其以邻苯二胺与醛类化合物为原料,在氧化剂如 DDQ^[17], $\text{Me}_2\text{S}^+\text{Br}^-$ ^[18], 或催化剂如 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 和 CoO ^[19], $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ ^[20], 苯磺酸^[21]等作用下经环化-氧化脱氢合成.然而,这种方法也有一些不足之处,如后处理复杂、需化学计量甚至过量的氧化剂,许多反应还产生毒性大或污染环境的副产物等.本文以咔唑为原料,经烷基化、甲酰化反应,合成 *N*-烃基咔唑-3-甲醛,然后以无水甲醇为溶剂,所制备的 *N*-烃基咔唑-3-甲醛与邻苯二胺在 45 °C、无催化剂存在下经缩合-环化“一锅”反应合成了两类含咔唑结构的苯并咪唑衍生物 **2** 和 **3** (Scheme 1).

1 结果与讨论

Varala^[22]、杨红伟等^[23]报道,邻苯二胺与两倍量的芳醛反应先生成双席夫碱中间产物,后者再重排得到 1,2-二取代苯并咪唑衍生物. Lin 等^[24]报道,苯甲醛等与

* E-mail: xczeng@126.com

Received November 13, 2013; revised January 20, 2014; published online January 24, 2014.

Project supported by the University Student Innovative Program of Guangdong Province (No. 1055912003).

广东省大学生创新(No. 1055912003)资助项目.

Scheme 1

邻苯二胺反应, 经单席夫碱关环生成苯并咪唑啉中间体, 后者经空气中 O₂ 氧化脱氢生成 2-取代苯并咪唑衍生物。崔丽君等^[25]报道, 4-甲基苯甲醛与邻苯二胺在等物质的量的比为 1 : 1 时反应, 同时生成经单席夫碱或双席夫碱中间体转化的两种苯并咪唑衍生物。根据实验结果, *N*-烷基咔唑-3-甲醛与邻苯二胺的反应也同时生成两种苯并咪唑衍生物(可能的反应机理见 Scheme 2), 而溶剂的选择及用量、反应物配比和反应温度等均对反应结果有显著的影响(表 1)。

Scheme 2

表 1 溶剂的选择及用量、反应温度和反应物比对反应的影响

Table 1 Effects of selection & amount of solvents, mole ratio of reagents, and temperatures on the reactions

Entry	Solvent	<i>n</i> (1c) : <i>n</i> (Diamine)	Temp./°C	Yield ^b / % of product 2c	Yield ^b / % of product 3c
1	Methanol (10 mL)	2.2 : 1	45	78.6	18.5
2	Methanol (15 mL)	2.2 : 1	45	69.2	24.6
3	Methanol (20 mL)	2.2 : 1	45	53.0	32.1
4	Methanol (10 mL)	2.2 : 1	65	71.7	24.3
5	Methanol (10 mL)	1.0 : 1.2	45	34.6	55.7
6	Acetonitrile (10 mL)	2.2 : 1	45	35.7	36.3

^a Reaction procedure: all Entries except Entry 5, 9-allyl-9*H*-carbazole-3-carbaldehyde (1c) dissolved in solvent, then the diamine was added; for Entry 5, diamine dissolved in methanol, then 1c in methanol was added dropwise. ^b Isolated yield. ^c Purified by recrystallization or column chromatography.

溶剂的选择及用量对反应产物的组成和产率有较大的影响。以 10 mL 无水甲醇为溶剂、2.2 mmol *N*-烯丙基咔唑-3-甲醛与 1.0 mmol 邻苯二胺于 45 °C 反应 7 h, 化合物 2c 产率为 78.6%, 化合物 3c 产率为 18.5%(表 1, Entry 1)。选用乙腈替代甲醇作溶剂进行反应, 产物 2c 的产率仅为 35.7%, 而 3c 的产率增大为 36.3%(表 1, Entry 6); 同时, 反应混合物中还有大量原料 *N*-烯丙基咔唑-3-甲醛未反应, 即乙腈为溶剂不利于中间产物双席夫碱的生成。另外, 在双席夫碱重排生成苯并咪唑类化合物的过程中需有活泼氢的参与^[22], 故非质子化溶剂乙腈也不利于该重排的进行。因此, 乙腈为溶剂的反应, 2c 的产率远低于同等条件下甲醇为溶剂的反应。如将溶剂甲醇的用量增加至 15 或 20 mL, 则 2c 产率相继下降, 而 3c 产率相应增加, 但总产率均低于表 1, Entry 1 的 97.1%(表 1, Entries 2, 3)。溶剂用量增加, 反应物浓度降低, 不利于生成中间产物双席夫碱, 故 2c 产率下降; 与此同时, 有利于生成经由单席夫碱-苯并咪唑啉中间体所生成的产物 3c。

反应物的配比决定了产物的组成。如表 1 中 Entry 1 所示, *N*-烯丙基咔唑-3-甲醛与邻苯二胺在等物质的量的比为 2.2 : 1 时反应, 化合物 2c 的产率远高于化合物 3c; 把两反应物的配比改为 1 : 1.2, 45 °C 下将溶有 2.0 mmol 醛的 8 mL 无水甲醇溶液缓慢滴加到 2.4 mmol 邻苯二胺的 2 mL 无水甲醇溶液中, 40 min 滴加毕, 保温

反应 6.5 h, 所得化合物 **2c** 产率为 34.6%, 化合物 **3c** 产率为 55.7%(表 1, Entry 5). 邻苯二胺过量的情况下, 反应有利于生成单席夫碱中间体及其环化产物化合物 **3c**, 但也生成了一定量的化合物 **2c**.

升高反应温度, 有利于生成化合物 **3c**(表 1, Entry 4). 反应中, 醛与邻苯二胺经缩合-环化反应生成中间体苯并咪唑啉, 后者被空气中的 O_2 氧化生成化合物 **3c**, 升高温度有利于氧化脱氢反应.

2 结论

无催化剂存在下, 以无水甲醇为溶剂, *N*-烃基咪唑-3-甲醛与邻苯二胺经缩合-环化“一锅”反应合成了两类新型含咪唑结构单元的苯并咪唑啉衍生物 **2a~2e** 和 **3a~3e**. 合成反应中, 反应物配比、溶剂选择及其用量对反应结果的影响较大, 在一定范围内温度对反应的影响相对较小. 通过改变反应物的摩尔比可选择性地得到以其中一类苯并咪唑啉衍生物为主的产物. 本合成方法具有反应条件温和、操作简便、产率理想和对环境友好等优点.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

X-6 显微熔点仪(北京泰克仪器有限公司, 温度未经校正); Eqinox55 红外光谱仪(德国 Bruker 公司); Inova 300NB 核磁共振仪(美国 Varian 公司); 4000QTRAP 质谱仪(美国 AB Sciex 公司); CHNS/O 2400 有机元素分析仪(美国 Perkin Elmer 公司).

所用试剂均为市售分析纯或化学纯试剂, 未进一步纯化; 实验中所用水为去离子水.

3.2 实验方法

3.2.1 *N*-烃基咪唑-3-甲醛的合成

N-烃基咪唑-3-甲醛(**1**)的合成方法见辅助材料.

3.2.2 含咪唑基苯并咪唑啉衍生物 **2** 和 **3** 的合成

合成通法: 25 mL 二口瓶中加入 2.2 mmol *N*-烃基咪唑-3-甲醛(**1**), 10 mL 无水甲醇, 升温至 45 °C 使固体完全溶解, 加入 1.0 mmol 邻苯二胺, 保持温度 45 °C, 磁力搅拌下反应一定时间(TLC 跟踪反应). 反应毕, 得黄色沉淀, 滤集固体, 以无水甲醇重结晶, 过滤, 得化合物 **2**; 重结晶母液经硅胶柱层析分离, 乙酸乙酯洗脱, 得化合物 **3**. 其中合成 **3a~3c** 反应 7 h, 合成 **3d** 和 **3e** 反应 6 h.

1-(9-乙基咪唑-3-亚甲基)-2-(9-乙基咪唑-3-基)苯并咪唑(**2a**): 浅黄色固体, 产率 73.4%. m.p. 153.3~154.1 °C; 1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ : 8.53 (d, $J=1.2$ Hz, 1H,

ArH), 8.02~7.87 (m, 5H, ArH), 7.51~7.13 (m, 12H, ArH), 5.72 (s, 2H, CH_2), 4.39~4.34 (m, 4H, CH_2 -Me), 1.49~1.43 (m, 6H, CH_3); IR (KBr) ν : 3049, 1631, 1601, 1491, 1455, 1440, 1345, 1331, 748, 732 cm^{-1} ; MS (ESI) m/z : 519.5 ($M+H$) $^+$. Anal. calcd for $C_{36}H_{30}N_4$: C 83.37, H 5.83, N 10.80; found C 83.18, H 5.91, N 10.90.

9-乙基-3-(苯并咪唑-2-基)咪唑(**3a**): 浅棕色固体, 产率 20.4%. m.p. 283.9~285.8 °C; 1H NMR ($DMSO-d_6$, 300 MHz) δ : 12.84 (d, $J=0.9$ Hz, 1H, NH), 8.97 (d, $J=1.2$ Hz, 1H, ArH), 8.30~8.20 (m, 2H, ArH), 7.76 (d, $J=8.7$ Hz, 1H, ArH), 7.64 (d, $J=8.4$ Hz, 1H, ArH), 7.58 (dd, $J=5.9, 3.2$ Hz, 2H, ArH), 7.49 (t, $J=7.6$ Hz, 1H, ArH), 7.26 (t, $J=7.5$ Hz, 1H, ArH), 7.28~7.14 (m, 2H, ArH), 4.49 (q, $J=7.1$ Hz, 2H, CH_2), 1.35 (t, $J=7.1$ Hz, 3H, CH_3); IR (KBr) ν : 3049, 1622, 1600, 1471, 1441, 1407, 1370, 1346, 750, 731 cm^{-1} ; MS (ESI) m/z : 312.4 ($M+H$) $^+$. Anal. calcd for $C_{21}H_{17}N_3$: C 81.00, H 5.50, N 13.49; found C 81.13, H 5.45, N 13.40.

1-(9-异丙基咪唑-3-亚甲基)-2-(9-异丙基咪唑-3-基)苯并咪唑(**2b**): 浅黄色固体, 产率 60.2%. m.p. 141.0~142.2 °C; 1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ : 8.54 (d, $J=1.5$ Hz, 1H, ArH), 8.01~7.84 (m, 5H, ArH), 7.54~7.12 (m, 12H, ArH), 5.72 (s, 2H, CH_2), 5.04~4.94 (m, 2H, CH), 1.73(d, $J=6.9$ Hz, 6H, CH_3), 1.71 (d, $J=6.9$ Hz, 6H, CH_3); IR (KBr) ν : 3050, 1626, 1599, 1489, 1456, 1422, 1385, 1380, 747, 731 cm^{-1} ; MS (ESI) m/z : 547.6 ($M+H$) $^+$. Anal. calcd for $C_{38}H_{34}N_4$: C 83.48, H 6.27, N 10.25; found C 83.65, H 6.16, N 10.18.

9-异丙基-3-(苯并咪唑-2-基)咪唑(**3b**): 浅棕色固体, 产率 29.1%. m.p. 289.5~290.9 °C; 1H NMR ($DMSO-d_6$, 300 MHz) δ : 12.84 (s, 1H, NH), 8.97 (d, $J=1.2$ Hz, 1H, ArH), 8.28~8.20 (m, 2H, ArH), 7.85 (d, $J=8.7$ Hz, 1H, ArH), 7.72 (d, $J=8.4$ Hz, 1H, ArH), 7.59 (dd, $J=5.9, 3.2$ Hz, 2H, ArH), 7.45 (t, $J=7.8$ Hz, 1H, ArH), 7.24 (t, $J=7.4$ Hz, 1H, ArH), 7.20~7.14 (m, 2H, ArH), 5.22~5.08 (m, 1H, CH), 1.65 (d, $J=6.9$ Hz, 6H, CH_3); IR (KBr) ν : 3049, 1629, 1600, 1471, 1439, 1403, 1369, 1340, 747 cm^{-1} ; MS (ESI) m/z : 326.3 ($M+H$) $^+$. Anal. calcd for $C_{22}H_{19}N_3$: C 81.20, H 5.89, N 12.91; found C 81.43, H 5.76, N 12.82.

1-(9-烯丙基咪唑-3-亚甲基)-2-(9-烯丙基咪唑-3-基)苯并咪唑(**2c**): 浅黄色固体, 产率 78.6%. m.p. 143.5~144.8 °C; 1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ : 8.51 (d, $J=1.5$ Hz, 1H, ArH), 8.00~7.85 (m, 5H, ArH), 7.49~7.13 (m, 12H, ArH), 6.07~5.92 (m, 2H, $CH=$), 5.72 (s, 2H, CH_2), 5.19 (d, $J=10.2$ Hz, 1H, $CH=CH_2$), 5.17 (d, $J=10.2$ Hz,

1H, CH=CH₂), 5.07 (d, $J=17.1$, Hz, 1H, CH=CH₂), 5.04 (d, $J=17.1$ Hz, 1H, CH=CH₂), 4.92 (d, $J=6.0$ Hz, 4H, NCH₂); IR (KBr) ν : 3047, 1629, 1602, 1491, 1455, 1435, 1346, 1330, 746, 731 cm⁻¹; MS (ESI) m/z : 543.5 (M+H)⁺. Anal. calcd for C₃₈H₃₀N₄: C 84.10, H 5.57, N 10.32; found C 84.02, H 5.61, N 10.40.

9-烯丙基-3-(苯并咪唑-2-基)咪唑(3c): 浅棕色固体, 产率 18.5%. m.p. 235.6~236.7 °C; ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz) δ : 12.83 (d, $J=0.9$ Hz, 1H, NH), 8.98 (d, $J=1.2$ Hz, 1H, ArH), 8.29~8.22 (m, 2H, ArH), 7.72 (d, $J=8.7$ Hz, 1H, ArH), 7.62~7.52 (m, 3H, ArH), 7.48 (t, $J=7.6$ Hz, 1H, ArH), 7.27 (t, $J=7.4$ Hz, 1H, ArH), 7.20~7.14 (m, 2H, ArH), 6.07~5.95 (m, 1H, CH=), 5.12 (d, $J=12.6$ Hz, 1H, =CH₂), 5.11 (d, $J=16.5$ Hz, 1H, =CH₂), 5.00 (d, $J=17.1$ Hz, 1H, CH₂), 4.98 (d, $J=17.1$ Hz, 1H, CH₂); IR (KBr) ν : 3050, 1630, 1602, 1472, 1448, 1418, 1404, 1374, 1318, 747 cm⁻¹; MS (ESI) m/z : 324.4 (M+H)⁺. Anal. calcd for C₂₂H₁₇N₃: C 81.71, H 5.30, N 12.99; found C 81.60, H 5.35, N 13.06.

1-(9-正丁基咪唑-3-亚甲基)-2-(9-正丁基咪唑-3-基)苯并咪唑(2d): 浅黄色固体, 产率 77.1%. m.p. 102.4~103.6 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ : 8.51 (d, $J=1.2$ Hz, 1H, ArH), 8.00~7.87 (m, 5H, ArH), 7.50~7.11 (m, 12H, ArH), 5.72 (s, 2H, CH₂), 4.32 (t, $J=7.2$ Hz, 4H, CH₂), 1.93~1.85 (m, 4H, CH₂), 1.47~1.37 (m, 4H, CH₂-Me), 0.97 (t, $J=7.2$ Hz, 3H, CH₃), 0.95 (t, $J=7.2$ Hz, 3H, CH₃); IR (KBr) ν : 3052, 1630, 1601, 1491, 1456, 1439, 1347, 1331, 748, 731 cm⁻¹; MS (ESI) m/z : 575.6 (M+H)⁺. Anal. calcd for C₄₀H₃₈N₄: C 83.59, H 6.66, N 9.75; found C 83.49, H 6.71, N 9.81.

9-正丁基-3-(苯并咪唑-2-基)咪唑(3d): 浅棕色固体, 产率 19.1%. m.p. 290.3~291.5 °C; ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz) δ : 12.82 (s, 1H, NH), 8.97 (d, $J=1.2$ Hz, 1H, ArH), 8.30~8.20 (m, 2H, ArH), 7.75 (d, $J=8.7$ Hz, 1H, ArH), 7.64~7.52 (m, 3H, ArH), 7.48 (t, $J=7.7$ Hz, 1H, ArH), 7.25 (t, $J=7.3$ Hz, 1H, ArH), 7.20~7.14 (m, 2H, ArH), 4.43 (t, $J=7.0$ Hz, 2H, CH₂), 1.82~1.72 (m, 2H, CH₂), 1.38~1.22 (m, 2H, CH₂), 0.88 (t, $J=7.3$ Hz, 3H, CH₃); IR (KBr) ν : 3047, 1629, 1600, 1467, 1442, 1401, 1367, 1351, 748, 734 cm⁻¹; MS (ESI) m/z : 340.5 (M+H)⁺. Anal. calcd for C₂₃H₂₁N₃: C 81.39, H 6.24, N 12.38; found C 81.53, H 6.15, N 12.22.

1-(9-正己基咪唑-3-亚甲基)-2-(9-正己基咪唑-3-基)苯并咪唑(2e): 浅黄色固体, 产率 78.5%. m.p. 91.5~92.6 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ : 8.57 (s, 1H, ArH),

8.02~7.90 (m, 5H, ArH), 7.52~7.15 (m, 12H, ArH), 5.71 (s, 2H, CH₂), 4.29 (t, $J=6.9$ Hz, 4H, CH₂), 1.94~1.83 (m, 4H, CH₂), 1.42~1.27 (m, 12H, CH₂), 0.91 (t, $J=6.6$ Hz, 3H, CH₃), 0.89 (t, $J=7.2$ Hz, 3H, CH₃); IR (KBr) ν : 3053, 1630, 1601, 1491, 1456, 1444, 1346, 1332, 746, 733 cm⁻¹; MS (ESI) m/z : 631.7 (M+H)⁺. Anal. calcd for C₄₄H₄₆N₄: C 83.77, H 7.35, N 8.88; found C 84.00, H 7.23, N 8.78.

9-正己基-3-(苯并咪唑-2-基)咪唑(3e): 浅棕色固体, 产率 15.3%. m.p. 269.7~270.9 °C; ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz) δ : 12.82 (d, $J=1.2$ Hz, 1H, NH), 8.97 (d, $J=1.2$ Hz, 1H, ArH), 8.30~8.20 (m, 2H, ArH), 7.74 (d, $J=8.7$ Hz, 1H, ArH), 7.65~7.53 (m, 3H, ArH), 7.47 (t, $J=7.6$ Hz, 1H, ArH), 7.25 (t, $J=7.5$ Hz, 1H, ArH), 7.20~7.14 (m, 2H, ArH), 4.41 (t, $J=6.9$ Hz, 2H, CH₂), 1.82~1.72 (m, 2H, CH₂), 1.28~1.13 (m, 6H, CH₂), 0.78 (t, $J=6.9$ Hz, 3H, CH₃); IR (KBr) ν : 3049, 1625, 1600, 1467, 1442, 1406, 1369, 1351, 748, 735 cm⁻¹; MS (ESI) m/z : 368.5 (M+H)⁺. Anal. calcd for C₂₅H₂₅N₃: C 81.71, H 6.86, N 11.43; found C 81.60, H 6.91, N 11.50.

辅助材料(Supporting Information) 提供了 *N*-烃基咪唑-3-甲醛(化合物 1)的合成方法、标题化合物的 MS、IR 和 ¹H NMR 数据以及 ¹H NMR 谱图。这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载。

References

- [1] Singh, M.; Tandon, V. *Eur. J. Med. Chem.* **2011**, *46*, 659.
- [2] Zhan, P.; Chen, X. W.; Li, D. Y.; Fang, Z. J.; De Clercq, E.; Liu, X. Y. *Med. Chem. Comm.* **2013**, *33*, S1, E1.
- [3] Sharma, M. C.; Kohli, D.; Sharma, S.; Sharma, A. D. *Pharma Sin.* **2010**, *1*, 104.
- [4] Takahashi, K.; Hashimoto, N.; Nakama, C.; Kamata, K.; Sasaki, K.; Yoshimoto, R.; Ohyama, S.; Hosaka, H.; Maruki, H.; Nagata, Y.; Eiki, J.; Nishimura, T. *Bioorg. Med. Chem.* **2009**, *17*, 7042.
- [5] Meng, J.-P.; Geng, R.-X.; Zhou, C.-H.; Gan, L.-L. *Chin. J. New Drugs* **2009**, *18*, 1505 (in Chinese). (孟江平, 耿蓉霞, 周成合, 甘淋玲, 中国新药杂志, **2009**, *18*, 1505.)
- [6] Peng, P.; Xiong, J.-F.; Li, B.; Mo, G.-Z.; Chen, R.-H.; Wang, Z.-Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33*, 1891 (in Chinese). (彭湃, 熊金锋, 李豹, 莫广珍, 陈任宏, 汪朝阳, 有机化学, **2013**, *33*, 1891.)
- [7] Batista, R. M. F.; Costa, S. P. G.; Raposo, M. M. M. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **2013**, *259*, 33.
- [8] Park, S.; Kwon, O. H.; Kim, S.; Park, S.; Choi, M. G.; Cha, M.; Park, S. Y.; Jang, D. J. *J. Am. Chem. Sci.* **2005**, *127*, 10070.
- [9] Zhang, R.; Li, J.-T.; Fu, C.-L.; Luo, X.-T. *Mater. Rev.* **2011**, *25*, 61 (in Chinese). (张蓉, 李锦堂, 傅翠梨, 罗学涛, 材料导报, **2011**, *25*, 61.)
- [10] Wu Y.-F.; Cui, Y.-N.; Li, S.-M.; Jia, Y.-P.; Yin, J.-M. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2012**, *28*, 910 (in Chinese). (吴玉防, 崔颖娜, 李慎敏, 贾颖萍, 尹静梅, 无机化学学报,

- 2012, 28, 910.)
- [11] Pina, J.; De Melo, J. S. S.; Batista, R. M. F.; Costa, S. P. G.; Raposo, M. M. M. *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 11389.
- [12] Liu, L.-T.; Ishida, N.; Ashida, S.; Murakami, M. *Org. Lett.* **2011**, 13, 1666.
- [13] Yu, K.; Guan, S.-X.; Zhang, H.-W.; Zhou, B.-B.; Li, L. *Nat. Sci. J. Harbin Normal Univ.* **2006**, 22, 70 (in Chinese).
(于凯, 关淑霞, 张宏伟, 周百斌, 李玲, 哈尔滨师范大学自然科学学报, **2006**, 22, 70.)
- [14] Huang, B.; Tang, J.-N.; Jiang, W.; Yang, W.; Ban, X.-X.; Sun, Y.-M. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, 33, 1395 (in Chinese).
(黄斌, 唐霁楠, 蒋伟, 杨文, 班鑫鑫, 孙岳明, 有机化学, **2013**, 33, 1395.)
- [15] Boufatah, N.; Gellis, A.; Maldonado, J.; Vanelle, P. *Tetrahedron* **2004**, 60, 9131.
- [16] Lu, J.; Ge, H.-G.; Bai, Y.-J. *Chin. J. Org. Chem.* **2002**, 22, 782 (in Chinese).
(路军, 葛红光, 白银娟, 有机化学, **2002**, 22, 782.)
- [17] Lee, K. J.; Janda, K. D. *Can. J. Chem.* **2001**, 79, 1556.
- [18] Das, B.; Harish, H.; Srinivas, Y. *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 61.
- [19] Chari, M. A.; Shobha, D.; Sasaki, T. *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 5575.
- [20] Bahrami, K.; Khodaei, M. M.; Naali, F. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 6835.
- [21] Chakrabarty, M.; Mukherjee, R.; Karmakar, S.; Harigaya, Y. *Monatsh. Chem.* **2007**, 138, 1279.
- [22] Varala, R.; Nasreen, A.; Ramu, E.; Adapa, S. R. *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 69.
- [23] Yang, H.-W.; Yue, F.; Feng, S.; Wang, J.-D.; Liu, A.-H.; Chen, H.-M.; Yu, K.-B. *Chin. J. Org. Chem.* **2004**, 24, 792 (in Chinese).
(杨红伟, 岳凡, 封顺, 王吉德, 刘爱华, 陈华梅, 郁开北, 有机化学, **2004**, 24, 792.)
- [24] Lin, S.-N.; Yang, L.-H. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 4315.
- [25] Cui, L.-J.; Xiao, S.-Y.; Yang, H.-S.; Xu, P.; Cheng, F.-S.; Li, Z.-H.; Liang, R.-H.; Xia, Z.-N. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, 31, 672 (in Chinese).
(崔丽君, 肖尚友, 杨昊书, 徐盼, 程凡圣, 李正华, 梁荣辉, 夏之宁, 有机化学, **2011**, 31, 672.)

(Qin, X.)