钯催化的基于 C—H 活化合成 C-8 位芳基取代嘌呤类似物

牛红英^a 苏凌云^b 张齐齐^a 张婉娜^a 付红岩^a
李建平^b 渠桂荣^b 郭海明^{*,b}^(a) 河南科技学院化学化工学院 新乡 453003)^(b) 河南师范大学化学与化工学院 新乡 453007)

摘要 以芳基硼酸为芳基化试剂, 以 Pd(PPh₃)₄ 为催化剂, CuI 为添加剂, 哌啶为碱, 在 DMF 中于 125 °C 反应 24 h, 通过 C—H 键的活化反应, 合成了系列 C-8 位芳基取代的嘌呤类似物, 为该类化合物的合成提供了新的合成路线。

关键词 嘌呤; C—H 键活化; 芳基硼酸; 芳基化

Pt Catalyzed C—H Activation of Purines and Aryl Boric Acids to 8-Aryl Purine Analogues

Niu, Hongying^a Su, Lingyun^b Zhang, Qiqi^a Zhang, Wanna^a Fu, Hongyan^a
Li, Jianping^b Qu, Guirong^b Guo, Haiming^{*,b}^(a) School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang 453003)^(b) School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007)

Abstract C-8 aryl substituted purine analogues were successfully synthesized by direct C—H activation of purines with aryl boric acids catalyzed by Pd(PPh₃)₄ in the presence of CuI and piperidine in DMF at 125 °C for 24 h, providing a new process for the synthesis of 8-aryl purines.

Keywords purine; C—H activation; aryl boric acid; arylation

天然核苷是 DNA 和 RNA 的基本结构片段, 是基因工程的原材料, 核苷类似物是一类重要的抗病毒、抗癌药物。核苷类似物从化学结构上和天然核苷存在不同程度的相似之处, 因此在体内有可能冒充天然核苷直接或间接作用于蛋白质、核酸的生物合成, 所以对天然核苷的结构进行改造就有可能得到一系列新的抗病毒类药物^[1]。C-8 位芳基修饰的嘌呤核苷具有独特的药理活性, 最近的研究表明, C-8 位取代的嘌呤核苷及其类似物可通过芳基交换使 DNA 的代谢产物得到破坏^[2], 在低(聚)核苷酸杂交的自组装上有广泛应用^[3]。

8-芳基嘌呤类似物的合成方法有以下几个途径: (1) 以 8-溴嘌呤为原料, 通过过渡金属催化的经典的交叉偶联反应, 如 Stille、Suzuki、Heck、Kumada、Negishi 反

应等^[4], 对嘌呤及嘌呤核苷类似物进行 8 位芳基化; (2) 先通过 C—H 硼化, 在嘌呤 8 位引入硼酸酯, 再通过 Suzuki 偶联反应得到芳基化产物^[5]; (3) 通过 C—H 键的活化直接得到 8-芳基嘌呤类似物^[6,7]。传统的交叉偶联反应和硼化反应有很多的不利因素: 第一, 需要贵金属钯等催化, 或者钯/铜联合催化, 有时也需要磷配体; 第二, 要实现其反应必须对两反应物之一进行预活化处理, 一般比较困难; 第三, 反应需要的有机金属催化体系对水、空气都比较敏感, 反应条件比较苛刻, 因此通过 C—H 键的活化反应是目前合成 8-芳基嘌呤核苷类似物的研究热点。目前, 通过 C—H 键的活化进行嘌呤的 C-8 位直接芳基化所用的芳基化试剂主要为卤代芳烃^[6], 除此之外, 我们课题组^[7]于 2011 年报道了用芳基格氏试

* E-mail: ghm@htu.cn

Received November 25, 2014; revised December 29, 2014; published online January 9, 2015.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21272059, 21202039, 21472037), the Program for Science & Technology Innovation Talents in Universities of Henan Province (No. 13HASTIT013), and the National Training Programs of Innovation for Undergraduates (No. 201310467062).

国家自然科学基金(Nos. 21272059, 21202039, 21472037)、河南省高校科技创新人才支持计划(No. 13HASTIT013)、国家大学生创新训练计划(No. 201310467062)资助项目。

剂为芳基化试剂进行了嘌呤及嘌呤核苷 C-8 位的芳基化. 到目前为止, 还未见到以芳基硼酸为芳基化试剂、通过 C—H 键的活化来合成 8-芳基嘌呤类化合物的报道.

基于我们课题组近年来对嘌呤核苷类化合物的设计合成及结构修饰工作^[8], 在前面的工作基础上, 本文以芳基硼酸为芳基化试剂, 合成了系列 C-8 位芳基取代的嘌呤类似物, 为该化合物的合成提供了新的合成路线. 所有目标产物的结构均经 ¹H NMR、¹³C NMR 和 HRMS 谱图表征.

1 结果与讨论

以 6-甲氧基-9-苄基嘌呤(**1a**)和苯基硼酸(**2a**)为模板底物, 对反应的催化剂及其用量、添加物、碱及其用量、溶剂和温度等条件进行了筛选, 其结果见表 1.

首先考察了催化剂对反应的影响, 从表 1 的数据可以看出, 催化剂对反应的影响很大. 在所筛选的 5 种催化剂中, Pd(PPh₃)₄ 是最优催化剂(Entries 1~5). 将反应时间从 24 h 增加至 50 h, 并没有提高反应物的转化率(Entry 6). 增加催化剂 Pd(PPh₃)₄ 的用量, 反应物的转化率大大提高(Entry 7). 而降低添加剂 CuI 的用量或者将 CuI 换成醋酸铜, 反应物的转化率都大大降低(Entries 8~10). 一般认为加入高沸点的二级胺可以降低反应的

温度. 尝试加入了哌啶, 但用碳酸铯取代哌啶, 没有得到目标产物(Entry 11). 用二甲基亚砜(DMSO)来代替 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF), 虽然反应的转化率基本保持不变, 但产物的收率却由原来的 70%降低为 40%(Entry 12 vs. Entry 7). 降低反应温度, 转化率也大大降低(Entry 13). 我们设想在反应中加入一些氟硼酸或者邻菲罗啉能否对反应有利, 但结果不但没有促进反应, 反而抑制了反应, 没有得到目标产物(Entries 14, 15). 我们最后得出的最佳反应条件为: 以 Pd(PPh₃)₄ (10 mol%)为催化剂, 以 CuI (3 equiv.)为添加剂, 以哌啶(1.25 equiv.)为碱, 在 DMF 中于 125 °C 反应 24 h.

在最佳的反应条件之下, 我们用含有不同取代基的嘌呤化合物和苯硼酸进行反应合成了系列 8-苯基取代的嘌呤化合物 **3a**~**3f**(表 2). 由表中的数据可以看出, 随着 9 位碳链的增长, 反应收率降低(**3a** vs. **3b**, **3c** vs. **3d**). 将嘌呤 9 位的苄基换为环戊基, 产物收率保持不变(**3a** vs. **3e**). 但当嘌呤 6 位的甲氧基换为苯基时, 收率明显下降(**3a** vs. **3f**).

我们还研究了取代苯硼酸在最佳条件下与 6-甲氧基-9-苄基嘌呤的反应(表 3). 从表 3 中的数据可以看出, 带有吸电子的苯基硼酸对反应有抑制作用(**3g** vs. **3k**), 而供电子的苯基硼酸对反应的影响不大(**3g**, **3h**, **3i**, **3j**).

表 1 反应条件的优化^a

Table 1 Optimization of the reaction conditions

Entry	Cat. (mol%)	Additive (equiv.)	Solvent	Base (equiv.)	T/°C	Time/h	Conv./%
1	Pd(OAc) ₂ (5)	CuI (3)	DMF	Piperidine (2.5)	125	24	28
2	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ (5)	CuI (3)	DMF	Piperidine (2.5)	125	24	20
3	Pd(dppf) ₂ Cl ₂ (5)	CuI (3)	DMF	Piperidine (2.5)	125	24	10
4	Ni(dppp) ₂ Cl ₂ (5)	CuI (3)	DMF	Piperidine (2.5)	125	24	0
5	Pd(PPh ₃) ₄ (5)	CuI (3)	DMF	Piperidine (2.5)	125	24	60
6	Pd(PPh ₃) ₄ (5)	CuI (3)	DMF	Piperidine (2.5)	125	50	60
7	Pd(PPh ₃) ₄ (10)	CuI (3)	DMF	Piperidine (1.25)	125	24	>90 (70 ^b)
8	Pd(PPh ₃) ₄ (10)	CuI (1.5)	DMF	Piperidine (2.5)	125	24	20
9	Pd(PPh ₃) ₄ (10)	CuI (0)	DMF	Piperidine (2.5)	125	24	0
10	Pd(PPh ₃) ₄ (10)	Cu(OAc) ₂ (3)	DMF	Piperidine (2.5)	125	24	Trace
11	Pd(PPh ₃) ₄ (10)	CuI (3)	DMF	Cs ₂ CO ₃ (1.25)	125	24	0
12	Pd(PPh ₃) ₄ (10)	CuI (3)	DMSO	Piperidine (1.25)	125	24	>90 (40 ^b)
13	Pd(PPh ₃) ₄ (10)	CuI (3)	DMF	Piperidine (1.25)	100	24	35
14	Pd(PPh ₃) ₄ (10)	10 mol% CuI + phenanthroline	DMF	Piperidine (1.25)	125	24	0
15	Pd(PPh ₃) ₄ (10)	CuI (3) + fluoboric acid	DMF	Piperidine (1.25)	100	24	0

^a Reaction conditions: purine (0.25 mmol), phenylboronic acid (0.5 mmol), solvent (0.75 mL); ^b Isolated yield based on 6-methoxy-9-benzylpurine.

表 2 不同嘌呤底物和苯硼酸的反应^a

Table 2 Reactions of various purines with phenylboronic acid

^a Reaction conditions: purine (0.25 mmol), phenylboronic acid (0.5 mmol), Pd(PPh₃)₄ (10 mol%), CuI (0.75 mmol), piperidine (0.31 mmol), DMF (0.75 mL), 125 °C, 24 h; isolated yield based on 6-methoxy-9-benzylpurine.

表 3 不同取代苯硼酸和 6-甲氧基-9-苄基嘌呤的反应^a

Table 3 Reactions of various substituted phenylboronic acid with 6-methoxy-9-benzylpurine

^a Reaction conditions: 6-methoxy-9-benzylpurine (0.25 mmol), substituted phenylboronic acid (0.5 mmol), Pd(PPh₃)₄ (10 mol%), CuI (0.75 mmol), piperidine (0.31 mmol), DMF (0.75 mL), 125 °C, 24 h; isolated yield based on purine.

2 结论

我们以芳基硼酸作芳基化试剂, 以 Pd(PPh₃)₄ (10% mol)为催化剂, CuI (3 equiv.)为添加剂, 以哌啶(1.25 equiv.)为碱, 在 DMF 中于 125 °C 反应 24 h, 通过 C—H 键的活化反应, 合成了系列 C-8 位芳基取代的嘌呤类似物, 为该类化合物的合成提供了新的合成路线。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

核磁共振氢谱和碳谱采用 Bruker-DPX-400M 型核

磁共振仪, TMS 为内标, CDCl₃ 为溶剂; 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分析纯, 柱层析采用 200~300 目的柱层析硅胶。嘌呤类底物参考文献[9]方法合成。

3.2 实验方法

C-8 位芳基取代的嘌呤核苷类似物的合成步骤, 以产物 6-甲氧基-8-苄基-9-苄基嘌呤(3a)的合成为例。在 10 mL 的圆底烧瓶中加入 6-甲氧基-9-苄基嘌呤(0.25 mmol, 60.1 mg), 苯基硼酸(0.5 mmol, 61.0 mg), 四三苯基膦钯(10 mol%, 2.8 mg), 碘化亚铜(0.75 mmol, 142.8

mg), 哌啶(0.31 mmol, 77 μ L), DMF (0.75 mL). 在反应瓶中充入氮气气氛, 然后将圆底烧瓶置于 125 $^{\circ}$ C 的油浴中搅拌反应 24 h, 反应冷却至室温, 反应液加水 2 mL, 用乙酸乙酯萃取(5 mL $\times$ 3), 合并有机相, 再加水(2 mL $\times$ 3)对有机相进行反萃, 无水硫酸钠干燥 2 h, 抽滤得滤液. 经旋转蒸发仪蒸干溶剂, 柱层析纯化得 6-甲氧基-8-苯基-9-苄基嘌呤(**3a**). 同样步骤可得到目标化合物 **3b**~**3k**.

6-甲氧基-8-苯基-9-苄基嘌呤(**3a**): 白色固体, m.p. 98~100 $^{\circ}$ C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.58 (s, 1H), 7.68 (d, $J=7.2$ Hz, 2H), 7.50~7.42 (m, 3H), 7.28 (d, $J=4.8$ Hz, 3H), 7.07 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 5.56 (s, 2H), 4.23 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 160.8, 154.0, 153.3, 152.0, 136.2, 130.4, 129.3, 128.9, 128.7, 127.9, 126.5, 121.3, 54.3, 47.3. HRMS calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}$ [$\text{M}+\text{H}$] $^{+}$ 317.1402, found 317.1404.

6-甲氧基-8-苯基-9-苄乙基嘌呤(**3b**): 白色固体, m.p. 110~112 $^{\circ}$ C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.56 (s, 1H), 7.50~7.40 (m, 5H), 7.14 (t, $J=2.4$ Hz, 3H), 6.89 (s, 2H), 4.55 (t, $J=7.4$ Hz, 2H), 4.19 (s, 3H), 3.08 (t, $J=7.4$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 160.7, 153.6, 153.1, 151.6, 137.1, 130.1, 129.5, 129.1, 128.6, 126.8, 121.2, 54.1, 45.5, 35.5. HRMS calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}$ [$\text{M}+\text{H}$] $^{+}$ 331.1559, found 331.1554.

6-甲氧基-8-苯基-9-甲基嘌呤(**3c**): 黄色固体, m.p. 118~119 $^{\circ}$ C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.56 (s, 1H), 7.83 (q, $J=3$ Hz, 2H), 7.53 (t, $J=3.2$ Hz, 3H), 4.30 (s, 3H), 3.95 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 160.7, 154.0, 152.9, 151.6, 130.3, 129.3, 129.2, 128.7, 121.3, 54.2, 31.0. HRMS calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}$ [$\text{M}+\text{H}$] $^{+}$ 241.1089, found 241.1084.

6-甲氧基-8-苯基-9-乙基嘌呤(**3d**): 黄色固体, m.p. 62~64 $^{\circ}$ C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.48 (s, 1H), 7.71~7.69 (m, 2H), 7.44 (t, $J=3.2$ Hz, 3H), 4.32 (q, $J=7.2$ Hz, 2H), 4.13 (s, 3H), 1.38 (t, $J=7.2$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 160.6, 153.5, 152.6, 151.5, 130.2, 129.6, 129.0, 128.7, 121.3, 54.0, 39.2, 15.2. HRMS calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{O}$ [$\text{M}+\text{H}$] $^{+}$ 255.1246, found 255.1241.

6-甲氧基-8-苯基-9-环戊基嘌呤(**3e**): 黄色固体, m.p. 103~105 $^{\circ}$ C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.52 (s, 1H), 7.68 (t, $J=3.6$ Hz, 2H), 7.52 (t, $J=2.8$ Hz, 3H), 4.85~4.76 (m, 1H), 4.18 (s, 3H), 2.57 (q, $J=6.6$ Hz, 2H), 2.12 (t, $J=7.0$ Hz, 2H), 2.03 (q, $J=3.6$ Hz, 2H), 1.65 (d, $J=5.6$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 160.8, 153.5, 153.1, 150.8, 130.1, 129.6, 128.6, 122.0, 58.1, 53.9,

31.0, 24.8. HRMS calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}$ [$\text{M}+\text{H}$] $^{+}$ 295.1559, found 295.1554.

6-苯基-8-苯基-9-苄基嘌呤(**3f**): 白色固体, m.p. 130~132 $^{\circ}$ C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.03 (s, 1H), 8.92 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.70 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.56~7.42 (m, 6H), 7.25 (d, $J=6.4$ Hz, 3H), 7.07 (d, $J=6.8$ Hz, 2H), 5.55 (s, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 155.3, 154.6, 153.9, 152.3, 136.2, 135.9, 131.0, 130.8, 130.7, 129.9, 129.5, 129.4, 128.9, 128.9, 128.6, 127.9, 126.6, 47.1. HRMS calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{N}_4$ [$\text{M}+\text{H}$] $^{+}$ 363.1610, found 363.1607.

6-甲氧基-8-对甲氧基苯基-9-苄基嘌呤(**3g**): 黄色固体, m.p. 114~116 $^{\circ}$ C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.55 (s, 1H), 7.63 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.28 (q, $J=7.6$ Hz, 3H), 7.08 (d, $J=6.8$ Hz, 2H), 6.94 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 5.54 (s, 2H), 4.23 (s, 3H), 3.84 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 161.3, 160.6, 154.1, 153.3, 151.7, 136.3, 130.8, 128.9, 127.8, 126.4, 121.6, 121.2, 114.1, 55.3, 54.2, 47.3. HRMS calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}_2$ [$\text{M}+\text{H}$] $^{+}$ 347.1508, found 347.1505.

6-甲氧基-8-对甲基苯基-9-苄基嘌呤(**3h**): 黄色固体, m.p. 109~111 $^{\circ}$ C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.58 (s, 1H), 7.59 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.27 (q, $J=7.6$ Hz, 5H), 7.09 (d, $J=6.4$ Hz, 2H), 5.56 (s, 2H), 4.24 (s, 3H), 2.41 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 160.7, 154.0, 153.5, 151.9, 140.7, 136.3, 129.4, 129.2, 128.9, 127.8, 126.5, 126.4, 121.2, 54.2, 47.3, 21.4. HRMS calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}$ [$\text{M}+\text{H}$] $^{+}$ 331.1559, found 331.1556.

6-甲氧基-8-间二甲基苯基-9-苄基嘌呤(**3i**): 淡黄色油状物. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.58 (s, 1H), 7.29 (d, $J=10$ Hz, 5H), 7.11 (d, $J=6.0$ Hz, 3H), 5.53 (s, 2H), 4.23 (s, 3H), 2.29 (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 160.7, 154.1, 153.7, 151.9, 138.3, 136.5, 132.0, 129.0, 128.8, 127.8, 127.1, 126.7, 121.2, 107.0, 54.2, 47.4, 21.1. HRMS calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O}$ [$\text{M}+\text{H}$] $^{+}$ 345.1715, found 345.1716.

6-甲氧基-8-对乙基苯基-9-苄基嘌呤(**3j**): 淡黄色油状物. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.56 (s, 1H), 7.61 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.27 (t, $J=7.2$ Hz, 5H), 7.08 (d, $J=6.4$ Hz, 2H), 5.55 (s, 2H), 4.23 (s, 3H), 2.70 (q, $J=7.2$ Hz, 2H), 1.26 (t, $J=7.6$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 160.7, 154.0, 153.5, 151.8, 146.9, 136.3, 129.3, 128.9, 128.2, 127.8, 126.6, 126.4, 121.3, 54.2, 47.3, 28.7, 15.2. HRMS calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O}$ [$\text{M}+\text{H}$] $^{+}$ 345.1715, found 345.1714.

6-甲氧基-8-对氟苯基-9-苄基嘌呤(**3k**): 淡黄色油状物, ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.58 (s, 1H), 7.68~7.64 (m, 2H), 7.49~7.42 (m, 1H), 7.28 (t, $J=5.6$ Hz, 2H), 7.13 (t, $J=8.6$ Hz, 2H), 7.06 (t, $J=3.4$ Hz, 2H), 5.54 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 4.24 (d, $J=4.8$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 161.0, 154.2, 152.5, 152.4, 136.2, 131.6, 131.6, 129.5, 129.2, 129.1, 128.9, 128.2, 126.6, 121.4, 116.3, 116.1, 54.5, 47.5. HRMS calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{FN}_4\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 335.1308, found 335.1310.

辅助材料(Supporting Information) 化合物的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 图谱. 这些材料可以免费从本刊网站 (<http://sioc-journal.cn/>) 上下载.

References

- [1] (a) Schinazi, R. F.; Hernandez-Santiago, B. I.; Hurwitz, S. J. *Antiviral Res.* **2006**, *71*, 322.
(b) Chu, C. K. *Recent Advances in Nucleosides: Chemistry and Chemotherapy*, Elsevier, Amsterdam, **2002**.
(c) Liu, Y. J.; Guo, X. H.; Bai, P. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, *34*, 2202 (in Chinese).
(d) 刘亚君, 郭翔海, 白鹏, 有机化学, **2014**, *34*, 2202.
(e) Zhang, X. Y.; Wang, Y. Y.; Feng, D.; Fan X. S. *Chin. J. Org. Chem.* **2010**, *30*, 797 (in Chinese).
(f) 张新迎, 王洋洋, 冯东, 范学森, 有机化学, **2014**, *30*, 797.
(g) Jin, X. Y.; Xiao, Q.; Ju, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2009**, *29*, 44 (in Chinese).
(h) 靳玄烨, 肖强, 巨勇, 有机化学, **2009**, *29*, 44.
- [2] (a) Kohda, K.; Tsunomoto, H.; Kasamatsu, T.; Sawamura, F.; Tcrashima, I.; Shibutani, S. *Chem. Res. Toxicol.* **1997**, *10*, 1351.
(b) Gannett, P. M.; Powell, J. H.; Rao, R.; Shi X.; Lawson, T.; Kolar, C.; Toth, B. *Chem. Res. Toxicol.* **1999**, *12*, 297.
(c) Dai, Q.; Xu, D. W.; Lim, K.; Harvey, R. G. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 4856.
- [3] (a) Sessler, J. L.; Jayawickramarajah, J. *Chem. Commun.* **2005**, 1939.
(b) Sessler, J. L.; Lawrence, C. M.; Jayawickramarajah, J. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 314.
(c) Sessler, J. L.; Jayawickramarajah, J.; Sherman, C. L.; Brodbelt, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11460.
(d) Sessler, J. L.; Sathiosatham, M.; Brown, C. T.; Rhodes, T. A.; Wiederrecht, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3655.
(e) Gubala, V.; Betancourt, J. E.; Rivera, J. M. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4735.
- [4] (a) Wu, T. F.; Froeyen, M.; Schepers, G.; Mullens, K.; Rozenski, J.; Busson, R.; Aerschot, A. V.; Herdewijn, P. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 51.
(b) Western, E. C.; Daft, J. R.; Johnson, E. M.; Gannett, P. M.; Shaughnessy, K. H. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6767.
(c) Čapek, P.; Pohl, R.; Hocek, M. *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 2278.
(d) Collier, A.; Wagner, G. *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 4526.
- [5] Klečka, M.; Pohl, R.; Klepetářová, B.; Hocek, M. *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 866.
- [6] (a) Čerňa, I.; Pohl, R.; Klepetářová, B.; Hocek, M. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5389.
(b) Čerňa, I.; Pohl, R.; Hocek, M. *Chem. Commun.* **2007**, *47*, 4729.
(c) Sahnoun, S.; Messaoudi, S.; Peyrat, J. F.; Brion J. D.; Alami, M. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 7279.
(d) Storr, T. E.; Firth, A. G.; Wilson, K.; Darley, K.; Baumann, C. G.; Fairlamb, I. J. S. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 6125.
(e) Sahnoun, S.; Messaoudi, S.; Brion, J. D.; Alami, M. *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 4271.
- [7] Qu, G. R.; Xin, P. Y.; Niu H. Y.; Wang, D. C.; Ding, R. F.; Guo, H. M. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11140.
- [8] (a) Niu, H. Y.; Yuan, T. F.; Qu, G. R.; Li, D. Y.; Mao, R. Z.; Jin, X.; Yang, X. N.; Guo, H. M. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, *31*, 1613 (in Chinese).
(b) 牛红英, 袁腾飞, 渠桂荣, 李德阳, 毛润泽, 金鑫, 杨西宁, 郭海明, 有机化学, **2011**, *31*, 1613.
(c) Niu, H. Y.; Zhang, X. T.; Zhao, G. Y.; Li, N.; Kong, S. N.; Xia, C.; Qu, G. R.; Guo, H. M. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, *31*, 695 (in Chinese).
(d) 牛红英, 张晓婷, 赵改云, 李宁, 孔思楠, 夏超, 渠桂荣, 郭海明, 有机化学, **2011**, *31*, 695.
(e) Wang, D. C.; Niu, H. Y.; Guo, H. M.; Wei, X. J.; Ding, R. F.; Qu, G. R. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, *32*, 1072 (in Chinese).
(f) 王东超, 牛红英, 郭海明, 魏雪娇, 丁瑞芳, 渠桂荣, 有机化学, **2012**, *32*, 1072.
(g) Wang, D. C.; Niu, H. Y.; Xie, M. S.; Qu, G. R.; Wang, H. X.; Guo, H. M. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 262.
(h) Xia, R.; Niu, H. Y.; Qu, G. R.; Guo, H. M. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5546.
(i) Niu, H. Y.; Bai, S. X.; Wu, S.; Qu, G. R.; Guo, H. M. *Asian J. Org. Chem.* **2012**, *1*, 238.
(j) Liu, J. Y.; Niu, H. Y.; Wu, S.; Qu, G. R.; Guo, H. M. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9723.
(k) Meng, G.; Niu, H. Y.; Qu, G. R.; Fossey, J. S.; Li, J. P.; Guo, H. M. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9601.
- [9] (a) Huang, L. K.; Cherng, Y. C.; Cheng, Y. R.; Jang J. P.; Chao Y. L.; Cherng Y. J. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 5323.
(b) Qu, G. R.; Xin, P. Y.; Niu, H. Y.; Jin, X.; Guo, X. T.; Yang, X. N.; Guo, H. M. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 9099.

(Li, L.; Lu, Z.)