海洋天然产物 Leidelide A C(10)~C(22)片段的高效合成

任荣国^a 毛卓亚^b 魏邦国^{*,a,b} 林国强^a
 (^a 复旦大学化学系 上海 200433)
 (^b 复旦大学药学院 上海 201203)

摘要 以商品化的 *R*-香茅醇为原料, 经 Julia-Lythgoe 反应和 Sharpless 不对称双羟化等 15 步反应, 以 7.6% 的总收率建立了天然产物 Leidelide A 的关键片段 **19** 的合成方法, 所有的中间体结构均经 ¹H NMR, ¹³C NMR 和 ESI-MS 确证。

关键词 香茅醇; Leidelide A; 海洋天然产物; 大环内酯

Effective Method to C(10)~C(22) Fragment of Leidelide A

Ren, Rongguo^a Mao, Zhuoya^b Wei, Bangguo^{*,a,b} Lin, Guoqiang^a
 (^a Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)
 (^b School of Pharmacy, Fudan University, Shanghai 201203)

Abstract An enantioselective route for compound **19**, a key fragment toward the asymmetric synthesis of leidelide A, is described. This key compound **19** was synthesized through Julia-Lythgoe olefination and Sharpless asymmetric dihydroxylation in 7.6% overall yield. All intermediates were characterized by ¹H NMR, ¹³C NMR and ESI-MS spectral data.

Keywords citronellol; leidelide A; marine natural products; macrolide

海洋大环内酯作为一类重要的海洋天然产物, 具有重要生理活性。通常情况, 海洋大环内酯的含量极低且结构复杂, 尤其深海天然产物, 仅靠提取已不能满足进一步的药理学等研究需要。因此, 在过去 20 多年, 对海洋大环内酯的合成开展了大量研究, 某些结构复杂的大环内酯已成功研发为用于临床的药物。绝大多数海洋大

环内酯都具有极高的抗肿瘤活性, 其 IC₅₀ 均可达到 nmol 或 pmol, 例如: Phorboxazole B^[1], Spirastrellolide B^[2] 和 Epothilones^[3](图 1)。最为典型的要属 Epothilones, 在抗肿瘤的作用机制中, 与微管的 α,β -微管蛋白异二聚物的 β 亚单位结合, 促进微管蛋白的聚合, 且抑制它的解聚, 从而使细胞不能进行正常的有丝分裂而最终凋亡。尤

图 1 Phorboxazole A, Spirastrellolide B 和 Epothilones 的化学结构
 Figure 1 Structures of phorboxazole A, spirastrellolide and epothilones

* E-mail: bgwei1974@fudan.edu.cn

Received July 25, 2015; revised August 18, 2015; published online September 6, 2015.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21072034, 21472022, 21272041).

国家自然科学基金(Nos. 21072034, 21472022, 21272041)资助项目。

其,与紫杉醇相比,对多重耐药肿瘤细胞和耐紫杉醇的肿瘤细胞均表现出强大的抗癌活性.因而,2007年,美国食品药品监督管理局(FDA)批准了 epothilone 类似物 ix-abepilone 上市,用于晚期乳腺癌的治疗.目前,已有六个 epothilones 类似物不同程度地进入了临床试验.

Leiodelides A 和 B 是 Fencial 等^[4]2006 年从深海海绵 *Leiodermatium* 中分离得到的海洋天然产物.该类分子属于 19 元大环内酯,环外侧链部分是含有顺式双键的手性 α 羟基羧酸,环内含有一个噁唑环,且分子中有多个手性中心(图 2).遗憾的是,在结构确定中,由于分离的产物太少等原因,使 C(13)的立体化学未能确定.在体外活性试验中,Leiodelides A 和 B 均表现出了较高的活性,例如,它们均对 HCT-116 具有细胞毒性(A: $IC_{50}=2.5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, B: $IC_{50}=5.6 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).另外,Leiodelide A 对 HL-60(白血病)、NCI-H522(肺癌细胞)和 OVCAR-3(卵巢癌细胞)具有较好的抑制活性(GI_{50} 分别为: 0.26, 0.26, 0.25 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).自该分子分离以后,国内外多个课题组开展其全合成研究.2011 年,Fürstner 小组^[5a]率先完成了 Leiodelide B 及其 C(13)位立体异构体的合成,有趣的是,所合成几个目标结构的波谱数据均与分离报道的天然数据不符.接下来,Stambuli 小组^[5b]开展了 Leiodelide A 分子三个片段的合成,遗憾的是尚未实现任何片段之间的对接. Liu 小组^[5c]也探索了 Leiodelide A 分子的全合成,建立了侧链的合成方法.对于 Leiodelide A 分子的合成,其关键点在于 C(13)~C(17)片段中立体化学的高效构筑和各片段之间的有效对接.

本课题组近年来一直致力于环肽生物碱和大环内酯的多样性合成研究^[6],自 Leiodelides A, B 分离以来,我们随即开展其全合成研究^[7].在前期的合成策略中,

图 2 Leiodelides A、B 的结构
Figure 2 Structure of leiodelides A and B

本小组主要基于辅基诱导的不对称烷基化构筑 C(13)位的立体化学,路线繁琐与缺少片段有效对接方法,大大降低了合成效率.因此,为了顺利开展 Leiodelides A, B 的全合成研究工作,我们以廉价的手性源物质(chiral pool)为起始原料,高效简洁地构筑 Leiodelide A 分子中 C(13)位置的立体化学,然后采用 Julia-Lythgoe 反应转化手性醛成烯烃后,再经 Sharpless 不对称双羟化反应,高效地构筑了 Leiodelide A 分子 C(10)~C(22)片段,进而通过本小组之前的合成策略,高效地完成了 Leiodelide A 分子的关键片段 3 (Scheme 1).

1 结果与讨论

首先以 *R*-香茅醇^[8]为原料,经过 TBS 保护羟基以 95%的收率得到化合物 6.接着在 $K_2OsO_4\cdot 2H_2O/NMO$ 体系中进行双羟化^[9]以 95%的收率得到二醇 7.进而化

图式 1 Leiodelides A (1) 的逆合成分析
Scheme 1 Retrosynthetic analysis of leiodelides A (1)

合物 **7** 用 NaIO_4 氧化断裂, 然后经 NaBH_4 还原, 以两步 81% 的收率得到醇 **9**. 化合物 **9** 再分别经过苄基保护和去硅基保护基, 以两步 77% 的收率生成了化合物 **11**^[10]. 采用 *R*-香茅醇为原料, 经六步简单转化, 以 56% 的总收率合成了 Leidelide A 分子 C(10)~C(15) 手性片段 **11** (Scheme 2).

接下来, 从化合物 **11** 出发, 构筑片段 **5** 的 C(15), C(16) 的立体化学. 首先, 尝试化合物 **11** 与 2-巯基苯并噻唑经过 Mitsunobu 反应^[11] 生成硫醚, 经过氧化得到硫磺, 再通过 Julia-Lythgoe 偶联进行碳链延长^[12]. 然而, 此方法制备烯烃 **15** 的收率很低(27%). 为了提高化合物 **15** 的收率, 我们选择了 1-苯基-5-巯基四唑^[13] 进行 Mitsunobu 反应得到磺. 经过一些列氧化体系(如 Oxone 和 $\text{NaHCO}_3/m\text{-CPBA}$ ^[13c]) 探索, 最终实验结果表明, 3 equiv. 的 *m*-CPBA 能以 84% 的收率得到硫磺 **13** (Scheme 3). 接下来, 我们探索了 Julia 反应的条件, 在此反应中, 当用 LiHMDS 作碱, 以 THF, DMF 或 THF/HMPA ($V:V=4:1$) 作溶剂^[14], 分别以 61%(表 1, Entry 1)、71%(表 1, Entry 4)、21%(表 1, Entry 7) 的收率得到化合物 **15**, 但是通过 ^1H NMR 分析, 化合物 **15** 的选择性都不是很好, 选择性分别为 3:1, 3.4:1, 1.7:1, 当用 KHMDs 作碱^[15], 以 THF, DMF 或 THF/HMPA ($V:V=4:1$) 作溶剂时都不反应(表 1, Entries 3, 6, 9). 最后用 NaHMDS 作碱^[16], 分别以 THF 和 DMF 作溶剂, 以 80% 和 56% 的收率得到目标产物. 通过 ^1H NMR 判断, 选择性分别为 3:1 和 5:1(表 1, Entries 2, 5). 经过实验探索表明: 当

THF/HMPA 作溶剂, 而且体积比为 4:1 时, -78°C 下, NaHMDS 作碱, 手性醛 **7** 和硫磺反应, 以比较高的收率和选择性得到烯烃 **15**(表 1, Entry 8). 得到烯烃之后, 选择用 $\text{K}_2\text{OsO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /叔丁醇和水($V:V=1:1$) 进行氧化^[17], 尝试用底物诱导来控制 C(15)、C(16) 两个羟基的选择性, 很遗憾没有得到有选择性的化合物, 二者的比例为 1:1. 接着以 Sharpless 不对称双羟化配体为手性配体催化剂, 以计量的铁氰化钾为再氧化剂, 再加入当量的甲磺酰胺为添加剂, 用挥发性小的 $\text{K}_2\text{OsO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 代替 OsO_4 进行 Sharpless 不对称双羟化^[17b,17c], 以 85% 的收率得到目标化合物 **16**. 根据化合物的 ^1H NMR 分析, 二醇的 *dr* 值为 6:1.

化合物 **16** 经 TBS 选择性保护羟基, 以 71% 的收率得到化合物 **17**, 然后化合物 **17** 在 NaH 作碱的条件下, 经碘甲烷甲醚化, 以 71% 的收率生成了化合物 **18**. 接下来, 化合物 **18** 经催化氢化去苄基保护基后^[18], 直接进行 Dess-Martin 氧化^[19] 和 Pinnick 氧化, 三步连续操作以 72% 的总收率合成 Leidelide A 的 C(10)~C(22) 片段 **19**. 最后采用小组前期的策略进行对接^[7]. 本路线以 15 步和 7.6% 的总收率制备得到 Leidelide A 的环合前体化合物 **19** (Scheme 4).

2 结论

以商品化的 *R*-香茅醇为原料, 采用 Julia-Lythgoe 反应、Sharpless 不对称双羟化反应等反应建立了一条 Leidelide A 的 C(10)~C(22) 片段的不对称合成方法.

图式 2 手性片段 **11** 的合成
Scheme 2 The synthesis of chiral fragment **11**

图式 3 化合物 **16** 的合成
Scheme 3 The synthesis of compound **16**

表 1 Julia 反应的条件优化
Table 1 Julia reaction conditions

Entry	Solvent	Base	Yield ^a /%	E : Z ^c
1	THF	LiHMDS	61	3 : 1
2	THF	NaHMDS	80	3 : 1
3	THF	KHMDS	N.R. ^b	N.R. ^b
4	DMF	LiHMDS	71	3.4 : 1
5	DMF	NaHMDS	56	5 : 1
6	DMF	KHMDS	N.R. ^b	N.R. ^b
7	THF/HMPA (V : V=4 : 1)	LiHMDS	21	1.7 : 1
8	THF/HMPA (V : V=4 : 1)	NaHMDS	62	16 : 1
9	THF/HMPA (V : V=4 : 1)	KHMDS	N.R. ^b	N.R. ^b

^a Isolated yield. ^b No reaction. ^c E/Z was determined by ¹H NMR.

图式 4 化合物 19 的合成

Scheme 4 The synthesis of compound 19

从 *R*-香茅醇算起, 共经 15 步反应, 以 7.6% 的总产率合成了 Leiodelide A 的 C(10)~C(22) 片段。该方法的建立, 为进一步合成 Leiodelide A 分子奠定了基础。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

红外谱图以 Nicolet-FT-IR360 傅立叶变换红外光谱仪, CH₂Cl₂ 液膜法测定; 核磁谱图以 MERCURY-400 型核磁共振仪测定, TMS 为内标, CDCl₃ 为溶剂; 高分辨质谱以 HP6890/5973 型质谱仪测定, ESI 光源; 旋光采用 Perkin-Elmer 241M 型自动旋光仪进行测定。

柱层析所用吸附剂为烟台江友公司开发生产的硅胶, 300~400 目, 洗脱剂为不同体积比例的石油醚(沸程为 60~90 °C)和乙酸乙酯的混合溶剂或者二氯甲烷与甲醇混合溶剂。用于反应的溶剂均经过重蒸处理; 石油醚、乙酸乙酯、二氯甲烷和甲醇等柱层析和后处理用溶剂均为市售分析纯化学试剂。

3.2 (S)-叔丁基[(3,7-二甲基辛-6-烯-1-基)氧基]-二甲基硅烷(6)的合成

将 *R*-香茅醇(3.0 g, 19.2 mmol)溶于干燥的 *N,N*-二甲基甲酰胺(30 mL)中, 然后依次加入咪唑(2.62 g, 38.5 mmol), TBSCl (4.36 g, 28.9 mmol)和 DMAP (235 mg,

1.92 mmol), 0 °C 搅拌 24 h 后, 加入饱和氯化铵淬灭反应, 加水稀释, 用乙酸乙酯萃取三次, 合并有机相, 有机相用饱和食盐水洗涤, 硫酸镁干燥, 过滤, 浓缩后所得的残留物经硅胶柱层析(石油醚)得到无色油状液体 **6** (4.93 mg, 95%). [α]_D²⁵ -1.7 (*c* 1.56, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.12~5.08 (m, 1H), 3.67~3.61 (m, 2H), 2.02~1.94 (m, 2H), 1.69~1.67 (m, 3H), 1.60 (s, 3H), 1.57~1.54 (m, 2H), 1.36~1.31 (m, 2H), 1.22~1.13 (m, 1H), 0.89~0.87 (m, 12H), 0.05 (s, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 131.0, 124.9, 61.5, 39.9, 37.2, 29.1, 25.9, 25.7, 25.5, 19.6, 18.3, 17.6, -5.3; IR (film) $\nu_{\max}$: 2955, 2927, 2857, 1471, 1462, 1377, 1361, 1253, 1094, 938 cm⁻¹.

3.3 (6S)-8-(叔丁基二甲硅烷基)氧基-2,6-二甲基辛烷-2,3-二醇(7)的合成

将化合物 **6** (4.93 g, 18.3 mmol)溶于叔丁醇和水 (V : V=1 : 1, 40 mL)中, 加入 K₂OsO₄·2H₂O (70 mg, 1.83 mmol), *N*-甲基吗啉氧化物(NMO·H₂O, 7.4 g, 54.8 mmol), 0 °C 搅拌 24 h, 加入 1.5 g/mmol 的亚硫酸钠, 搅拌 30 min 后, 加水稀释, 用乙酸乙酯萃取三次, 合并有机相, 有机相用饱和食盐水洗涤, 硫酸镁干燥, 过滤, 浓缩后所得的残留物经硅胶柱层析[V(乙酸乙酯) : V(石

油醚)=1:2]得到无色油状液体 **7** (5.27 g, 95%). $[\alpha]_D^{25}$ -1.8 (*c* 1.18, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 3.71~3.62 (m, 1H), 3.37~3.32 (m, 1H), 2.34 (dd, *J*=20.0, 4.0 Hz, 1H), 2.15 (d, *J*=12.0 Hz, 1H), 1.88 (s, 1H), 1.65~1.52 (m, 3H), 1.48~1.26 (m, 4H), 1.22 (s, 2H), 1.17 (s, 2H), 0.92~0.90 (m, 12H), 0.06~0.04 (m, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 79.1, 78.7, 73.2, 73.2, 61.4, 61.4, 39.9, 39.6, 34.3, 33.9, 29.7, 29.3, 29.1, 29.0, 26.5, 25.9, 23.2, 19.8, 19.6, 18.3, -5.3; IR (film) $\nu_{\max}$: 3398, 2953, 2928, 2857, 1462, 1383, 1361, 1254, 1093, 1005, 988 cm⁻¹. HRMS (ESI) calcd for C₁₆H₃₆O₃SiNa [M+Na]⁺ 327.2331, found 327.2324.

3.4 (S)-6-(叔丁基二甲硅烷基)氧基-4-甲基己-1-醇(9)的合成

将化合物 **7** (1.53 g, 5.03 mmol)溶于四氢呋喃(20 mL)和pH=7磷酸缓冲液(20 mL)中,加入NaIO₄ (3.23 g, 15.1 mmol), 0 °C搅拌4 h,反应完毕后,加水稀释,用乙酸乙酯萃取三次,合并有机相,有机相用饱和食盐水洗涤,硫酸镁干燥,过滤,浓缩后所得的残留物无需柱纯化,备用。

将上述液体(1.22 g, 5.0 mmol)溶于无水甲醇(30 mL),置换气体后于0 °C下分三次加入NaBH₄ (380 mg, 10 mmol),搅拌2 h后,加水淬灭反应,用乙酸乙酯萃取三次,合并有机相,有机相用饱和食盐水洗涤,硫酸镁干燥,过滤,浓缩后所得的残留物经硅胶柱层析[V(乙酸乙酯):V(石油醚)=1:2]得到无色油状液体 **9** (1.07 g, 81%, 两步收率). $[\alpha]_D^{25}$ -0.09 (*c* 1.09, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 3.72~3.60 (m, 4H), 1.68~1.52 (m, 5H), 1.44~1.33 (m, 3H), 1.25~1.17 (m, 1H), 0.93~0.90 (m, 12H), 0.06~0.04 (m, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 63.3, 61.4, 39.8, 33.0, 30.2, 29.3, 25.9, 19.7, 18.3, -5.3; IR (film) $\nu_{\max}$: 3342, 2953, 2928, 2857, 1471, 1462, 1387, 1253, 1094, 938 cm⁻¹; HRMS (ESI) calcd for C₁₃H₃₁O₂Si 247.2093, found 247.2089.

3.5 (S)-[(6-苄氧基-3-甲基己基)氧基](叔丁基)二甲硅烷(10)的合成

将NaH (60%, 432 mg, 10.8 mmol)溶于干燥的*N,N*-二甲基甲酰胺中,缓缓加入化合物 **10** (1.2 g, 5.4 mmol), 0 °C下搅拌1 h后,在氮气保护下缓缓加入溴化苄(0.77 mL, 6.48 mmol),常温下搅拌24 h,加入饱和氯化铵淬灭反应,加水稀释,用乙酸乙酯萃取三次,合并有机相,有机相用饱和食盐水洗涤,硫酸镁干燥,过滤,浓缩后所得的残留物经硅胶柱层析[V(乙酸乙酯):V(石油醚)=1:80]得到无色油状液体 **10** (1.39 g, 85%). $[\alpha]_D^{25}$ -3.6 (*c* 0.89, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ :

7.40~7.31 (m, 5H), 4.56 (brs, 2H), 3.74~3.64 (m, 2H), 3.53~3.49 (m, 2H), 1.74~1.59 (m, 4H), 1.46~1.36 (m, 2H), 1.32~1.21 (m, 1H), 0.95~0.93 (m, 12H), 0.10 (s, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 138.2, 127.9, 127.2, 128.0, 72.4, 70.3, 60.9, 39.4, 32.9, 28.9, 26.8, 25.5, 19.1, 17.9, -5.7; IR (film): $\nu_{\max}$ 3372, 2930, 1637, 1462, 1264, 1090, 895 cm⁻¹.

3.6 (R)-6-苄氧基-3-甲基己-1-醇(11)的合成

将化合物 **10** (1.11 g, 3.30 mmol)溶于干燥的甲醇(15 mL)中, 0 °C下搅拌,氮气保护加入樟脑磺酸(153 mg, 0.66 mmol),搅拌1 h,用饱和氯化铵淬灭反应,加水稀释,用乙酸乙酯萃取三次,合并有机相,有机相用饱和食盐水洗涤,硫酸镁干燥,过滤,浓缩后所得的残留物经硅胶柱层析[V(乙酸乙酯):V(石油醚)=1:4]得到无色油状液体 **11** (660 mg, 90%). $[\alpha]_D^{25}$ -5.1 (*c* 1.41, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.39~7.29 (m, 5H), 4.50 (brs, 2H), 3.72~3.65 (m, 2H), 3.50~3.47 (m, 2H), 1.71~1.61 (m, 4H), 1.50 (brs, 1H), 1.45~1.40 (m, 2H), 1.29~1.23 (m, 1H), 0.90 (d, *J*=6.4 Hz, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 138.5, 128.2, 127.5, 127.4, 72.8, 70.5, 60.9, 39.7, 33.3, 29.2, 27.0, 19.4; IR (film) $\nu_{\max}$: 3416, 3030, 2928, 2855, 1633, 1496, 1454, 1362, 1205, 1098, 1028, cm⁻¹; HRMS (ESI) calcd for C₁₄H₂₂O₂Na 245.1517, found 245.1519.

3.7 (S)-5-[(6-苄氧基-3-甲基己基)磺酰基]-1-苯基-1*H*-四唑(13)的合成

将化合物 **11** (620 mg, 2.8 mmol)、三苯基膦(878 mg, 3.4 mmol)和1-苯基5-巯基四唑(597 mg, 3.35 mmol)溶于干燥的四氢呋喃(40 mL)中, 0 °C下搅拌5 min,氮气保护下加入偶氮二甲酸二乙酯(583 mg, 3.4 mmol),搅拌4 h后,用饱和氯化铵淬灭反应,加水稀释,用乙酸乙酯萃取三次,合并有机相,有机相用饱和食盐水洗涤,硫酸镁干燥,过滤,浓缩后所得的残留物经硅胶柱层析[V(乙酸乙酯):V(石油醚)=1:10]得到无色油状液体 **12** (900 mg, 84%). $[\alpha]_D^{25}$ +2.3 (*c* 1.11, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.58~7.55 (m, 5H), 7.34~7.26 (m, 5H), 4.50 (brs, 2H), 3.49~3.42 (m, 3H), 3.38~3.33 (m, 1H), 1.86~1.80 (m, 1H), 1.69~1.56 (m, 4H), 1.48~1.40 (m, 1H), 1.30~1.22 (m, 1H), 0.95 (d, *J*=6.8 Hz, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 154.5, 138.6, 133.8, 130.1, 129.9, 128.4, 127.6, 123.9, 72.9, 70.5, 36.0, 32.9, 32.1, 31.3, 27.1, 19.1; IR (film) $\nu_{\max}$: 3032, 2925, 2852, 1595, 1499, 1454, 1384, 1315, 1276, 1242, 1092, 1053 cm⁻¹; HRMS (ESI) calcd for C₂₁H₂₆N₄OSNa [M+Na]⁺ 405.1725, found 405.1722.

将硫醚(880 mg, 2.3 mmol)溶于干燥的二氯甲烷中, 0 °C下搅拌, 在氮气保护下加入间氯过氧苯甲酸(2.0 g, 11.5 mmol, 85%), 搅拌过夜, 反应完成后加入饱和硫代硫酸钠和碳酸氢钠溶液, 搅拌 30 min 后, 加水稀释, 用乙酸乙酯萃取三次, 合并有机相, 有机相用饱和食盐水洗涤, 硫酸镁干燥, 过滤, 浓缩后所得的残留物经硅胶柱层析[$V(\text{乙酸乙酯}) : V(\text{石油醚}) = 1 : 10$]得到无色油状液体 **13** (900 mg, 84%). $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 3.0$ (c 0.96, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.70~7.58 (m, 5H), 7.34~7.25 (m, 5H), 4.52 (brs, 2H), 3.79~3.65 (m, 2H), 3.50~3.47 (m, 2H), 2.01~1.92 (m, 1H), 1.81~1.76 (m, 1H), 1.68~1.58 (m, 3H), 1.49~1.40 (m, 1H), 1.33~1.24 (m, 1H), 0.96 (d, $J=6.8$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 153.5, 138.5, 133.1, 131.5, 129.7, 128.4, 127.7, 127.6, 125.1, 73.0, 70.2, 54.3, 32.8, 31.8, 28.4, 27.0, 19.1; IR (film) ν_{max} : 3034, 2923, 2852, 1593, 1496, 1454, 1383, 1338, 1150, 1098, 1042 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_3\text{SNa} [\text{M}+\text{Na}]^+$ 437.1623, found 437.1612.

3.8 (R)-4-[(S,E)-7-苄氧基-4-甲基庚-1-烯-1-基]-2,2-二甲基-1,3-二氧戊环(15)的合成

将化合物 **13** (880 mg, 2.3 mmol)溶于干燥的四氢呋喃和六甲基磷酰胺(30 mL, $V : V = 4 : 1$)中, -78 °C下搅拌 5 min, 氮气保护下加入 NaHMDS (2 mol·L $^{-1}$ in THF, 1.3 mL, 2.6 mmol), 搅拌 1 h 后, 加入化合物 **14**, 继续搅拌 3 h, 缓缓升至室温, 搅拌过夜, 加入饱和氯化铵溶液淬灭反应, 加水稀释, 用乙酸乙酯萃取三次, 合并有机相, 有机相用饱和食盐水洗涤, 硫酸镁干燥, 过滤, 浓缩后所得的残留物经硅胶柱层析[$V(\text{乙酸乙酯}) : V(\text{石油醚}) = 1 : 20$]得到无色油状液体 **14** (419 mg, 62%). $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 7.0$ (c 0.98, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.34~7.26 (m, 5H), 5.79~5.71 (m, 1H), 5.42 (dd, $J=15.2, 8.0$ Hz, 1H), 4.50~4.44 (m, 3H), 4.06~4.03 (m, 1H), 3.57~3.55 (m, 1H), 3.47~3.43 (m, 2H), 2.12~2.06 (m, 1H), 1.91~1.85 (m, 1H), 1.68~1.56 (m, 2H), 1.53~1.47 (m, 1H), 1.42~1.38 (m, 6H), 1.25~1.11 (m, 1H), 0.87~0.86 (m, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 138.7, 134.2, 128.7, 128.4, 127.5, 127.5, 109.0, 72.9, 70.7, 69.5, 69.4, 39.7, 33.0, 32.9, 32.7, 27.3, 26.8, 26.0, 19.5, 19.4; IR (film) ν_{max} : 3034, 2926, 2869, 1633, 1586, 1454, 1379, 1215, 1156, 1099, 1059 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{Na} [\text{M}+\text{Na}]^+$ 341.2093, found 341.2094.

3.9 (1R,2S,4S)-7-苄氧基-1-[(S)-2,2-二甲基-1,3-二氧戊环-4-基]-4-甲基庚烷-1,2-二醇(16)的合成

将化合物 **15** (550 mg, 1.73 mmol)溶于叔丁醇和水 (30 mL, $V : V = 1 : 1$)中, 依次加入亚铁氰化钾

$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (1.71 g, 5.19 mmol)、碳酸钾 K_2CO_3 (716 mg, 5.19 mmol)、(DHQ) $_2$ -PHAL (67 mg, 0.086 mmol)、钨酸钾 $\text{K}_2\text{OsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (19 mg, 0.052 mmol)和甲磺酰胺 $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ (164 mg, 1.73 mmol), 0 °C搅拌 24 h 后, 加入 1.5 g/mol 的亚硫酸钠, 继续搅拌 30 min, 加水稀释, 用乙酸乙酯萃取三次, 合并有机相, 有机相用饱和食盐水洗涤, 硫酸镁干燥, 过滤, 浓缩后所得的残留物经硅胶柱层析[$V(\text{乙酸乙酯}) : V(\text{石油醚}) = 1 : 2$]得到无色油状液体 **16** (517 mg, 85%). $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 1.9$ (c 1.0, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.34~7.26 (m, 5H), 4.52 (brs, 2H), 4.14~4.03 (m, 2H), 3.95~3.92 (m, 1H), 3.85~3.82 (m, 1H), 3.50~3.46 (m, 2H), 2.52~2.50 (m, 1H), 2.31~2.29 (m, 1H), 1.71~1.56 (m, 3H), 1.49~1.46 (m, 2H), 1.42~1.36 (m, 6H), 1.23~1.13 (m, 1H), 0.94~0.91 (m, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 138.5, 128.4, 127.7, 127.6, 109.0, 73.4, 72.9, 70.7, 70.6, 68.6, 68.3, 40.8, 32.9, 29.2, 27.0, 26.7, 25.4, 25.3, 20.2; IR (film) ν_{max} : 3412, 3038, 2930, 2855, 1633, 1557, 1454, 1370, 1254, 1215, 1155, 1065 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_5\text{Na} [\text{M}+\text{Na}]^+$ 375.2147, found 375.2137.

3.10 (1R,2S,4S)-7-苄氧基-1-(叔丁基二甲基甲硅烷基)氧基-1-[(S)-2,2-二甲基-1,3-二氧戊环-4-基]-4-甲基庚-2-醇(17)的合成

将化合物 **16** (550 mg, 1.73 mmol)溶于干燥的 N,N -二甲基甲酰胺(10 mL)中, 然后依次加入咪唑(230 mg, 3.38 mmol), TBSCl (638 mg, 4.23 mmol)和 DMAP (41 mg, 0.34 mmol), 0 °C搅拌 24 h 后, 加入饱和氯化铵淬灭反应, 加水稀释, 用乙酸乙酯萃取三次, 合并有机相, 有机相用饱和食盐水洗涤, 硫酸镁干燥, 过滤, 浓缩后所得的残留物经硅胶柱层析[$V(\text{乙酸乙酯}) : V(\text{石油醚}) = 1 : 10$]得到无色油状液体 **17** (559 mg, 71%). $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 12.3$ (c 0.65, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.34~7.26 (m, 5H), 4.52 (brs, 2H), 4.16~4.12 (m, 1H), 4.09~4.04 (m, 1H), 4.01~3.96 (m, 1H), 3.90~3.85 (m, 1H), 3.49~3.46 (m, 2H), 3.32~3.27 (m, 1H), 2.40~2.35 (m, 1H), 1.83~1.76 (m, 1H), 1.64~1.59 (m, 4H), 1.37~1.32 (m, 8H), 1.29~1.22 (m, 1H), 1.16~1.09 (m, 1H), 0.91~0.90 (m, 12H), 0.07~0.01 (m, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 138.7, 128.4, 127.6, 127.5, 109.1, 75.3, 72.9, 72.6, 70.6, 68.9, 67.9, 40.7, 34.5, 29.4, 27.2, 26.9, 25.9, 25.3, 19.2, 18.0, $-4.2, -4.8$; IR (film) ν_{max} : 3420, 3036, 2929, 2855, 1634, 1558, 1454, 1381, 1370, 1255, 1214, 1062 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{O}_5\text{SiNa} [\text{M}+\text{Na}]^+$ 489.3012, found 489.3005.

3.11 {(1*R*,2*S*,4*S*)-7-苄氧基-1-[(*S*)-2,2-二甲基-1,3-二氧戊环-4-基]-2-甲氧基-4-甲基庚基)氧基}(叔丁基)二甲基硅烷(**18**)的合成

将 NaH (60%, 55 mg, 1.38 mmol) 溶于干燥的 *N,N*-二甲基甲酰胺中, 缓缓加入化合物 **17** (215 mg, 0.46 mmol), 0 °C 下搅拌 1 h 后, 在氮气保护下缓缓加入碘甲烷 (0.14 mL, 2.31 mmol), 滴加完毕后, 搅拌过夜, 用饱和氯化铵淬灭反应, 加水稀释, 用乙酸乙酯萃取三次, 合并有机相, 有机相用饱和食盐水洗涤, 硫酸镁干燥, 过滤, 浓缩后所得的残留物经硅胶柱层析 [*V*(乙酸乙酯) : *V*(石油醚) = 1 : 20] 得到无色油状液体 **18** (157 mg, 71%). $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -15.4$ (*c* 0.76, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.36~7.34 (m, 5H), 4.53 (brs, 2H), 4.28~4.24 (m, 1H), 4.00~3.92 (m, 2H), 3.91~3.87 (m, 1H), 3.50~3.44 (m, 5H), 3.39~3.37 (m, 1H), 1.70~1.49 (m, 4H), 1.42 (s, 3H), 1.34 (s, 3H), 1.19~1.17 (m, 1H), 1.12~1.05 (m, 1H), 0.92~0.89 (m, 12H), 0.07~0.04 (m, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 138.6, 128.4, 127.6, 127.5, 107.9, 82.5, 75.7, 72.9, 70.8, 70.2, 65.7, 60.3, 40.4, 33.5, 29.3, 27.1, 26.5, 26.0, 25.0, 20.1, 18.1, -4.3, -4.4; IR (film) ν_{max} : 2927, 2850, 1633, 1454, 1379, 1368, 1256, 1211, 1160, 1102, 1067 cm⁻¹; HRMS (ESI) calcd for C₂₇H₄₈O₅SiNa [M+Na]⁺ 503.3169, found 503.3152.

3.12 (4*S*,6*S*,7*R*)-7-(叔丁基二甲基硅烷基)氧基-7-[(*S*)-2,2-二甲基-1,3-二氧戊环-4-基]-6-甲氧基-4-甲基庚酸(**19**)的合成

将化合物 **18** (280 mg, 0.58 mmol) 置于干燥的圆底烧瓶 (100 mL) 中, 加入 Pd/C (28 mg, 10 wt%) 和 20% Pd(OH)₂ (28 mg, 10 wt%), 置换气体后加入甲醇 (60 mL), 再次置换气体后通入 H₂, 常温下搅拌 4 h 后, 硅胶漏斗过滤并用乙酸乙酯洗涤三次, 浓缩后所得的残留物经硅胶柱层析 [*V*(乙酸乙酯) : *V*(石油醚) = 1 : 2] 得到无色油状液体 (205 mg, 90%). $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -15.8$ (*c* 0.93, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 4.29~4.25 (m, 1H), 4.02~3.93 (m, 2H), 3.92~3.87 (m, 1H), 3.65~3.62 (m, 2H), 3.50 (s, 3H), 3.40~3.36 (m, 1H), 1.67~1.50 (m, 4H), 1.42 (s, 3H), 1.39~1.22 (m, 2H), 1.34 (s, 3H), 1.22~1.16 (m, 1H), 1.13~1.06 (m, 1H), 0.93~0.80 (m, 12H), 0.08~0.05 (m, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 107.9, 82.4, 75.6, 70.2, 65.6, 63.3, 60.3, 40.4, 33.1, 30.1, 29.3, 26.5, 26.0, 25.0, 20.2, 18.1, -4.3, -4.4; IR (film) ν_{max} : 3421, 2929, 2856, 1633, 1462, 1380, 1255, 1212, 1160, 1063 cm⁻¹; HRMS (ESI) calcd for C₂₀H₄₂O₅SiNa [M+Na]⁺ 413.2699, found 413.2684.

将上述醇 (156 mg, 0.4 mmol) 溶于 10 mL 二氯甲烷,

加入 Dess-Martin 氧化剂 (204 mg, 0.48 mmol), 常温下搅拌, TLC 检测原料反应完全, 加入饱和碳酸氢钠搅拌 30 分钟, 二氯甲烷萃取三次, 饱和食盐水洗涤一次, 无水硫酸镁干燥, 过滤, 浓缩, 待用.

将以上化合物中溶于叔丁醇和 2-甲基-2-丁烯 (*V* : *V* = 1 : 1, 10 mL), 加入亚氯酸钠 NaClO₂ (80%, 156 mg, 1.74 mmol) 和磷酸二氢钠 NaH₂PO₄ (271 mg, 1.74 mmol) 的水溶液 (5 mL), 搅拌过夜, 反应完成后, 用乙酸乙酯萃取三次, 合并有机相, 有机相用饱和食盐水洗涤, 硫酸镁干燥, 过滤, 浓缩后所得的残留物经硅胶柱层析 [*V*(CH₃OH) : *V*(DCM) = 1 : 30] 的无色油状液体 **19** (187 mg, 80%). $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -14.2$ (*c* 1.33, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 4.29~4.24 (m, 1H), 4.02~3.94 (m, 2H), 3.92~3.87 (m, 1H), 3.49 (s, 3H), 3.39~3.37 (m, 1H), 2.40~2.33 (m, 2H), 1.72~1.64 (m, 3H), 1.50~1.44 (m, 1H), 1.42 (s, 3H), 1.34 (s, 3H), 1.14~1.05 (m, 1H), 0.93~0.92 (m, 3H), 0.90~0.89 (m, 9H), 0.10~0.06 (m, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 179.5, 107.9, 82.4, 75.6, 70.1, 65.7, 60.3, 40.1, 31.7, 31.4, 28.9, 26.5, 25.9, 25.0, 19.8, 18.1, -4.4, -4.3; IR (film) ν_{max} : 2955, 2930, 2857, 1711, 1634, 1463, 1381, 1256, 1214, 1160, 1099, 1066 cm⁻¹; HRMS (ESI) calcd for C₂₀H₄₀O₆SiNa [M+Na]⁺ 427.2492, found 427.2487.

3.13 (2*E*,4*S*,5*R*,6*E*)-烯丙基-5-叔丁基二甲基甲硅烷氧基-7-[(*S*)-2-[(3*R*,5*S*,6*R*)-6-叔丁基二甲基甲硅烷氧基-6-[(*S*)-2,2-二甲基-1,3-二氧戊环-4-基]-5-甲氧基-3-甲基己基]-4,5-二氢噁唑-4-基]-4-甲基-2,6-二烯酸酯(**20**)的合成

化合物 **20** 参考文献[7]方法合成, 为无色油状物. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -12.2$ (*c* 0.21, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.05 (dd, *J* = 16.0, 7.2 Hz, 1H), 6.00~5.93 (m, 1H), 5.84 (dd, *J* = 15.8, 1.3 Hz, 1H), 5.37~5.33 (m, 2H), 5.26 (dd, *J* = 15.6, 1.2 Hz, 1H), 4.66~4.65 (m, 2H), 4.59~4.54 (m, 1H), 4.36 (m, 1H), 4.31~4.26 (m, 2H), 4.04~3.96 (m, 2H), 3.94~3.88 (m, 2H), 3.51~3.50 (m, 3H), 3.39~3.37 (m, 1H), 2.50~2.45 (m, 1H), 2.37~2.30 (m, 2H), 1.69~1.63 (m, 8H), 1.59~1.57 (m, 4H), 1.44 (s, 3H), 1.36 (s, 3H), 1.17~1.06 (m, 2H), 1.08~1.06 (m, 3H), 0.97~0.96 (m, 3H), 0.91~0.88 (m, 21H), 0.11~0.02 (m, 12H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 168.9, 166.3, 151.8, 135.5, 132.4, 128.7, 120.7, 117.9, 107.9, 82.4, 75.6, 71.9, 70.9, 70.1, 65.7, 64.9, 60.3, 43.4, 40.2, 33.4, 29.4, 26.5, 26.0, 25.8, 25.6, 25.0, 19.7, 18.1, 13.7, 12.7, -4.2, -4.4, -4.9; IR (film) ν_{max} : 3416, 2923, 1714, 1649, 1586, 1557, 1462, 1382, 1258, 1039 cm⁻¹; HRMS (ESI) calcd for

$\text{C}_{40}\text{H}_{75}\text{NO}_8\text{Si}_2 [\text{M}+\text{H}]^+$ 752.4953, found 752.4930.

辅助材料(Supporting Information) 合成产物的 ^1H NMR 和 ^{13}C 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] (a) Evans, D. A.; Cee, V. J.; Smith, T. E.; Fitch, D. M.; Cho, P. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 2533.
(b) Li, D. R.; Zhang, D. H.; Sun, C. Y.; Zhang, J. W.; Yang, L.; Chen, J.; Liu, B.; Su, C.; Zhou, W. S.; Lin, G. Q. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1185.
(c) Lucas, B. S.; Gopalsamuthiram, V.; Burke, S. D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 769.
- [2] (a) Suzuki, M.; Ueoka, R.; Takada, K.; Okada, S.; Ohtsuka, S.; Ise, Y.; Matsunaga, S. *J. Nat. Prod.* **2012**, *75*, 1192.
(b) Chen, J. L. Y.; Brimble, M. A. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 9417.
- [3] (a) Gerth, K.; Bedorf, N.; Höfle, G.; Irschik, H.; Reichenbach, H. *J. Antibiot.* **1996**, *49*, 560.
(b) Höfle, G.; Bedorf, N.; Steinmetz, H.; Schomburg, D.; Gerth, K.; Reichenbach, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 1567.
(c) Nicolaou, K. C.; Ninkovic, S.; Sarabia, F.; Vourloumis, D.; He, Y.; Vallberg, H.; Finlay, M. R. V.; Yang, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7974.
(d) Harrison, M.; Swanton, C. *Expert. Opin. Invest. Drugs* **2008**, *17*, 523.
(e) Wang, J.; Sun, B. F.; Cui, K.; Lin, G. Q. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 6354.
- [4] Sandler, J. S.; Colin, P. L.; Kelly, M.; Fencial, W. J. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7245.
- [5] (a) Larivée, A.; Unger, J. B.; Thomas, M.; Wirtz, C.; Dubost, C.; Handa, S.; Fürstner, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 304.
(b) Chellat, M. F.; Proust, N.; Lauer, M. G.; Stambuli, J. P. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3246.
(c) Zhang, X.; Liu, J.; Sun, X.; Du, Y. G. *Tetrahedron* **2013**, *69*, 1553.
- [6] (a) Liu, R. C.; Huang, W.; Ma, J. Y.; Wei, B. G.; Lin, G. Q. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 4046.
(b) Ma, J. Y.; Xu, L. F.; Huang, W. F.; Wei, B. G.; Lin, G. Q. *Synlett* **2009**, 1307.
(c) Huang, W. F.; Li, Q. R.; Chao, L. M.; Lei, X. S.; Wei, B. G. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 4317.
(d) Ma, J. Y.; Huang, W.; Wei, B. G. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 4589.
(e) Zhou, Q. R.; Wei, X. Y.; Li, Y. Q.; Huang, D. F.; Wei, B. G. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 4799.
(f) Huang, W.; Ren, R. G.; Dong, H. Q.; Wei, B. G.; Lin, G. Q. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 10747.
(g) Feng, T.; Si, C. M.; Liu, R. C.; Fan, X.; Wei, B. G. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33*, 1291 (in Chinese).
(冯涛, 司长梅, 刘如成, 范翔, 魏邦国, 有机化学, **2013**, *33*, 1291.)
(h) Si, C. M.; Huang, W.; Du, Z. T.; Wei, B. G.; Lin, G. Q. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 4328.
(i) Ren, R. G.; Ma, J. Y.; Mao, Z. Y.; Liu, Y. W.; Wei, B. G. *Chin. Chem. Lett.* **2015**, *26*, 1209.
- [7] Ren, R. G.; Li, M.; Si, C. M.; Mao, Z. Y.; Wei, B. G. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 6903.
- [8] (a) Burke, L. T.; Dixon, D. J.; Ley, S. V.; Rodriguez, F. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 274.
(b) Inoue, A.; Kanematsu, M.; Yoshida, M.; Shishido, K. *Org. Lett.* **2011**, *50*, 3246.
- [9] Liang, B.; Negishi, E. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 193.
- [10] (a) Simmer, R. P.; Moody, D. B.; Feringa, B. L.; Minnaard, A. J. *Am. Chem. Soc.* **2001**, *128*, 4546.
(b) Jong, A. D.; Arce, E. C.; Cheng, T. Y.; Summeren, R. P.; Feringa, B. L.; Dudkin, V.; Crich, D.; Matsunaga, I.; Minnaard, A. J.; Moody, D. B. *Chem. Biol.* **2007**, *14*, 1232.
- [11] Mitsunobu, O.; Yamada, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1967**, *40*, 2380.
- [12] Julia, M.; Paris, J. M. *Tetrahedron Lett.* **1973**, *14*, 4833.
- [13] (a) Lu, J. P.; Ma, J. P.; Xie, X. G.; Chen, B.; She, X. G.; Pan, X. F. *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 1066.
(b) Smith, A. B. III; Brandt, B. M. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1685.
(c) Liu, P.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10772.
- [14] Izgu, E. C.; Burns, A. C.; Hoye, T. R. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 703.
- [15] Gollner, A.; Mulzer, J. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4701.
- [16] Aïssa, C. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 360.
- [17] (a) Hentges, S. G.; Sharpless, K. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4263.
(b) Sharpless, K. B.; Amberg, W.; Bennani, Y. L.; Crispino, G. A.; Hartung, J.; Jeong, K. S.; Kwong, H. L.; Morikawa, K.; Wang, Z. M.; Xu, D. Q.; Zhang, X. L. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2768.
(c) Armstrong, A.; Barsanti, P. A.; Jones, L. H.; Ahmed, G. J. *Org. Chem.* **2000**, *65*, 7020.
(d) Wang, X. G.; Wang, A. E.; Huang, P. Q. *Chin. Chem. Lett.* **2014**, *25*, 193.
- [18] (a) Fortanet, J. G.; Murga, J.; Carda, M.; Marco, J. A. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2695.
(b) Rawat, V.; Chouthaiwale, P. V.; Suryavanshi, G.; Sudalai, A. *Tetrahedron: Asymmetry* **2009**, *20*, 2173.
- [19] (a) Dess, D. B.; Martin, J. C. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4155.
(b) Ireland, R. E.; Liu, L. J. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2899.
(c) Brotherton, T. K.; Lynn, J. W. *Chem. Rev.* **1959**, *59*, 841.
(d) Lee, Y. B.; Goo, Y. M.; Lee, Y. Y.; Lee, J. K. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 1169.

(Zhao, C.)