高温水中 2-甲基喹啉及 2-甲基吡啶与芳香醛的反应研究

肖尚友* 毕旌富 穆小静 周 昱 徐 广

(重庆大学化学化工学院 重庆 400030)

摘要 以高温水为溶剂, 在不加催化剂的条件下合成了烷基氮杂芳烃衍生物. 研究了反应温度、反应时间、反应物比例和水的用量对收率的影响. 实验结果表明, 通过 C—H 键的活化, 2-甲基喹啉及 2-甲基吡啶可以和各种芳香醛反应, 合成 2-甲基喹啉衍生物及 2-甲基吡啶衍生物. 该法无污染, 且易于后处理.

关键词 氮杂芳烃衍生物; 2-甲基喹啉; 2-甲基吡啶; 芳香醛; 高温水

Reaction of 2-Methylquinoline and 2-Methylpyridine with Aromatic Aldehydes in High Temperature Water

Xiao, Shangyou* Bi, Jingfu Mu, Xiaojing Zhou, Zhao Xu, Guang

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030)

Abstract Alkyl aza-arene derivatives were synthesized in high-temperature water without catalyst. The effects of temperature, reaction time, molar ratio of reactants and amount of water on the reaction were investigated. The results indicate that it is an efficient way to synthesize 2-methylquinoline derivatives and 2-methylpyridine derivatives from 2-methylquinoline and 2-methylpyridine with various aromatic aldehydes by C—H bond activation. This process is clean and easy to operate.

Keywords aza-arene derivatives; 2-methylquinoline; 2-methylpyridine; aldehyde; high-temperature water

在化学反应中, 溶剂是反应的基本组成部分, 其中水作为反应溶剂已经广泛地应用在有机化学反应中^[1~3]. 水是一种清洁、便宜的溶剂, 具有广泛易得、方便和环保的特性. 在水中进行的有机反应的例子有很多, 例如: C—C 键的构建反应^[4]、重排反应^[5]、消除反应^[6]、不对称环氧化反应^[7]、氰基化反应^[8]、亚甲基双酰胺的构建反应^[9]. 然而, 水作为反应溶剂的缺点也非常明显, 比如由于水具有很高的介电常数, 导致其对有机化合物的溶剂性不佳. 然而, 高温水相比常温常压下的水, 具有较低的介电常数、更弱的氢键等性质, 且随着温度的升高, 对于有机化合物的溶解性也随之增大, 在超临界水中可以完全溶解^[10]. 随着温度和压力的增加, 水的物理常数也随之有规律的变化^[11,12], 这些变化都有可能用来促进有机反应的发生.

氮杂芳烃衍生物具有广泛的药物活性, 例如抗艾滋病病毒、抗炎和抗肿瘤等^[13~15]. 在有机合成反应中, 通过 sp^3 碳氢键的活化构建 C—C 键是一种方便和符合原子经济学的方法^[16~19]. 但是对于 $C(sp^3)$ —H 活化生成氮杂

芳烃化合物是一个很大的挑战, 例如, 为了实现羰基 β 位的 $C(sp^3)$ —H 活化芳基化反应, 罗飞华等^[20]使用醋酸钨为催化剂, 在特戊酸银存在的条件下, 首次实现了 8-氨基喹啉导向的羰基 β 位的芳基化反应. 为了将烷基链部分引入到甲基喹啉上, Wang^[21]使用 $CuFe_2O_4$ 作为催化剂, 并在乙二醇中, 在 100 °C 条件下反应 24 h 得到产物. 这个反应对于一些化合物的产率较高. 但是, 金属催化剂的使用及较长的反应时间会造成反应效率低下和能源的浪费. Rao 等^[22]报道了一种使甲基喹啉 $C(sp^3)$ —H 键活化的方法, 该方法在微波辐射条件下, 在水中反应, 合成得到了 2-烷基-氮杂芳烃化合物, 收率良好. 然而, 微波辅助合成的大规模应用是十分困难的.

本文, 在不加催化剂的条件下, 使用高温水作为反应溶剂, 在高温高压水热反应釜中利用 2-甲基喹啉及 2-甲基吡啶和各种芳香醛成功合成了烷基氮杂芳烃衍生物(Scheme 1), 并对反应温度、反应时间、反应物比例和水的用量对反应的影响进行了研究.

* Corresponding author. E-mail: xsy6508@163.com

Received December 25, 2016; revised March 29, 2017; published online April 18, 2017.

2a, 3a: $R^1=H$, $R^2=H$, $R^3=NO_2$; **2b, 3b:** $R^1=H$, $R^2=NO_2$, $R^3=H$; **2c, 3c:** $R^1=NO_2$, $R^2=H$, $R^3=H$; **2d, 3d:** $R^1=H$, $R^2=H$, $R^3=F$; **2e, 3e:** $R^1=H$, $R^2=H$, $R^3=Cl$; **2f, 3f:** $R^1=H$, $R^2=H$, $R^3=H$; **2g, 3g:** $R^1=H$, $R^2=H$, $R^3=OMe$; **2h, 3h:** $R^1=H$, $R^2=H$, $R^3=NMe_2$; **3j:** $R^1=H$, $R^2=H$, $R^3=NO_2$; **3k:** $R^1=H$, $R^2=NO_2$, $R^3=H$; **3l:** $R^1=NO_2$, $R^2=H$, $R^3=H$

图式 1 烷基氮杂芳烃衍生物的合成

Scheme 1 Synthesis of alkyl aza-arene derivatives

1 结果与讨论

1.1 反应条件探索

以 2-甲基喹啉(**1a**)和 4-硝基苯甲醛(**2a**)的反应为例, 对反应条件进行优化。

首先, 在 **1a** : **2a** 的物质的量比为 1 : 1, 水的用量为 2 mL 的条件下, 研究了温度对反应的影响, 让反应分别在 110, 130, 150, 170 和 240 °C 的温度下反应 2 h, 实验结果如图 1 所示, 从图中可以看到, 从 110 °C 到 150 °C, 1-(4-硝基苯基)-2-(喹啉-2-基)乙醇(**3a**)的产率随着温度的升高而增加; 然而, 当温度高于 150 °C 时, 由于副产物的增多导致 **3a** 产率显著下降。故选用 150 °C 为最佳反应温度。

在反应温度为 150 °C, **1a** : **2a** 的物质的量比为 1 : 1, 水的用量为 2 mL 的条件下, 研究了反应时间对 **3a** 产率的影响, 结果见图 2。从图 2 中可以看到, 随着反应时间的延长, **3a** 的产率显著增加并在 2 h 时达到最大值, 继续延长反应时间产率开始随之下降。因此, 将反应时间 2 h 选为最佳反应时间用于之后研究。

通常, 反应物的物质的量比对产物的产率也有很大的影响, 所以, 继续考察了 **1a** : **2a** 不同的物质的量比对 **3a** 产率的影响。实验结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出, 随着 **1a** 和 **2a** 的物质的量比不断增加, 化合物 **3a** 的产率不断增加, 当 **1a** : **2a** 的物质的量比为 2 : 1 时, 化合物 **3a** 的产率达到最大值 80%(表 1, Entry 3)。

图 1 反应温度对 **3a** 收率的影响

Figure 1 Product yield of compound **3a** at different temperatures

图 2 反应时间对 **3a** 收率的影响

Figure 2 Product yield of compound **3a** at different time

表 1 化合物 **3a** 在 **1a** 和 **2a** 不同物质的量比下的产率^a

Table 1 Yields of compound **3a** at different molar ratio of compounds **1a** and **2a**

Entry	Time/h	Temp./°C	Molar ratio of 1a : 2a	Yield/%
1	2	150	1.0 : 1	54
2	2	150	1.5 : 1	66
3	2	150	2.0 : 1	80
4	2	150	2.5 : 1	73

^a 2 mL of water.

进一步, 研究了水的用量对该反应的影响。本文使用的水热反应釜容积为 10 mL, 在其他条件不变的情况下, 不同的水量会导致不同的内部压力, 进而对反应产生显著影响, 具体结果见表 2。从表 2 中可以看出, 当水量为 2 mL 时化合物 **3a** 产率达最大值 80%, 过量的水会使产物产率显著下降, 可能是过高的反应压力导致了副反应的发生。

综上, 合成化合物 **3a** 的最佳条件为: 在高温高压水热反应釜中, 以水为溶剂, 反应温度 150 °C, 反应时间

表2 水的用量对化合物 **3a** 产率的影响^aTable 2 Effect of amount of water on the yield of compound **3a**

Entry	Time/h	Temperature/°C	Water/mL	Yield/%
1	2	150	1	70
2	2	150	2	80
3	2	150	3	55
4	2	150	4	51

^a: $n(\mathbf{1a}) : n(\mathbf{2a}) = 2 : 1$.

2 h, **1a** 和 **2a** 的物质的量比为 2 : 1, 在 10 mL 的水热反应釜中, 水的用量为 2 mL.

1.2 反应底物拓展

在优化 **3a** 的反应条件基础上, 继续研究了 2-甲基喹啉(**1a**)与不同取代基的醛 **2a~2i** 的反应. 反应结果如表 3 所示. 从表 3 实验结果中可以发现, 化合物 **1a** 与带有吸电子基团的芳香醛反应时, 反应条件要比与带有给电子基团的芳香醛反应时温和, 且收率较高. 化合物 **1a** 与带有硝基的芳香醛反应时, 生成产物的产率很高(表 3, Entries 1~3). 当与卤素原子取代的芳香醛反应时, 生成产物产率较低(表 3, Entries 4, 5). 化合物 **1a** 与带有给电子基团的芳族醛和未取代的芳香醛的反应也有中等的产率(表 3, Entries 6~8). 可能是由于吸电子取代基能活化醛基, 使反应活性提高. 但 Entry 4 是一个例外, 因为氟原子吸电子能力极强, 但反应收率不高, 具体原因尚需进一步研究. 最后, 使用杂原子芳香醛与化合物 **1a** 反应(表 3, Entry 9), 得到了令人惊喜的中等产率, 表明了这类反应的广泛适用性.

在研究了 2-甲基喹啉与芳香醛的反应后, 继续研究了 2-甲基吡啶(**1b**)与芳香醛(**2a~2c**)的反应, 反应结果如表 4 所示. 从表 4 实验结果可以看到, 当使用烷基吡啶也可以与芳香醛发生反应. 2-甲基吡啶与邻、间、对-硝基苯甲醛均可获得中等产率, 表明不仅 2-甲基喹啉可以发生反应, 2-甲基吡啶也可发生类似反应.

2 结论

本文在不加催化剂的条件下, 在高温水中通过 2-甲基喹啉及 2-甲基吡啶与芳香醛反应成功合成了 2-烷基氮杂芳烃衍生物. 在这个反应中, 使用非常环保的水作为反应溶剂, 反应过程无污染, 易于后处理. 该反应条件进一步应用于杂原子芳香醛与 2-甲基喹啉的反应, 也可获得 40% 以上的收率. 这表明了这类反应的广泛适用性.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

核磁共振谱用 Bruker Avance 500 MHz 型核磁共振

仪测定, 以氘代氯仿作为溶剂, TMS 为内标; 熔点测定用 X-4 型显微熔点仪测定, 温度计未校正; 高温高压水热反应釜 10 mL 型, 孝义合众仪器厂. 实验中所使用的 2-甲基喹啉、2-甲基吡啶, 各种取代基的芳香醛、乙酸乙酯、石油醚、柱层析硅胶等试剂均为分析纯试剂.

3.2 实验方法

在 10 mL 的高温高压水热反应釜中加入 4 mmol 2-甲基喹啉(**1a**)和 2 mmol 的醛 **2a~2i**, 然后加入 1~4 mL 水, 在密闭反应釜后放入烘箱中加热反应, 各种化合物的反应温度和反应时间如表 3 所示. 反应一定时间后, 将反应釜放置冷却到室温, 然后将反应液倒出, 加入少量乙酸乙酯, 待晶体析出. 滤去母液, 乙酸乙酯(5 mL×3)洗涤除去未反应的喹啉. 将洗涤后的固体用乙酸乙酯和石油醚进行柱层析, 分离得到纯品 **3a~3i**.

在 10 mL 的高温高压水热反应釜中加入 4 mmol 2-甲基吡啶(**1b**)和 2 mmol 的醛 **2a~2c**, 然后加入 2 mL 水, 在密闭反应釜后放入烘箱中加热反应, 各种化合物的反应温度和反应时间如表 4 所示. 反应一定时间后, 将反应釜放置冷却到室温, 然后将反应液倒出, 滤去母液, 干燥, 将干燥后的固体用乙酸乙酯和石油醚进行柱层析, 分离得到纯品 **3j~3l**.

1-(4-硝基苯基)-2-(喹啉-2-基)乙醇(**3a**): 黄色晶体, 产率 80%. m.p. 150~152 °C(文献值^[22] 151~153 °C); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 8.22 (d, $J=10.00$ Hz, 1H), 8.14 (d, $J=9.00$ Hz, 1H), 8.08 (d, $J=9.00$ Hz, 2H), 7.82 (d, $J=9.00$ Hz, 1H), 7.78 (t, $J=9.00$ Hz, 1H), 7.65 (d, $J=10.00$ Hz, 2H), 7.60 (d, $J=8.50$ Hz, 1H), 7.21 (d, $J=9.00$ Hz, 1H), 6.15 (s, $J=6.00$ Hz, 1H), 5.45 (br, 1H), 3.38~3.26 (m, 2H).

1-(3-硝基苯基)-2-(喹啉-2-基)乙醇(**3b**): 黄色晶体, 产率 80%. m.p. 155~157 °C(文献值^[22] 154~155 °C); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 8.28 (s, 1H), 8.07~8.13 (m, 3H), 7.76 (dd, $J=5.00, 9.10$ Hz, 2H), 7.66 (t, $J=9.10$ Hz, 1H), 7.53 (t, $J=9.10$ Hz, 1H), 7.47 (t, $J=9.10$ Hz, 1H), 7.18 (d, $J=3.00$ Hz, 1H), 6.49 (br, 1H), 5.36 (dd, $J=3.00, 10.00$ Hz, 1H), 3.25~3.39 (m, 2H).

1-(2-硝基苯基)-2-(喹啉-2-基)乙醇(**3c**): 黄色晶体, 产率 63%. m.p. 164~165 °C(文献值^[23] 162~163 °C); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 8.18 (s, 1H), 8.05 (d, $J=7.9$ Hz, 1H), 7.98 (dd, $J=8.10, 1.30$ Hz, 2H), 7.84 (d, $J=8.10$ Hz, 1H), 7.76 (s, $J=8.10$ Hz, 1H), 7.66 (t, $J=7.60$ Hz, 1H), 7.57 (s, $J=8.10$ Hz, 1H), 7.43 (t, $J=8.10$ Hz, 1H), 7.31 (s, $J=8.10$ Hz, 1H), 6.67 (br, 1H), 5.78 (d, $J=9.00$ Hz, 1H), 3.57 (d, $J=15.10$ Hz, 1H), 3.29 (s, 1H).

表 3 2-甲基喹啉与各种芳香醛的反应^a
 Table 3 The reaction of 2-methyl quinoline and various aromatic aldehydes

Entry	Quinoline	Aldehyde	Product	Temperature/°C	Time/h	Yield/%
1				150	2	80
2	1a			150	2	80
3	1a			150	2	63
4	1a			150	2	38
5	1a			150	2	36
6	1a			200	2	54
7	1a			200	2	45
8	1a			200	4	51
9	1a			150	2	42

^a *n*(2-甲基喹啉) : *n*(醛) = 2 : 1, 2 mL of water.

1-(4-氟苯基)-2-(喹啉-2-基)乙醇(**3d**): 黄色晶体, 产率 38%. m.p. 132~134 °C(文献值^[22] 133~135 °C); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 8.12 (m, 2H), 7.81 (t, *J*=

10.00 Hz, 1H), 7.74 (dd, *J*=10.00, 5.00 Hz, 1H), 7.55 (dd, *J*=10.00, 5.00 Hz, 1H), 7.44 (t, *J*=5.00 Hz, 2H), 7.22 (m, 2H), 7.05 (m, 2H), 5.31 (m, 1H), 3.30 (m, 1H).

表 4 2-甲基吡啶与各种芳香醛的反应^a

Table 4 Reaction of 2-methylpyridine and various aromatic aldehydes

Entry	Pyridine	Aldehyde	Product	Temperature/°C	Time/h	Yield/%
1				150	2	48
2	1b			150	2	35
3	1b			150	2	40

^a *n*(2-甲基吡啶): *n*(醛)=2:1, 2 mL of water.

1-(4-氯苯基)-2-(喹啉-2-基)乙醇(**3e**): 黄色晶体, 产率 36%. m.p. 141~142 °C(文献值^[22] 142~143 °C); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 8.20 (d, *J*=8.40 Hz, 1H), 8.16 (d, *J*=8.40 Hz, 1H), 7.90 (d, *J*=8.40 Hz, 1H), 7.82 (t, *J*=7.20 Hz, 1H), 7.64 (t, *J*=7.20 Hz, 1H), 7.52 (d, *J*=8.40 Hz, 2H), 7.42 (d, *J*=8.40 Hz, 2H), 7.29 (d, *J*=8.40 Hz, 1H), 6.45 (br, 1H), 5.40 (t, *J*=6.50 Hz, 1H), 3.35 (d, *J*=6.50 Hz, 2H).

1-苯基-2-(喹啉-2-基)乙醇(**3f**): 黄色晶体, 产率 54%. m.p. 122~124 °C(文献值^[22] 124~125 °C); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 8.12 (t, *J*=8.50 Hz, 2H), 7.88 (d, *J*=8.10 Hz, 1H), 7.79 (t, *J*=8.50 Hz, 1H), 7.60 (d, *J*=7.90 Hz, 1H), 7.53 (d, *J*=8.80 Hz, 2H), 7.39 (t, *J*=7.30 Hz, 2H), 7.33 (d, *J*=7.30 Hz, 1H), 7.27 (d, *J*=8.60 Hz, 1H), 6.22 (br, 1H), 5.38 (dd, *J*=5.10, 7.50 Hz, 1H), 3.31~3.42 (m, 2H).

1-(4-甲氧基苯基)-2-(喹啉-2-基)乙醇(**3g**): 淡黄色晶体, 产率 45%. m.p. 135~137 °C(文献值^[22] 135~137 °C); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 8.10 (t, *J*=7.50 Hz, 2H), 7.77 (d, *J*=7.00 Hz, 1H), 7.69 (t, *J*=6.50 Hz, 1H), 7.50 (t, *J*=6.50 Hz, 1H), 7.37 (d, *J*=7.50 Hz, 2H), 7.21 (d, *J*=7.50 Hz, 1H), 6.50 (d, *J*=8.10 Hz, 2H), 5.97 (br, 1H), 5.16 (dd, *J*=2.40, 8.90 Hz, 1H), 3.78 (s, 3H), 3.32 (m, 2H).

1-(4-二甲基氨基苯基)-2-(喹啉-2-基)乙醇(**3h**): 黄色晶体, 产率 51%. m.p. 184~185 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 8.23 (d, *J*=10.00 Hz, 1H), 8.05 (d, *J*=10.00 Hz, 1H), 7.75 (d, *J*=10.00 Hz, 1H), 7.68 (t, *J*=8.00 Hz, 1H), 7.62 (t, *J*=8.00 Hz, 1H), 7.45 (d, *J*=10.00 Hz,

1H), 7.20 (d, *J*=10.00 Hz, 2H), 6.72 (d, *J*=10.00 Hz, 2H), 4.92 (t, *J*=5.20 Hz, 1H), 4.78 (br, 1H), 3.35 (d, *J*=5.20 Hz, 2H), 3.01 (s, 6H).

1-(2-呋喃基)-2-(喹啉-2-基)乙醇(**3i**): 棕褐色晶体, 产率 42%. m.p. 51~53 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 8.10 (d, *J*=10.00 Hz, 1H), 8.03 (d, *J*=10.00 Hz, 1H), 7.80 (d, *J*=8.00 Hz, 1H), 7.72 (t, *J*=20.00 Hz, 1H), 7.55 (t, *J*=15.00 Hz, 1H), 7.48 (s, 1H), 7.36 (m, 1H), 6.32 (m, 2H), 5.37 (dd, *J*=5.00, 5.00 Hz, 2H), 3.54~3.41 (m, 2H).

1-(4-硝基苯基)-2-(吡啶-2-基)乙醇(**3j**): 黄色固体, 产率 48%. m.p. 168~170 °C(文献值^[22] 162~164 °C); ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 8.52 (d, *J*=4.80 Hz, 1H), 8.18 (d, *J*=8.70 Hz, 2H), 7.63 (t, *J*=7.70 Hz, 1H), 7.58 (d, *J*=8.70 Hz, 2H), 7.21 (t, *J*=7.70 Hz, 1H), 7.08 (d, *J*=8.00 Hz, 1H), 5.27 (dd, *J*=8.80, 3.00 Hz, 2H), 3.07~3.17 (m, 2H).

1-(3-硝基苯基)-2-(吡啶-2-基)乙醇(**3k**): 黄色固体, 产率 35%. m.p. 90~91 °C(文献值^[24] 137 °C); ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 8.53 (d, *J*=4.90 Hz, 1H), 8.29 (s, *J*=5.00 Hz, 1H), 8.09~8.11 (m, 1H), 7.77 (d, *J*=7.60 Hz, 1H), 7.62~7.65 (m, 1H), 7.50 (t, *J*=7.90 Hz, 1H), 7.21 (t, *J*=7.90 Hz, 1H), 7.11 (d, *J*=7.70 Hz, 1H), 5.27 (dd, *J*=8.90, 3.00 Hz, 2H), 3.09~3.18 (m, 2H).

1-(2-硝基苯基)-2-(吡啶-2-基)乙醇(**3l**): 黄色固体, 产率 40%. m.p. 136~137 °C(文献值^[25] 137 °C); ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 8.52 (m, 1H), 7.95 (ddd, *J*=14.40 Hz, *J*=8.10, 1.40 Hz, 2H), 7.64 (dd, *J*=12.80, 7.70 Hz, 2H), 7.40 (m, 1H), 7.21 (m, 2H), 6.33 (s, 1H), 5.64 (dd, *J*=9.00, 2.20 Hz, 1H), 3.34 (dd, *J*=14.90, 2.30 Hz,

1H), 3.05 (dd, $J=14.90, 9.00$ Hz, 1H).

辅助材料(Supporting Information) 合成产物的 ^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] Li, C. J.; Chen, L. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 68.
- [2] Dallinger, D.; Kappe, C. O. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2563.
- [3] Simon, M. O.; Li, C. J. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 1415.
- [4] El-Batta, A.; Jiang, C. C.; Zhao, W.; Anness, R.; Cooksy, A. L.; Bergdahl, M. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 5244.
- [5] Xiao, S. Y.; He, Y.; Xu, G.; Liu, Q. *Res. Chem. Intermed.* **2015**, 41, 3299.
- [6] Carlsson, M.; Habenicht, C.; Kam, L. C.; Antal, M. J.; Bian, N.; Cunningham, R. J.; Jones, M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, 33, 1989.
- [7] Zhu, Q. Y.; Shen, H. M.; Ji, H. B. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, 36, 1907 (in Chinese).
(朱庆英, 沈海民, 纪红兵, 有机化学, **2016**, 36, 1907.)
- [8] Jiang, X. J.; Shen, Y. L.; Liu, Z. L.; Lu, X. L.; Tu, T. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, 35, 2389 (in Chinese).
(蒋晓军, 申雅靓, 刘泽龙, 吕绪良, 涂涛, 有机化学, **2015**, 35, 2389.)
- [9] Chen, J.; Mao, J. C.; Zheng, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, 35, 672 (in Chinese).
(陈洁, 毛金成, 郑洋, 有机化学, **2015**, 35, 672.)
- [10] Akiya, N.; Savage, P. E. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 2725.
- [11] Kalinichev, A. G.; Churakov, S. V. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 302, 411.
- [12] Mountain, R. D. *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 2109.
- [13] Houghton, P. J.; Woldemariam, T. Z.; Watanabe, T.; Yates, M. *Planta Med.* **1999**, 65, 250.
- [14] Michael, J. P. *Nat. Prod. Rep.* **2000**, 17, 603.
- [15] Jacquemond-Collet, I.; Benoit-Vical, F.; Mustofa; Valentin, A.; Stanislas, E.; Mallié, M.; Fourasté, I. *Planta Med.* **2002**, 68, 68.
- [16] Rueping, M.; Tolstoluzhsky, N. *Org. Lett.* **2011**, 13, 1095.
- [17] Niu, R.; Xiao, J.; Liang, T.; Li, X. W. *Org. Lett.* **2012**, 14, 676.
- [18] Qian, B.; Guo, S. M.; Shao, J. P.; Zhu, Q. M.; Yang, L.; Xia, C. G.; Huang, H. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 3650.
- [19] Burton, P. M.; Morris, J. A. *Org. Lett.* **2010**, 12, 5359.
- [20] Luo, F. H.; Long, Y.; Li, Z. K.; Zhou, X. G. *Acta Chim. Sinica* **2016**, 74, 805 (in Chinese).
(罗飞华, 龙洋, 李正凯, 周向葛, 化学学报, **2016**, 74, 805.)
- [21] Wang, Z. L. *RSC Adv.* **2015**, 5, 5563.
- [22] Rao, N. N.; Meshram, H. M. *Tetrahedron Lett.* **2013**, 54, 5087.
- [23] Walton, A. F.; Tipson, R. S.; Cretcher, L. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, 67, 1501.
- [24] Stanek, J.; Zekja, Z. *Chem. Listy* **1953**, 47, 749.
- [25] Hey, D. H.; Osbond, J. H. *J. Chem. Soc.* **1949**, 3164.

(Li, L.; Fan, Y.)