

开放体系中芳基岩藻糖/阿拉伯糖碳苷的立体选择性合成

来梦楠[†] 王秋圆[†] 华敏 黄年玉* 姚辉*(三峡大学生物与制药学院 天然产物研究与利用湖北省重点实验室
中国轻工业功能酵母重点实验室 湖北宜昌 443002)

摘要 报道了3,4-*O*-碳酸酯烯糖和芳基硼酸在二乙酸-1,2-双(苯亚磺酰)乙基钯(II) (White 催化剂)催化下, 经脱羧烯丙基化反应在开放条件下立体选择性合成岩藻糖和阿拉伯糖碳苷的方法. 产物的立体构型经 NMR、HRMS 和 X 射线单晶衍射等技术确定. 该方法具有良好的官能团兼容性, 竞争性反应表明反应可耐受氨基、醇羟基和酚羟基. 产物的进一步官能团化可用于制备各类碳糖苷. 该方法条件温和, 操作简单, 底物应用范围广, 为碳糖化合物库的快速构建提供了新思路.

关键词 3,4-*O*-碳酸酯烯糖; 立体选择性; 岩藻糖碳苷; 阿拉伯糖碳苷; 碳糖苷化反应

Open-Air Stereoselective Synthesis of C-Aryl Fucosides/Arabinosides

Lai, Mengnan[†] Wang, Qiuyuan[†] Hua, Min Huang, Nianyu* Yao, Hui*

(Key Laboratory of Natural Products Research and Development, Key Laboratory of Functional Yeast (China National Light Industry), College of Biological and Pharmaceutical Sciences, China Three Gorges University, Yichang, Hubei 443002)

Abstract An open-air stereoselective preparation of C-aryl fucosides and arabinosides was reported using 3,4-*O*-carbonate glycals and arylboronic acids based on a palladium-catalyzed decarboxylative allylation at ambient conditions and the configurations of products were determined by NMR, HRMS and X-ray single crystal diffraction analysis. Competitive reactions indicated that this approach has good compatibility with amino and alcoholic/phenolic hydroxyl groups. Further functionalization of unsaturated C-glycosides can be used to prepare a variety of C-glycosides. This mild method is simple in operation, wide application in substrate range, which provides a new idea for the rapid construction of carbohydrate library.

Keywords 3,4-*O*-carbonate glycal; stereoselectivity; C-fucoside; C-arabinoside; C-glycosylation

糖类化合物在众多生理及病理活动中扮演了非常重要的角色, 如细菌和病毒的感染、细胞生长和增殖及免疫反应等^[1]. 除了常见的氧糖苷和氮糖苷, 碳糖苷结构在天然产物、具有生物活性的化合物和药物结构^[2]中也广泛存在, 因具有在体内不易被水解、或酶降解等性能, 吸引了大量科学家对其在合成以及生物学方面进行研究^[3]. *L*-岩藻糖是人体八大糖之一, 作为一种重要的基础糖, 一直以来在医药、食品及化妆品等多个领域发挥着重要的作用^[4]. α -*L*-岩藻糖苷酶(AFU)主要参与含 *L*-

岩藻糖基的各种糖脂和糖蛋白等大分子物质的代谢, 是早期原发性肝癌诊断的重要指标^[5]. 从杨桃中分离得到的芹菜素-6-*C*- α -岩藻糖苷(图 1, **A**)和 6-*C*-(2-*O*- α -*L*-鼠李糖基)- β -岩藻糖苷(图 1, **B**)可能作为一种具有胰岛素分泌促进剂和胰岛素模拟物特性的强性降血糖剂, 在未来作为一种有吸引力的佐剂用来治疗糖尿病患者^[6]. 阿拉伯糖苷是许多自然界植物的活性成分, 也是许多药物的有效成分, 被广泛应用于药物的合成研究中^[7]. 天山堇菜中提取出的芹菜素-6,8-双-*C*- α -*L*-阿拉伯糖苷^[8](图 1,

* Corresponding authors. E-mail: huangny@ctgu.edu.cn; yaohui@ctgu.edu.cn

Received February 4, 2022; revised February 23, 2022; published online March 21, 2022.

Project supported by the Programme of Introducing Talents of Discipline to Universities (111 Project, No. D20015), the Natural Science Foundation of Hubei Province (No. 2020CFB205), the Educational Commission of Hubei Province (No. Q20201204) and the Dissertation Training Fund of China Three Gorges University (No. 2021SSPY158).

高等学校学科创新引智计划(111 计划, No. D20015)、湖北省自然科学基金(No. 2020CFB205)、湖北省教育厅(No. Q20201204)和三峡大学学位论文培优基金(No. 2021SSPY158)资助项目.

[†] 共同第一作者(These authors contributed equally to this work).

C)和紫花地丁中提取出的天然产物芹菜素-6-*C*- α -*L*-阿拉伯糖基-8-*C*- β -*L*-阿拉伯糖苷^[9](图 1, D)具有非常重要的药用价值. 因此对于岩藻糖苷和阿拉伯糖碳苷的合成研究十分必要.

烯糖是合成碳苷的底物之一, 近些年来发展了许多基于烯糖构建碳苷的合成方法^[10]. 2001 年, Maddaford 课

题组^[11](Scheme 1, a)利用乙酸铈作催化剂, 实现了烯糖与苯硼酸立体选择性合成 C-Ferrier 型芳基碳苷产物. Heck 型碳苷化反应最早用于一些具有特定生物活性分子的合成, 烯糖中的双键与 M—Ar 发生配位, 得到的中间体可继续发生 β -氢消除或 β -杂原子消除得到不同的碳苷产物, 由于 3 号位保护基的位阻效应, 一般都是生

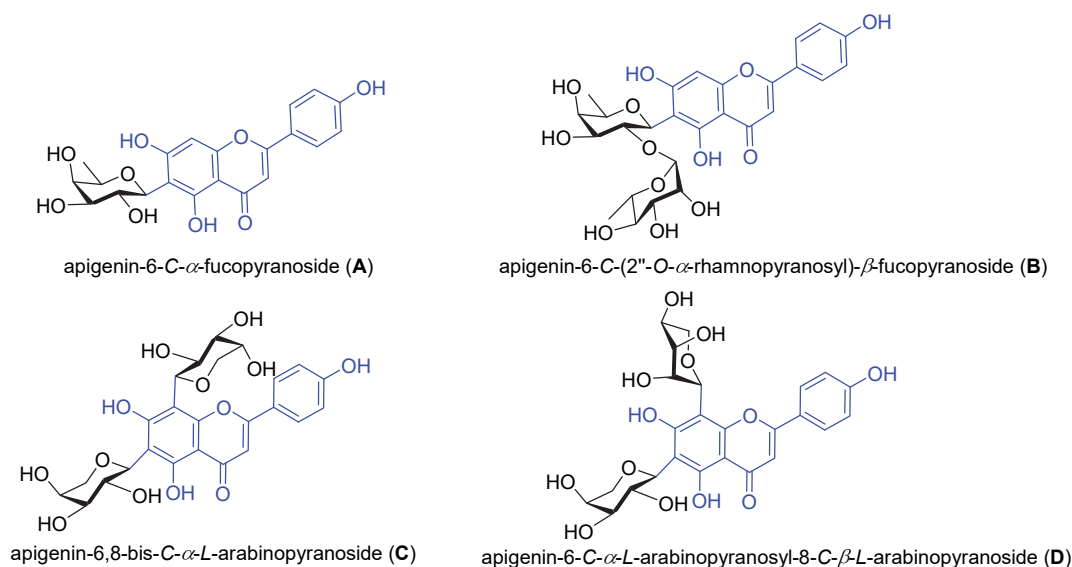
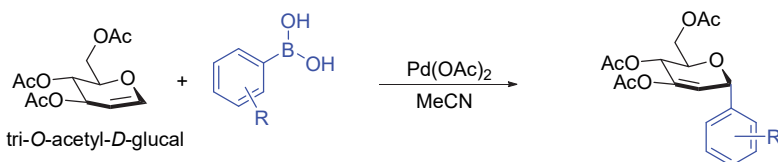


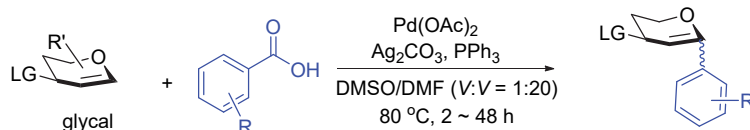
图 1 代表性的天然产物结构

Figure 1 Chemical structures of selected nature products

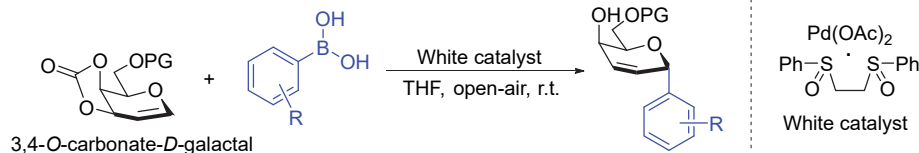
(a) Stereoselective preparation of C-arylglycosides using peracetylated glycals as donor



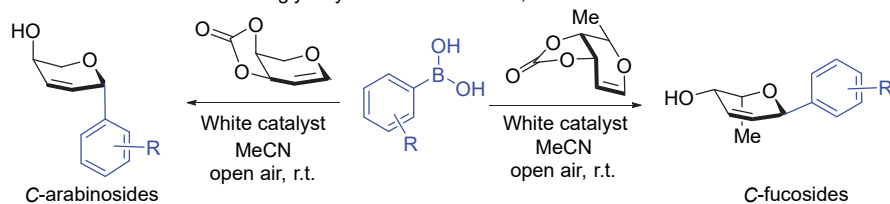
(b) Synthesis C-arylglycosides based on a palladium-catalyzed decarboxylative Heck coupling reaction



(c) Our previous work: C-glycosylation via White catalyst under mild conditions



(d) This work: further studies on C-glycosylation with various 3,4-*O*-carbonate fucal and arabinal



图式 1 立体选择性碳糖苷合成

Scheme 1 Stereoselective synthesis of C-glycosides

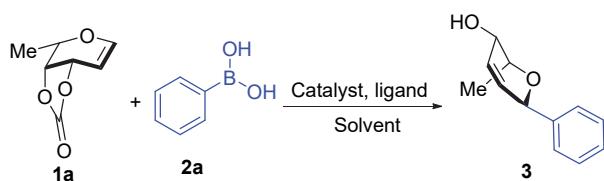
成 α -构型的产物^[12]. 2011 年, 刘学伟课题组^[13]报道了钯催化下芳基羧酸和烯糖的脱羧 Heck 偶联反应(Scheme 1, b), 以中等收率合成了 C-芳基糖苷产物. 2020 年, 我们课题组^[14]报道了利用 3,4-*O*-碳酸酯烯糖和芳基硼酸在 White 催化剂催化及开放条件下, 立体选择性构建 α -碳芳基糖苷的方法, 产率优良, 最高收率可达 95% (Scheme 1, c). 由于之前我们的工作主要研究的是半乳糖的碳芳基糖苷的合成, 而对于阿拉伯糖和岩藻糖碳苷的研究较少. 基于不同的糖型有不同的反应效率以及岩藻糖和阿拉伯糖的重要性, 我们将继续优化条件进行阿拉伯糖和岩藻糖碳苷的合成研究.

1 结果与讨论

以 3,4-*O*-碳酸酯岩藻烯糖(**1a**)作为糖基供体, 苯硼酸(**2a**)作为受体进行条件筛选(表 1). 首先选用四氢呋喃(THF)作溶剂, 对不同的催化剂进行了筛选. 发现当使用零价钯催化剂时, 未检测到目标化合物(Entries 1~3).

表 1 岩藻糖碳苷反应条件优化^a

Table 1 Optimization of C-fucosylation condition



Entry	Catalyst	Solvent	Ligand	Yield ^b /%
1	Pd ₂ dba ₃	THF		N.D.
2	Pd ₂ dba ₃ •CHCl ₃	THF		N.D.
3	Pd(PPh ₃) ₄	THF		N.D.
4	Pd(acac) ₂	THF		47
5	PdCl ₂	THF		40
6	Pd(cod)Cl ₂	THF		52
7	Pd(MeCN) ₂ Cl ₂	THF		43
8	Pd(OAc) ₂	THF		56
9	White catalyst	THF		89
10	White catalyst	Et ₂ O		65
11	White catalyst	1,4-Dioxane		67
12	White catalyst	MeCN		95
13	White catalyst	CH ₂ Cl ₂		Trace
14	White catalyst	CHCl ₃		Trace
15	White catalyst	Toluene		32
16	White catalyst	DMF		77
17	White catalyst	DMSO		75
18	White catalyst	MeCN	tbxphos	43
19	White catalyst	MeCN	xantphos	61
20	White catalyst	MeCN	dppf	N.D.
21	White catalyst	MeCN	P(Cy) ₃	N.D.

^a Unless otherwise specified, all reactions were carried out with 0.2 mmol of **1a**, 0.3 mmol of boronic acid, 10 mol% Pd catalyst and 15 mol% P ligand in 2 mL of solvent at room temperature under open-air condition. ^b Isolated yield and single isomer (>20 : 1 by ¹H NMR). N.D. = not desired products.

然而, 当使用二价钯催化剂时(Entries 4~9), 发现当使用 White catalyst 时, 反应能以 89% 收率生成目标化合物 **3**. 接着, 对反应溶剂进行了筛选(Entries 10~17), 结果表明, MeCN 作溶剂, 反应收率可提升至 95%. 随后对不同的配体进行了筛选(Entries 18~21), 发现加入配体后并不能提高收率. 最后, 确定反应的最佳条件: 以乙腈为溶剂, White catalyst 为催化剂, 室温反应 8 h.

在最优条件下, 对各种糖基供体和含不同取代基的苯硼酸进行了底物范围研究(表 2). 首先, 以 3,4-*O*-碳酸酯-*L*-岩藻烯糖为糖基供体, 发现各类具有不同电子效应的苯硼酸都能很好地适用该方法. 当对位是给电子基团如 4-异丙基(**4**)、4-异丙氧基(**5**)、4-苯氧基(**6**)时, 以优秀的产率(91%~94%)得到目标化合物. 并且, 3,4-二甲氧基(**7**)也能以 90% 的产率立体选择性地得到目标产物. 此外, 当对位是位阻较大的给电子基团咔唑时, 也能以 84% 的产率得到碳苷化合物 **8**. 羰基化合物是药物合成中一类重要的多功能有机合成中间体^[15]. 对 4-乙酰基和 4-乙酰基苯硼酸分别进行底物研究并分别以 90% 和 93% 的产率立体选择性地得到目标化合物 **9** 和 **10**. 同时, 当取代基为 4-氯、4-三氟甲氧基和 3-硝基等吸电子基团时, 则以中等产率(83%~88%)得到目标化合物 **11**、**12** 和 **13**.

基于芳基硼酸广泛的适用范围, 在最优条件下对其它的糖基供体进行了研究(表 3). 当以 6-*O*-叔丁基二甲基硅基-3,4-*O*-碳酸酯-*D*-半乳糖(**1b**)作为糖基供体, 可以立体选择性地获得仅有 α 构型的半乳糖 C-苷 **14**, 且收率可达 93%. 同时, 6 号位羟基保护基无论是用供电子基团(苄基 **1c**)还是吸电子基团(乙酰基 **1d**, 叔丁氧羰基 **1e**, 特戊酰基 **1f**)等, 都能以优良的产率得到相应的碳糖苷化合物 **15**~**18**. 随后, 也对 *L*-阿拉伯烯糖(**1g**)进行了考察. 首先, 以 3,4-*O*-碳酸酯-*L*-阿拉伯烯糖作为起始原料, 2-甲基或 3-甲基苯硼酸作为受体, 分别以 91% 和 89% 的产率生成碳苷化合物 **19** 和 **20**. 同时, β -苯基-*L*-阿拉伯碳苷(**21**)也能以 90% 的产率顺利得到. 4-异丙基和 4-苯基对反应效率不会产生影响, 均能稳定地以 89% 的产率得到相应的碳苷产物 **22** 和 **23**. 当苯硼酸上的取代基为 2-甲氧基、3-甲氧基或 4-甲氧基时, 碳苷产物的收率为 86%~91%, 3,4-二甲氧基、4-异丙氧基和 4-苯氧基等取代的苯硼酸也可作为良好的受体得到碳苷化合物 **27**、**28** 和 **29**, 同时, β -苯氧基-*L*-阿拉伯碳苷(**29**)的构型也通过晶体衍射得到确定. 此外, 当取代基为吸电子基团时, 4-氯苯基碳苷(**30**)、3-溴苯基碳苷(**31**)和 4-溴苯基碳苷(**32**)则能以 80%~84% 的良好收率立体选择性地得到.

该方法适用底物范围广, 包括各类含有活性基团(氨基、醇羟基/酚羟基)的芳基硼酸和 6 号位无保护的烯

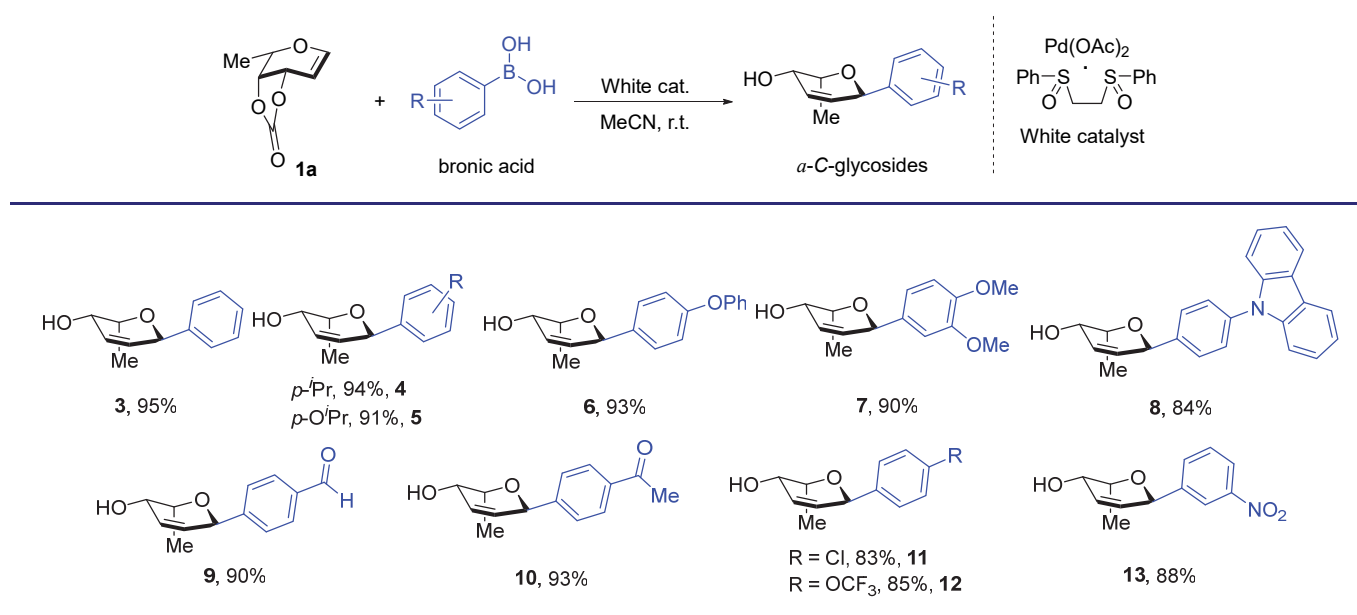
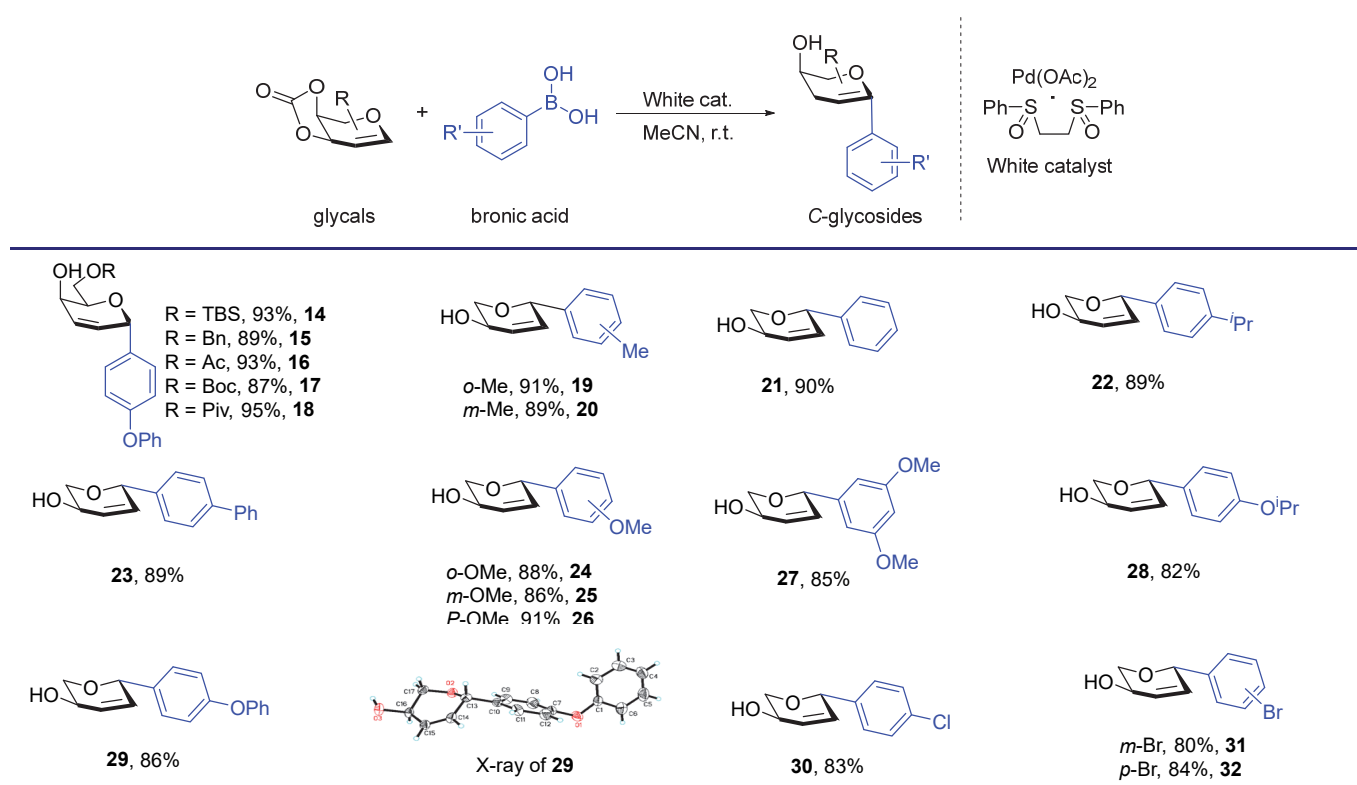
表 2 基于 *L*-岩藻烯糖供体的芳基硼酸底物范围研究Table 2 Substrate scope of aromatic boronic acids using *L*-focal donors

表 3 于阿拉伯烯糖供体与芳基硼酸糖苷化底物范围研究

Table 3 Substrate scope of C-glycosides with different arabinol donors and aromatic boronic acids



糖供体(Scheme 2). 首先, 2-羟甲基苯硼酸(2b)和 3-羟基苯硼酸(2c)分别与 3,4-*O*-碳酸酯-*L*-岩藻烯糖(1a)反应仅生成 *C*-糖苷 33 和 34, 而没有 *O*-糖苷产物生成, 并且化合物 34 的立体构型经 X 射线单晶衍射得到了确定. 同时, 6 号位无保护的半乳糖烯糖 1h 和 4-苯氧苯硼酸(2d)

反应仅生成 *C*-糖苷(35), 并未生成其它 *O*-糖苷产物. 之后, 用 6-*O*-叔丁基二苯基硅基-3,4-*O*-碳酸酯-*D*-半乳糖(1i)作为糖基供体与具有活性基团的 3-氨基苯硼酸(2e)反应, 发现也没有 *N*-糖苷产物生成.

不饱和 *C*-糖苷产物因 C(2)—C(3)位含有碳碳双键,

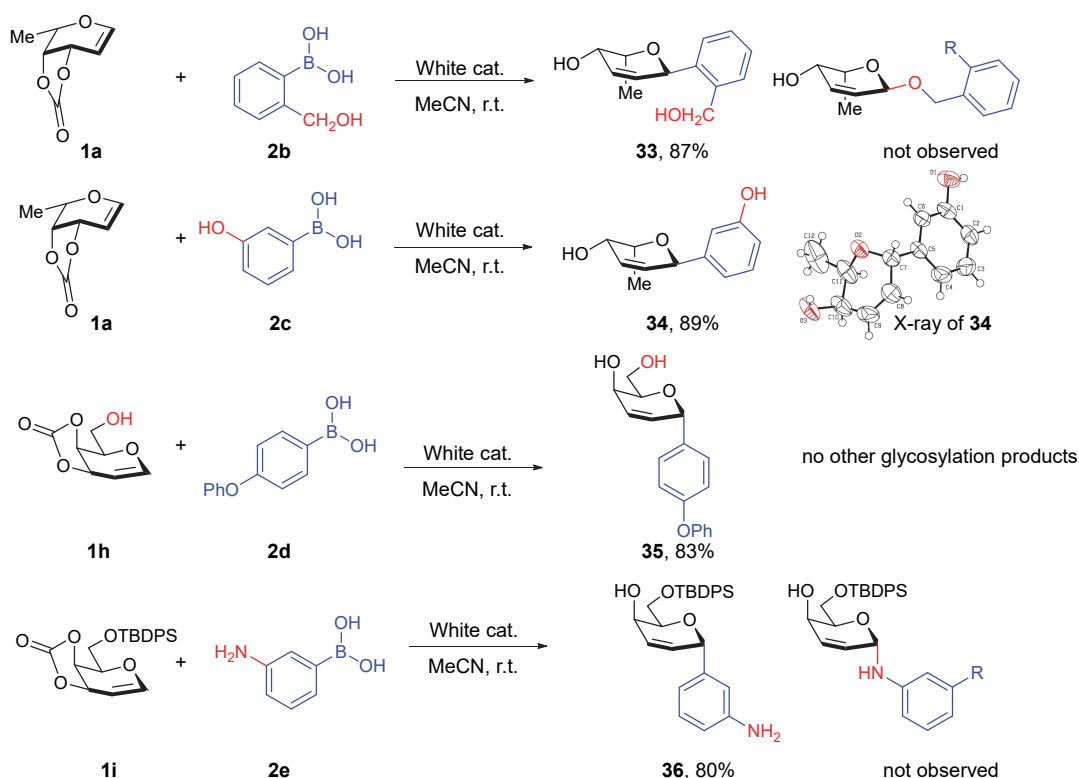
该双键能够发生加成、氧化和环合等多种反应, 为不饱和 *C*-糖苷产物的修饰提供了条件. 通过不饱和 *C*-糖苷化合物的衍生化反应(Scheme 3), 对该策略的应用性进行了研究. 对 *C*-糖苷化合物 **3** 进行氧化反应以 85% 的产率生成 2,3-环氧碳糖苷(**37**). 对 *C*-糖苷化合物 **6** 进行双羟基化^[16]反应, 以 86% 的收率得到 2,3-二羟基碳糖苷(**38**). 最后, 利用 Pd/C^[17]对 *C*-糖苷化合物 **6** 的双键进行还原, 并以 99% 的产率得到 2,3-二脱氧碳糖苷(**39**).

通过查阅相关文献^[13,18]并结合反应实际情况, 推测出 Scheme 4 所示的可能反应机理. 首先, White catalyst 催化剂和芳基硼酸进行金属交换形成中间体 **I** 和

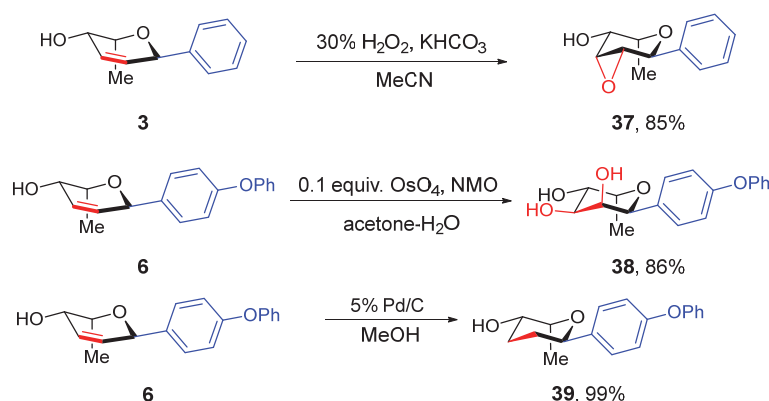
B(OH)₂OAc. 然后, 中间体 **I** 对 3,4-*O*-碳酸酯-*L*-岩藻烯糖(**1**)的双键进行顺式加成作用, 由于空间位阻趋向于生成四元环过渡态 **II**, 过渡态 **II** 与 B(OH)₂OAc 的乙酰氧基羰基氧作用形成 Pd- π 配合物 **III**, 配合物 **III** 在 H₂O 的作用下生成一分子硼酸并形成中间体 **IV**, 中间体 **IV** 发生脱羧反应离去一分子 CO₂ 生成目标产物 α -碳苷, 并重新生成催化剂 White catalyst 进入新的循环.

2 结论

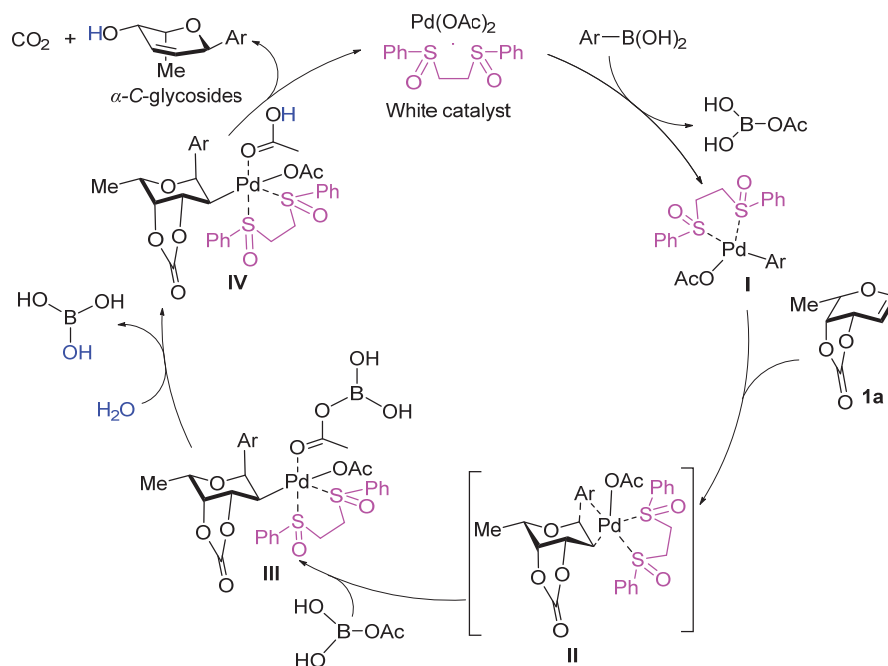
以 3,4-*O*-碳酸酯烯糖和芳基硼酸为反应物, 在开放条件下使用 White catalyst 催化剂, 立体选择性地合成了



图式 2 活性基团竞争性反应研究
Scheme 2 Competitive experiments with reactive groups



图式 3 不饱和 *C*-糖苷的官能团化
Scheme 3 Functionalization of unsaturated *C*-glycosides



图式4 可能的反应机理

Scheme 4 Possible reaction mechanism

岩藻糖和阿拉伯糖碳苷。该方法具有良好的底物普适性和兼容性,适用于岩藻糖烯糖、阿拉伯糖烯糖和半乳糖烯糖等各种糖基供体,及含有给电子保护基和吸电子保护基的芳基硼酸,且收率均能达到中等以上。竞争性反应研究表明,该方法能够兼容各类重要保护基和活性基团(氨基、醇羟基/酚羟基)。不饱和碳苷产物的官能团化反应表明该策略具有广泛的应用价值。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

反应溶剂均参照标准方法进行纯化。核磁共振采用 Bruker AVANCE III 400 MHz 核磁共振仪测定;高分辨质谱采用 Waters Q-TOF premier™ 型质谱仪测定;旋光度测定采用 Anton Paar MCP 5100 旋光仪(589 nm 钠光灯);单晶 X 射线衍射分析采用 Oxford diffraction Gemini E 型单晶衍射仪。本工作所用起始原料为来源于天然的 *L*-岩藻糖、*L*-阿拉伯糖和 *D*-半乳糖,立体构型均已确定,中间体 **1a**~**1i** 参考文献方法制备。其他商品化试剂无需纯化直接使用。

3.2 实验方法

3.2.1 中间体 **1a**~**1i** 的合成

中间体 **1a**~**1i** 参考文献[14, 19]方法合成。

3,4-*O*-碳酸酯-*L*-岩藻糖烯糖(1a**):** 无色油状物,产率 56%。[α]_D²⁴ +44.6 (*c* 1.0, CHCl₃)[文献值^[19]: [α]_D²⁴ +44.7 (*c* 1.0, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.69 (d, *J*=6.3 Hz, 1H), 5.19 (dd, *J*=7.8, 3.2 Hz, 1H),

4.94 (ddd, *J*=6.4, 3.2, 1.2 Hz, 1H), 4.73 (d, *J*=7.8 Hz, 1H), 4.04 (qd, *J*=6.8, 1.4 Hz, 1H), 1.49 (d, *J*=6.8 Hz, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 154.2, 149.8, 97.4, 76.3, 70.0, 69.4, 16.7。

6-*O*-(叔丁基二甲基硅基)-3,4-*O*-碳酸酯-*D*-半乳糖烯糖(1b**):** 无色油状物,产率 86%。[α]_D²⁴ -37.5 (*c* 1.0, CHCl₃)[文献值:^[19] [α]_D²⁴ -37.6 (*c* 1.0, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.62 (d, *J*=6.3 Hz, 1H), 5.21 (dd, *J*=7.5, 3.3 Hz, 1H), 4.98~4.85 (m, 2H), 3.95~3.79 (m, 3H), 1.21 (s, 1H), 0.86 (s, 9H), 0.06 (d, *J*=2.0 Hz, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 154.2, 149.2, 98.1, 74.2, 73.0, 69.1, 61.3, 26.0, 18.6, -5.2, -5.3。

6-*O*-苄基-3,4-*O*-碳酸酯-*D*-半乳糖烯糖(1c**):** 无色油状物,产率 95%。[α]_D²⁴ -75.8 (*c* 1.0, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.42~7.31 (m, 5H), 6.71 (d, *J*=6.2 Hz, 1H), 5.18 (dd, *J*=7.7, 3.2 Hz, 1H), 4.98 (ddd, *J*=6.2, 3.2, 1.3 Hz, 1H), 4.95 (d, *J*=7.8 Hz, 1H), 4.62 (s, 2H), 4.11 (ddd, *J*=8.3, 6.1, 1.5 Hz, 1H), 3.85 (dd, *J*=9.7, 6.5 Hz, 1H), 3.79 (dd, *J*=9.6, 6.9 Hz, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 154.0, 149.2, 137.2, 128.6, 128.1, 127.9, 98.1, 73.8, 73.2, 72.5, 68.8, 68.0。

6-*O*-乙酰基-3,4-*O*-碳酸酯-*D*-半乳糖烯糖(1d**):** 白色固体,产率 95%。m.p. 43~44 °C; [α]_D²⁴ -72.4 (*c* 1.0, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.73 (d, *J*=6.2 Hz, 1H), 5.23 (dd, *J*=7.8, 3.0 Hz, 1H), 5.02 (ddd, *J*=6.2, 3.0, 1.6 Hz, 1H), 4.91 (d, *J*=7.8 Hz, 1H), 4.46~4.31 (m, 2H), 4.20~4.09 (m, 1H), 2.13 (s, 3H); ¹³C NMR (100

MHz, CDCl₃) δ : 170.4, 153.7, 149.1, 98.2, 73.1, 71.6, 68.8, 62.4, 20.7.

6-*O*-(叔丁氧羰基)-3,4-*O*-碳酸酯-*D*-半乳糖烯糖(**1e**): 白色固体, 产率 88%. m.p. 94~95 °C; $[\alpha]_D^{24} - 59.9$ (*c* 1.0, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.72 (d, *J*=6.2 Hz, 1H), 5.20 (dd, *J*=7.8, 3.5 Hz, 1H), 5.01 (ddd, *J*=6.2, 3.5, 1.2 Hz, 1H), 4.92 (d, *J*=7.8 Hz, 1H), 4.48~4.32 (m, 2H), 4.23~4.13 (m, 1H), 1.50 (s, 9H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 149.3, 98.2, 83.5, 73.0, 71.5, 68.8, 64.8, 29.9, 27.9.

6-*O*-特戊酰基-3,4-*O*-碳酸酯-*D*-半乳糖烯糖(**1f**): 白色固体, 产率 95%. m.p. 51~52 °C; $[\alpha]_D^{24} - 50.7$ (*c* 1.0, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.72 (d, *J*=6.2 Hz, 1H), 5.21 (dd, *J*=7.8, 3.5 Hz, 1H), 5.01 (ddd, *J*=6.2, 3.3, 1.2 Hz, 1H), 4.88 (d, *J*=7.8 Hz, 1H), 4.46~4.39 (m, 1H), 4.38~4.30 (m, 1H), 4.20~4.10 (m, 1H), 1.23 (s, 9H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 178.0, 153.7, 149.0, 98.1, 73.2, 71.6, 68.8, 62.7, 38.9, 27.1.

3,4-*O*-碳酸酯-*L*-阿拉伯糖烯糖(**1g**): 白色固体, 产率 67%. m.p. 60~61 °C; $[\alpha]_D^{24} - 20.9$ (*c* 1.0, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.70 (d, *J*=6.3 Hz, 1H), 5.13 (dd, *J*=7.8, 3.2 Hz, 1H), 5.11 (ddd, *J*=6.4, 3.2, 1.1 Hz, 1H), 4.98~4.80 (m, 1H), 4.25 (dd, *J*=12.4, 4.6 Hz, 1H), 4.06 (dd, *J*=12.4, 3.2 Hz, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 154.0, 150.1, 97.3, 72.1, 70.1, 63.2.

6-羟基-3,4-*O*-碳酸酯-*D*-半乳糖烯糖(**1h**): 无色油状物, 产率 88%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.75 (d, *J*=6.3 Hz, 1H), 5.25 (dd, *J*=7.8, 3.2 Hz, 1H), 5.03 (ddd, *J*=6.4, 3.2, 1.1 Hz, 1H), 4.98~4.91 (m, 1H), 4.11~4.00 (m, 2H), 3.95 (d, *J*=9.6 Hz, 1H), 2.24 (s, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 154.0, 149.1, 98.1, 74.0, 73.1, 69.0, 61.5, 29.7.

6-*O*-(叔丁基二苯基硅基)-3,4-*O*-碳酸酯-*D*-半乳糖烯糖(**1i**): 无色油状物, 产率 73%. $[\alpha]_D^{24} - 29.7$ (*c* 1.0, CHCl₃) [文献值:^[19] $[\alpha]_D^{24} - 29.8$ (*c* 1.0, CHCl₃)]; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.74~7.65 (m, 4H), 7.50~7.37 (m, 6H), 6.62 (d, *J*=6.5 Hz, 1H), 5.21 (dd, *J*=7.5, 3.3 Hz, 1H), 5.05 (dd, *J*=7.5, 1.3 Hz, 1H), 4.95 (ddd, *J*=6.5, 3.3, 1.2 Hz, 1H), 4.07~3.95 (m, 3H), 1.11 (s, 9H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 154.2, 149.1, 135.4, 135.3, 132.9, 132.5, 130.0, 130.0, 128.1, 128.0, 128.0, 97.9, 73.4, 68.8, 62.0, 29.5, 27.0, 19.2.

3.2.2 化合物 **3**~**36** 的合成

在 5 mL 的反应管内, 依次加入 3,4-*O*-碳酸酯烯糖 (0.2 mmol)、芳基硼酸 (0.3 mmol)、MeCN (2 mL) 和 White

catalyst (0.02 mmol), 室温下搅拌 8 h, 薄层色谱(TLC) 检测反应完全. 加入 H₂O 淬灭反应, EtOAc 萃取反应液 (3 mL×3), 合并有机相, 无水 Na₂SO₄ 干燥, 减压浓缩. 通过硅胶快速色谱法分离纯化, 得到构型单一的芳基碳糖苷化合物.

(2*S*,3*S*,6*R*)-2-甲基-6-苯基-3,6-二氢-2*H*-吡喃-3-醇(**3**): 白色固体, 产率 95%. m.p. 44~45 °C; $[\alpha]_D^{25} + 296.9$ (*c* 1.0, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.43~7.32 (m, 5H), 6.30 (ddd, *J*=10.0, 4.8, 1.6 Hz, 1H), 6.25 (dd, *J*=10.0, 3.2 Hz, 1H), 5.32 (dd, *J*=3.2, 1.6 Hz, 1H), 3.76 (qd, *J*=6.4, 2.0 Hz, 1H), 3.71 (brs, 1H), 2.06 (dd, *J*=18.4, 9.6 Hz, 1H), 1.26 (d, *J*=6.8 Hz, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 139.1, 130.8, 128.5, 128.4, 127.9, 74.2, 67.9, 64.6, 16.4; HRMS calcd for C₁₂H₁₄O₂Na [M+Na]⁺ 213.0886, found 213.0883.

(2*S*,3*S*,6*R*)-6-(4-异丙基苯基)-2-甲基-3,6-二氢-2*H*-吡喃-3-醇(**4**): 白色固体, 产率 94%. m.p. 53~54 °C; $[\alpha]_D^{25} + 225.9$ (*c* 1.0, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.30 (d, *J*=8.4 Hz, 2H), 7.22 (d, *J*=8.4 Hz, 2H), 6.25 (ddd, *J*=10.0, 4.8, 1.6 Hz, 1H), 6.21 (dd, *J*=10.0, 3.2 Hz, 1H), 5.26 (d, *J*=2.4 Hz, 1H), 3.75 (qd, *J*=6.5, 2.2 Hz, 1H), 3.67 (dd, *J*=4.8, 2.0 Hz, 1H), 2.96~2.86 (m, 1H), 1.25 (d, *J*=6.8 Hz, 6H), 1.23 (d, *J*=6.4 Hz, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 148.7, 136.5, 131.1, 131.1, 128.3, 128.3, 128.0, 126.4, 74.1, 67.8, 67.8, 64.7, 33.9, 24.0, 24.0, 16.4; HRMS calcd for C₁₅H₂₀O₂Na [M+Na]⁺ 255.1356, found 255.1355.

(2*S*,3*S*,6*R*)-6-(4-异丙氧基苯基)-2-甲基-3,6-二氢-2*H*-吡喃-3-醇(**5**): 无色油状物, 产率 91%. $[\alpha]_D^{25} + 218.5$ (*c* 1.0, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.29~7.25 (m, 2H), 6.87 (dt, *J*=9.6, 3.2 Hz, 2H), 6.25 (ddd, *J*=10.4, 4.8, 2.0 Hz, 1H), 6.17 (dd, *J*=10.0, 3.2 Hz, 1H), 5.22 (dd, *J*=4.0, 1.6 Hz, 1H), 4.55 (q, *J*=6.0 Hz, 1H), 3.73 (qd, *J*=6.4, 2.0 Hz, 1H), 3.67 (brs, 1H), 1.77 (d, *J*=9.6 Hz, 1H), 1.34 (d, *J*=6.0 Hz, 6H), 1.20 (d, *J*=6.4 Hz, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 157.7, 131.2, 130.8, 129.4, 128.3, 115.4, 73.9, 69.8, 67.3, 64.7, 22.0, 16.3; HRMS calcd for C₁₅H₂₀O₃Na [M+Na]⁺ 271.1305, found 271.1308.

(2*S*,3*S*,6*R*)-2-甲基-6-(4-苯氧基苯基)-3,6-二氢-2*H*-吡喃-3-醇(**6**): 白色固体, 产率 93%. m.p. 87~88 °C; $[\alpha]_D^{25} + 287.2$ (*c* 1.0, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.41~7.37 (m, 4H), 7.18~7.14 (m, 1H), 7.06~7.02 (m, 4H), 6.31 (ddd, *J*=10.0, 4.8, 2.0 Hz, 1H), 6.24 (dd, *J*=10.0, 3.6 Hz, 1H), 5.30 (dd, *J*=3.2, 1.6 Hz, 1H), 3.79

(qd, $J=6.8, 2.4$ Hz, 1H), 3.74 (s, 1H), 1.75 (s, 1H), 1.28 (d, $J=6.4$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 157.2, 156.9, 133.9, 130.9, 129.8, 129.5, 128.6, 123.5, 119.1, 118.4, 73.8, 67.7, 64.7, 16.4, 16.3; HRMS calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 305.1148, found 305.1149.

(2*S*,3*S*,6*R*)-6-(3,4-二甲氧基苯基)-2-甲基-3,6-二氢-2*H*-吡喃-3-醇(**7**): 无色油状物, 产率 90%. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 103.1$ (c 1.0, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.95 (d, $J=1.6$ Hz, 1H), 6.98 (dd, $J=8.4, 2.0$ Hz, 1H), 6.83 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 6.27 (ddd, $J=10.4, 4.8, 2.0$ Hz, 1H), 6.20 (dd, $J=10.0, 3.6$ Hz, 1H), 5.23 (dd, $J=3.6, 1.6$ Hz, 1H), 3.74 (qd, $J=6.4, 2.0$ Hz, 1H), 3.69 (d, $J=5.2$ Hz, 1H), 1.22 (d, $J=6.4$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 149.0, 148.8, 131.7, 130.9, 128.5, 120.4, 111.4, 110.5, 74.1, 67.6, 64.7, 55.9, 16.4; HRMS calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 273.1097, found 273.1099.

(2*S*,3*S*,6*R*)-6-(4-(9*H*-呋唑-9-基)苯基)-2-甲基-3,6-二氢-2*H*-吡喃-3-醇(**8**): 无色油状物, 产率 84%. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 116.5$ (c 1.0, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.15 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.63~7.56 (m, 4H), 7.44~7.38 (m, 4H), 7.31~7.21 (m, 2H), 6.36~6.29 (m, 2H), 5.40 (d, $J=2.4$ Hz, 1H), 3.87 (qd, $J=6.4, 2.4$ Hz, 1H), 3.78 (brs, 1H), 1.32 (d, $J=6.0$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 140.8, 138.5, 137.4, 130.6, 129.3, 128.8, 126.9, 125.9, 123.4, 120.3, 120.0, 109.7, 73.8, 68.2, 64.6, 16.3; HRMS calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 378.1465, found 378.1472.

(2*S*,3*S*,6*R*)-6-(4-甲酰基苯基)-2-甲基-3,6-二氢-2*H*-吡喃-3-醇(**9**): 无色油状物, 产率 90%. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 222.3$ (c 1.0, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 10.03 (brs, 1H), 7.89 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.56 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.33~6.25 (m, 2H), 5.34 (d, $J=2.4$ Hz, 1H), 3.74~3.67 (m, 2H), 1.92 (brs, 1H), 1.27 (d, $J=6.0$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 191.9, 146.6, 136.2, 129.9, 129.1, 128.2, 73.6, 68.6, 64.4, 16.3; HRMS calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 241.0835, found 241.0833.

(2*S*,3*S*,6*R*)-6-(4-乙酰基苯基)-2-甲基-3,6-二氢-2*H*-吡喃-3-醇(**10**): 白色固体, 产率 93%. m.p. 85~86 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 73.3$ (c 1.0, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.96 (dt, $J=8.4, 2.2$ Hz, 2H), 7.48 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 6.29 (ddd, $J=10.0, 4.4, 1.2$ Hz, 1H), 6.25 (dd, $J=10.0, 2.8$ Hz, 1H), 5.31 (d, $J=3.6$ Hz, 1H), 3.71~3.66 (m, 2H), 2.61 (s, 3H), 1.25 (d, $J=6.4$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 197.8, 144.7, 136.6, 130.1, 129.0, 128.5, 127.8, 73.7, 68.4, 64.5, 26.7, 16.3; HRMS calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Na}$

$[\text{M}+\text{Na}]^+$ 255.0992, found 255.0991.

(2*S*,3*S*,6*R*)-6-(4-氯苯基)-2-甲基-3,6-二氢-2*H*-吡喃-3-醇(**11**): 无色油状物, 产率 83%. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 114.1$ (c 1.0, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.35~7.29 (m, 4H), 6.27 (ddd, $J=10.4, 4.4, 1.6$ Hz, 1H), 6.19 (dd, $J=9.6, 2.8$ Hz, 1H), 5.24 (dd, $J=3.6, 2.0$ Hz, 1H), 3.70~3.64 (m, 2H), 1.22 (d, $J=5.6$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 137.7, 133.8, 130.3, 129.3, 128.8, 128.5, 73.5, 67.9, 64.5, 16.3; HRMS calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{ClNa}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 247.0496, found 247.0499.

(2*S*,3*S*,6*R*)-2-甲基-6-(4-(三氟甲氧基)苯基)-3,6-二氢-2*H*-吡喃-3-醇(**12**): 无色油状物, 产率 73%. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 200.9$ (c 1.0, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.42~7.39 (m, 2H), 7.22~7.20 (m, 2H), 6.29 (ddd, $J=10.4, 5.2, 1.6$ Hz, 1H), 6.21 (dd, $J=10.4, 3.6$ Hz, 1H), 5.27 (dd, $J=4.4, 2.0$ Hz, 1H), 3.72~3.67 (m, 2H), 1.80 (brs, 1H), 1.24 (d, $J=6.4$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 148.9, 148.8, 138.0, 129.3, 129.0, 121.7, 120.8, 119.2, 73.4, 68.0, 64.5, 16.3; HRMS calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{F}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 297.0709, found 297.0707.

(2*S*,3*S*,6*R*)-2-甲基-6-(3-硝基苯基)-3,6-二氢-2*H*-吡喃-3-醇(**13**): 无色油状物, 产率 88%. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 128.7$ (c 1.0, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.24~8.17 (m, 2H), 7.77~7.73 (m, 1H), 7.56 (t, $J=7.8$ Hz, 1H), 6.35 (ddd, $J=10.0, 5.2, 2.0$ Hz, 1H), 6.26 (dd, $J=10.4, 3.2$ Hz, 1H), 5.35~5.33 (m, 1H), 3.74 (brs, 1H), 3.67 (qd, $J=6.4, 2.0$ Hz, 1H), 1.26 (d, $J=6.4$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 141.8, 133.8, 129.7, 129.5, 129.4, 123.0, 122.9, 122.5, 73.1, 68.4, 64.3, 16.1; HRMS calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_4\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 258.0737, found 258.0738.

(2*R*,3*R*,6*S*)-2-((叔丁基二甲基硅基)氧基)甲基)-6-(4-苯氧基苯基)-3,6-二氢-2*H*-吡喃-3-醇(**14**): 无色油状物, 产率 93%. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 103.3$ (c 1.0, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.41~7.36 (m, 4H), 7.18~7.13 (m, 1H), 7.07~7.01 (m, 4H), 6.33~6.26 (m, 2H), 5.36 (d, $J=2.0$ Hz, 1H), 3.99 (brs, 1H), 3.90 (dd, $J=10.4, 6.0$ Hz, 1H), 3.81 (dd, $J=10.4, 6.0$ Hz, 1H), 3.70 (ddd, $J=7.6, 5.6, 2.4$ Hz, 1H), 2.28 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 0.91 (s, 9H), 0.09 (d, $J=2.8$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 157.1, 157.0, 133.7, 131.2, 129.8, 129.5, 128.0, 123.4, 119.0, 118.6, 77.4, 77.1, 76.8, 73.7, 72.1, 63.0, 62.4, 18.2, -5.4, -5.4; HRMS calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{SiNa}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 435.1962, found 435.1961.

(2*R*,3*R*,6*S*)-2-((苯氧基)甲基)-6-(4-苯氧基苯基)-3,6-二氢-2*H*-吡喃-3-醇(**15**): 无色油状物, 产率 89%. $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$

—200.4 (*c* 1.0, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.41~7.29 (m, 9H), 7.18~7.11 (m, 1H), 7.07~6.98 (m, 4H), 6.32~6.24 (m, 2H), 5.35 (d, *J*=2.0 Hz, 1H), 4.55 (s, 1H), 3.98 (brs, 1H), 3.86 (ddd, *J*=7.6, 5.6, 2.0 Hz, 1H), 3.78 (dd, *J*=10.0, 5.6 Hz, 1H), 3.71 (dd, *J*=10.0, 6.4 Hz, 1H), 2.15 (brs, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 157.2, 156.9, 138.0, 133.4, 131.2, 129.8, 129.5, 128.4, 127.8, 127.7, 127.6, 123.5, 119.1, 118.5, 73.8, 73.4, 70.5, 69.8, 62.7; HRMS calcd for C₂₅H₂₄O₄Na [M+Na]⁺ 411.1567, found 411.1579.

(2*R*,3*R*,6*S*)-2-((乙酰氧基)甲基)-6-(4-苯氧基苯基)-3,6-二氢-2*H*-吡喃-3-醇(**16**): 白色固体, 产率 93%. m.p. 95~96 °C; [α]_D²⁵ -54.6 (*c* 1.0, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.37~7.32 (m, 4H), 7.14~7.10 (m, 1H), 7.03~6.98 (m, 4H), 6.30~6.23 (m, 2H), 5.33 (d, *J*=2.4 Hz, 1H), 4.34 (dd, *J*=11.6, 5.2 Hz, 1H), 4.23 (dd, *J*=11.6, 7.2 Hz, 1H), 3.89 (brs, 1H), 3.77 (ddd, *J*=8.0, 4.8, 2.0 Hz, 1H), 2.01 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 170.9, 157.2, 156.9, 133.2, 131.3, 129.8, 129.3, 127.6, 123.5, 119.0, 118.5, 73.6, 70.0, 63.6, 62.1, 20.8; HRMS calcd for C₂₀H₂₀O₅Na [M+Na]⁺ 363.1203, found 363.1206.

(2*R*,3*R*,6*S*)-2-((叔丁氧羰基)氧基)甲基)-6-(4-苯氧基苯基)-3,6-二氢-2*H*-吡喃-3-醇(**17**): 无色油状物, 产率 87%. [α]_D²⁵ -135.1 (*c* 1.0, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.37~7.32 (m, 4H), 7.14~7.10 (m, 1H), 7.03~6.99 (m, 4H), 6.28~6.22 (m, 2H), 5.33 (d, *J*=2.5 Hz, 1H), 4.33 (dd, *J*=11.6, 5.6 Hz, 1H), 4.21 (dd, *J*=11.2, 6.8 Hz, 1H), 3.91 (d, *J*=9.6 Hz, 1H), 3.82 (ddd, *J*=7.2, 5.6, 2.4 Hz, 1H), 2.08 (d, *J*=9.6 Hz, 1H), 1.44 (s, 9H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 157.3, 156.9, 153.6, 133.1, 131.4, 129.8, 129.5, 127.5, 123.6, 119.2, 118.5, 82.4, 73.7, 70.0, 65.9, 62.1, 27.8; HRMS calcd for C₂₃H₂₆O₆Na [M+Na]⁺ 421.1622, found 421.1629.

(2*R*,3*R*,6*S*)-2-((特戊酰基)氧基)甲基)-6-(4-苯氧基苯基)-3,6-二氢-2*H*-吡喃-3-醇(**18**): 无色油状物, 产率 95%. [α]_D²⁵ -107.5 (*c* 1.0, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.41~7.36 (m, 4H), 7.18~7.14 (m, 1H), 7.05~7.01 (m, 4H), 6.31~6.30 (m, 2H), 5.37 (d, *J*=1.6 Hz, 1H), 4.42 (dd, *J*=11.6, 4.4 Hz, 1H), 4.23 (dd, *J*=11.6, 7.6 Hz, 1H), 3.91 (d, *J*=10.0 Hz, 1H), 3.80 (ddd, *J*=7.6, 4.4, 2.0 Hz, 1H), 2.09 (d, *J*=9.6 Hz, 1H), 1.16 (s, 9H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 178.5, 157.3, 157.0, 133.2, 131.4, 129.8, 129.6, 127.7, 123.5, 119.0, 118.6, 73.8, 70.3, 64.0, 62.4, 38.7, 27.1; HRMS calcd for C₂₃H₂₆O₅Na [M+Na]⁺ 405.1673, found 405.1679.

(3*R*,6*S*)-6-(2-甲基苯基)-3,6-二氢-2*H*-吡喃-3-醇(**19**): 无色油状物, 产率 91%. [α]_D²⁵ -89.7 (*c* 1.0, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.28~7.13 (m, 4H), 6.15 (ddd, *J*=10.3, 3.6, 2.3 Hz, 1H), 6.00 (ddd, *J*=10.3, 2.8, 1.2 Hz, 1H), 5.37 (d, *J*=2.3 Hz, 1H), 4.17 (s, 1H), 3.93 (dd, *J*=11.7, 4.0 Hz, 1H), 3.59 (dd, *J*=11.7, 4.9 Hz, 1H), 2.44 (s, 3H), 2.23 (s, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 137.4, 136.6, 131.3, 130.9, 128.7, 128.4, 128.1, 125.6, 72.5, 67.7, 62.7, 19.1; HRMS calcd for C₁₂H₁₄O₂Na [M+Na]⁺ 213.0886, found 213.0889.

(3*R*,6*S*)-6-(3-甲基苯基)-3,6-二氢-2*H*-吡喃-3-醇(**20**): 无色油状物, 产率 89%. [α]_D²⁵ -123.5 (*c* 1.0, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.29~7.20 (m, 1H), 7.19~7.09 (m, 3H), 6.09 (ddd, *J*=10.3, 3.2, 2.2 Hz, 1H), 6.01 (ddd, *J*=10.3, 2.5, 1.2 Hz, 1H), 5.12 (d, *J*=2.2 Hz, 1H), 4.20 (s, 1H), 4.01 (dd, *J*=11.5, 4.3 Hz, 1H), 3.59 (dd, *J*=11.5, 5.6 Hz, 1H), 2.36 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 139.3, 138.2, 131.3, 128.9, 128.4, 128.3, 124.8, 75.3, 68.0, 62.6, 21.4; HRMS calcd for C₁₂H₁₄O₂Na [M+Na]⁺ 213.0886, found 213.0890.

(3*R*,6*S*)-6-苯基-3,6-二氢-2*H*-吡喃-3-醇(**21**): 无色油状物, 产率 90%. [α]_D²⁵ -36.1 (*c* 1.0, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.43~7.28 (m, 5H), 6.10 (ddd, *J*=10.3, 3.3, 2.2 Hz, 1H), 6.03 (ddd, *J*=10.3, 2.5, 1.1 Hz, 1H), 5.16 (d, *J*=2.2 Hz, 1H), 4.20 (s, 1H), 4.00 (dd, *J*=11.5, 4.2 Hz, 1H), 3.60 (dd, *J*=11.5, 5.5 Hz, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 139.4, 131.4, 128.5, 128.5, 128.2, 127.7, 75.2, 68.0, 62.6; HRMS calcd for C₁₁H₁₂O₂-Na [M+Na]⁺ 199.07230, found 199.0727.

(3*R*,6*S*)-6-(4-异丙基苯基)-3,6-二氢-2*H*-吡喃-3-醇(**22**): 无色油状物, 产率 89%. [α]_D²⁵ -156.9 (*c* 1.0, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.29~7.26 (m, 2H), 7.22 (d, *J*=8.2 Hz, 2H), 6.10 (ddd, *J*=10.3, 3.4, 2.1 Hz, 1H), 6.03 (ddd, *J*=10.3, 2.5, 1.1 Hz, 1H), 5.13 (d, *J*=2.2 Hz, 1H), 4.18 (s, 1H), 3.99 (dd, *J*=11.5, 4.2 Hz, 1H), 3.59 (dd, *J*=11.5, 5.4 Hz, 1H), 2.96~2.89 (m, 1H), 1.33 (d, *J*=6.0 Hz, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 149.0, 136.7, 131.4, 128.4, 127.8, 126.5, 75.0, 67.9, 62.6, 33.8, 23.9; HRMS calcd for C₁₄H₁₈O₂Na [M+Na]⁺ 241.1199, found 241.1200.

(3*R*,6*S*)-6-([1,1'-联苯])-3,6-二氢-2*H*-吡喃-3-醇(**23**): 白色固体, 产率 89%. m.p. 152~153 °C; [α]_D²⁵ -83.3 (*c* 1.0, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.62~7.55 (m, 4H), 7.47~7.32 (m, 5H), 6.12 (ddd, *J*=10.3, 3.2, 2.1 Hz, 1H), 6.06 (ddd, *J*=10.3, 2.4, 1.1 Hz, 1H), 5.20 (d, *J*=

2.1 Hz, 1H), 4.22 (s, 1H), 4.03 (dd, $J=11.5, 4.2$ Hz, 1H), 3.63 (dd, $J=11.5, 5.5$ Hz, 1H), 2.12 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 141.2, 140.8, 138.4, 131.2, 128.8, 128.7, 128.2, 127.5, 127.3, 127.2, 75.0, 68.1, 62.6; HRMS calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Na}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 275.1043, found 275.1042.

(3*R*,6*S*)-6-(2-甲氧基苯基)-3,6-二氢-2*H*-吡喃-3-醇 (**24**): 无色油状物, 产率 88%. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 110.6$ (c 1.0, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.33~7.27 (m, 2H), 6.96~6.90 (m, 2H), 6.09 (ddd, $J=10.3, 3.5, 2.4$ Hz, 1H), 5.96 (ddd, $J=10.3, 2.7, 1.2$ Hz, 1H), 5.60 (d, $J=2.3$ Hz, 1H), 4.18 (s, 1H), 4.02 (dd, $J=11.5, 4.1$ Hz, 1H), 3.87 (s, 3H), 3.62 (dd, $J=11.5, 5.2$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 157.2, 131.4, 129.4, 128.4, 128.3, 127.0, 120.2, 110.7, 69.5, 67.9, 62.7, 55.6; HRMS calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Na}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 229.0835, found 229.0835.

(3*R*,6*S*)-6-(3-甲氧基苯基)-3,6-二氢-2*H*-吡喃-3-醇 (**25**): 白色固体, 产率 86%. m.p. 94~95 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 168.5$ (c 1.0, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.32~7.23 (m, 1H), 7.13~6.76 (m, 3H), 6.09 (ddd, $J=10.3, 3.3, 2.2$ Hz, 1H), 6.02 (ddd, $J=10.3, 2.5, 1.1$ Hz, 1H), 5.13 (d, $J=2.2$ Hz, 1H), 4.18 (s, 1H), 4.00 (dd, $J=11.5, 4.2$ Hz, 1H), 3.81 (s, 3H), 3.60 (dd, $J=11.5, 5.5$ Hz, 1H), 2.18 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 159.8, 141.0, 131.2, 129.5, 128.5, 120.0, 113.7, 113.3, 75.1, 68.1, 62.6, 55.3; HRMS calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Na}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 229.0835, found 229.0829.

(3*R*,6*S*)-6-(4-甲氧基苯基)-3,6-二氢-2*H*-吡喃-3-醇 (**26**): 白色固体, 产率 91%. m.p. 82~83 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 36.7$ (c 1.0, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.32~7.16 (m, 2H), 6.98~6.81 (m, 2H), 6.09 (ddd, $J=10.3, 3.4, 2.2$ Hz, 1H), 6.00 (ddd, $J=10.3, 2.6, 1.2$ Hz, 1H), 5.11 (d, $J=2.2$ Hz, 1H), 4.17 (s, 1H), 3.96 (dd, $J=11.5, 4.1$ Hz, 1H), 3.80 (s, 3H), 3.58 (dd, $J=11.5, 5.3$ Hz, 1H), 2.21 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 159.5, 131.5, 131.4, 129.3, 128.5, 113.9, 74.8, 67.8, 62.6, 55.3; HRMS calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Na}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 229.0835, found 229.0835.

(3*R*,6*S*)-6-(3,5-二甲氧基苯基)-3,6-二氢-2*H*-吡喃-3-醇 (**27**): 无色油状物, 产率 85%. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 78.6$ (c 1.0, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.51 (d, $J=2.3$ Hz, 2H), 6.45~6.39 (m, 1H), 6.08 (ddd, $J=10.3, 3.3, 2.2$ Hz, 1H), 6.01 (ddd, $J=10.3, 2.5, 1.1$ Hz, 1H), 5.08 (d, $J=2.2$ Hz, 1H), 4.19 (s, 1H), 4.01 (dd, $J=11.5, 4.2$ Hz, 1H), 3.79 (s, 6H), 3.60 (dd, $J=11.5, 5.4$ Hz, 1H), 2.04 (d, $J=$

7.3 Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 160.9, 141.8, 131.2, 128.5, 105.7, 100.0, 75.1, 68.1, 62.6, 55.4; HRMS calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Na}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 259.0941, found 259.0943.

(3*R*,6*S*)-6-(4-异丙氧基苯基)-3,6-二氢-2*H*-吡喃-3-醇 (**28**): 白色固体, 产率 82%. m.p. 86~87 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 78.6$ (c 1.0, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.26~7.22 (m, 2H), 6.89~6.84 (m, 2H), 6.09 (ddd, $J=10.3, 3.4, 2.2$ Hz, 1H), 6.01 (ddd, $J=10.3, 2.6, 1.2$ Hz, 1H), 5.10 (d, $J=2.3$ Hz, 1H), 4.62~4.48 (m, 1H), 4.18 (s, 1H), 3.98 (dd, $J=11.5, 4.1$ Hz, 1H), 3.58 (dd, $J=11.5, 5.3$ Hz, 1H), 1.33 (d, $J=6.0$ Hz, 6H), 1.90 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 157.9, 131.6, 131.2, 129.2, 128.4, 115.8, 74.8, 69.9, 67.8, 62.7, 22.0; HRMS calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{Na}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 257.1148, found 257.1148.

(3*R*,6*S*)-6-(4-苯氧基苯基)-3,6-二氢-2*H*-吡喃-3-醇 (**29**): 白色固体, 产率 86%. m.p. 89~90 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 72.3$ (c 1.0, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.41~7.28 (m, 4H), 7.20~7.06 (m, 1H), 7.05~6.94 (m, 4H), 6.10 (ddd, $J=10.3, 3.3, 2.2$ Hz, 1H), 6.02 (ddd, $J=10.3, 2.5, 1.2$ Hz, 1H), 5.14 (d, $J=2.2$ Hz, 1H), 4.21 (s, 1H), 4.01 (dd, $J=11.5, 4.3$ Hz, 1H), 3.60 (dd, $J=11.5, 5.6$ Hz, 1H), 1.94 (d, $J=7.5$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 157.2, 157.0, 134.2, 131.2, 129.7, 129.3, 128.6, 123.4, 119.0, 118.7, 74.7, 68.0, 62.6; HRMS calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Na}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 291.0992, found 291.0992.

(3*R*,6*S*)-6-(4-氯苯基)-3,6-二氢-2*H*-吡喃-3-醇 (**30**): 白色固体, 产率 83%. m.p. 81~82 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 137.3$ (c 1.0, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.37~7.24 (m, 4H), 6.10 (dd, $J=10.3, 2.8$ Hz, 1H), 5.98 (ddd, $J=10.3, 2.6, 1.3$ Hz, 1H), 5.12 (d, $J=2.3$ Hz, 1H), 4.20 (s, 1H), 3.97 (dd, $J=11.5, 4.3$ Hz, 1H), 3.59 (dd, $J=11.5, 5.6$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 138.0, 134.0, 130.8, 129.1, 129.0, 128.7, 74.5, 68.1, 62.5; HRMS calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ClO}_2\text{Na}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 233.0340, found 233.0340.

(3*R*,6*S*)-6-(3-溴苯基)-3,6-二氢-2*H*-吡喃-3-醇 (**31**): 无色油状物, 产率 80%. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 54.7$ (c 1.0, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.50 (d, $J=1.8$ Hz, 1H), 7.44 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.29~7.19 (m, 2H), 6.11 (dd, $J=10.3, 2.8$ Hz, 1H), 5.99 (ddd, $J=10.3, 2.6, 1.3$ Hz, 1H), 5.12 (d, $J=2.3$ Hz, 1H), 4.21 (s, 1H), 3.98 (dd, $J=11.5, 4.3$ Hz, 1H), 3.60 (dd, $J=11.5, 5.6$ Hz, 1H), 2.04 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 141.9, 131.2, 130.7, 130.6, 130.1, 129.1, 126.3, 122.7, 74.5, 68.1, 62.4; HRMS calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{BrO}_2\text{Na}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 276.9835, found 276.9835.

(3*R*,6*S*)-6-(4-溴苯基)-3,6-二氢-2*H*-吡喃-3-醇(**32**): 无色油状物, 产率 84%. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 62.5$ (c 1.0, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.53~7.46 (m, 2H), 7.26~7.24 (m, 2H), 6.13 (dd, $J=10.3$, 2.8 Hz, 1H), 6.01 (ddd, $J=10.3$, 2.6, 1.2 Hz, 1H), 5.13 (dd, $J=4.6$, 2.4 Hz, 1H), 4.23 (brs, 1H), 4.00 (dd, $J=11.5$, 4.3 Hz, 1H), 3.62 (dd, $J=11.5$, 5.5 Hz, 1H), 1.88 (brs, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 138.53, 131.63, 130.77, 129.39, 128.92, 122.18, 74.54, 68.03, 62.48; HRMS calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{BrO}_2\text{Na}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 276.9835, found 276.9836.

(2*S*,3*S*,6*R*)-6-(2-(羟甲基)苯基)-2-甲基-3,6-二氢-2*H*-吡喃-3-醇(**33**): 白色固体, 产率 87%. m.p. 68~69 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 209.9$ (c 1.0, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.47~7.45 (m, 1H), 7.39~7.35 (m, 1H), 7.32~7.28 (m, 2H), 6.38 (ddd, $J=10.4$, 5.2, 2.0 Hz, 1H), 6.16 (dd, $J=10.4$, 3.6 Hz, 1H), 5.63 (dd, $J=4.0$, 2.0 Hz, 1H), 4.97 (d, $J=12.4$ Hz, 1H), 4.54 (d, $J=12.8$ Hz, 1H), 3.67~3.74 (m, 2H), 1.16 (d, $J=5.6$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 141.2, 136.1, 130.6, 130.1, 129.3, 129.2, 129.0, 127.4, 72.2, 67.8, 64.6, 63.9, 16.3; HRMS calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Na}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 243.0992, found 243.0994.

(2*S*,3*S*,6*R*)-6-(3-羟基苯基)-2-甲基-3,6-二氢-2*H*-吡喃-3-醇(**34**): 白色固体, 产率 89%. m.p. 93~94 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 115.5$ (c 1.0, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.26~7.22 (m, 1H), 6.92~6.89 (m, 1H), 6.81 (dd, $J=7.6$, 2.4 Hz, 1H), 6.27~6.19 (m, 2H), 5.25 (d, $J=2.8$ Hz, 1H), 3.78 (qd, $J=6.4$, 2.0 Hz, 1H), 3.70 (d, $J=2.4$ Hz, 1H), 2.48 (brs, 1H), 1.25 (d, $J=6.4$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 156.1, 140.8, 130.9, 129.5, 128.4, 120.0, 115.1, 114.9, 74.0, 68.2, 64.6, 16.3; HRMS calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Na}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 229.0835, found 229.0834.

(2*R*,3*R*,6*S*)-2-羟甲基-6-(4-苯氧基苯基)-3,6-二氢-2*H*-吡喃-3-醇(**35**): 白色固体, 产率 83%. m.p. 106~107 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 166.0$ (c 0.5, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.41~7.32 (m, 4H), 7.18~7.12 (m, 1H), 7.08~6.98 (m, 4H), 6.33~6.24 (m, 2H), 5.37 (d, $J=2.4$ Hz, 1H), 4.00 (brs, 1H), 3.90 (dd, $J=11.6$, 6.4 Hz, 1H), 3.81 (dd, $J=11.6$, 4.8 Hz, 1H), 3.70 (ddd, $J=6.4$, 4.8, 2.0 Hz, 1H), 2.11 (brs, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 157.5, 156.8, 133.0, 131.4, 129.8, 129.6, 127.7, 123.6, 119.2, 118.4, 73.8, 71.3, 63.3, 63.0; HRMS calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Na}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 321.1097, found 321.1105.

(2*R*,3*R*,6*S*)-2-((叔丁基二苯基硅基)氧基)甲基)-6-(4-苯氧基苯基)-3,6-二氢-2*H*-吡喃-3-醇(**36**): 无色油状物, 产率 80%. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 100.9$ (c 0.5, CHCl_3); ^1H NMR (400

MHz, CDCl_3) δ : 7.70~7.67 (m, 4H), 7.47~7.36 (m, 6H), 6.80 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 6.76 (brs, 1H), 6.66 (dd, $J=8.0$, 3.2 Hz, 1H), 6.31 (dd, $J=10.0$, 3.2 Hz, 1H), 6.25 (ddd, $J=10.0$, 4.8, 1.6 Hz, 1H), 5.29 (d, $J=4.0$ Hz, 1H), 3.96 (dd, $J=4.8$, 2.4 Hz, 1H), 3.92 (d, $J=5.6$ Hz, 2H), 3.79 (ddd, $J=8.0$, 5.6, 2.4 Hz, 1H), 1.08 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 146.5, 140.3, 135.7, 135.6, 133.4, 131.5, 129.7, 129.7, 129.3, 127.7, 127.5, 117.9, 114.5, 114.3, 74.0, 72.4, 63.8, 62.5, 26.9, 19.2; HRMS calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{NO}_3\text{SiNa}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 482.2122, found 482.2131.

3.2.2 化合物 37 的合成

在 5 mL 的反应管内, 依次加入不饱和芳基碳苷化合物 **3** (0.2 mmol)、MeCN (2 mL)、 KHCO_3 (0.05 mmol) 和 H_2O_2 (18 μL), 室温搅拌 6 h 后, 加入饱和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液淬灭反应, EtOAc 萃取反应液 (3 mL $\times$ 3), 合并有机相, 无水 Na_2SO_4 干燥, 减压浓缩. 硅胶快速色谱法(二氯甲烷/乙酸乙酯, $V:V=10:1$)分离纯化, 得到 2,3-环氧碳糖苷 **37**.

(2*S*,3*S*,4*R*,5*R*,6*S*)-2-甲基-4,5-环氧-6-(4-苯基)四氢-2*H*-吡喃-3-醇(**37**): 白色固体, 产率 85%. m.p. 88~89 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 53.4$ (c 1.0, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$); ^1H NMR (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ : 7.51~7.48 (m, 2H), 7.44~7.40 (m, 2H), 7.37~7.33 (m, 1H), 5.07 (brs, 1H), 3.79~3.73 (m, 1H), 3.67~3.64 (m, 2H), 3.47 (qd, $J=6.5$, 3.1 Hz, 1H), 3.14 (d, $J=10.6$ Hz, 1H), 1.05 (d, $J=6.5$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ : 139.07, 129.37, 128.82, 128.71, 72.75, 67.76, 64.83, 54.50, 54.28, 15.68; HRMS calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Na}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 229.0835, found 229.0845.

3.2.3 化合物 38 的合成

在 5 mL 的反应管内, 依次加入不饱和芳基碳苷化合物 **6** (0.2 mmol)、 OsO_4 (0.02 equiv., 3.24 μL)、*N*-甲基吗啉-*N*-氧化物(NMO) ($\omega=50\%$ aq, 50 μL)和丙酮(1 mL), 室温搅拌 8 h 后. 加入饱和 Na_2SO_3 溶液淬灭反应, EtOAc 萃取反应液 (3 mL $\times$ 3), 合并有机相, 无水 Na_2SO_4 干燥, 减压浓缩. 硅胶快速色谱法(石油醚/乙酸乙酯, $V:V=1:10$)分离纯化, 得到 2,3-二羟基碳糖苷 **38**.

(2*S*,3*S*,4*S*,5*S*,6*S*)-2-甲基-6-(4-苯氧基苯基)四氢-2*H*-吡喃-3,4,5-三醇(**38**): 白色固体, 产率 86%. m.p. 167~168 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 11.2$ (c 0.5, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$); ^1H NMR (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ : 7.47~7.45 (m, 2H), 7.41~7.37 (m, 2H), 7.15~7.11 (m, 1H), 7.02~6.94 (m, 4H), 4.89 (brs, 1H), 4.32~4.25 (m, 1H), 4.08~4.04 (m, 2H), 4.00~3.98 (m, 1H), 3.84 (dd, $J=9.4$, 3.4 Hz, 1H), 3.77 (brs, 1H), 3.50

(d, $J=4.6$ Hz, 1H), 1.31~1.29 (m, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, Acetone- d_6) δ : 157.65, 155.92, 135.47, 129.78, 128.49, 123.02, 118.43, 118.01, 72.86, 72.45, 72.05, 70.72, 68.41, 10.71; HRMS calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 339.1203, found 339.1210.

3.2.2 化合物 39 的合成

在 5 mL 的反应管内, 依次加入不饱和芳基碳苷化合物 6 (0.2 mmol)、MeOH (5 mL)和 5% Pd/C (0.02 mmol), 抽真空后, 向反应液中鼓氢气 10 min, 并保持氢气氛围室温搅拌 5 h 后, TLC 检测反应完全. 过滤除掉滤渣, 减压浓缩滤液. 硅胶快速色谱法(二氯甲烷/乙酸乙酯, $V:V=10:1$)分离纯化得到(2*R*,3*R*,6*S*)-2-甲基-6-(4-苯氧基苯基)四氢-2*H*-吡喃-3-醇(39), 无色油状物, 产率 99%. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -17.6$ (c 1.0, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.40~7.33 (m, 2H), 7.15~7.09 (m, 1H), 7.08~6.99 (m, 4H), 4.85 (t, $J=5.1$ Hz, 1H), 3.95 (qd, $J=6.5, 3.2$ Hz, 1H), 3.79 (dd, $J=9.2, 3.2$ Hz, 1H), 2.23~2.10 (m, 1H), 1.98~1.82 (m, 4H), 1.30 (d, $J=6.8$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 157.2, 156.4, 135.8, 129.8, 127.9, 123.3, 118.8, 71.5, 70.4, 68.1, 26.9, 26.3, 14.3; HRMS calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{Na}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 307.1305, found 307.1307.

辅助材料(Supporting Information) 化合物 29 (CCDC 1965656)和 34 (CCDC 1965660)的单晶结构数据以及化合物 3~39 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) Bertozzi, C. R.; Kiessling, L. L. *Science* **2001**, *291*, 2357.
(b) Varki, A. *Glycobiology* **2017**, *27*, 3.
(c) Zhang, Y. Q.; Chen, Z. X.; Huang, Y. Y.; He, S. J.; Yang, X. K.; Wu, Z. B.; Wang, X. F.; Xiao, G. Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 7576.
- [2] Li, F.-F.; Qu, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, 3948 (in Chinese).
- [3] (a) Wang, Q. B.; Duan, J.; Tang, P. P.; Chen, G.; He, G. *Sci. China: Chem.* **2020**, *63*, 1613.
(b) An, Y.; Zhang, B. S.; Ding, Y. N.; Zhang, Z.; Gou, X. Y.; Li, X. S.; Wang, X.; Li, Y.; Liang, Y. M. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 13144.
- [4] Wang, Y.-S.; Wang, S.; Zhang, H.-L.; Li, C.-W. *Chin. Agric. Sci. Bull.* **2019**, *35*, 127 (in Chinese).
(王永胜, 王硕, 张慧林, 李冲伟, 中国农学通报, **2019**, *35*, 127.)
- [5] Conti, F.; Dall'Agata, M.; Gramenzi, A.; Biselli, M. *Biomark. Med.* **2015**, *9*, 1343.
- [6] Cazarolli, L. H.; Kappel, V. D.; Pereira, D. F.; Moresco, H. H.; Brighente, I. M.; Pizzolatti, M. G.; Silva, F. R. *Fitoterapia* **2012**, *83*, 1176.
- [7] Yu, J.-X. *Ph.D. Dissertation*, Peking University Health Science Center, Beijing, **1992** (in Chinese).
(郁建兴, 博士论文, 北京医科大学, 北京, **1992**.)
- [8] Qin, Y. *M.S. Thesis*, Fudan University, Shanghai, **2014** (in Chinese).
(秦艳, 硕士论文, 复旦大学, 上海, **2014**.)
- [9] Xie, C.; Veitch, N. C.; Houghton, P. J.; Simmonds, M. S. J. *Chem. Pharm. Bull.* **2003**, *51*, 1204.
- [10] Tang, S.-B. *Ph.D. Dissertation*, Tianjin University, Tianjin, **2016** (in Chinese).
(唐生表, 博士论文, 天津大学, 天津, **2016**.)
- [11] Ramnauth, J.; Poulin, O.; Rakhit, S.; Maddaford, S. P. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2013.
- [12] Guo, Z.-Y.; Bai, J.-H.; Liu, M.; Xiong, D.-C.; Ye, X.-S. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 3094 (in Chinese).
(郭真言, 柏金和, 刘苗, 熊德彩, 叶新山, 有机化学, **2020**, *40*, 3094.)
- [13] Xiang, S. H.; Cai, S.; Zeng, J.; Liu, X. W. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4608.
- [14] Lai, M. N.; Othman, K. A.; Yao, H.; Wang, Q. Y.; Feng, Y. K.; Huang, N. Y.; Liu, M. G.; Zou, K. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 1144.
- [15] Musawir, M.; Davey, P. N.; Kelly, G.; Kozhevnikov, I. V. *Chem. Commun.* **2003**, 1414.
- [16] Kim, H.; Men, H. B.; Lee, C. J. *Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1336.
- [17] Yan, X. X.; Feng, F.; Zhou, L.; Chen, L. R.; Tang, S. C.; Liu, J.; Cai, F.; Wang, X. L. *Sci. China: Chem.* **2021**, *64*, 552.
- [18] (a) Moreno-Mañas, M.; Pérez, M.; Pleixats, R. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2346.
(b) Ohmiya, H.; Makida, Y.; Tanaka, T.; Sawamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17276.
- [19] (a) Yao, H.; Zhang, S. S.; Leng, W. L.; Leow, M. L.; Xiang, S.; He, J.; Liao, H.; Le Mai Hoang, K.; Liu, X. W. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 5456.
(b) Wang, Y.; Yao, H.; Hua, M.; Jiao, Y.; He, H. B.; Liu, M. G.; Huang, N. Y.; Zou, K. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 7485.
(c) Liu, Y. X.; Jiao, Y.; Luo, H. J.; Huang, N. Y.; Lai, M. N.; Zou, K.; Yao, H. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 5287.

(Zhao, C.)