

1,4-双正丙氧基柱[7]芳烃的合成及主客体化学

韩成友 张子彬 池小东 张明明 喻国灿 黄飞鹤*

(浙江大学化学系 杭州 310027)

摘要 我们以 1,4-二正丙氧基-2,5-二甲氧甲基苯为原料用对甲苯磺酸为催化剂在二氯甲烷中制备了 1,4-双正丙氧基柱[5]芳烃, 1,4-双正丙氧基柱[6]芳烃和 1,4-双正丙氧基柱[7]芳烃。我们用氢谱、碳谱和质谱对它们进行了表征。它们有不同的氢谱却有相似的碳谱。对比它们的空腔尺寸, 柱[5]的内径大约是 4.6 Å, 与葫芦脲[6]及 α -环糊精类似。柱[6]的内径大约是 6.7 Å, 与葫芦脲[7]及 β -环糊精类似。柱[7]的内径大约是 8.7 Å, 与葫芦脲[8]及 γ -环糊精类似。我们用正辛基三乙基六氟磷酸铵盐作为模型客体研究了它们之间的主客体络合。柱[5]与之有微弱的络合, 柱[6]显示了良好的络合, 而柱[7]与之没有络合。

关键词 大环; 主客体化学; 超分子化学; 柱芳烃; 自组装

Synthesis of 1,4-Bis(*n*-propoxy)pillar[7]arene and Its Host-guest ChemistryHan, Chengyou Zhang, Zibin Chi, Xiaodong Zhang, Mingming Yu, Guocan
Huang, Feihe*

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract Pillar[*n*]arenes, as a new type of macrocyclic hosts, have attracted more and more attention in recent years. Their repeating units are connected by methylene bridges at the *para*-positions so they have a pillar architecture, which is different from the basket-shaped structure of *meta*-bridged calixarenes. Herein, 1,4-Bis(*n*-propoxy)pillar[5]arene (**P5**), 1,4-bis(*n*-propoxy)pillar[6]arene (**P6**) and 1,4-bis(*n*-propoxy)pillar[7]arene (**P7**) were synthesized from the condensation of 1,4-di(*n*-propoxy)-2,5-bis(methoxymethyl)benzene using *p*-toluenesulfonic acid as the catalyst in dichloromethane. They were characterized by ¹H NMR, ¹³C NMR and mass spectrometry. They had different ¹H NMR spectra but similar ¹³C NMR spectra. The diameter of the internal cavity of **P5** is *ca.* 4.6 Å, similar to those of cucurbit[6]uril (*ca.* 5.8 Å) and α -cyclodextrin (*ca.* 4.7 Å). The diameter of the internal cavity of **P6** is *ca.* 6.7 Å, similar to those of cucurbit[7]uril (*ca.* 7.3 Å) and β -cyclodextrin (*ca.* 6.0 Å). The diameter of the internal cavity of **P7** is *ca.* 8.7 Å, similar to those of cucurbit[8]uril (*ca.* 8.8 Å) and γ -cyclodextrin (*ca.* 7.5 Å). The host-guest binding properties of them were investigated with *n*-octyltriethyl ammonium hexafluorophosphate **G** as a model guest. **P6** showed complexation with **G** while weak complexation was observed between **G** and **P5**, but no complexation occurred between **P7** and **G**. The ¹H NMR spectrum of an equimolar solution of **P6** and **G** in chloroform-*d* showed only one set of peaks, indicating fast-exchange complexation between **P6** and **G** on the ¹H NMR time scale at 22 °C. A mole ratio plot indicated that the complexation stoichiometry was 1 : 1 between **P6** and **G**. This was further confirmed by a low resolution electrospray ionization mass spectroscopy peak at *m/z* 1451.7 corresponding to [**P6**⊃**G**−PF₆]⁺. The association constant of the 1 : 1 complex **P6**⊃**G** in chloroform-*d* was determined to be (740 ± 86) L·mol⁻¹ by a proton NMR titration. These experiments demonstrate that **G** fits the cavity of **P6** while it is too big for the cavity of **P5** and too small for the cavity of **P7**.

Keywords macrocycles; host-guest chemistry; supramolecular chemistry; pillararenes; self-assembly

1 引言

冠醚、环糊精、杯芳烃和葫芦脲是主客体化学中应用最广的大环主体, 它们在推动超分子化学的发展中起到了非常重要的作用^[1]。作为一种新的大环主体, 柱芳烃^[2-4]近年来吸引了越来越多的关注。2008年, Ogoshi及其合作者首次以对苯二甲醚和多聚甲醛为原料, 三氟化硼乙醚为催化剂, 在 1,2-二氯乙烷中选择性地以 22% 的产率得到了一个完美对称的五元环, 并把它命名为柱

[5]芳烃^[2a]。后来, 柱[6]芳烃^[2b]及共聚柱[5]芳烃^[2c]也相继被合成出来。同时, 对柱芳烃的单官能团化^[2e]及双官能团化^[2f]也取得了进展。所有这些合成工作为柱芳烃主客体化学研究打下了基础。柱芳烃拥有一个刚性柱状的对称结构, 预示着它们可能会有比较有趣的客体识别性质。我们课题组已经报道了一条烷基长链可以穿过柱[5]芳烃的空腔形成准轮烷^[2c,2j], 这一过程的主要驱动力是 C—H⋯ π 相互作用。后来, 其它一些烷基衍生物, 如烷基双胺^[2e], 烷基双咪唑^[2g,2h], 烷基双氰基^[2i]等, 也相

* E-mail: fhuang@zju.edu.cn; Tel.: 0571-87953189; Fax: 0571-87951895

Received June 11, 2012; published July 17, 2012.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 20834004 and 91027006).

项目受国家自然科学基金(Nos. 20834004 和 91027006)资助。

继被合成并被应用于柱[5]芳烃的主客体络合研究中. 柱[5]芳烃在轮烷^[2c], [c2]维菊链^[3a], 跨膜水通道^[3b]以及超分子聚合物^[3c]等超分子体系的构筑中也得到了应用^[4]. 相较于传统的大环主体冠醚和环糊精, 柱芳烃更加刚性; 相较于葫芦脲, 柱芳烃更加容易衍生化; 相较于杯芳烃, 柱芳烃有更为对称的结构. 柱芳烃有望成为第五代超分子大环主体. 在本文中, 我们报道了 1,4-双正丙氧基柱[7]芳烃的合成, 并研究了 1,4-双正丙氧基柱[*n*]芳烃(*n*=5, 6 和 7)对正辛基三乙基六氟磷酸铵盐的不同络合能力.

2 结果与讨论

2.1 核磁研究

根据 **P5**, **P6** 和 **P7** 的氢谱(图 1), 我们观察到苯环上质子 H^1 的化学位移从 **P5** 到 **P7** 向高场移动(δ 6.80 \rightarrow 6.69 \rightarrow 6.61), 这可能要归因于由于重复单元的增多而导致的屏蔽效应的逐渐增强^[4a,5]. 桥联亚甲基质子 H^2 的化学位移显示出从 **P5** 到 **P7** 向低场移动(δ 3.77 \rightarrow 3.81 \rightarrow 3.84), 由于这些质子处于柱芳烃环的外部, 导致它们受到富电子环的去屏蔽效应, 并且随着重复单元的增多, 去屏蔽效应越强. 联氧亚甲基质子 H^3 (δ 3.79 \rightarrow 3.70 \rightarrow 3.68), 亚甲基质子 H^4 (δ 1.74 \rightarrow 1.69 \rightarrow 1.63)和甲基质子 H^5 (δ 1.00 \rightarrow 0.93 \rightarrow 0.87)的化学位移都显示出向高场移动.

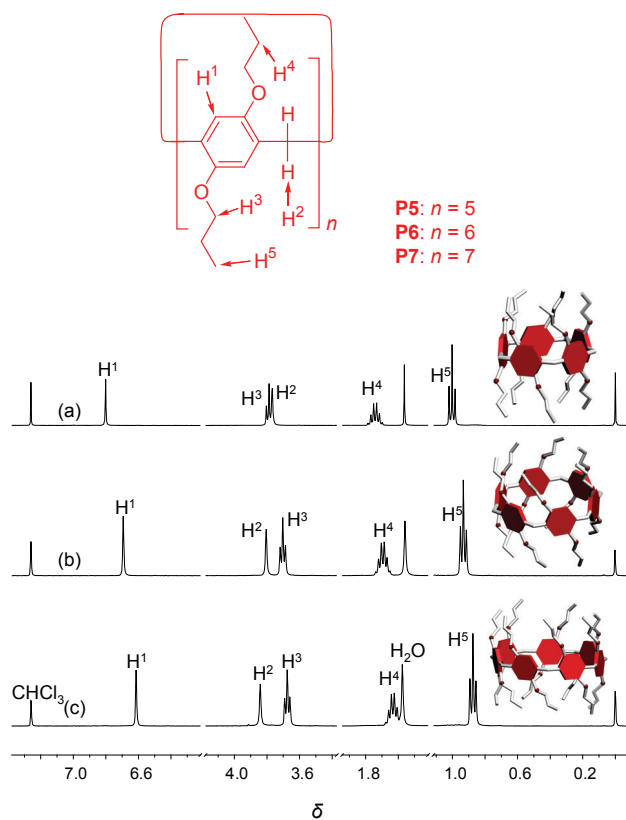


图 1 **P5** (a), **P6** (b)和 **P7** (c)的部分氢谱(400 MHz, $CDCl_3$, 22 $^{\circ}C$)
Figure 1 Partial 1H NMR spectra (400 MHz, $CDCl_3$, 22 $^{\circ}C$) of **P5** (a), **P6** (b) and **P7** (c)

根据 **P5**, **P6** 和 **P7** 在氘代氯仿中的碳谱, 可以观察到所有碳原子的化学位移变化都很小. 它们的碳谱非常相似.

2.2 结构研究

我们已经得到并发表了 **P5** 和 **P6** 的晶体结构^[4], 这里我们通过理论计算得到了 **P7** 的能量最小化结构(图 2).

分别把 **P5**, **P6** 和 **P7** 看作正五边形, 正六边形和正七边形, 不考虑烷基链的影响, 我们计算了 **P5**, **P6** 和 **P7** 的结构参数(表 1). 从计算结果可看出, **P5** 的内径大小大约是 4.7 \AA , 与葫芦脲[6](5.8 \AA)^[1a]和 α -环糊精(4.7 \AA)^[1c]的内径比较类似. **P6** 的内径大小大约是 6.7 \AA , 与葫芦脲[7](7.3 \AA)^[1a]和 β -环糊精(6.0 \AA)^[1c]的内径比较类似. **P7** 的内径大小大约是 8.7 \AA , 与葫芦脲[8](8.8 \AA)^[1a]和 γ -环糊精(7.5 \AA)^[1c]的内径比较类似.

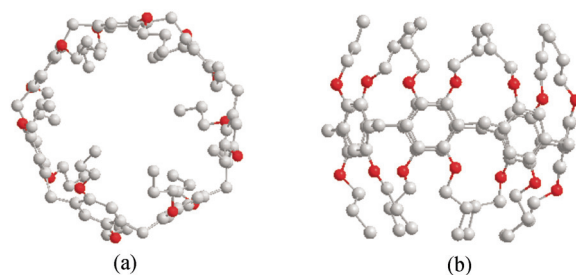


图 2 能量最小化 **P7** 的球棍模型: (a)俯视图; (b)侧视图

Figure 2 Ball and stick views of the minimized energy structure of **P7**: (a) top view; (b) side view

表 1 基于各原子范德华半径所计算得到的 **P5**^a, **P6**^a及 **P7**^b的结构参数

Table 1 Calculated structural parameters for **P5**^a, **P6**^a and **P7**^b based on van der Waals radii of the atoms

	$A^c/\text{\AA}$	$B^c/\text{\AA}$	$H^d/\text{\AA}$	$V^e/\text{\AA}^3$
P5	4.7	13.5	7.8	152
P6	6.7	15.2	7.8	302
P7	8.7	16.9	7.8	493

^a Based on X-ray crystal structures reported previously^[4]; ^b Based on the minimized energy model of **P7**; ^c Based on the diameter of the inscribed circle or the circumscribed circle of the regular pentagon, the regular hexagon or the regular heptagon; ^d Based on the distance between the two oxygen atoms on the same benzene ring; ^e Based on the volume of the regular pentagonal pillar, hexagonal pillar or heptagonal pillar.

环糊精和葫芦脲由于在有机溶剂中溶解度较差, 它们的主客体化学主要在水中研究. 柱芳烃作为一种拥有相似空腔大小的溶于有机溶剂的主体分子, 扩展了大环化学的应用范围.

2.3 主客体化学

我们用正辛基三乙基六氟磷酸铵盐作为模型客体分子初步研究了 **P5**, **P6** 和 **P7** 在主客体络合性质上的不同.

相较于 **P5** 和 **G** 单独存在时的核磁谱图, 在等物质的量的 **P5** 和 **G** 溶液的核磁谱图(图3)中, **P5** 上的质子既没有化学位移变化, 也没有信号裂分. 客体 **G** 上的质子 H^c 和 $H^{e,f,g,h,i}$ 显示出很小的化学位移, 表明客体 **G** 长烷基链部分伸入了柱芳烃的空腔. **P5** 和 **G** 之间存在微弱的络合.

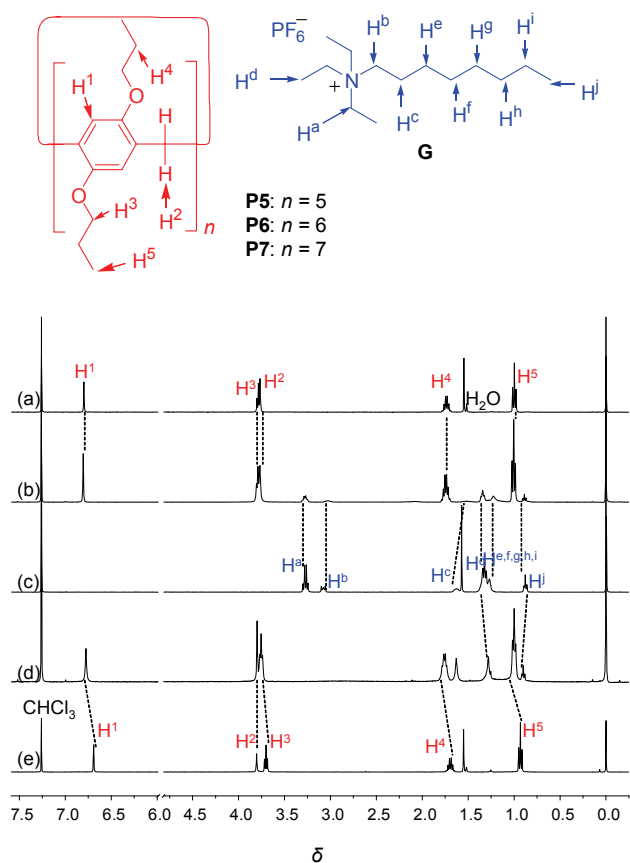


图3 (a) 2 mmol/L **P5**, (b) 2 mmol/L **P5** 和 **G**, (c) 2 mmol/L **G**, (d) 2 mmol/L **P6** 和 **G** 和(e) 2 mmol/L **P6** 的部分氢谱(400 MHz, $CDCl_3$, 22 °C)

Figure 3 Partial 1H NMR spectra (400 MHz, $CDCl_3$, 22 °C) of (a) 2 mmol/L **P5**, (b) 2 mmol/L **P5** and **G**, (c) 2 mmol/L **G**, (d) 2 mmol/L **P6** and **G**, and (e) 2 mmol/L **P6**

等物质的量的 **P6** 和 **G** 的溶液的核磁氢谱只显示出一组峰, 这表明它们之间的络合在核磁时标内是快交换体系. 从图中可以看出络合以后, **P6** 上的苯基质子 H^1 , 亚甲基质子 H^3 , 亚甲基质子 H^4 及甲基质子 H^5 的化学位移向低场移动. 而对于桥联亚甲基质子 H^2 , 则没有观察

到明显的化学位移变化. 对于络合后客体上的质子化学位移变化, 我们可以观察到在络合后仅仅只有客体两端的甲基质子 H^d 和 H^j 能够观察到, 其他的质子信号全部消失. 这种现象我们以前已经观察到过^[2c,4a,4i], 可能是由于络合诱导展宽效应. 同时, 我们可以猜测客体上的长烷基链处于柱芳烃的空腔内部, 只有两侧的基团伸出空腔外(如图4)^[3a,4a,4b]. 通过核磁滴定, 我们可以确认 **P6** 和 **G** 之间是 1:1 络合. 而从电喷雾质谱中得到的碎片峰 m/z 1451.7 表明 $[P6 \supset G - PF_6]^+$ 片段的的存在, 同样证明了 1:1 的络合. 通过核磁滴定得到 **P6** 和 **G** 的络合常数是 $(740 \pm 86) L \cdot mol^{-1}$. 等物质的量的 **P7** 和 **G** 混合后, 我们并没有观察到化学位移变化及峰的裂分, 表明 **P7** 和 **G** 之间没有络合. 这些实验表明客体 **G** 的大小对于 **P6** 的空腔比较合适, 对于 **P5** 客体 **G** 太大, 而对于 **P7** 则是太小.

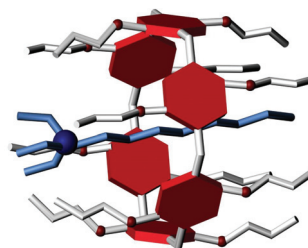


图4 **P6** 与客体 **G** 可能的络合模式
Figure 4 A possible complexation model of **P6** and **G**

3 结论

以 1,4-二正丙氧基-2,5-二甲氧甲基苯为原料, 我们从一步反应合成了三个大环主体 1,4-双正丙氧基柱[5]芳烃(**P5**), 1,4-双正丙氧基柱[6]芳烃(**P6**)及 1,4-双正丙氧基柱[7]芳烃(**P7**). 而以前我们报道过, 以 1,4-二异丙氧基-2,5-二甲氧甲基苯为原料做同样的反应时, 没有分离得到柱[7]^[4a], 也许是因为烷氧基位阻相对较大的原因. **P5**, **P6** 和 **P7** 虽然有相同的重复单元, 但是它们有着不同的核磁谱图. **P5** 的空腔大小类似于葫芦脲[6]和 α -环糊精, **P6** 的空腔大小类似于葫芦脲[7]和 β -环糊精, **P7** 的空腔大小类似于葫芦脲[8]和 γ -环糊精. 我们用正辛基三乙基六氟磷酸铵盐 **G** 作为客体研究了它们的主客体络合. **P6** 与客体 **G** 有较好的络合, **P5** 和 **G** 存在微弱的络合, 但是 **P7** 和 **G** 没有络合. 它们不同的络合能力取决于不同的空腔大小. 借鉴冠醚、环糊精、杯芳烃和葫芦脲等在主客体化学和材料科学等方面的应用^[1,6,7], 我们将会进一步探索包括 **P7** 在内的柱芳烃在各个方面的应用.

4 实验部分

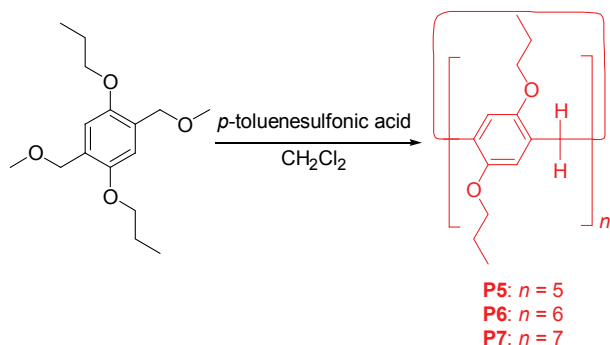
4.1 仪器与试剂

氢谱和碳谱在 Varian Unity INOVA-400 核磁共振仪上测得. 低分辨质谱在 Bruker Esquire 3000 plus 质谱仪上测得. 高分辨质谱在 Bruker 7-Tesla 傅立叶变换离子

回旋共振质谱仪上测得. 熔点在上海精科 WRS-2 熔点仪上测得. 所有试剂未经特殊说明都是商业购得的分析纯试剂, 未经进一步纯化而直接使用.

4.2 产物合成

我们用 1,4-二正丙氧基-2,5-二甲氧甲基苯作为原料, 对甲苯磺酸作为催化剂, 根据文献报道的方法^[4a]一步合成了 1,4-双正丙氧基柱[5]芳烃(**P5**), 1,4-双正丙氧基柱[6]芳烃(**P6**)及 1,4-双正丙氧基柱[7]芳烃(**P7**).



在 250 mL 的圆底烧瓶中加入 1,4-二正丙氧基-2,5-二甲氧甲基苯 2.83 g (10.0 mmol), 对甲苯磺酸 0.50 g 及二氯甲烷 100 mL, 回流 24 h. 反应完毕, 用水洗涤三次. 蒸干溶剂, 通过柱色谱分离纯化(石油醚/乙酸乙酯, 500/1→300/1→100/1), 得到 **P5** (1.57 g, 76%), **P6** (100 mg, 5%)及 **P7** (20 mg, 1%). **P5**, m.p. 107.8~108.2 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, room temperature) δ : 6.80 (s, 10H), 3.79 (t, $J=6.0$ Hz, 20H), 3.77 (s, 10H), 1.79~1.70 (m, 20H), 1.00 (t, $J=8.0$ Hz, 30H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, room temperature) δ : 150.0, 128.5, 115.2, 70.1, 29.8, 23.1, 10.9; MS m/z (%): 1048.6 [M+NH₄]⁺ (100). HRMS calcd for [M+NH₄]⁺ C₆₅H₉₄NO₁₀⁺ 1048.6872, found 1048.6848, error -2.3 ppm. **P6**, m.p. 118.6~120.2 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, room temperature) δ : 6.69 (s, 12H), 3.81 (s, 12H), 3.70 (t, $J=6.0$ Hz, 24H), 1.74~1.65 (m, 24H), 0.93 (t, $J=8.0$ Hz, 36H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, room temperature) δ : 150.6, 128.1, 115.2, 70.3, 30.9, 23.1, 10.8; MS m/z (%): 1255.0 [M+NH₄]⁺ (100); HRMS calcd for [M+H+NH₄]⁺ C₇₈H₁₁₃NO₁₂⁺ 1255.8257, found 1255.8225, error -2.5 ppm. **P7**, m.p. 153.7~154.2 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, room temperature) δ : 6.61 (s, 14H), 3.84 (s, 14H), 3.68 (t, $J=6.0$ Hz, 28H), 1.68~1.59 (m, 28H), 0.87 (t, $J=6.0$ Hz, 42H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, room temperature) δ : 150.8,

128.1, 115.1, 70.5, 30.9, 23.0, 10.7; MS m/z (%): 1460.9 [M+NH₄]⁺ (100); HRMS calcd for [M+NH₄]⁺ C₉₁H₁₃₀NO₁₄⁺ 1460.9491, found 1460.9454, error -2.5 ppm.

References

- [1] (a) Lee, J. W.; Samal, S.; Selvapalam, N.; Kim, H.-J.; Kim, K. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 621; (b) Wang, L.; Vysotsky, M. O.; Bogdan, A.; Bolte, M.; Bohmer, V. *Science* **2004**, *304*, 1312; (c) Huang, F.; Gibson, H. W. *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 982; (d) Dalgarno, S. J.; Thallapally, P. K.; Barbour, L. J.; Atwood, J. L. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 236; (e) Harada, A.; Hashizume, A.; Yamaguchi, H.; Takashima, Y. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5974; (f) Niu, Z.; Gibson, H. W. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6024; (g) Ma, X.; Tian, H. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 70; (h) Chen, Y.; Liu, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 495; (i) Zhang, M.; Zhu, K.; Huang, F. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8131; (j) Zhang, X.; Wang, C. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 94; (k) Chen, G.; Jiang, M. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2254; (l) Chen, C.-F. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1674; (m) Zheng, B.; Wang, F.; Dong, S.; Huang, F. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1621; (n) Yan, X.; Wang, F.; Zheng, B.; Huang, F. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6042.
- [2] (a) Ogoshi, T.; Kanai, S.; Fujinami, S.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5022; (b) Cao, D.; Kou, Y.; Liang, J.; Chen, Z.; Wang, L.; Meier, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9721; (c) Zhang, Z.; Xia, B.; Han, C.; Yu, Y.; Huang, F. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3285; (d) Li, C.; Zhao, L.; Li, J.; Ding, X.; Chen, S.; Zhang, Q.; Yu, Y.; Jia, X. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 9016; (e) Strutt, N. L.; Forgan, R. S.; Spruell, J. M.; Botros, Y. Y.; Stoddart, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5668; (f) Liu, L.; Cao, D.; Jin, Y.; Tao, H.; Kou, Y.; Meier, H. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 7007; (g) Li, C.; Chen, S.; Li, J.; Han, K.; Xu, M.; Hu, B.; Yu, Y.; Jia, X. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11294; (h) Shu, X.; Chen, S.; Li, J.; Chen, Z.; Weng, L.; Jia, X.; Li, C. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2967; (i) Shu, X.; Chen, S.; Li, J.; Chen, Z.; Weng, L.; Jia, X.; Li, C. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2967; (j) Xue, M.; Yang, Y.; Chi, X.; Zhang, Z.; Huang, F. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1294.
- [3] (a) Zhang, Z.; Yu, G.; Han, C.; Liu, J.; Ding, X.; Yu, Y.; Huang, F. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4818; (b) Si, W.; Chen, L.; Hu, X.-B.; Tang, G.; Chen, Z.; Hou, J.-L.; Li, Z.-T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12564; (c) Zhang, Z.; Luo, Y.; Chen, J.; Dong, S.; Yu, Y.; Ma, Z.; Huang, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1397.
- [4] (a) Han, C.; Ma, F.; Zhang, Z.; Xia, B.; Yu, Y.; Huang, F. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4360; (b) Zhang, Z.; Luo, Y.; Xia, B.; Han, C.; Yu, Y.; Chen, X.; Huang, F. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2417; (c) Xia, B.; He, J.; Abliz, Z.; Yu, Y.; Huang, F. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 4433; (d) Ma, Y.; Zhang, Z.; Ji, X.; Han, C.; He, J.; Abliz, Z.; Chen, W.; Huang, F. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 5331; (e) Ma, Y.; Ji, X.; Xiang, F.; Chi, X.; Han, C.; He, J.; Abliz, Z.; Chen, W.; Huang, F. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12340; (f) Yu, G.; Zhang, Z.; Han, C.; Xue, M.; Zhou, Q.; Huang, F. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2958; (g) Ma, Y.; Chi, X.; Yan, X.; Liu, J.; Yao, Y.; Chen, W.; Huang, F.; Hou, J.-L. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1532; (h) Han, C.; Yu, G.; Zheng, B.; Huang, F. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1712; (i) Yu, G.; Han, C.; Zhang, Z.; Chen, J.; Yan, X.; Zheng, B.; Liu, S.; Huang, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8711; (j) Hu, X.; Zhang, P.; Wu, X.; Xia, W.; Xiao, T.; Jiang, J.; Lin, C.; Wang, L. *Polym. Chem.* **2012**, DOI: 10.1039/C2PY20285A.
- [5] Ogoshi, T.; Kitajima, K.; Aoki, T.; Fujinami, S.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3268.
- [6] Han, B.; Liu, Y.; Chen, R. *Acta Chim. Sinica* **2001**, *59*, 550. (韩宝航, 刘育, 陈荣悌, 化学学报, **2001**, *59*, 550.)
- [7] Jiang, W.; Zhang, H.; Liu, Y. *Acta Chim. Sinica* **2008**, *66*, 531. (蒋伟, 张衡益, 刘育, 化学学报, **2008**, *66*, 531.)

(Cheng, B.; Lu, Z.)