

Hantzsch 1,4-二氢吡啶衍生物的合成及其芳香化研究进展

尹显洪

(广西民族学院化学化工系 南宁 530006)

摘 要 综述了 Hantzsch 1,4-二氢吡啶衍生物的合成及其芳香化研究进展。Hantzsch 1,4-二氢吡啶衍生物的合成方法有: (1) 乙酰乙酸乙酯、芳香醛和氨或伯胺反应; (2) 1,3-二酮化合物、芳香醛和氨或伯胺反应; (3) 烯胺化合物和芳香醛反应; (4) 1,5-二酮与氨反应; (5) *a,b*-不饱和酮与烯胺或酮和氨反应等。在合成技术上有固相合成和微波辅助合成等。Hantzsch 1,4-二氢吡啶芳香化方法有: 光化学反应、电化学反应、脱氢反应、氢转移反应等, 本文主要对脱氢反应研究进展进行综述。

关键词 Hantzsch 1,4-二氢吡啶 合成 芳香化

Advances in Synthesis and Aromatization of Hantzsch 1,4-Dihydropyridine Derivatives

Yin Xianhong

(Chemistry Department, Guangxi University for Nationalities, Nanning 530006)

Abstract The main methods of synthesis and aromatization of Hantzsch 1,4-dihydropyridine derivatives was reviewed in this paper. The former included the reactions of ethyl acetoacetate and aromatic aldehyde with ammonia or primary amine, the reactions of 1,3-diketone compounds and aromatic aldehyde with ammonia or primary amine, the reactions of enamine compounds with aromatic aldehyde, the reactions of 1,5-diketone with amine, the reactions of *a,b*-unsaturated ketone with enamine or ketone and amine. The synthetic technologies included solid-phase synthesis and microwave-assistant synthesis. The latter included photochemical reactions, electrochemical reactions, dehydrogenation reactions, hydrogen transfer reactions.

Key words Hantzsch 1,4-Dihydropyridine, Synthesis, Aromatization

1,4-二氢吡啶类化合物作为钙离子通道的调节剂, 日益受到人们的广泛注意, 人们先后合成了各种类型的 1,4-二氢吡啶衍生物, 并发现了一些具有生物活性的物质^[1~5]。如 4-[3-硝基苯基]-1,4-二氢-2,6-二甲基吡啶-3,5-二甲酸乙酯即尼群地平具有治疗高血压和心血管疾病的作用, 为我国刚上市的新药。

Hantzsch^[6]1,4-二氢吡啶合成起初是由乙酰乙酸乙酯与醛和氨反应生成 4-烷基或芳基-1,4-二氢-2,6-二甲基吡啶-3,5-二甲酸酯的一类反应。这种合成方法已被广泛地运用和发展, 可以合成各种 1,4-二氢吡啶, 4-位取代基可以是烷基^[7]、芳基^[8]、杂环^[9]、*a,b*-不饱和醛^[8]、乙醛酸^[10]等。除 4-位取代基有不同的变化以外, 3,5-位可以是不同的基团, 有许多不对称合成的报道^[11~16]。

尹显洪 男, 39 岁, 副教授, 从事有机合成和稀土发光配合物研究。E-mail: yxhphd@163.net

广西自然科学基金资助项目(0135009)

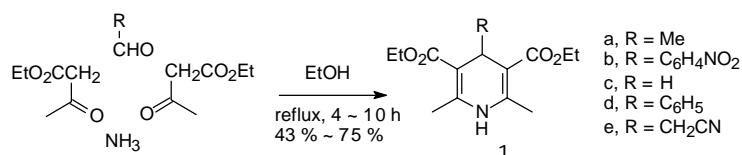
2002-09-15 收稿, 2003-04-01 修回

因此, Hantzsch 1,4-二氢吡啶合成得到进一步发展, 泛指醛与活泼亚甲基化合物和氨或伯胺反应生成 1,4-二氢吡啶化合物。下列就 Hantzsch 1,4-二氢吡啶合成分类及其芳香化研究进展作一些介绍。

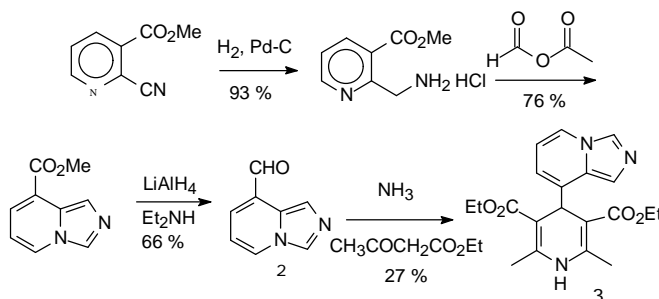
1 Hantzsch 1,4-二氢吡啶的合成

1.1 乙酰乙酸乙酯

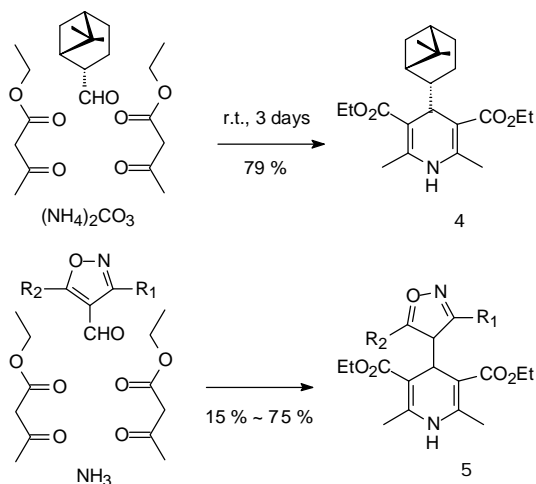
活泼亚甲基化合物为乙酰乙酸乙酯, 氨或伯胺可任意选择。Shide 等^[17]报道了 35 种 1,4-二氢吡啶化合物 **1** 的合成。



Fos 等^[18]报道了 4-咪唑[1,5-a]并吡啶-1,4-二氢吡啶的合成。以 2-腈基-3-吡啶甲酸甲酯为原料, 经三步合成咪唑[1,5-a]并吡啶甲醛 **2**, 接着再与乙酰乙酸乙酯、浓氨水在乙醇中回流 4h, 得到 27 % 的目标产物 **3**。



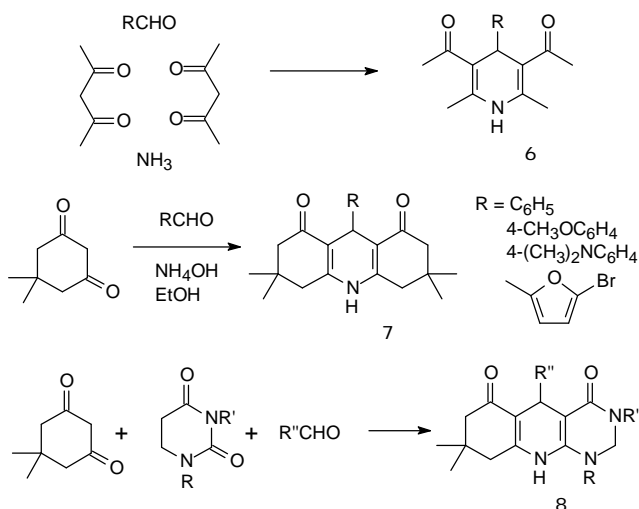
Li 等^[19]以碳酸铵为氮源合成了化合物 **4**。Sadek 等^[20]合成了 4-杂环化合物 **5**。Cindric 等^[21]将乙酰乙酸乙酯、甲醛和苯胺三组分缩合, 合成了 1,4-二氢-2,6-二甲基吡啶-3,5-二甲酸酯。



1.2 1,3-二酮类

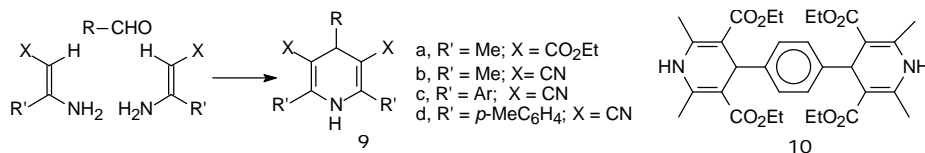
用 1,3-二酮化合物替代乙酰乙酸乙酯, 可以得到 3,5-二乙酰基-1,4-二氢吡啶 **6**^[22]。Martin 等^[23]

用 1,3-环二酮化合物合成了 1,4-二氢吡啶 7。

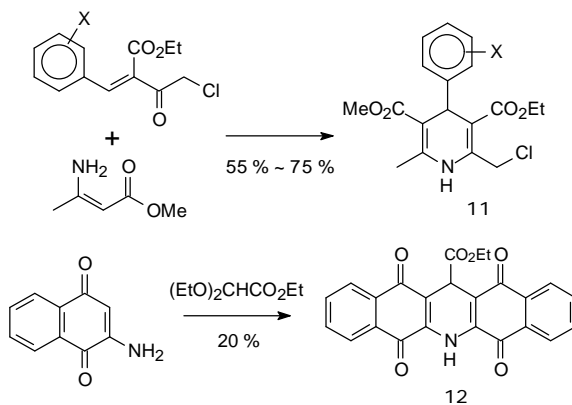


1.3 烯胺类

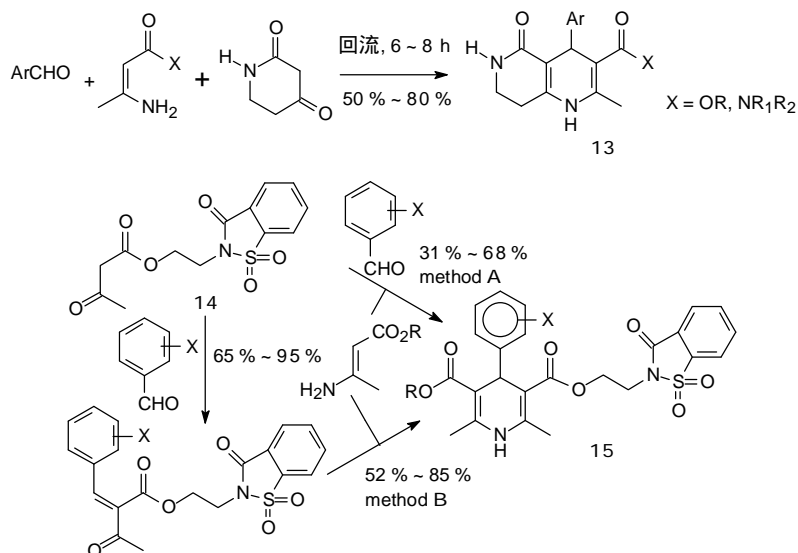
用烯胺化合物替代乙酰乙酸乙酯和氨, 同样可以得到 1,4-二氢吡啶 9。采用这种方法合成化合物 1b 可明显提高产率^[24]。对苯二甲醛与烯胺化合物 H₂NMeC=CHCO₂Et 反应可获得相应的双 1,4-二氢吡啶 10^[25]。利用此方法, 可进行非对称取代 1,4-二氢吡啶类化合物的合成, 如: 一份醛、一份烯胺、一份乙酰乙酸乙酯进行反应, 可得到 2-位与 6-位不同的取代基及 3-位与 5-位不同的取代基化合物^[26]。也可用一份醛、一份烯胺 A、一份烯胺 B 进行反应, 获得非对称取代的 1,4-二氢吡啶^[27]。另一种制备非对称取代 1,4-二氢吡啶的方法是: 用醛与环 1,3-二酮(如: 环己烷 1,3-二酮, 二聚酮, 烯胺等)反应制得(如化合物 8^[28])。



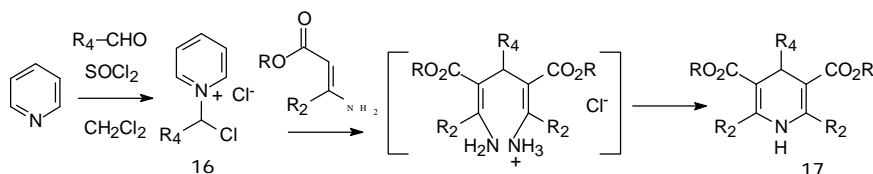
Frigerio 等^[29]合成了不对称的 2-氯甲基-1,4-二氢吡啶化合物 11。Marcos 等^[30]报道, 将 2-氨基-1,4-萘醌与醛或缩醛反应, 一步合成得到化合物 12, 产率为 20%。这是 Hantzsch 1,4-二氢吡啶合成中一个非常创新的反应。



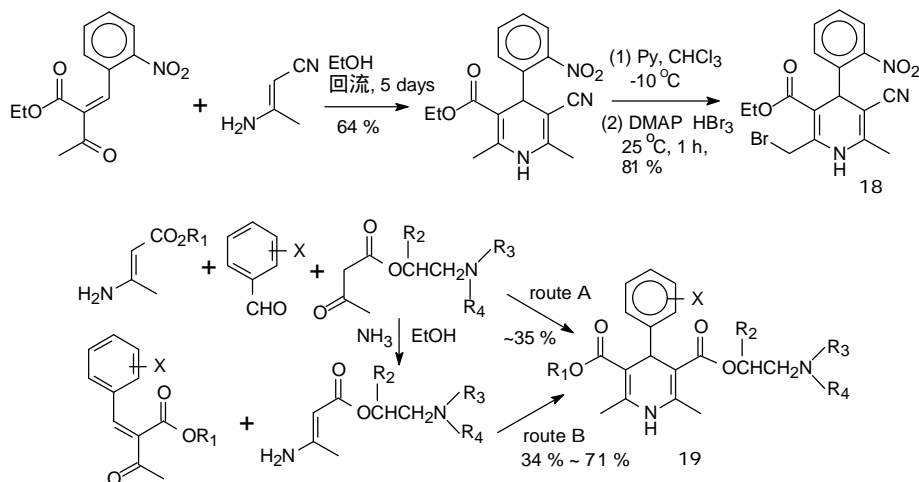
Sainani 等^[31]用芳醛、烯胺和**b**-二酮三组分一步合成 1,4-二氢吡啶 **13**。Sunkel 等^[32]报道, 由 **b**-二酮酯 **14** 出发合成化合物 **15**, 经方法 A 一步合成, 按方法 B 需两步才能合成。



Eynde 等^[33]报道, 由吡啶、醛和氯化亚砅在二氯甲烷中回流反应, 可制得 *N*-(氯芳甲基)氯化吡啶 **16**, 这个活泼吡啶盐与烯胺酯反应生成产率很高的 1,4-二氢吡啶 **17**。



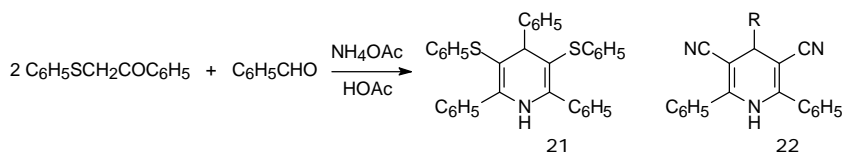
与化合物 **11** 的合成方法相反, Hankovszky 等^[34]制备化合物 **18** 时, 先缩合, 然后用 4-二甲氨基溴化吡啶(DMAP·HBr₃)溴化。与化合物 **15** 的合成相似, Marciniak 等^[35]制备化合物 **19**, 采用了两条路线比较合成。



1.4 使用乙酸铵-乙酸

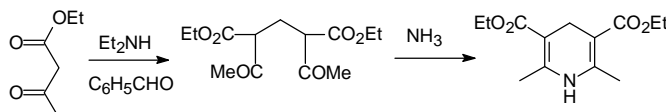
这个方法适合于在 Hantzsch 缩合条件下不发生反应的活泼亚甲基化合物。化合物 **20** 在乙

酸铵-乙酸条件下转化为二氢吡啶 **21**; *w*-腈基苯乙酮与醛反应得到二氢吡啶 **22**^[36]。



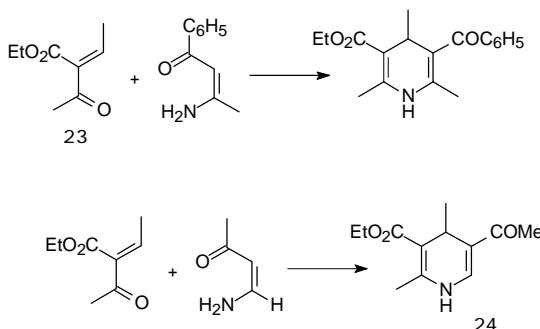
1.5 1,5-二酮类

活泼亚甲基化合物与醛缩合可生成 1,5-二酮^[37~40], 1,5-二酮与氨反应即可得到 1,4-二氢吡啶^[41], 3,3-二甲基戊二醛与氨也可进行类似的关环反应^[42]。



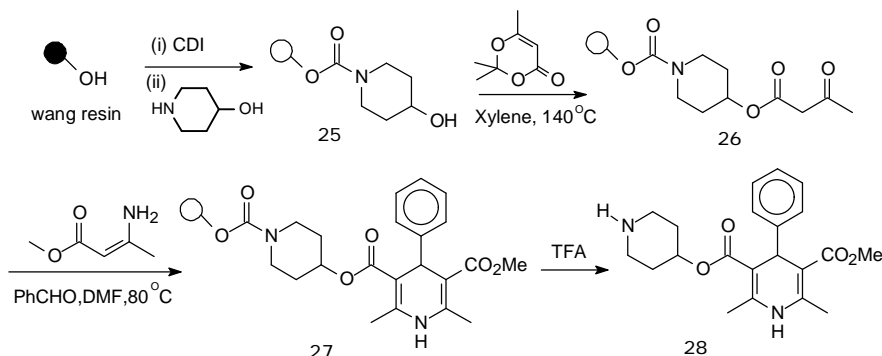
1.6 *a, b*-不饱和酮类

醛与活泼亚甲基化合物缩合可制得 *a, b*-不饱和酮(如 **23**), *a, b*-不饱和酮可与烯胺或酮和氨反应得到不对称的 1,4-二氢吡啶^[43,44]。



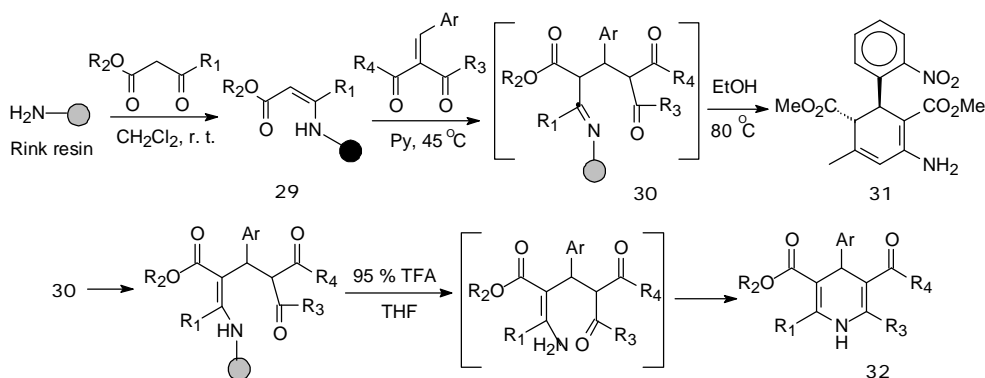
1.7 其它合成方法

1.7.1 固相合成 用羰基二咪唑(CDI)将 4-羟基哌啶与树脂连结起来, 化合物 **25** 与 2,2,6-三甲基-1,3-二氧杂环己酮在二甲苯溶液中于 140°C 下反应得到树脂 *b*-二酮 **26**, 然后与 *b*-氨基丁烯酸甲酯、苯甲醛在 DMF 溶液中于 80°C 下反应得到树脂 1,4-二氢吡啶 **27**, 最后用三氟乙酸(TFA)脱掉树脂得到目标分子 **28**。此外, 用此方法进行了 1,4-二氢吡啶库的合成, 合成了 272 个 1,4-二氢吡啶化合物库^[45]。

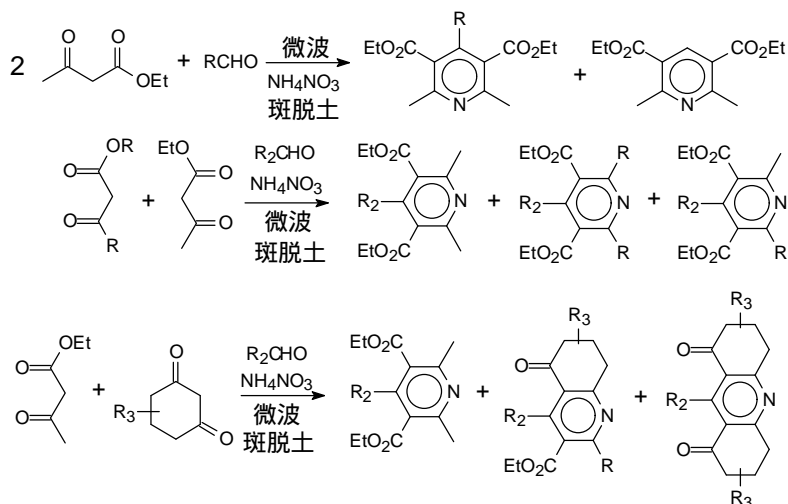


氨基官能化的 PAL 或 Rink 树脂与 *b*-二酮酯反应得到烯胺酯 **29**, 然后与 2-芳烯基 *b*-二酮酯反应得到化合物 **30**, 如醇解则产生化合物 **31**(以上三步需 4Å 分子筛催化), 如用三氟乙酸脱去

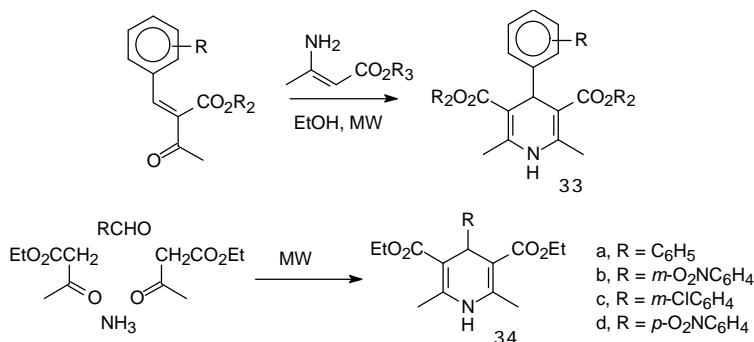
树脂, 则可得到目标产物 **32**^[46]。



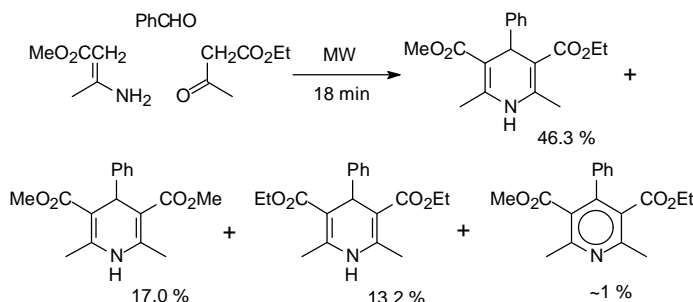
1.7.2 微波辅助合成 吡啶衍生物的合成分两步: 首先, 通过 Hantzsch 缩合得到 1,4-二氢吡啶, 然后再氧化得到相应吡啶衍生物。Penieres 等^[47]报道了一锅合成法, 微波辅助固相合成将两步合做一步, NH_4NO_3 既作氮源又作氧化剂。最近, Khmel'nitsky 等^[48]报道了微波辅助组合化学固相合成, 反应路线如下图。用 11 种 α -二酮和 23 种苯环甲醛或杂环甲醛, 得到了一个很大的吡啶衍生物库。



Alajarin 等^[49]报道, 采用微波回流, 可合成 3,5-不对称 4-芳基-1,4-二氢吡啶 **33**, 产率可达 58%~64%。Zhang 等^[50]微波微波固相合成化合物 **34**, 研究了在不同的反应时间(3~12min)里的反应状况, 产率为 24%~75%。



张雅文等^[51]报道, 3-氨基巴豆酸酯与醛和乙酰乙酸乙酯在微波辐射下缩合, 合成多个不对称取代的 1,4-二氢吡啶。



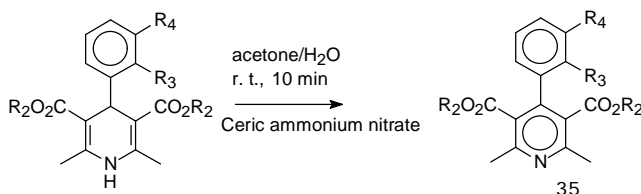
2 Hantzsch 1,4-二氢吡啶的芳香化

Hantzsch 1,4-二氢吡啶最重要的化学反应是氧化到相应的吡啶^[52]。因为, 在生物体内起重要作用的氢转移酶(NADH)中含有 1,4-二氢吡啶, 它在氢转移过程中扮演主要角色。大量的研究是报告 1,4-二氢吡啶的芳香化, Hantzsch 1,4-二氢吡啶芳香化方法有: 光化学反应^[53~56]、电化学反应^[57]、脱氢反应^[58]、氢转移反应^[59,60]等, 下列主要对脱氢反应研究进展进行综述。

Hantzsch 1,4-二氢吡啶转化为相应的吡啶, 脱氢反应是一个常用的方法。氧化剂或反应条件的不同, 脱氢的效果各异。常见的氧化剂有下列几种: 含氮的有 HNO_2 、 HNO_3 、 N_2O_3 等, CrO_3 , KMnO_4 , I_2 , S , Pd/C , 过氧化叔丁醇, 过氧二硫化钾等。需要过量氧化剂的有硝酸铈(IV), 3-羧基吡啶氯化铬; 强氧化剂有 CrO_3 , KMnO_4 , HNO_3 ; 需要苛刻条件的有 S , Pd/C 等。

以碘和乙醇作氧化体系, 没有 KOH 存在时, 需要回流 5~10h, 如有 KOH 存在时, 只需回流 10~35min, 14 种 1,4-二氢吡啶衍生物氧化到相应吡啶衍生物, 产率可达 87%~98%^[61]。用碘作氧化剂, 在 1 mol/L KI 溶液(用 CCl_4 饱和)中, 反应温度为 20°C, 在 20kHz 超声波作用下对 12 种 1,4-二氢吡啶衍生物进行氧化反应, 5min 后产率可达 80%~95%。当 4-位取代基为直链烷基、芳基、杂环时, 可氧化得到相应的吡啶衍生物; 当 4-位没有取代基或取代基为仲烷基、苯甲基、苯乙基时, 只能得到 4-位取代基脱掉的吡啶衍生物^[62]。五水合三硝酸铈作氧化剂, 乙酸作溶剂, 室温下反应 1~14h, 8 种 1,4-二氢吡啶衍生物氧化到相应吡啶衍生物, 产率可达 50%~90%。但当 4-位取代基为仲烷基时, 只能得到 4-位取代基脱掉的吡啶衍生物, 产率为 65%; 当 4-位取代基为对羟基苯基时, 则只能得到苯环硝化的吡啶衍生物, 产率为 70%^[63]。

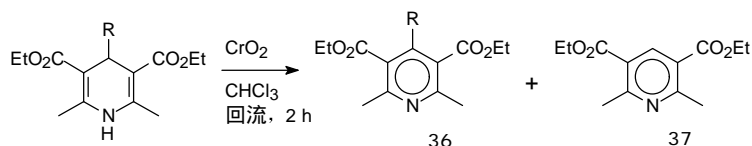
硝酸铈(VI)作氧化剂, 在丙酮水溶液中, 于室温下反应 10min, 11 种 1,4-二氢吡啶衍生物氧化生成相应吡啶衍生物 35, 产率可达 92%~100%^[64]。但需要过量氧化剂。



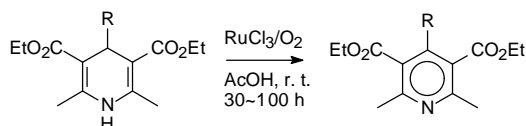
使用无机盐或结晶草酸和硝酸钠, 在湿的二氧化硅存在下, 反应温度为 40~50°C, 对 1,4-二氢吡啶衍生物进行氧化可得到高产率的相应吡啶衍生物^[65]。用廉价易得的、操作方便的氧化

剂 3-羧基吡啶氯化铬(无机材料固载)对 1,4-二氢吡啶衍生物进行氧化可得到高产率的相应吡啶衍生物, 但反应时间较长^[66]。用蒙脱土 K10 固载硝酸铜或硝酸铁氧化 1,4-二氢吡啶衍生物到吡啶衍生物, 如 4-位有烷基取代, 即使在超声波下也不能被芳香化^[67]。

经磁处理可回收利用的 CrO_2 (可由 Aldrich 公司购买), 是一种环境友好的温和氧化剂, 用它氧化 1,4-二氢吡啶可获得高产率的相应吡啶衍生物。当 $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ 或 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ 时, 得到单一产物 **36**, 产率均为 98 %; 当 $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ 、3- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ 、2- ClC_6H_4 、4- HOC_6H_4 、 $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 CH_3 或 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ 时, 得到单一产物 **37**, 产率为 93%~97%^[68]。



在催化空气氧化反应中, 常用的高价金属离子有: Co(III) , Mn(III) , Ce(IV) , Ru(III) 等, 但氧化 1,4-二氢吡啶, Ru(III) 最具优势。因为电子转移可由 1,4-二氢吡啶到 Ru(III) (还原电位分别为: -0.380 mV , -0.230 mV), 而且 Ru(II) 可用分子氧氧化到 Ru(III) ^[69]。使用催化量(5(mol)%)的 RuCl_3 , 在空气中的不同溶剂量, 氧化效果明显不同。在甲苯、四氢呋喃、甲醇中, 氧化缓慢, 转化率低(5 %~10 %), 但在乙腈中, 室温反应 30 h, 其转化率可达 30 %。改用乙酸, 室温反应 30~100 h, 其分离产率为 20 %~75 %^[70]。



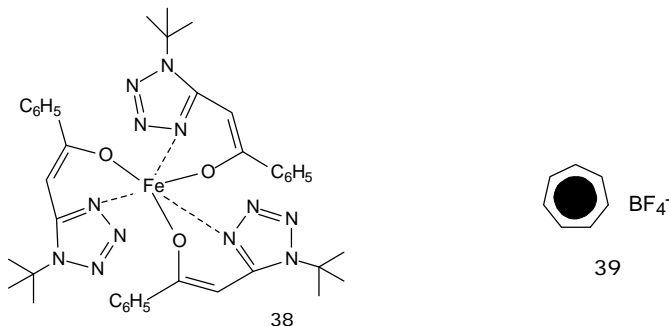
在反应温度为 20°C 时, 分别用氧化剂二氧化锰、2,3-二氯-5,6-二腈基-1,4-苯醌对 1,4-二氢吡啶衍生物的氧化情况作对比。结果发现: 用二氧化锰作氧化剂时, 当 4-位取代基为直链烷基、芳基、杂环时, 可氧化得到相应的吡啶衍生物; 当 4-位取代基为仲烷基或苯甲基时, 只能得到 4-位取代基脱掉的吡啶衍生物。采用磁力搅拌, 反应时间在 5~200 min, 产率可达 80 % 以上。如改用超声波, 同样的产率, 反应时间都只要 5 min。用 2,3-二氯-5,6-二腈基-1,4-苯醌作氧化剂时, 可防止 4-位取代基脱掉。采用磁力搅拌, 同样的产率, 反应时间都只要 1h^[62]。

NO 作氧化剂, 操作简单方便, 易于分离提纯, 反应条件温和(室温、氩气保护或有氧气存在下), 以苯或乙腈作溶剂, 反应 4~8h, 氧化产率可达 92%~98%^[71]。六水合三氯化铁作氧化剂, 乙酸水溶液为溶剂, 反应 1 h, 11 种 1,4-二氢吡啶衍生物可顺利氧化生成相应的吡啶衍生物, 产率为 60 %~78 %^[72]。锰酸钡作氧化剂, 苯为溶剂, 回流 3~130 min, 氧化产率可达 85 %~95 %。与用二氧化锰作氧化剂一样, 当 4-位取代基为直链烷基、芳基、杂环时, 可氧化得到相应的吡啶衍生物; 当 4-位没有取代基或取代基为仲烷基、苯乙基或苯甲基时, 只能得到 4-位取代基脱掉的吡啶衍生物^[73]。在三氧化铬和乙酸钴(II)水溶液中, 加入吡啶加热就可制得一种非常好的氧化剂(Tetrakis-Pyridine Cobalt (II) Dichromate (TPCD), 可购买)。以乙酸作溶剂, 在室温下反应 3~6h, 14 种 1,4-二氢吡啶衍生物氧化到相应吡啶衍生物, 产率可达 70%~87%^[74]。

硝酸-斑脱土作氧化剂, 微波辐射 1min, 9 种二氢吡啶衍生物可顺利氧化到相应吡啶衍生物, 产率为 51%~98%。但当 4-位没有取代基或取代基为直链烷基、芳基时, 可氧化得到相应的吡

啉衍生物; 当 4-位取代基为仲烷基或苯甲基时, 只能得到 4-位取代基脱掉的吡啉衍生物^[75]。二氧化锰-斑脱土作氧化剂, 微波辐射 2~10min, 6 种二氢吡啉衍生物可顺利氧化到相应吡啉衍生物, 产率为 47%~100%^[76]。

氧气作氧化剂, 配合物 **38** 为催化剂, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$ 为溶剂, 在室温下反应。当 4-位取代基为苯基时, 可氧化到相应的吡啉衍生物, 反应 7h, 氧化产率为 57%; 当 4-位没有取代基或取代基为苯甲基时, 只能得到 4-位取代基脱掉的吡啉衍生物, 反应 72h, 氧化产率分别为 80%和 100%^[77]。Zhao 等^[78]报道, 用卓鎗离子 **39** 氧化 1,4-二氢吡啉, 并对氢转移机理进行阐述。



以亚硝酸钠-结晶草酸-湿二氧化硅为氧化体系, 二氯甲烷为溶剂, 室温反应 30~270 min, 12 种二氢吡啉衍生物可顺利氧化到相应的吡啉衍生物, 产率为 86%~98%^[79]。

3 展望

以上对 Hantzsch 1,4-二氢吡啉衍生物的合成方法作了综述, 讨论了 Hantzsch 1,4-二氢吡啉衍生物的芳香化。组合合成方法与传统的合成方法相比, 可以利用最少的原料合成尽可能多的样品, 一方面降低了原材料的消耗, 提高原子经济性, 另一方面也减少了对环境的污染。固相合成是一种绿色合成方法, 一般采用固相组合合成方法。微波辅助有机合成也是一种现代绿色合成技术, 将它与固相组合合成结合起来则是一种全新的合成方法。在 Hantzsch 1,4-二氢吡啉衍生物的芳香化中, 光化学反应和电化学反应为清洁生产过程, 是现在和将来研究的中心问题。在寻找高效氧化剂过程中, 应考虑绿色化学问题。尽可能利用氧气、臭氧、双氧水或其它弱氧化剂, 在合适的模拟酶作用下更显优势。多步反应合做一步进行也是一种绿色化学的研究方向。

参考文献

- [1] J C Liang, J L Yeh, C S Wang et al. *J. Bioorg. Med. Chem.*, 2002, 10(3): 719~730.
- [2] S Tasaka, H Ohmori, N Gomi et al. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2001, 11(2): 275~277.
- [3] M Tuncbilek, S Ozbey, E Kendi et al. *Il Farmaco*, 1999, 54(10): 660~665.
- [4] H Tanabe, S Tasaka, H Ohmori et al. *Bioorg. Med. Chem.*, 1998, 6(11): 2219~2227.
- [5] A Leonardi, G Motta, R Pennini et al. *Eur. J. Med. Chem.*, 1998, 33(5): 399~420.
- [6] A Hantzsch. *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1882, 215: 1~5.
- [7] P J Brignell, E Bullock, U Eisner. *J. Indian Chem. Soc.*, 1954, 31: 832~835.
- [8] A Kamal, A A Qureshi. *Pakistan J. Sci. Res.*, 1963, 15: 35~39.
- [9] R H Wiley, J S Ridgeway. *J. Org. Chem.*, 1961, 26: 595~597.
- [10] J F Biellmann, H J Callot. *Chem. Commun.*, 1969: 141~142.
- [11] A Dondoni, A Massi, E Minghini. *Synlett.*, 2002, (1): 89~92.
- [12] H Gevariya, B Desai, V Vora et al. *Heterocyclic Commun.*, 2001, 7(5): 481~492.
- [13] A Sobolev, M C R Franssen, B Vigante et al. *Tetrahedron: Asymmetry*, 2001, 12(23): 3251~3256.

- [14] S Yamada, T Misono, M Ichikawa et al. *Tetrahedron*, 2001, 57(43): 8939~8949.
- [15] S Obika, T Nishiyama, S Tatematsu et al. *Tetrahedron*, 1997, 53(9): 3073~3082.
- [16] E Caballero, P Puebla, M Sanchez et al. *Tetrahedron: Asymmetry*, 1996, 7(7): 1985~1994.
- [17] D B Shinde, N D Shinde, G K Patnaik. *Indian J. Chem. Section B*, 1995, 34(10): 920~923.
- [18] E Fos, F Bosca, D Mauleon. *J. Heterocyclic Chem.*, 1993, 20(2): 473~476.
- [19] L Xianfeng, D D Tanner. *Tetrahed. Lett.*, 1996, 37(19): 3275~3278.
- [20] Z Sadek, L Jian, G Georges. *Tetrahedron*, 1989, 45(3): 733~738.
- [21] M Cindric, G Pavlovic, V Vrdoljak et al. *Polyhedron*, 2000, 19(12): 1471~1478.
- [22] A P Phillips. *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, 73: 2248~2250.
- [23] N Martin, M Quinteiro, J R Delbosque. *J. Heterocyclic Chem.*, 1995, 32(1): 235~237.
- [24] A H Cook, I M Heilbron, L Steger. *J. Chem. Soc.*, 1943, 413~417.
- [25] A P Phillips. *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, 72: 2780~2780.
- [26] H H Fox, J I Lewis, W Wenner. *J. Org. Chem.*, 1951, 16: 1259~1264.
- [27] H J Kahn, V Petrow, R L Rewald. *J. Chem. Soc.*, 1949, 2128~2130.
- [28] E E Grinshtein, E I Stankevich, G Duburs. *Khim. Geterotsikl. Soedin.*, 1967, 395~397.
- [29] M Frigerio, A Zaliani, C Riva. *Tetrahed. Lett.*, 1988, 29(48): 6335~6338.
- [30] A Marcos, C Pedregal, C Avendano. *Tetrahedron*, 1995, 51(23): 6565~6572.
- [31] J B Sainani, A C Shah, V P Arya. *Indian J. Chem., Section B*, 1995, 34(1): 17~20.
- [32] C E Sunkel, M Faude, L Santos. *J. Med. Chem.*, 1992, 35(13): 2407~2412.
- [33] J J V Eynde, P Dorazio, A Mayence. *Tetrahedron*, 1992, 48(7): 1263~1266.
- [34] O H Hankovszky, C P Sar, K Hideg. *Synth.*, 1991, (1): 91~93.
- [35] G Marciniak, A Delgado, G Lecler. *J. Med. Chem.*, 1989, 32(6): 1402~1406.
- [36] W Zecher, F Kröhnke. *Chem. Ber.*, 1961, 94: 707~712.
- [37] N Sugimoto. *J. Pharm. Soc. Jap.*, 1944, 64: 192~195.
- [38] F Micheel, W Möller. *Justus Liebigs Anm. Chem.*, 1963, 670: 63~68.
- [39] A Rieche, C Bischoff. *Chem. Ber.*, 1963, 96: 2607~2612.
- [40] J W Lewis, P L Myers, M J Readhead. *J. Chem. Soc. C*, 1970, 771~774.
- [41] A Singer, S M McElvain. *Org. Syn.* 1934, 14: 30~35.
- [42] E M Kosower, T S Sorensen. *J. Org. Chem.*, 1962, 27: 3764~3768.
- [43] J A Berson, E Brown. *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 77: 750~752.
- [44] H Henecka. *Chem. Ber.*, 1949, 82: 41~46.
- [45] J G Breitenbucher, G Figliozzi. *Tetrahed. Lett.*, 2000, 41(22): 4311~4315.
- [46] M F Gordeev, D V Patel, E M Gordon. *J. Org. Chem.*, 1996, 61(3): 924~928.
- [47] G Penieres, O Garcia, K Franco et al. *Heterocyclic Commun.*, 1996, 2: 359~360.
- [48] I C Cotterill, A Y Ustyatinsky, J M Arnold et al. *Tetrahed. Lett.*, 1998, 39(10): 1117~1120.
- [49] R Alajarin, P Jordan, J Alvarez. *Synth.*, 1995, (4): 389~392.
- [50] Y W Zhang, Z X Shen, M H Chen. *Synth. Commun.*, 1995, 25(6): 857~862.
- [51] 张雅文, 沈宗旋, 潘 备 等. *化学研究与应用*, 1996, 8(2): 258~260.
- [52] M Ischia, A Napolitano, C Costantini. *Tetrahedron*, 1995, 51(34): 9501~9508.
- [53] M Z Jin, L Yang, L M Wu et al. *Chem. Commun.*, 1998, 2151~2152.
- [54] M A Zolfigol, M M Sadeghi, I M Baltork et al. *Asian J. Chem.*, 2001, 13(3): 887~890.
- [55] J A Berson, E Brown. *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 77: 447~451.
- [56] U Eisner, J R Williams, B W Matthews et al. *Tetrahedron*, 1970, 26: 899~903.
- [57] B Turovska, J Stradins, I Strazdins et al. *Electrochimica Acta*, 1997, 429(23): 3553~3564.
- [58] M M Sadeghi, I Mohammadpoor, S Sobhani. *Synth. Commun.*, 2000, 30(9): 1661~1665.
- [59] B Zhao, X Zhu, Y Lu et al. *Tetrahed. Lett.*, 2000, 41(2): 257~260.
- [60] Y D Wu, D K W Lai, K N Hoouk. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117(14): 4100~4104.
- [61] J S Yadav, B V Subba, G W K Reddy. *Synth.*, 2000, (11): 1532~1535.
- [62] J J V Eynde, F Delfosse, A Mayence et al. *Tetrahedron*, 1995, 51(23): 6511~6516.
- [63] S H Mashraqui, M A Karnik. *Synth.*, 1998, (5): 713~714.
- [64] J R Pfister. *Synth.*, 1990, (8): 689~690.
- [65] M A Zolfigol, B M Kiany, M M Sadeghi et al. *J. Chem. Res.*, 2000, 2000(4): 167~169.
- [66] B I Mohammadpoor, M M Sadeghi, H R Memarian et al. *J. Chem. Res.*, 2000, 2000(1): 40~41.
- [67] A Maquestiau, A Mayence, J J Vanden Eynde. *Tetrahed. Lett.*, 1991, 32, 3839~3840.
- [68] K Y Ko, J Y Kim. *Tetrahed. Lett.*, 1999, 40(16): 3207~3208.
- [69] M M T Khan, S A Mirza, H C Bajaj. *J. Mol. Catal.*, 1987, 39: 323~330.
- [70] S H Mashraqui, M A Karnik. *Tetrahed. Lett.*, 1998, 39(27): 4895~4898.
- [71] T Itoh, K Nagata, M Okada et al. *Tetrahed. Lett.*, 1995, 36(13): 2269~2272.

- [72] J Lu, Y Bai, Z Wang, et al. *Synth. Commun.*, 2001, 31(17): 2625~2630.
- [73] H R Memarian, M M Sadeghi, A R Momeni. *Synth. Commun.*, 2001, 31(15): 2241~2244.
- [74] B Wang, Y Hu, H Hu. *Synth. Commun.*, 1999, 29(23): 4193~4199.
- [75] O Garcia, F Delgado, A C Cano. *Tetrahed. Lett.*, 1993, 34(4): 623~625.
- [76] C Alvarez, F Delgado, O Garcia. *Synth. Commun.*, 1991, 21(5): 619~623.
- [77] R W Salfrank, S Reihls, M Hug. *Tetrahed. Lett.*, 1993, 34(38): 6033~6036.
- [78] B Zhao, X Zhu, J P Cheng. *Tetrahed. Lett.*, 2000, 41(2): 257~260.
- [79] M A Zolfigol, B M Kiany, H R Memarian. *Synth. Commun.*, 2000, 30(3): 551~558.