

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Kemijski odsjek

Filip Duplić

**Derivati kiralnih aminokiselina u stereoselektivnim transformacijama**

**Kemijski seminar I**

Doktorski studij Kemija, smjer: Organska kemija

prema radu: X. Liu, S. Dong, L. Lin, X. Feng, *Chinese journal of chemistry* **6** (2018) 791-797

mentor: dr. sc. Nikola Topolovčan

Zagreb, 2025. godina

Sadržaj

[§ 1. UVOD 1](#_Toc192571453)

[§ 2. LITERATURNI PREGLED 3](#_Toc192571454)

[2.1. Kiralne aminokiseline u stereoselektivnim transformacijama 3](#_Toc192571455)

[2.1.1. C2-simetrični N,N'-dioksidi 3](#_Toc192571456)

[2.1.2. Gvanidinski ligandi 7](#_Toc192571457)

[2.1.3. Bispidin diamini 13](#_Toc192571458)

[§ 3. ZAKLJUČAK 19](#_Toc192571459)

[§ 4. Popis oznakA, kraticA i simbolA 20](#_Toc192571460)

[§ 5. LITERATURNI IZVORI 21](#_Toc192571461)

1. UVOD

Aminokiseline su organske molekule koje sadrže karboksilnu skupinu (-COOH) i amino skupinu (-NH2). U prirodi je prisutno više od 700 različitih aminokiselina od kojih su 22 proteinogene i one se inkorporiraju u proteine ljudi, životinja i biljaka tijekom mRNA translacije.1 S obzirom na njihovu sveprisutnost u mnogim biološkim procesima, već više od dva stoljeća se detaljno istražuju njihove karakteristike. Strukturno se razlikuju u bočnim lancima koje posjeduju te ovisno o njima imaju različita kemijska, biokemijska i fizikalna svojstva. Bočni lanac se nalazi na *α* poziciji u odnosu na karboksilnu skupinu te je na tom položaju kod proteinogenih aminokiselina (osim u slučaju glicina) prisutan centar kiralnosti. L-izomeri aminokiselina prevladavaju u prirodi, iako postoji manji broj D-izomera (Slika 1).2



**Slika 1**. a) Nekiralna aminokiselina glicin, b) L-aminokiselina, c) D-aminokiselina.

Stereoselektivna transformacija omogućuje formiranje stereogenog centra unutar molekule u samo jednoj konfiguraciji. Generiranje stereogenog centra postiže se transformacijom prokiralnih molekula koje sadrže točno jednu ravninu simetrije koja dijeli prostor na dva dijela koja su međusobno enantiotopna. Ovisno o tome s koje strane dolazi do napada, formira se R ili S izomer (Slika 2).3



**Slika 2**.Enantiotopne strane podijeljene ravninom simetrije kod prokiralne molekule.

U farmaceutskoj industriji i medicinskoj kemiji, stereoselektivnost u metabolizmu lijeka je izrazito bitna jer ima značajan utjecaj na farmakološku aktivnost i bioraspoloživost samog lijeka.4

U svrhu priprave stereoselektivnih molekula, koriste se asimetrični katalizatori pomoću kojih se uvode stereogeni centri unutar molekule. Takvi kiralni katalizatori dolaze u obliku organokatalizatora, biokatalizatora (enzima) i kompleksa prijelaznih metala s određenim ligandima gdje je metal zadužen za samu katalizu, dok liganduvodi stereokemijski element.5

Enzimi pokazuju visoku efikasnost i selektivnost u biokemijskim reakcijama pri čemu aminokiseline kao gradivne jedinice enzima imaju ključnu ulogu u katalitičkom procesu. Uporabom kiralnih aminokiselina kao liganada u asimetričnim katalizatorima, potencijalno bi se postigla visoka efikasnost i stereoselektivnost u katalitičkim reakcijama zbog čega je istraživanje takvih vrsta katalizatora od neizmjerne važnosti.6

1. LITERATURNI PREGLED
   1. Kiralne aminokiseline u stereoselektivnim transformacijama

U posljednja dva desetljeća, detaljno se istražuju transformacije optički aktivnih aminokiselina u nove katalizatore i ligande. Dizajn takvih katalizatora temelji se na funkcionalizaciji karboksilne i amido skupine koje imaju značajnu ulogu u aktivaciji reaktanata putem kovalentnih i nekovalentnih interakcija. Bočni lanac vezan na *α*-C atom također utječe na samu stereoselektivnost. Uzimajući u obzir navedene karakteristike kiralnih aminokiselina, sintetizirano je nekoliko vrsta kiralnih liganada iz primarnih i sekundarnih aminokiselina koje možemo podijeliti na *C2*-simetrične *N,N'*-diokside, gvanidin-amide i bispidin bazirane diamine (Slika 3).6



**Slika 3.** Kiralni ligandi pripravljeni iz primarnih i sekundarnih aminokiselina.6

* + 1. C2-simetrični N,N'-dioksidi

Kiralni aminski *N*-oksidi efikasni su ligandi i organokatalizatori koji su pronašli široku primjenu u velikom broju raznih asimetričnih reakcija. Posjeduju elektron donirajuću skupinu N+-O- koja se može sintetizirati oksidacijom *N*-heteroaromatskih spojeva ili tercijarnih amina. Kisikov atom te skupine ima karakter Lewsiove baze i služi kao elektron donor koji može formirati adukte i komplekse sa raznim spojevima koji se ponašaju kao Lewisove kiseline (boroni, silikoni i metali).7 *N,N*'-dioksidi se pripravljuju iz komercijalno dostupnih kiralnih aminokiselina i amina. Sama struktura liganda sastoji se od dvije *N*-oksidne podjedinice koje su međusobno povezane preko odgovarajućeg linkera (Slika 4).



**Slika 4**. Dizajn *C2*-simetričnih *N,N'*-dioksidnih liganada.

Generalni sintetski put za pripravu takvih vrsta liganada na primjeru derivata L*-*prolinske kiralne aminokiseline **1** započinje protekcijom pomoću Boc zaštitne skupine, formirajući zaštićeni produkt **2**. Nakon toga se provodi amidacija i deprotekcija amina pri čemu se generira amid **3**. U reakciji s odgovarajućim dialdehidom **4** koji služi kao linker, nastaje produkt **5** koji oksidacijom pomoću *m*-CPBA prelazi u ligand **6** (Slika 5).8



**Slika 5**. Generalni način priprave *C2*-simetričnih *N,N'*-dioksida.

Feng i suradnici su 2005. godine sintetizirali konformacijski fleksibilne *C2*-simetrične *N,N*-dioksid amide bazirane na L-prolinu kao kiralne organokatalizatore za asimetričnu cijanosililaciju aldehida (Slika 6).9 To je prvi primjer uporabe takvih katalizatora, a zbog široke primjene, *C2*-simetrični *N,N'*-dioksid amidni spojevi nazivaju se i Fengovi ligandi.



**Slika 6**. Asimetrična cijanosililacija aldehida.

Tetradentatni *C2*-simetrični kiralni bipiridinski *N,N'*-dioksidi pokazali su se kao vrlo efikasni ligandi za katalizu Michaelove adicije/ciklizacije 5-aminopirazola sa *α*,*β*-nezasićenim 2-acil imidazolima. Sinteza takvih vrsta katalizatora započinje protekcijom amino skupine spoja **7** pomoću BOC zaštitne skupine, formirajući produkt **8**. Nakon toga slijedi reakcija amidacije s odgovarajućim aril aminom pri čemu se generira amid **9**. U reakciji dobivenog produkta sa 2,2'-bipiridil-6,6'-dikarbaldehidom **10** nastaje ciklizacijski produkt **11** koji oksidacijom prelazi u željeni tetradentatni *C2*-simetrični kiralni bipiridinski *N,N'*-dioksidni ligand **12**. Pripravljeni ligand katalizatora **13** koordinira se s atomom nikla na 4 različite pozicije (Slika 7).



**Slika 7**. Priprava *C2*-simetričnog kiralnog bipiridinskog *N*,*N*'-dioksidnog liganda.

Pripravljeni katalizator uspješno je korišten u katalizi Michaelove adicije/ciklizacije 5-aminopirazola sa *α*,*β*-nezasićenim 2-acil imidazolima pri čemu su željeni produkti dobiveni u visokom iskorištenju i izvrsne enantioselektivnosti. U predloženom mehanizmu, niklov katalizator **7** aktivira 2-acil imidazol **14** N-O koordinacijom. 5-aminopirazol **15** napada takav kompleks sa *Si* strane formirajući intermedijer **16**. Otpuštanjem molekule vode dolazi do priprave željenog produkta **17** (Slika 8).10



**Slika 8.** Katalitička reakcija Michaelove adicije i predloženi mehanizam.

Na sličan način provodi se i asimetrična [3 + 2] cikloadicija između *N,N'*-cikličkih azometin imina **18** i *α*,*β*-nezasićenih 2-acil imidazola **19** pri čemu se formiraju razni derivati spojenih pirazolidina i pirazolina **20** (Slika 9).11



**Slika 9**. Sinteza N,N′- bicikličkih pirazolidin derivata pomoću *N,N*'-dioskid liganda.

* + 1. Gvanidinski ligandi

Arginin je aminokiselina koja se često nalazi u aktivnim mjestima enzima, a sadrži gvanidinsku skupinu. Gvanidini su široko rasprostranjeni u prirodi te se koriste u farmaceutskoj industriji prilikom sinteze raznih vrsta lijekova.12 U organskoj kemiji, koriste se kao snažne Brønstedove baze. Ovisno o pH vrijednosti okoline gvanidin može poprimiti kationsku, neutralnu i anionsku formu, pri čemu svaka forma posjeduje različita kemijska svojstva (Slika 10).13



**Slika 10**. Kiralna aminokiselina L-arginin i skupina gvanidij u različitim formama.

Kationska forma se pokazala kao vrlo dobrim donorom vodikovih veza te se u takvom obliku ne koristi kao ligand jer ne posjeduje slobodno koordinacijsko mjesto.14 Neutralna forma je zbog jake rezonancijske stabilizacije njene konjugirane kiseline snažna Brønstedova baza. Također, na dušikovom atomu imino skupine nalazi se slobodni elektronski par te stoga može služiti i kao dobra Lewsiova baza. N-H skupina neutralne forme je dobar donor vodikove veze te se na taj način može aktivirati ili kontrolirati supstrat. S obzirom da je neutralna forma dobra Lewisova baza i posjeduje slobodno koordinacijsko mjesto, može se koristiti kao ligand.15 Anionska forma se koristi kao bidentatni ligand i posjeduje veću koordinacijsku sposobnost od neutralne forme. Deprotoniranje se postiže pomoću snažnih anorganskih baza kao što je natrijev hidrid ili pomoću organolitijevih spojeva.16

Sama struktura gvanidijevog liganda omogućuje bifunkcijsku katalizu pri čemu se gvanidijeva podjedinica ponaša kao Brønstedova baza kako bi deprotonirala nukleofil, a dobivena vrsta veže intermedijer. Amidna podjedinica donira vodikovu vezu za aktivaciju elektrofila nakon čega se adicijska reakcija odvija dijastereo- i enantioselektivno. Pripravljeni ligandi mogu biti gavnidin-amidi **21**, C2-simetrični bis-gvanidini **22** i nesimetrični bis-gvanidini **23** i **24** (Slika 11).



**Slika 11**. Primjeri gvanidijevih liganada iz kiralnih aminokiselina i bifunkcionalni katalitički model.

Priprava gvanidijevih liganada se uobičajeno postiže reakcijom odgovarajućih sekundarnih amina **25** i **26** sa fosgenom, u prisutstvu trietilamina kao baze. Dobiveni derivat uree **27** se dalje pomoću fosgena prevodi u klorformamidinijev klorid **28**. Produkt **28** reagira sa diaminom **29** u prisutstvu trietilamina, a nakon obrade se dobije željeni gvanidinski produkt **30** (Slika 12).17



**Slika 12**. Opći način priprave gvanidijevih liganada.

Katalizatori koji posjeduju gvanidijeve ligande imaju široku primjenu u asimetričnoj katalizi. Koordiniraju se s velikim brojem raznih metala pritom stvarajući katalizatore koji se mogu primjeniti na velikom broju reakcija. Anders i suradnici su 2005. godine pripravili dva kompleksa u kojemu su gvanidinijevi ligandi koordinirani bidentatno s atomom zinka i tridentatno s atomom molibdena. Pripravljene katalizatore koristili su u katalizi Henry-eve reakcije između 2-metilpropanala **31** i nitrometana **32** kako bi se pripravio nitroaldol **33** (Slika 13).18



**Slika 13**. a) Priprava katalizatora koordiniranog s atomom cinka, b) Priprava katalizatora koordiniranog s atomom molibdena, c) Henry-eva reakcija

Iako su produkti prethodne reakcije dobiveni u visokom iskorištenju, ee% je bio samo 2 %. Stoga su bila potrebna daljnja istraživanja katalize gvanidinijevih katalizatora. Feng i suradnici su uspješno proveli efikasnu i enantioselektivnu N-H inserciju *α*-diazoestera **34** u sekundarne i primarne aniline **35** kataliziranih paladijevim katalizatorom s kiralnim gavnidijevim derivatima kako bi sintetizirali *N*-fenilalanin etilni ester **36** (Slika 14).19



**Slika 14**. Reakcija asimetrične insercije N-H.

Efikasna enantioselektivna insercija *α*-diazoestera i *α*-diazoketona u O-H veze karboksilnih kiselina katalizirana je kompleksom rodija Rh2(OAc)4 i kiralnim gvanidijevim ligandom. Predloženi reakcijski mehanizam započinje izlaskom dušika sa *α*-diazokarbonilnog spoja pri čemu se formira metalo-karbenski intermedijer **37**. Nukleofilnim napadom karboksilne kiseline **38** formiraju se oksonijevi ilid intermedijeri **39**. Kiralni gvanidijevi karboksilati **42** generiraju se *in situ* iz gvanidina **40** i karboksilne kiseline **41**. Na kraju dolazi do proton transfera pomoću gvanidijeve soli na enolni intermedijer **43** ili oksonijev ilid **44**, pri čemu se stereoselektivno pripravljuje *α*-aciloksi ester **45** ili keton **46** (Slika 15).20



**Slika 15**. Reakcija i predloženi mehanizam insercije *α*-diazokarbonilnog spoja u O-H veze karboksilnih kiselina.

* + 1. Bispidin diamini

Bispidini (3,7-diazobiciklo [3.3.1] nonani) su diamini koji su prisutni u raznim kvinolizidin alkaloidima.21 Koriste se naširoko u farmaceutskoj industriji, medicinskoj kemiji i organskoj sintezi kao medicinski aktivni spojevi, organokatalizatori i za kontrolu stereokemijskog ishoda sinteze.22 Glavni predstavnici takvih vrsta spojeva su (-)-citizin kojeg je moguće izolirati iz sjemenja *Laburnum anagyroides cytisus* i (-)-spartein koji se može izolirati iz biljaka *papilonaceous*. Struktura bispidina sastoji se od dva spojena piperidinska prstena. Mnoga svojstva takvih spojeva ovise o njihovim konformacijama koje se dijele na stolica-stolica (cc), stolica-brod (cb) i brod-brod (bb).23 Relativna orijentacija supstituenata u prostru može biti *exo-* i *endo*- prema kojemu dobijemo i različite prostorne izomere (Slika 16).24



**Slika 16**. a) Strukturni prikaz bispidin diamina. b) Strukture (-)-citizina i (-)-sparteina. c) Strukturne konformacije bispidina. d) Prostorna orijentacija supstituenata.

U zadnjih 20 godina, sintetizirano je više od 50 novih bispidinskih liganada. Prvu sintezu bispidina proveo je Carl Mannich davne 1930. godine reakcijom 4-piperidon-3,5-dimetilestera **47** sa formaldehidom i metilaminom pri čemu je nastao biperidinski produkt **48** (Slika 17).25



**Slika 17**. Mannichova sinteza bispidina.

U današnje vrijeme, generalna procedura za sintezu bispidinskih liganada sastoji se od dvostruke Mannichove reakcije (Slika 18).24



**Slika 18**. Priprava bispidinskih liganada pomoću dvije uzastopne Mannichove reakcije i struktura metalnog kompleksa.

Liu, Feng i suradnici dugi niz godina istražuju ligande i katalizatore koji se temelje na derivatima kiralnih aminokiselina, pa tako i za bispidinske ligande. Uspješno su 2008. godine uveli aminokiseline u bispidinsku strukturu te na taj način napravili katalizator za visoko enantioselektivnu aldolnu reakciju funkcionaliziranih ketona (Slika 19).26



**Slika 19**. Asimetrična aldolna reakcija funkcionaliziranih ketona katalizirana aminskim organokatalizatorom koji se temelji na strukturi bispidina.

Također, 2009. godine su uspješno razvili visoko stereoselektivnu Michaelovu adiciju ketona u alkiliden malonate i aromatske ketone u nitroalkane koristeći se kiralnim diaminskim katalizatorom bispidinske strukture. Mehanistički gledano, kombinacija bispidinskog diamina i dodatak protonske kiseline omogućuje bifunkcionalnu aktivaciju za aldolnu reakciju i Michaelovu adiciju. Protonirana piperidinska podjedinica služi za aktivaciju elektrofila vodikovom vezom, a reakcijom ketona s primarnim aminom generira se enaminski intermedijer (Slika 20).27



**Slika 20**. Visoko stereoselektivna Michaelova adicija ketona u a) nitroolefine ili b) alkiliden malonate. c) Mehanistički model katalize aldolne reakcije i Michaelove adicije.

U svrhu asimetrične sinteze dihidropirano[c]kromena, Huang i suradnici sintetizirali su razne *N*-kiralne bispidin-kvinolizidin derivirane organokatalizatore čime je pokazana raznolikost i jednostavnost priprave takvih liganada. Sintetski put i strukture svih pripravljenih liganada prikazani su na slici 21.



**Slika 21**. Priprava različitih kiralnih bispidinskih organokatalizatora.

Asimetrična sinteza 3,4-dihidropirano[c]kromena **53** odvija se uzastopnom Michaelovom adicijom i ciklizacijom *α*,*β*-nezasićenih nitrila **49** i 4-hidroksikumarina **50**. Enolizirani diketon formira vodikovu vezu sa protoniranim kiralnim N atomom u kvinolizidinskom skeletu dok tiourea kontrolira prostornu orijentaciju *α*,*β*- nezasićenih nitrila preko vodikovih veza kako bi se udaljila arilna skupina od kvinolizidinske strane osiguravajući napad enola sa *Si* strane čime se formira R-stereocentar. Dobiveni intermedijer **51** u bazičnim uvjetima se ciklizira, generirajući intermedijer **52**, a zatim tautomerizira u željeni produkt 3,4-dihidropirano[c]kromen R-konfiguracije **53** (Slika 22)**.**28



**Slika 22**. Predloženi reakcijski put za asimetričnu Michaelovu reakciju.

1. ZAKLJUČAK

Asimetrična kataliza od neizmjerne je važnosti u kemijskoj industriji. U medicinskoj kemiji i farmaceutskoj industriji, često je potrebna stereoselektivna priprava velikog broja spojeva kako bi se mogle pripraviti aktivne farmaceutske supstance sa točno određenim medicinskim svojstvima.

Kiralnost koja je ugrađena u strukturi kiralnih aminokiselina pokazala se vrlo korisnom za pripravu raznih asimetričnih katalizatora. *N,N'*-diamidi, gvanidin-amidi i bispidini mogu se koordinirati sa raznim metalima što ih čini pogodnim za pripravu liganada i asimetričnih katalizatora. Amidi imaju bitnu ulogu u dizajnu takvih katalizatora jer se ponašaju kao funkcionalne skupine, prostorni supstituent kod *N*-oksida i gvanidijevih katalizatora te mogu imati ulogu linkera u izgradnji diaminskih katalizatora. Sve ove karakteristike derivata kiralnih aminokiselina omogućuju takvim katalizatorima visoku razinu stereoindukcije u velikom broju asimetričnih reakcija kao što su Michaelova adicija, aldolna reakcija, Friedel-Crafts alkiliranje, Baeyer-Villiger oksidacija, epoksidacija i mnoge druge.

U posljednjih 20 godina derivati kiralnih aminokiselina u svrhu priprave katalizatora za stereoselektivnu transformaciju se vrlo intenzivno istražuju jer su pokazali veliki potencijal u asimetričnoj katalizi. Postoje još mnogi drugi ligandi i katalizatori koji se temelje na kiralnim aminokiselinama i aktivno ih proučavaju mnogi znanstveni timovi. Daljnjim istraživanjem takvih katalizatora, proširit će se njihova primjena te će se omogućiti bolja i efikasnija stereoselektivna sinteza raznih spojeva koji bi se primjenjivali u medicini i svakodnevnom životu.

1. Popis oznakA, kraticA i simbolA

Ar- arilna skupina

Bn – benzilna skupina

DIPEA – N,N-diizopropiletilamin (eng. *N,N-diisopropylethylamine*)

DNSA – 3,5-dinitrosalicilna kiselina (eng. *3,5-dinitrosalicylic acid*)

*m*-CPBA – meta - kloroperoksibenzojeva kiselina (eng. *meta - chloroperoxybenzoic acid*)

mRNA – glasnička ribonukleinska kiselina (eng. *messenger ribonucleic acid*)

TBBP – tetrabrombisfenol (eng. *tetrabromobisphenol*)

TFA – trifluoroctena kiselina (eng *trifluoroacetic acid*)

TMSCN – trimetilsilil cijanid (eng. t*rimethylsilyl cyanide*)

1. LITERATURNI IZVORI
2. G. Wu, *Amino acids in nutrition, health and disesase*, *Front. Biosci*, **26** (202.), 1386–1392.
3. G. Wu, *Amino Acids: Biochemistry and Nutrition* (2nd ed.), CRC Press (2021).
4. R. W. Hoffmann, C*omprehensive Chirality*, **2** (2012) 65-96.
5. Z. Shen, C. Lv., S. Zeng, *Journal of pharmaceutical Analysis* **6** (2016) 1–10.
6. S. Pinus, J. Genzling, M. Burai-Patrascu, N. Moltessier, *Nature Catalysis* **7** (2024) 1272-1287.
7. X. Liu, S. Dong, L. Lin, X. Feng, *Chinese journal of chemistry* **6** (2018) 791-797.
8. A. V. Malkov, P. Kočovsky. *Eur. J. Org. Chem*. **2007** (2007) 29–36.
9. M. Y. Wang, W. Li. *Chin. J. Chem.* **38** (2020) 969-984.
10. B. Qin, X. Liu, J. Shi, K. Zheng, H. Zhao, X. Feng, *J. Org. Chem.* ***72*** (2007) 2374-2378.
11. S. Zhu, X. Tian, J. Liu, B. Dai, S. Li, *Org. Lett.* **26** (2024) 3487−3492.
12. X. Cao, X. Tian, M. Liu, S. Li, *Org. Lett.* **27** (2025) 19-24.
13. D. Leow, C.-H. Tan, *Guanidines as Reagents and Catalysts*, I edition, Springer International Publishing AG (2017) 129-155.
14. X.-Y. Cui, C.-H. Tan, D. Leow, *Org. Biomol. Chem.*, **17**, (2019) 1-8.
15. M. P. Coles, *Chem. Commun.*, (2009) 3659–3676.
16. T. Ishikawa, *Chem. Pharm. Bull.* **58** (2010) 1555-1564.
17. C. Jones, *Coordination Chemistry Reviews* **254** (2010) 1273–1289.
18. S. Herres-Pawlis, A. Neuba, O. Seewald, T. Seshadri, H. Egold, U. Flӧrke, G. Henkel, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**(2005) 4879–4890.
19. U. Kӧhn, M. Schulz, H. Gӧrls, E. Anders, *Tetrahedron: Asymmetry* **16** (2005) 2125–2131.
20. Y. Zhu, X. Liu, S. Dong, Y. Zhou, W. Li, L. Lin, X. Feng, *Angew. Chem. Int.* **53** (2014) 1636 –1640.
21. F. Tan, X. Liu, X. Hao, Y. Tang, L. Lin,X. Feng. ACS Catal. **6** (2016) 6930−6934.
22. I. Tomassoli, D. Gündisch, *Current Topics in Medicinal Chemistry*, **16** (2016) 1314.
23. H. Sun, L. Huang, J. Huang, *J. Org. Chem*., **89** **(**2024) 7225-7232.
24. T. Brukwicki, *J. Mol. Struct*. **446** **(**1998) 69–73.
25. A. Saccheti, A. Rossetti, *Eur. J. Org. Chem.* **10**(2021) 1491–1507.
26. C. Mannich, M. W. Mück, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. A*, **63** (1930) 604–608.
27. J. Liu, Z. Yang, Z. Wang, F. Wang, X. Chen, X. Liu, X. Feng, Z. Su, C. Hu, *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (2008)5654–5655.
28. J. Liu, Z. Yang, X. Liu, Z. Wang, Y. Liu, S. Bai, L. Lin, X. Feng, *Org. Biomol. Chem.*, **7 (**2009) 4120–4127.
29. H. Sun, L. Huang, J. Huang, *J. Org. Chem.*, **89**(2024) 7225−7232.