

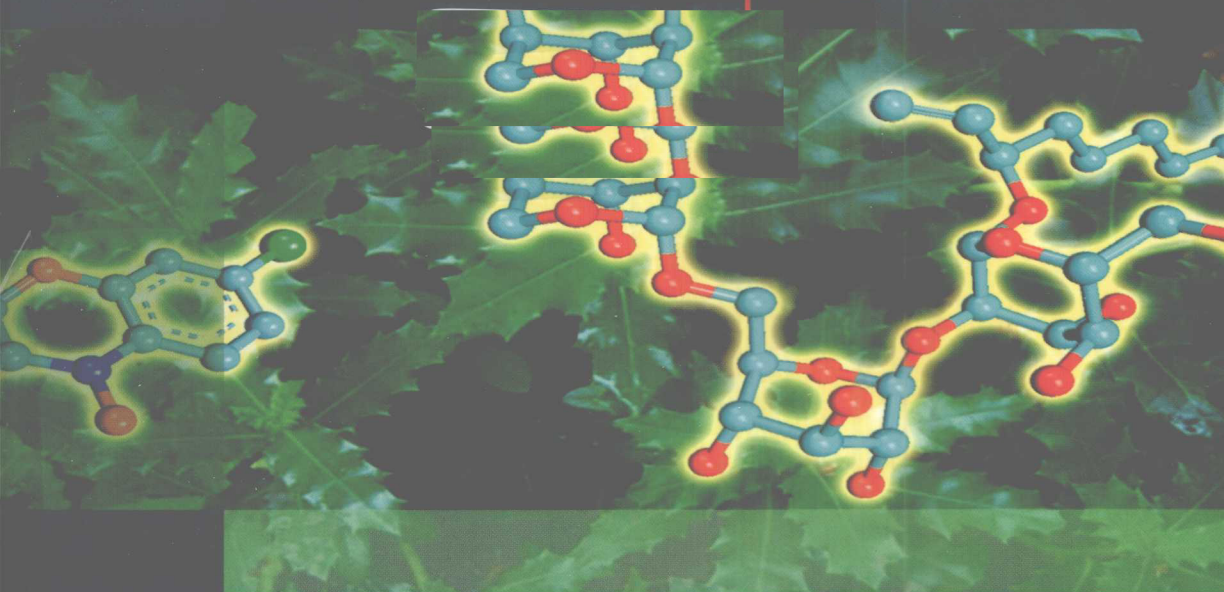


· 导读版 ·

# Strategies and Tactics in Organic Synthesis

## 有机合成中的策略和技巧

Michael Harmata



ELSEVIER  
原版引进



科学出版社  
[www.sciencep.com](http://www.sciencep.com)

圖書:01-3010-4562 号

This is a translated version of

Strategies and Tactics in Organic Synthesis

by Michael Harmata

# Strategies and Tactics in Organic Synthesis

Advanced English language edition published by the Publisher

ISBN 15, 9254-1272-4

Printed in China by Science Press under special arrangement with John Wiley & Sons, Inc.

## 有机合成中的策略和技巧

Singapore 2392 19

1st (1983) 2nd (1987)

15x (102) 23x (14) 17

Printed Published 2010

12010 1000

Michael Harmata

Printed in China by Science Press under special arrangement with John Wiley & Sons, Inc.

and Singapore, Pte Ltd. This edition is authorized for sale in Hong Kong, Macau, Taiwan, and

China by John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved.

This edition is a translation of the Copyright, Act, 1969 of the United Kingdom and is published

under license from the Copyright Clearance Center, Inc.

本中文版係由 John Wiley & Sons, Inc. 授權科學出版社在中國

大陸地區獨家發行。未經許可之重印、翻印或轉載者必究。此版係根據

出版商之授權而出版。

| 圖書在版編目(CIP)                                             | 圖書在版編目                                                  | 圖書在版編目                                                  | 圖書在版編目                                                  |
|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| 有机合成中的策略和技巧 / 哈馬塔 (Harmata, M.) 著. — 北京: 科學出版社, 2010.10 | 有机合成中的策略和技巧 / 哈馬塔 (Harmata, M.) 著. — 北京: 科學出版社, 2010.10 | 有机合成中的策略和技巧 / 哈馬塔 (Harmata, M.) 著. — 北京: 科學出版社, 2010.10 | 有机合成中的策略和技巧 / 哈馬塔 (Harmata, M.) 著. — 北京: 科學出版社, 2010.10 |
| ISBN 15, 9254-1272-4                                    | ISBN 15, 9254-1272-4                                    | ISBN 15, 9254-1272-4                                    | ISBN 15, 9254-1272-4                                    |
| I. ① 哈...                                               | I. ① 哈...                                               | I. ① 哈...                                               | I. ① 哈...                                               |
| 中國圖書分類法                                                 | 中國圖書分類法                                                 | 中國圖書分類法                                                 | 中國圖書分類法                                                 |

科學出版社  
北京

图字:01-2010-4562 号

This is a annotated version of

**Strategies and Tactics in Organic Synthesis**

by **Michael Harmata**

Copyright 2008, Elsevier Inc.

ISBN:9780123739032

Authorized English language reprint edition published by the Propretor.

ISBN 13:9789812727435

Copyright 2010 by Elsevier(Singapore)Pte Ltd. All rights reserved.

**Elsevier(Singapore)Pte Ltd.**

3 Killiney Road

# 08-01 Winsland House 1

Singapore 239519

Tel:(65)6349-0200

Fax:(65)6733-1817

First Published 2010

(2010)初版

Printed in China by Science Press under special arrangment with Elsevier(Singapore)Pte Ltd. This edition is authorized for sale in China only, excluding Hong Kong SAR, Maa SAR and Taiwan. Unauthorized export of this edition is a violaoation of the Copyrigt Act. Violation of this Law is subject to Civil and Criminal Penalties.

本书英文影印版由 Elsevier(Singapore)Pte Ltd. 授权科学出版社在中国大陆境内独家发行。本版权在中国境内(不包括香港特别行政区以及台湾)出版及标价销售。未经许可之出口,视为违反著作权法,将受法律之制裁。

#### 图书在版编目(CIP)数据

有机合成中的策略和技巧 = Strategies and Tactics in Organic Synthesis: 英文/(美)哈尔马塔(Harmata, M.)主编. —北京:科学出版社, 2010. 9

ISBN 978-7-03-028419-8

I. ①有… II. ①哈… III. ①有机合成-英文 IV. ①0621.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 145077 号

责任编辑:霍志国/责任印制:钱玉芬

封面设计:耕者设计工作室

**科学出版社** 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

**北京天时彩色印刷有限公司印刷**

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2010 年 8 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2010 年 8 月第一次印刷 印张:33 1/2

印数:1—1 800 字数:670 000

**定价:128.00 元**

(如有印装质量问题,我社负责调换)

## 导 读

应科学出版社科爱中心邀请,很高兴为《有机合成中的策略和技巧》写一段导读。该书由 M. Harmata 编辑, ELSEVIER 出版公司于 2008 年出版。本书是目前关于该主题的多卷中最新的一卷。全书共分为 13 章,涉及各类重要天然产物全合成研究。该书是有机化学工作者学习全合成路线和方法,探索构建新的复杂手性化合物的一本好书。从有机合成化学自身发展的需求和人类社会不断发展的需求相互结合的层面上来看,本书确实值得科学出版社引进,能为有机合成研究人员提供值得借鉴的思路和技巧。

天然产物全合成是有效地探索新合成方法的重要途径,是人们向大自然学习的重要内容。20 世纪著名的化学家 R. B. Woodward 和 E. J. Corey 就是在天然产物全合成方面取得杰出成就而荣获诺贝尔奖。美国 The Scripps Research Institute 的著名教授 K. C. Nicolaou 也在天然产物全合成方面取得了一系列的众所瞩目的成就。Nicolaou 认为,一百多年来,许多天然产物分子已经改变了世界。

天然产物原本是自然界在酶的催化作用下生物合成的复杂化合物,全合成这类复杂的化合物对人类来说是一种艰难的挑战,需要有独特的合成策略和技巧。随着有机合成化学的飞速发展,各种新方法、新试剂、新反应、新理论层出不穷,这为全合成的发展创造了新的机遇;同时,全合成又不断地孕育着新合成方法,极大地促使新试剂、新反应的创新;而且,许多天然产物具有很强的生物医学活性,天然产物全合成对发展药物合成具有很重要的学术意义和实用价值。

天然产物全合成中的一个奇葩就是海洋天然产物的全合成。海洋天然产物结构的新颖性和独特性以及生物活性的显著性和多样性为人类发现和开发新药提供了丰富的信息和机遇。海洋天然产物的资源稀少和化学结构的复杂性也为合成化学家提出了严峻的挑战。人类健康对特效新药的发展不断提出新的更高的要求,天然产物作为先导药,在这方面寄托了人们的无限期望。《有机合成中的策略和技巧》提供了一些海洋天然产物的全合成的典型例子。

学习天然产物全合成,就是要学习全合成路线设计的策略,掌握逆合成切断的方法,灵活运用新反应和新试剂,熟练掌握可控反应和定向合成等新技巧,立体选择性尤其是构建多手性中心的不对称反应以及 ee% 的提高等,是当前有机合成的热点。同样,《有机合成中的策略和技巧》提供了大量这方面的知识。

难能可贵的是,《有机合成中的策略和技巧》博采众长,往往对一个目标天然产物的全合成展开分析,把一些名家的各自不同合成策略和技巧都展示给读者,让读者如同进入全合成的百花园。例如本书第 3 章“Zoapatanol 的全合成”,作者给出了 7 种不同的策略和技巧,有 The Scripps Research Institute 的 Nico-

laou 的全合成；有斯坦福大学的知名教授 Trost 的全合成；也有这位法国合成化学家 Cosy 自己的全合成方法（见本书第 59 页）。

为了便于读者学习，该书多处用清晰的箭头表示出反应的机理，第 3 章中对机理的说明尤为精彩，其他又如第 157 页、188 页、221 页、229 页、308 页、317 页、484 页等，这些箭头清楚地指出了反应的过程，对读者理解全合成策略和具体方法，具有清晰明了的效果。另外，书中还给出了不少新试剂的结构式，以及一些手性催化剂的结构式、名称和缩略词，便于读者掌握。

该书在每章后面都给出了大量的参考文献，全面而翔实，而且近年来的新文献不少。这给读者进一步查阅详细合成步骤和操作方法提供了极大的便利。

本书共分 13 章，分别由 13 位合成化学家撰写，例证典型，特色鲜明，重点突出，内容丰富，可读性很强。

大自然在天然产物方面为人类提供了丰富多彩的、复杂结构的源泉，这些结构奇特而复杂的天然产物经过自然界的物竞天择是能够稳定存在的。近年来，海洋天然产物的生物医学活性引起了人们的高度重视。来自海绵、珊瑚以及海洋微生物的次生代谢的天然产物，结构新颖而活性显著，已经成为人们挖掘具有自主知识产权的创新先导抗肿瘤新药的战略新领域。

我国在天然产物全合成方面与美、德、日等发达国家尚有距离。由于评价体系和资源分配等方面的原因，全合成领域在我国的基础还比较薄弱。笔者刚在德国应用化学刊物 (*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2010**, 49, 2092) 看到一篇关于德国合成化学教授 H. Kunz 的作者介绍，H. Kunz 教授列出了他的五篇顶级文章，其中第二篇文章发表在 *Tetrahedron* 上，第三篇发表在 *Synthesis* 上，影响因子均不高。而我们目前往往过于追求论文的影响因子，这势必会造成造成一些不利影响。

本书是一本有机化学专业研究生的很好的参考书。笔者在中国科学院研究生院为硕博连读生讲授“天然产物全合成”专业课，讲述了 Nicolaou 论著 (*K. C. Nicolaou, Classics in Total Synthesis, Wiley-VHC, 2003*) 中相关的典型例子，2009 年的课程也参考了本书的一些内容。

总体来说，我们尚没有能够做出多少如 Nicolaou 所说的“能够改变世界的分子”，尚没有在复杂新化合物合成方面做出具有长久和深远国际影响力的工作，尚没有做出让后人普遍得以引用的卓越成果。希望本书的出版，有助于从事有机合成化学的学者安心坐下来钻研和借鉴复杂化合物的合成策略和方法，有助于打破我国在天然产物全合成和复杂化合物合成方面的诸多瓶颈。

王乃兴

中国科学院理化技术研究所

## 前言

我第一次见到 Paul Wender 教授演讲是 1981 年 12 月 8 日他在伊利诺伊大学香槟厄巴纳分校。当时怀着对有机化学强烈的喜爱，我记得我完全为看到的化学而激动不已。采用简单的原料，通过一个  $[5+2]$  的光化学环加成反应一步就可以得到具有复杂结构的化合物!! 我仍记得那是多么强有力的化学。

尽管不是一件很容易的事，但在 Scott Denmark 和 NIH 的帮助下，我最终还是成为 Paul 实验室的一名博士后，而且我相信我是第一个被他引导到新生菌素发色团研究中的人员。Paul 实验室有伟大的科学和许多优秀的科研人员。在那里工作很有趣。

Paul 是位非常有趣的导师。很早以前他就希望他的同事能够深深思考自己的研究工作。更重要的是，每当有人碰到一个难题而 Paul 认为他们能够自己把难题解决时，他总是看起来愿意去等待难题被解决。我一直感觉他好像知道答案，但他总是希望我们自己去了解，去研究找到答案。对于管理一个研究组来说这是一个相当大胆的举措，但是这样才能产生真正的思考者。

Paul 教授使我产生真正的震撼来自于两件事情。在我刚做博士后几周后的一个周末，我决定去 Muir 森林里去看看。在我坐在那里品尝冰激凌时，抬头看到 Paul 教授正站在我的面前。天哪! 我本应该待在实验室里，我这样想着。Paul 教授高兴地把介绍给他的同行者，而后我们就分开了。周一的时候我预料 Paul 教授会把我在实验室缺席的事进行一些评论，但并没有发生。

很久以后，我告诉 Paul 教授我女朋友将来访一周，我将完不成他所希望的每周做 80 个反应的任务（这个编辑特许写上）。没有任何犹豫，他建议我请假一周好好在加利福尼亚游玩一下。我接受了他的好意。

Paul 教授对化学和科学有着难以置信的浓厚的兴趣一直给我留下了深刻的印象。兴趣是如此之深，以致他乐意花费大量时间仅同别人谈论化学。我就是其中之一。他看问题的独特方式，至少从我的角度来看，毫无疑问不仅为我也为其他人打开了新的思路。以我的观察，尤其是在会议上，除非有非常紧的日程表要求他离开，Paul 教授总是在会议的墙报栏前、桌子旁边，同人们交谈着，以他的睿智给人们以鼓励，无论这些人是做一些复杂的天然产物化学合成或相对简单的化学研究。事实上他并非一定要这样做；但他选择了这样去做，化学界就因此收益匪浅。

我已经听到物理化学家们将合成有机化学家比喻为吃自己的孩子们的爬行动物。Paul 却不是这样。他的乐趣在于看到自己的“孩子们”达到最高潜能的境界，并且乐意设法帮助“孩子们”达到这种境界。

祝您生日快乐，Paul!

作为本书的编辑，我有很多人要感谢。作者做了一件卓越的工作，向读者呈现了非常漂亮的化学。作为编辑的一项特殊待遇是能够享受所有科学。我的妻子，Judy Snyder（上文提到的我的“女朋友”）帮我进行了校正，我对她充满感激。感谢 Joan Anuels 和 Elsevier 的所有工作人员的鼓励。

是时候考虑本系列书的另一卷了，但我还有论文和经费申请书要写，以使我的研究工作持续进展。我希望能在 2009 年左右能看到另一卷。在此之前，大家照顾好自己和科研吧。

Michael Harmata

（王乃兴译）

## 序 言

《有机合成中的策略和技巧》在 13 章的内容中展示了一个杰出的超凡的化学。同时它也明确了在构建复杂目标化合物的过程中离不开人的艰辛努力，并教给我们怎样把想象力和毅力结合起来，征服一切艰难而做出有价值的创造来。

大约 33 年来，伟大的艺术与伟大的学术相结合一直是 Paul Wender's 教授的特征。因此，把本书献给他是最适合的。

Gilbert Stork  
Columbia University, NY  
May 2007

(王乃兴 译)

## CONTRIBUTORS

- JEFFREY AUBÉ, *Department of Medicinal Chemistry, University of Kansas, 1251 Wescoe Hall Drive, Lawrence, KS 66045-7852*
- VÉRONIQUE BELLOSTA, *Laboratoire de Chimie Organique, ESPCI, CNRS 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05, France*
- KAY M. BRUMMOND, *Department of Chemistry, University of Pittsburgh, Pittsburgh, PA 15260*
- CAMERON M. BURNETT, *Department of Chemistry, Colorado State University, Fort Collins, CO 80523*
- JANINE COSSY, *Laboratoire de Chimie Organique, ESPCI, CNRS 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05, France*
- SIMON R. CRABTREE, *Research School of Chemistry, Australian National University, Canberra, Australia 0200*
- XING DAI, *Department of Chemistry, University at Buffalo, The State University of New York, Buffalo, NY 14260*
- HUW M. L. DAVIES, *Department of Chemistry, University at Buffalo, The State University of New York, Buffalo, NY 14260*
- SCOTT E. DENMARK, *Department of Chemistry, University of Illinois, at Urbana-Champaign, Urbana, IL 61801*
- KELLY A. FAIRWEATHER, *Research School of Chemistry, Australian National University, Canberra, Australia 0200*
- KEVIN J. FRANKOWSKI, *Department of Medicinal Chemistry, University of Kansas, 1251 Wescoe Hall Drive, Lawrence, KS 66045-7852*
- SHINJI FUJIMORI, *Department of Chemistry, University of Illinois, at Urbana-Champaign, Urbana, IL 61801*

BAUDOUIN GERARD, *Department of Chemistry, Boston University and Center for Chemical Methodology and Library Development, Boston, MA 02215*

FRANK-GERRIT KLÄRNER, *Institut für Organische Chemie, Fachbereich Chemie, Universität Duisburg-Essen, Essen, Germany*

MIREIA CAMPAÑÁ KUCHENBRANDT, *Institut für Organische Chemie, Fachbereich Chemie, Universität Duisburg-Essen, Essen, Germany*

LEONARD R. MACGILLIVRAY, *Department of Chemistry, University of Iowa, Iowa City, IA 52242*

LEWIS N. MANDER, *Research School of Chemistry, Australian National University, Canberra, Australia 0200*

BRANKO MITASEV, *Department of Chemistry, University of Pittsburgh, Pittsburgh, PA 15260*

THOMAS PETTUS, *Department of Chemistry and Biochemistry, University of California at Santa Barbara, Santa Barbara, CA 93106-9510*

JOHN A. PORCO, Jr., *Department of Chemistry, Boston University and Center for Chemical Methodology and Library Development, Boston, MA 02215*

JON D. RAINIER, *Department of Chemistry, University of Utah, Salt Lake City, UT 84112*

CATHERINE TAILLIER, *Laboratoire de Chimie Organique, ESPCI, CNRS 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05, France*

TODD WENDERSKI, *Department of Chemistry and Biochemistry, University of California at Santa Barbara, Santa Barbara, CA 93106-9510*

DAVID R. WILLIAMS, *Department of Chemistry, Indiana University, Bloomington, IN 47405*

ROBERT M. WILLIAMS, *Department of Chemistry, Colorado State University, Fort Collins, CO 80523*

AARON WROBLESKI, *Department of Medicinal Chemistry, University of Kansas, 1251 Wescoe Hall Drive, Lawrence, KS 66045-7852*

## **Preface**

I believe I first saw Paul Wender speak at the University of Illinois–Champaign/Urbana on December 8, 1981. Having an intense love affair with organic chemistry at the time, I recall being utterly thrilled by the chemistry I saw. Photochemistry to do a [5+2]-cycloaddition, taking simple starting materials to complex structures in one step!! It remains very powerful chemistry.

Though not an easy thing to do, with the help of Scott Denmark and the NIH, I eventually became a postdoc in Paul's lab, and was, I believe, the first person he introduced to the neocarzinostatin chromophore. There was great science in those labs and many very talented people. It was fun.

Paul was a very interesting mentor. It became clear very early that he wanted his co-workers to think and think deeply about their research. More important, he often seemed willing to "wait it out" as someone struggled with a problem he believed they could handle. I always felt as though he knew an answer, but expected us to know, learn or discover an answer too. This is a rather daring way to run a research group, but it produces real thinkers.

Some things that really shocked me about Paul can be related in two stories. A few weeks into my postdoc I decided to head up to Muir Woods one weekend to see what I could see. While sitting and enjoying some ice cream, I looked up to see Paul standing right in front of me. Ouch! I should have been in lab, or so I thought. Paul happily introduced me to his companions and we went our separate ways. I expected some comments on Monday regarding my absence from lab. They never came.

Much later, I informed Paul that my girlfriend would be visiting me for a week and I would not be doing my 80 reactions per week as he had come to expect from me (editor's privilege!). Without hesitation, he suggested that I take the week off and do some touring of California. I accepted his offer.

Paul has always impressed me as someone who has an incredibly deep interest in chemistry and science in general. So deep, in fact, that he is willing to spend a great deal of time with people talking about it. I am one of those people. His ability to see in ways that are often unique, from my point of view at least, have no doubt opened new roads, not only for me, but for others as well. Especially important from my perspective is my observation that at meetings, unless a very tight travel schedule calls him away, Paul will visit with people at posters, empty tables, you name it, and pass along insights and give encouragement, whether they are doing a complex natural product synthesis or relatively simple chemistry. He does not have to do that; he chooses to and the chemistry community at large benefits from it.

I have heard physical chemists refer to synthetic organic chemists as reptiles who eat their own children. Paul is not that way. He takes great pleasure in seeing his "children" reach their highest potential and is willing to take steps to help them achieve that goal.

Happy Birthday, Paul!

As the editor of this book, I have many people to thank. The authors did a spectacular job in presenting some very nice chemistry. One of the perks of being an editor is getting to enjoy all of that science. My wife, Judy Snyder, (the "girlfriend" above) helped with proofing and for that I am extremely grateful. Thanks to Joan Anuels and all at Elsevier for their encouragement.

It is time to think about another volume in this series, but I also have papers and especially proposals to write to keep my own research alive. I hope to see another volume in 2009 or so. Until then, take care of your science and yourselves.

Michael Harmata

## ***Foreword***

This 7<sup>th</sup> volume of *Strategies and Tactics in Organic Synthesis* presents an extraordinary range of superb chemistry in the 13 chapters that follow. It also makes clear the great human effort involved in the construction of complex targets, and teaches us how a combination of perseverance and imagination can conquer the problems that always arise as the price of creativity.

For some 33 years, the combination of great art with great teaching has been the hallmark of Professor Paul Wender's chemistry. It is most fitting that this volume is dedicated to him.

Gilbert Stork  
Columbia University, NY  
May 2007

# 目 录

|          |      |
|----------|------|
| 编者 ..... | xv   |
| 前言 ..... | xvii |
| 序言 ..... | xix  |

## 1. RK-397 的全合成 ..... 1

*Scott E. Denmark and Shinji Fujimori*

|                                                 |    |
|-------------------------------------------------|----|
| I. 背景和介绍 .....                                  | 1  |
| II. 逆合成分析 .....                                 | 8  |
| III. RK-397 的合成 .....                           | 10 |
| A. 片段 41 的制备 .....                              | 10 |
| B. 片段 42 的制备 .....                              | 13 |
| C. 由片段 41 衍生的三氯硅烷烯醇化物的羟醛加成 .....                | 16 |
| D. C <sub>11</sub> -C <sub>33</sub> 片段的合成 ..... | 20 |
| E. 多烯片段 40 的合成 .....                            | 26 |
| IV. 完成合成 .....                                  | 28 |
| V. 总结 .....                                     | 30 |
| 致谢 .....                                        | 32 |
| 参考文献与脚注 .....                                   | 32 |

## 2. 海洋二萜类 Diisocyanoadociane 的全合成 ..... 35

*Kelly A. Fairweather, Simon R. Crabtree, and Lewis N. Mander*

|                                 |    |
|---------------------------------|----|
| I. 背景和介绍 .....                  | 35 |
| II. 合成方案 .....                  | 37 |
| III. 概念的依据和基础 .....             | 40 |
| IV. D-环的构建 .....                | 44 |
| V. B-环的构建以及迈克尔反应的探索 .....       | 46 |
| VI. 一个复杂的四元环中间体合成方法的改进 .....    | 51 |
| VII. 脱氧, Curtius 重排和合成的完成 ..... | 53 |
| VIII. 结论 .....                  | 55 |
| IX. 结语 .....                    | 56 |
| 致谢 .....                        | 57 |
| 参考文献与脚注 .....                   | 57 |

### 3. ZOAPATANOL 的全合成 ..... 59

*Janine Cossy, Véronique Bellosta, and Catherine Taillier*

|                                      |    |
|--------------------------------------|----|
| I. 前言 .....                          | 59 |
| II. Nicolaou 的合成方法 .....             | 60 |
| III. Chen 的合成方法 .....                | 64 |
| IV. Cookson 的合成方法 .....              | 67 |
| V. Kocienski 的合成方法 .....             | 69 |
| VI. Kane 的合成方法 .....                 | 73 |
| VII. Trost 的合成方法 .....               | 78 |
| VIII. 我们的全合成 (+) Zoapatanol 方法 ..... | 83 |
| A. 关环复分解(RCM)法 .....                 | 83 |
| B. Horner-Wadsworth-Emmons 法 .....   | 90 |
| IX. 结论 .....                         | 95 |
| 参考文献与脚注 .....                        | 95 |

### 4. 分子积木法合成镊子型和夹子型分子以及它们的超分子功能 ..... 99

*Frank-Gerrit Klärner and Mireia Campaná Kuchenbrandt*

|                                  |     |
|----------------------------------|-----|
| I. 背景和介绍 .....                   | 99  |
| II. 逆合成分析 .....                  | 102 |
| III. 分子构件的制备 .....               | 103 |
| IV. 镊子型和夹子型分子的合成方法 .....         | 107 |
| V. 镊子型和夹子型分子主客体配合物形成的热力学参数 ..... | 117 |
| VI. 主客体配合物的结构和动力学 .....          | 123 |
| VII. 水溶性镊子型和夹子型分子的合成方法 .....     | 138 |
| VIII. 水溶液中酶辅助因子和核苷等生物基质的键合 ..... | 141 |
| IX. 结论 .....                     | 149 |
| 致谢 .....                         | 150 |
| 参考文献与脚注 .....                    | 150 |

### 5. C-糖苷在(-)-GAMBIEROL 全合成中的应用 ..... 154

*Jon D. Rainier*

|                              |     |
|------------------------------|-----|
| I. 背景和介绍 .....               | 154 |
| II. 初步研究 .....               | 157 |
| III. 合成策略 .....              | 163 |
| IV. (-)-Gambierol 的全合成 ..... | 168 |
| A. A-C 三环的合成 .....           | 169 |
| B. F-H 亚单元的合成 .....          | 183 |

|                       |     |
|-----------------------|-----|
| C. 亚单元的耦联与完成全合成 ..... | 200 |
| V. 结论 .....           | 215 |
| 致谢 .....              | 215 |
| 参考文献与脚注 .....         | 216 |

## 6. 应用 3-羟基黄酮衍生的环氧吡喃鎓的光生作用仿生法合成 Rocaglamides

|                                                  |     |
|--------------------------------------------------|-----|
| John A. Porco, Jr. and Baudouin Gerard .....     | 219 |
| I. 背景和介绍 .....                                   | 219 |
| II. 合成策略: 通过环氧吡喃鎓光生作用的仿生法 .....                  | 222 |
| III. (-)-甲基 Rocaglate 和相关天然产物的合成 .....           | 227 |
| A. 采用 3-羟基黄酮的模型研究 .....                          | 227 |
| B. (±)-甲基 Rocaglate 合成 .....                     | 230 |
| IV. 手性 Brønsted 酸催化的 Rocaglamides 的对映选择性合成 ..... | 232 |
| V. 结论 .....                                      | 239 |
| 致谢 .....                                         | 239 |
| 参考文献与脚注 .....                                    | 239 |

## 7. Dolabellanes 的合成和导致生成相关二萜的跨环过程的合成研究

|                                                                        |     |
|------------------------------------------------------------------------|-----|
| David R. Williams .....                                                | 243 |
| I. 背景和介绍 .....                                                         | 243 |
| II. 生物合成法 .....                                                        | 245 |
| III. 初步研究 .....                                                        | 248 |
| A. Neodolabellenol 的合成 .....                                           | 248 |
| B. Julia 缩合法合成 Dolabellanes .....                                      | 250 |
| IV. 通过 Dolabellane 前体合成 Dolastane .....                                | 252 |
| A. Dolabelladienones 的跨环环化 .....                                       | 255 |
| V. 通过 Dolabellane 的母体合成壳梭菌素 Fusicoccane; (+)-Fusiboauritone 的全合成 ..... | 258 |
| VI. 结论 .....                                                           | 264 |
| 致谢 .....                                                               | 265 |
| 参考文献与脚注 .....                                                          | 265 |

## 8. 二苯恶嗪酮: $\alpha$ -氨基酸、肽电子等排体和天然产物的不对称合成的通用模板

|                                                 |     |
|-------------------------------------------------|-----|
| Robert M. Williams and Cameron M. Burnett ..... | 268 |
| I. 介绍 .....                                     | 268 |

|                                                 |            |
|-------------------------------------------------|------------|
| II. 模板的制备 .....                                 | 270        |
| III. 甘氨酸亲电体 .....                               | 272        |
| A. 直接取代 .....                                   | 272        |
| B. 二苯噁嗪酮作为甘氨酸磷酸酯 .....                          | 278        |
| IV. 甘氨酸烯醇化物 .....                               | 280        |
| A. 单烷基化 .....                                   | 280        |
| B. 二烷基化 .....                                   | 287        |
| C. 苯丙氨酸类似物的合成 .....                             | 290        |
| D. 甘氨酸酯的羟醛缩合 .....                              | 295        |
| V. 其他操作 .....                                   | 304        |
| A. 噁嗪酮作为甘氨酸自由基 .....                            | 305        |
| B. 噁嗪酮作为甘氨酸衍生的甲亚胺叶利德 .....                      | 306        |
| C. 直接氮原子取代 .....                                | 312        |
| D. 羰基操作和肽电子等排体 .....                            | 314        |
| VI. 脱去手性配体的条件 .....                             | 322        |
| VII. 结论 .....                                   | 324        |
| 致谢 .....                                        | 324        |
| 参考文献和脚注 .....                                   | 324        |
| <b>9. 多样性导向合成中丙二烯类的铑催化环异构化反应 .....</b>          | <b>328</b> |
| <i>Kay M. Brummond and Branko Mitasev</i> ..... |            |
| I. 介绍 .....                                     | 328        |
| II. 关键丙二烯类-氨基酯中间体的设计与合成 .....                   | 336        |
| III. 丙二烯 Alder-烯反应生成氨基-酯范围内的交叉-共轭三烯 .....       | 342        |
| IV. 通过 Diels-Alder 反应生成多样化的交叉-共轭三烯:第一代三烯 .....  | 346        |
| V. 第二代三烯的设计与合成 .....                            | 349        |
| VI. 新奇的双环三烯的合成及其立体选择性 Diels-Alder 反应 .....      | 353        |
| VII. 结论 .....                                   | 361        |
| 致谢 .....                                        | 362        |
| 参考文献与脚注 .....                                   | 362        |
| <b>10. 固相中的氢键介导的有机合成 .....</b>                  | <b>368</b> |
| <i>Leonard R. MacGillivray</i> .....            |            |
| I. 背景和介绍 .....                                  | 368        |
| II. 晶胞问题 .....                                  | 369        |
| III. 应用间苯二酚模板控制的固相反应性 .....                     | 371        |
| A. 前期工作 .....                                   | 371        |