

**PROLINA – POSPOLITY AMINOKWAS WYJĄTKOWY  
KATALIZATOR. CZĘŚĆ IV. REAKCJA MICHAELA**

PROLINE AS A COMMON AMINO ACID  
AND AN EXCEPTIONAL CATALYST. PART IV.  
MICHAEL REACTION

**Aleksandra Karczmarzka-Wódzka\*, Renata Studzińska,  
Renata Kołodziejska, Marcin Wróblewski,  
Marcin Dramiński**

*Katedra i Zakład Chemii Ogólnej Uniwersytetu Mikołaja Kopernika,  
Collegium Medicum w Bydgoszczy  
ul. Dębowa 3, 85-626 Bydgoszcz  
e-mail: akar@cm.umk.pl*

---

Abstract

Wprowadzenie

1. Reakcje Michaela katalizowane proliną
2. Enaminowy cykl katalityczny reakcji Michaela
3. Reakcja Michaela katalizowana proliną – mechanizm iminiowy

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

---



**Dr Aleksandra Karczmarzka-Wódzka**, pracownik Katedry i Zakładu Chemii Ogólnej Collegium Medicum w Bydgoszczy Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu. Zainteresowania naukowe Autorki obejmują badania nad enancjoselektywną redukcją analogów nukleozydowych.



**Dr Renata Kołodziejska**, pracownik Katedry i Zakładu Chemii Ogólnej Collegium Medicum w Bydgoszczy Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu. Zainteresowania naukowe Autorki związane są z badaniami nad regio- i stereoselektywnymi właściwościami biokatalizatorów oraz modyfikacją analogów nukleozydów pirymidynowych.



**Dr Renata Studzińska**, pracownik Katedry i Zakładu Chemii Ogólnej Collegium Medicum w Bydgoszczy Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu. Zainteresowania naukowe Autorki związane są z badaniami nad syntezą zmodyfikowanych analogów nukleozydów pirymidynowych.



**Dr Marcin Wróblewski**, pracownik Katedry i Zakładu Chemii Ogólnej Collegium Medicum w Bydgoszczy Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu. Zainteresowania naukowe Autora obejmują syntezę organiczną z wykorzystaniem enzymów jak również syntezę modyfikowanych nukleozydów pirymidynowych.



**Prof. dr hab. Marcin Dramiński**, kieruje pracą w Zakładzie Chemii Ogólnej Collegium Medicum. Interesuje się chemia i stereochemią syntez związanych z analogami nukleozydów pirymidynowych i dydaktyką przedkliniczną dla studentów medycyny i kierunków pokrewnych.

## ABSTRACT

In recent years there has been a dynamic development of asymmetric synthesis. Groups of researchers, particularly the one led by Benjamin List and Carlos Barbas, carried out a number of reactions and showed the effectiveness of the use of small organic molecules such as proline as catalysts. Michael addition catalyzed with proline is a particularly interesting reaction because it can be carried out in two aminocatalytic pathways. The analysis of Michael reaction reveals potential for both forms of aminocatalysis: enamine and iminium catalysis (Scheme 1) [1–14]. Presumably Michael reaction proceeds mainly according to enamine mechanism. The use of proline in Michael reaction with imine activated acceptor is slightly effective. So far the researches have shown that the modification of proline molecule or addition of other catalyst is necessary for condensation to appear. Enamine catalysis concerns the activation of carbonyl compound *in situ* being a donor. There is no need for enolase anion to be created earlier [2, 15–17]. When, as a result of the reaction of  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl compound with proline, Michael acceptor activation appears it means that it is enamine mechanism reaction (Scheme 1) [2, 24]. One of the first examples of direct Michael reaction proceeding through enamine transition state is the reaction of cyclopentanone with nitrostyrene (Scheme 6) [20–23]. Other examples of Michael addition of ketone with nitro olefin catalysed by proline are shown in table 2 and 3 [10, 23, 30]. Nitroketones obtained in that way are useful as precursors for different organic compounds [33], also pyrrolidines [34]. Pyrrolidines are pharmacologically active and they selectively block presynaptic dopamine receptors [34] (Scheme 7).

Except for Michael intermolecular reaction, intramolecular condensation adducts were also obtained. Michael intramolecular proline-catalyzed condensation in which inactive ketones transform into  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl compounds was described (Scheme 9) [35, 36]. These reactions require a stoichiometric amount of a catalyst and a long time of reaction and they give as a result a little enantiomeric excess [11, 24, 35].

In 1991, Yamaguchi and co-workers carried out malonates Michael addition to  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes catalyzed by L-proline [24, 39]. The reaction proceeded according to enamine mechanism, for example dimethyl malonate was reacted with hex-2-enal in the presence of proline to give Michael adduct in 44% yield. To improve the yield an attempt of a slight modification of a proline molecule was made transforming it into proper salt. Proline lithium salt enabled to obtain the condensation product in 93% yield (Tab. 4). Regardless of a used catalyst the products in the form of racemates were obtained.

In order to improve enantioselective properties of a catalyst, Michael addition of diisopropyl malonate to cycloheptenone was carried out in chloroform in the presence of different proline salts. Optimal enantioselectivity and yield was obtained by using rubidium salt (Tab. 5–7) [40, 41].

Rubidium prolinolate-catalyzed Michael additions are used in industry e.g. for enantioselective synthesis of the selective serotonin reuptake inhibitor (SSRI) (–)-paroxetine (antidepressant) (Scheme 12) [24].

Keywords: proline, Michael reaction, asymmetric synthesis

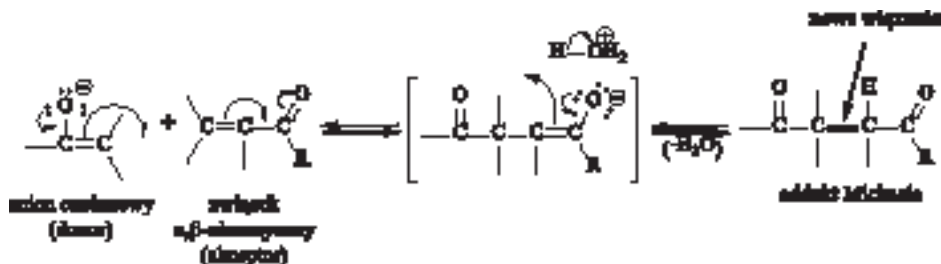
Słowa kluczowe: prolina, reakcja Michaela, synteza asymetryczna

---

---

## WPROWADZENIE

Reakcja Michaela jest to sprzężona kondensacja nukleofilowa, w której następuje addycja anionów enolanowych do związków  $\alpha,\beta$ -nienasyconych (akceptory), gdzie jako donory wykorzystuje się związki z „czynną” grupą metylenową ( $pK_a = 9-13$ ). Reakcja Michaela prowadzi do utworzenia nowego wiązania węgiel-węgiel (Schemat 1).



Schemat 1. Mechanizm reakcji Michaela

Scheme 1. The mechanism of the Michael addition

W reakcji Michaela najczęściej stosuje się donory i akceptory zestawione w Tabeli 1.

Tabela 1. Donory i akceptory w reakcji Michaela

Table 1. Donors and acceptors in the Michael reaction

DONORY			AKCEPTORY	
Wzór	Nazwa	$pK_a$	Wzór	Nazwa
	1,3-diketony	9		akroleina
	nitrozwiazki	10		estry kwasu akrylowego
	ester malonowy	13,3		estry kwasu metakrylowego
	ester cyjanooctowy	12		akrylonitryl
	ester acetylooctowy	10,7		keton metylo-winylowy

## 1. REAKCJE MICHAELA KATALIZOWANE PROLINĄ

Reakcje Michaela przebiegają przez addycję nukleofilowego donora – jonu enolanowego do atomu węgla  $\beta$ -akceptora, jakim jest alken [1].

Addycja Michaela, katalizowana proliną, jest szczególnie interesującą reakcją, gdyż może odbywać się dwiema ścieżkami katalitycznymi. Zachodzi ona, bowiem przez stan enaminiowy jak i przez stan iminiowy (Schemat 2) [2–14].



Schemat 2. Enaminowy i iminiowy stan katalityczny reakcji Michaela

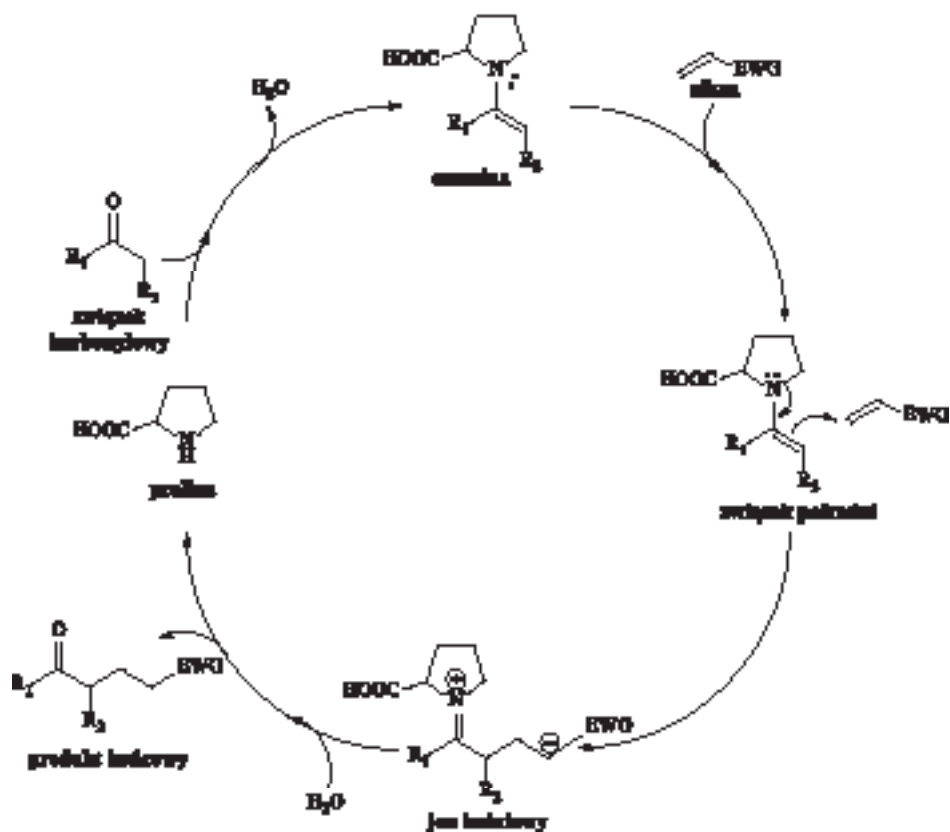
Scheme 2. Enamine and iminium catalysis of the Michael reaction

Prawdopodobnie reakcja Michaela przebiega głównie według mechanizmu enaminiowego. Zastosowanie cząsteczki proliny jako katalizatora w procesie iminiowego aktywowania akceptora jest mało skuteczne. Aby nastąpiła kondensacja Michaela według mechanizmu iminiowego konieczna jest modyfikacja cząsteczki proliny lub dodatek innego katalizatora.

## 2. ENAMINOWY CYKL KATALITYCZNY REAKCJI MICHAELA

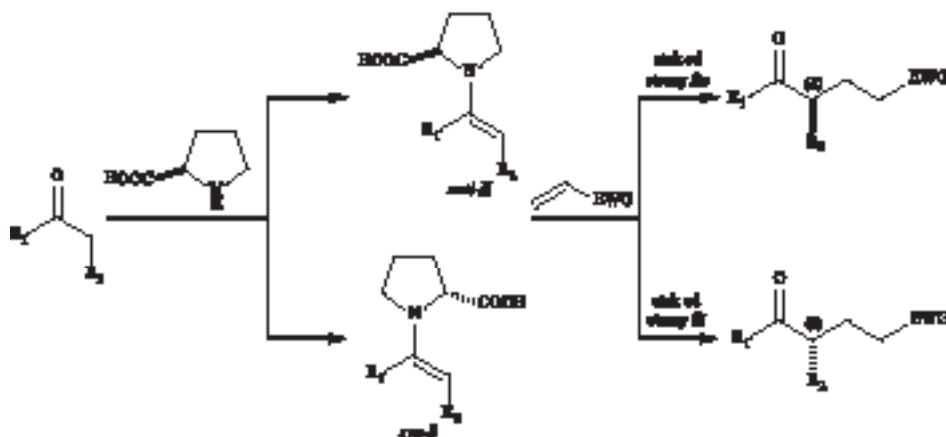
Cykl katalityczny enaminiowy (Schemat 3) polega na aktywacji wyjściowego związku karbonylowego *in situ* pełniącego rolę donora, z pominięciem tworzenia się anionu enolanowego [2, 15–17].

W pierwszym, odwracalnym etapie reakcji proliny ze związkiem karbonylowym tworzy się enamina. Następny etap sprzężonej addycji 1,4 do akceptora Michaela prowadzi do otrzymania jonu iminiowego. W wyniku hydrolizy otrzymuje się enancjomerycznie wzbogacony produkt końcowy i zregenerowaną cząsteczkę katalizatora.



Schemat 3. Kataliza enaminowa w reakcji Michaela  
 Scheme 3. Enamine catalysis of the Michael reaction

Stan enaminowy może występować w postaci dwóch diastereoizomerów *Z* i *E*, z czego trwalsza termodynamicznie jest postać o konfiguracji *E*. W zależności od strony ataku akceptora na lico *Si* lub *Re* uzyskuje się w przewadze jeden z izomerów (Schemat 4) [2].



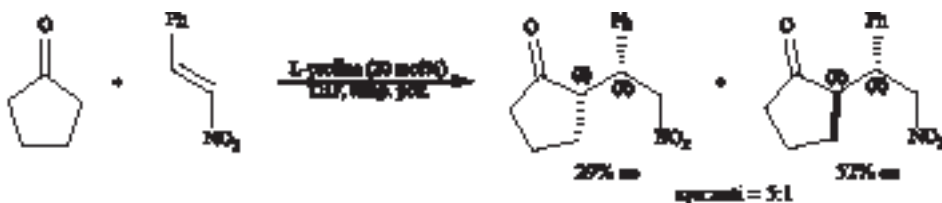
Schemat 4. Konfiguracja w stanie enaminowym  
 Scheme 4. Configuration in the enamine state

Istotne w kontroli stereochemicznej jest utworzenie wiązania wodorowego pomiędzy grupą karboksylową proliny i grupą wyciągającą elektrony akceptora, w wyniku czego atak akceptora Michaela na cząsteczkę enaminy będzie następował od strony *Re*, czyli od strony grupy karboksylowej cząsteczki proliny, dając tym samym produkt o konfiguracji (*R*) (Schemat 5) [18, 19].



Schemat 5. Utworzenie wiązania wodorowego pomiędzy proliną i akceptorem  
 Scheme 5. The creation of a hydrogen bond between proline and acceptor

Jednym z przykładów bezpośredniej reakcji Michaela przebiegającej poprzez enaminowy stan przejściowy jest reakcja cyklopentanonu z nitrostyrenem. W reakcji uzyskuje się w przewodzie izomer *syn* z umiarkowaną czystością optyczną (Schemat 6) [20–23].



Schemat 6. Przykład enaminy aktywującej donor w reakcji Michaela

Scheme 6. Example of enamine activated donor in Michael reaction

Inne przykłady addycji Michaela ketonów z nitroolefinami katalizowanych prolina zostały zestawione w tabeli 2 i 3. Reakcja cyklicznych ketonów z nitrostyrenem umożliwia syntezę  $\gamma$ -nitroketonów z dobrymi nadmiarami diastereomerycznymi, umiarkowanymi nadmiarami enancjomerycznymi oraz doskonałą wydajnością (Tab. 2).

Tabela 2. Addycja Michaela cyklicznych ketonów z nitrostyrenem katalizowana prolina

Table 2. Proline-catalyzed Michael addition of cyclic ketones to nitrostyrene



Rozpuszczalnik	Prolina (mol %)	X	Wydajność (%)	dr (%)	ee (%)	Lit.
DMSO	15	C	94	>20:1	23	[24]
DMSO	15	S	92	>20:1	10	[25, 26]
DMSO	40	C	65	12:1	20	[11, 27–29]
MeOH	15	C	79	>20:1	57	[24, 30]
MeOH	40	C	85	19:1	50	[17, 27–29]
EtOH/IPA (1:1)	15	C	52	>19:1	51	[17]
[moemim][OMs]	40	C	75	19:1	75	[17, 27–29]



Na selektywność reakcji addycji Michaela ma wpływ zastosowany rozpuszczalnik. Poprawa selektywności procesu następuje, gdy jako medium reakcji zamiast DMSO użyje się metanol. Optymalne wyniki dla reakcji cykloheksanonu z nitrostyrenem uzyskano prowadząc ją w cieczy jonowej (75%, 75% ee).

W Tabeli 3 zestawiono przykłady adduktów otrzymanych w wyniku reakcji nitroolefin z acyklicznymi ketonami. Reakcje prowadzono w temperaturze pokojo-



wej z 15% molowym nadmiarem L-proliny. Dla większości związków enancjoselektywność jest niska i uzależniona od użytych reagentów [10, 23, 30].

Najlepszy nadmiar enancjomeryczny uzyskano dla związku Lp. 7 (76% ee).

Tabela 3. Reakcja Michaela ketonów do nitroolefin katalizowana prolina

Table 3. Proline-catalyzed Michael reaction of ketones to nitro olefins



Lp.	Rozpuszczalnik	Produkt	Wydajność (%)	dr (%)	ee (%)	Lit.
1	DMSO		97	–	7	[24, 10]
2	MeOH		93	–	12	[30]
3	DMSO		85	3:1	10	[10]
4	DMSO		95	10:1	19	[10]
5	DMSO		87	–	–	[10]
6	DMSO		85	–	–	[10]
7	MeOH		30	–	42	[30]
8	MeOH		74	16:1	76	[30]
9	MeOH		–	–	20	[31, 32]
10	THF		–	–	25	[31, 22]

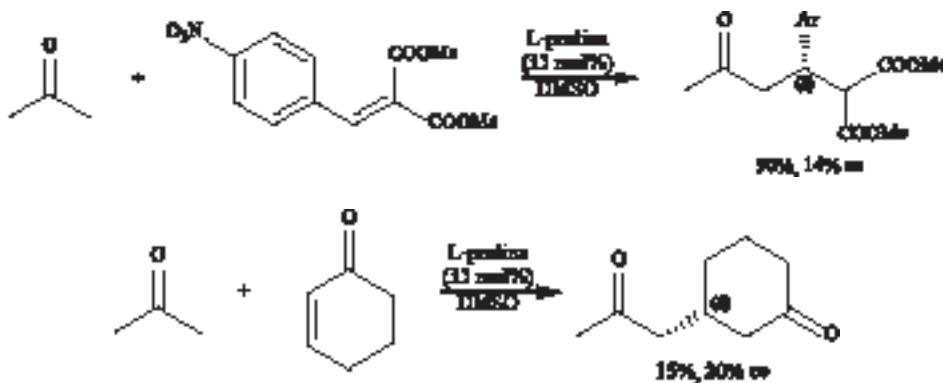
Podobnie jak w poprzednim przykładzie, na enancjoselektywność ma wpływ rozpuszczalnik. Zastosowanie metanolu umożliwia poprawę selektywności reakcji. Uzyskane tą metodą nitroketony służą jako przydatne prekursorzy dla różnych związków organicznych [33], w tym pirolidyn [34]. Pirolidyny są farmakologicznie aktywne i selektywnie blokują presynaptyczne receptory dopaminy [34]. Schemat 7 przedstawia uwodornienie nitroketonu w wyniku czego otrzymano pirolidynę z 87% wydajnością w postaci mieszaniny diastereoizomerów.



Schemat 7. Cyklizacja nitroketonu do pirolidyny

Scheme 7. Cyclization of nitroketone to pyrrolidine

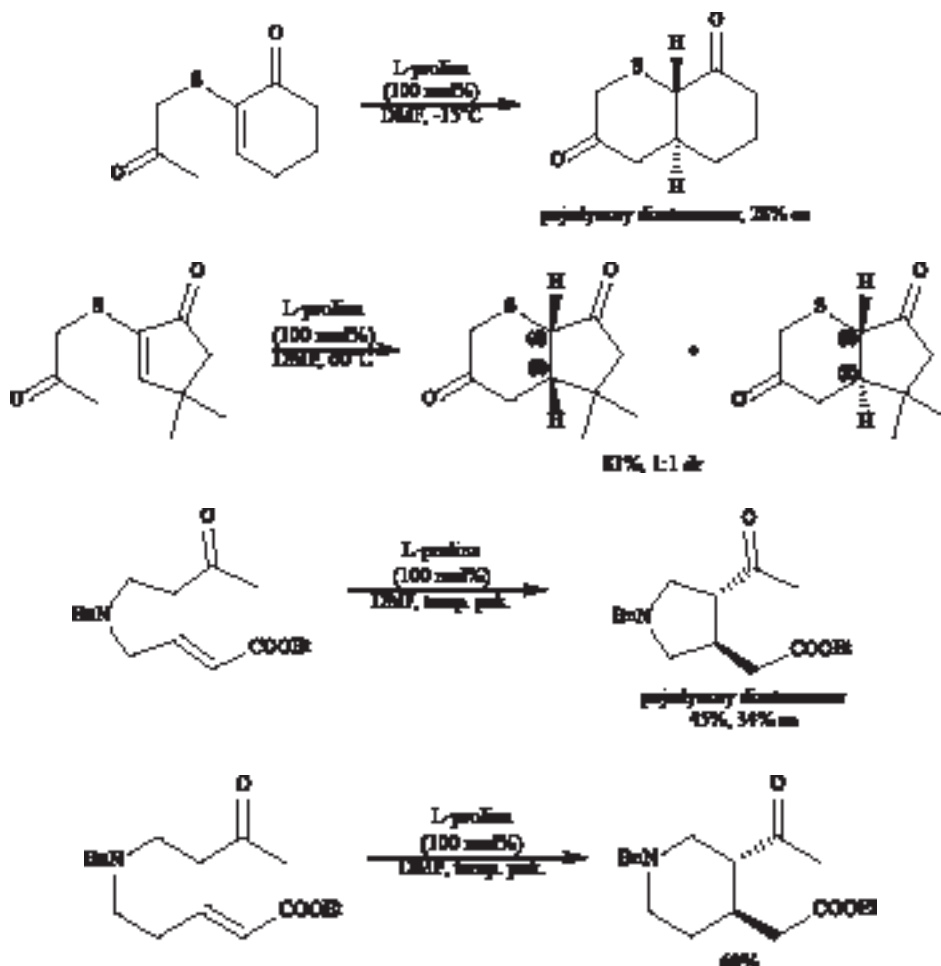
W reakcji Michaela, obok nitroolefin pełniących funkcję akceptora, stosowano również nienasycone estry lub związki karbonylowe. List i in., na przykład, prowadzili reakcję acetonu w obecności prolina w DMSO z malonianami czy cykloheksenem. Otrzymano odpowiednie addukty Michaela, jednak w tym przypadku enancjoselektywność była niezadowalająca (14 i 20% ee) (Schemat 8) [3].



Schemat 8. Prolina katalizująca reakcję addycji Michaela acetonu

Scheme 8. Proline-catalyzed Michael additions of acetone

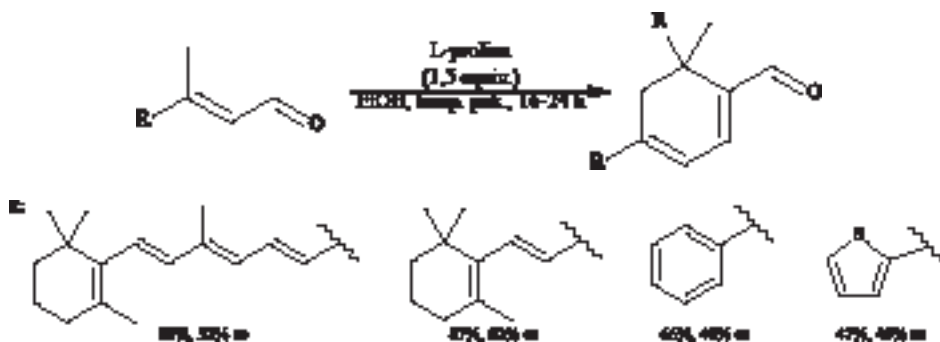
Obok międzycząsteczkowej reakcji Michaela otrzymano również addukty kondensacji wewnątrzcząsteczkowej. Kozikowski [35] i Momose [36] opisali wewnątrzcząsteczkową reakcję Michaela katalizowaną przez prolinę, w której nieaktywne ketony przechodzą w  $\alpha,\beta$ -nienasycone związki karbonylowe (Schemat 9). Reakcje te wymagają stechiometrycznej ilości katalizatora i długiego czasu reakcji, dając w efekcie niewielkie nadmiary enancjomeryczne [11, 24, 35].



Schemat 9. Asymetryczna wewnątrzcząsteczkowa reakcja Michaela z użyciem stechiometrycznych ilości proliny

Scheme 9. Asymmetric intramolecular Michael reaction using stoichiometric amounts of proline

Watanabe i in. [37] zastosowali L-prolinę w reakcji syntezy innych wewnątrzcząsteczkowych produktów addycji Michaela. Uzyskano tripodstawione cykloheksadieny z dobrą wydajnością i umiarkowaną enancjoselektywnością (do 62% ee) (Schemat 10) [38].



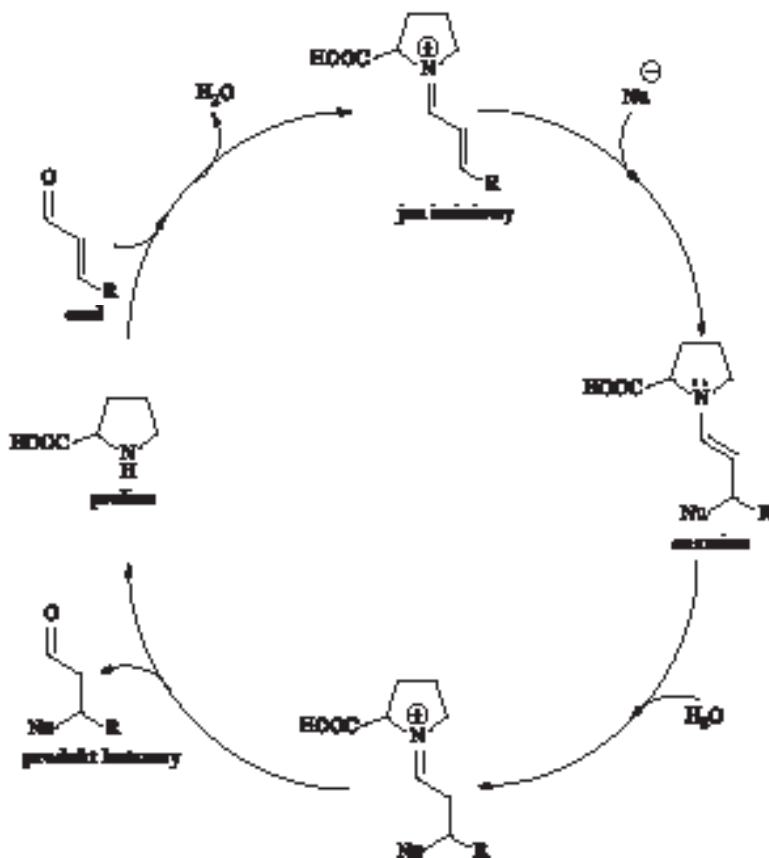
Schemat 10. Reakcja kondensacji  $\alpha,\beta$ -nienasyconych aldehydów katalizowana proliną  
 Scheme 10. Proline – catalyzed condensation reaction of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes

### 3. REAKCJA MICHAELA KATALIZOWANA PROLINĄ – MECHANIZM IMINIOWY

W wyniku reakcji  $\alpha,\beta$ -nienasyconego związku karbonylowego z proliną następuje aktywacja akceptora Michaela (Schemat 11) [2, 24].

W pierwszym etapie podczas odwracalnej reakcji, cząsteczka proliny z enalem (na schemacie cząsteczka  $\alpha,\beta$ -nienasyconego aldehydu), tworzy jon iminiowy. W wyniku addycji 1,4 odczynnika nukleofilowego powstaje odpowiednia enamina. Następnie protonowanie i hydroliza prowadzi do otrzymania produktu końcowego i odtworzenia cząsteczki katalizatora - proliny. W wielu przypadkach, w celu uzyskania lepszych wydajności i nadmiarów enancjomerycznych, do chiralnej cząsteczki katalizatora dodaje się achiralny katalizator typu kwasu Brønsteda. Ułatwia to tworzenie odpowiedniego jonu iminiowego [2].

Yamaguchi i in. [24, 39] w 1991 roku przeprowadzili reakcję addycji Michaela malonianów do  $\alpha,\beta$ -nienasyconych aldehydów katalizowaną L-proliną. Na przykład malonian dimetylu reaguje z heks-2-enalem w obecności proliny dając addukt Michaela z wydajnością 44%. Reakcje Michaela zachodzące według mechanizmu iminowego katalizowane samą proliną są mało skuteczne. Konieczna okazała się delikatna modyfikacja cząsteczki proliny. Przeprowadzając ją w sól uzyskano znacznie wyższe wydajności. Zastosowana sól litowa proliny, umożliwia uzyskanie produktu kondensacji z 93% wydajnością (Tab. 4). Niezależnie jednak od zastosowanego katalizatora otrzymano produkty w postaci racematów.



Schemat 11. Kataliza iminiowa w reakcji Michaela

Scheme 11. Iminium catalysis of the Michael reaction

Tabela 4. Kataliza iminiowa reakcji Michaela

Table 4. Imminium catalysis of the Michael reactions

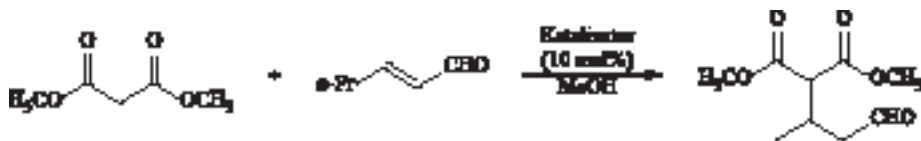


Katalizator	Wydajność (%)
L-prolina	44
Sól litowa L-proliny	93

W celu poprawy enancjoselektywnych właściwości katalizatora reakcję addycji Michaela malonianu diizopropylu do cykloheptenonu przeprowadzono

w chloroformie i w obecności różnych soli proliny. Optymalną enancjoselektywność i wydajność uzyskano stosując sole rubidu (Tab. 5) [40].

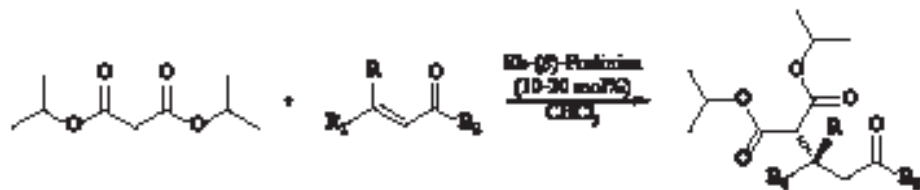
Tabela 5. Proliniany metali  
Table 5. Metal prolinates



Metal	Katalizator (mol %)	Wydajność (%)	ee (%)	C*
Li	100	23	28	S
Na	5	72	29	R
K	5	72	51	R
Rb	5	91	59	R
Cs	5	73	56	R
Mg1/2	200	8	31	S
Ca1/2	20	41	22	S
Sr1/2	20	39	12	S
Ba1/2	20	48	1	S
Nme4	10	33	41	R

Prolinian rubidu wykorzystano również jako katalizator w addycji Michaela malonianu diizopropylu lub nitroalkanów do nienasyconych związków karbonylowych (Tab. 6 i 7). Uzyskane produkty charakteryzowały się wysoką wydajnością i enancjoselektywnością [41].

Tabela 6. Prolinian rubidu jako katalizator addycji Michaela malonianu diizopropylu  
Table 6. Rubidium proline -catalyzed Michael additions of diisopropyl malonate



Produkt	Wydajność (%)	ee (%)
	71	76

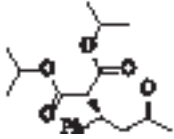
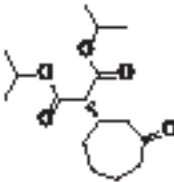
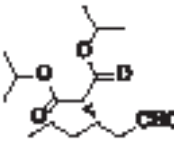
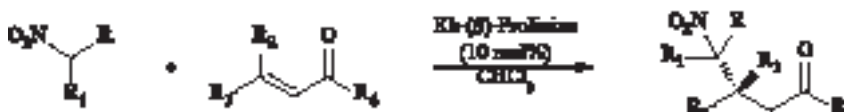




Produkt	Wydajność (%)	ee (%)
	79	53
	91	59
	58	41

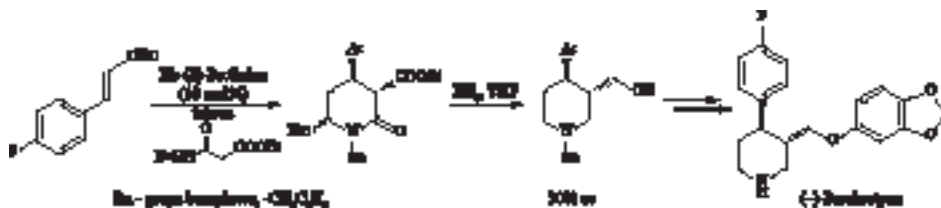
Tabela 7. Prolinian rubidu jako katalizator addycji Michaela nitroalkanów [41]

Table 7. Rubidium prolinat – catalyzed Michael additions of nitroalkanes



Produkt	Wydajność (%)	ee (%)
	74	68
	61	29
	55	45
	84	84

Addycje Michaela katalizowane prolinianem rubidu są wykorzystywane na skalę przemysłową np. do enancjoselektywnej syntezy silnie wybiórczego inhibitora zwrotnego wychwyty serotoniny (SSRI) (-)-paroksetyny (lek przeciwdepresyjny) (Schemat 12) [24].



Schemat 12. Asymetryczna synteza paroksetyny

Scheme 12. Asymmetric synthesis of paroxetine

Substratami w reakcji addycji Michaela był amid kwasu malonowego i aldehyd cynamonowy. Prolinian rubidu umożliwia otrzymanie *trans*-piperydyny, którą w następnym etapie redukuje się do piperydyny z 30% nadmiarem enancjomerycznym. (-)-Paroksetynę uzyskano bezpośrednio z piperydyny.

## UWAGI KOŃCOWE

W wielu przeprowadzonych syntezach oraz badaniach nad określeniem mechanizmu wciąż otwartym pozostaje pytanie, dlaczego reakcje Michaela katalizowane proliną wykazują mniejszą enancjoselektywność niż odpowiednie procesy Mannicha czy aldolowe.

## PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] S.K. Panday, *Tetrahedron: Asymmetry*, 2011, **22**, 1817.
- [2] L. Albrecht, H. Krawczyk, *Wiad. Chem.*, 2009, **63**, 5.
- [3] B. List, *Synlett*, 2001, **11**, 1675.
- [4] Y.N. Belokon, K.A. Kochetkov, T.D. Churkina, N.S. Ikonnikov, S.A. Orlova, N.A. Kuźmina, D.E. Bodrov, *Russ. Chem. Bull.*, 1993, **42**, 1525.
- [5] M. Yamaguchi, T. Shiraishi, M. Hiram, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1993, **32**, 1176.
- [6] M. Yamaguchi, T. Shiraishi, M. Hiram, *J. Org. Chem.* 1996, **61**, 3520.
- [7] A. Kawara, T. Taguchi, *Tetrahedron Lett.*, 1994, **47**, 8805.
- [8] S. Hanessian, V. Pham, *Org. Lett.*, 2000, **2**, 2975.
- [9] N.A. Paras, D.W.C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 4370.
- [10] B. List, P. Pojarliev, H.J. Martin, *Org. Lett.*, 2001, **3**, 2423.
- [11] S. Mukherjee, J.W. Yang, S. Hoffmann, B. List, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 5471.
- [12] H. Wynberg, R. Helder, *Tetrahedron Lett.*, 1975, **46**, 4057.
- [13] K. Herrman, H. Wynberg, *J. Org. Chem.*, 1979, **44**, 2238.
- [14] A. Latvala, S. Stanchev, A. Linden, M. Hesse, *Tetrahedron: Asymmetry*, 1993, **4**, 173.
- [15] M. Marigo, K.A. Jørgensen, *Chem. Commun.*, 2006, 2001.
- [16] G. Guillena, D.J. Ramón, *Tetrahedron: Asymmetry*, 2006, **17**, 1465.
- [17] S. Mukherjee, J.W. Yang, S. Hoffmann, B. List, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 5471.
- [18] M. Marigo, K.A. Jørgensen, *Chem. Commun.*, 2006, 2001.
- [19] G. Guillena, D.J. Ramón, *Tetrahedron: Asymmetry*, 2006, **17**, 1465.



- [20] W. Notz, F. Tanaka, C.F. Barbas III, *Acc. Chem. Res.*, 2004, **37**, 580.
- [21] J.M. Betancort, K. Sakthivel, R. Thayumanavan, C.F. Barbas, *Tetrahedron Lett.*, 2001, **42**, 4441.
- [22] J.M. Betancort, C.F. Barbas III, *Org. Lett.* 2001, **3**, 3737.
- [23] J.M. Betancort, K. Sakthivel, R. Thayumanavan, F. Tanaka, C.F. Barbas III, *Synthesis*, 2004, 1509.
- [24] B. List, *Tetrahedron*, 2002, **58**, 5573.
- [25] B. List, P. Pojarliev, H.J. Martin, *Org. Lett.*, 2001, **3**, 2423.
- [26] J. Betancort, K. Sakthivel, R. Thayumanavan, C. F. Barbas III, *Tetrahedron Lett.*, 2001, **3**, 4441.
- [27] Rasalkar, M.S.; Potdar, M.K.; Mohile, S.S.; Salunkhe, M.M.J. *Mol. Catal. A*, 2005, **235**, 267.
- [28] List, B.; Pojarliev, P.; Martin, H.J. *Org. Lett.*, 2001, **3**, 2423.
- [29] Enders, D.; Seki, A. *Synlett*, 2002, 26.
- [30] D. Enders, A. Seki, *Synlett*, 2002, 26.
- [31] H. Yang, M.W. Wong, *Org. Biomol. Chem.*, 2012, **10**, 3229.
- [32] J. Xiao, F.-X. Xu, Y.-P. Lu, T.-P. Loh, *Org. Lett.*, 2010, **12**, 1220.
- [33] D. Seebach, E.W. Colvin, F. Lehr, T. Weller, *Chimia*, 1979, **33**, 1.
- [34] K.A.I. Svensson, *PCT Int. Appl. WO 9218475*, 1992.
- [35] A.P. Kozikowski, B.B. Mugrage, *J. Org. Chem.*, 1989, **54**, 2275.
- [36] Y. Hirai, T. Takashi, T. Yamazaki, T. Momose, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans.*, 1992, **1**, 509.
- [37] J. Bench, C. Liu, C.R. Evett, C.M.H. Watanabe, *J. Org. Chem.*, 2006, **71**, 9458.
- [38] A.E. Asato, C. Watanabe, X.Y. Li, R.S.H. Liu, *Tetrahedron Lett.*, 1992, **33**, 3105.
- [39] M. Yamaguchi, N. Yokota, T. Minami, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1991, 1088.
- [40] M. Yamaguchi, T. Shirashi, M. Hirama, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1993, **32**, 1176.
- [41] M. Yamaguchi, T. Shirashi, Y. Igarashi, M. Hirama, *Tetrahedron. Lett.*, 1994, **35**, 8233.

Praca wpłynęła do Redakcji 24 kwietnia 2013

