

## ایزاتین-N-سولفونیک اسید به عنوان کاتالیزوری جدید، کارآمد و قابل بازیافت برای

### تهیه ۲-آمیدوآلکیل فنلها تحت شرایط بدون حلال

مریم مقصودی<sup>۱</sup>، عبدالکریم زارع<sup>۱\*</sup>، احمدرضا موسوی زارع<sup>۲\*</sup>، فاطمه رغبت<sup>۱</sup>، محمد علی زلفی گل<sup>۳\*</sup>

<sup>۱</sup>دانشگاه پیام نور، بخش شیمی، تهران، ص پ ۴۶۹۷-۱۹۳۹۵، ایران

<sup>۲</sup>دانشگاه سید جمال الدین اسدآبادی، اسدآباد، ۶۵۴۱۸۳۵۵۸۳، ایران

<sup>۳</sup>دانشگاه بو علی سینا، دانشکده شیمی، همدان، ۶۵۱۷۸۳۸۶۸۳، ایران

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۸/۱۰ تاریخ تصحیح: ۹۵/۰۹/۱۹ تاریخ پذیرش: ۹۵/۱۱/۲۴

#### چکیده

در این پژوهش، روشی ساده و بسیار موثر برای سنتز ۲-آمیدوآلکیل فنلها با استفاده از ایزاتین-N-سولفونیک اسید به عنوان یک کاتالیزور اسیدی جامد گزارش شده است. ۲-آمیدوآلکیل فنلها از طریق واکنش تراکمی سه جزیی فنلها با آریل آلدهیدهای گوناگون و آمیدها، تحت شرایط بدون حلال در مجاورت کاتالیزور ایزاتین-N-سولفونیک اسید در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد با بازده بالا و در مدت زمان کوتاه تهیه شدند.

واژگان کلیدی: ۲-آمیدوآلکیل فنل، فنل، آریل آلدهید، آمید، ایزاتین-N-سولفونیک اسید، اسید جامد

#### ۱- مقدمه

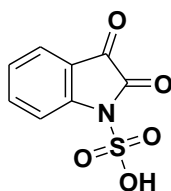
امروزه کاتالیزورهای اسیدی نقش عمده در صنایع شیمیایی ایفا می کنند از این رو ارائه روش های نوین سنتزی مواد آلی و جایگزین کردن روش های ایمن و استفاده از مواد بی خطر و ارزان در سنتز ترکیبات آلی و همچنین شناخت دقیق مکانیسم واکنش های کاتالیزوری امری ضروری به نظر می رسد.

کاتالیزور اسید جامد، بخشی گسترده به عنوان دسته مهمی از فاز کاتالیزورهای اسیدی و کاتالیزورهای جامد، به طور وسیع در صنایع شیمیایی مورد استفاده قرار می گیرند. از مزایای کاتالیزور های اسیدهای جامد در طیف گسترده ای از واکنش ها بهره وری اتمی، روند ساده ای مراحل واکنش، افزایش طول عمر کاتالیزور (از طریق استفاده ی مجدد)، کاهش تولید محصولات جانبی و ضایعات، کاهش زمان انجام واکنش، افزایش بازده و گزینش پذیری بالا می باشد [۱-۱۱].

در میان کاتالیزورهای اسید جامد، کاتالیزورهای سولفون دار شده بسیار مهم می باشند، از جمله مزایای آنها کم هزینه بودن سنتز آنها، غیر سمی بودن، بهره وری بالای واکنش، سازگاری با محیط زیست و طبیعت سبز، جداسازی راحت، دسترسی آسان به مواد اولیه برای ساخت آنها و توانایی انجام طیف وسیعی از واکنش ها است.

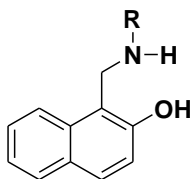
\*نویسندگان مسئول: ۱- دانشیار شیمی آلی، دانشگاه پیام نور، ایران (Abdolkarimzare@pnu.ac.ir) ۲- استادیار شیمی آلی، دانشگاه سید جمال الدین اسدآبادی، اسدآباد، ایران (moosavizare@yahoo.com) ۳- استاد شیمی آلی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران (mzolfigol@yahoo.com)

ایزاتین-N-سولفونیک اسید (شکل ۱) یک اسید جامد عامل دار شده با گروه سولفونیک اسید است که در این پژوهش به عنوان کاتالیزوری جدید و موثر معرفی می شود.



شکل ۱- ساختار ایزاتین-N-سولفونیک اسید

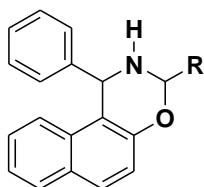
ترکیبات دارای گروه عاملی ۱، ۳-آمینوآلکیل از لحاظ بیولوژیکی بسیار مهم هستند و در داروهای مهمی از جمله آنتی-بیوتیک‌ها و پروتئازهای بازدارنده ایدز مانند ریتوناویرو هیپیناویردیده می‌شوند [۱۲،۱۳]. با هیدرولیز قسمت آمیدی آمیدوآلکیل نفتول‌ها، مشتقات آمینوآلکیل نفتول‌ها که از لحاظ بیولوژیکی با ارزش هستند، به دست می‌آیند (شکل ۲) [۱۲،۱۴]. این ترکیبات تاثیراتی چون پایین آورنده ضربان قلب و فشار خون را از خود نشان می‌دهند [۱۴].



شکل ۲- ساختار ۱-آمینوآلکیل-۲-نفتول‌ها

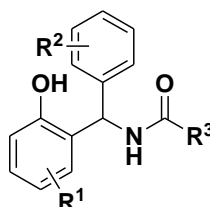
همچنین می‌توان مشتقات آمیدوآلکیل نفتول را به مشتقات ۱،۳-اکسازین تبدیل کرد [۱۵]. ترکیبات ۱،۳-اکسازین (شکل ۳) تا کنون فعالیت‌های بیولوژیکی متعددی به عنوان داروهای آنتی‌بیوتیک [۱۶،۱۷]، ضدتومور [۱۸،۱۹]، بی‌حس-کننده‌ها [۲۰،۲۱]،

داروهای اعصاب و روان [۲۲]، ضدمالاریا [۲۳]، درمان گلودرد [۲۴]، ضد تشنج [۲۵]، ضد فشارخون [۲۶] و درمان رماتیسم پا [۲۷] از خود نشان داده‌اند.



شکل ۳- ساختار ۱،۳-اکسازین

ترکیبات ۲-آمیدوآلکیل فنلها (شکل ۴) ترکیباتی مشابه آمیدوآلکیل نفتولها هستند و جامد های پودری با نقطه‌ی ذوب در محدوده‌ی ۱۷۰-۲۳۰ درجه‌ی سانتی گراد و قابل انحلال در حلال‌های قطبی مانند اتیل استات حل می‌شوند [۲۸]. بر خلاف آمیدوآلکیل نفتولها، روی سنتز ۲-آمیدوآلکیل فنلها تحقیق زیادی انجام نشده است.



شکل ۴- ساختار ۲-آمیدوآلکیل فنلها

آمیدوآلکیل فنلها از طریق واکنش تک ظرفی سه جزئی فنلها با آریل آلدهیدها و آمیدها یا آلکیل نیتریل سنتز می‌شوند. ولی روش‌های محدود ارائه شده برای این واکنش دارای معایبی از جمله زمان واکنش طولانی، استفاده از مقدار زیاد کاتالیزور، دمای بالا و بازدهی پایین هستند.

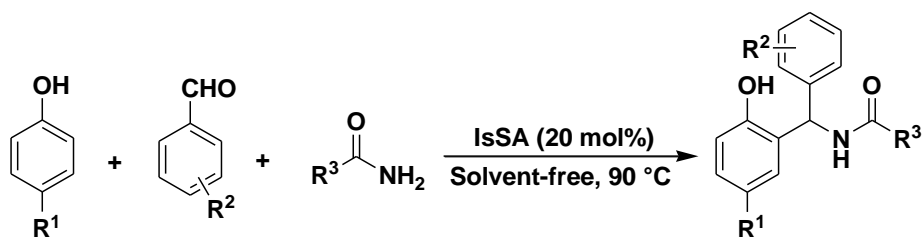
در سال ۲۰۰۷ داس و همکاران سنتز تک ظرفی سه جزئی بین فنلها، آلدهیدهای آروماتیک و آلکیل نیتریلها در حضور ترفلیک اسید به عنوان کاتالیزور را برای تهیه‌ی ۲-آمیدوآلکیل فنلها به روش ریتر معرفی کردند، در این پژوهش ۲-آمیدوآلکیل فنل با بازده متوسط و در مدت زمان نسبتاً طولانی تولید شده‌اند [۲۹].

سنتز این ترکیبات توسط شافیک و همکارانش در سال ۲۰۱۲ از طریق واکنش فنلها با آریل آلدهیدها و آمیدها در حضور کاتالیزور اتیل آمونیوم نیترات در شرایط بدون حلال انجام شد [۳۰]. ولی در این کار، تنها سه مشتق از ۲-آمیدوآلکیل فنلها سنتز شده است و همچنین مقدار زیادی کاتالیزور برای پیشبرد واکنش به کار برده شده است.

در سال ۲۰۱۴ موسوی زارع و همکاران سنتز ۲-آمیدوآلکیل فنلها از فنلها، آلدهیدهای آروماتیک و آمیدها در حضور

۳-متیل-۱-سولفونیک اسید ایمیدازولیوم کلرید به عنوان یک کاتالیزور مایع یونی در شرایط بدون حلال را ارائه کردند [۲۸]. در این پژوهش نیز بیشتر محصولات با بازدهی متوسط به دست آمده و واکنش در دمای بالا (۱۱۰ درجه‌ی سانتی گراد) انجام شده است.

در این کار، روشی ساده و بسیار موثر برای سنتز ۲-آمیدوآلکیل فنولها با استفاده از تراکم تک ظرفی چند جزئی فنولها با آریل آلدهیدها و آمیدها در حضور ایزاتین-*N*-سولفونیک اسید (IsSA) تحت شرایط بدون حلال در دمای ۹۰ درجه سانتی-گراد گزارش شده است (طرح ۱).



طرح ۱- سنتز ۲-آمیدوآلکیل فنول‌ها در حضور IsSA

## ۲- بحث و نتیجه گیری

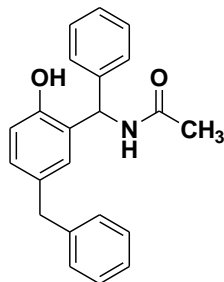
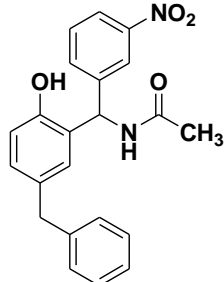
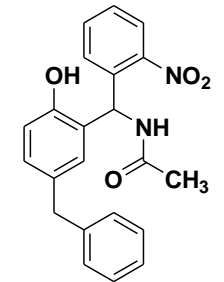
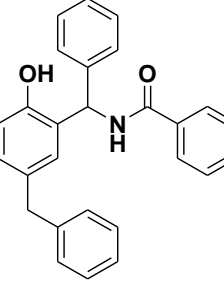
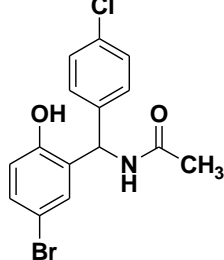
به منظور تعیین شرایط بهینه برای سنتز مشتقات ۲-آمیدوآلکیل فنل‌ها، ابتدا واکنش بدون حلال بین ۴-بنزیل فنل (۱ میلی‌مول)، بنزآلدئید (۱ میلی‌مول) و استامید (۱/۲ میلی‌مول) به عنوان واکنش مدل در نظر گرفته شد و شرایط واکنش برای آن بهینه شد. به منظور دستیابی به شرایط بهینه، هر بار یکی از شرایط مؤثر بر واکنش شامل دما و مقدار کاتالیزور مورد بررسی قرار گرفت (جدول ۱). بهترین نتیجه زمانی به دست آمد که ۲۰ مول درصد از کاتالیزور ایزاتین-*N*-سولفونیک اسید در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد به کار برده شد (جدول ۱، داده ۳).

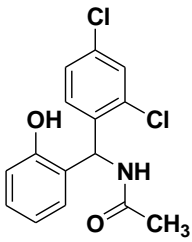
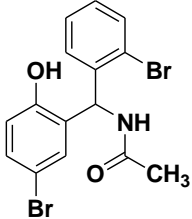
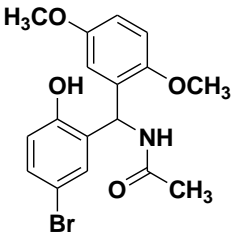
جدول ۱- بررسی اثر مقدار کاتالیزور و دما بر سنتز مشتقات ۲-آمیدوآلکیل فنل

داده	مقدار کاتالیزور (مول درصد)	دما (°C)	زمان (دقیقه)	بازده (%)	محصول
۱	۱۰	۹۰	۱۱۰	۸۰	
۲	۱۵	۹۰	۹۰	۸۷	
۳	۲۰	۹۰	۸۰	۹۳	
۴	۲۰	۱۰۰	۷۵	۹۲	
۵	۲۰	۸۰	۸۵	۸۶	

بعد از به دست آوردن شرایط بهینه، برای ارزیابی کارایی این کاتالیزور جدید، آریل آلدئیدهای مختلف (بنزآلدئید و - آلدئیدهای آروماتیک دارای استخلاف‌های الکترون دهنده، الکترون کشنده و هالوژن) با فنل‌ها (فنل، ۴-بنزیل فنل و ۴-برموفنل) و آمیدها (استامید و بنزآمید) واکنش داده شدند. نتایج در جدول ۲ ارائه شده است. همان‌گونه که در این جدول مشخص است ایزاتین-*N*-سولفونیک اسید کاتالیزوری کارآمد و عمومی برای این واکنش است و همه محصولات با بازده خوب تا عالی در زمان واکنش نسبتاً کوتاه تهیه شده‌اند.

جدول ۲- سنتز بدون حلال ۲-آمیدوآلکیل فنل‌ها از فنل‌ها، آلدهیدهای آروماتیک و آمیدها در حضور ۲۰ مول درصد از کاتالیزور ایزاتین-*N*-سولفونیک اسید در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد

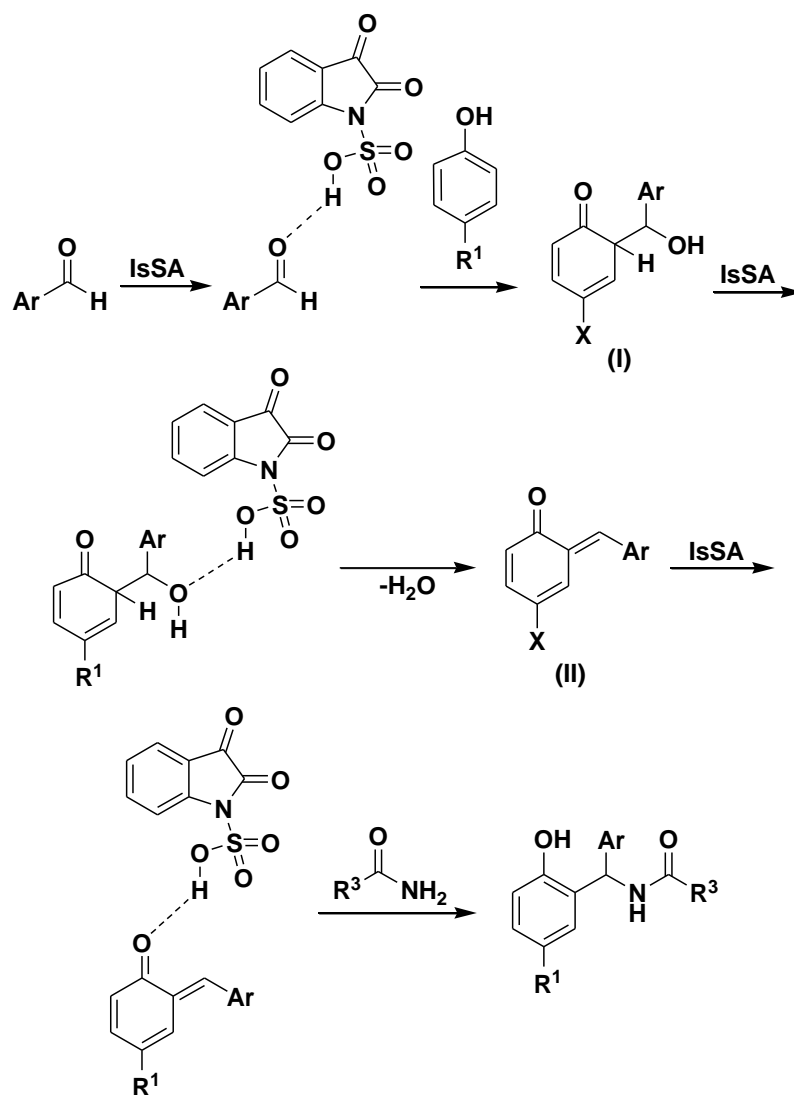
شماره محصول	محصول	زمان (دقیقه)	بازده (%)	نقطه ذوب (°C) (مرجع)
۱		۸۰	۹۳	۱۷۶-۱۷۴ (۱۷۶-۱۷۴) [۲۸]
۲		۴۰	۹۷	۲۱۱-۲۰۷ (۲۱۵-۲۱۰) [۲۸]
۳		۳۵	۹۳	۲۲۵-۲۲۳ (۲۲۸-۲۲۶) [۲۸]
۴		۶۵	۸۷	۲۰۴-۲۰۲ (۲۰۶-۲۰۴) [۲۸]
۵		۳۰	۸۴	۲۲۶-۲۲۴ (۲۲۵-۲۲۰) [۲۸]

(۲۳۰-۲۲۸) ۲۲۸-۲۲۵ [۲۸]	۹۷	۴۰		۶
(۲۰۰-۱۹۷) ۲۰۱-۱۹۹ [۲۸]	۷۶	۱۲۰		۷
(۲۱۷-۲۱۵) ۲۱۵-۲۱۳ [۲۸]	۷۵	۱۴۰		۸

در یک مکانیسم پیشنهادی (طرح ۲)، آلدهید به وسیله کاتالیزور فعال شده و مورد حمله فنل قرار می‌گیرد تا حد واسط **I**

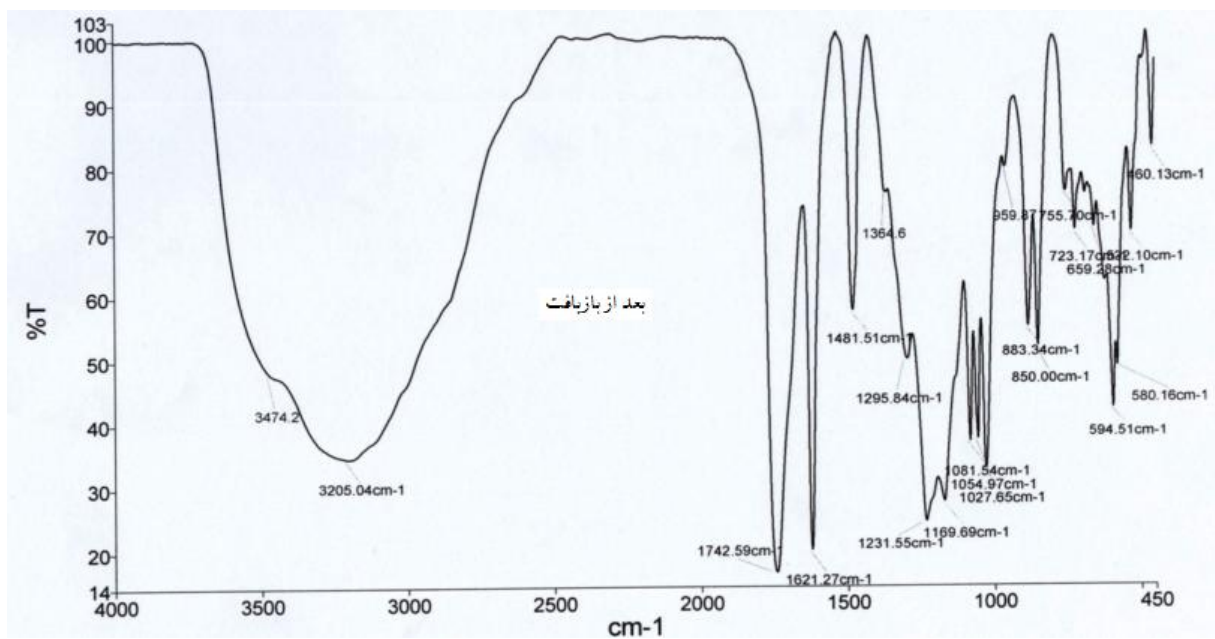
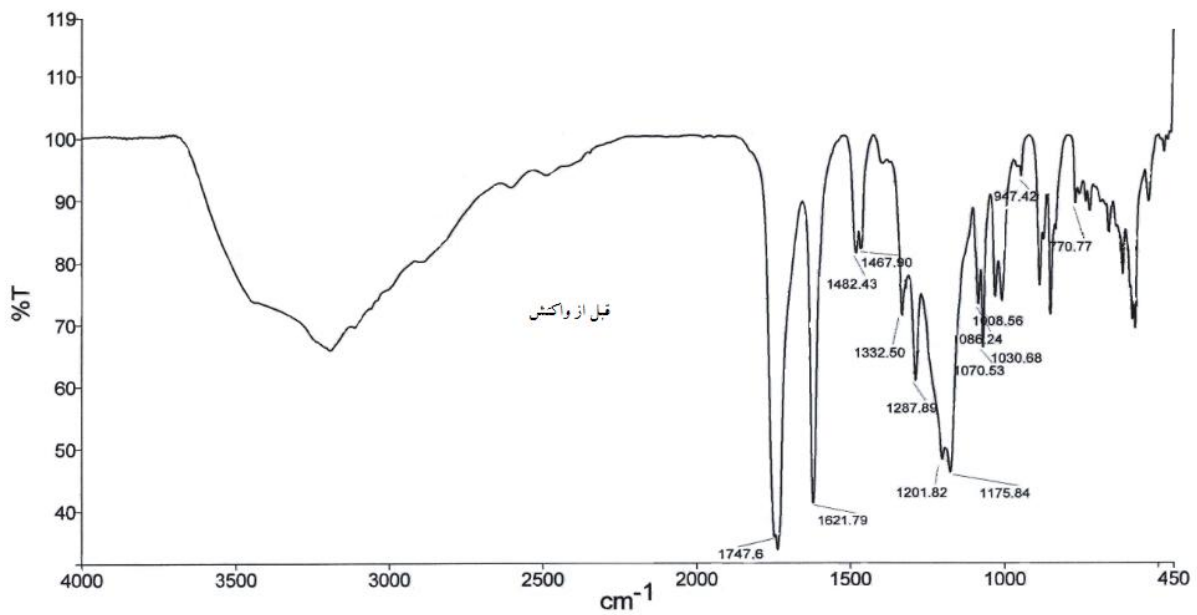
تولید گردد. **I** نیز با دخالت ایزاتین-*N*-سولفونیک اسید یک مولکول آب از دست داده تا حدواسط **II** شکل بگیرد. در نهایت **II**

نیز به وسیله کاتالیزور فعال شده و مورد حمله آمید قرار می‌گیرد تا محصول تولید شود [۲۸].



طرح ۱- مکانیسم پیشنهادی واکنش

لازم به ذکر است که کاتالیزور ایزاتین-*N*-سولفونیک اسید قابل بازیافت و استفاده مجدد می‌باشد. واکنش تراکمی بین ۲،۴-دی کلرو بنزالدهید (۱ میلی‌مول)، فنل (۱ میلی‌مول) و استامید (۱/۲ میلی‌مول) برای تهیه محصول ۶، چندین بار در حضور ۲۰ مول درصد کاتالیزور انجام شد. سپس مخلوط چند واکنش به هم اضافه شدند، به آن کلروفرم اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت ۳ دقیقه همراه با چرخش رفلکس شد و سپس صاف شد (محصول در حلال جوشان قابل حل بود ولی کاتالیزور قابل حل نبود). کاتالیزور با صاف کردن به راحتی جدا شد و پس از شستشو با کلروفرم و خشک کردن مورد استفاده مجدد قرار گرفت. این کاتالیزور برای یک بار بدون کاهش بازده و افزایش زمان واکنش قابل بازیافت بود. به این منظور IR کاتالیزور قبل از واکنش و بعد از بازیافت مورد بررسی قرار گرفت. از مقایسه شکل ۵ می‌توان دریافت که ساختار کاتالیزور بعد از واکنش تغییر نکرده است (شکل ۵).



شکل ۴- مقایسه طیف IR کاتالیزور قبل از واکنش و بعد از بازیافت



## ۳- روش تجربی

## ۳-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

مواد شیمیایی از شرکت‌های شیمیایی مرک یا فلوکا خریداری شده‌اند. تمام ترکیبات به کار گرفته شده، با مقایسه نقطه ذوب و داده‌های طیفی آن‌ها با ترکیبات شناخته شده یا با استفاده از داده‌های طیفی شناسایی شده‌اند. بازه گزارش شده مربوط به محصولات با درجه خلوص بالا می‌باشد. پیشرفت واکنش با کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) و با استفاده از ورقه‌های سیلیکاژل SIL G/UV254 مشخص شده‌اند. طیف‌های  $^1\text{H NMR}$  (۲۵۰ یا ۴۰۰ مگاهرتز) و  $^{13}\text{C NMR}$  (۶۲/۵ یا ۱۰۰ مگاهرتز) توسط اسپکترومترهای FT-NMR مدل Bruker Avance DPX با استفاده از تترامتیل سیلان (TMS) به عنوان استاندارد داخلی در حلال‌های دوتریم‌دار ( $\text{CDCl}_3$  یا  $\text{DMSO-d}_6$ ) ثبت شده‌اند. نقاط ذوب توسط دستگاه Buchi B-545 اندازه‌گیری شد.

## ۳-۲- روش تهیه اسید جامد ایزاتین-N- سولفونیک‌اسید:

۱۰ میلی‌مول (۱/۴۷ گرم) ایزاتین را در ۲۵ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان خشک حل کرده و در حمام یخ (۱۰ درجه سانتی‌گراد) قرار داده شد. سپس کلروسولفونیک اسید (۱۰ میلی‌مول، ۱/۱۷ گرم) حل شده در ۲۵ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان قطره‌قطره در ظرف مدت ۱۰ دقیقه به محلول در حال چرخش اضافه شد. مخلوط واکنش را از حمام یخ خارج گردید و در دمای اتاق به مدت ۴ ساعت به کمک همزن مغناطیسی واکنش ادامه داده شد (همراه با چرخش). پس از اتمام واکنش، جامد حاصل شده در سه مرحله با دی‌کلرومتان شسته شد تا ایزاتین-N- سولفونیک‌اسید به صورت جامدی با رنگ نارنجی تیره و با راندمان ۹۵٪ به دست آید.

## ۳-۳- داده‌های طیفی مربوط به ایزاتین-N- سولفونیک‌اسید:

IR: 3600-2500 (OH), 1747 (C=O), 1622 (C=O), 1287 (S-O), 1086 (N-SO<sub>2</sub> stretching), 1070 (S-OH bend) cm<sup>-1</sup>.  $^1\text{H NMR}$  (250 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  7.15-7.23 (m, 1H), 7.33 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 1H), 7.73-7.87 (m, 2H), 10.93 (s, 1H).  $^{13}\text{C NMR}$  (62.5 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  111.5, 116.9, 121.2, 135.3, 142.6, 150.6, 159.6, 184.0.

## ۳-۴- ساخت ۲- آمیدوآلکیل فنل‌ها با استفاده از کاتالیزور اسید جامد ایزاتین-N-سولفونیک‌اسید

یک لوله آزمایش حاوی ۱ میلی‌مول فنل، ۱ میلی‌مول آلدهید آروماتیک، ۱/۲ میلی‌مول آمید و ۰/۲ میلی‌مول کاتالیزور (۰/۴۳ گرم) در ابتدا به‌وسیله‌ی مگنت در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد هم‌زده شد و پس از پیشرفت واکنش و محکم شدن مخلوط واکنش، با همزن شیشه‌ای هم‌زدن واکنش ادامه یافت. میزان پیشرفت واکنش با استفاده از کروماتوگرافی لایه نازک

(TLC) در حلال اتیل استات و *n*-هگزان با نسبت ۱ به ۳ تعیین شد. پس از کامل شدن واکنش و سرد شدن مخلوط، جامد حاصل (محصول ناخالص) با اتانول (۹۶ درصد) تبلور مجدد یافت تا محصول خالص به دست آید.

#### ۴-۴- داده های طیفی انتخابی از ۲-آمیدوآلکیل فنولها

*N*-((5-benzyl-2-hydroxyphenyl)(phenyl)methyl)acetamide (**1**):

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ/ppm): 1.96 (s, 3H), 3.85 (s, 2H), 6.48 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz), 6.77 (d, 1H, *J* = 8 Hz), 6.99 (d, 1H, *J* = 8 Hz), 7.15-7.28 (m, 6H), 7.37-7.72 (m, 2H), 8.09 (d, 2H, *J* = 8 Hz), 8.76 (d, 1H, *J* = 8 Hz), 9.56 (s, 1H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ/ppm): 23.1, 40.9, 50.6, 115.9, 121.8, 122.1, 126.3, 127.8, 128.8, 129.3, 130.2, 132.1, 134.4, 142.2, 145.2, 148.2, 153.1, 169.3.

*N*-((5-benzyl-2-hydroxyphenyl)(phenyl)methyl)benzamide (**4**):

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ/ppm): 3.78 (s, 2H), 6.46 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz), 6.67-6.92 (m, 11H), 7.13-7.27 (m, 7H), 8.23 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz), 9.25 (s, 1H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 41.0, 56.4, 111.9, 112.5, 115.4, 115.5, 126.2, 128.4, 128.6, 128.7, 128.9, 128.9, 131.1, 132.1, 142.4, 151.3, 153.5, 153.6, 168.6.

*N*-((5-bromo-2-hydroxyphenyl)(2,5-dimethoxyphenyl)methyl)acetamide (**8**):

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ/ppm): 1.82 (s, 3H), 3.31 (s, 3H), 3.76 (s, 3H), 6.30 (d, 1H, *J* = 6 Hz), 6.69 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz), 6.87 (d, 1H, *J* = 6.4 Hz), 7.09-7.28 (m, 4H), 8.50 (d, 1H, *J* = 9.2 Hz), 9.35 (s, 1H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ/ppm): 23.1, 41.0, 50.5, 115.7, 126.3, 127.3, 128.3, 128.5, 128.8, 128.9, 129.0, 131.8, 141.5, 142.3, 152.9, 168.7.

#### خلاصه

با وجود خواص با ارزش بیولوژیکی و دارویی مشتقات ۲-آمیدوآلکیل فنلها، سابقه‌ی سنتز آنها بسیار محدود است. می-توانیم این ادعا را داشته باشیم که در این پژوهش، یک روش خیلی خوب برای سنتز مشتقات مختلف ۲-آمیدوآلکیل فنلها در حضور یک کاتالیزور اسید جامد جدید، کار آمد و قابل استفاده‌ی مجدد به نام ایزاتین-*N*-سولفونیک اسید ارائه شده است. در این روش، محصولات با بازده خوب تا عالی در زمان نسبتاً کوتاه تولید شدند، خالص سازی محصولات توسط تبلور مجدد و بدون استفاده از روش کروماتوگرافی انجام گردید. بنابراین، این روش تا حدود زیادی معایب روش‌های قبلی را بر طرف کرده است.

## ۱- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت‌های دانشگاه پیام نور، دانشگاه سید جمال الدین اسدآبادی و دانشگاه بوعلی سینا صمیمانه تشکر می‌نمایند.

## ۲- مراجع

- [1] Rao, L. *Resonance* **2007**, 65.
- [2] M.I. López, D. Esquivel, C. Jiménez-Sanchidrián, F.J. Romero-Salguero, P.V.D. Voort, *J. Catal.*, 326, 139 (2015).
- [3] S. Rahmani, A. Amoozadeh, E. Kolvari, *Catal. Commun.*, 56, 184 (2014).
- [4] G. Mohammadi Ziarani, N. Lashgari, A. Badiei, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 397, 166 (2015) (Review).
- [5] M.M. Heravi, E. Hashemi, F. Azimian, *J. Iran. Chem. Soc.*, 12, 647 (2015).
- [5] A. Davoodnia, R. Mahjoobin, N. Tavakoli-Hoseini, *Chin. J. Catal.*, 35, 490 (2014).
- [7] A.R. Moosavi-Zare, M. Rezaei, M. Merajoddin, H. Hamidian, A. Zare, M. Kazem-Rostami, *Scientia Iranica C*, 21, 2049 (2014).
- [8] F. Mohamadpour, M. Lashkari, M. T. Maghsoodlou, R. Heydari, *J. Applied Chem.*, 10, 79 (2016).
- [9] A.R. Moosavi-Zare, M.A. Zolfigol, E. Noroozizadeh, M. Tavasoli, V. Khakyzadeh, A. Zare, *New J. Chem.*, 37, 4089 (2013).
- [10] A. Zare, H. Kaveh, M. Merajoddin, A.R. Moosavi-Zare, A. Hasaninejad, M.A. Zolfigol, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, 188, 573 (2013).
- [11] A. Zare, H. Asvar, F. Zarei, M. Khalili, Z. Kordrostami, A.R. Moosavi-Zare, V. Khakyzadeh, *J. Appl. Chem. Res.*, 10, 49, (2016).
- [12] B. Das, P. Thirupathi, K. Ravinder Reddy, B. Ravikanth, L. Nagarapu, *Catal. Commun.* 8, 535 (2007).
- [13] (a) T. Dingermann, D. Steinhilber, G. Folkers, *Molecular Biology in Medicinal Chemistry*, Wiley-VCH, **2004**; (b) A. Y. Shen, C. T. Tsai, C. L. Chen, *Eur. J. Med. Chem.* 34, 877 (1999); (c) A. Y. Shen, C. L. Chen, C. I. Lin, *Chin. J. Physiol.* 35, 45 (1992).
- [14] (a) E. Juaristi, *Enantioselective Synthesis of b-Amino Acids*, Wiley: New York, **1997**; (b) S. Knapp, *Chem. Rev.* 95, 1859 (1995); (c) Y. F. Wang, T. Izawa, S. Kobayashi, M. Ohno, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982).
- [15] A. Y. Shen, C. T. Tsai, C. L. Chen, *Eur. J. Med. Chem.* 34, 877 (1999).
- [16] M. Damodiran, N. P. Selvam, P. T. Perumal, *Tetrahedron Lett.* 50, 5474 (2009).
- [17] T. Haneishi, T. Okazaki, T. Hata, C. Tamura, M. Nomura, A. Naito, I. Seki, M. Arai, *J. Antibiot.* 24, 797 (1971).

- [18] K. Sasaki, Y. Kusakabe, S. Esumi, *J. Antibiot.* 25,151 (1972).
- [19] Y. Kusakabe, J. Nagatsu, M. Shibuya, O. Kawaguchi, C. Hirose, S. Shirato, *J. Antibiot.* 25, 44 (1972).
- [20] M.C. Wani, H. L. Taylor, M. E. Wall, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 390 (1973).
- [21] P.Y. Johnson, R. B. Silver, *J. Heterocycl. Chem.* 10, 1029 (1973).
- [22] S. Remillard, L. I. Rebhun, G. A. Howie, S. M. Kupchan, *Science* 189, 1002 (1975).
- [23] T. Urban´ski, D. Ghrne, I. Szczerek, M. Modaski, *Polish Patent* 54, 007 (1967).
- [24] G. Y. Leshner, A. R. Surrey, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 636 (1955).
- [25] H. S. Mosher, M. B. Frankel, M. Gregory, *J. Am. Chem. Soc.* 75, 5326 (1953).
- [26] J. L. Peglion, J. Vian, B. Gourment, N. Despaux, V. Audinot, M. Millan, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 7, 881 (1997).
- [27] H. Ren, S. Grady, D. Gamenara, H. Heinzen, P. Moyna, S. Croft, H. Kendrick, V. Yardley, G. Moyna, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 11, 1851 (2001).
- [28] A. Moosavi-Zare, M. A. Zolfigol, M. Daraei, *Synlett*, 25, 1173 (2014).
- [29] B. Das, K. Laxminarayana, P. Thirupathi, B. Ramarao, *Synlett*, 20, 3103 (2007).