

**Univerzita Karlova v Praze**

**Přírodovědecká fakulta**

**Katedra organické a jaderné chemie**



**Cyklotrimerizační reakce *C*-alkynyldeoxyribosidů s diyny**

**Sylva Číhalová**

**Diplomová práce**

**Praha 2007**

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně a uvedla jsem všechny použité literární prameny.

V Praze, 23.5.2007

.....

# Obsah

1. Úvod	4
2. Úvod do problematiky	5
2.1. Přehled komplexů přechodných kovů používaných pro cyklotrimerizační reakce	5
2.2. Příprava a vlastnosti <i>C</i> -arylglykosidů	10
2.3. Příprava <i>C</i> -aryldeoxyribosidů	11
2.4. Biologická aktivita <i>C</i> -arylglykosidů	11
3. Cíl	13
4. Výsledky a diskuse	14
4.1. Příprava výchozích látek	14
4.2. Katalytické reakce <i>C</i> -alkynyldeoxyribosidů	15
5. Experimentální část	20
5.1. Obecné metody	20
5.2. Příprava výchozích látek	20
5.3. Příprava aryldeoxyribosidů	22
6. Závěr	30
7. Literatura	31
8. Poděkování	33
9. Seznam zkratk	34

# 1. Úvod

Tato práce se zabývá alternativní přípravou C-aryldeoxyribosidů a vývojem obecné syntetické metodiky pro přípravu C-arylglykosidů. Zvolený syntetický postup je založen na katalytické cyklotrimerizaci alkynů v přítomnosti komplexních sloučenin přechodných kovů. V tomto procesu žádaný aromatický kruh vzniká v jednom kroku. Výhodou této reakce je, že probíhá za neutrálních podmínek a proto jsou tolerovány rozmanité funkční skupiny.

C-arylglykosidy jsou velká skupina přírodních látek odolných vůči enzymatické i chemické hydrolýze. Jsou to látky potenciálně antivirotické, případně antineoplastické. Konkrétně C-aryldeoxyribosidy v současné době přitahují pozornost jako náhrada nukleobází pro rozšíření genetické abecedy.

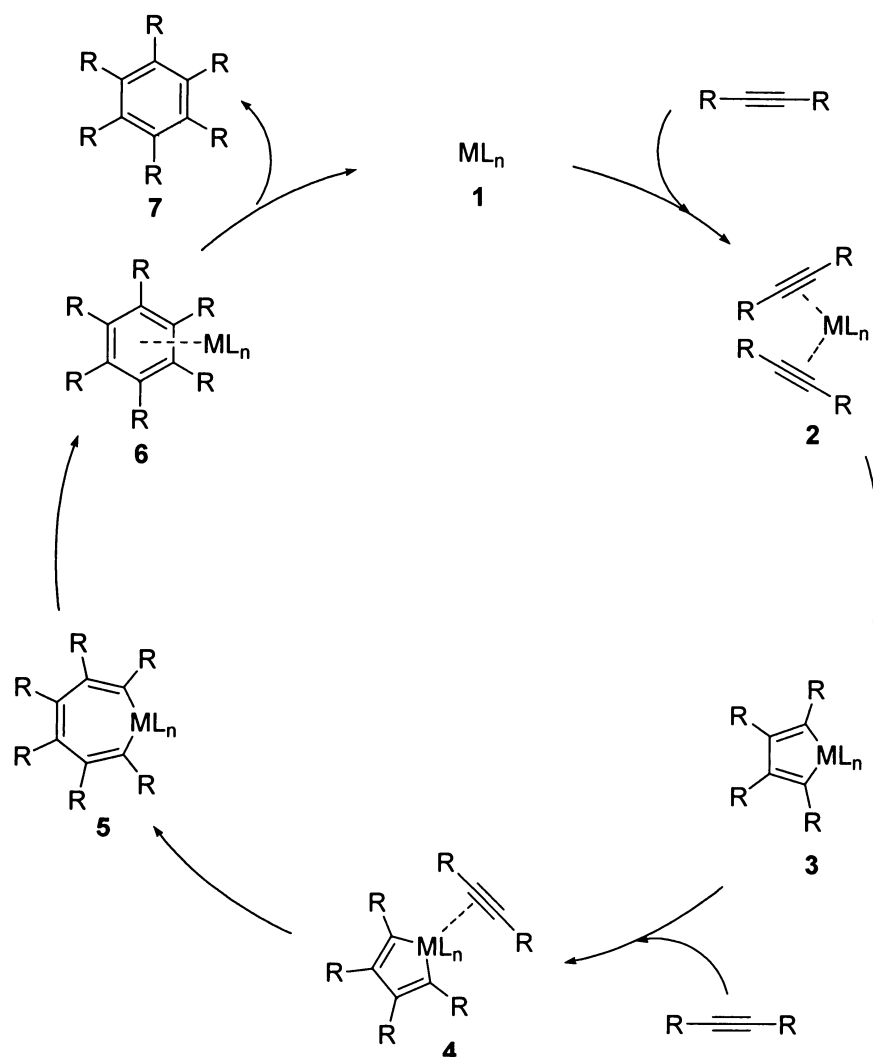
## 2. Úvod do problematiky

### 2.1. Přehled komplexů přechodných kovů používaných pro cyklotrimerizační reakce

Katalytická [2+2+2] cyklotrimerizace je účinná a ekonomická metoda přípravy substituovaných benzenů<sup>1</sup>. Cyklotrimerizační reakce jsou účinnou alternativou k tradiční aromatické elektrofilní substituci. Narozdíl od tradiční aromatické elektrofilní substituce, která je omezena efekty substituentů, zahrnuje několik kroků a přináší problém s regioselektivitou, cyklotrimerizace umožňuje vznik několika C-C vazeb v jediném kroku. Kromě toho je reakcí tolerantní k řadě funkčních skupin (alkoholům, aminům, alkenům, etherům, esterům...), takže se stává efektivním nástrojem syntézy substituovaných benzenů, pyridinů, cyklohexenů, cyklohexadienů a dalších cyklických derivátů. Vývoj nových katalyzátorů na bázi přechodných kovů a nového využití známých katalyzátorů dále zvyšuje popularitu těchto užitečných reakcí. Katalyzátory užívané pro cyklotrimerizační reakce vyžadují inertní atmosféru; množství se obecně pohybuje mezi 5-10%. Běžně se používají přechodné kovy Co, Ni, Rh, Ru, Pd, Ir.

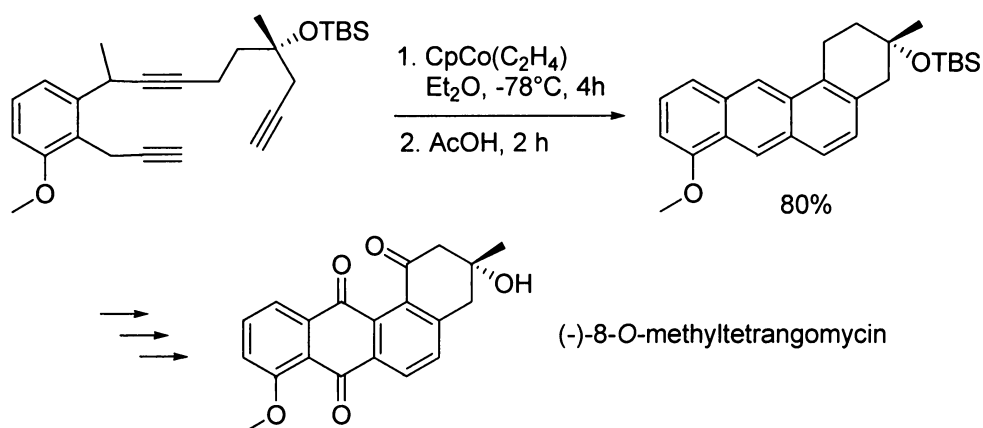
Cyklotrimerizace tří alkynů lze rozdělit na reakce i) intermolekulární, kde jsou tři alkynové systémy částí tří různých molekul, dále ii) částečně intermolekulární, kde jsou dva  $\pi$  systémy spojeny a iii) totálně intramolekulární, kde jsou všechny tři  $\pi$  systémy přítomny v jedné molekule. Přestože se cyklotrimerizace může účastnit široká škála katalyzátorů a užívá se velké množství substrátů, mechanismus reakce je ve většině případů podobný. Jedná se o sled bimolekulárních reakcí. Na začátku reagují dvě molekuly monoynu (případně jedna molekula  $\alpha,\omega$ -diynu) s katalyzátorem **1** – komplexem kovu  $ML_n$  – za vzniku bisalkynového komplexu **2**. Následuje redoxní reakce, která vede ke vzniku metalacyklopentadienu **3**. Během této reakce se redukuje alkyne vznikem nové vazby uhlík-uhlík a dvou vazeb uhlík-kov, zatímco kov ztrácí dva elektrony a dochází tak k jeho oxidaci. Ke komplexu se dále koordinuje třetí alkyne, za vzniku intermediátu **4**. Tento třetí  $\pi$  systém se v dalším kroku inzeruje do jedné z vazeb uhlík-kov a vzniká tak sedmičlenný kruh obsahující kov **5**. Následnou reduktivní eliminací z tohoto cykloheptatrienu vzniká arenový komplex **6**, který je dekomplexován opět reakcí se dvěma molekulami monoynu **1** (katalyzátor se regeneruje), produktem této reakce je bisalkynový komplex **2** a žádaný vysoce substituovaný aren **7**.

## Mechanismus cyklotrimerizace alkynů



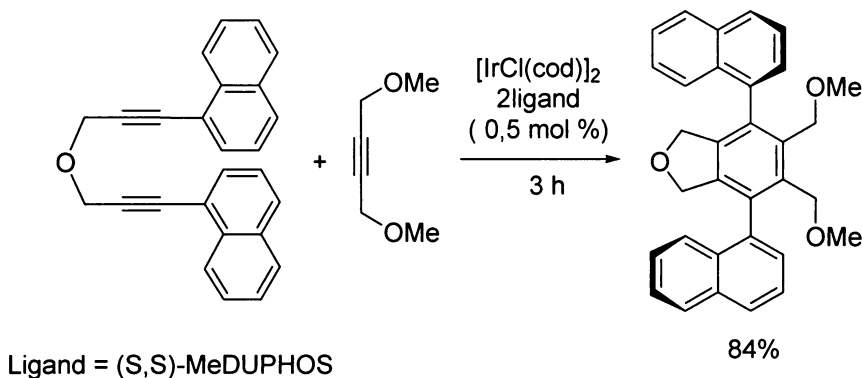
Kobalt je jeden z nejběžnějších kovů užívaných ke katalýze [2+2+2] cyklotrimerizací. Jsou známy četné aplikace  $CpCo(CO)_2$  při přípravě přírodních látek a molekul významných pro farmacii, například při syntéze polycyklického taxanového jádra<sup>2</sup>. Dále komplex  $CpCo(C_2H_4)_2$  katalyzuje intramolekulární reakci triynového systému za vzniku substituovaného benzenového derivátu, který je klíčovým meziproduktem při syntéze angucyklinových antibiotik (schéma 1.1)<sup>3</sup>. (-)-8-O-Methyltetragomycin jeví aktivitu proti Gram-pozitivním bakteriím, např. *Bacillus subtilis*. Další katalyzátor na bázi kobaltu je  $CoCl_2 + IPr$  komplex v přítomnosti Zn prachu, kde se nízkovaleční kov generuje *in situ* z  $Co^{2+}$ . Byl použit při intramolekulární cyklotrimerizaci triynů<sup>4</sup>.

Schéma 1.1



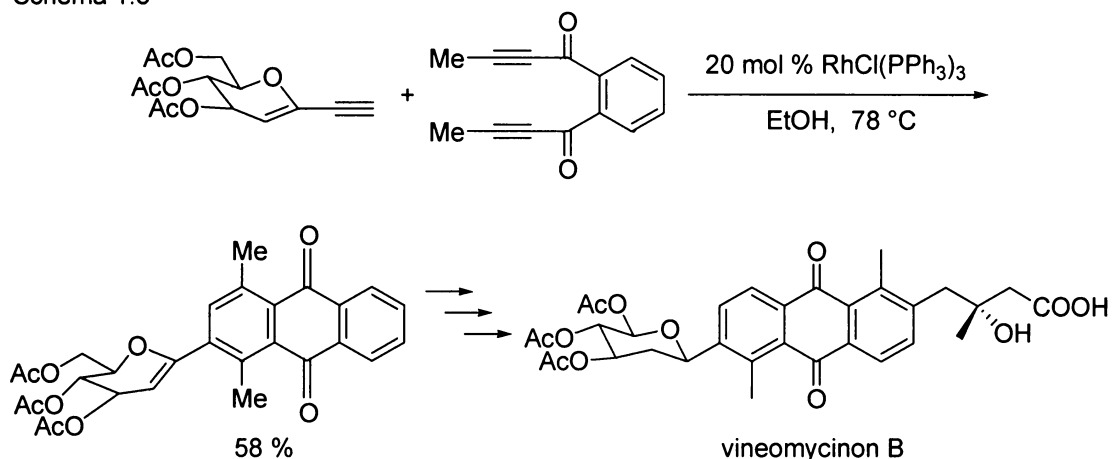
Řada komplexů iridia je účinná při katalýze částečně intramolekulární reakce  $\alpha,\omega$ -diynů s monoyny, např. při přípravě derivátů indanu. Za laboratorních podmínek se ukázal být optimální  $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$  ve směsi s DPPF.  $[2+2+2]$  cyklotrimerizace  $\alpha,\omega$ -diynů, které mají na konci *ortho*-substituovaný aryl, s disubstituovaným alkynem poskytuje arylsloučeniny vykazující axiální chiralitu (schéma 1.2). Užitím chirálních ligandů se získávají axiálně chirální dioly s vysokou enantioselektivitou<sup>5</sup>.

Schéma 1.2



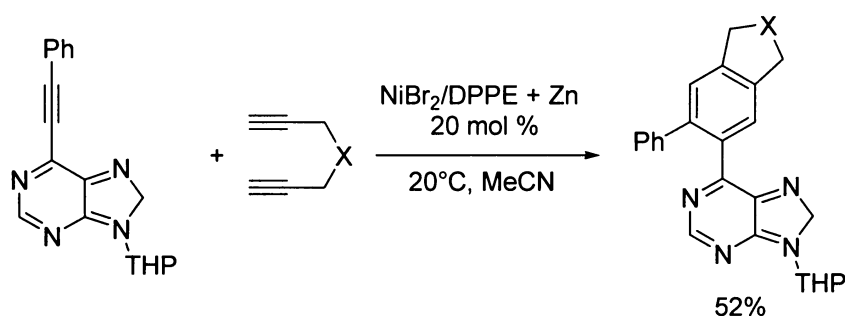
Pro přípravu substituovaných benzenových derivátů byla první katalytická  $[2+2+2]$  cyklotrimerizace za přítomnosti Rh komplexu provedena se stechiometrickým množstvím  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ , s  $\alpha,\omega$ -diyny a monoynem<sup>6</sup>. V katalytickém množství se ukázal být komplex  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  účinný pro přípravu C-arylglykosidů<sup>7</sup> cyklotrimerizační reakcí C-alkynylglykosidů s různými diyny (schéma 1.3) a následně syntézu přírodních antibiotik a antineoplastik.

Schéma 1.3



Kocyklotrimerizace 6-alkynylpurinů s  $\alpha,\omega$ -diyny katalyzovaná komplexy niklu je způsob přípravy různě substituovaných 6-arylpurinů. Optimální výtěžky byly získány za přítomnosti  $\text{NiBr}_2(\text{DPPE})$  v kombinaci se Zn prachem. Dochází zde ke vzniku katalyticky aktivního  $\text{Ni}(0)$  redukcí zinkem ze  $\text{Zn}(\text{II})$ . Jako příklad je uvedena cyklotrimerizace 6-(fenylethynyl)purinu s dipropargylmalonátem (schéma 1.4)<sup>8</sup>. Některé 6-arylpuriny jeví *in vitro* cytotoxickou aktivitu proti lidským leukemickým buňkám, některé byly použity jako nukleobáze. Komplexy Ni-benzyn mohou také vystupovat jako ekvivalent alkyňů v [2+2+2] cyklotrimerizačních reakcích. Takovéto reakce lze aplikovat pro přípravu substituovaných naftalenů<sup>9</sup>.

Schéma 1.4

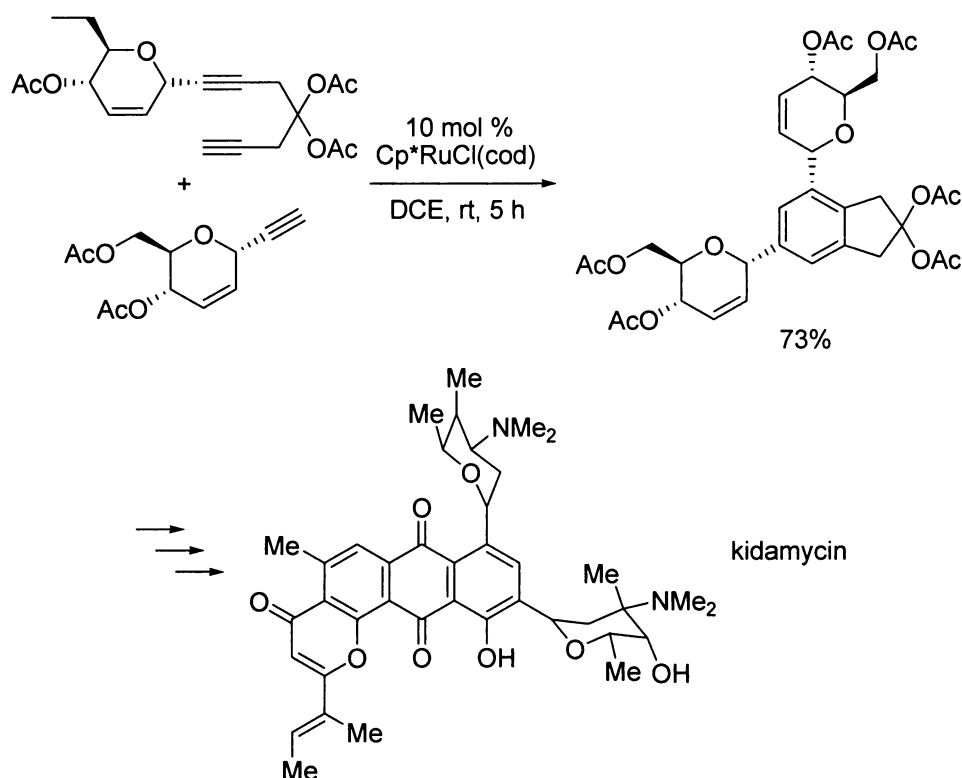


Ruthenium ( $\text{Cp}^*\text{RuCl}$ ) se uplatňuje při syntéze *C*-arylglykosidů částečně intramolekulární cyklotrimerizací *C*-alkynylglykosidů s různými diyny<sup>10</sup>. Stejný katalyzátor našel využití při částečně intramolekulární reakci *C*-glykosyldiynů s *C*-alkynylglykosidy, kdy vzniká benzenové jádro substituované dvěma *C*-glykosylovými skupinami, které jsou v poloze *meta*. Oligosacharidy nalézají své významné využití v



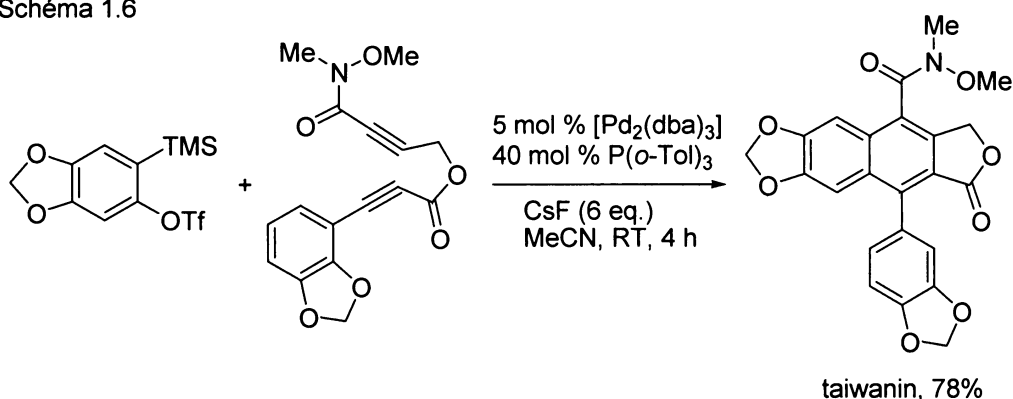
medicině, ale jejich nestabilita vůči enzymatické hydrolýze je zásadní problém. Z toho vyplývá, že syntéza stabilních *C*-disacharidů nebo pseudo-*C*-disacharidů (kde jsou dva kruhy spojené několika uhlíkovými atomy) nabývá větší a větší důležitosti. Mezi těmito *C*-disacharidy je syntéza bis(*C*-glykosyl)benzenů atraktivním cílem, neboť benzenem přemostěný *C*-disacharidový motiv se nachází v přírodně se vyskytujících antibiotikách kidamycinu a jeho derivátů.

Schéma 1.5



Užitím [2+2+2] cyklotrimerizace diynů s benzynovým prekurzorem lze syntetizovat taiwaniny C a E. Pro tyto reakce se ukázal být nejefektivnější katalyzátor  $[\text{Pd}(\text{dba})_3]$  s  $\text{P}(\text{OTol})_3$  jako ligandem (schéma 1.6)<sup>11</sup>.

Schéma 1.6



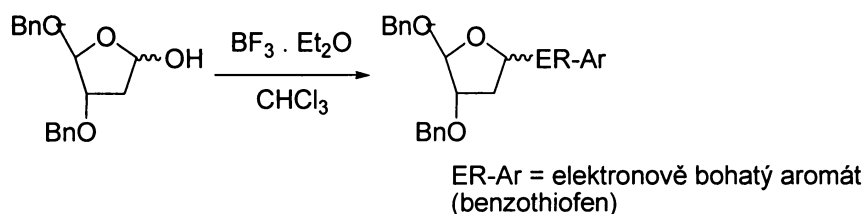
Dalším příkladem Pd katalýzy je použití  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  k přípravě 1,2,3,5-tetrasubstituovaných benzenů<sup>12</sup> a  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  katalyzovaná cyklotrimerizace benzynu a 1,6-diyňů za vzniku benzo[b]fluorfenonů<sup>13</sup>.

## 2.2. Příprava a vlastnosti C-arylglykosidů

C-Arylglykosidy, které jsou charakterizovány nahrazením glykosidického kyslíku uhlíkovým atomem, jsou důležitou skupinou sloučenin, které přitahují značnou pozornost bioorganické a syntetické organické chemie, díky svojí stabilitě vůči enzymatické a kyselé hydrolyze. Jsou to látky početně zastoupené v přírodě, vykazující nezanedbatelnou biologickou aktivitu.

C-Arylglykosidy byly obecně<sup>14</sup> připravovány elektrofilní substitucí elektronově bohatých aromátů se sacharidy za katalýzy Lewisovou kyselinou<sup>15</sup> (Schéma 1.8), případně couplingem halogenosy s organokovem<sup>16</sup>. Tyto způsoby přípravy se však vyznačují nedostatečnou anomerickou selektivitou a nutností optimalizovat podmínky jak reakce, tak separace pro každý C-arylglykosid.

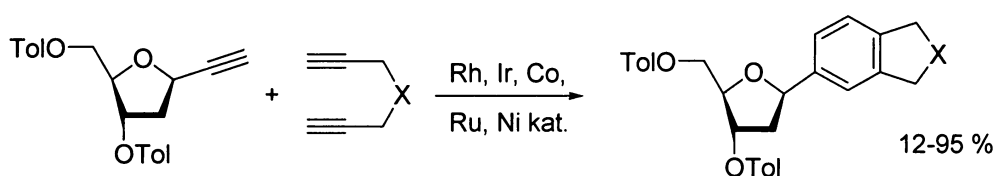
Schéma 1.8



### 2.3. Příprava C-aryldeoxyribosidů

Příprava C-aryldeoxyribosidů pomocí katalytické [2+2+2] cyklotrimerizace  $\alpha,\omega$ -diynů s C-alkynylglykosidy se jeví jako velice slibná a přímá syntetická metoda. Navíc reakce čistých  $\alpha$  a  $\beta$  anomerů alkynylsacharidů poskytují čisté odpovídající anomery, což předchází problémům se stereochemií. Při přípravě C-aryldeoxyribosidů katalytickou cyklotrimerizací ethynyldeoxyribosy s různě substituovanými  $\alpha,\omega$ -diyny se jako nejúčinnější ukázal být katalyzátor na bázi rhodia  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ <sup>17</sup>. Mimo jiné, jako nejméně reaktivní se projevily  $\alpha,\omega$ -diyny obsahující v molekule heteroatom.

Schéma 1.7



X = C(COOEt)<sub>2</sub>, C(COMe)<sub>2</sub>, C(COOEt)COMe, C(COOEt)CN, NTs, O

### 2.4. Biologická aktivita C-arylglykosidů

C-Arylglykosidy, které jsou charakterizovány nahrazením glykosidického kyslíku uhlíkovým atomem, jsou důležitou skupinou sloučenin, které přitahují značnou pozornost bioorganické a syntetické organické chemie, díky svojí stabilitě vůči enzymatické a kyselé hydrolyze.

C-Arylglykosidy jsou v přírodě čteně zastoupeny, ve formě látek vykazujících rozmanitou biologickou aktivitu-antibiotickou, antitumorovou případně antifugální<sup>18</sup>. Skupiny C-arylglykosidů papulacandiny a chaeticandiny jeví selektivní aktivitu proti kvasince *Candida albicans*, papulacandiny inhibují syntézu  $\beta$ -glukanu v různých organismech. Struktury odvozené od C-antracyklinoglykosidu se nacházejí v přírodně antineoplastických sloučeninách jako vineomycin<sup>19</sup>, urdamycin a kidamycin. Do stejné skupiny patří dále gilvocarciny<sup>20</sup>, což jsou antitumorální antibiotika, ovlivňující syntézu DNA. Jsou to látky vyžadující pro svou aktivitu expozici na světlo.



### 3. Cíl

Cílem práce byla syntéza *C*-aryldeoxyribosidů využitím [2+2+2] cyklotrimerizačních reakcí *C*-alkynyldeoxyribosidů s různými substituovanými  $\alpha,\omega$ -diiny a za katalýzy Wilkinsonovým katalyzátorem  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ . U některých *C*-aryldeoxyribosidů byly popsány antibiotické účinky, a proto se dá očekávat potenciální biologická aktivita od nově nasyntetizovaných látek.

## 4. Výsledky a diskuse

### 4.1. Příprava výchozích látek

Základním úkolem mé práce bylo studium syntézy různě substituovaných *C*-aryldeoxyribosidů částečně intramolekulární cyklotrimerizací *C*-alkynyldeoxyribosidů s různými  $\alpha,\omega$ -diiny s využitím katalýzy komplexem  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  (Wilkinsonův katalyzátor). Jako výchozí sloučeniny byly zvoleny 1-propynyl-1,2-dideoxyribosa a 1-fenylethynyl-1,2-dideoxyribosa, z důvodu prozkoumání reaktivity na substituované trojné vazbě.

Při přípravě se vycházelo z 1-chlor-1,2-dideoxyribosy, v polohách 3 a 5 ochráněné toluoylovou skupinou. Žádaná alkylovaná deoxyribosa byla získána reakcí s propargylmagnesiumbromidem, resp. s fenylethynylmagnesiumbromidem. Reakcí byla připravena směs anomerů, kterou nebylo možné rozdělit sloupcovou chromatografií, proto byla rozdělena pomocí HPLC. Takto byly získány čisté anomery  $\alpha$  (Schéma 4.1) a  $\beta$  (Schéma 4.2) v poměru 2:1.

Schéma 4.1

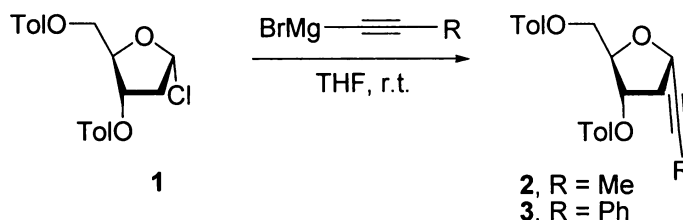
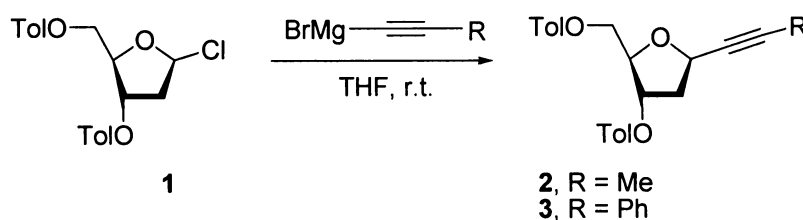
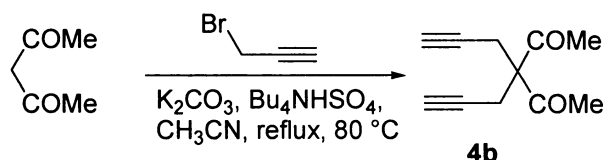


Schéma 4.2



3,3-Dipropynyl-2,4-pentadion **4b** byl připraven propargylací 2,4-pentadionu za bazických podmínek. Alkylace byla provedena propargylbromidem za přítomnosti báze ( $K_2CO_3$ ) za varu do zreagování výchozí látky na diyne (Schéma 4.3).

Schéma 4.3

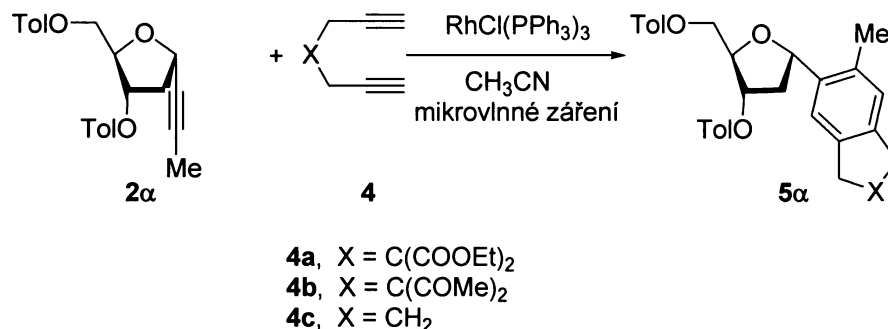


#### 4.2. Katalytické reakce C-alkynyldeoxyribosidů

Byla provedena série [2+2+2] cyklotrimerizačních reakcí  $\alpha$  a  $\beta$  alkynyldeoxyribosidů s  $\alpha,\omega$ -diyny. Pro reakce bylo použito katalytické množství  $RhCl(PPh_3)_3$  (5 mol % oproti C-alkynyldeoxyribosidu), diyne v přebytku 1,2-2 ekvivalenty oproti výchozímu deoxyribosidu. Vzhledem k tomu, že za standardních podmínek reakce neprobíhaly, bylo pro urychlení reakcí a aktivaci katalyzátoru využito ozařování reakční směsi mikrovlnami. Během reakce byla dosažena teplota až  $180\text{ }^\circ\text{C}$  a tlak 20 atmosfér. Za těchto podmínek se cílové C-aryldeoxyribosidy podařilo připravit.

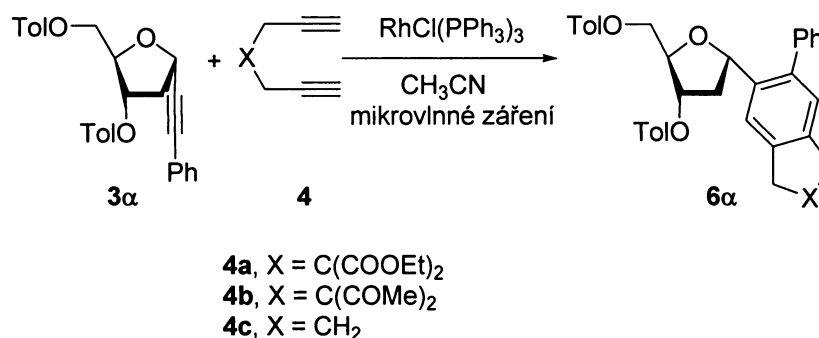
Při reakci  $\alpha$ -propynyldeoxyribosidu **2a** s diethyl-dipropynylpropanodioátem **4a** byla získána látka **5aa** ve výtěžku 44 %. V případě, že se stejným deoxyribosidem **2a** reagoval 3,3-dipropynyl-2,4-pentadion **4b**, bylo dosaženo výtěžku 15 % látky **5ba**. Reagoval-li sacharid **2a** s 1,6-heptadiynem **4c**, získali jsme produkt **5ca** ve výtěžku 12 % (Schéma 4.4).

Schéma 4.4



Cyklotrimerizací  $\alpha$ -(fenylethynyl)deoxyribosidu  $3\alpha$  s diethyl-dipropynylpropandioátem  $4\mathbf{a}$  vznikl produkt  $6\mathbf{a}\alpha$  v množství 37 %. Se stejným sacharidem  $3\alpha$  reagoval 3,3-dipropynyl-2,4-pentadion  $4\mathbf{b}$  za vzniku produktu  $6\mathbf{b}\alpha$  ve výtěžku 12 %. Látka  $6\mathbf{c}\alpha$ , získaná cyklotrimerizací  $3\alpha$  a 1,6-heptadiynu  $4\mathbf{c}$ , byla izolována v množství 16 % (Schéma 4.5). Dosažené výtěžky reakcí  $\alpha$ -propynyldeoxyribosidu  $2\alpha$  a  $\alpha$ -(fenylethynyl)deoxyribosidu  $3\alpha$  s diynty  $4\mathbf{a}$ ,  $4\mathbf{b}$  a  $4\mathbf{c}$  shrnuje Tabulka 1.

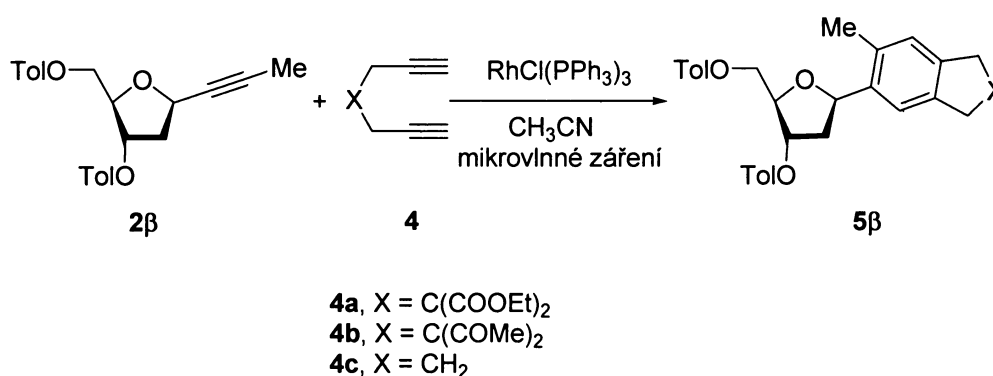
Schéma 4.5



V případě reakce  $\beta$ -propynyldeoxyribosidu  $3\beta$  s diethyl-dipropynylpropandioátem  $4\mathbf{a}$  byl výtěžek produktu  $5\mathbf{a}\beta$  41 %. Pokud reagoval  $3\beta$  s 3,3-dipropynyl-2,4-pentadion  $4\mathbf{b}$  bylo dosaženo výtěžku 10 % žádané látky  $5\mathbf{b}\beta$ . Obdobně provedená reakce  $3\beta$  s 1,6-heptadiynem  $4\mathbf{c}$  dala produkt  $5\mathbf{c}\beta$  v množství 47 % (Schéma 4.6).

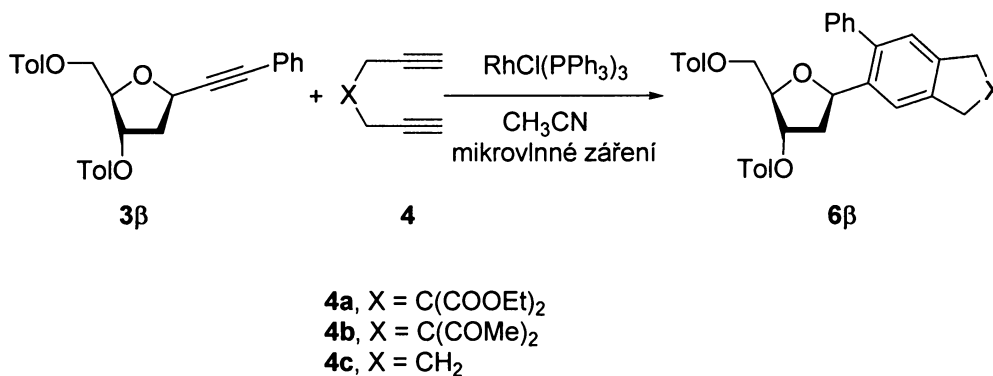


Schéma 4.6



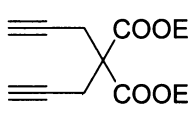
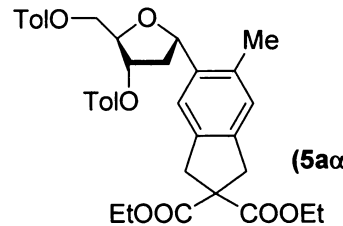
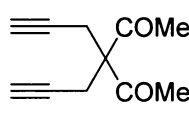
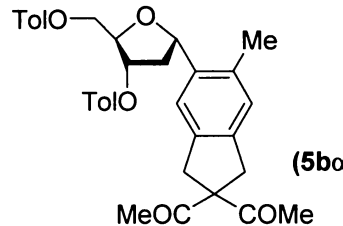
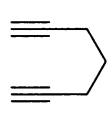
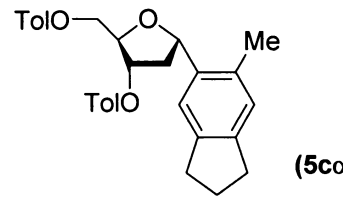
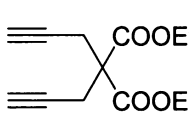
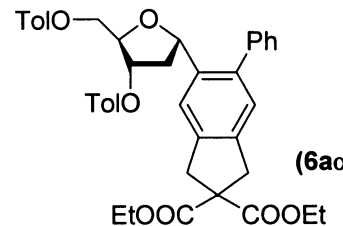
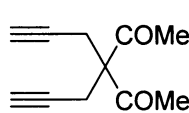
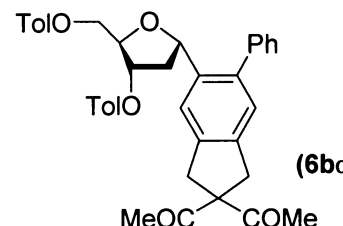
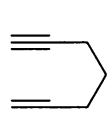
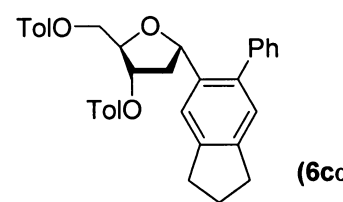
V poslední řadě cyclotrimerizací reagoval β-deoxyribosid **3β** s diethyl-dipropynylpropandioátem **4a** za vzniku žádaného produktu **6aβ** v množství 40 %. Reakce téhož sacharidu **3β** s 3,3-dipropynyl-2,4-pentadionem **4b** poskytla cílovou sloučeninu **6bβ** v množství 20 %. Dále látka **3β** s 1,6-heptadiynem **4c** zreagovala na produkt **6cβ** s výtěžkem 38 % (Schéma 4.7). Výsledky cyclotrimerizací β-propynyldeoxyribosidu a β-(fenylethynyl)deoxyribosidu s diyny jsou zobrazeny v Tabulce 2.

Schéma 4.7



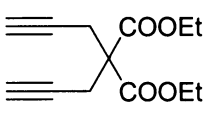
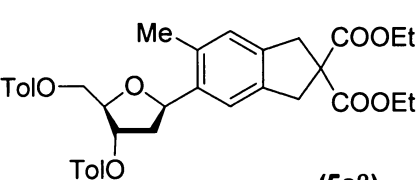
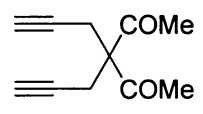
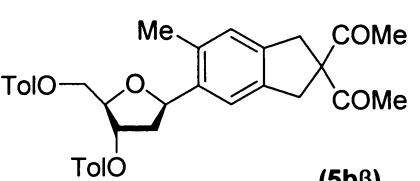
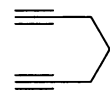
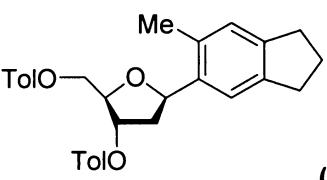
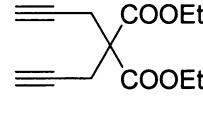
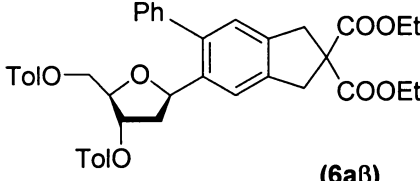
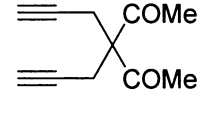
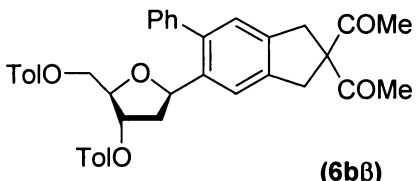
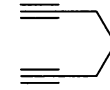
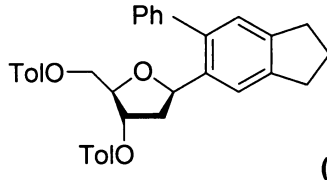
Z výsledků je patrný jistý obecný trend, že nejvyšší výtěžky poskytují cyclotrimerizace s diethyl-dipropynylpropandioátem (**4a**). Ze souhrnu výsledků dále vyplývá, že vyšší výsledky poskytují spíše reakce diynů s alkynyldeoxyribosidy **2β** a **3β**.

Tabulka 1. Cyklotrimerizace **2α** a **3α** s diyny **4**.

Alkynyldeoxyribosid	Diyn	Produkt	Výtěžek (%) <sup>a</sup>
<b>2α</b>	 <b>(4a)</b>	 <b>(5aα)</b>	44
<b>2α</b>	 <b>(4b)</b>	 <b>(5bα)</b>	15
<b>2α</b>	 <b>(4c)</b>	 <b>(5cα)</b>	12
<b>3α</b>	 <b>(4a)</b>	 <b>(6aα)</b>	37
<b>3α</b>	 <b>(4b)</b>	 <b>(6bα)</b>	12
<b>3α</b>	 <b>(4c)</b>	 <b>(6cα)</b>	16

<sup>a</sup> Izolované výtěžky

Tabulka 2. Cyklotrimerizace **2 $\beta$**  a **3 $\beta$**  s diyny **4**.

Alkynyldoxyribosid	Diyn	Produkt	Výtěžek (%) <sup>a</sup>
<b>2<math>\beta</math></b>	 <p><b>(4a)</b></p>	 <p><b>(5a<math>\beta</math>)</b></p>	41
<b>2<math>\beta</math></b>	 <p><b>(4b)</b></p>	 <p><b>(5b<math>\beta</math>)</b></p>	10
<b>2<math>\beta</math></b>	 <p><b>(4c)</b></p>	 <p><b>(5c<math>\beta</math>)</b></p>	47
<b>3<math>\beta</math></b>	 <p><b>(4a)</b></p>	 <p><b>(6a<math>\beta</math>)</b></p>	40
<b>3<math>\beta</math></b>	 <p><b>(4b)</b></p>	 <p><b>(6b<math>\beta</math>)</b></p>	20
<b>3<math>\beta</math></b>	 <p><b>(4c)</b></p>	 <p><b>(6c<math>\beta</math>)</b></p>	38

<sup>a</sup> Izolované výtěžky

## 5. Experimentální část

### 5.1. Obecné metody

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz) a  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz) spektra byla měřena v benzenu na spektrometru Varian Unity Inova 400, přičemž jako vnitřní standard byl používán tetramethylsilan. Infračervená spektra byla měřena v acetonu na přístroji PE-640 Perkin-Elmer. Tenkovrstvá chromatografie byla prováděna na plastěnkách fy Merck Silica Gel 60 F<sub>254</sub>. Pro preparativní sloupcovou chromatografii byl používán silikagel Fluka (Silica Gel 60), a to šedesátinásobek hmotnosti chromatografované směsi. Roztoky byly odpařovány za sníženého tlaku na odparce Büchi B-490. Rozpouštědla byla sušena a destilována. THF byl predestilován z benzofenonketylu sodíku a uchováván pod argonem.

### 5.2. Příprava výchozích látek

$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  byl připraven publikovaným postupem<sup>21</sup>. 3,3-Dipropynyl-2,4-pentadion byl připraven alkylací C-kyseliny propynylbromidem v přítomnosti  $\text{K}_2\text{CO}_3$  v  $\text{CH}_3\text{CN}$ <sup>22</sup>. 1,6-Heptadiyn byl zakoupen od fy Aldrich. Diethyl di(3-propynyl)-propandioát poskytl Mgr. Petr Novák. Alkynyldeoxyribosidy byly připraveny podle publikovaných návodu<sup>23</sup>.

**1 $\alpha$ -Propynyl-1,2-dideoxy-3,5-di-*O*-(4-toluoyl)-D-ribofuranosa (2 $\alpha$ ).** Roztok (1-chlor-1,2-dideoxy-3,5-di-*O*-(4-toluoyl)-D-ribofuranosy **1** (0.008 mol, 3g) v suchém THF (45 ml) pod argonem se přikapával do 0.5M roztoku propargylmagnesiumbromidu v 1,1 přebytku (0,0085 mol, 17 ml). Reakční směs byla míchána pod argonem po dobu 6 hodin, dokud podle TLC docházelo k reakci. Potom byla směs odpařena na 1/3, vytřepána jednou v soustavě ether-voda, dvakrát v  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a jednou v  $\text{NaHCO}_3$ . Získaný produkt byl dále sušen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , přefiltrován a odpařen. Dále byla odparek čištěn kolonovou chromatografií na silikagelu (3/1 hexan/ethylacetát). Bylo získáno 2.27 g produktu, což odpovídá 75 %. Vzhledem k tomu, že jsme získali směs anomerů, byla látka dále rozdělena na HPLC na  $\alpha$  a  $\beta$  anomery. Bylo získáno 0.73 g (24 %) anomeru **2 $\alpha$** .

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )  $\delta$  1.49 (d,  $J = 2$  Hz, 3H), 1.990 (s, 3H), 1.996 (s, 3H), 2.10-2.19 (m, 1H), 2.21-2.28 (m, 1H), 4.38 (dd,  $J = 11.6, 5.6$  Hz, 1H), 4.43 (dd,  $J = 11.6, 5.6$  Hz, 1H), 4.56-4.60 (m, 1H), 4.72-4.76 (m, 1H), 5.35-5.38 (m, 1H), 6.91 (d,  $J = 7.6$  Hz, 4H), 8.10 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 8.14 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )  $\delta$  4.01, 22.03, 22.08, 40.55, 65.25, 69.34, 77.08, 80.35, 82.07, 82.81, 128.94 (2x), 130.03 (2x), 130.81 (2x), 130.90 (2x), 144.15 (2x), 144.43 (2x), 166.39, 166.66.  $R_f$  (3/1 Hex/EtOAc) = 0.69.

**1 $\beta$ -Propynyl-1,2-dideoxy-3,5-di-*O*-(4-toluoyl)-D-ribofuranosa (2 $\beta$ ).** Roztok (1-chlor-1,2-dideoxy-3,5-di-*O*-(4-toluoyl)-D-ribofuranosy **1** (0.008 mol, 3g) v suchém THF (45 ml) pod argonem se přikapával do 0.5M roztoku propargylmagnesiumbromidu v 1,1 přebytku (0,0085 mol, 17 ml). Reakční směs byla míchána pod argonem po dobu 6 hodin, dokud podle TLC docházelo k reakci. Potom byla směs odpařena na 1/3, vytřepána jednou v soustavě ether-voda, dvakrát v  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a jednou v  $\text{NaHCO}_3$ . Získaný produkt byl dále sušen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , přefiltrován a odpařen. Dále byla odparek čištěn kolonovou chromatografií na silikagelu (3/1 hexan/ethylacetát). Bylo získáno 2.27 g produktu, což odpovídá 75 %. Vzhledem k tomu, že jsme získali směs anomerů, byla látka dále rozdělena na HPLC na  $\alpha$  a  $\beta$  anomery. Bylo získáno 0.35 g (12 %) anomeru **2 $\beta$** .

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )  $\delta$  1.41 (d,  $J = 2$  Hz, 3H), 1.95 (s, 3H), 1.99 (s, 3H), 2.09-2.15 (m, 1H), 2.22-2.29 (m, 1H), 4.22-4.26 (m, 1H), 4.45 (dd,  $J = 11.6, 4.9$  Hz, 1H), 4.52 (dd,  $J = 11.6, 4.9$  Hz, 1H), 4.78-4.83 (m, 1H), 5.40-5.43 (m, 1H), 6.86 (d,  $J = 8$  Hz, 2H), 6.90 (d,  $J = 8$  Hz, 2H), 8.00 (d,  $J = 8$  Hz, 2H), 8.18 (d,  $J = 8, 2\text{H}$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )  $\delta$  3.91, 22.03, 22.08, 40.92, 65.55, 69.55, 77.64, 79.07, 82.64, 83.42, 129.98 (2x), 130.02 (2x), 130.76 (2x), 130.89 (2x), 144.03 (2x), 144.50 (2x), 166.77 (2x).  $R_f$  (3/1 Hex/EtOAc) = 0.69.

**1 $\alpha$ -Fenylethynyl-1,2-dideoxy-3,5-di-*O*-(4-toluoyl)-D-ribofuranosa (3 $\alpha$ ).** Roztok (1-chlor-1,2-dideoxy-3,5-di-*O*-(4-toluoyl)-D-ribofuranosy **1** (0.008 mol, 3g) v suchém THF (45 ml) pod argonem se přikapával do 1M roztoku fenylethynylmagnesiumbromidu v 1,1 přebytku (0,0085 mol, 8.5 ml). Reakční směs byla míchána pod argonem po dobu 6 hodin, dokud podle TLC docházelo k reakci. Potom byla směs odpařena na 1/3, vytřepána jednou v soustavě ether-voda, dvakrát v  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a jednou v  $\text{NaHCO}_3$ . Získaný

produkt byl dále sušen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , přefiltrován a odpařen. Dále byla odparek čištěn kolonovou chromatografií na silikagelu (3/1 hexan/ethylacetát). Bylo získáno 1.64 g produktu, což odpovídá 47 %. Vzhledem k tomu, že jsme získali směs anomerů, byla látka dále rozdělena na HPLC na  $\alpha$  a  $\beta$  anomery. Bylo získáno 0.76 g (22 %) anomeru **3 $\alpha$** .

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )  $\delta$  1.95 (s, 3H), 1.97 (s, 3H), 1.96-1.98 (m, 1H), 2.18-2.21 (m, 1H), 4.39 (dd,  $J = 11.6, 5.6$  Hz, 1H), 4.46 (dd,  $J = 11.6, 5.6$  Hz, 1H), 4.60-4.63 (m, 1H), 4.91-4.94 (m, 1H), 5.42-5.45 (m, 1H), 6.84 (d,  $J = 8$  Hz, 2H), 6.88 (d,  $J = 8$  Hz, 2H), 6.94-6.98 (m, 3H), 7.38-7.40 (m, 2H), 8.13 (d,  $J = 6.4$ , 2H), 8.17 (d,  $J = 6.4$  Hz, 2H);  $R_f$  (3/1 Hex/EtOAc) = 0.67.

**1 $\beta$ -Fenylethynyl-1,2-dideoxy-3,5-di-*O*-(4-toluoyl)-D-ribofuranosa (3 $\beta$ )**. Roztok (1-chlor-1,2-dideoxy-3,5-di-*O*-(4-toluoyl)-D-ribofuranosy **1** (0.008 mol, 3g) v suchém THF (45 ml) pod argonem se přikapával do 1M roztoku fenylethynylmagnesiumbromidu v 1,1 přebytku (0,0085 mol, 8.5 ml). Reakční směs byla míchána pod argonem po dobu 6 hodin, dokud podle TLC docházelo k reakci. Potom byla směs odpařena na 1/3, vytřepána jednou v soustavě ether-voda, dvakrát v  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a jednou v  $\text{NaHCO}_3$ . Získaný produkt byl dále sušen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , přefiltrován a odpařen. Dále byla odparek čištěn kolonovou chromatografií na silikagelu (3/1 hexan/ethylacetát). Bylo získáno 1.64 g produktu, což odpovídá 47 %. Vzhledem k tomu, že jsme získali směs anomerů, byla látka dále rozdělena na HPLC na  $\alpha$  a  $\beta$  anomery. Bylo získáno 0.34 g (10 %) anomeru **3 $\beta$** .

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )  $\delta$  1.94 (s, 3H), 2.02 (s, 3H), 2.18-2.20 (m, 1H), 2.32-2.36 (m, 1H), 4.49-4.56 (m, 3H), 4.95-4.99 (m, 1H), 5.41-5.44 (m, 1H), 6.83-6.96 (m, 7H), 7.34-7.37 (m, 2H), 8.01 (d,  $J = 8.2$  Hz), 8.17 (d,  $J = 8$  Hz, 2H).  $R_f$  (3/1 Hex/EtOAc) = 0.67.

### 5.3. Příprava aryldeoxyribosidů

**1 $\alpha$ -(6-Methyl-2,2-dikarboxyethylindan-5-yl)-1,2-dideoxy-3,5-di-*O*-(4-toluoyl)-D-ribofuranosa (5 $\alpha$ )**. Do roztoku 1 $\alpha$ -propynyl-1,2-dideoxy-3,5-di-*O*-(4-toluoyl)-D-ribofuranosy **2 $\alpha$**  (0.2 mmol, 0.0784 g) v suchém  $\text{CH}_3\text{CN}$  (4.5 ml) byl přidán  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  (0.01 mmol, 0.0185 g) a diyn **4 $\mathbf{a}$**  (0.24 mmol, 0.0566 g). Reakční směs byla míchána v mikrovlnném reaktoru po dobu 1 hodiny při 180 °C. Potom bylo

odpařeno rozpouštědlo a odparek rozdělen kolonovou chromatografií na silikagelu (3/1 Hex/EtOAc). Bylo získáno 0.0557 g (44 %) nažloutlé olejové látky **5a $\alpha$** .

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )  $\delta$  0.87 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H), 0.89 ( $J = 7.2$  Hz, 3H), 1.89 (ddd,  $J = 13.2, 10.8, 6.4$ , Hz, 1H), 1.995 (s, 3H), 2.004 (s, 3H), 2.020 (s, 3H), 2.30 (ddd,  $J = 13.6, 5.2, 1.2$ , Hz, 1H), 3.61-3.80 (m, 4H), 3.87-3.96 (m, 4H), 4.37-4.40 (m, 1H), 4.63 (dd,  $J = 11.6, 4$  Hz, 1H), 4.66 (dd,  $J = 11.6, 4$  Hz, 1H), 5.35 (dd,  $J = 10.8, 5.2$ , 1H), 5.53 (apparent d,  $J = 6.8$ , 1H), 6.73 (s, 1H), 6.93 (d,  $J = 8$  Hz, 4H), 7.67 (s, 1H), 8.12 (d,  $J = 8$  Hz, 2H), 8.18 (d,  $J = 8$  Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )  $\delta$  14.64, 19.68, 22.08, 41.08, 41.51, 61.63, 62.12, 65.55, 83.67, 122.03, 126.93, 128.94, 130.10 (2x), 130.13 (2x), 130.78 (2x), 130.84 (2x), 133.95, 139.33, 139.33, 140.22, 144.55, 166.62, 166.91, 172.20, 172.21; IR (acetone)  $\nu$  3468, 2977, 2932, 2901, 2869, 1726, 1713, 1441, 1365, 1239, 1182, 1153, 1052, 1014, 859, 710  $\text{cm}^{-1}$ .  $R_f$  (3/1 Hex/EtOAc) = 0.31.  $[\alpha]_D = 0^\circ$ , ( $c = 0.285$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

**1 $\beta$ -(6-Methyl-2,2-dikarboxyethylindan-5-yl)-1,2-dideoxy-3,5-di-*O*-(4-toluoyl)-D-ribofuranosa (5a $\beta$ )**. Do roztoku 1 $\beta$ -propynyl-1,2-dideoxy-3,5-di-*O*-(4-toluoyl)-D-

ribofuranosy **2 $\beta$**  (0.2 mmol, 0.0784 g) v suchém  $\text{CH}_3\text{CN}$  (4.5 ml) byl přidán  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  (0.01 mmol, 0.0185 g) a diyn **4a** (0.24 mmol, 0.0566 g). Reakční směs byla míchána v mikrovlnném reaktoru po dobu 1 hodiny při 180 °C. Potom bylo odpařeno rozpouštědlo a odparek rozdělen kolonovou chromatografií na silikagelu (3/1 Hex/EtOAc). Bylo získáno 0.0516 g (41 %) nažloutlé olejové látky **5a $\beta$** .

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )  $\delta$  0.87 (t,  $J = 2.2$  Hz, 3H), 0.89 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H), 1.84 (ddd,  $J = 13.6, 6.4, 3.6$  Hz, 1H), 1.94 (s, 3H), 1.96 (s, 3H), 2.48 (apparent quint,  $J = 7.2$  Hz, 1H), 3.65-3.85 (m, 4H), 3.88-3.98 (m, 4H), 4.46 (dd,  $J = 11.6, 4.8$  Hz, 1H), 4.47 (m,  $J = 11.6, 5.6$  Hz, 1H), 5.25 (apparent t,  $J = 6.8$  Hz, 1H), 5.50-5.53 (m, 1H), 6.74 (s, 1H), 6.89 (d,  $J = 8$  Hz, 2H), 7.01 (d,  $J = 8$  Hz, 2H), 7.67 (s, 1H), 8.00 (d,  $J = 8$  Hz, 2H), 8.20 (d,  $J = 8$  Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )  $\delta$  14.64, 19.86, 22.03, 22.09, 39.84, 41.56, 41.69, 61.67, 62.14, 62.17, 65.36, 77.56, 78.58, 83.25, 122.03, 126.98, 128.24, 128.94, 129.23, 130.07 (2x), 130.14 (2x), 130.81 (2x), 130.86(2x), 138.78, 139.81, 141.25, 144.23, 144.50, 166.63, 166.92, 172.28, 172.53; IR (acetone)  $\nu$  3468, 2977, 2926, 2872, 1726, 1713, 1444, 1365, 1239, 1178, 1153, 1052, 1014, 903, 859, 827, 707  $\text{cm}^{-1}$ .  $R_f$  (3/1 Hex/EtOAc) = 0.31.  $[\alpha]_D = 0^\circ$ , ( $c = 0.22$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

**1 $\alpha$ -(6-Methyl-2,2-diacetyllindan-5-yl)-1,2-dideoxy-3,5-di-*O*-(4-toluoyl)-D-ribofuranosa (5b $\alpha$ ).** Do roztoku 1 $\alpha$ -propynyl-1,2-dideoxy-3,5-di-*O*-(4-toluoyl)-D-ribofuranosu **2 $\alpha$**  (0.2 mmol, 0.0784 g) v suchém CH<sub>3</sub>CN (4.5 ml) byl přidán RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (0.01 mmol, 0.0185 g) a diyn **4b** (0.3 mmol, 0.0608 g). Reakční směs byla míchána v mikrovlnném reaktoru po dobu 1 hodiny při 180 °C. Potom bylo odpařeno rozpouštědlo a odparek rozdělen kolonovou chromatografií na silikagelu (3/1 Hex/EtOAc). Bylo získáno 0.017 g (15 %) nažloutlé olejové látky **2b $\alpha$** .

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, Me<sub>4</sub>Si)  $\delta$  1.66 (s, 3H), 1.71 (s, 3H), 1.93 (s, 3H), 1.94-1.99 (m, 1H), 2.00 (s, 3H), 2.03 (s, 3H), 2.36 (ddd,  $J = 14, 5.6, 1.2$  Hz, 1H), 3.03-3.29 (m, 4H), 4.38-4.41 (m, 1H), 4.59 (dd,  $J = 11.6, 4$  Hz, 1H), 4.79 (dd,  $J = 11.6$  Hz, 4H), 5.38 (dd,  $J = 10.8, 5.2$  Hz, 1H), 5.57 (apparent d,  $J = 6.8$  Hz, 1H), 6.68 (s, 1H), 6.82 (d,  $J = 8$  Hz, 4H), 7.62 (s, 1H), 8.08 (d,  $J = 8$  Hz, 4H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, Me<sub>4</sub>Si)  $\delta$  19.67, 22.06 (2x), 26.60, 26.68, 38.27, 38.87, 41.28, 65.56, 75.55, 78.48, 78.80, 83.76, 122.11, 126.98, 127.89, 128.26, 130.06 (2x), 130.14 (2x), 130.82 (2x), 131.31 (2x), 133.82, 139.04, 139.49, 140.03, 144.4, 144.66, 166.69, 166.94, 204.47, 204.61; IR (acetone)  $\nu$  3069, 3034, 2958, 2920, 2850, 1710, 1609, 1448, 1406, 1359, 1258, 1175, 1093, 1014, 865, 795, 751, 688 cm<sup>-1</sup>.  $R_f$  (3/1 Hex/EtOAc) = 0.35.  $[\alpha]_D = -8.2^\circ$ , ( $c = 0.37$  CHCl<sub>3</sub>).

**1 $\beta$ -(6-Methyl-2,2-diacetyllindan-5-yl)-1,2-dideoxy-3,5-di-*O*-(4-toluoyl)-D-ribofuranosa (5b $\beta$ ).** Do roztoku 1 $\beta$ -propynyl-1,2-dideoxy-3,5-di-*O*-(4-toluoyl)-D-ribofuranosu **2 $\beta$**  (0.2 mmol, 0.0784 g) v suchém CH<sub>3</sub>CN (4.5 ml) byl přidán RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (0.01 mmol, 0.0185 g) a diyn **4b** (0.3 mmol, 0.0608 g). Reakční směs byla míchána v mikrovlnném reaktoru po dobu 1 hodiny při 180 °C. Potom bylo odpařeno rozpouštědlo a odparek rozdělen kolonovou chromatografií na silikagelu (3/1 Hex/EtOAc). Bylo získáno 0.036 g (32 %) nažloutlé olejové látky **5b $\beta$** .

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, Me<sub>4</sub>Si)  $\delta$  1.70 (s, 3H), 1.73 (s, 3H), 1.88 (ddd,  $J = 13.7, 6.1, 3.7$  Hz, 1H), 1.96 (s, 3H), 1.97 (s, 3H), 2.03 (s, 3H), 2.53 (ddd,  $J = 13.9, 7.8, 7.1$  Hz, 1H), 3.16-3.39 (m, 4H), 4.44 (dd,  $J = 11.7, 5.2$  Hz, 1H), 4.54 (dd,  $J = 11.9, 5.8$  Hz, 1H), 4.73 (dt,  $J = 5.4, 2.3$  Hz, 1H), 5.279 (apparent t,  $J = 7.4$  Hz, 1H), 5.51 (ddd,  $J = 6.4, 3.7, 2.4$  Hz, 1H), 6.71 (s, 1H), 6.89 (d,  $J = 8, 2$  Hz), 6.98 (d,  $J = 8$  Hz, 2H), 7.60 (s, 1H), 7.97 (d,  $J = 8$  Hz, 2H), 8.21 (d,  $J = 8$  Hz, 2H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, Me<sub>4</sub>Si)  $\delta$  19.87, 22.06 (2x), 26.58, 26.78, 38.23, 38.36, 39.90, 65.33, 75.57, 77.65, 78.60, 83.43, 122.15,



127.05, 127.88, 128.26, 130.05 (2x), 130.14 (2x), 130.78, 130.87, 131.30 (2x), 133.61, 138.56, 139.59, 141.28, 144.30, 144.64, 166.63, 166.96, 204.54, 204.62; IR (acetone)  $\nu$  3408, 2949, 2918, 2847, 1708, 1690, 1610, 1441, 1352, 1263, 1174, 1098, 1022, 840, 747, 689  $\text{cm}^{-1}$ .  $R_f$  (3/1 Hex/EtOAc) = 0.44.  $[\alpha]_D = -3.9^\circ$ , ( $c = 1.80$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

**1 $\alpha$ -(6-Methylindanyl)-1,2-dideoxy-3,5-di-*O*-(4-toluoyl)-D-ribofuranosa (5c $\alpha$ ).** Do roztoku 1 $\alpha$ -propynyl-1,2-dideoxy-3,5-di-*O*-(4-toluoyl)-D-ribofuranosy **2 $\alpha$**  (0.2 mmol, 0.0784 g) v suchém  $\text{CH}_3\text{CN}$  (4.5 ml) byl přidán  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  (0.01 mmol, 0.0185 g) a diyn **4c** (0.4 mmol, 0.036 g). Reakční směs byla míchána v mikrovlnném reaktoru po dobu 1 hodiny při 180 °C. Potom bylo odpařeno rozpouštědlo a odparek rozdělen kolonovou chromatografií na silikagelu (3/1 Hex/EtOAc). Bylo získáno 0.011 g (11 %) nažloutlé olejové látky **5c $\alpha$** .

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )  $\delta$  1.78-1.85 (m, 2H), 1.95 (s, 3H), 1.95-2.05 (m, 1H), 1.995 (s, 3H), 2.11 (s, 3H), 2.38 (ddd,  $J = 13.6, 5.2, 1.2$  Hz, 1H), 2.66-2.73 (m, 4H), 4.39-4.43 (m, 1H), 4.66 (dd,  $J = 11.7, 4.4$  Hz, 1H), 4.67 (dd,  $J = 11.7, 4.4$  Hz, 1H), 5.42 (dd,  $J = 10.8, 5.1$  Hz, 1H), 5.57 (apparent d,  $J = 4.9$  Hz, 1H), 6.86 (d,  $J = 8$  Hz, 2H), 6.87 (s, 1H), 6.93 (d,  $J = 8$  Hz, 2H), 7.71 (s, 1H), 8.13 (d,  $J = 8$  Hz, 2H), 8.18 (d,  $J = 8$  Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )  $\delta$  19.79, 22.01, 22.07, 26.55, 33.54 (2x), 41.25, 65.67, 78.45, 78.98, 83.61, 122.10, 127.03, 129.23, 130.02 (2x), 130.09 (2x), 130.79 (2x), 130.86 (2x), 132.92, 138.22, 142.96, 143.94, 144.20, 144.53, 166.65, 166.89; IR (acetone)  $\nu$  3002, 2948, 2920, 2850, 1720, 1609, 1454, 1375, 1267, 1175, 1102, 1020, 868, 751, 688  $\text{cm}^{-1}$ .  $R_f$  (3/1 Hex/EtOAc) = 0.78.  $[\alpha]_D = -21.8^\circ$ , ( $c = 0.55$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

**1 $\beta$ -(6-Methylindanyl)-1,2-dideoxy-3,5-di-*O*-(4-toluoyl)-D-ribofuranosa (5c $\beta$ ).** Do roztoku 1 $\beta$ -propynyl-1,2-dideoxy-3,5-di-*O*-(4-toluoyl)-D-ribofuranosy **2 $\beta$**  (0.2 mmol, 0.0784 g) v suchém  $\text{CH}_3\text{CN}$  (4.5 ml) byl přidán  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  (0.01 mmol, 0.0185 g) a diyn **4c** (0.4 mmol, 0.036 g). Reakční směs byla míchána v mikrovlnném reaktoru po dobu 1 hodiny při 180 °C. Potom bylo odpařeno rozpouštědlo a odparek rozdělen kolonovou chromatografií na silikagelu (3/1 Hex/EtOAc). Bylo získáno 0.011 g (11 %) nažloutlé olejové látky **5c $\beta$** .

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )  $\delta$  1.85-2.00 (m, 3H), 1.958 (s, 3H), 1.963 (s, 3H), 2.04 (s, 3H), 2.57 (dt,  $J = 13.6, 5.8$  Hz, 1H), 2.73-2.80 (m, 4H), 4.45 (dd,  $J = 11.6, 5.2$

Hz, 1H), 4.55 (dd,  $J = 11.6, 6$  Hz, 1H), 4.68-4.72 (m, 1H), 5.31-5.34 (apparent t,  $J = 5.8$ , Hz, 1H), 5.55 (dd,  $J = 6.4, 4, 2.8$  Hz, 1H), 6.87-6.90 (m, 5H), 7.73 (s, 1H), 7.99 (d,  $J = 8$  Hz, 2H), 8.20 (d,  $J = 8$  Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )  $\delta$  19.95, 22.03 (2x), 26.66, 33.55, 33.69, 40.18, 65.44, 77.72, 78.73, 83.16, 122.12, 127.10, 128.94, 129.94 (2x), 130.05 (2x), 130.86 (4x), 132.67, 139.98, 142.47, 143.55, 144.20, 144.37, 166.63, 166.94; IR (acetone)  $\nu$  3404, 3065, 3034, 2923, 2850, 1720, 1710, 1609, 1448, 1406, 1372, 1264, 1178, 1102, 1020, 878, 840, 751, 691  $\text{cm}^{-1}$ .  $R_f(3/1 \text{ Hex/EtOAc}) = 0.64$ .  $[\alpha]_{\text{D}} = +4.8^\circ$ , ( $c = 0.83$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

**1 $\alpha$ -(6-Fenyl-2,2-dikarboxyethylindan-5-yl)-1,2-dideoxy-3,5-di-*O*-(4-toluoyl)-D-ribofuranosa (6 $\alpha$ ).** Do roztoku 1 $\alpha$ -fenylethynyl-1,2-dideoxy-3,5-di-*O*-(4-toluoyl)-D-ribofuranosy **3 $\alpha$**  (0.2 mmol, 0.09 g) v suchém  $\text{CH}_3\text{CN}$  (4,5 ml) byl přidán  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  (0.01 mmol, 0.0185 g) a diyn **4a** (0.3 mmol, 0.0708 g). Reakční směs byla míchána v mikrovlnném reaktoru po dobu 1 hodiny při 180 °C. Potom bylo odpařeno rozpouštědlo a odparek rozdělen kolonovou chromatografií na silikagelu (3/1 Hex/EtOAc). Bylo získáno 0.051 g (37 %) nažloutlé olejové látky **6 $\alpha$** .

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )  $\delta$  0.87 (t,  $J = 7$  Hz, 3H), 0.89 (t,  $J = 7$  Hz, 3H), 1.99 (s, 3H), 2.02 (s, 3H), 2.00- 2.15 (m, 2H), 3.60-3.83 (m, 4H), 3.89-9.95 (m, 4H), 4.19 (ddd,  $J = 6.3, 4.2, 2.1$ , 1H), 4.56 (dd,  $J = 11.7$  Hz, 4.2, 1H), 4.67 (dd,  $J = 11.7$  Hz, 4.2, 1H), 5.38-5.43 (m, 1H), 5.45-5.52 (m, 1H), 6.87-6.98 (m, 7H), 7.12-7.18 (m, 3H), 7.79 (s, 1H), 7.92 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 8.20 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )  $\delta$  14.62 (2x), 22.07 (2x), 30.86, 41.48, 41.51, 42.88, 61.58, 62.21, 65.51, 78.21, 78.80, 83.61, 122.95, 126.45, 127.77, 128.34, 128.55, 129.55, 129.95, 130.16, 130.43, 130.75, 130.86, 138.66, 140.46, 141.07, 142.40, 144.30, 166.40, 166.86, 172.07, 172.32; IR (acetone)  $\nu$  3027, 2979, 2956, 2923, 2851, 1727, 1610, 1454, 1365, 1269, 1242, 1179, 1108, 1066, 1018, 868, 800, 752, 701  $\text{cm}^{-1}$ .  $R_f(3/1 \text{ Hex/EtOAc}) = 0.44$ .  $[\alpha]_{\text{D}} = -21.1^\circ$ , ( $c = 2.56$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

**1 $\beta$ -(6-Fenyl-2,2-dikarboxyethylindan-5-yl)-1,2-dideoxy-3,5-di-*O*-(4-toluoyl)-D-ribofuranosa (6 $\beta$ ).** Do roztoku 1 $\beta$ -fenylethynyl-1,2-dideoxy-3,5-di-*O*-(4-toluoyl)-D-ribofuranosy **3 $\beta$**  (0.2 mmol, 0.09 g) v suchém  $\text{CH}_3\text{CN}$  (4.5 ml) byl přidán  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  (0.01 mmol, 0.0185 g) a diyn **4a** (0.3 mmol, 0.0708 g). Reakční směs byla míchána v mikrovlnném reaktoru po dobu 1 hodiny při 180 °C. Potom bylo odpařeno

rozpuštědlo a odparek rozdělen kolonovou chromatografií na silikagelu (3/1

Hex/EtOAc). Bylo získáno 0.055 g (40 %) nažloutlé olejové látky **6aβ**.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )  $\delta$  0.885 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H), 0.889 (t,  $J = 7.5$  Hz, 3H), 1.91-2.05 (m, 1H), 1.98 (s, 3H), 2.02 (s, 3H), 2.30-2.39 (m, 1H), 3.70-3.84 (m, 4H), 3.89-3.98 (m, 4H), 4.25 (d,  $J = 11.7, 5.1$  Hz, 1H), 4.37 (dd,  $J = 12, 5.7$  Hz, 1H), 4.64 (ddd,  $J = 7.5, 5.1$  Hz, 2.7), 5.31-5.36 (m, 1H), 5.37-5.42 (m, 1H), 6.86-6.92 (m, 3H), 7.00-7.03 (m, 7H), 7.10-7.14 (m, 3H), 7.88 (s, 1H), 8.04-8.09 (m, 4H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )  $\delta$  14.63 (2x), 22.05, 22.09, 41.52, 41.70, 61.69, 62.25 (2x), 65.57, 77.84, 78.30, 78.55, 83.40, 123.09, 126.77, 127.85 (2x), 130.04, 130.14, 130.38, 130.80, 140.19, 140.35, 140.72, 140.91, 142.49, 144.02, 144.50, 166.58, 166.79, 172.15, 172.39; IR (acetone)  $\nu$  2985, 2917, 1721, 1709, 1610, 1443, 1365, 1266, 1239, 1176, 1105, 1069, 1018, 907, 841, 755, 701  $\text{cm}^{-1}$ .  $R_f$  (3/1 Hex/EtOAc) = 0.49.  $[\alpha]_D = -13.7^\circ$ , ( $c = 2.73$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

**1 $\alpha$ -(6-Fenyl-2,2-diacetylidan-5-yl)-1,2-dideoxy-3,5-di-*O*-(4-toluoyl)-D-**

**ribofuranosa (6ba).** Do roztoku 1 $\alpha$ -fenylethynyl-1,2-dideoxy-3,5-di-*O*-(4-toluoyl)-D-ribofuranosy **3a** (0.2 mmol, 0.09 g) v suchém  $\text{CH}_3\text{CN}$  (4.5 ml) byl přidán  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  (0.01 mmol, 0.0185 g) a diyn **4b** (0.3 mmol, 0.0624 g). Reakční směs byla míchána v mikrovlnném reaktoru po dobu 1 hodiny při 180 °C. Potom bylo odpařeno rozpuštědlo a odparek rozdělen kolonovou chromatografií na silikagelu (3/1 Hex/EtOAc). Bylo získáno 0.015 g (12 %) nažloutlé olejové látky **6ba**.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )  $\delta$  1.65 (s, 3H), 1.72 (s, 3H), 2.00 (s, 3H), 2.02 (s, 3H), 2.00-2.19 (m, 2H), 3.04 (d,  $J = 16.9$  Hz, 1H), 3.18 (d,  $J = 16.9$  Hz, 1H), 3.28 (d,  $J = 16.8$  Hz, 1H), 3.30 (d,  $J = 16.8$  Hz, 1H), 4.17-4.24 (m, 1H), 4.53 (dd,  $J = 11.8, 3.9$  Hz, 1H), 5.43 (dd,  $J = 10.5, 4.3$  Hz, 1H), 5.49-5.54 (m, 1H), 6.90 (s, 1H), 6.91 (d,  $J = 10.8$  Hz, 2H), 6.94 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2H), 7.14-7.24 (m, 5H), 7.73 (s, 1H), 7.93 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2H), 8.19 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )  $\delta$  22.07 (2x), 26.55, 26.67, 38.11, 38.19, 43.00, 65.50, 75.61, 78.22, 78.80, 83.68, 123.06, 126.50, 127.89, 128.55 (overlapped), 129.99, 130.18, 130.37, 130.75, 130.86, 138.79, 140.27, 140.85, 141.02, 142.31, 144.41, 166.44, 166.86, 204.16, 204.30; IR (acetone)  $\nu$  2953, 2917, 2851, 1715, 1700, 1610, 1478, 1440, 1356, 1269, 1206, 1108, 1018, 841, 752, 707  $\text{cm}^{-1}$ .  $R_f$  (3/1 Hex/EtOAc) = 0.35.  $[\alpha]_D = -12.1^\circ$ , ( $c = 0.75$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

**1 $\beta$ -(6-Fenyl-2,2-diacetylidan-5-yl)-1,2-dideoxy-3,5-di-*O*-(4-toluoyl)-D-ribofuranosa (6b $\beta$ ).** Do roztoku 1 $\beta$ -fenylethynyl-1,2-dideoxy-3,5-di-*O*-(4-toluoyl)-D-ribofuranosy **3 $\beta$**  (0.2 mmol, 0.09 g) v suchém CH<sub>3</sub>CN (4.5 ml) byl přidán RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (0.01 mmol, 0.0185 g) a diyn **4b** (0.3 mmol, 0.0624 g). Reakční směs byla míchána v mikrovlnném reaktoru po dobu 1 hodiny při 180 °C. Potom bylo odpařeno rozpouštědlo a odparek rozdělen kolonovou chromatografií na silikagelu (3/1 Hex/EtOAc). Bylo získáno 0.015 g (12 %) nažloutlé olejové látky **6b $\beta$** .

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, Me<sub>4</sub>Si)  $\delta$  1.69 (s, 3H), 1.72 (s, 3H), 1.97 (s, 3H), 2.03 (s, 3H), 1.90-2.10 (m, 2H), 2.30-2.44 (m, 1H), 3.19-3.34 (m, 4H), 3.44 (d,  $J = 16.9$  Hz, 1H), 4.28 (dd,  $J = 11.8, 4.7$  Hz, 1H), 4.39 (dd,  $J = 11.8, 5.9$  Hz, 1H), 4.75 (dd,  $J = 5.6, 2.6$  Hz, 1H), 5.32 (ddd,  $J = 9.9, 4.1, 2.6$  Hz, 1H), 5.42 (apparent t,  $J = 7.3$  Hz, 1H), 6.86 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 6.89 (s, 1H), 6.99 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 7.10-7.20 (m, 5H), 7.81 (s, 1H), 8.03 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 8.07 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, Me<sub>4</sub>Si)  $\delta$  22.06, 22.09, 26.57, 26.72, 38.17, 38.33, 41.55, 65.56, 75.67, 77.89, 78.55, 83.52, 123.18, 126.85, 127.97, 128.58 (overlapped), 129.19, 130.06, 130.15, 130.32, 130.78, 139.96, 140.43, 140.51, 140.85, 142.42, 144.09, 144.63, 166.59, 166.80, 204.27, 204.34; IR (acetone)  $\nu$  2926, 2853, 1723, 1710, 1704, 1612, 1441, 1359, 1270, 1207, 1178, 1106, 1017, 754, 703 cm<sup>-1</sup>.  $R_f$  (3/1 Hex/EtOAc) = 0.35.  $[\alpha]_D = -35.9^\circ$  (c = 1.23, CHCl<sub>3</sub>).

**1 $\alpha$ -(6-Fenylindanyl)-1,2-dideoxy-3,5-di-*O*-(4-toluoyl)-D-ribofuranosa (6c $\alpha$ ).** Do roztoku 1 $\alpha$ -fenylethynyl-1,2-dideoxy-3,5-di-*O*-(4-toluoyl)-D-ribofuranosy **3 $\alpha$**  (0.2 mmol, 0.09 g) v suchém CH<sub>3</sub>CN (4.5 ml) byl přidán RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (0.01 mmol, 0.0185 g) a diyn **4c** (0.4 mmol, 0.036 g). Reakční směs byla míchána v mikrovlnném reaktoru po dobu 1 hodiny při 180 °C. Potom bylo odpařeno rozpouštědlo a odparek rozdělen kolonovou chromatografií na silikagelu (3/1 Hex/EtOAc). Bylo získáno 0.016 g (15 %) nažloutlé olejové látky **6c $\alpha$** .

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, Me<sub>4</sub>Si)  $\delta$  1.77-1.87 (m, 2H), 1.97 (s, 3H), 1.999 (s, 3H), 2.07-2.21 (m, 2H), 2.66-2.71 (m, 4H), 4.19-4.23 (m, 1H), 4.64 (dd,  $J = 11.7, 4.4$  Hz, 1H), 4.70 (dd,  $J = 11.7, 4.4$  Hz, 1H), 5.45-5.49 (m, 1H), 5.51-5.53 (m, 1H), 6.88-6.91 (m, 7H), 7.04 (s, 1H), 7.29-7.31 (m, 2H), 7.81 (s, 1H), 7.94 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 8.21 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, Me<sub>4</sub>Si)  $\delta$  22.03, 22.07, 33.51, 33.57, 42.95, 65.61, 78.22, 78.91, 83.52, 122.98, 126.50, 127.95, 129.23, 129.93, 130.04 (2x),

130.52 (2x), 130.76 (2x), 130.88 (2x), 137.47, 140.31, 142.93, 144.12, 144.18, 144.30, 144.79, 166.43, 166.84; IR (acetone)  $\nu$  3026, 2952, 2922, 2848, 1719, 1611, 1455, 1373, 1265, 1174, 1100, 1018, 750, 698  $\text{cm}^{-1}$ .  $R_f$  (3/1 Hex/EtOAc) = 0.71.  $[\alpha]_D = -17.5^\circ$ , ( $c = 0.80$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

**1 $\beta$ -(6-Fenylindanyl)-1,2-dideoxy-3,5-di-*O*-(4-toluoyl)-D-ribofuranosa (6c $\beta$ ).** Do roztoku 1 $\beta$ -fenylethynyl-1,2-dideoxy-3,5-di-*O*-(4-toluoyl)-D-ribofuranosy **3 $\beta$**  (0.2 mmol, 0.09 g) v suchém  $\text{CH}_3\text{CN}$  (4,5 ml) byl přidán  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  (0.01 mmol, 0.0185 g) diyn **4c** (0.4 mmol, 0.036 g). Reakční směs byla míchána v mikrovlnném reaktoru po dobu 1 hodiny při 180 °C. Potom bylo odpařeno rozpouštědlo a odparek rozdělen kolonovou chromatografií na silikagelu (3/1 Hex/EtOAc). Bylo získáno 0.041 g (38 %) nažloutlé olejové látky **6c $\beta$** .

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )  $\delta$  1.80-1.88 (m, 2H), 1.98 (s, 6H), 2.09-2.14 (m, 1H), 2.40-2.44 (m, 1H), 2.58-2.82 (m, 4H), 4.28 (dd,  $J = 11.6, 4.8$  Hz, 1H), 4.40 (dd,  $J = 11.6, 4.8$  Hz, 1H), 4.66-4.69 (m, 1H), 5.34-5.37 (m, 1H), 5.44-5.47 (m, 1H), 6.86-7.03 (m, 7H), 7.10-7.14 (m, 1H), 7.26-7.28 (m, 2H), 7.92 (s, 1H), 8.03-8.07 (m, 4H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )  $\delta$  22.07, 26.58, 33.44, 33.51, 36.47, 41.74, 65.65, 77.96, 78.65, 83.28, 123.14, 125.09, 125.50, 126.83, 127.46, 127.74, 130.02 (2x), 130.47 (2x), 130.80 (2x), 130.83 (2x), 139.08, 140.16, 141.23, 142.22, 143.00, 143.93, 144.01, 144.40, 144.43, 145.02, 166.61, 166.83; IR (acetone)  $\nu$  3404, 3065, 3034, 2923, 2850, 1720, 1710, 1609, 1448, 1406, 1372, 1264, 1178, 1102, 1020, 878, 840, 751, 691  $\text{cm}^{-1}$ .  $R_f$  (3/1 Hex/EtOAc) = 0.64.  $[\alpha]_D = -16^\circ$ , ( $c = 0.75$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

## 6. Závěr

Ukázalo se, že cyklotrimerizace za normálních podmínek neprobíhají, ale podařilo se připravit aryldeoxyribosidy působením mikrovlnných podmínek. Výtěžky reakcí nejsou příliš vysoké, což je pravděpodobně zapříčiněno sterickým bráněním trojné vazby.

## 7. Literatura

1. (a) Chopade, P. R.; Louie, J. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2307-2327.
2. Chouraqui, G.; Petit, M.; Phansavath, P.; Aubert, C.; Malacria, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 1413-1421.
3. Kesenheimer, C.; Groth, U. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2507-2510.
4. Saino, N.; Kogure, D.; Okamoto, S. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3065-3067.
5. Shibata, T.; Fujimoto, T.; Yokota, K.; Takagi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8382-8383.
6. Muller, E. *Synthesis* **1974**, 761.
7. McDonald, F. E.; Zhu, H. Y. H.; Holmqvist, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6605-6606.
8. Turek, P.; Katora, M.; Tišlerová, I.; Hocek, M.; Votruba, I.; Císařová, I. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 9224-9233.
9. (a) Bennett, M. A.; Wenger, E. *Organometallics* **1996**, *15*, 5536-5541. (b) Bennett, M. A.; Wenger, E. *Organometallics* **1995**, *14*, 1267-1277. (c) Bennett, M. A.; Hambley, T. W.; Roberts, N. K.; Robertson, G. B. *Organometallics* **1985**, *4*, 1992-2000.
10. Yamamoto, Y.; Saigoku, T.; Ohgai, T.; Nishiyama, H.; Itoh, K. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, 1768-1775.
11. Sato, Y.; Tamura, T.; Mori, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2436-2440.
12. Gevorgyan, V.; Radhakrishnan, U.; Takeda, A.; Rubina, M.; Rubin, M.; Yamamoto, Y. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 2835-2841.
13. Pena, D.; Perez, D.; Guitian, E.; Castedo, L. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 1238-1243.
14. Wu, Q. P.; Simmons, C. *Synthesis* **2004**, 1533-1553.
15. (a) Yokohama, M.; Nomura, M.; Togo, H.; Seki, H. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1996**, 2145-2149. (b) He, W.; Togo, H.; Yokohama, M. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5541-5544. (c) Hainke, S.; Arndt, S.; Seitz, O. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 4233-4238.
16. (a) Chaudhuri, N. C.; Kool, E. T.; *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 1795-1798. (b) Ren, R. X.-F.; Chaudhuri, N. C.; Paris, P. L.; Rumney, S., IV; Kool, E. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7671-7678. (c) Strassler, C.; Davis, N. E.; Kool, E. T. *Helv. Chim. Acta* **1999**, *82*, 2160-2171. (d) Griesang, N.; Richert, C. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 8755-

8758. (e) Aketani, S.; Tanaka, K.; Yamamoto, K.; Ishihama, A.; Cao, H.; Tengeji, A.; Hiraoka, S.; Shiro, M.; Shinoya, M. *J. Med. Chem.* **2002**, *45*, 5594-5603.
17. Novák, P.; Pohl, R.; Katora, M.; Hocek, M. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2051-2054.
18. (a) Franchetti, P.; Cappellacci, L.; Griffantini, M.; Barzi, A.; Nocentini, G.; Yang, H. Y.; O'Connor, A.; Jayaram, H. N.; Carrell, C.; Goldstein, B. M. *J. Med. Chem.* **1995**, *38*, 3829-3837. (b) Walker, J. A.; Liu, W.; Wise, D. S.; Drach, J. C.; Townsend, L. B. *J. Med. Chem.* **1998**, *41*, 1236-1241.
19. Suzuki, K. *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 2175-2178.
20. Greenstein, M.; Monji, T.; Yeung, R.; Maiese, W. M.; White, M. J. *Antimicrob. Agents Chemother.* **1986**, *29*, 861-866.
21. (a) Venanzi, M. *J. Chem. Soc.* **1958**, 719-724. (b) Brandsma, L.; Vasilevsky, S. F.; Verkruijsse, H. D. *Application of Transition Metal Catalysts in Organic Synthesis* Springer, 1998. (c) Jensen, K. A.; Nielsen, P. H.; Pedersen, C. T. *Acta Chem. Scand.* **1963**, *17*, 1115-1125.
22. (a) Kotha, S.; Brahmachary, E. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1359-1365. (b) Kotha, S.; Mohanraja, K.; Durani, S. *S. Chem. Commun.* **2000**, 1910-1911. (c) Oediger, H.; Miller, F. *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 348-351.
23. Wamhoff, H.; Warnecke, H. *ARKIVOC* **2001**, 95-100.



## 8. Poděkování

Na prvním místě bych ráda poděkovala prof. RNDr. Martinu Kotorovi, Csc. za vedení mé práce, všestrannou pomoc a řadu podnětných rad, které významně přispěly k jejímu vypracování. Dále bych chtěla poděkovat Mgr. Petrovi Novákovi a celému kolektivu laboratoří č.142 a 18 za konzultaci, pomoc v mé práci a tvůrčí atmosféru.

Ráda bych poděkovala i Mgr. Ivě Rudovské, PhD. za měření NMR, dále RNDr. Martinu Štíchovi za měření EI-MS a HR-MS a RNDr. Stanislavu Hilgardovi, Csc. za měření IR.

Tento projekt byl podpořen granty 1M6138896301 (Centrum pro nová antivirotika a antineoplastika MŠMT ČR) a GAUK 320/2005/B-CH/PrF.

## 9. Seznam použitých zkratek

Cp	cyklopentadienyl
cod	cyklooktadienyl
d	dublet
dba	dibenzylidenaceton
DCE	dichlorethan
dd	dublet dubletu
DPPE	1,2-bis(difenylfosfino)ethan
DPPF	bisdifenylfosfinoferrocen
dt	dublet tripletu
Et	ethyl
Hz	hertz
IPr	1,3-bis(2,6-diisopropylfenyl)imidazol-2-yliden
<i>J</i>	interakční konstanta
L	obecně ligand
m	obecně multiplet
Me	methyl
(S,S)-MeDUPHOS	1,2-bis(2,5-dimethylfosfolano)benzen
NMR	nukleární magnetická rezonance
OAc	acetát
Ph	fenyl
s	singlet
$\delta$	chemický posun
t	triplet
THF	tetrahydrofuran
v	vlnočet