Sc(OTf)₃/Bis(oxazoline)复合物催化的 2-芳基-1,3-茛二酮与 2-乙烯基
吲哚的不对称 Diels-Alder 反应: 高效构建四氢吡唑螺茛酮衍生物谭芬^a 陈加荣^a 王萍^{*,b} 肖文精^{*,a}^(a) 华中师范大学 农药与化学生物学教育部重点实验室和化学学院 武汉 430079^(b) 湖北中医药大学 药学院 武汉 430065

摘要 报道了 Sc(OTf)₃/Bis(oxazoline)复合物催化的 2-芳基-1,3-茛二酮与 2-乙烯基吲哚的不对称 Diels-Alder 反应, 简便、高效的构建了一系列手性四氢吡唑螺茛酮衍生物。通过考察不同的金属盐和手性配体、溶剂、温度等因素对反应的影响, 获得了优良的收率(up to 92% yield)和优异的对映选择性(up to 94% ee)。该反应条件温和, 具有宽广的底物适用范围和较好的官能团兼容性。

关键词 Diels-Alder 反应; 不对称合成; Lewis 酸催化; 1,3-茛二酮; 四氢吡唑

Asymmetric Diels-Alder Reaction of 2-Arylidene-1,3-indanediones with
2-Vinylindoles Catalyzed by a Sc(OTf)₃/Bis(oxazoline) Complex: Enantiose-
lective Synthesis of Tetrahydrocarbazole Spiro Indanedione DerivativesTan, Fen^a Chen, Jiarong^a Wang, Ping^{*,b} Xiao, Wenjing^{*,a}^(a) Key Laboratory of Pesticide & Chemical Biology Ministry of Education and College of Chemistry,
Central China Normal University, Wuhan, 430079^(b) College of Pharmacy, Hubei University of Chinese Medicine, Wuhan, 430065

Abstract Spirocyclic scaffolds are prevalent in numerous naturally occurring products and pharmaceuticals, which exhibit important biological and pharmacological activities. In this communication, a Sc(OTf)₃/Bis(oxazoline) complex catalyzed asymmetric Diels-Alder reaction of 2-arylidene-1,3-indanediones with 2-vinylindoles has been developed. The reaction provides a convenient and practical approach to biologically useful and synthetically important spiro-tetrahydrocarbazoles in good yields with high enantioselectivities (16 examples, up to 92% yield, 94% ee). A representative procedure for this asymmetric Diels-Alder reaction is described below: Sc(OTf)₃ (0.02 mmol) and chiral tridentate diphenyl-pybox ligand **IV** (0.02 mmol) were dissolved in toluene (1.5 mL) and stirred for 30 minutes at room temperature. 2-Arylidene-1,3-indanediones (0.20 mmol) was added to the above-mentioned solution and stirred at 5 °C for another 30 minutes. The solution of 2-vinylindoles (0.20 mmol) in toluene (0.5 mL) was then added to the reaction system and the mixture was stirred until the complete consumption of substrates (as monitored by TLC). The reaction mixture was purified directly by flash column chromatography on silica gel (petroleum ether/ethyl acetate=15 : 1~10 : 1) to give the corresponding products.

Keywords Diels-Alder reaction; asymmetric synthesis; Lewis acid catalysis; 1,3-indanedione; tetrahydrocarbazole

1 引言

螺环骨架广泛存在于许多具有重要生物、药理活性的天然产物和药物分子中^[1]。其中, 含有吲哚骨架的螺环衍生物尤为重要^[2,3], 其催化不对称合成一直吸引着化学工作者的研究兴趣^[4], Diels-Alder 反应作为有效的构建分子复杂性的手段之一, 经常被用来合成该类化合物。2011 年, Barbas 小组^[4d]发展了 3-乙烯基吲哚与 3-烯基氧化吲哚的不对称 Diels-Alder 反应, 在 C₂-对称的双

硫脲催化剂的作用下, 高效地合成了结构多样的氧化吲哚螺四氢吡唑衍生物。同年, Melchiorre 小组^[4d]实现了手性二级胺催化的原位产生的杂环邻醌二甲烷与缺电子烯烃的对映选择性的 Diels-Alder 反应, 通过该反应可以简便、直接地构建螺环多环吲哚衍生物。此后不久, 该小组^[4d]实现了通过不对称的串联 Diels-Alder/cross-benzoin 反应来构建复杂的四氢吡唑衍生物。2012 年, 四川大学的陈应春^[4k]通过使用手性二级胺作为催化剂, 发展了 2-甲基-3-吲哚甲醇在酸性条件下与 α,β-不饱和

* E-mail: wxiao@mail.ccnu.edu.cn; Fax: 0086-027-67862041

Received April 1, 2014; published May 7, 2014.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21072069, 21002036, 21232003, and 21202053) and the National Basic Research Program of China (973 program, 2011CB808600).

项目受国家自然科学基金(Nos. 21072069, 21002036, 21232003 和 21202053)与 973 计划(2011CB808600)资助。

醛的不对称 Diels-Alder 反应, 以极高的立体选择性得到了高度官能化的四氢呋喃衍生物. 另一方面, 1,3-茚二酮衍生物也表现出重要的生物活性, 例如抗凝血^[5], 抗病菌^[6]和抗氧化^[7]作用, 同时也可以作为有效的依赖性激酶抑制剂^[8]. 此外, 作为重要的有机合成中间体, 2-芳基-1,3-茚二酮^[9]被广泛应用于不对称环加成反应中, 例如 [2+1]^[10]和 [3+2]^[11]环加成反应. 然而, 该化合物参与的 Diels-Alder 环加成反应^[12]却很少被报道.

基于我们小组前期的工作^[13], 我们拟将两个或多个优势骨架结合起来合成结构新颖的杂环化合物. 考虑到四氢呋喃和 1,3-茚二酮的显著生物活性, 我们设想 2-芳基-1,3-茚二酮与 2-乙烯基吲哚的不对称 Diels-Alder 反应将会提供一条非常有效的途径直接构建四氢呋喃螺茚酮衍生物(图 1). 我们期望利用手性的 $\text{Sc}(\text{OTf})_3/\text{Bis}(\text{oxazoline})$ 复合物来实现该反应的立体选择性控制. 本文报道我们实验探索所获得的一些初步研究结果.

图 1 2-芳基-1,3-茚二酮与 2-乙烯基吲哚的不对称 Diels-Alder 反应
Figure 1 Asymmetric Diels-Alder reaction of 2-arylidene-1,3-indanediones with 2-vinylindoles

2 结果与讨论

2.1 金属盐 and 手性配体对反应的影响

我们选用 2-苯基-1,3-茚二酮 **1a** 和 *N*-苄基-2-乙烯基吲哚 **2a** 作为模型底物对反应的设想进行初步尝试. 首先以手性亚砷-席夫碱 **I**^[14] 为配体, 我们考察了几种金属盐, 发现 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 的催化效果最佳(表 1, Entry 4), 而 $\text{Zn}(\text{OTf})_2$, $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ 和 $\text{Mg}(\text{OTf})_2$ 等金属盐的效果却不理想(表 1, Entries 1~3). 为了进一步提高反应效率, 我们以 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 为催化剂前体, 筛选了各种手性配体 **II**~**VIII**^[15], 从表中结果可以看出吡啶桥联的二苯基双噁唑啉配体 **IV** 的效果优越于其它双齿或三齿双噁唑啉配体 **I**~**III** 和 **V**~**VIII** (表 1, Entry 7 vs. Entries 4~6 & 8~11). 当催化剂和配体的用量增加到 10 mol% 时, 反应的对映选择性可以提升至 76% (表 1, Entry 12).

2.2 其它反应条件的优化

建立了催化体系后, 我们紧接着探讨了反应的其它参数. 从表 2 中我们可以看出, 溶剂对反应的效果并没有明显的影响, 甲苯仍然给出最好的结果(表 2, Entry 1 vs. Entries 2~6). 对底物的物质的量比进行研究, 我们发现当两者比例为 1:1 时, 能以 77% 的分离收率和

表 1 各种金属盐和手性配体的筛选^a
Table 1 Screening of metal salts and chiral ligands

Entry	Metal salt	Ligand	t/h	Yield ^b /%	ee ^c /%
1	$\text{Zn}(\text{OTf})_2$	I	48	43	3
2	$\text{Cu}(\text{OTf})_2$	I	48	30	1
3	$\text{Mg}(\text{OTf})_2$	I	48	25	2
4	$\text{Sc}(\text{OTf})_3$	I	48	86	39
5	$\text{Sc}(\text{OTf})_3$	II	48	81	0
6	$\text{Sc}(\text{OTf})_3$	III	48	91	0
7	$\text{Sc}(\text{OTf})_3$	IV	48	78	61
8	$\text{Sc}(\text{OTf})_3$	V	48	71	4
9	$\text{Sc}(\text{OTf})_3$	VI	48	44	4
10	$\text{Sc}(\text{OTf})_3$	VII	48	40	2
11	$\text{Sc}(\text{OTf})_3$	VIII	48	69	2
12 ^d	$\text{Sc}(\text{OTf})_3$	IV	40	74	76

^a Unless otherwise noted, reactions were carried out with **1a** (0.20 mmol), **2a** (0.30 mmol), metal salt (5 mol%), ligand (6 mol%) in toluene (2.0 mL) at -5°C ; ^b Yield of isolated product after chromatography; ^c Determined by HPLC analysis on a chiral stationary phase; ^d $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ (10 mol%) and **IV** (10 mol%) were used.

80%的对映选择性得到目标产物(表 2, Entry 8 vs. Entries 9~10). 继续优化反应浓度和温度(表 2, Entries 11~14), 我们得到了反应的最佳条件, 此时能获得 77%的分离收率和 84%的对映选择性(表 2, Entry 14).

表 2 反应条件的优化^a

Table 2 Optimization of reaction conditions

Entry	Solvent	X	t/h	Yield ^b /%	ee ^c /%
1	Toluene	0.1	40	74	76
2	Xylenes	0.1	48	57	59
3	CH ₂ Cl ₂	0.1	24	59	58
4	CHCl ₃	0.1	24	51	47
5	Cl(CH ₂) ₂ Cl	0.1	24	51	57
6	Et ₂ O	0.1	48	28	45
7	CH ₃ CN	0.1	48	86	50
8 ^d	Toluene	0.1	48	77	80
9 ^e	Toluene	0.1	48	72	75
10 ^f	Toluene	0.1	48	65	67
11 ^d	Toluene	0.2	48	76	79
12 ^d	Toluene	0.05	48	64	67
13 ^{d,g}	Toluene	0.1	48	76	75
14 ^{d,h}	Toluene	0.1	48	77	84

^a Unless otherwise noted, the reaction was carried out with **1a** (0.20 mmol), **2a** (0.30 mmol), Sc(OTf)₃ (10 mol%) and ligand **IV** (10 mol%) in solvent (2.0 mL) at -5 °C; ^b Yield of isolated product after chromatography; ^c Determined by HPLC analysis on a chiral stationary phase. ^d **1a**/**2a**=1:1; ^e **1a**/**2a**=1:1.2; ^f **1a**/**2a**=1.2:1; ^g The reaction was conducted at 0 °C; ^h The reaction was conducted at 5 °C.

2.3 底物的普适性考察

确立了反应条件后, 我们对该不对称[4+2]环加成反应的普适性进行了考察, 结果如表 3 所示. 2-芳基-1,3-茚二酮芳环上的取代基对反应的影响不大, 无论是吸电子还是给电子基取代的底物, 在该催化体系下都能表现出良好的反应活性, 能够以 63%~92%的收率和 62%~94%的对映选择性得到相应的目标化合物(表 3, Entries 2~9). 需要指出的是, 可能是由于位阻的影响, 邻甲氧基取代的底物只能给出很低的对映选择性(18%, 表 3, Entry 10). 对于脂肪族取代的底物 **1k**, 反应的效果也不是十分理想(表 3, Entry 11). 值得注意的是, 噻吩取代的

底物 **1l** 同样也能很好的适用于该不对称过程, 能够给出较好的结果(表 3, Entry 12). 为了验证反应的普适性, 我们进一步探索了 2-乙烯基吲哚的官能团兼容性. 令我们高兴的是, 当使用 5-甲基和 5-甲氧基取代的底物时, 均能以良好的收率(71%~74%)和较高的对映选择性(83%~90%)得到相应的环加成产物(表 3, Entries 13~14). 5-溴取代的 2-乙烯基吲哚也能参与该反应, 其对映选择性可以高达 88%(表 3, Entry 15). 为了提高反应的速率, 我们选用更富电子的 3,5-二甲氧基-苄基保护的 2-乙烯基吲哚作为反应底物, 反应在 0 °C 时, 能以 88%的收率分离得到相应的产物 **3ae**, 而对映选择性略有降低(70%, 表 3, Entry 16).

表 3 底物拓展^a

Table 3 Substrate scope of reaction

Entry	R ¹	R ² , R ³	t/d	Yield ^b /%	ee ^c /%
1	Ph (1a)	H, Bn (2a)	2	77 (3aa)	84
2	4-F-C ₆ H ₄ (1b)	H, Bn (2a)	5	89 (3ba)	85
3	4-Cl-C ₆ H ₄ (1c)	5-MeO, Bn (2c)	5	84 (3cc)	86
4	4-Br-C ₆ H ₄ (1d)	5-MeO, Bn (2c)	4.5	92 (3dc)	90
5	4-NO ₂ -C ₆ H ₄ (1e)	H, Bn (2a)	4	74 (3ea)	62
6	4-CF ₃ -C ₆ H ₄ (1f)	5-MeO, Bn (2c)	5	63 (3fc)	85
7	4-Me-C ₆ H ₄ (1g)	5-MeO, Bn (2c)	5	81 (3gc)	94
8	4-MeO-C ₆ H ₄ (1h)	5-MeO, Bn (2c)	5	70 (3hc)	87
9	3-MeO-C ₆ H ₄ (1i)	5-MeO, Bn (2c)	4.5	87 (3ic)	78
10	2-MeO-C ₆ H ₄ (1j)	5-MeO, Bn (2c)	4.5	77 (3jc)	18
11	Styryl (1k)	H, Bn (2a)	5	32 (3ka)	38
12	Thienyl (1l)	5-MeO, Bn (2c)	6	54 (3lc)	82
13	Ph	5-Me, Bn (2b)	5	74 (3ab)	83
14	Ph	5-MeO, Bn (2c)	5	71 (3ac)	90
15	Ph	5-Br, Bn (2d)	5.5	33 (3ad)	88
16 ^d	Ph	H, 3,5-(MeO) ₂ C ₆ H ₃ CH ₂ (2e)	2	88 (3ae)	70

^a Unless otherwise noted, the reaction was carried out with **1** (0.20 mmol), **2** (0.20 mmol), Sc(OTf)₃ (10 mol%) and ligand **IV** (10 mol%) in toluene (2.0 mL) at 5 °C for 2~6 days; ^b Yield of isolated product after chromatography; ^c Determined by HPLC analysis on a chiral stationary phase; ^d The reaction was conducted at 0 °C.

2.4 放大量反应研究

为了说明该环加成过程的实用性,我们对模型反应进行了大量的研究. 当 4 mmol 的 2-苯基-1,3-茚二酮 **1a** 与 4 mmol 的 *N*-苄基-2-乙烯基吲哚 **2a** 在催化剂用量降低至 5 mol% 时, 我们能以 77% 的收率分离得到目标产物 **3aa**, 反应的对映选择性不受影响(80% ee, 图 2).

图 2 放大量反应制备 **3aa**Figure 2 A gram-scale reaction for the synthesis of **3aa**

3 结论

我们成功地发展了 2-芳基-1,3-茚二酮与 2-乙烯基吲哚在 Sc(OTf)₃/Bis(oxazoline)复合物催化下的不对称 Diels-Alder 环加成反应, 为手性四氢吡唑螺茚酮衍生物的高效、高对映选择性构建提供了一条简便、实用的途径(up to 92% yield, 94% ee). 该反应条件温和, 具有宽广的底物适用范围和良好的官能团兼容性.

4 实验部分

Sc(OTf)₃/Bis(oxazoline)复合物催化的 2-芳基-1,3-茚二酮与 2-乙烯基吲哚的不对称 Diels-Alder 反应高效构建四氢吡唑螺茚酮衍生物的实验方法: 在干燥的 Schlenk 管中, 将金属催化剂 Sc(OTf)₃ (0.02 mmol) 和手性配体 IV (0.02 mmol) 溶于已纯化的甲苯(1.5 mL), 室温下搅拌 30 min 后加入 2-芳基-1,3-茚二酮(0.20 mmol). 体系移至 5 °C 的低温反应器中继续搅拌 30 min, 然后加入 0.5 mL 的 2-乙烯基吲哚的甲苯溶液(注意: 反应必须在氮气保护下进行). TLC 跟踪反应直至完全后, 将反应体系直接通过柱层析分离(石油醚: 乙酸乙酯 = 15 : 1 ~ 10 : 1)即可得到相应的不对称环加成反应产物.

References

- [1] For recent reviews, see: (a) Clive, D. L. J.; Yu, M.; Wang, J.; Yeh, V. S. C.; Kang, S. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4483. (b) Galliford, C. V.; Scheidt, K. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8748. (c) Mille-maggi, A.; Taylor, R. J. K. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 4527. (d) Yu, J.; Shi, F.; Gong, L.-Z. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 1156. (e) Rios, R. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1060. (f) Franz, A. K.; Hanhan, N. V.; Ball-Jones, N. R. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 540.
- [2] For selected recent examples, see: (a) Yip, K.-T.; Zhu, N.-Y.; Yang, D. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1911. (b) Girgis, A. S. *Eur. J. Med. Chem.* **2009**, *44*, 91. (c) Sirasani, G.; Andrade, R. B. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2085. (d) Cheng, L.; Liu, L.; Jia, H.; Wang, D.; Chen, Y.-J. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 4650. (e) Li, B.; Zhou, R.; He, G.; Guo, L.; Huang, W. *Acta Chim. Sinica* **2013**, *71*, 1396. (李博, 周锐, 何谷, 郭丽, 黄维, 化学学报, **2013**, *71*, 1396.) For chapters and selected reviews, see: (f) *Indoles*, Ed.: Sundberg, R. J., Academic Press, San Diego, CA, **1996**. (g) Kleeman, A.; Engel, J.; Kutscher, B.; Reichert, D. *Pharmaceutical Substances*, 4th ed., Thieme, New York, **2001**. (h) Dewick, P. M. *Medicinal Natural Products: A Biosynthetic Approach*, 2nd ed., Wiley, New York, **2002**. (i) Fattorusso, E.; Scafati, O. T. *Modern Alkaloids*, WILEY-VCH, Weinheim, **2008**. (j) Knölker, H. J.; Reddy, K. R. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4303. (k) Cacchi, S.; Fabrizi, G. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2873.
- [3] (a) Wang, Y.; Ding, K. *Chin. J. Org. Chem.* **2001**, *21*, 763. (王以, 丁奎岭, 有机化学, **2001**, *21*, 763.) (b) Zeni, G.; Larock, R. C. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2285. (c) Sheng, Y.-F.; Zhang, A.-J.; Zheng, X.-J.; You, S.-L. *Chin. J. Org. Chem.* **2008**, *28*, 605. (盛益飞, 张安将, 郑晓建, 游书力, 有机化学, **2008**, *28*, 605.) (d) Bandini, M.; Eichholzer, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9608.
- [4] Selected recent examples for the asymmetric synthesis of tetrahydrocarbazoles, see: (a) Gioia, C.; Hauville, A.; Bernardi, L.; Fini, F.; Ricci, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9236. (b) Jones, S. B.; Simmons, B.; MacMillan, D. W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13606. (c) Bandini, M.; Eichholzer, A.; Gualandi, A.; Quinto, T.; Savoia, D. *ChemCatChem* **2010**, *2*, 661. (d) Tan, B.; Hernández-Torres, G.; Barbas III, C. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12354. (e) Müller, S.; Webber, M. J.; List, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18534. (f) Liu, Y.; Nappi, M.; Arceo, E.; Vera, S.; Melchiorre, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15212. (g) Cai, Q.; Zheng, C.; Zhang, J.-W.; You, S.-L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8665. (h) Cai, Q.; You, S.-L. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3040. (i) Wu, Q.-F.; Zheng, C.; You, S.-L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1680. (j) Liu, Y.; Nappi, M.; Escudero-Adán, E. C.; Melchiorre, P. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1310. (k) Xiao, Y.-C.; Zhou, Q.-Q.; Dong, L.; Liu, T.-Y.; Chen, Y.-C. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5940. (l) Bandini, M.; Bottoni, A.; Chiarucci, M.; Cera, G.; Miscione, G. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20690.
- [5] Murdock, K. C. *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 845.
- [6] (a) Khordorkovsky, V.; Mazor, R. A.; Ellern, A. *Acta Crystallogr.* **1996**, *C52*, 2878. (b) Schwartz, H.; Mazor, R.; Khordorkovsky, V.; Shapiro, L.; Klug, J. T.; Kovalev, E.; Meshulam, G.; Berkovic, G.; Kotler, Z.; Efrima, S. *J. Phys. Chem.* **2001**, *105*, 5914.
- [7] Nishiyama, T.; Shiotsu, S.; Tsujita, H. *Polym. Degrad. Stab.* **2002**, *76*, 435.
- [8] (a) Nugiel, D.; Etzkorn, A.; Vidwans, A.; Benfield, P.; Bosclair, M.; Burton, C.; Cox, S.; Czerniak, M.; Doleniak, D.; Seitz, S. *J. Med. Chem.* **2001**, *44*, 1334. (b) Nugiel, D.; Vidwans, A.; Etzkorn, A.; Rossi, K.; Benfield, P.; Burton, C.; Cox, S.; Czerniak, M.; Doleniak, D.; Seitz, S. *J. Med. Chem.* **2002**, *45*, 5224.
- [9] For preparation of 2-arylidene-1,3-indanediones, please see: (a) Inayama, S.; Mamoto, K.; Shibata, T.; Hirose, T. *J. Med. Chem.* **1976**, *19*, 433. (b) Wu, D. Y.; Ren, Z. J.; Cao, W. G.; Tong, W. Q. *Synth. Commun.* **2005**, *35*, 3157. (c) Sarvesh, P. K.; Nizamuddin, K. *Arch. Pharm. Chem. Life Sci.* **2008**, *341*, 418.
- [10] For the asymmetric epoxidation, see: (a) Russo, A.; Lattanzi, A. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 2633. For the asymmetric cyclopropanation, see: (b) Russo, A.; Meninno, S.; Tedesco, C.; Lattanzi, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 5096.
- [11] Hua, F.-L.; Wei, Y.; Shi, M. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 7911.
- [12] (a) Ramachary, D. B.; Anebuselvy, K.; Chowdari, N. S.; Barbas III, C. F. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5838. For an asymmetric [2+2+2] annulation, see: (b) Kuan, H.-H.; Chien, C.-H.; Chen, K. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2880. For a non-asymmetric [4+2] cycloaddition, see: (c) Li, E.-Q.; Huang, Y.; Liang, L.; Xie, P.-Z. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 3138.
- [13] (a) Lu, H.-H.; Liu, H.; Wu, W.; Wang, X.-F.; Lu, L.-Q.; Xiao, W.-J. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2742. (b) Wang, X.-F.; Hua, Q.-L.; Cheng, Y.; An, X.-L.; Yang, Q.-Q.; Chen, J.-R.; Xiao, W.-J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8379. (c) Wang, X.-F.; Cao, Y.-J.; Cheng, H.-G.; Chen, J.-R.; Xiao, W.-J. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1140. (d) Zhu, X.-Y.; An, X.-L.; Li, C.-F.; Zhang, F.-G.; Hua, Q.-L.; Chen, J.-R.; Xiao, W.-J. *ChemCatChem* **2011**, *3*, 679. (e) Cao, Y.-J.; Cheng, H.-G.; Lu, L.-Q.; Zhang, J.-J.; Cheng, Y.; Chen, J.-R.; Xiao, W.-J. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 617. (f) Tan, F.; Xiao, C.; Cheng, H.-G.; Wu, W.; Ding, K.-R.; Xiao, W.-J. *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 493. (g) Tan, F.; Cheng, H.-G.; Feng, B.; Zou, Y.-Q.; Duan, S.-W.; Chen, J.-R.; Xiao, W.-J. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 2071. (h) Cheng, H.-G.; Lu, L.-Q.; Wang, T.; Yang, Q.-Q.; Liu, X.-P.; Li, Y.; Deng, Q.-H.; Chen, J.-R.; Xiao, W.-J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3250. (i) Tan, F.; Lu,

- L.-Q.; Yang, Q.-Q.; Guo, W.; Bian, Q.; Chen, J.-R.; Xiao, W.-J. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3415.
- [14] Cheng, H.-G.; Lu, L.-Q.; Wang, T.; Chen, J.-R.; Xiao, W.-J. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5596.
- [15] For selected reviews on the applications of chiral bis(oxazoline)

ligands in asymmetric catalysis, see: (a) Johnson, J. S.; Evans, D. A. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 325. (b) Desimoni, G.; Faita, G.; Jørgensen, K. A. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3561. (c) Hargaden, G. C.; Guiry, P. J. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2505. (d) Desimoni, G.; Faita, G.; Jørgensen, K. A. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, PR284.

(Cheng, B.; Fan, Y.)