氮杂环卡宾催化烯酮与氰基查尔酮的[4+2]不对称环加成反应

孙利辉 梁志钦 叶松*

(北京分子科学国家实验室 中国科学院分子识别与功能重点实验室 中国科学院化学研究所 北京 100190)

摘要 报道了氮杂环卡宾催化烯酮与氰基查尔酮的[4+2]不对称环加成反应. 通过 *L*-焦谷氨酸衍生的大位阻卡宾催化烯酮与氰基查尔酮反应, 以良好的产率、良好的顺反选择性和优良的对映选择性得到相应的手性多取代二氢吡喃酮类化合物.

关键词 氮杂环卡宾; [4+2]环化反应; 不对称催化; 二氢吡喃酮

Asymmetric *N*-Heterocyclic Carbene-catalyzed [4+2] Cycloaddition of Ketenes with α -cyanochalcones

Sun, Lihui Liang, Zhiqin Ye, Song*

(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, CAS Key Laboratory of Molecular Recognition and Function, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract The *N*-heterocyclic carbene (NHC)-catalyzed enantioselective cycloaddition reactions of ketenes are powerful methods for the synthesis of chiral heterocycles. Followed by the previous reported NHC-catalyzed [2+2] and [4+2] cycloaddition of ketenes with imines, ketones and various heterodienes, the NHC-catalyzed enantioselective [4+2] cycloaddition of ketenes with α -cyanochalcones was investigated in this paper. In the presence of the bulky *N*-heterocyclic carbene derived from *L*-pyrogutamic acid, the reaction of ketenes with α -cyanochalcones went smoothly, giving the corresponding chiral multisubstituted dihydropyranones in good yields with good diastereoselectivities and high enantioselectivities. Initially, several NHCs derived from *L*-pyrogutamic acids were screened for the reaction. The NHC **4b** with bulky *tert*-butylsilyl group and *N*-isopropylphenyl performed better than others. The reaction catalyzed by NHCs **4c**~**4d** with a free hydroxyl group gave the dihydropyranones with reversed diastereoselectivity but decreased enantioselectivity. The reaction went well in THF, toluene, dichloromethane or ether, while the one in toluene showed best results. Better yield was reached when the reaction was carried out at 0 or -20 °C. Under optimized reaction conditions, a variety of aryl(alkyl)ketenes were investigated for the reaction. It was found that both electron-donating and electron-withdrawing groups in the aryl(alkyl)ketene are tolerable for the reaction. The one with electron-withdrawing substituent gave the product in better yield and diastereoselectivity, while the one with electron-donating substituent resulted in better enantioselectivity. The alkyl chain of the ketenes could be ethyl, *n*-propyl and *n*-butyl. All the α -cyanochalcones with *para*-, *meta*- or *ortho*-substituent went well for the reaction. The absolute configuration of resulted dihydropyranone **3e** was established by the X-ray analysis of its crystal. The reaction is proposed to initialize with the addition of NHC to ketenes to give the enolate **I**. The adduct **II** is formed from enolate **I** and α -cyanochalcone via stepwise Michael addition and cyclization or simultaneous Diels-Alder reaction. The elimination of NHC from adduct **II** gives final dihydropyranone **3**.

Keywords *N*-heterocyclic carbenes; [4+2] cycloaddition; asymmetric catalysis; dihydropyranones

1 引言

近年来, 氮杂环卡宾作为一类小分子催化剂, 发展迅速, 成就瞩目^[1]. 环状化合物在有机合成及生物活性分子中应用广泛. 氮杂环卡宾催化环化反应也取得了许多成功, 如卡宾催化烯醛与醛及亚胺的[3+2]环化^[2]、与硝酮等的[3+3]环化^[3]、与不饱和酮[3+2]环化^[4]、与杂二烯[2+4]环化^[5]等反应. 卡宾催化卤代醛^[6]、炔醛^[7]、卤代不饱和醛^[8]、不饱和酰卤^[9]、酯^[10]、不饱和酯^[11]及碳-

碳不饱和键^[12]等的环化反应也有不少报道.

2008年, 我们及 Smith 等^[13]都独立发现了卡宾催化烯酮与亚胺的[2+2]环化反应, 高对映选择性合成 β -内酰胺类化合物. 随后, 我们成功实现了卡宾催化烯酮与氧杂二烯、氮杂二烯、酰基偶氮、菲醌、邻亚甲基苯醌、3-亚甲基吡啶酮及酰基香豆素等化合物[4+2]形式上环加成反应, 高对映选择性得到多种六元杂环化合物(图 1)^[14].

二氢吡喃酮化合物存在多种生物活性分子, 对映选择性合成手性多取代二氢吡喃酮类化合物具有重要意

* E-mail: songye@iccas.ac.cn; Tel.: 0086-010-62641156; Fax: 0086-010-62554449

Received April 28, 2014; published June 27, 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 (No. 21272237).

项目受国家自然科学基金(No. 21272237)资助.

图1 氮杂环卡宾催化烯酮与杂二烯[4+2]环加成反应合成六元杂环

Figure 1 NHC-catalyzed [4+2] cycloaddition of ketenes with heterodienes

义^[15]. 在实现卡宾催化烯酮与酯基取代的氧杂二烯的[4+2]反应的基础上, 我们拟将反应进一步扩展到非酯基取代的氧杂二烯. 本文报道氮杂环卡宾催化烯酮与氰基查尔酮的[4+2]不对称环加成反应.

2 结果与讨论

2.1 反应条件优化

首先, 我们对 α -氰基查尔酮与烯酮反应进行催化剂筛选(表 1). *L*-焦谷氨酸衍生的卡宾前体盐 **4a** 在碳酸铯作用下室温反应 30 min 生成卡宾, 随后加入底物烯酮 **1a** 和杂二烯 **2a** 室温反应. 该反应可以高产率得到相应的[4+2]环加成产物 **3a**, 但非对映选择性很不理想, 对映选择性也较差(Entry 1). 使用 2-异丙基苯取代的卡宾催化剂 **4b**, 反应的对映选择性有较大的提高, 但非对映选择性没有改善(Entry 2). 使用带自由羟基的卡宾催化剂 **4c~4f** 时, 反应的非对映选择性发生了反转, 主要生成反式的产物, 但非对映选择性和对映选择性依然不理想(Entries 3~6).

进一步的实验表明, 反应体系中碱的用量对反应有明显影响. 当采用相对较少的碳酸铯(12 mol%催化剂前体 **4b**, 10 mol% Cs_2CO_3)时, 反应的对映选择性提高到 85% *ee* (表 2, Entry 1). 其它的无机碱(NaOAc)和有机碱(DMAP, DABCO, NEt_3 , DBU)也能较好的促进卡宾生成, 催化该反应, 但反应的产率及对映选择性稍差(Entries 2~6). 溶剂筛选实验表明, 反应在四氢呋喃、甲苯、二氯甲烷及乙醚中均能较好进行, 其中甲苯相对较优(Entries 7~9). 最后我们对反应温度进行了考察, 温度从室温降到零度或 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 反应的非对映选择性和对映选择性都有所提高(Entries 10, 11). 但是进一步降低温度至 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 反应的产率明显降低(Entry 12). 因此, 我们确定了反应的优选条件是: 使用卡宾催化剂

表1 氮杂环卡宾催化剂的筛选

Table 1 Screening of NHC catalysts

Entry	4 (Ar ¹ , Ar ² , R) ^a	Yield ^b /%	<i>dr</i> ^c	<i>ee</i> ^d /%
1	4a (Ph, Ph, TBS)	91	2 : 1	32, 65
2	4b (Ph, 2- ⁱ PrC ₆ H ₄ , TBS)	94	2 : 1	75, 77
3	4c (Ph, Ph, H)	95	1 : 3	49, 8
4	4d (3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃ , Ph, H)	95	1 : 2	67, 16
5	4e (3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃ , Bn, H)	95	1 : 2	29, 52
6	4f (3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃ , 2- ⁱ PrC ₆ H ₄ , H)	93	1 : 2	57, 4

^a 氮杂环卡宾前体盐 **4** 和碱 Cs_2CO_3 在室温下反应 30 min 生成卡宾, 随后加入底物反应; ^b 顺反混和物的分离产率; ^c 经粗产物 ¹H NMR (300 MHz)测得的顺/反比例; ^d 顺式产物(在前)或反式产物(在后的) *ee* 值.

前体 **4b**, 以碳酸铯为碱, 在甲苯中室温反应 30 min 生成卡宾, 随后加入烯酮和杂二烯于 0 或 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 反应.

2.2 反应底物的扩展

在取得了优化反应条件后, 我们对反应的底物适用性进行了考察(表 3). 对于氰基查尔酮, 当苯基的对位带有供电子的甲氧基和吸电子的氯原子时, 反应都能够很好的发生; 以良好的顺式分离产率, 中等的顺反选择性和较高的对映选择性得到手性二氢吡喃酮产物(Entries 2, 3). 增大底物的位阻, 在苯环的间位和邻位引入氯原子, 反应的顺反应选择性和对映选择性都有所提高

表2 反应条件的优化^a

Table 2 Optimization of reaction conditions

Entry	Base	Solvent	Temp.	Yield/%	dr	ee/%
1	Cs ₂ CO ₃	THF	r.t.	94	2 : 1	85
2	NaOAc	THF	r.t.	65	2 : 1	76
3	DMAP	THF	r.t.	72	2 : 1	69
4	DABCO	THF	r.t.	63	2 : 1	78
5	NEt ₃	THF	r.t.	61	2 : 1	75
6	DBU	THF	r.t.	85	2 : 1	75
7	Cs ₂ CO ₃	Toluene	r.t.	85	3 : 1	87
8	Cs ₂ CO ₃	CH ₂ Cl ₂	r.t.	84	2 : 1	79
9	Cs ₂ CO ₃	Et ₂ O	r.t.	62	3 : 1	76
10	Cs ₂ CO ₃	Toluene	0 °C	82	3 : 1	92
11	Cs ₂ CO ₃	Toluene	-20 °C	86	4 : 1	96
12	Cs ₂ CO ₃	Toluene	-40 °C	76	5 : 1	93

^a一般反应条件: 12 mol% 卡宾前体 **4b** 和 10 mol% 的碱在室温下反应 30 min 生成卡宾, 随后加入底物反应。

表3 反应底物的扩展

Table 3 Reaction scope

Entry ^a	Ar ¹	R ¹	Ar ²	3	Yield ^b /%	dr ^c	ee ^d /%
1	Ph	Et	Ph	3a	66	4 : 1	96
2	Ph	Et	4-MeOC ₆ H ₄	3b	63	3 : 1	88
3	Ph	Et	4-ClC ₆ H ₄	3c	60	4 : 1	83
4	Ph	Et	3-ClC ₆ H ₄	3d	62	4 : 1	87
5	Ph	Et	2-ClC ₆ H ₄	3e	81	7 : 1	93
6	Ph	<i>n</i> -Pr	2-ClC ₆ H ₄	3f	83	8 : 1	93
7	Ph	<i>n</i> -Bu	2-ClC ₆ H ₄	3g	86	8 : 1	96
8	4-Br-C ₆ H ₄	Et	2-ClC ₆ H ₄	3h	83	8 : 1	90
9	4-Cl-C ₆ H ₄	Et	2-ClC ₆ H ₄	3i	82	6 : 1	70
10	4-Me-C ₆ H ₄	Et	2-ClC ₆ H ₄	3j	74	5 : 1	96
11	4-MeO-C ₆ H ₄	Et	2-ClC ₆ H ₄	3k	72	5 : 1	92
12	3-MeO-C ₆ H ₄	Et	2-ClC ₆ H ₄	3l	47	6 : 1	76
13	2-MeO-C ₆ H ₄	Et	2-ClC ₆ H ₄	3m	Trace	—	—
14	2-Naphthyl	Et	2-ClC ₆ H ₄	3n	33	8 : 1	81

^a反应在-20 °C (Entries 1~4)或 0 °C (Entries 5~12)进行。^b纯顺式产物的分离产率;^c粗产物经 ¹H NMR(300 MHz)表征的顺/反比例;^d使用高效液相色谱测得顺式产物 ee 值。

(Entries 4, 5). 但对于较大位阻的底物, 反应在-20 °C 时很慢, 将温度升高到 0 °C 才能取得良好的收率 (Entries 5~12).

对于芳基烷基烯酮底物, 我们发现, 烷基链为更长的正丙基和正丁基时, 反应也取得比乙基时更好的结果 (Entries 6, 7). 而芳基对位带有吸电子的基团(对溴或氯)和给电子基团(对甲基和甲氧基), 反应都能较好地进行; 但吸电子基产物反应的产率和非对映选择性略优, 而给电子基的产物反应对映选择性更好 (Entries 8, 9 vs. 10, 11). 然而, 当甲氧基位于芳基间位时, 反应的产率和对映选择性都有较大的下降 (Entry 12); 进一步甲氧基位于邻位时, 反应只能得到痕量产物 (Entry 13). 类似位阻也较大的乙基(2-萘基)烯酮, 反应也只取得 33% 的收率, 而非对映选择性和对映选择性依然较好 (Entry 14).

2.3 产物结构确认

生成二氢吡喃酮结构经过 ¹H NMR, ¹³C NMR, IR 及高分辨质谱的表征. 产物 **3e** 进一步经过 X 射线单晶结构表征得到证实, 并且确定其绝对构型为 3*R*,4*S*(图 2).

图2 产物 **3e** 的单晶结构图Figure 2 X-ray Structure of cycloadduct **3e**

2.4 反应机理推测

根据氮杂环卡宾及烯酮性质, 我们推测该反应的可能催化循环机理如图 3. 三唑卡宾前体盐在碱的作用下, 现场生成氮杂环卡宾, 卡宾作为路易斯碱进攻底物烯酮中间 sp 碳, 得到烯醇离子中间体 **I**. 中间体 **I** 与氰基查尔酮发生分步 Michael 加成和关环反应, 或经协同的[4+2]环化反应, 得到中间体 **II**. 中间体 **II** 经过消除反应得到目标产物二氢吡喃酮(**3**), 同时再生成氮杂环卡宾催化剂(图 3).

3 结论

在合适的反应条件下, *L*-焦谷氨酸衍生的氮杂环卡宾可以有效催化烯酮与 α -氰基查尔酮的[4+2]环化反应, 以较好的产率和较好的顺反应选择性和优良的对映选择性得到相应的多取代二氢吡喃酮化合物。

图3 可能的催化循环机理
Figure 3 Plausible catalytic cycle

4 实验部分

一般实验操作, 在氮气保护下, 向干燥的 50 mL 反应管中加入卡宾前体盐(14.7 mg, 0.024 mmol)和碳酸铯(6.5 mg, 0.02 mmol), 注入新蒸的甲苯(2 mL), 室温下搅拌 30 min. 将上述新制备的卡宾溶液降温至 -20°C 搅拌 10 min, 然后加入烯酮(0.3 mmol)与氰基查尔酮(0.2 mmol), 保持在 -20°C 反应 24 h. 将反应液加入乙醚稀释, 过硅胶短柱, 滤液浓缩后经柱色谱分离纯化得到目标产物(所用洗脱剂一般为石油醚: 乙酸乙酯=30: 1).

References

- [1] (a) Enders, D.; Niemeier, O.; Henseler, A. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606. (b) Moore, J. L.; Rovis, T. *Top. Curr. Chem.* **2010**, *291*, 77. (c) Bugaut, X.; Glorius, F. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3511. (d) Ryan, S. J.; Candish, L.; Lupton, D. W. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 4906. (e) Mahatthananchai, J.; Bode, J. W. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 696. For the examples of NHC as ligand for organometallic catalysts, see: (f) Zhang, R.; Xu, Q.; Shi, M. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 1593. (张睿, 徐琴, 施敏, 化学学报, **2012**, *70*, 1593.) (g) Cheng, Y.; Sun, L. L. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, *32*, 511. (承勇, 孙礼林, 有机化学, **2012**, *32*, 511.) (h) Gu, S. J.; Huang, J. J.; Chen, W. Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33*, 715. (顾绍金, 黄菁菁, 陈万芝, 有机化学, **2013**, *33*, 715.) (i) Yang, L. R.; Wei, D.; Mai, W. P.; Mao, P. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33*, 943. (杨亮茹, 魏栋, 买文鹏, 毛璞, 有机化学, **2013**, *33*, 943.)
- [2] (a) Sohn, S. S.; Rosen, E. L.; Bode, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14370. (b) Bode, C.; Burstein, J.; Glorius, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6205. (c) Nair, V.; Vellalath, S.; Poonoth, M.; Mohan, R.; Suresh, E. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 507. (d) Hirano, K.; Piel, I.; Glorius, F. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 984. (e) Li, Y.; Zhao, Z. A.; He, H.; You, S. L. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 1885. (f) He, M.; Bode, J. W. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3131. (g) Raup, D. E. A.; Cardinal-David, B.; Holte, D.; Scheidt, K. A. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 766. (h) Zhao, X.; DiRocco, D. A.; Rovis, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12466.
- [3] (a) Chan, A.; Scheidt, K. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5334. (b) Phillips, E. M.; Reynolds, T. E.; Scheidt, K. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2416.
- [4] (a) Nair, V.; Vellalath, S.; Poonoth, M.; Suresh, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8736. (b) Chiang, P. C.; Kaeobamrung, J.; Bode, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3520. (c) Kaeobamrung, J.; Bode, J. W. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 677. (d) Nair, V.; Paul, R. R.; Padmaja, D. V. M.; Aiswarya, N.; Sinu, C. R.; Jose, A. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 9885. The α -lactam-fused cyclopentane was reported: (e) He, M.; Bode, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 418.
- [5] (a) Kaeobamrung, J.; Kozłowski, M. C.; Bode, J. W. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, *107*, 20661. (b) Nair, V.; Paul, R. R.; Lakshmi, K. C. S.; Menon, R. S.; Jose, A.; Sinu, C. R. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 5992; (c) Fang, X.; Chen, X.; Chi, Y. R. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4708. (d) He, M.; Struble, J. R.; Bode, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8418. (e) Mo, J.; Chen, X.; Chi, Y. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8810.
- [6] (a) He, M.; Uc, G. J.; Bode, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15088. (b) He, M.; Beahm, B. J.; Bode, J. W. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3817.
- [7] (a) Kaeobamrung, J.; Mahatthananchai, J.; Zheng, P.; Bode, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8810. (b) Zhu, Z. Q.; Xiao, J. C. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 2455.
- [8] (a) Sun, F. G.; Sun, L. H.; Ye, S. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 3134; (b) Yao, C. S.; Wang, D. L.; Lu, J.; Li, T. J.; Jiao, W. H.; Yu, C. X. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1914.
- [9] (a) Shen, L. T.; Shao, P. L.; Ye, S. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 193; (b) Wang, T.; Ye, S. *Scientia Sinica Chimica* **2011**, *41*, 1306. (c) Ryan, S. J.; Candish, L.; Lupton, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4694; (c) Candish, L.; Lupton, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 58.
- [10] (a) Fu, Z.; Xu, J.; Zhu, T.; Leong, W. W. Y.; Chi, Y. R. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 835. (b) Chi, R. Y. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5823. (c) Hao, L.; Du, Y.; Lv, H.; Chen, X.; Jiang, H.; Shao, Y.; Chi, Y. R. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2154.
- [11] (a) Ryan, S. J.; Candish, L.; Lupton, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14176; (b) Cheng, J.; Huang, Z.; Chi, Y. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8592. (c) Xu, J.; Jin, Z.; Chi, Y. R. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5028. (d) Chen, S.; Hao, L.; Zhang, Y.; Tiwari, B.; Chi, Y. R. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5822.
- [12] (a) Awasthi, C.; Yadav, L. D. S. *Synlett* **2010**, 1783. (b) Atienza, R. L.; Roth, H. S.; Scheidt, K. A. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1772. (c) Kankala, S.; Vadde, R.; Vasam, C. S. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 7869. (d) Sun, L. H.; Wang, T.; Ye, S. *Chin. J. Chem.* **2012**, *30*, 190. (e) Cheng, X. Y.; Sun, L. H.; Ye, S. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 4441.
- [13] (a) Zhang, Y. R.; He, L.; Wu, X.; Shao, P. L.; Ye, S. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 277. (b) Duguet, N.; Campbell, C. D.; Slawin, A. M. Z.; Smith, A. D. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 1108.
- [14] (a) Zhang, Y. R.; Lv, H.; Zhou, D.; Ye, S. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8473. (b) Jian, T. Y.; Shao, P. L.; Ye, S. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2381. (c) Huang, X. L.; He, L.; Shao, P. L.; Ye, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 192. (d) Shao, P. L.; Chen, X. Y.; Sun, L. H.; Ye, S. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 2316. (e) Lv, H.; Chen, X. Y.; Sun, L. H.; Ye, S. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 6973. (f) Lv, H.; You, L.; Ye, S. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 2822. (g) Jian, T. Y.; Chen, X. Y.; Sun, L. H.; Ye, S. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 158.
- [15] (a) Juhl, K.; Jørgensen, K. A. *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1536. (b) Boucard, V.; Broustal, G.; Campagne, J. M. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 225. (c) Jørgensen, K. A. *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3702; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3558. (d) Rong, Z. Q.; Jia, M. Q.; You, S. L. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 9329. (e) Zhao, X. D.; Ruhl, K. E.; Rovis, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 12330. (f) Yang, L. M.; Wang, F.; Chua, P. J.; Lv, Y. B.; Zhong, L. J.; Zhong, G. F. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2894. (g) Fu, Z. Q.; Sun, H.; Chen, S. J.; Tiwari, B.; Li, G. H.; Chi, Y. R. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 261. (h) Allen, S. E.; Mahatthananchai, J.; Bode, J. W.; Kozłowski, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12098. (i) Albrecht, L.; Dickmeiss, G.; Weise, C. F.; Jørgensen, K. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 13109. (j) Hao, X. Y.; Liu, X. H.; Li, W.; Tan, F.; Chu, Y. Y.; Zhao, X. H.; Lin, L. L.; Feng, X. M. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 134. (k) Mo, J.; Yang, R.; Chen, X.; Tiwari, B.; Chi, Y. R. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 50.

(Lu, Y.)