

碳正离子 Lewis 酸催化氧化还原中性胺基 α -C(sp³)H 芳基化反应

张启超 吕健* 罗三中*

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

摘要 研究了碳正离子作为 Lewis 酸催化三组分氧化还原中性胺基 α -C(sp³)H 芳基化反应。在温和条件下, 三苯甲基溴和 NaBAR_F 原位生成的[Ph₃C][BAR_F]可以高效、高化学选择性的催化四氢异喹啉、芳香醛和吲哚的氧化还原中性胺基 α -C(sp³)H 芳基化反应(产率最高达 99%)。并且其它的亲核试剂(如: β -萘酚、3-甲氧基苯酚、3-*N,N*-二甲基胺基苯酚和 2,5-二甲基吡咯等)也能较好的完成该反应。

关键词 碳正离子; Lewis 酸; 氧化还原中性反应; α -C(sp³)H 芳基化; 有机催化

Carbocation Lewis Acid Catalyzed Redox-Neutral α -C(sp³)H Arylation of Amines

Zhang, Qichao Lü, Jian* Luo, Sanzhong*

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

Abstract The α -substituted nitrogen-containing heterocycles (*N*-heterocycles) like tetrahydroisoquinolines (THIQs) and piperidines are common in nature and are present as the key functional group in bioactive and pharmacologically active compounds. The two traditional approaches for the synthesis of α -substituted *N*-heterocycles are Pictet-Spengler condensation and hydrogenation of the α -substituted cyclic imines. Recently, direct C(sp³)-H functionalization of *N*-heterocycles with various nucleophiles catalyzed by transition metal complex under the oxidants presents an atom-economic protocol without prior installation of activating group. However, new catalytic strategy or catalysts are still desirable in order to further address the use of excess oxidants and expensive transition metal complex. Stable carbocations, such as tritylium ions, have been widely used as organic Lewis acid catalysts and reagents in organic synthesis. In our studies, it was found that tritylium salts [Ph₃C][BAR_F] (10 mol%) *in situ* generated by Ph₃CBr (0.02 mmol) and NaBAR_F (0.02 mmol) could promote the three component redox-neutral α -arylation of amines reaction with tetrahydroisoquinoline **2** (0.3 mmol), aldehyde **3** (0.2 mmol) and indole **4** (0.3 mmol) in toluene (1.0 mL) to afford the desired α -substituted *N*-heterocyclic compounds **5** in good yields (up to 99% yield) at ambient temperature to 50 °C. To our satisfaction, a variety of differently substituted indoles **4a~4i** could work well with tetrahydroisoquinoline **2** and 2,6-dichlorobenzaldehyde **3a** to provide the corresponding α -substituted *N*-heterocyclic compounds **5a~5i** in good to excellent yields at room temperature. When other substituted benzaldehydes **3b~3f** were used, the reactions could also proceed smoothly to give the compounds **5j~5o** with moderate yield (up to 66% yield) at 50 °C. Moreover, we have also developed redox-neutral α -arylation of tetrahydroisoquinoline **2** with other aromatic nucleophile such as substituted phenol, β -naphthol and pyrrole under the optimal reaction conditions. Importantly, the model reaction, conducted in the presence of Na₂CO₃ (1.0 equiv.) or 2,6-bis(*tert*-butyl) pyridine (0.5 equiv.) at room temperature in toluene also proceeded smoothly to give the desired adduct **5a** with comparable yields (82% and 92% yield, respectively), which could exclude the possibility of free acid catalysis in this reaction.

Keywords carbocation; Lewis acid; redox-neutral reaction; α -C(sp³)H arylation; organocatalysis

1 引言

α -取代的四氢异喹啉或哌啶等杂环类化合物是一类重要的有机合成模块。这类生物碱(图 1, 如 **1a~1d**)作为重要的天然产物广泛分布于自然界中, 具有广谱的生物活性和药物活性^[1]。目前, 合成该类生物碱化合物的传统方法主要有二类: 包括, Pictet-Spengler 环化和 α -取代亚胺的氢化等^[2]。最近, α -胺基直接 C(sp³)H-键官能

化反应研究方兴未艾^[3], 在过渡金属催化下, 外加氧化剂, 可以实现对不同亲核试剂的交叉脱氢偶联反应(CDC)^[4], 从而合成了大量的四氢异喹啉衍生物。相比于传统合成方法, C(sp³)H 键的官能化反应省去了预先制备官能化反应底物的步骤, 进而实现了更为简单、高效的合成路线。然而, 该反应也存在明显的缺陷, 例如需要使用大量的氧化剂和过渡金属催化剂等。因此, 发

* E-mail: luosz@iccas.ac.cn, lvjian@iccas.ac.cn; Tel.: 0086-010-62554446

Received September 6, 2015; published October 22, 2015.

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. 21390400, 21202170, 21472193) and 973 program (No. 2012CB821600).

项目受国家自然科学基金(Nos. 21390400, 21202170, and 21472193)和 973 项目(No. 2012CB821600)。

展新的合成方法学, 克服 CDC 反应的缺陷是十分必要的. 近年来, Seidel 等^[5]发展了分子内氧化还原中性(redox-neutral)策略, 在无外加氧化剂的条件下, 以 Brønsted 酸(如苯甲酸)为催化剂实现了一系列 α -胺基 C(sp³)-H 键官能化反应. 然而, 在通常情况下, 该类型反应需要在加热回流或高温微波等较为苛刻的反应条件下进行. 因此, 发展新型高效、高选择性的催化剂体系是十分必要的.

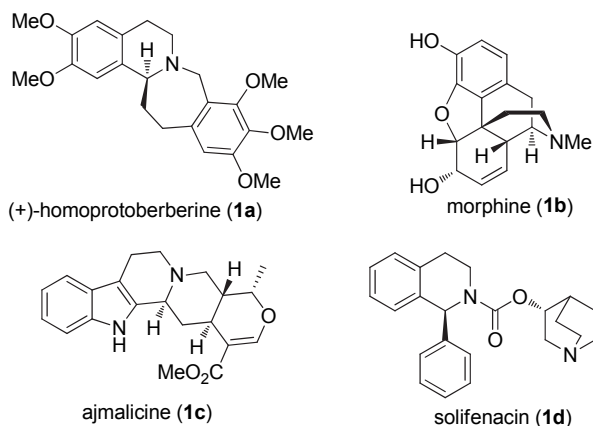


图 1 含四氢异喹啉和哌啶环化合物的生物活性分子: (+)-homoprotoberberine (**1a**), morphine (**1b**), ajmalicine (**1c**), solifenacin (**1d**)
Figure 1 Bioactive molecules including THIQ and piperidine subunits: (+)-homoprotoberberine (**1a**), morphine (**1b**), ajmalicine (**1c**), solifenacin (**1d**)

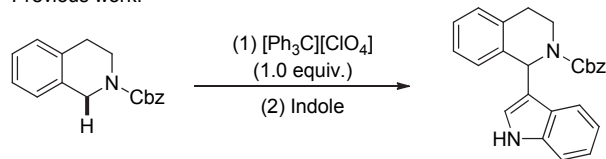
碳正离子作为一类重要的中间体广泛应用在经典的有机合成之中^[6]. 自 1901 年 Norris 等^[7]首次分离得到稳定的三苯甲基正离子, 科学家们已经逐渐意识到碳正离子并非那么不稳定, 一方面, 碳正离子可以作为脱氢或烷基试剂^[8]. 另一方面, 碳正离子可以作为 Lewis 酸催化有机反应, 但相比于其它传统 Lewis 酸(如 B, Al, Ti, Mg, Zn, Fe 和 Cu 等)成功的例子很少, 并且反应类型局限于一些经典的有机反应^[9]. 最近, 刘磊和姜红祥等^[10]利用 1.0 equiv. 的碳正离子 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{ClO}_4]$ 作为氧化脱氢试剂实现了四氢异喹啉的 C(sp³)-H 官能化反应(图式 1, A). 本文将以催化剂量的 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAR}_f]$ 催化四氢异喹啉、芳基醛和芳基化合物的三组分反应, 实现在温和条件下制备 α -取代的四氢异喹啉杂环化合物(图式 1, B). 其中, 碳正离子作为 Lewis 酸催化四氢异喹啉与苯甲醛的缩合反应生成中间体 I, 随后通过亚甲胺叶立德生成中间体 II, 最后与芳基化试剂反应生成最终产物.

2 结果与讨论

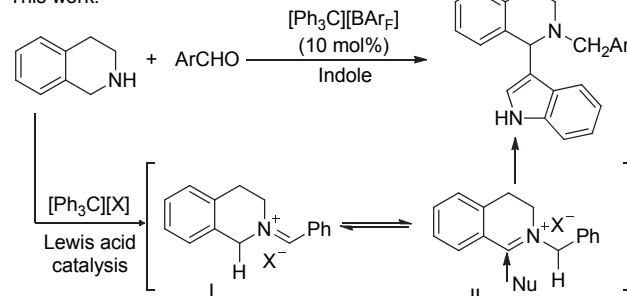
2.1 催化剂对反应的影响

首先, 我们选用四氢异喹啉(**2**)、2,6-二氯苯甲醛(**3a**)和吲哚 **4a** 的三组分氧化还原中性胺基 α -C(sp³)-H 芳基化反应为模板反应, 测试不同 Lewis 酸的催化活性. 我们

Previous work:



This work:



图式 1 碳正离子作为 Lewis 酸催化的氧化还原中性胺基 α -C(sp³)-H 芳基化反应

Scheme 1 Carbocation as Lewis acid catalysis in redox-neutral α -C(sp³)-H arylation of amines

发现利用 Ph_3CBr 和 NaBAR_f 原位生成的碳正离子 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAR}_f]$ 可以作为 Lewis 酸催化该氧化还原中性反应. 在优化条件下(即, 在 50 °C 条件下, 甲苯为反应溶剂, $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAR}_f]$ (10 mol%) 为 Lewis 酸, 催化四氢异喹啉(**2**) (1.5 equiv.), 2,6-二氯苯甲醛(**3a**) (1.0 equiv.) 和吲哚 **4a** (1.5 equiv.) 的三组分氧化还原中性反应, 反应时间为 3 h), 可以获得分离产率为 84% 的 α -吲哚取代的四氢异喹啉产物 **5a**(表 1, Entry 1). 然而, 其它的碳正离子(如: $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BF}_4]$ 和 $\text{Ph}_3\text{CBr}/\text{InBr}_3$ 、Lewis 酸(InBr_3)和 Brønsted 酸(苯甲酸和 HBF_4)产率都有所下降(表 1, Entries 2~6). 此外, 当使用其它反应溶剂, 如: 1,2-二氯乙烷(DCE)、乙酸乙酯(EtOAc)和四氢呋喃(THF), 与优化反应溶剂甲苯相比, 产率也都有明显的降低. 而令我们高兴的是, 将温度进一步降低至室温, 并只需将反应时间延长至 24 h, 反应仍然可以顺利完成, 获得产率高达 96% 的氧化还原中性反应的产物; 更为重要的是, 该催化反应非常干净, 没有其它副反应.

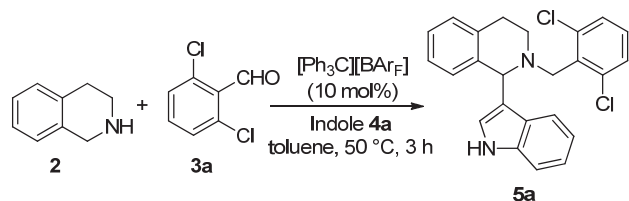
2.2 反应底物拓展

以筛选出的最佳反应条件: 室温条件下, $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAR}_f]$ (10 mol%) 为 Lewis 酸催化剂, 甲苯为反应溶剂, 进行四氢异喹啉 **2**、2,6-二氯苯甲醛(**3a**)和不同取代的吲哚化合物 **4** 的氧化还原中性胺基 α -C(sp³)-H 芳基化反应, 结果列于表 2 中.

从所得到的结果可以看出, 对于不同取代的吲哚底物表现出不同的反应活性. 当吲哚环上无取代(H)或连有给电子基团(CH_3 , CH_3O)时, 都能获得优秀产率的 α -吲哚取代四氢异喹啉产物 **5a**~**5e** (最高产率达

表 1 不同 Lewis 酸催化四氢异喹啉(**2**)、2,6-二氯苯甲醛(**3a**)和吲哚(**4a**)的氧化还原中性胺基 α -C(sp³)H 芳基化反应中的筛选^a

Table 1 Screen of different Lewis acid in redox-neutral α -C(sp³)H arylation of amines reaction^a

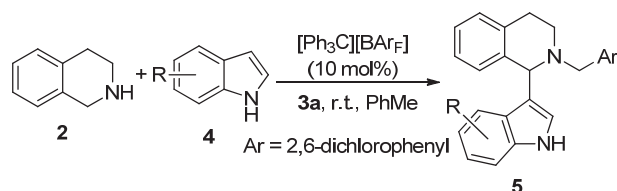


Entry ^b	Deviation from optimized conditions	Yield ^c /%
1	none	84
2	[Ph ₃ C][BF ₄] instead of [Ph ₃ C][BARF]	35
3	InBr ₃ /Ph ₃ Br instead of [Ph ₃ C][BARF]	61
4	InBr ₃ instead of [Ph ₃ C][BARF]	49
5	HBF ₄ instead of [Ph ₃ C][BARF]	28
6	PhCOOH instead of [Ph ₃ C][BARF]	21
7	DCE instead of toluene	30
8	EtOAc instead of toluene	56
9	THF instead of toluene	24
10	5 mol% of [Ph ₃ C][BARF]	36
11	r.t.	35
12	r.t. for 24 h	96

^a BARF=[3,5-(CF₃)₂C₆H₃]₄B, DCE=1,2-dichloroethane, r.t.=room temperature; ^b Reactions were performed on a 0.2 mmol scale. Indole (1.5 equiv.) was added to a solution of tetrahydroisoquinoline **2** (1.5 equiv.) and 2,6-dichlorobenzaldehyde **3a** (1.0 equiv.) and [Ph₃C][BARF] (10 mol%) in 1.0 mL of toluene. ^c All yields correspond to isolated yields.

表 2 不同吲哚类底物的拓展

Table 2 Scope of the redox-neutral reaction with various indoles



Entry ^a	Time/h	Product	Yield ^b /%
1	24		96
2	24		94

续表

Entry ^a	Time/h	Product	Yield ^b /%
3	24		94
4	24		99
5	24		99
6	24		92
7 ^c	24		77
8 ^c	24		88
9 ^c	24		81

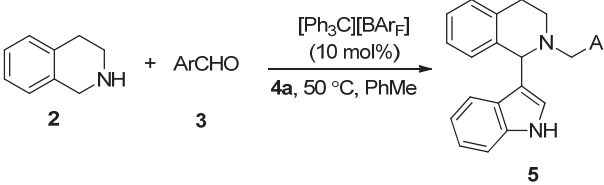
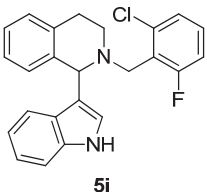
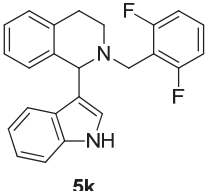
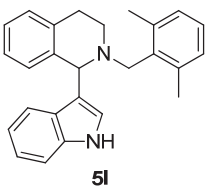
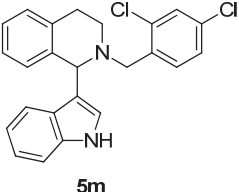
^a Reactions were performed on a 0.2 mmol scale. Indole **4** (1.5 equiv.) was added to a solution of tetrahydroisoquinoline **2** (1.5 equiv.) and 2,6-dichlorobenzaldehyde **3a** (1.0 equiv.) and [Ph₃C][BARF] (10 mol%) in 1.0 mL of toluene. ^b All yields correspond to isolated yields. ^c At 50 °C.

99%, 表 2, Entries 1~5). 然而, 当吲哚环上连有拉电子基团(F, Cl, Br)时, 反应活性有所下降, 需要将反应温度升高至 50 °C, 反应可以顺利获得不低于 77% 产率的 α -吲哚取代的四氢异喹啉产物 **5g**~**5i**(表 2, Entries 7~9). 有趣的是, 在 2-甲基吲哚 5-位连有拉电子基团(Cl, 表 2, Entry 6)时, 反应活性则没有受到任何影响, 在室温下就可以获得产率为 92% 的相应产物。

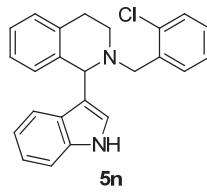
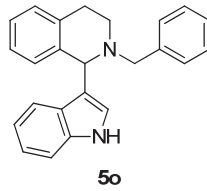
接下来, 以 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAr}_\text{F}](10 \text{ mol}\%)$ 为 Lewis 酸催化剂, 甲苯为反应溶剂, 进行四氢异喹啉 **2**, 吲哚 **4a** 和不同取代的苯甲醛 **3** 的氧化还原中性胺基 $\alpha\text{-C}(\text{sp}^3)\text{H}$ 芳基化反应. 相比于 2,6-二氯苯甲醛, 其它取代的苯甲醛类底物反应活性略低, 具体原因仍然不是十分清楚, 有可能是芳环上的电子效应引起的. 我们将反应温度提高至 50 °C, 反应即可顺利完成, 结果列于表 3 中。

表 3 不同取代苯甲醛类底物的拓展

Table 3 Scope of the redox-neutral reaction with various aldehydes

			
Entry ^a	Time/h	Product	Yield ^b /%
1	12		58
2	12		36
3	12		66
4	12		60

续表

Entry ^a	Time/h	Product	Yield ^b /%
5	24		45
6 ^c	22		32

^a Reactions were performed on a 0.2 mmol scale. Indole **4a** (1.5 equiv.) was added to a solution of tetrahydroisoquinoline **2** (1.5 equiv.) and aldehyde **3** (1.0 equiv.) and $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAr}_\text{F}]$ (10 mol%) in 1.0 mL of toluene. ^b All yields correspond to isolated yields. ^c regioisomer **5o'**: **5o** = 1 : 7.

从所得到的结果可以看出, 我们发现碳正离子对于不同取代苯甲醛类底物也能实现氧化还原中性胺基 $\alpha\text{-C}(\text{sp}^3)\text{H}$ 芳基化反应. 当苯环 2,6-位连有拉电子基团(Cl, F)或给电子基团(CH_3)时, 都能获得中等产率的 α -吲哚取代的四氢异喹啉产物(表 3, Entries 1~3). 当反应底物为 2,4-二氯苯甲醛时, 也可以获得 60% 产率的 α -吲哚取代的四氢异喹啉产物 **5m**(表 3, Entry 4). 当苯环仅在 2-位连有拉电子基团(Cl)时, 氧化还原中性胺基 $\alpha\text{-C}(\text{sp}^3)\text{H}$ 芳基化反应依然可以顺利进行, 并获得 45% 产率的 α -吲哚取代的四氢异喹啉产物(表 3, Entry 5). 值得注意的是, 即使当反应底物为无取代的苯甲醛时, 反应也主要获得氧化还原中性产物 **5o** (**5o**: **5o'** = 7 : 1, 表 3, Entry 6), 这是酸体系无法实现的^[11], 这也在某种程度上说明碳正离子催化该类型反应的适用性。

接下来, 以筛选出的最佳反应条件: 室温条件下, 以 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAr}_\text{F}]$ (10 mol%) 为 Lewis 酸催化剂, 甲苯为反应溶剂, 进行四氢异喹啉 **2**, 2,6-二氯苯甲醛 **3a** 和不同亲核芳基化合物的氧化还原中性胺基 $\alpha\text{-C}(\text{sp}^3)\text{H}$ 芳基化反应, 结果列于表 4 中。

从所得到的结果可以看出, 碳正离子 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAr}_\text{F}]$ 对于不同的亲核芳基底物都表现出较好的催化活性. 当反应底物为 2,5-二甲基吡咯时, 可以获得 95% 的产率(表 4, Entry 4). 此外, 当反应底物为不同取代苯酚时, 也能获得中等产率的 α -苯酚取代的四氢异喹啉产物(最高产率达 69%, 表 4, Entries 1~3).

2.3 碳正离子催化竞争反应考察

在碳正离子催化反应中, 一般存在竞争反应, 包括碳正离子与痕量水反应或自身分解而形成 Brønsted 酸. 不可否认, Brønsted 酸(如苯甲酸和 HBF_4 , 表 1, Entries 5, 6)可以催化该反应, 因此排除酸催化反应的影响是十分

表4 不同芳基类底物的拓展

Table 4 Scope of the redox-neutral reaction with various aromatic substrates

Entry ^a	Time/h	Product	Yield ^b /%
1 ^c	24	 7a	52
2	12	 7b	69
3	3	 7c	44
4	12	 7d	95

^a Reactions were performed on a 0.2 mmol scale. Indole **4a** (1.5 equiv.) was added to a solution of tetrahydroisoquinoline **2** (1.5 equiv.) and aldehyde **3** (1.0 equiv.) and $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BARF}]$ (10 mol%) in 1.0 mL of toluene. ^b All yields correspond to isolated yields. ^c regioisomer **7a'**: **7a**:**7a'** = 9:1.

Entry	Additive/mol%	Yield/%
1	-	96
2	Na_2CO_3 (100)	82
3	DBPy (50)	92

图2 对比实验

Figure 2 Comparison experiment

必要的。我们尝试在反应体系中分别加入无机碱 Na_2CO_3 (1.0 equiv.) 和大位阻有机碱 2,6-叔丁基吡啶 (DBPy, 0.5 equiv.), 考察碳正离子在碱性条件下的催化活性(图2)。正如我们看到的, 碱的加入对于四氢异喹啉 **2**, 2,6-二氯苯甲醛 **3a** 和吲哚 **4a** 的三组分氧化还原中性胺基 $\alpha\text{-C}(\text{sp}^3)\text{H}$ 芳基化反应几乎没有影响, 只是当使用无机碱时产率稍微有所下降, 这些结果完全可以排除酸催化三组分反应的可能。

3 结论

本文利用碳正离子 Lewis 酸催化剂 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BARF}]$, 考察其在四氢异喹啉、苯甲醛和吲哚的三组分的氧化还原中性胺基 $\alpha\text{-C}(\text{sp}^3)\text{H}$ 芳基化反应中的应用。反应可以在温和条件下, 获得优秀的产率(最高达 99%)。并且碳正离子也能成功实现其它芳基化合物(如: β -萘酚、3-甲氧基苯酚、3-*N,N*-二甲基苯酚和 2,5-二甲基吡咯等)的氧化还原中性胺基 $\alpha\text{-C}(\text{sp}^3)\text{H}$ 芳基化反应, 获得中等到优秀的产率。

References

- (a) Shamma, M.; Moniot, J. L. *The Isoquinoline Alkaloids, Chemistry and Pharmacology*, Academic Press, New York and London, 1972; (b) Hagel, J. M.; Facchini, P. J. *Plant Cell Physiol.* **2013**, 54, 647.
- (a) Stöckigt, J.; Antonchick, A. P.; Wu, F.; Waldmann, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 8538; (b) Rozwadowska, M. D. *Heterocycles* **1994**, 39, 903; (c) Czarnocki, Z.; Siwicka, A.; Szawka, J. *Curr. Org. Synth.* **2005**, 2, 301.
- For selected reviews of direct $\text{sp}^3\text{C-H}$ bond activation adjacent to nitrogen atoms: (a) Campos, K. R. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1069; (b) Mitchell, E. A.; Pesciulli, A.; Lefevre, N.; Meerpoel, L.; Maes, B. U. W. *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 10092; (c) Giri, R.; Shi, B.-F.; Engle, K. M.; Mangel, N.; Yu, J.-Q. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 3242; (d) Peng, H. M.; Dai, L.-X.; You, S.-L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 5826; (e) Yang, L.; Huang, H. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, 2, 1099; (f) Pan, S. C. *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, 8, 1374; (g) Qin, Y.; Lv, J.; Luo, S. *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55, 551; (h) Zhang, Y.; Feng, B. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, 34, 2406. (张艳, 冯柏年, 有机化学, **2014**, 34, 2406); (i) Tan, M.; Gu, Y.; Luo, X.; Zhang, P. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, 35, 781. (谭明雄, 顾运琼, 罗旭健, 张培, 有机化学, **2015**, 35, 781.) For selected examples: (j) Zhang, Y.; Luo, S.; Feng, B. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, 34, 2249 (张艳, 罗莎, 冯柏年, 有机化学, **2014**, 34, 2249); (k) Xia, X.; Li, L.; Liang, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, 33, 675. (夏晓峰, 李莲花, 梁永民, 有机化学, **2013**, 33, 675.)
- For reviews of CDC reactions, see: (a) Li, C.-J. *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 335; (b) Yoo, W.-J.; Li, C.-J. *Top. Curr. Chem.* **2010**, 292, 281; (c) Scheuermann, C. J. *Chem. Asian J.* **2010**, 5, 436; (d) Yeung, C. S.; Dong, V. M. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 1215; (e) Liu, C.; Zhang, H.; Shi, W.; Lei, A. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 1780; (f) Shi, W.; Liu, C.; Lei, A. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 2761; (g) Wenlandt, A. E.; Suess, A. M.; Stahl, S. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 11062; (h) Klusmann, M.; Sureshkumar, D. *Synthesis* **2011**, 353; (i) Li, Y.; Ma, L.; Li, Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, 33, 704 (李远明, 马丽娜, 李志平, 有机化学, **2013**, 33, 704.)
- For reviews of redox-neutral approach to C-H Functionalization, (a) Seidel, D. *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 317; (b) Peng, B.; Maulide, N. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 13274.
- (a) Naredla, R. R.; Klumpp, D. A. *Chem. Rev.* **2013**, 113, 6905; (b) Stang, P. J. In *Carbocation Chemistry*, Eds.: Olah, G. A.; Prakash, G. K. S., Wiley, Hoboken, NJ, **2004**, pp. 1~6.
- (a) Norris, J. F. *Am. Chem. J.* **1901**, 25, 117; (b) Kehrman, F.; Wentzel, F. *Chem. Ber.* **1901**, 34, 3815.
- For some recent examples, see: (a) Ludwig, M.; Hoesl, C. E.;

- Höfner, G.; Wanner, K. T. *Eur. J. Med. Chem.* **2006**, *41*, 1003; (b) Sokol, J. G.; Cochrane, N. A.; Becker, J. J.; Gagné, M. R. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5046; (c) Wan, M.; Meng, Z.; Lou, H.; Liu, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13845; (d) Chen, W.; Xie, Z.; Zheng, H.; Lou, H.; Liu, L. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 5988; (f) Song, G.; Wylie, W. N. O.; Hou, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12209.
- [9] (a) Mukaiyama, T.; Kobayashi, S.; Murakami, M. *Chem. Lett.* **1984**, *13*, 1759; (b) Mukaiyama, T.; Kobayashi, S.; Murakami, M. *Chem. Lett.* **1985**, *14*, 447; (c) Kobayashi, S.; Matsui, S.; Mukaiyama, T. *Chem. Lett.* **1988**, *17*, 1491; (d) Mukaiyama, T.; Kobayashi, S.; Shoda, S.-L. *Chem. Lett.* **1984**, *13*, 907; (e) Kobayashi, S.; Murakami, M.; Mukaiyama, T. *Chem. Lett.* **1985**, *14*, 953; (f) Bah, J.; Franzén, J. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 1066; (g) Bah, J.; Naidu, V. R.; Teske, J.; Franzén, J. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 148.
- [10] Xie, Z.; Liu, L.; Chen, W.; Zheng, H.; Xu, Q.; Yuan, H.; Lou, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3904.
- [11] Chen, W.; Wilde, R. G.; Seidel, D. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 730.

(Lu, Y.)