

多功能手性膦催化活泼烯烃的不对称分子间 Rauhut-Currier 反应

周伟^a 高利华^b 陶梦娜^a 宿晓^a 赵庆杰^{*c} 张俊良^{*a}

(^a 华东师范大学化学与分子工程学院 上海市绿色化学与化工过程绿色化重点实验室 上海 200062)

(^b 吉林省东丰兽药厂 吉林 132011)

(^c 第二军医大学药学院化学系 上海 200433)

摘要 研究实现了多功能手性膦催化的 3-芳酰基丙烯酸酯和烯酮的不对称分子间 Rauhut-Currier 反应, 为多烷基手性化合物的构建提供了一种新方法. 在使用(*S,R*_S)-**X8** 作为催化剂和甲苯作为溶剂的条件下, 一系列含有不同取代基团的 3-芳酰基丙烯酸酯和烯酮均可顺利地发生不对称 Rauhut-Currier 反应, 从而高产率且高对映选择性地生成相应的产物. 对照实验表明多功能手性膦催化剂中的 N—H 键对反应的对映选择性的控制起到了至关重要的作用; 磷谱监测实验结果表明手性膦催化剂对烯酮的 Michael 加成是该反应的启动步骤.

关键词 手性膦催化; Rauhut-Currier 反应; 3-芳酰基丙烯酸酯; 烯酮; 亲核催化

Highly Enantioselective Intermolecular Rauhut–Currier Reaction of Activated Alkenes Catalyzed by Multifunctional Chiral Phosphine

Zhou, Wei^a Gao, Lihua^b Tao, Mengna^a Su, Xiao^a
Zhao, Qingjie^{*c} Zhang, Junliang^{*a}

(^a Shanghai Key Laboratory of Green Chemistry and Chemical Processes, School of Chemistry and Molecular Engineering, East China Normal University, Shanghai 200062)

(^b Jilin Dongfeng Veterinary Pharmacy Factory, Jilin 132011)

(^c Department of Organic Chemistry, School of Pharmacy, Second Military Medical University, Shanghai 200433)

Abstract The Rauhut-Currier (R-C) reaction, first disclosed by Rauhut and Currier in 1963, is an atom economy strategy for the construction of carbon-carbon bond and a wide range of synthetic valuable building blocks. During the past few decades, significant progress on the enantioselective intramolecular R-C reactions has been achieved by utilizing diverse chiral nucleophilic catalysts such as cysteine derivatives, *L*-prolinol, hydrogen-bonding catalyst and β -aminephosphine. However, compared to the well-developed enantioselective intramolecular R-C reactions, the enantioselective cross intermolecular R-C reaction concerning two different alkenes has been rarely explored so far. The enantioselective cross R-C reaction still suffers from a series of drawbacks such as low reactivity, enantioselectivity, limited substrate scope and higher catalyst loading. Thus, the development of novel chiral nucleophilic catalyst, for highly enantioselective cross R-C reaction is highly desirable. In this article, we wish to report the application of Xiao-Phos in the highly enantioselective cross intermolecular R-C reaction of vinyl ketone and activated alkenes. Accordingly, a stirred solution of 3-aryl acrylates **1** (0.2 mmol) and (*S,R*_S)-**X8** (0.02 mmol) in toluene (2 mL) was cooled to $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Subsequently, vinyl ketone **2** (0.4 mmol for aryl vinyl ketone and 0.6 mmol for alkyl vinyl ketone) was added in one portion through a syringe. The mixture was stirred at this temperature until completion of 3-aryl acrylate as indicated by TLC. After completion of the reaction, the reaction mixture was directly purified by silica gel chromatography to afford the desired RC product. What's more, control experiments demonstrated that the presence of free sulfonamide N—H in Xiao-Phos is crucial for the enantioselective cross R-C reaction. Finally, for more details about (*S,R*_S)-**X8** in the enantioselective cross R-C reaction, control experiments monitored by ³¹P NMR spectroscopy were conducted and the ³¹P NMR experiments indicated that this cross intermolecular R-C reaction was initiated by the Michael addition of (*S,R*_S)-**X8** to vinyl ketone **2**.

Keywords chiral phosphine catalysis; Rauhut-Currier reaction; 3-aryl acrylates; vinyl ketones; nucleophilic catalysis

1 引言

Rauhut-Currier 反应(又被称为烯基 Morita-Baylis-

Hillman 反应)^[1], 于 1963 年由 Rauhut 和 Currier 首次发现, 是一种原子经济性地构建碳-碳键和一些合成砌块的基础反应^[2,3]. 在过去的几十年里, 有机化学工作者发

* E-mail: jlzhang@chem.ecnu.edu.cn; qjzhao@smmu.edu.cn

Received July 23, 2016; published August 26, 2016.

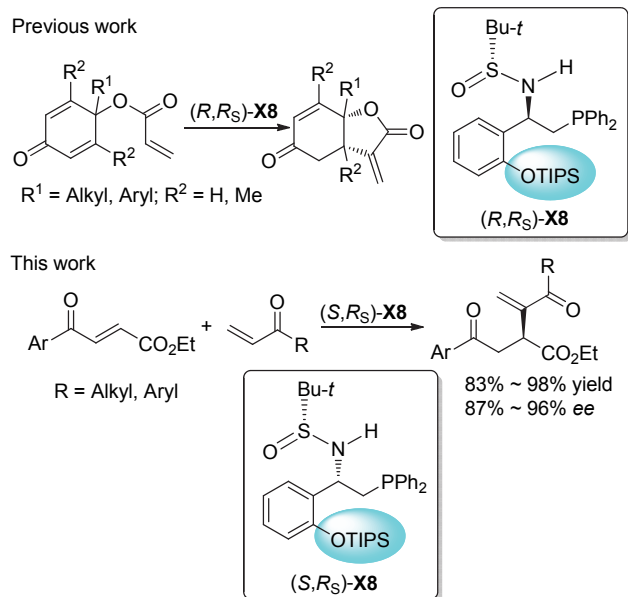
Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the “973” Programs (No. 2015CB856600), the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21372084, 21425205), and the Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University (PCSIRT).

项目受 973 计划(No. 2015CB856600)、国家自然科学基金(Nos. 21372084, 21425205)和长江学者与创新团队发展计划(PCSIRT)资助.

展了一系列手性亲核催化剂, 并将其成功地应用于不对称分子内 Rauhut-Currier 反应^[4], 具体包括半胱氨酸衍生物^[4a-4c]、*L*-脯氨酸衍生物^[4d]、含有氢键给体的多功能催化剂^[4e]和 β -氨基手性膦^[4f-4k]等. 相较于不对称分子内 Rauhut-Currier 反应取得的巨大成功, 不对称分子间 Rauhut-Currier 反应鲜有报道^[5,6]. 2011 年, Shi 等^[7]报道了 β -ICD 催化的马来酰亚胺和联烯酸酯的分子间不对称 Rauhut-Currier 反应, 从而高产率且高对映选择性地构建了一系列官能化的联烯衍生物. 随后, Huang 等^[8]设计合成了一种结构新颖的多功能手性膦催化剂并将其成功地应用于 3-芳酰基丙烯酸酯和烯酮的不对称分子间 Rauhut-Currier 反应. 尽管 Shi 和 Huang 等在发展不对称分子间 Rauhut-Currier 反应方面做出了开创性的工作, 但是发展新型手性催化剂, 尤其是取自廉价易得的手性源, 进一步推动不对称分子间 Rauhut-Currier 反应发展仍然很有必要.

最近, 我们小组发展了一种从商业可得的(*R,S*)-叔丁基亚磺酰胺出发合成 β -氨基手性膦催化剂或者手性膦配体(Ming-Phos^[9a,9f], Xiao-Phos^[9b], Wei-Phos^[9c], Peng-Phos^[9e]和 Xiang-Phos^[9g])的策略^[9-11]. 令人高兴的是, Xiao-Phos 在不对称分子内 Rauhut-Currier 反应中具有优异的表现(Scheme 1)^[9b]. 基于这些结果, 结合我们小组在手性膦催化领域的研究兴趣, 我们进一步研究了 Xiao-Phos 在不对称分子间 Rauhut-Currier 反应中的应用, 在此研究论文中予以报道(Scheme 1).



图式 1 不对称 Rauhut-Currier 反应

Scheme 1 Enantioselective Rauhut-Currier reaction

2 结果与讨论

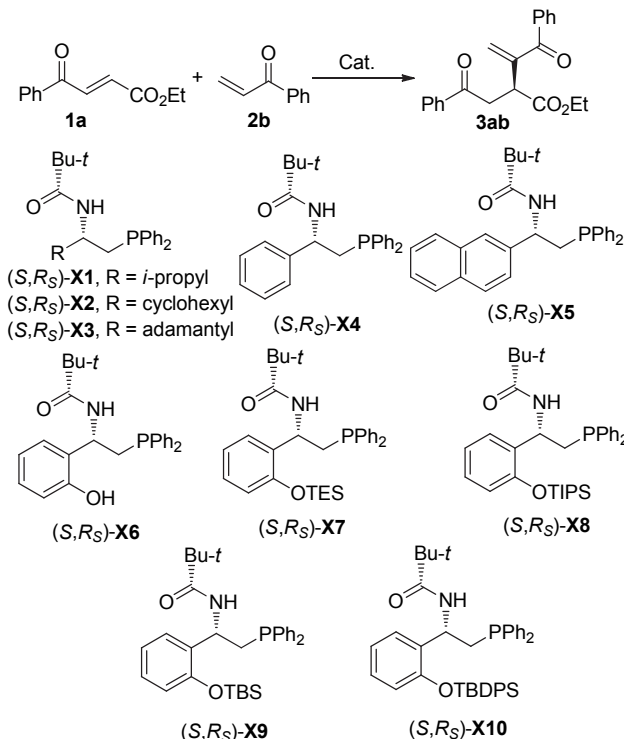
2.1 反应条件的优化

为了筛选最佳反应条件, 我们首先以 3-苯甲酰基丙

烯酸酯 **1a** 和烯酮 **2b** 作为模板底物, 甲苯作为反应溶剂, 在室温条件下, 考察了一系列 Xiao-Phos 对不对称分子间 Rauhut-Currier 反应的影响. 如表 1 所示, 当使用含

表 1 反应条件的优化^a

Table 1 Optimization of the reaction condition



Entry	Cat.	Solvent	<i>T</i> /°C	<i>t</i> /h	Yield ^b /%	ee ^c /%
1	(<i>S,R</i>)-X1	Toluene	25	10	80	59
2	(<i>S,R</i>)-X2	Toluene	25	10	76	65
3	(<i>S,R</i>)-X3	Toluene	25	10	58	34
4	(<i>S,R</i>)-X4	Toluene	25	10	89	73
5	(<i>S,R</i>)-X5	Toluene	25	10	92	75
6	(<i>S,R</i>)-X6	Toluene	25	10	74	31
7	(<i>S,R</i>)-X7	Toluene	25	10	86	84
8	(<i>S,R</i>)-X8	Toluene	25	10	91	86
9	(<i>S,R</i>)-X9	Toluene	25	10	89	76
10	(<i>S,R</i>)-X10	Toluene	25	10	84	86
11	(<i>S,R</i>)-X8	Toluene	0	10	90	93
12	(<i>S,R</i>)-X8	Toluene	-10	10	89	94
13	(<i>S,R</i>)-X8	Toluene	-20	14	90	95
14	(<i>S,R</i>)-X8	Toluene	-25	20	72	95
15	(<i>S,R</i>)-X8	CHCl ₃	-20	14	49	93
16	(<i>S,R</i>)-X8	DCM	-20	14	74	91
17	(<i>S,R</i>)-X8	DCE	-20	12	90	89
18	(<i>S,R</i>)-X8	THF	-20	12	86	94
19	(<i>S,R</i>)-X8	CH ₃ CN	-20	12	83	74
20	(<i>S,R</i>)-X8	CH ₃ CO ₂ Et	-20	12	79	95

^a Unless otherwise specified, all reactions were carried out with **1a** (0.2 mmol), **2b** (0.4 mmol) in solvent (2 mL). ^b Yield of isolated products. ^c Determined by HPLC analysis using a chiral stationary phase.

有烷基侧链的 Xiao-Phos 作为催化剂时, 虽然可以顺利地得到目标产物 **3ab**, 但是只有中等的 *ee* 值(表 1, Entries 1~3). 令人高兴的是, 当使用手性催化剂(*S,R*_S)-**X4** 和(*S,R*_S)-**X5** 时, 该分子间 Rauhut-Currier 反应的活性和对映选择性均有一定程度的提高(表 1, Entries 4, 5). 考虑到催化剂的芳基侧链的空间大小有可能对反应的催化活性和对映选择性有帮助, 接下来我们考察了一系列芳基侧链含有羟基及大位阻硅醚保护基的催化剂(表 1, Entries 6~10). 实验结果表明, 在(*S,R*_S)-**X8** 作为催化剂的条件下, 我们以 91% 的分离产率、86% 的 *ee* 得到目标产物 **3ab**. 在此基础上, 我们进一步考察了反应温度对分子间 Rauhut-Currier 反应的影响(表 1, Entries 11~14). 令人欣喜的是, 当该反应的温度降为 -20 °C 的时候, 目标产物 **3ab** 的产率不仅没有明显降低, 而且 *ee* 可以提高到 95%, 但进一步降低反应温度, 则会使反应活性大幅度降低. 最后, 一系列的溶剂筛选表明甲苯仍然是该分子间 Rauhut-Currier 反应最好的反应介质(表 1, Entries 15~20). 基于以上实验条件, 我们确定了最佳反应条件: (*S,R*_S)-**X8** 作为催化剂, 甲苯作为反应溶剂, 反应的最佳温度为 -20 °C.

2.2 底物普适性考察

在上述最佳反应条件下, 我们对该分子间 Rauhut-Currier 反应的底物普适性进行了考察(表 2). 含有拉电子基团(如氟、氯和溴)或者给电子基团(如甲基和甲氧基)的 3-芳酰基丙烯酸酯均能与芳基烯酮 **2a** 顺利发生反应, 以高产率、高对映选择性得到目标产物(表 2, Entries 1~6). 此外, (*S,R*_S)-**X8** 在含有萘基及杂芳基的底物中也有优异的表现, 以优秀的产率和 *ee* 得到 **3ga**~**3ia** (表 2, Entries 7~9). 芳基烯酮的苯环上含有吸电子取代基或者给电子取代基时, 该 Rauhut-Currier 均能顺利发生(表 2, Entries 10~13). 值得指出的是, 当芳基烯酮的邻位含有取代基时, 反应活性并未受到影响, 但是非对映选择性略有降低(表 2, Entry 14). 最后, 我们考察了一系列 3-芳酰基丙烯酸酯和丁烯酮 **2g** 的分子间 Rauhut-Currier 反应. 结果表明, 丁烯酮 **2g** 与一系列 3-芳酰基丙烯酸酯均可顺利发生反应, 但是相比于芳基烯酮, 目标产物的非对映选择性略有降低(表 2, Entries 15~23).

2.3 对照实验

为了验证催化过程中可能存在的氢键作用对该分子间 Rauhut-Currier 反应的影响, 我们接下来设计合成了 *N*-甲基化的手性膦催化剂(*S,R*_S)-**X9** (Scheme 2). 在(*S,R*_S)-**X9** 作为催化剂的条件下, 3-苯甲酰基丙烯酸酯(**1a**)和芳基烯酮 **2b** 虽然能够顺利地发生反应, 但是得到的产物 **3ab** 接近外消旋体. 相应地, (*S,R*_S)-**X4** 作为催化剂的条件下, 可以以 90% *ee* 得到 **3ab**. 基于此, 我们有理

表 2 底物普适性考察^a

Table 2 The evaluation of substrate scope

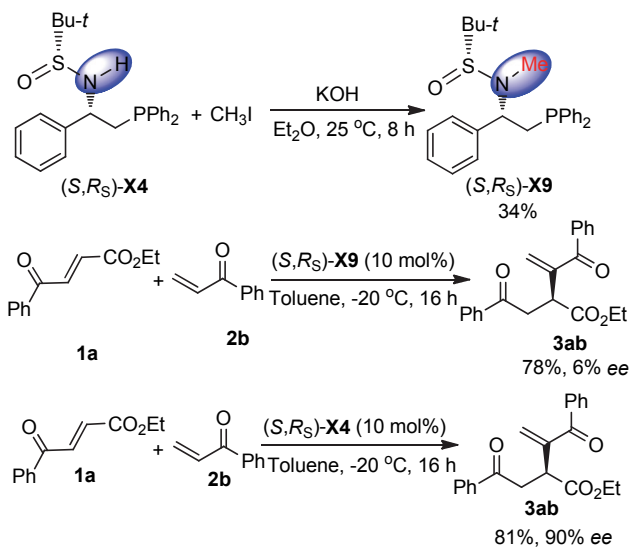
Entry	1	2	3	t/h	Yield ^b /%	<i>ee</i> ^c /%
1	C ₆ H ₅ (1a)	4-Me-C ₆ H ₄ (2a)	3aa	14	83	96
2	4-F-C ₆ H ₄ (1b)	2a	3ba	12	99	94
3	4-Cl-C ₆ H ₄ (1c)	2a	3ca	12	92	94
4	4-Br-C ₆ H ₄ (1d)	2a	3da	12	93	94
5	4-Me-C ₆ H ₄ (1e)	2a	3ea	14	86	95
6	4-MeO-C ₆ H ₄ (1f)	2a	3fa	16	96	94
7	2-Naphthyl (1g)	2a	3ga	14	98	94
8	2-Furyl (1h)	2a	3ha	16	96	94
9	2-Thienyl (1i)	2a	3ia	16	97	94
10	1a	C ₆ H ₅ (2b)	3ab	14	90	95
11	1a	4-F-C ₆ H ₄ (2c)	3ac	14	84	95
12	1a	4-Cl-C ₆ H ₄ (2d)	3ad	14	91	94
13	1a	4-MeO-C ₆ H ₄ (2e)	3ae	14	90	96
14	1a	2-MeO-C ₆ H ₄ (2f)	3af	14	97	90
15	1a	Me (2g)	3ag	12	94	88
16	1b	2g	3bg	10	98	90
17	1c	2g	3cg	10	95	89
18	1d	2g	3dg	10	94	90
19	1e	2g	3eg	12	93	90
20	1f	2g	3fg	14	89	90
21	1g	2g	3gg	12	92	90
22	1h	2g	3hg	12	96	87
23	1i	2g	3ig	12	91	90

^a Unless otherwise specified, all reactions were carried out with **1** (0.2 mmol), **2** (0.4 mmol for aryl vinyl ketone, 0.6 mmol for methyl vinyl ketone), (*S,R*_S)-**X8** (10 mmol%) in toluene (2 mL) at -20 °C; the absolute configuration of **3** were assigned by comparison with optical rotation of the same product in Huang's report.^[8] ^b Yield of isolated products. ^c Determined by HPLC analysis using a chiral stationary phase.

由相信催化过程中可能存在的氢键作用对该分子间 Rauhut-Currier 反应的非对映选择性具有至关重要的影响.

2.4 ³¹P NMR 实验

为了更多了解该分子间 Rauhut-Currier 反应的机理, 我们设计并进行了一系列核磁谱监测实验(图 1). 图 1a 是单纯的(*S,R*_S)-**X8** 的 ³¹P NMR 谱图; 图 1b 是将 3-苯甲酰基丙烯酸酯 **1a** 和(*S,R*_S)-**X8** 混合在一起的 ³¹P NMR 谱图; 图 1c 是将芳基烯酮 **2b** 和(*S,R*_S)-**X8** 混合在一起的 ³¹P NMR 谱图. 通过对比, 不难发现 3-苯甲酰基丙烯酸酯 **1a** 和(*S,R*_S)-**X8** 混合后并没有出现新的 ³¹P NMR 信号, 由此可以说明二者并没有相互作用. 值得指出地



图式 2 $(S,R_S)\text{-X9}$ 的合成及在不对称 Rauhut-Currier 反应中的应用
Scheme 2 Synthesis of $(S,R_S)\text{-X9}$ and its performance in the cross Rauhut-Currier reaction

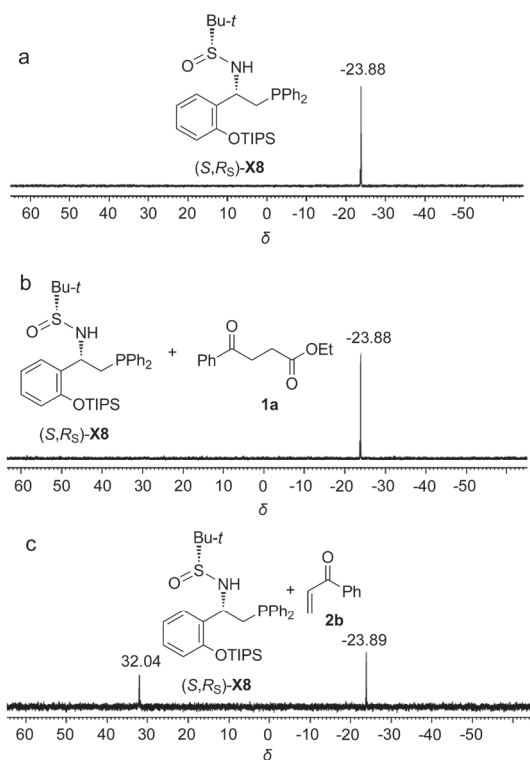


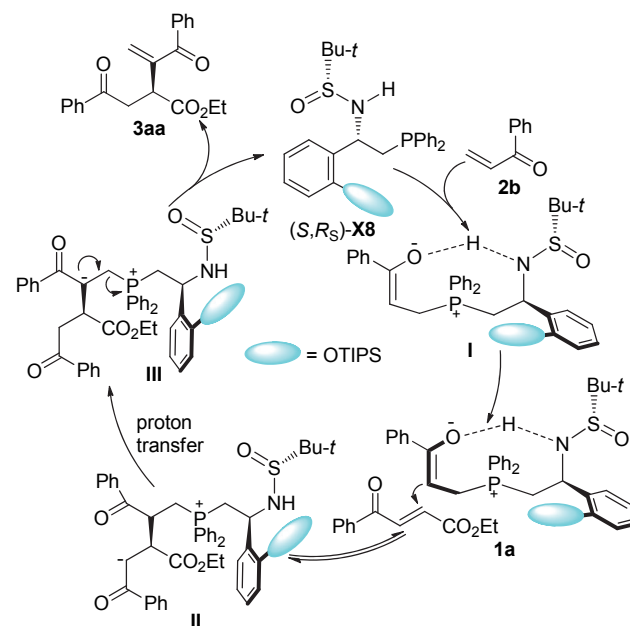
图 1 (a) $(S,R_S)\text{-X8}$ 的 ^{31}P NMR 的谱图、(b) $(S,R_S)\text{-X8}$ 和 **1a** 混合后的 ^{31}P NMR 的谱图及(c) $(S,R_S)\text{-X8}$ 和 **2b** 混合后的 ^{31}P NMR 的谱图

Figure 1 (a) ^{31}P NMR spectrum of $(S,R_S)\text{-X8}$, (b) $(S,R_S)\text{-X8}$ containing **1a** and (c) $(S,R_S)\text{-X8}$ containing **2b**

是, 当芳基烯酮 **2b** 和 $(S,R_S)\text{-X8}$ 混合在一起时, 我们检测到了一个新的 ^{31}P NMR 信号(δ 32.04), 由此说明此二者具有明显的相互作用. 基于这些结果, 我们可以得出一个结论: 手性膦催化剂 $(S,R_S)\text{-X8}$ 对烯酮的 Michael 加成是该分子间 Rauhut-Currier 反应的启动步骤.

2.5 可能的反应机理

根据上述控制实验以及磁磷谱监测实验(图 1), 我们提出了该分子间 Rauhut-Currier 反应的机理(Scheme 3)^[8,12]. 首先, 手性膦催化剂 $(S,R_S)\text{-X8}$ 对烯酮的 Michael 加成得到烯醇中间体 **I**, 氢键对烯醇中间体 **I** 的稳定起到了重要作用^[12]. 随后, 烯醇中间体 **I** 对 3-苯甲酰基烯酸酯 **1a** Michael 加成得到中间体 **II**, 中间体 **II** 经过质子转移得到中间体 **III**^[13]. 最后, 中间体 **III** 释放出催化剂和 Rauhut-Currier 反应产物 **3aa** 完成催化循环.



图式 3 可能的反应机理

Scheme 3 Proposed mechanism for the cross Rauhut-Currier reaction

3 结论

研究实现了多功能手性膦(Xiao-Phos)催化的 3-芳酰基丙烯酸酯和烯酮的不对称分子间 Rauhut-Currier 反应, 为多碳基手性化合物的构建提供了一种新方法. 控制实验表明多功能手性膦催化剂中的 N—H 键对反应的对映选择性的控制起到了至关重要的作用; 磷谱实验结果表明手性膦催化剂对烯酮的 Michael 加成是该反应的启动步骤.

4 实验部分

不对称分子间 Rauhut-Currier 反应的一般操作步骤如下: 在氮气氛围下, 依次向烘干的 15 mL Schlenk 管中加入手性膦催化剂 $(S,R_S)\text{-X8}$ (0.02 mmol), 3-芳酰基丙烯酸酯(0.2 mmol), 干燥甲苯(2 mL). 然后将上述混合液冷却至 -20°C , 用微量注射器一次性加入烯酮(芳基烯酮: 0.4 mmol; 烷基烯酮: 0.6 mmol). 反应液在 -20°C 搅拌直至薄层色谱检测 3-芳酰基丙烯酸酯消失, 然后直接柱层析分离得到 Rauhut-Currier 反应产物.

References

- [1] Rauhut, M. M.; Currier, H. *US 3074999*, **1963** [*Chem. Abstr.* **1963**, 58, 11224a].
- [2] For selected reviews on the R-C reaction see: (a) Methot, J. L.; Roush, W. R. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1035; (b) Aroyan, C. E.; Dermenci, A.; Miller, S. J. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 4069; (c) Xie, P.; Huang, Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 6213; (d) Bharadwaj, K. C. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 75923.
- [3] For references on the application of the R-C reaction in total synthesis see: (a) Ergüden, J.-K.; Moore, H. W. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 375; (b) Mergott, D. J.; Frank, S. A.; Roush, W. R. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3157; (c) Agapiou, K.; Krische, M. J. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1737; (d) Mergott, D. J.; Frank, S. A.; Roush, W. R. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2004**, *101*, 11955; (e) Stark, L. M.; Pekari, K.; Sorensen, E. J. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2004**, *101*, 12064; (f) Winbush, S. M.; Mergott, D. J.; Roush, W. R. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 1818; (g) Dermenci, A.; Selig, P. S.; Domaaal, R. A.; Spasov, K. A.; Anderson, K. S.; Miller, S. J. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1568.
- [4] For selected progress in the enantioselective intramolecular R-C reaction, see: (a) Aroyan, C. E.; Miller, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 256; (b) Aroyan, C. E.; Dermenci, A.; Miller, S. J. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 5784; (c) Osuna, S.; Dermenci, A.; Miller, S. J.; Houk, K. N. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 14245; (d) Marqués-López, E.; Herrera, R. P.; Marks, T.; Jacobs, W. C.; Könnig, D.; de Figueiredo, R. M.; Christmann, M. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4116; (e) Wang, X.-F.; Peng, L.; An, J.; Li, C.; Yang, Q.-Q.; Lu, L.-Q.; Gu, F.-L.; Xiao, W.-J. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6484; (f) Gong, J.-J.; Li, T.-Z.; Pan, K.; Wu, X.-Y. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 1491; (g) Zhang, X.-N.; Shi, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 6271; (h) Takizawa, S.; Nguyen, T. M.-N.; Grossmann, A.; Enders, D.; Sasai, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 5423; (i) Takizawa, S.; Nguyen, T. M.-N.; Grossmann, A.; Suzuki, M.; Enders, D.; Sasai, H. *Tetrahedron* **2013**, *69*, 1202; (j) Jin, Z.; Yang, R.; Du, Y.; Tiwari, B.; Ganguly, R.; Chi, Y. R. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3226; (k) Scanes, R. J. H.; Grossmann, O.; Grossmann, A.; Spring, D. R. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 2462.
- [5] For selected reports on cross RC reactions see: (a) Jih, R. H.; Hakimelahi, G. H.; Chou, C.-T. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 6469; (b) Reynolds, T. E.; Binkley, M. S.; Scheidt, K. A. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2449; (c) Kumar, R.; Kumar, T.; Mobin, S. M.; Nambhothiri, I. N. N. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 5073; (d) Shanbhag, P.; Nareddy, P. R.; Dadwal, M.; Mobin, S. M.; Nambhothiri, I. N. N. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 4867; (e) Zhou, R.; Wang, J.; Yu, J.; He, Z. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 10596.
- [6] For selected reports on domino cyclization initiated by cross R-C reactions see: (a) Sun, X.; Sengupta, S.; Peterson, J. L.; Wang, H.; Lewis, J. P.; Shi, X. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4495; (b) Zhong, C.; Chen, Y.; Petersen, J. L.; Akhmedov, N. G.; Shi, X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 1279; (c) Yao, W.; Wu, Y.; Wang, G.; Zhang, Y.; Ma, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 9713; (d) Ma, J.; Xie, P.; Hu, C.; Huang, Y.; Chen, R. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 7418; (e) Liu, W.; Zhou, J.; Zheng, C.; Chen, X.; Xiao, H.; Yang, Y.; Guo, Y.; Zhao, G. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 1768; (f) Xie, P.; Huang, Y.; Lai, W.; Meng, X.; Chen, R. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 6707; (g) Shi, Z.; Tong, Q.; Leong, W. W. Y.; Zhong, G. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9802; (h) Shi, Z.; Yu, P.; Loh, T.-P.; Zhong, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 7825; (i) Hu, C.; Geng, Z.; Ma, J.; Huang, Y.; Chen, R. *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 2032; (j) Hu, C.; Zhang, Q.; Huang, Y. *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 1981; (k) Shi, Z.; Loh, T.-P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 8554; (l) Peng, J.; Huang, X.; Zheng, P.-F.; Chen, Y.-C. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5534; (m) Zhang, Y.-Y.; Gurubrahmam, R.; Chen, K. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 2457.
- [7] Zhao, Q.-Y.; Pei, C.-K.; Guan, X.-Y.; Shi, M. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 1973.
- [8] Dong, X.; Liang, L.; Li, E.; Huang, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 1621.
- [9] (a) Zhang, Z.-M.; Chen, P.; Li, W.; Niu, Y.; Zhao, X.-L.; Zhang, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 4350; (b) Su, X.; Zhou, W.; Li, Y.; Zhang, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 6874; (c) Zhou, W.; Su, X.; Tao, M.; Zhu, C.; Zhao, Q.; Zhang, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 14853; (d) Chen, P.; Su, X.; W.; Xiao, Y.; Zhang, J. *Tetrahedron* **2016**, *72*, 2700; (e) Zhou, W.; Chen, P.; Tao, M.; Su, X.; Zhao, Q.; Zhang, J. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 7612; (f) Zhang, Z.-M.; Xu, B.; Xu, S.; Wu, H.-H.; Zhang, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 6324; (g) Hu, H.; Wang, Y.; Qian, D.; Zhang, Z.-M.; Liu, L.; Zhang, J. *Org. Chem. Front.* **2016**, *3*, 759.
- [10] For reviews related to chiral phosphines catalysis, see: (a) Ye, L.-W.; Zhou, J.; Tang, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1140; (b) Wei, Y.; Shi, M. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1005; (c) Marinetti, A.; Voituriez, A. *Synlett* **2010**, 174; (d) Wang, S.-X.; Han, X.; Zhong, F.; Wang, Y.; Lu, Y. *Synlett* **2011**, 2766; (e) Zhao, Q.-Y.; Lian, Z.; Wei, Y.; Shi, M. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 1724; (f) Xu, L.-W. *ChemCatChem* **2013**, *5*, 2775; (g) Wei, Y.; Shi, M. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 6659; (h) Fan, Y. C.; Kwon, O. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 11588; (i) Wang, Z.; Xu, X.; Kwon, O. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2927; (j) Wei, Y.; Shi, M. *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 2720; (k) Li, W.; Zhang, J. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 1657; (l) Yang, L.; Ma, J. *Acta Chim. Sinica* **2016**, *74*, 130 (杨丽军, 马军安, 化学学报, **2016**, *74*, 130.); (m) Zhao, W.-X.; Yang, D.-Y.; Zhang, Y.-H. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, *36*, DOI: 10.6023/cjoc201603006 (赵文献, 杨代月, 张玉华, 有机化学, **2016**, *36*, DOI:10.6023/cjoc201603006).
- [11] For selected asymmetric β -aminephosphine catalysis, see: (a) Fang, Y.-Q.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5660; (b) Xiao, H.; Chai, Z.; Zheng, C.-W.; Yang, Y.-Q.; Liu, W.; Zhang, J.-K.; Zhao, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 4467; (c) Han, X.; Wang, Y.; Zhong, F.; Lu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1726; (d) Zhong, F.; Luo, J.; Chen, G.-Y.; Dou, X.; Lu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10222; (e) Zhong, F.; Han, X.; Wang, Y.; Lu, Y. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1231; (f) Zhong, F.; Dou, X.; Han, X.; Yao, W.; Zhu, Q.; Meng, Y.; Lu, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 943; (g) Fang, Q.; Tadross, P. M.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17966; (h) Han, X.; Yao, W.; Wang, T.; Tan, Y. R.; Yan, Z.; Kwiatkowski, J.; Lu, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 5643; (i) Fang, Y.-Q.; Tadross, P. M.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17966; (j) Henry, C. E.; Xu, Q.; Fan, Y. C.; Martin, T. J.; Belding, L.; Dudding, T.; Kwon, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11890; (k) Yao, W.; Dou, X.; Lu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 54; (l) Wang, H.-Y.; Zhang, K.; Zhang, C.-W.; Chai, Z.; Cao, D.-D.; Zhang, J.-X.; Zhao, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 1775; (m) Li, Y.; Xiao, S.; Zhou, W.; Li, W.; Zhang, J. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 4224; (n) Lou, Y.-P.; Zheng, C.-W.; Pang, R.-M.; Jin, Q.-W.; Zhao, G.; Li, Z. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 688; (o) Wang, T.; Yu, Z.; Hoon, D. L.; Phee, C. Y.; Lan, Y.; Lu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 265; (p) Yu, Y.-N.; Xu, M.-H. *Acta Chim. Sinica* **2014**, *72*, 815. (余月娜, 徐明华, 化学学报, **2014**, *72*, 815.); (q) Zheng, S.; Jia, L.; Liu, Z.; Jiang, D.; Huang, Y.; Nong, N.; Zhang, Q.; Shi, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, *34*, 1840. (郑珊, 贾莉, 刘志森, 蒋达洪, 黄艳仙, 农兰平, 张庆, 施继成, 有机化学, **2014**, *34*, 1840.).
- [12] (a) Wang, T.; Yao, W.; Zhong, F.; Pang, G. H.; Lu, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 2964; (b) Zhong, F.; Han, X.; Wang, Y.; Lu, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 7837; (c) Han, X.; Zhong, F.; Wang, Y.; Lu, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 767.
- [13] (a) Xia, Y.; Liang, Y.; Chen, Y.; Wang, M.; Jiao, L.; Huang, F.; Liu, S.; Li, Y.; Yu, Z.-X. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3470; (b) Huang, G.-T.; Lankau, T.; Yu, C.-H. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 1700.

(Zhao, C.)