铱催化中氮茛苳衍生物的 Friedel-Crafts 类型不对称烯丙基取代反应

杨普苏^a 刘晨旭^a 张文文^{a,b} 游书力^{*,a,b}

(^a 中国科学院上海有机化学研究所 金属有机化学国家重点实验室 上海 200032)

(^b 华东师范大学 庄长恭研究所 上海 200062)

摘要 本工作报道了金属铱催化烯丙醇与中氮茛苳衍生物 Friedel-Crafts 类型的不对称烯丙基取代反应。该方法在温和条件下,以优秀的收率以及对映选择性控制合成了一系列 C3 位烯丙基化的中氮茛苳衍生物,为构建手性中氮茛苳化合物提供了一条新策略。

关键词 铱催化; 烯丙基取代反应; 对映选择性; 中氮茛苳; 烯丙醇

Ir-Catalyzed Enantioselective Friedel-Crafts Type Allylic Substitution of Indolizines

Pusu Yang^a Chen-Xu Liu^a Wen-Wen Zhang^{a,b} Shu-Li You^{*,a,b}

(^a State Key Laboratory of Organometallic Chemistry, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032, China)

(^b Chang-Kung Chuang Institute, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract Indolizine is an important N-containing heterocyclic nucleus and their derivatives display interesting biological activities. The development of synthetic methods towards indolizine derivatives has attracted extensive attention. Despite the rapid growth in this area, asymmetric synthesis of indolizine derivatives has been rarely reported. Ir-catalyzed asymmetric allylic substitution reaction is an efficient method for the enantioselective construction of C—C or C—X bonds, furnishing terminal olefins bearing a stereogenic center at the allylic position with excellent regio- and enantioselectivities. In this regard, various electron-rich arenes, including indoles, pyrroles, naphthols, have been applied as the nucleophiles via Friedel-Crafts type process in the allylic substitution reactions. As a class of constitutional isomers of indoles, indolizines are now demonstrated as suitable nucleophiles in transition-metal-catalyzed allylic substitution reactions. Herein, an iridium-catalyzed enantioselective allylic substitution of allylic alcohol with indolizine is reported. A broad range of 3-allylindolizines were accessed with high yields (83%~95%) and excellent enantioselectivities (95%~>99% ee). A general procedure for the asymmetric allylation of indolizines is described in the following: A flame-dried Schlenk tube was cooled to room temperature and filled with argon. To this flask were added [Ir(cod)Cl]₂ (4.0 mg, 0.006 mmol, 3 mol%) and (*S*)-L1 (12.1 mg, 0.024 mmol, 12 mol%). After the flask was evacuated and refilled with argon for three times, freshly distilled dichloromethane (DCM) (2 mL) were added. After the mixture was stirred for 15 min at room temperature, indolizines (0.2 mmol, 1.0 equiv.), allylic alcohols (0.4 mmol, 2.0 equiv.) and (PhSO₂)₂NH (18.0 mg, 0.06 mmol, 30 mol%) were added under argon atmosphere. The reaction mixture was stirred at room temperature and monitored by thin-layer chromatography (TLC). Once indolizines were consumed, the reaction was diluted with water (5 mL), and the mixture was extracted with EtOAc (10 mL × 3). The organic layer was collected, dried over Na₂SO₄ and then concentrated in vacuo to afford the crude product. This crude material was purified by column chromatography to afford the product.

Keywords iridium-catalyzed; allylic substitution reaction; enantioselectivity; indolizine; allylic alcohol

1 引言

中氮茛苳是一类重要的杂环芳香化合物,作为吲哚的同分异构体,中氮茛苳衍生物具有相似甚至更为优秀的生物学活性^[1]。自 Wall 和 Wani 等^[2]发现含有中氮茛苳结构的喜树碱以来,人们对于中氮茛苳衍生物的研究兴趣逐渐增长,许多含有中氮茛苳结构的药物对癌症以及其他疾病的

治疗提供了新的机遇(图 1)^[3]。因此发展中氮茛苳衍生物的合成方法,特别是通过中氮茛苳 C3 位的直接官能团化反应,引起了科学家们的广泛关注^[4]。通常而言,中氮茛苳作为富电子杂芳环化合物,可以与各种亲电试剂发生 Friedel-Crafts 反应,但相应的不对称反应报道较少^[5]。例如:手性磷酸催化中氮茛苳与 α,β 不饱和酮的不对称加成反应^[5b], Lewis 酸催化中氮茛苳与氮杂环丙烷的不对称

* E-mail: slyou@sioc.ac.cn

Received May 8, 2021; published June 10, 2021.

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. 21821002, 21961132002), and Science and Technology Commission of Shanghai Municipality (No. 19590750400).

项目受国家自然科学基金(Nos. 21821002, 21961132002)和上海市科学技术委员会(No. 19590750400)资助。

开环反应^[5d], 以及铜催化中氮茛的不对称烯丙基化反应^[5e]等。目前适用于该类反应的亲电试剂的范围还较为局限, 因此, 发展其它亲电试剂参与的中氮茛 C3 位不对称官能团化反应具有重要的科学意义。

图1 含中氮茛结构的代表性活性分子

Figure 1 Representative bioactive molecules containing indolizine scaffold

铱催化不对称烯丙基取代反应^[6]是构建碳-碳^[7], 碳-杂原子键^[8]的重要方法之一, 能够以优秀的区域选择性和对映选择性控制合成烯丙位含有手性中心的末端烯炔化合物。近年来, 许多富电子芳香化合物, 如吡啶^[9]、吡咯^[10]、苯胺^[11]等可以作为亲核试剂, 在铱催化下与烯丙基碳酸酯等亲电试剂发生不对称 Friedel-Crafts 类烷基化反应或者去芳构化反应(图 2)^[12]。与之相反, 中氮茛参与的不对称烯丙基取代反应则鲜有报道^[13]。本工作中, 我们报道了金属铱催化烯丙醇与中氮茛衍生物 Friedel-Crafts 类型不对称烯丙基取代反应, 以优秀的收率和对映选择性控制合成 C3 位含有烯丙基片段的中氮茛衍生物。为合成手性中氮茛衍生物提供了一条新策略。

a) Electron-rich arenes as nucleophiles in Ir-catalyzed allylic substitution reactions

图2 铱催化 Friedel-Crafts 类型烯丙基取代反应

Figure 2 Iridium-catalyzed Friedel-Crafts type allylic substitution reactions

2 结果与讨论

2.1 反应条件筛选

我们以中氮茛 **1a**, 烯丙基醇 **2a** 作为模板底物, $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ 与 Carreira 类型的亚磷酰胺配体(S)-**L1**^[14]形成的配合物作为催化剂, DCM 作为溶剂对反应进行初步尝试(表 1)。该反应不加入添加剂时, 反应不能有效发生(Entry 1)。考虑到 Lewis 酸, Brønsted 酸对烯丙醇羟基的离去有促进作用, 我们首先对反应中的添加剂进行了考察(Entries 2~7)。实验结果显示, 使用 $(\text{PhSO}_2)_2\text{NH}$ (1 equiv.)时, 反应在 1 h 以 >95% 的核磁收率和 >99% ee 的对映选择性控制得到目标产物 **3aa** (Entry 7)。接下来对反应的溶剂进行考察(Entries 7~10), 当使用 THF, MeCN, toluene 作为溶剂时, 产物 **3aa** 的 ee 值有所降低 (>95% NMR yield, 95%~98% ee), 因此我们选用 DCM 作为反应溶剂。随后将 $(\text{PhSO}_2)_2\text{NH}$ 的用量降低至摩尔分数 30%时, 该反应 1 h 以 >95% 的核磁产率以及优秀的对映选择性控制得到目标产物(Entry 11, >99% ee)。

表 1 反应条件优化^a

Table 1 Optimization of the reaction conditions

Entry	Additive	Ligand	x mol%	Solvent	NMR yield ^b /%	ee ^c /%
1	None	L1	0	DCM	trace	N.D. ^d
2	$\text{Zn}(\text{OTf})_2$	L1	100	DCM	>95	98
3	$\text{Fe}(\text{OTf})_2$	L1	100	DCM	>95	99
4	$\text{Y}(\text{OTf})_3$	L1	100	DCM	>95	99
5	3,5- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}_2\text{H}$	L1	100	DCM	94	>99
6	$(\text{PhO})_2\text{PO}_2\text{H}$	L1	100	DCM	95	>99
7	$(\text{PhSO}_2)_2\text{NH}$	L1	100	DCM	>95	>99
8	$(\text{PhSO}_2)_2\text{NH}$	L1	100	THF	>95	98
9	$(\text{PhSO}_2)_2\text{NH}$	L1	100	MeCN	>95	95
10	$(\text{PhSO}_2)_2\text{NH}$	L1	100	toluene	>95	98
11	$(\text{PhSO}_2)_2\text{NH}$	L1	30	DCM	>95	>99
12	$(\text{PhSO}_2)_2\text{NH}$	L1	10	DCM	74	>99
13	$(\text{PhSO}_2)_2\text{NH}$	L2	30	DCM	68	>99
14	$(\text{PhSO}_2)_2\text{NH}$	L3	30	DCM	>95	>99
15 ^e	$(\text{PhSO}_2)_2\text{NH}$	L1	30	DCM	94	>99

^a Reaction conditions: **1a** (0.1 mmol), **2a** (0.2 mmol), $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (0.003 mmol), (S)-**L** (0.012 mmol), additive (x mol%), solvent (1.0 mL), 1 h, at room temperature. ^b >19 : 1 b/l if not noted, yields determined by ¹H NMR with 1,3,5-trimethoxybenzene as an internal standard. ^c ee values determined by HPLC analysis (see the SI for details). ^d N.D.: Not detected. ^e 0.2 mmol scale, isolated yield.

当继续降低 $(\text{PhSO}_2)_2\text{NH}$ 用量至摩尔分数 10%时, 该反应效率有所下降(Entry 12, 74% NMR yield, >99% ee). 最后我们考察了 Carreira 类型配体的结构对反应的影响. 使用 SPINOL 结构的 Carreira 类型配体(*R*)-**L2** 时, 该反应效率有所下降(Entry 13, 68% yield, >99% ee). 其次, 使用 8H-BINOL 结构的 Carreira 类型配体(*S*)-**L3** 时, 反应结果与(*S*)-**L1** 相当(Entry 14). 基于上述结果, 确定了反应的最优条件, 即使用摩尔分数 3%的 $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ 与摩尔分数 12%的(*S*)-**L1** 形成的配合物作为催化剂, 摩尔分数 30% $(\text{PhSO}_2)_2\text{NH}$ 作为添加剂, DCM (0.1 mol/L)为溶剂, 1.0 equiv. **1**, 2.0 equiv. **2**, 在室温下反应.

2.2 底物拓展

在确定了反应的最优条件后(表 1, Entry 15), 我们首先以中氮茛 **1a** 为底物, 对支链烯丙醇的普适性进行了考察(表 2). 结果表明, 该反应均有较好的区域选择性控制(>19:1 *b/l*). 考察芳环的取代基效应可以发现, 当苯环的不同位置无论连有甲基(**2e**, **2i**, **2j**), 甲氧基(**2l**)等给电子取代基, 还是氟(**2b**, **2h**, **2k**), 氯(**2c**, **2o**), 溴(**2d**)等卤素取代基, 反应均可以取得优异的收率和对映选择性控制(90%~95% yields, >99% ee). 当苯环对位被苯基取代时, 该反应依然可以兼容该体系(**3af**, 93% yield, >99% ee). 当苯环对位连有三氟甲基(**2g**)时, 收率略有下降, 以 83%的收率, >99% ee 的对映选择性控制获得相应产物. 这可能由于三氟甲基的拉电子效应较强, 从而不利于带正电性的铱-烯丙基中间体的形成. 当苯环的邻位被乙酰胺基取代(**2n**)时, 由于溶解度较差, 该反应时间较长, 但在 24 h 依然保持良好的收率以及优秀的对映选择性控制(84% yield, 99% ee). 值得一提的是, 对于其他芳香化合物, 如萘基、苯并噻吩取代的烯丙基醇也可以很好地兼容于这一反应体系(**3ap**: 95% yield, >99% ee; **3aq**: 94% yield, >99% ee). 此外, 与芳基取代的烯丙基醇相比, 甲基取代的烯丙基醇(**2r**)的活性相对较低, 反应在 48 h 以 85%的收率和 98% ee 的对映选择性控制得到相应的产物.

接下来, 我们以支链肉桂基烯丙醇 **2a** 为底物, 对中氮茛衍生物的普适性进行考察(表 3). 当中氮茛的 7 位被甲基修饰时, 该反应能够以优秀的收率以及对映选择性控制得到目标产物(**3ba**, 95% yield, 96% ee). 对于喹啉以及异喹啉衍生的中氮茛, 反应均可以取得优秀的结果(**3ca**: 86% yield, >99% ee; **3da**: 93% yield, >99% ee). 值得一提的是, 含有香豆素结构单元的中氮茛底物能在反应中很好地兼容, 并以 94%的收率以及>99% ee 的对映选择性控制得到目标产物(**3ea**). 当中氮茛的 C1 位带有强拉电子基氰基时, 该反应也可以顺利发生(**3fa**, 84% yield, 95% ee). 对于 C2 位带有酯基的中氮茛, 反应同样可以取得优秀的结果(**3ga**, 87% yield, >99% ee). 此外, 天然产物分子 Ergosterol 衍生的中氮茛也可以兼容该体系, 以 88% 的收率以及>19:1 的 *dr* 获得目标产物 **4**.

表 2 烯丙醇底物范围考察^a

Table 2 Substrate scope for allyl alcohols

3aa 94% yield >99% ee >19:1 <i>b/l</i>	3ab 95% yield >99% ee >19:1 <i>b/l</i>	3ac 92% yield >99% ee >19:1 <i>b/l</i>	3ad 94% yield >99% ee >19:1 <i>b/l</i>	3ae 92% yield >99% ee >19:1 <i>b/l</i>
3af 93% yield >99% ee >19:1 <i>b/l</i>	3ag 83% yield >99% ee >19:1 <i>b/l</i>	3ah 91% yield >99% ee >19:1 <i>b/l</i>	3ai 95% yield >99% ee >19:1 <i>b/l</i>	3aj 91% yield >99% ee >19:1 <i>b/l</i>
3ak 90% yield >99% ee >19:1 <i>b/l</i>	3al 95% yield >99% ee >19:1 <i>b/l</i>	3am 93% yield >99% ee >19:1 <i>b/l</i>	3an^b 84% yield >99% ee >19:1 <i>b/l</i>	3ao 90% yield >99% ee >19:1 <i>b/l</i>
3ap 95% yield >99% ee >19:1 <i>b/l</i>	3aq 94% yield >99% ee >19:1 <i>b/l</i>	3ar^c 85% yield 98% ee >19:1 <i>b/l</i>		

^a Reaction conditions: **1a** (0.2 mmol), **2** (0.4 mmol), $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (0.006 mmol), (*S*)-**L1** (0.024 mmol), $(\text{PhSO}_2)_2\text{NH}$ (0.06 mmol), DCM (2.0 mL), at room temperature. Isolated yield. The regioselectivity (*b/l*) was determined by ¹H NMR. The ee values of products were determined by HPLC analysis (see the SI for details). ^b 24 h. ^c 48 h.

通过对化合物 **4** 进行单晶培养, X 射线单晶衍射, 我们确定了该产物的结构以及绝对构型, 烯丙位的手性中心为 *S* 构型, 其它产物的绝对构型据此推定(详见 SI).

2.3 可能的反应机理

最后, 我们提出了如下可能的反应机理^[15](图 3): 一价铱配合物与烯丙醇 **2** 的末端烯烃发生配位生成中间体 **A**, 随后在酸的协助下进行氧化加成, 形成 π -烯丙基铱中间体 **B**. 该物种接受中氮茛 **1** 的亲核进攻, 发生 Friedel-Crafts 类烷基化反应, 获得目标产物 **3**. 同时金属铱由三价还原为一价, 从而完成催化循环过程.

表3 中氮茚底物范围考察^a

Table 3 Substrate scope for indolizine derivatives

^a Reaction conditions: **1** (0.2 mmol), **2a** (0.4 mmol), [Ir(cod)Cl]₂ (0.006 mmol), (S)-L1 (0.024 mmol), (PhSO₂)₂NH (0.06 mmol), DCM (2.0 mL), at room temperature. Isolated yield. The regioselectivity (b/l) was determined by ¹H NMR. The ee values of products were determined by HPLC analysis (see the SI for details). ^b 0.1 mmol, 0.5 h. ^c 0.1 mmol, d.r. was determined by ¹H NMR.

图3 可能的反应机理

Figure 3 Proposed reaction mechanism

3 结论

本工作报道了金属铱催化中氮茚衍生物的Friedel-Crafts 类型不对称烯丙基化反应。该方法具有良好的底物普适性, 以优秀的收率以及对映选择性控制, 合成了一系列手性中氮茚衍生物, 为中氮茚 C3 位不对称官能团化提供了有效方法。

References

- [1] Sharma, V.; Kumar, V. *Med. Chem. Res.* **2014**, *23*, 3593.
- [2] Wall, M. E.; Wani, M. C.; Cook, C. E.; Palmer, K. H.; Mcphail, A. T.; Sim, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *16*, 3888.
- [3] (a) Gundersen, L.-L.; Negussie, A. H.; Rise, F.; Østby, O. B. *Arch. Pharm.* **2003**, *336*, 191. (b) Huang, W.; Zuo, T.; Jin, H.; Liu, Z.; Yang, Z.; Yu, X.; Zhang, L.; Zhang, L. *Mol. Diversity* **2013**, *17*, 221. (c) Xue, Y.; Tang, J.; Ma, X.; Li, Q.; Xie, B.; Hao, Y.; Jin, H.; Wang, K.; Zhang, G.; Zhang, L.; Zhang, L. *Eur. J. Med. Chem.* **2016**, *115*, 94. (d) Park, S.; Kim, E. H.; Kim, J.; Kim, S. H.; Kim, I. *Eur. J. Med. Chem.* **2018**, *144*, 435.
- [4] (a) Katritzky, A. R.; Qiu, G.; Yang, B.; He, H.-Y. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7618. (b) Zhang, L.; Liang, F.; Sun, L.; Hu, Y.; Hu, H. *Synthesis* **2000**, *12*, 1733. (c) Bora, U.; Saikia, A.; Boruah, R. C. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 435. (d) Fang, X.; Wu, Y.-M.; Deng, J.; Wang, S.-W. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 5487. (e) Rotaru, A. V.; Druta, I. D.; Oeser, T.; Muller, T. J. J. *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 1798. (f) Smith, C. R.; Bunnelle, E. M.; Rhodes, A. J.; Sarpong, R. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1169. (g) Xia, J.-B.; You, S.-L. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1187. (h) Muthusaravanan, S.; Perumal, S.; Yogeeswari, P.; Sriram, D. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 6439. (i) Zhu, H.; Stockigt, J.; Yu, Y.; Zou, H. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2792. (j) Jung, Y.; Kim, I. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 8198. (k) Lee, J. H.; Kim, I. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 1283. (l) Liang, Y.; Teng, L.; Wang, Y.; He, Q.; Cao, H. *Green Chem.* **2019**, *21*, 4025. (m) Silva, T. S.; Zeoly, L. A.; Coelho, F. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 5438. (n) Guidotti, B. B.; Silva, T. S. D.; Correia, J. T. M.; Coelho, F. *Org. Biomol. Chem.* **2020**, *18*, 7330.
- [5] (a) Jana, R.; Pathak, T. P.; Jensen, K. H.; Sigman, M. S. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4074. (b) Correia, J. T. M.; List, B.; Coelho, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 7967. (c) Chen, H.; Zhu, L.; Zhong, K.; Yue, X.; Qu, L.-B.; Bai, R.; Lan, Y. *Chin. Chem. Lett.* **2018**, *29*, 1237. (d) Yang, P.-J.; Qi, L.; Liu, Z.; Yang, G.; Chai, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 17211. (e) Yang, L.; Pu, X.; Niu, D.; Fu, Z.; Zhang, X. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 8553. (f) Li, K.; Li, C. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 9456.
- [6] (a) Hartwig, J. F.; Stanley, L. M. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1461. (b) Qu, J.; Helmchen, G. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 2539. (c) Deng, Y.; Yang, W.; Yang, X.; Yang, D. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 3039 (in Chinese). (邓颖颖, 杨文, 杨新, 杨定乔, 有机化学, **2017**, *37*, 3039). (d) Cheng, Q.; Tu, H.-F.; Zheng, C.; Qu, J.-P.; Helmchen, G.; You, S.-L. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 1855. (e) Rössler, S. L.; Petrone, D. A.; Carreira, E. M. *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 2657. (f) Tian, F.; Zhang, J.; Yang, W.; Deng, W. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 3262 (in Chinese). (田飞, 张键, 杨武林, 邓卫平, 有机化学, **2020**, *40*, 3262).
- [7] (a) Janssen, J. P.; Helmchen, G. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8025. (b) Alexakis, A.; Polet, D. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3529. (c) Streiff, S.; Welter, C.; Schelwies, M.; Lipowsky, G.; Miller, N.; Helmchen, G. *Chem. Commun.* **2005**, 2957. (d) Chen, W.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2068. (e) Liang, X.; Wei, K.; Yang, Y.-R. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 17471. (f) Jiang, X.; Boehm, P.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1239. (g) Huo, X.; Zhang, J.; Fu, J.; He, R.; Zhang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 2080. (h) Sempere, Y.; Carreira, E. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 7654.
- [8] (a) Ohmura, T.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15164. (b) López, F.; Ohmura, T.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3426. (c) Lipowsky, G.; Helmchen, G. *Chem. Commun.* **2004**, *116*. (d) Shu, C.; Leitner, A.; Hartwig, J. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 4797. (e) Tissot-Croset, K.; Polet, D.; Alexakis, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 2426. (f) Fischer, C.; Defieber, C.; Suzuki, T.; Carreira, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1628. (g) Roggen, M.; Carreira, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11917. (h) Stanley, L. M.; Bai, C.; Ueda, M.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8918. (i) Roggen, M.; Carreira, E. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 5568.
- [9] (a) Liu, W.-B.; He, H.; Dai, L.-X.; You, S.-L. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1815. (b) Wu, Q.-F.; He, H.; Liu, W.-B.; You, S.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11418. (c) Huang, L.; Dai, L.-X.; You, S.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5793. (d) Huang, L.; Cai, Y.; Zhang, H.-J.; Dai, L.-X.; You, S.-L. *CCS Chem.* **2019**, *1*, 106. (e) Zhang, J.; Gao, Y.-S.; Gu, B.-M.; Yang, W.-L.; Tian, B.-X.; Deng, W.-P. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 3810. (f) Jiang, R.; Ding, L.; Zheng, C.; You, S.-L. *Science* **2021**, *371*, 380. (g) Jiang, R.; Zheng, C.; You, S.-L. *Chin. Sci. Bull.* doi: 10.1360/TB-2021-0096 (in Chinese). (蒋茹, 郑超, 游书力, 科

学通报, doi: 10.1360/TB-2021-0096.)

- [10] (a) Zhuo, C.-X.; Cheng, Q.; Liu, W.-B.; Zhao, Q.; You, S.-L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 8475. (b) Huang, L.; Cai, Y.; Zheng, C.; Dai, L.-X.; You, S.-L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 10545.
- [11] (a) Wu, Q.-F.; Liu, W.-B.; Zhuo, C.-X.; Rong, Z.-Q.; Ye, K.-Y.; You, S.-L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 4455. (b) Nemoto, T.; Ishige, Y.; Yoshida, M.; Kohno, Y.; Kanematsu, M.; Hamada, Y. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5020. (c) Yoshida, M.; Nemoto, T.; Zhao, Z.; Ishige, Y.; Hamada, Y. *Tetrahedron: Asymmetry* **2012**, *23*, 859. (d) Xu, Q.-L.; Dai, L.-X.; You, S.-L. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2579. (e) Cheng, Q.; Wang, Y.; You, S.-L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 3496.
- [12] For a book: You, S.-L. *Asymmetric Dearomatization Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2016**. For reviews: (a) Ding, Q.; Zhou, X.; Fan, R. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 4807. (b) Zhuo, C.-X.; Zheng, C.; You, S.-L. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2558. (c) Wu, W.-T.; Zhang, L.; You, S.-L. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 1570. (d) Zheng, C.; You, S.-L. *Chem* **2016**, *1*, 830. (e) Wu, W.-T.; Zhang, L.; You, S.-L. *Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 419 (in Chinese). (吴文挺, 张立明, 游书力, 化学学报, **2017**, *75*, 419.) (f) Zhu, M.; Zhang, X.; You, S.-L. *Chem. J. Chin. Univ.* **2020**, *41*, 1407 (in Chinese). (朱敏, 张霄, 游书力, 高等学校化学学报, **2020**, *41*, 1407.)
- [13] During the preparation of our manuscript, Zeng and co-workers reported an iridium catalyzed asymmetric allylic substitution reaction of indolizine derivatives, see: Lu, J.; Wang, M.; Xu, R.; Sun, H.; Zheng, X.; Zhong, G.; Zeng, X. *Asian J. Org. Chem.* **2021**, *10*, 1500.
- [14] Defieber, C.; Ariger, M. A.; Moriel, P.; Carreira, E. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 3139.
- [15] Rössler, S. L.; Krautwald, S.; Carreira, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 3603.

(Cheng, B.)