

• 综述与进展 •

糖及其衍生物作为手性助剂在立体选择性合成中的应用研究进展

傅玉琴 安雅洁 陶京朝*

(郑州大学化学系 郑州大学新药研究开发中心 郑州 450052)

摘要 糖作为一类具有多官能团、多手性中心、廉价易得的手性小分子可以很方便地作为手性助剂用于不对称合成。综述了近几年来糖类化合物作为手性助剂在不对称 C—C 键形成反应、环氧化、手性拆分和手性识别等方面的应用研究进展。

关键词 糖及其衍生物; 手性助剂; 不对称合成

Review on the Application of Carbohydrates and Their Derivatives as Chiral Auxiliaries in Stereoselective Synthesis

FU, Yu-Qin AN, Ya-Jie TAO, Jing-Chao*

(Department of Chemistry, New Drug Research & Development Center, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

Abstract Carbohydrate, with multi-functional groups and chiral centers in one small molecule, is inexpensive and can be converted into efficient chiral auxiliary for controlling asymmetric synthesis. The paper reviews recent progress of the application of carbohydrates as chiral auxiliaries in asymmetric synthesis including the construction of C—C bond, epoxidation, chiral resolution, chiral recognition, and *etc.*

Keywords carbohydrates and their derivative; chiral auxiliary; asymmetric synthesis

运用化学计量的手性助剂(辅基)控制立体选择性合成是不对称合成的重要方法之一^[1]。该法是将手性基团连接在非手性底物上,以便对反应进行定位,并在达到目的后再除去。一个高效的手性助剂必须具有高立体选择性和易于回收再用的性能。糖是自然界广泛存在的最廉价易得的天然手性源,一个单糖即具有多个官能团和多个手性中心,可以方便地转换成有效的手性助剂,利用其羟基或氨基,通过酯键、醚键、*O*-或 *N*-糖苷键等与底物结合,通过其所特有的手性、形成氢键的能力、络合能力以及某些糖的两亲特性而定向的区域和立体选择性地实现不对称合成。在不对称诱导反应实现后,糖基可以通过酸(或碱)水解(或醇解)、还原等反应而方便地脱除。理论上,可以通过改变多种因素来调节糖的立体选择性,如糖的类型、底物在糖上的连接位置、选择性引入位阻保护基、手性中心的差向异构化、反应基团

与糖上官能团形成的络合作用等。在过去 20 多年中,糖诱导的不对称合成方法得到了广泛的研究,早期的研究已有综述报道^[2~6]。近几年有关这一领域的报道仍不断出现,其中主要用于 C—C 键形成反应,也涉及环氧化、手性拆分和手性识别等多个领域,涉及的反应类型更是无所不容,如加成、取代、自由基反应等。我们就近几年国内外在这一领域的研究作一概述。

1 C—C 键形成反应

在有机合成中,立体化学控制的 C—C 键形成反应具有非常重要的作用。而大多数采用化学计量的手性助剂诱导的不对称合成也是用于碳-碳键的构造。

1.1 羰基 α 烷基化反应

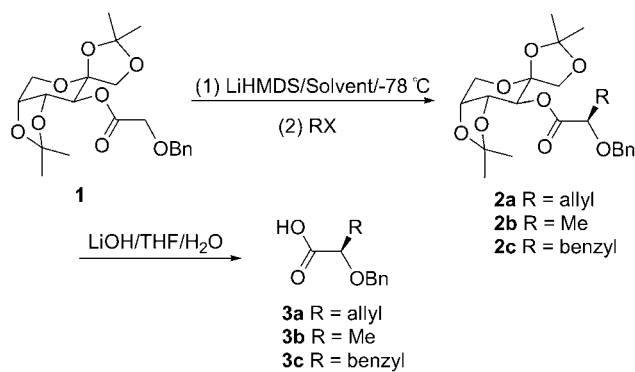
Wang 小组^[7,8]以 *D*-果糖作为助剂用于甘醇酸酯的

* E-mail: jctao@zzu.edu.cn

Received August 21, 2006; revised March 29, 2007; accepted May 21, 2007.

国家自然科学基金(No. 20372059)资助项目。

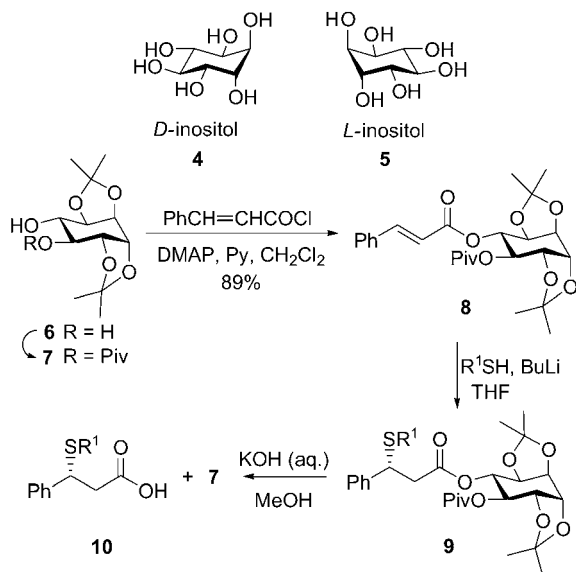
α -烷基化, 以制备 α -羟基酸(Scheme 1). 手性助剂 1,2:4,5-二-*O*-丙叉基- β -*D*-吡喃果糖在二环己基碳二亚胺(DCC)和 4-二甲氨基吡啶(DMAP)的作用下, 其自由的 3-位羟基与 2-苄氧基乙酸缩合, 得到手性化合物 **1**. 然后用过量的二(三甲基硅基)胺基锂(LiHMDS)作碱, 四氢呋喃作溶剂, 在 -78°C 下夺取化合物 **1** 中羰基 α -位的一个质子, 再用卤代烃进行烷基化得到化合物 **2a~2c** (产率 51%~80%, *de* 值 84%~98%). 烷基化产物 **2a~2c** 经 LiOH/THF/H₂O 水解后, 高产率($\geq 94\%$)地得到相应的酸 **3a~3c**, 同时助剂得以分离并循环使用.



Scheme 1

1.2 Michael 加成

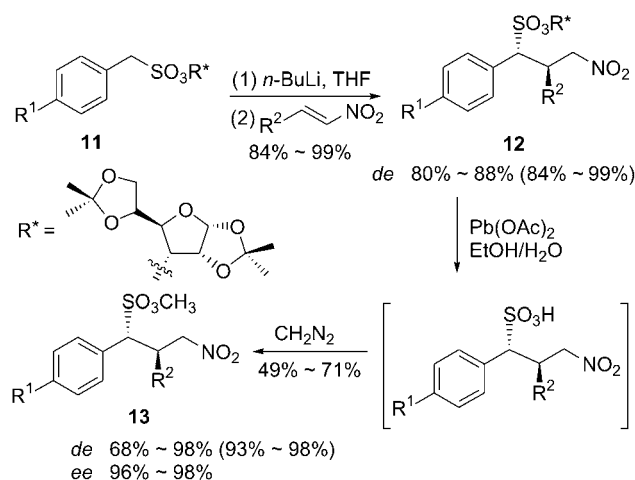
肌醇(inositol, 即环己六醇)有 9 种异构体, 其中一对对映体 *D*-inositol **4** 和 *L*-inositol **5** 可由天然产物通过简单脱甲基化而制得^[9]. 最近, Hoberg 小组^[9]将肌醇 **4** 和 **5** 作为手性助剂用于不对称 Michael 加成反应中(Scheme 2). *D*-inositol 与肉桂酰氯作用形成的手性 Michael 受体 **8**, **8** 与亲核的硫试剂 RSH 作用, 以较好的产率(68%~79%)及极高的非对映选择性(*dr* $\geq 99:1$)得到 1,4-加成



Scheme 2

产物 **9**. 碱性条件下可选择性地水解脱除硫醇酯部分而新戊酯保留下来, 手性助剂 **7** 得以循环使用. 以 *D*-inositol 或 *L*-inositol 作为手性助剂, 可分别得到 *R* 和 *S* 构型的 β -硫代氢化肉桂酸.

Enders 等^[10]将 1,2:5,6-二-(*O*-丙叉基)- α -*D*-呋喃阿洛糖作为手性助剂引入到 Michael 供体中形成手性磺酸酯 **11**, 在正丁基锂存在下, 与硝基烯烃发生非对映选择性加成, 然后通过水解脱除助剂, 并和重氮甲烷作用, 以很好的收率得到光学活性的 α,β -双取代- γ -硝基磺酸甲酯 **13** (*de* $\geq 99\%$, *ee* $\geq 98\%$, Scheme 3). 此类化合物是很有价值的双官能团合成砌块, 是合成用于调节神经紊乱的牛磺酸衍生物的前体化合物.



Scheme 3

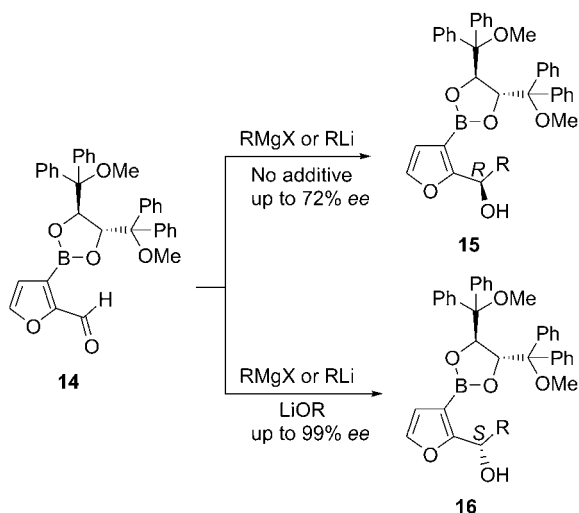
1.3 C=X 上的亲核加成

1.3.1 C=O 键的加成

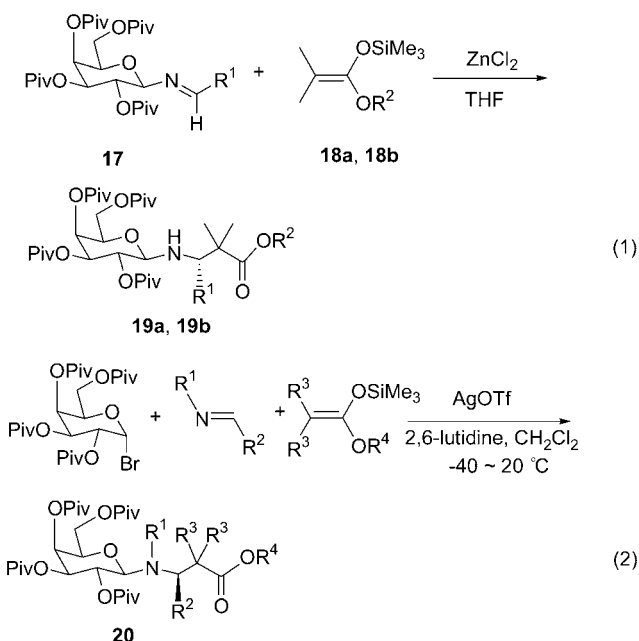
Chan 和 Wong^[11]在 2-呋喃甲醛的 3-位引入一个四碳糖衍生的硼酸酯后得到手性底物 **14**, 醛基与不同的亲核试剂加成可以得到一对非对映体 **15** 和 **16**, 该非对映体可以通过色谱法分离(Scheme 4). 未加其它辅剂时, *R* 选择性占优势; 然而, 当加入烷氧基锂后, *S* 构型占优势. 加成产物在经典的 Suzuki 偶联反应条件下, C—B 键进一步转化为 C—C 键, 得到光学活性的 2,3-二取代呋喃甲醇.

1.3.2 C=N 键的加成

Kunz 等^[12]对 *N*-半乳糖基醛亚胺的亲核加成反应进行过深入研究, 其成果在此前的综述中有过总结. 该小组^[12,13]的前期研究结果证明: *O*-新戊基-*N*-半乳糖基亚胺 **17** 与 *O*-硅烷基缩乙烯酮 **18a** 或双硅烷基缩乙烯酮 **18b** 发生非对映选择性 Mannich 反应, 可立体选择性获得 β -氨基酸衍生物 **19a** 和 **19b** (Eq. 1). 最近, 该研究小组^[14]又发展了一种“一锅煮”的新方法(Eq. 2), 可以高收率及较好的非对映选择性得到手性的 β -氨基酸酯 **20**.



Scheme 4



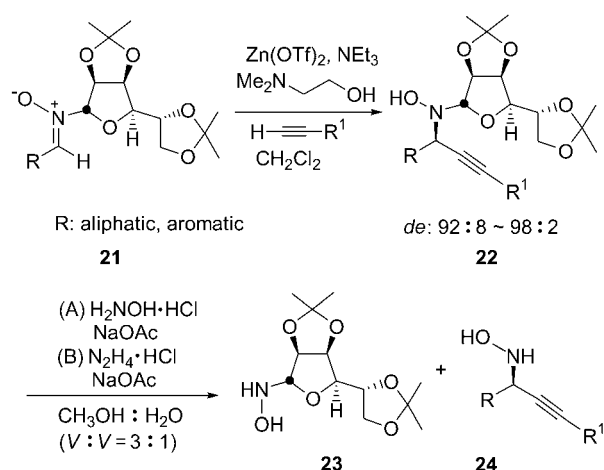
硝酮化合物 **21** 可以通过相应的醛与甘露醇衍生的糖基羟胺缩合而方便地制得。该硝酮与端基炔在 Zn^{2+} , N,N -二甲基氨基乙醇和三乙胺存在下以高的非对映选择性(92:8~98:2)和产率(多数在 80%~99%之间)得到加成产物 **22**。加成完毕,将产物用盐酸羟氨或盐酸肼处理,产物解离,助剂以糖基羟胺的形式回收,可重复使用(Scheme 5)^[15]。

Gravestock^[16]利用果糖衍生的硝酮化合物 **25** 与未保护的烯丙基胺反应,得到了 1,2,5-噁二嗪化合物 **26** 和 **27** (Eq. 3)。该途径包括一系列的胺对硝酮的亲核加成,逆-Cope 环化和 Meisenheimer 重排反应。

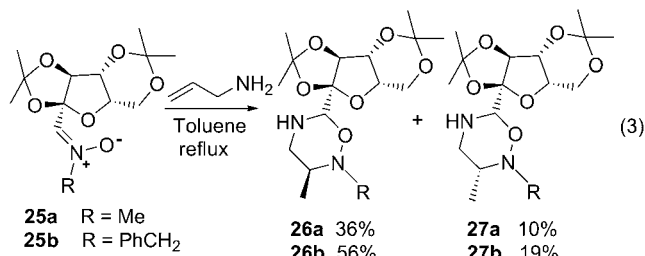
1.4 环加成反应

1.4.1 [4+2]环加成

Diels-Alder 反应是最有价值的构建环己烯结构的合

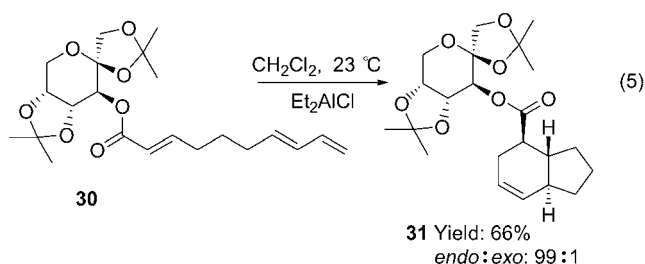
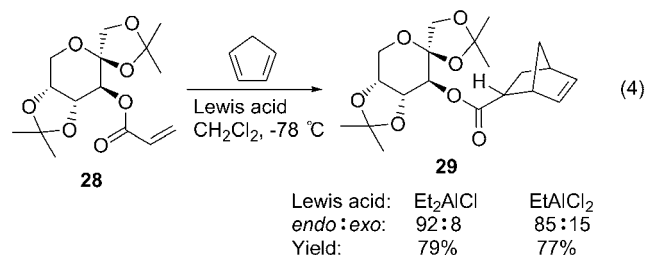


Scheme 5

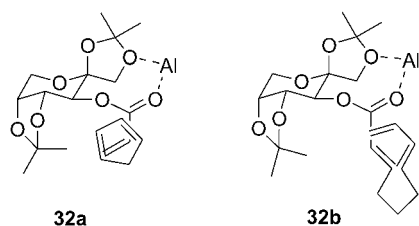


成方法。许多糖类化合物被很好地应用于此类反应^[2,4]。

Enholm^[17]利用双丙酮保护的果糖为手性骨架,使亲二烯体 **28** 与环戊二烯在 Lewis 酸 Et₂AlCl 存在下发生非对映选择的分子间 Diels-Alder 反应得 **29** (*endo/exo* = 92/8, Eq. 4)。同样,在 Et₂AlCl 作用下, **30** 发生了分子内不对称 Diels-Alder 反应得到 **31** (*endo/exo* = 99/1, Eq. 5)。进一步用 LiAlH₄ 还原脱除助剂可分别得到光学纯的环加成产物。

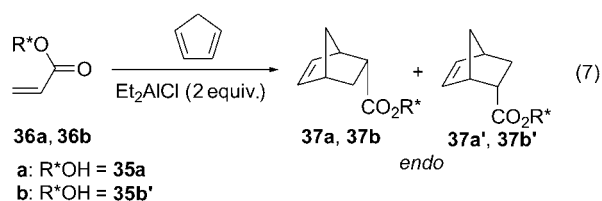
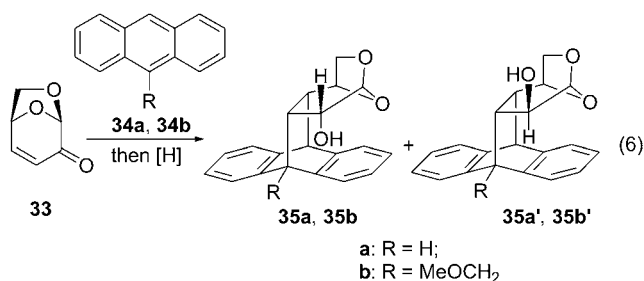


在两种推测的过渡态 **32a** 和 **32b** (Scheme 6)中, Lewis 酸中的 Al 可能介于酯羰基和与其接近的缩丙酮上的氧之间. 对于双丙酮果糖骨架中的两个缩丙酮来说, 异头的丙叉基受偌二甲基影响较小而具有较小的位阻, 而另一个丙叉基中的一个甲基在吡喃糖环下面, 阻止了氧与 Lewis 酸的有效配位. 因此发生分子间反应时, 环戊二烯从位阻较小的一面接近亲二烯体 **32a**, 从而得到内型产物. **32b** 中的烯存在两种旋转异构体, 其中一个旋转异构体使得端二烯在分子的外表面, 位阻小; 而另一个异构体使得端二烯处于位阻较大的环境中, 不易发生反应, 从而导致内型产物的形成.



Scheme 6

左旋葡萄糖酮糖 **33** (levoglucosenone)可以由纤维素热解而得. 由于分子内形成缩醛结构使其具有更强的刚性, 同时, 烯键和酮羰基的存在又使其很容易衍生化. Suárez 小组将 **33** 与萘 **34** 通过环加成继而还原 2-位羰基得到新的手性助剂 **35a** 和 **35a'**^[18,19] 和 **35b** 和 **35b'**^[20] (Eqs. 6, 7). 以 **35a** 和 **35b'** 为助剂, 通过糖环上 2-位羟基与丙烯酰氯成酯得手性底物 **36** 与环戊二烯在 Et_2AlCl 存在下, 室温下均可以较高的 *endo/exo* 比得到 *endo* 型产物, 且 *endo* 产物也具有很好的非对映选择性; 降低温度, 表现出更好的区域和立体选择性, *endo/exo* 和 *endo-37a* (**37b**): *endo-37a'* (**37b'**)可分别达 98:2 和 99:1. *endo* 产物的绝对构型取决于糖上 2-位碳的立体构型. 以 **35a** (2-位碳为 *R* 构型)为助剂时得到 *S* 构型为主的产物, 而以 **35b'** (2-位碳为 *S* 构型)为助剂时得到 *R* 构型为主的产物. 用

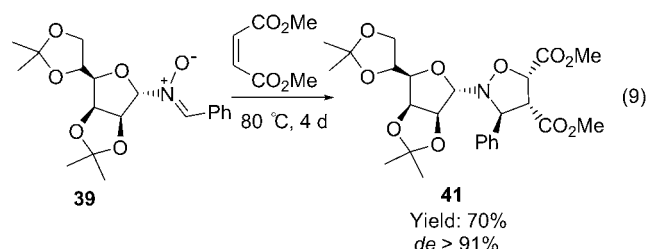
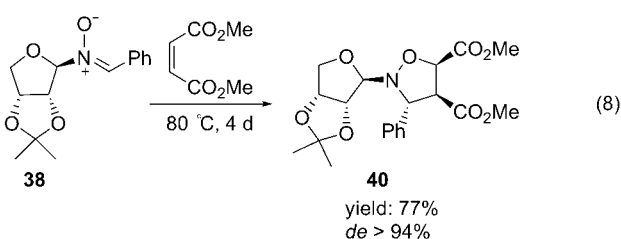


LiOH 水解加成产物使助剂定量回收.

Hall 等^[21]分别以 *D*-葡萄糖和 *D*-木糖合成了氯代亚硝基糖, 并研究了这些手性氯代亚硝基化合物作为杂亲二烯体与环戊二烯、1,3-环己二烯、1,3-环庚二烯的反应情况. 与 1,3-环己二烯和 1,3-环庚二烯反应时, *ee* $\geq 96\%$; 而与环戊二烯反应却未得到产物.

1.4.2 1,3-偶极环加成

Goti 小组^[22]将不同的糖与 *N*-取代羟胺作用得到一系列 *N*-苄基或 *N*-甲基-*N*-糖基羟胺, 进而氧化得到 *N*-糖基硝酮. 其中 *C*-苄基-*N*-糖基硝酮 **38** 和 **39** 与马来酸二甲酯可发生立体选择性的 1,3-偶极环加成, 非对映选择性分别达到 94% 和 91%. 最后加成产物 **40** 和 **41** 在 HCl/MeOH 条件下脱除糖基, 得到光学纯的取代异噁唑烷 (Eqs. 8, 9).



1.4.3 烯烃的环丙烷化

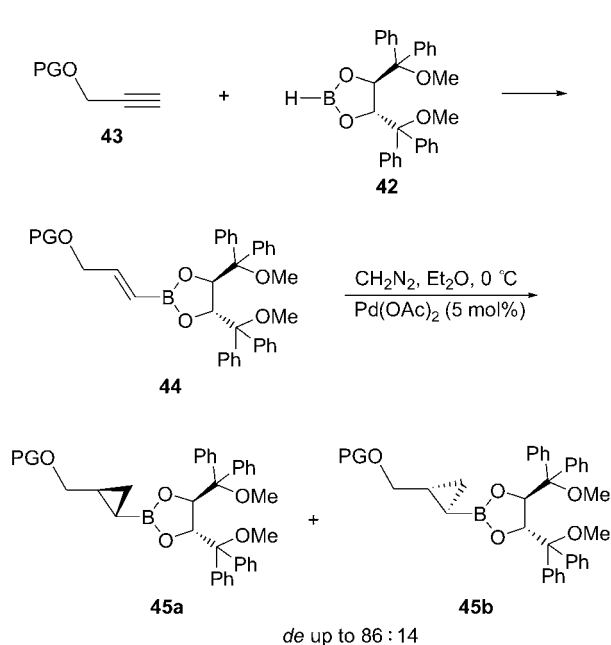
Pietruszka 等^[23]由炔烃经硼氢化-环丙烷化合成了对映体纯的环丙基硼酸酯 (Scheme 7). 利用手性硼酸酯 **42** 可对炔 **43** 进行直接硼氢化得中间体 **44**. 化合物 **44** 用 $\text{CH}_2\text{N}_2\text{-Pd}(\text{OAc})_2$ 进行环丙烷化时, 以 **45a**:**45b** = 86:14 的非对映选择性得到环丙基硼酸酯.

1.5 自由基反应

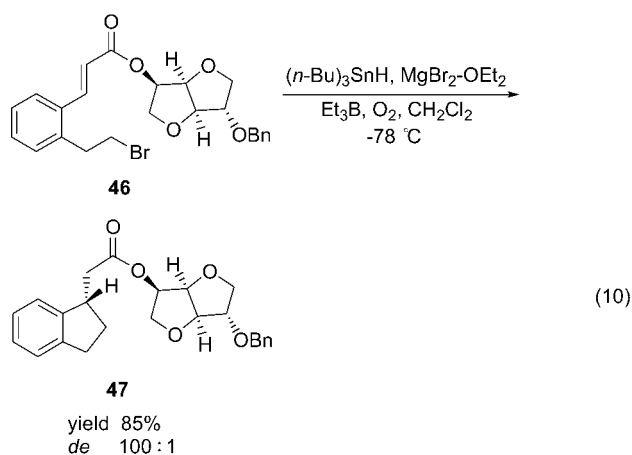
1.5.1 自由基环化反应

Enholm 等^[24]使用两种廉价的糖衍生物-异山梨醇和 *D*-木糖作为手性源实现了对 3-(2-溴乙基苯基)-丙烯酸酯的不对称自由基环化反应. 用以酯键与 (+)-异山梨醇已糖相连的化合物 **46** 为反应底物, 环化产物的非对映选择性达 100:1 (Eq. 10); 而用二醇被保护的 *D*-木糖反应时, 非对映选择性只有 70:1.

Enholm 等^[25]也研究了以 (+)-异山梨醇[(+)-isoso-bide]和 (+)-异二缩甘露醇[(+)-isommanide]为手性助剂, 通过 *O*-甲锡烷基羰基自由基进行的醛-烯环化反应.



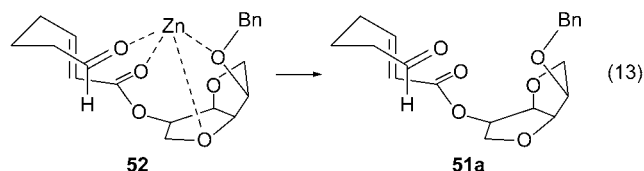
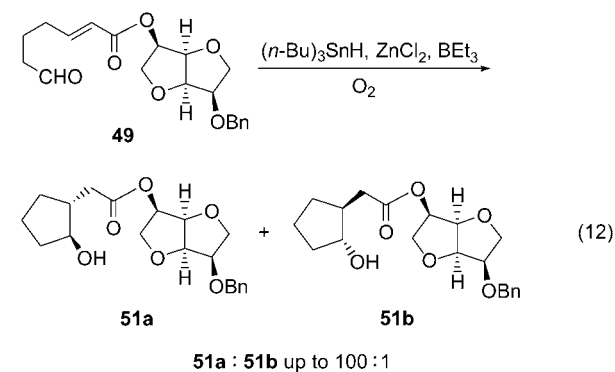
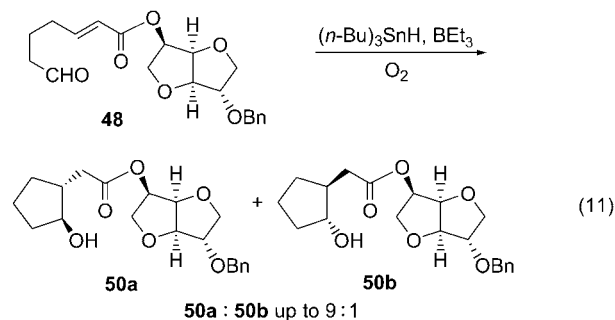
Scheme 7



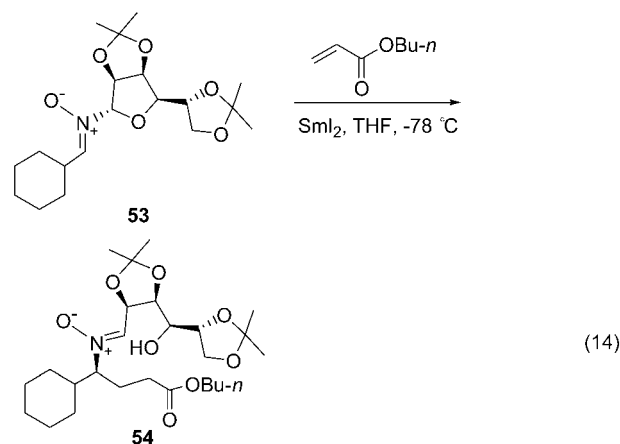
底物以酯键与(+)-异山梨醇结合, ZnCl_2 作为 Lewis 酸进行环化反应时非对映选择性为 9 : 1 (Eq. 11); 而以(+)-异二缩甘露醇为助剂时, 于相同条件下反应, 非对映选择性则高达 100 : 1 (Eq. 12). 环化产物 **50a** 和 **51a** 经皂化、酯化后, 得到手性甲酯化产物, 并且助剂得以循环利用. 由 **49** 到 **51a** 的非对映选择性认为可能是通过过渡态 **52** 而实现的(Eq. 13). 底物骨架中的羰基氧和苄氧基氧与 Lewis 酸中的 Zn^{2+} 螯合形成稳定的“蛤壳”状结构而使过渡态稳定, 从而得到 **51a**. 若得 **51b**, 醛羰基氧朝下, 无法与 Zn^{2+} 配位. 而 **48** 中的苄氧基朝下, 不能与 Zn^{2+} 配位, 故选择性差些.

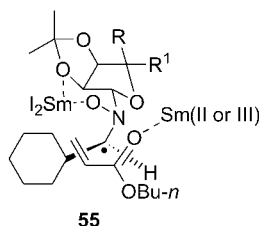
1.5.2 自由基加成反应

Johannesen^[26]以含有 *N*-取代糖的烷基硝酮在 SmI_2 参与下, 与丙烯酸丁酯发生自由基加成反应, 以高的对



映选择性得到了 γ -氨基酸衍生物. 与硝酮的炔加成反应不同^[15], 在这个反应中, 糖基发生了开环, 得到了一个新的硝酮 **54** (Eq. 14). 通过酸水解加成物可以得到 *N*-羟基- γ -氨基酸, 糖助剂被释放出来. 对该反应产生立体选择性的原因作者提出了以下过渡态模型: 含有硝酮的糖基首先被还原形成一个类似羰基自由基的中间体, 与硝酮中的氧成键的 Sm(III) 又与糖 2-位碳上的氧配位形成稳定的六元环过渡态 **55** (Scheme 8), 从而抑制了 C(1)—N 键的自由旋转, 此时以碳为中心的自由基与亲电烯的加成发生在其位阻较小的一面, 从而立体选择性地得到了产物 **54**.

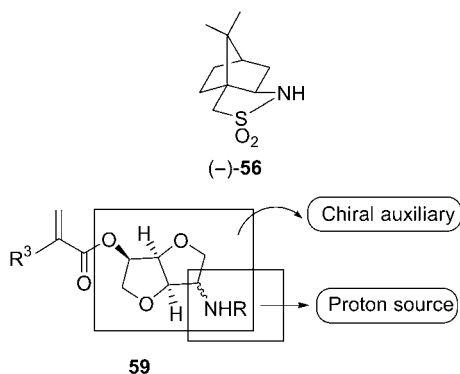
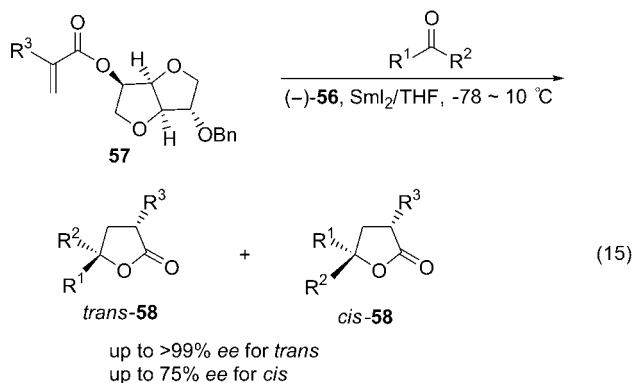




Scheme 8

1.5.3 SmI₂ 诱导的自由基还原偶合反应

在过去几年里, Lin 小组^[27~30]发展了一种非常有用的合成光学活性 α,γ -双取代- γ -丁内酯的方法. 以 (1*S*)-(−)-2,10-樟脑磺酰胺(Camphorsultam, **56**)为质子源, 在 SmI_2 诱导下, 手性的异山梨醇的 2-丙烯酸酯衍生物 **57** 与酮发生还原偶合, 以高收率、高对映选择性得到手性 α,γ -双取代- γ -丁内酯 **58** (*trans*, *ee* > 99%; *cis*, *ee* > 75%, Eq. 15)^[27,28]. 最近, 该小组^[30]又发展了一种新的不对称合成光学活性的 α,γ -双取代- γ -丁内酯的方法, 即由糖衍生的酰胺 **59** (Scheme 9)同时作为手性助剂和质子源参加反应. 反应中, 由于手性助剂同时作为质子化试剂, 其双重立体化学控制, 使反应有很好的非对映选择性.

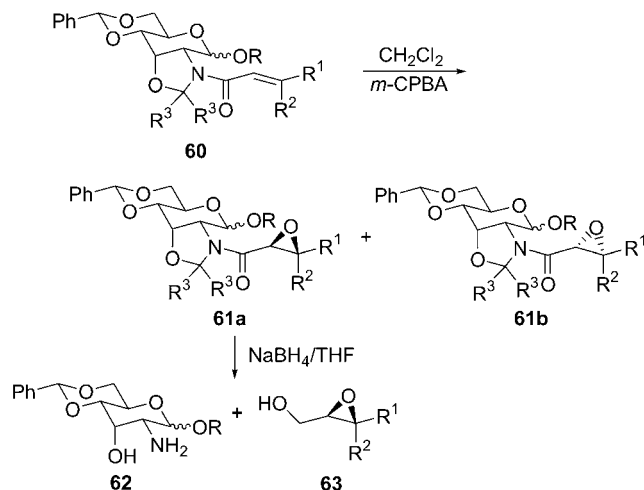


2 糖类助剂在其它方面的应用

2.1 环氧化反应

Vega-Pérez 等^[31]报道, 利用由 2-氨基-2-脱氧-*D*-阿

洛糖衍生的噁唑烷作为手性助剂, 以间氯过氧苯甲酸 (*m*-CPBA) 为氧化剂, 可以使 α,β -不饱和酰胺发生不对称环氧化。当糖的 2,3-位没有形成噁唑烷时, 反应的非对映选择性很差。但当糖的 2,3-位参与形成了一个噁唑烷环后 (Scheme 10, **60**), 可以 94% 的非对映选择性得 **61a**, 生成的 α,β -环氧酰胺化合物可以通过还原从糖基上分离出来, 手性助剂得以回收。



Scheme 10

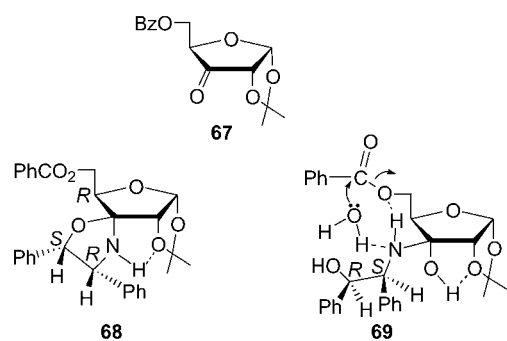
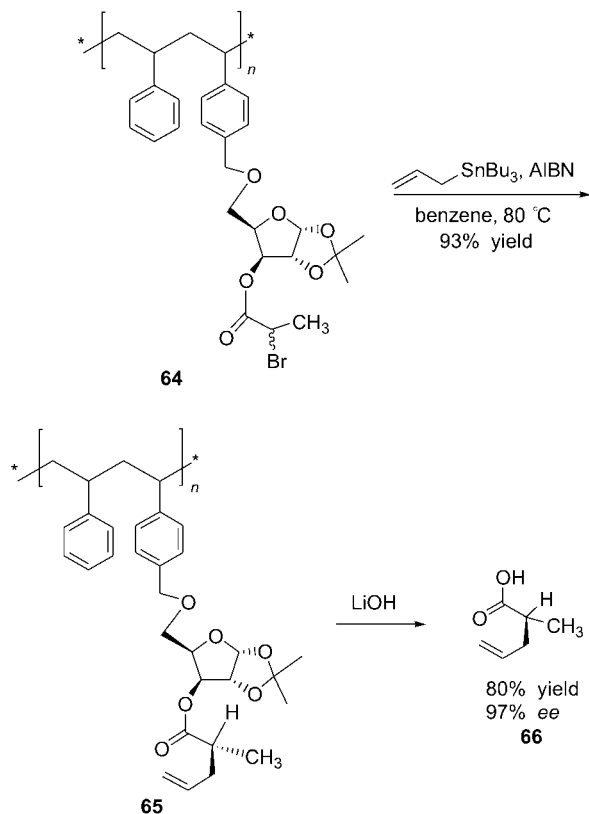
2.2 聚合物支载的糖作为手性助剂

Enholm 等^[32]首先报道了利用聚合物支载的糖作为手性助剂实现非对映选择性自由基反应的例子(Scheme 11). 用可溶性的、非交连的聚苯乙烯支载的 *D*-木糖衍生物与 α -溴代丙酸缩合得化合物 **64**. 80 °C 下, 以烯丙基三丁基锡对其进行烯丙基化得产物 **65**. 用 LiOH 处理 **65**, 酯键断裂, 得到(*R*)-(–)-2-甲基-4-戊烯酸 **66**(产率 80%, *ee* 值 97%), 聚合物支载的助剂以白色粉末状沉淀形式回收利用, 此法所得产物易纯化, 且无金属锡残留.

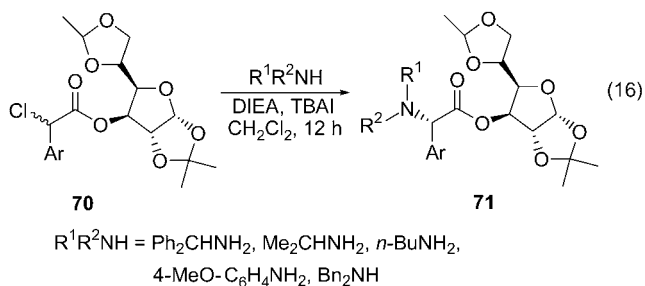
最近, Enholm 小组^[32]和 Kunz 小组^[33~35]用固载的氨基半乳糖诱导立体选择性地合成了哌啶和氨基酸衍生物. 但从固相上分离产物时, 糖基与产物一起解离下来.

2.3 手性拆分

本课题组^[36]新近利用结构简单的 3-位氧化木糖 **67** 实现了对赤式-1,2-二苯基-2-氨基乙醇的拆分。在试验条件下, (1*S*,2*R*)-1,2-二苯基-2-氨基乙醇与 **67** 形成了螺环-噁唑烷 **68** (Scheme 12), 其结构经 X 射线单晶分析确认。而(1*R*,2*S*)-异构体则未形成木糖衍生物, 只是与反应中产生的苯甲酸形成苯甲酸盐析出来。对拆分机理的探讨认为, 由于丙叉基的位阻作用, 使得只有(1*S*,2*R*)-异构体能与 3-位氧化糖形成噁唑烷结构, 并且分子内氢键更加稳定了这种结构; 而(1*R*,2*S*)-异构体中苯环与丙叉基的排斥作用使其不能形成稳定的噁唑烷结构, 而可能是通过过渡态 **69** 以苯甲酸盐的形式析出来。

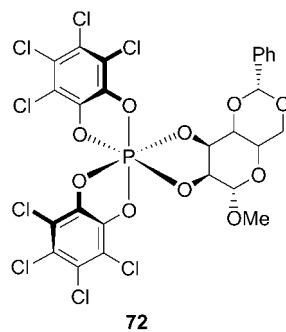


Kim 和 Par 等^[37]利用亚异丙基-*D*-葡萄糖为手性助剂, 实现了 α -氯代酯的动态动力学拆分, 以高的非对映选择性得到 α -氨基酸衍生物(Eq. 16). 产物 **71** 的 *dr* 与底物 **70** 的 *dr* 无关, 均得到 αS 构型的产物. $\alpha S : \alpha R$ 最高可达 97 : 3. 在室温下, 以 $\text{Et}_3\text{N}/\text{MeOH}$ 处理产物发生甲醇解, 得到光学纯的芳基甘氨酸甲酯, 助剂得以回收.

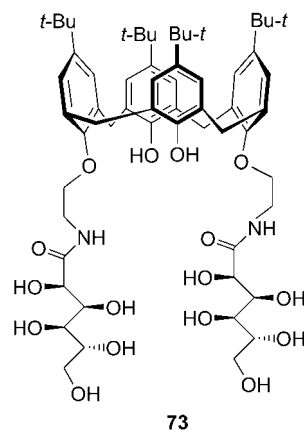


2.4 手性识别(chiral recognition)

运用手性识别的方法对外消旋体进行拆分也是获得对映体纯化合物的方法之一. 由甘露糖衍生的六配位磷酸酯 **72**, 就是一种用于不对称合成的普遍有效的手性阴离子(chiral anion, Scheme 13), 可用于识别外消旋的手性阳离子^[38].



Budka 等^[39]设计合成了两种新型的带有两个糖基的杯[4]芳烃 **73** (Scheme 14). 这种设计提供了一种新型手性受体, 可能对合适的客体分子具有潜在的识别能力.



3 总结与展望

综上所述, 糖是一类便宜易得、高效、适用面广的手性助剂. 近期此方面的研究成果不仅继续扩展了糖作为手性助剂在各种碳-碳键形成反应中的应用, 而且也开拓了固相合成、手性识别等新领域. 尽管今天不对称催化已成为手性合成领域的研究热点, 但是作为不对称合成的重要组成部分, 手性助剂诱导的不对称合成仍将继续发挥其作用. 而糖作为自然界最为丰富的手性源, 其多手性中心、多官能团、结构易修饰等特点使其非常适合作为手性助剂, 故其仍将在不对称合成领域发挥重要作用.

References

- 1 Lin, G. Q.; Li, Y. M.; Chan, A. S. C. *Principles and Applications of Asymmetric Synthesis*, John Wiley & Sons, Inc, New York, **2001**, p. 49.
- 2 Kunz, H.; Rück, K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 336.
- 3 Blaser, H.-U. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 935.
- 4 Hultin, P. G.; Earle, M. A.; Sudharshan, M. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 14823.
- 5 Hollingsworth, R. I.; Wang, G. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 4267.
- 6 Gruner, S. A. W.; Locardi, E.; Lohof, E.; Kessler, H. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 491.
- 7 Yu, H. W.; Ballard, C. E.; Wang, B. H. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 1835.
- 8 Yu, H. W.; Ballard, C. E.; Boyle, P. D.; Wang, B. H. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 7663.
- 9 Cousins, G.; Falshaw, A.; Hoberg, J. O. *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 2272.
- 10 Enders, D.; Berner, O. M.; Vignola, N.; Bats, J. W. *Chem. Commun.* **2001**, 2498.
- 11 Chan, K.-F.; Wong, H. N. C. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3991.
- 12 Kunz, H.; Schanzenbach, D. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1068.
- 13 Kunz, H.; Burgard, A.; Schanzenbach, D. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 386.
- 14 Allef, P.; Kunz, H. *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, *11*, 375.
- 15 Fässler, R.; Frantz, D. E.; Oetiker, J.; Carreira, E. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 3054.
- 16 Gravestock, M. B.; Knight, D. W.; Malik, K. M. A.; Thornton, S. R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 3292.
- 17 Enholm, E. J.; Jiang, S. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 4756.
- 18 Sarotti, A. M.; Spanevello, R. A.; Suárez, A. G. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 8203.
- 19 Sarotti, A. M.; Spanevello, R. A.; Suárez, A. G. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 6987.
- 20 Sarotti, A. M.; Spanevello, R. A.; Suárez, A. G. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1487.
- 21 Hall, A.; Bailey, P. D.; Rees, D. C.; Rosair, G. M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 329.
- 22 Cicchi, S.; Marradi, M.; Corsi, M.; Faggi, C.; Goti, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 4152.
- 23 Pietruszka, J.; Witt, A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 4293.
- 24 Enholm, E. J.; Cottone, J. S.; Allais, F. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 145.
- 25 Enholm, E. J.; Allais, F.; Bareyt, S. *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 2871.
- 26 Johannesen, S. A.; Albu, S.; Hazell, R. G.; Skrydstrup, T. *Chem. Commun.* **2004**, 1962.
- 27 Xu, M.-H.; Wang, W.; Lin, G.-Q. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2229.
- 28 Xu, M.-H.; Wang, W.; Xia, L.-J.; Lin, G.-Q. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3953.
- 29 Wang, W.; Zhong, Y.; Lin, G.-Q. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 4613.
- 30 Huang, L.-L.; Xu, M.-H.; Lin, G.-Q. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 529.
- 31 Vega-Pérez, J. M.; Vega, M.; Blanco, E.; Iglesias-Guerra, F. *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, *12*, 3189.
- 32 Enholm, E. J.; Gallagher, M. E.; Jiang, S. J.; Batson, W. A. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3355.
- 33 Oertel, K.; Zech, G.; Kunz, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 1431.
- 34 Zech, G.; Kunz, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 787.
- 35 Zech, G.; Kunz, H. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4136.
- 36 Tao, J.-C.; Gong, J.-H.; Yang, Y.-K.; Zhu, Y.; Liu, H.-M. In *the 8th International Symposium for Chinese Organic Chemists (ISCOC-8)*, Hong Kong, **2004**, p. 123.
- 37 Kim, H. J.; Shin, E.-K.; Chang, J.-Y.; Kim, Y.; Par, Y. S. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 4115.
- 38 Pérollier, C.; Constant, S.; Jodry, J. J.; Bernardinelli, G.; Lacour, J. *Chem. Commun.* **2003**, 2014.
- 39 Budka, J.; Tkadlecová, M.; Lhoták, P.; Stibor, I. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 1883.

(Y0608211 LI, W. H.; ZHENG, G. C.)