Evans 手性助剂控制的不对称 Michael 加成立体选择性研究(II)

樊会丹 张从海 严胜骄 林 军*

(云南大学化学科学与工程学院 教育部自然资源药物化学重点实验室 昆明 650091)

摘要 手性助剂控制的不对称反应是不对称合成的重要方法之一. 以 Evans 手性助剂控制的 Michael 受体 **1** 为底物, 在 FeCl_3 催化下, 通过不同格式试剂对其进行 Michael 加成, 一步反应得到了一系列含两个手性中心的 Michael 加成产物 **2a~2h**. 获得了较高的立体选择性, 其中化合物 **2d** 和 **2e** 得到了 *de* 值高达 98% 的非对映选择性. 研究结果表明, 亲核试剂的空间位阻是影响产物立体选择性的主要因素.

关键词 不对称 Michael 加成; Evans 手性助剂; 非对映选择性

Asymmetric Michael Addition Reaction under the Control of the Evans Chiral Auxiliary (II)

Fan, Huidan Zhang, Conghai Yan, Shengjiao Lin, Jun*

(Key Laboratory of Medicinal Chemistry for Natural Resources, Ministry of Education, School of Chemical Science and Technology, Yunnan University, Kunming 650091)

Abstract Chiral auxiliaries controlled asymmetric reaction is one of the main methods in asymmetric synthesis. Under the control of the Evans auxiliary and catalyzed by FeCl_3 , different Grignard reagents were added asymmetrically to the substrates **1** by the way of 1,4-Michael addition reaction, and a series of Michael addition products **2a~2h** which containing two chiral centers have been synthesized with higher stereoselectivity. Among them, compounds **2d** and **2e** achieved high diastereoselectivity up to 98% *de*. The results showed that the steric hindrance of the Grignard reagents is the main factor which influences the stereoselectivity of Michael addition.

Keywords asymmetric Michael addition; Evans chiral auxiliary; diastereoselectivity

通过适当的活泼亲核试剂对 α,β -不饱和羰基化合物的共轭加成(Michael 加成)形成碳—碳键是有机合成化学的重要研究领域之一, 也是获得特殊目标化合物行之有效的方法^[1~3], 而随之发展起来的不对称 Michael 加成反应更是在手性合成方面得到了广泛应用^[4~8]. 这类反应一般采用手性金属络合物^[9]、天然氨基酸衍生物催化剂^[10]、季铵盐催化剂^[11]和多肽^[12]等手性催化剂催化下进行不对称 Michael 加成得到含有手性中心的化合物. 另一种策略则是通过手性助剂(Chiral auxiliary)控制的不对称 Michael 加成反应来合成手性化合物. 其原理是在非手性底物中引入一个手性助剂, 通过助剂的手性形成立体控制, 发生非对映选择性反应使加成产物产生一个新的手性中心, 在脱除手性助剂以后即形成一个新的

目标手性化合物. 在我们课题组之前的研究中, 曾报道过采用 Evans 手性助剂^[13~17]控制合成高立体选择性的单手性化合物(*de*=95%)的方法^[18]. 在此基础上, 本文报道在 Evans 手性助剂控制下对潜手性化合物进行 Michael 立体选择性加成反应, 一步反应得到具有两个手性中心 Michael 加成产物的方法. 采用不同空间位阻的格氏试剂对 Evans 手性助剂控制的 Michael 受体 **1** 进行加成, 一步反应得到含有两个邻位手性中心的化合物 **2a~2h** (Scheme 1). 同时, 通过对反应催化条件的筛选, 发现用 FeCl_3 替代传统的 $\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2$ 对反应的产率及立体选择性有明显提高. 反应式见 Eq. 1.

* E-mail: linjun@ynu.edu.cn

Received June 19, 2011; revised August 2, 2011; accepted September 26, 2011.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 30860342, 20762013) and the Natural Science Foundation of Yunnan Province (No. 2009CC017).

国家自然科学基金(Nos. 30860342, 20762013)和云南省自然科学基金(No. 2009CC017)资助项目.

1 结果与讨论

Evans 手性助剂对控制反应的立体选择性至关重要, (*R*)-4-苯基-噁唑烷-2-酮在我们之前的研究中表现出优良的立体选择性控制效果^[18], 本文的研究中继续采用其作为手性助剂. 在 α,β -不饱和 Michael 受体底物的设计中, 首先引入了一个含有氰基的潜手性中心, 使用酰化反应把助剂和底物偶联起来, 得到 Michael 受体 **1** (Scheme 1). 在 FeCl_3 催化下, 采用 8 种不同空间位阻的 Grignard 试剂作为亲核试剂与底物 **1** 进行不对称 Michael 加成, 在 Evans 手性助剂的帮助下, 亲核试剂立体选择性进攻底物, 一步反应得到了一系列未见文献报道的具有两个手性中心的 Michael 加成产物 **2a~2h**. 并获得了 *de* 值为 75%~98% 的非对映立体选择性, 产物收

率为 65%~75%. 实验结果列于表 1.

从表 1 中可以看出, 所采用的亲核试剂不同, 在不对称加成反应中对立体选择性产生不同的影响, 所得产物的非对映选择性也不同. 其中, 脂肪族格氏试剂加成产物 **2a~2c**, **2f**, **2g** 的非对映选择性 *de* 值为 75%~77% (表 1, Entries 1~3, 6 和 7). 芳香族格氏试剂加成产物 **2h** *d.e.* 值为 85% (表 1, Entry 8). 而脂环族的环戊基和环己基格氏试剂的加成反应则达到了极高的非对映选择性 (表 1, Entries 4, 5, *de*=98%). 由此可见, 亲核试剂的空间位阻是决定反应非对映选择性的主要因素.

研究中发现, 在此反应中使用传统的 $\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2$ 催化剂效果不理想 (表 1, Entries 1, 2), 产率和立体选择性都不够高, 部分亲核试剂的加成反应无法进行, 而且后处理较为麻烦. 通过筛选和探索, 我们发现 FeCl_3 对此反应具有优良的催化活性, 可以使反应顺利进行的同时提高反应的收率和非对映选择性.

为确证产物的相对立体构型, 我们培养了代表化合物 **2c** 的单晶, 其 X 单晶衍射谱图见图 1, 晶体结构数据存于英国剑桥数据中心, CCDC 号为 790737^[19].

表 1 Grignard 试剂与 Michael 受体 **1** 的不对称加成反应结果

Table 1 Enantioselective Michael addition results of Grignard reagents to the compound **1**

Entry	Compd.	Cat.	R	m.p./°C	Yield/%	<i>dr</i>	<i>de</i> ^a /%
1	2a	FeCl_3		143~144	75	7.3 : 1	76
		$\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2$	Et	—	30	6.8 : 1	74
		无催化剂		—	0	—	—
2	2b	FeCl_3	<i>n</i> -Pr	113~114	70	7.6 : 1	77
		$\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2$			52	7.0 : 1	75
3	2c	FeCl_3	<i>i</i> -Pr	168~169	65	12 : 1	85
4	2d	FeCl_3		200~201	68	100 : 1	98
5	2e	FeCl_3		144~145	70	100 : 1	98
6	2f	FeCl_3		169~70	70	7.0 : 1	75
7	2g	FeCl_3		68~69	65	7.6 : 1	77
8	2h	FeCl_3		106~107	69	12 : 1	85

^a *de* 值由 ^1H NMR 测定, 如果未检出非对映体存在, 则认为 *de* 等于 100%.

图1 化合物2c的X单晶衍射谱图

Figure 1 X-ray single crystal diffraction spectrum of 2c

可见, 本文采用 Evans 手性助剂进行立体选择性控制, 成功地实现了格氏试剂对 α,β -不饱和化合物受体进行 Michael 加成. 一步法高立体选择性地得到了含两个手性中心化合物. 所得产物非对映选择性较高($de > 75\%$). 其中, 环戊基和环己基格氏试剂的加成产物(**2d**, **2e**)达到了很高的非对映选择性($de = 98\%$). 高立体选择性化合物 **2d** 和 **2e** 的成功获得, 拓宽了 Evans 手性助剂的使用范围. 此外, 所合成的手性化合物 **2a**~**2h** 可以通过氰基还原及脱除 Evans 手性助剂等简单步骤转化为特殊非天然 β -氨基酸, 也为特殊非天然手性 β -氨基酸的合成提供了一个新的途径

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

熔点用 XT-4A 型显微熔点测定仪(控温型), 温度计未校正; IR 用 Thermo Nicolet Avatar 360 型傅立叶红外光谱仪测定, 采用 KBr 压片法; MS 用 VG-Autospec 3000 型质谱仪(70 eV)和 Agilent LC/Msd TOF 质谱仪测定; NMR 用 Bruker DRX500 型核磁共振仪测定, TMS 为内标, CDCl_3 等作溶剂; 旋光度测定用 HORIBA 公司的 High-speed Accurate Polarimeter SEPA-300 测定. 柱层析用硅胶(200~300 目或 100~200 目)和薄层层析板(GF₂₅₄ 高效板)为青岛海洋化工厂生产. Michael 受体 **1** 为本实验室自制; 氰基乙酸, 生化试剂; 其余试剂均为化学纯或分析纯. 反应过程中所需四氢呋喃(THF)和乙醚均采用金属钠回流进行无水处理后现蒸现用.

2.2 不对称 Michael 加成反应

以 (2*R*,3*R*)-2-[(4'*R*)-4'-苯基-噁唑烷-2'-酮-3']-羧基-3-苯基戊腈(**2a**)的合成为例. 把新鲜制备的格氏试剂(15 mmol, 50 mL)转至冰浴条件下, N_2 保护下继续在冰浴下

搅拌 30 min 之后转移至 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 下再搅拌 15 min, 缓慢滴加化合物 **1** (3.1 g, 9.6 mmol)的溶于 0.25 mmol 无水三氯化铁的四氢呋喃(100 mL)溶液. 滴加完毕后继续在该条件下搅拌 3 h, 之后将反应液倒入 pH 为 7 的缓冲溶液中, 用二氯甲烷萃取两次, 饱和食盐水洗涤有机层, 无水硫酸钠干燥. 旋转蒸发除去溶剂, 得油状粗产品. 经硅胶柱层析[V(乙酸乙酯): V(石油醚): V(二氯甲烷)=30:1:15]得目标化合物 **2a**.

(2*R*,3*R*)-2-[(4'*R*)-4'-苯基-噁唑烷-2'-酮-3']-羧基-3-苯基戊腈(**2a**): 白色固体, 产率 75%. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -56.5$ ($c = 0.01$, CHCl_3), m.p. $143\sim 144\text{ }^\circ\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 0.76 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H, CH_3), 1.72~1.79 (m, 2H, CH_2), 3.10~3.12 (m, 1H, CH), 4.47 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H, CH), 4.73 (t, $J = 9.0$ Hz, 1H, CH), 5.28 (d, $J = 6.3$ Hz, 1H, CH_2), 5.43 (d, $J = 5.8$ Hz, 1H, CH_2), 6.88~7.41 (m, 10H, ArH); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 12.1, 27.1, 43.8, 48.2, 58.2, 70.5, 115.8, 127.4, 128.1, 128.5, 128.9, 129.7, 137.9, 138.1, 153.6, 164.8; IR (KBr) ν : 3514, 3417, 3034, 2251, 1773, 1714, 1360, 761, 709 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$ $[\text{M}]^-$ 347.1396, found 347.1399.

(2*R*,3*R*)-2-[(4'*R*)-4'-苯基-噁唑烷-2'-酮-3']-羧基-3-苯基己腈(**2b**): 白色固体, 产率 70%. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -41.1$ ($c = 0.01$, CHCl_3), m.p. $113\sim 114\text{ }^\circ\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 0.69 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H, CH_3), 1.02 (q, $J = 7.4$ Hz, 2H, CH_2), 1.47~1.52 (m, 1H, CH_2), 1.73~1.78 (m, 1H, CH_2), 3.11~3.16 (m, 1H, CH), 4.39 (q, $J = 3.4$ Hz, 1H, CNCH), 4.65 (t, $J = 9.0$ Hz, 1H, CH), 5.20 (d, $J = 6.5$ Hz, 1H, COOCH_2), 5.37 (d, $J = 6.5$ Hz, 1H, COOCH_2), 6.85~7.33 (m, 10H, ArH); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 14.0, 20.6, 36.0, 43.8, 46.7, 58.2, 70.5, 115.9, 127.4, 128.1, 128.4, 128.9, 129.6, 138.1, 138.3, 153.6, 164.9; IR (KBr) ν : 3535, 3415, 3033, 2250, 1777, 1713, 1382, 756, 709 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$ $[\text{M}]^-$ 361.1552, found 361.1551.

(2*R*,3*R*)-4-甲基-2-[(4'*R*)-4'-苯基-噁唑烷-2'-酮-3']-羧基-3-苯基戊腈(**2c**): 白色固体, 产率 75%. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -37.5$ ($c = 0.01$, CHCl_3), m.p. $168\sim 169\text{ }^\circ\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 0.69 (d, $J = 6.5$ Hz, 3H, CH_3), 1.15 (d, $J = 6.4$ Hz, 3H, CH_3), 2.21~2.24 (m, 1H, CH), 2.89 (q, $J = 5.2$ Hz, 1H, CH), 4.41 (q, $J = 3.6$ Hz, 1H, CNCH), 4.64 (t, $J = 9.0$ Hz, 1H, CH), 5.33~5.34 (m, 1H, CH_2), 5.44~5.45 (m, 1H, CH_2), 6.84~7.39 (m, 10H, ArH); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 20.8, 21.3, 31.7, 42.4, 52.8, 58.0, 70.5, 115.9, 127.6, 127.8, 128.7, 129.5, 137.6, 138.1, 153.5, 165.0; IR (KBr) ν : 3527, 3417, 3038, 2248, 1783, 1715, 1387, 748,

706 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$ $[\text{M}]^-$ 361.1552, found 361.1552.

(2*R*,3*R*)-3-环戊基-2-[(4'*R*)-4'-苯基-噁唑烷-2'-酮-3']-羰基-3-苯基丙腈(**2d**): 白色固体, 产率 68%. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -8.5$ ($c=0.01$, CHCl_3), m.p. 200~201 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 0.89~1.97 (m, 8H, CH_2), 2.45 (q, $J=7.8$ Hz, 1H, CH), 2.98 (q, $J=3.7$ Hz, 1H, CH), 4.46 (q, $J=3.7$ Hz, 1H, CH), 4.49 (t, $J=9.1$ Hz, 1H, CH), 5.28 (q, $J=4.6$ Hz, 2H, CH_2), 6.81~7.41 (m, 10H, ArH); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 25.3, 25.7, 31.1, 32.1, 44.0, 44.2, 51.4, 58.0, 70.5, 115.9, 127.7, 127.8, 128.4, 128.7, 138.0, 138.1, 153.5, 164.6; IR (KBr) ν : 3527, 3415, 3034, 2248, 1777, 1715, 1321, 747, 707 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3$ $[\text{M}]^-$ 387.1709, found 387.1720.

(2*R*,3*R*)-3-环己基-2-[(4'*R*)-4'-苯基-噁唑烷-2'-酮-3']-羰基-3-苯基丙腈(**2e**): 白色固体, 产率 70%. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -22.5$ ($c=0.01$, CHCl_3), m.p. 144~145 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 0.68~1.97 (m, 10H, CH_2), 2.1~2.3 (m, 1H, CH), 2.97 (q, $J=4.6$ Hz, 1H, CH), 4.42 (t, $J=7.7$ Hz, 1H, CNCH), 4.64 (q, $J=7.7$ Hz, 1H, CH), 5.33 (t, $J=3.7$ Hz, 1H, COOCH_2), 5.47 (d, $J=2.2$ Hz, 1H, COOCH_2), 6.84~7.40 (m, 10H, ArH); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 26.4, 31.1, 31.5, 40.8, 41.5, 51.7, 58.0, 70.5, 115.9, 127.5, 127.8, 128.7, 129.5, 137.5, 138.1, 153.5, 165.1; IR (KBr) ν : 3527, 3420, 3032, 2249, 1779, 1714, 1359, 763, 706 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3$ $[\text{M}]^-$ 401.1865, found 401.1865.

(2*R*,3*R*)-4-环己基-2-[(4'*R*)-4'-苯基-噁唑烷-2'-酮-3']-羰基-3-苯基丁腈(**2f**): 白色固体, 产率 70%. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -18.6$ ($c=0.01$, CHCl_3), m.p. 169~170 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 0.59~1.87 (m, 13H, CH/ CH_2), 3.30~3.33 (m, 1H, CH), 4.46 (dd, $J=5.6, 3.5$ Hz, 1H, CNCH), 4.71 (t, $J=9.1$ Hz, 1H, CH), 5.20 (dd, $J=6.9, 3.6$ Hz, 1H, COOCH_2), 5.42 (d, $J=3.5$ Hz, 1H, COOCH_2), 6.91~7.41 (m, 10H, ArH); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 26.1, 26.3, 26.8, 32.0, 32.2, 34.3, 34.6, 41.3, 44.2, 58.2, 70.4, 115.9, 126.1, 127.5, 128.1, 128.2, 128.5, 128.6, 128.9, 129.2, 129.7, 138.1, 138.4, 153.5, 164.8; IR (KBr) ν : 3531, 3412, 3031, 2250, 1780, 1711, 1380, 762, 708 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_3$ $[\text{M}]^-$ 415.2022, found 415.2035.

(2*R*,3*R*)-2-((4'*R*)-4'-苯基-噁唑烷-2'-酮-3')-羰基-3,4-二苯基丁腈(**2g**): 白色固体, 产率 69%. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -14.2$ ($c=0.01$, CHCl_3), m.p. 68~69 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 3.05~3.10 (m, 1H, CH_2), 3.54~3.59 (m, 1H,

CH_2), 4.08~4.14 (m, 1H, CH), 4.379 (q, $J=3.7$ Hz, 1H, CNCH), 4.63 (t, $J=9.1$ Hz, 1H, CH), 5.15 (d, $J=6.0$ Hz, 1H, COOCH_2), 5.34 (q, $J=5.1$ Hz, 1H, COOCH_2), 6.92~7.39 (m, 15H, ArH); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 40.7, 43.6, 48.6, 58.2, 70.6, 115.8, 126.0, 126.1, 126.9, 127.1, 127.4, 128.2, 128.5, 128.7, 128.8, 128.9, 129.1, 129.2, 129.7, 129.8, 127.6, 137.9, 153.4, 164.7; IR (KBr) ν : 3531, 3407, 3030, 2249, 1780, 1711, 1380, 760, 706 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$ $[\text{M}]^-$ 409.1552, found 409.1564.

(2*R*,3*R*)-3-(2'-萘基)-2-[(4'*R*)-4'-苯基-噁唑烷-2'-酮-3']-羰基-3-苯基丙腈(**2h**): 白色固体, 产率 69%. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -20.0$ ($c=0.01$, CHCl_3), m.p. 106~107 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 4.05~4.10 (m, 1H, CH), 4.24 (t, $J=8.5$ Hz, 1H, CNCH), 5.31 (q, $J=4.0$ Hz, 1H, CH), 5.60 (d, $J=7.5$ Hz, 1H, COOCH_2), 6.20 (d, $J=9.8$ Hz, 1H, COOCH_2), 6.57~8.16 (m, 15H, ArH); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 41.9, 46.8, 58.3, 70.5, 116.2, 123.3, 125.2, 125.7, 125.8, 126.0, 126.2, 127.0, 128.0, 128.3, 128.8, 128.9, 129.0, 129.3, 129.4, 129.8, 131.8, 134.2, 134.6, 137.3, 139.0, 153.6, 164.6; IR (KBr) ν : 3428, 3055, 2248, 1779, 1713, 1381, 785, 706 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 469.1523, found 469.1528.

References

- [1] Sibi, M. P.; Manyem, S. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 8033.
- [2] Horstmann, T. E.; Guerin, D. J.; Miller, S. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3635.
- [3] Rossiter, B. E.; Swingle, M. N. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 771.
- [4] Tsogoeva, S. B.; Yalalov, D. A.; Hateley, M. J.; Weckbecker, C.; Huthmacher, H. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *23*, 4995.
- [5] Martin, H. J.; List, B. *Synlett* **2003**, 1901.
- [6] Tsogoeva, S. B.; Jagtap, S. B.; Ardemasova, Z. A.; Kalikhevich, V. N. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, *19*, 4014.
- [7] Wang, Z. M.; Wang, Q. M.; Zhang, Y.; Bao, W. L. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 4657.
- [8] Luo, S. Z.; Mi, X. L.; Zhang, L.; Liu, S.; Xu, H.; Cheng, J. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 3093.
- [9] Aoki, S.; Sasaki, S.; Koga, K. *Heterocycles* **1992**, *33*, 493.
- [10] Gawley, R. E.; Aube, J. *Principles of Asymmetric Synthesis, Tetrahedron Organic Chemistry Series*, Vol. 14, Chapter 5, Pergamon Press, Oxford, **1996**, p. 161.
- [11] Loupy, A.; Zaparucha, A. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 473.
- [12] Horstmann, T. E.; Guerin, D. J.; Miller, S. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3635.
- [13] Evans, D. A.; Bartoli, J.; Shih, T. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2127.
- [14] Ager, D. J.; Prakash, J.; Schaad, D. R. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 835.
- [15] Bull, S. G.; Davies, S. G.; Jones, S.; Polywka, M. E. C.; Prasad, R. S.; Sangane, H. J. *Synlett* **1998**, 519.
- [16] Bull, S. D.; Davies, S. G.; Nicholson, R. L.; Sangane, H. J.; Smith, A. D. *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, *11*, 3475.
- [17] Li, J. F.; Yang, R.; Nie, L.; Yang, L. J.; Huang, R.; Lin, J. J. *Pept. Res.* **2005**, *66*, 319.

- [18] Zhu, J.; Pan, S. Q.; Zhang, C. H.; Yan, S. J.; Lin, J. *J. Org. Chem.* **2010**, *30*, 98 (in Chinese).
(朱建, 潘胜强, 张从海, 严胜娇, 林军, 有机化学, **2010**, *30*, 98.)
- [19] CCDC 970737 contains the supplementary crystallographic data for

compound **2c**. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Center via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

(Sun, H.; Zheng, G.)