手性吲哚啉衍生物合成方法的研究进展

张宝乐^a 秦伟^b 段迎超^a 余斌^a 张恩^a 刘宏民^{*,a}^a 郑州大学药学院 郑州 450001^b 齐齐哈尔医学院药学院 齐齐哈尔 161000

摘要 吲哚啉衍生物广泛存在于自然界中, 因具有多种生物学活性而引起广泛关注. 近年来, 手性吲哚啉衍生物成为此领域的研究热点, 也报道了多种相应的合成方法, 主要包括动力学拆分、不对称合成、手性合成子策略等, 不对称 Domino 级联反应作为近年来发展较快的领域, 也引起了广泛关注, 对以上合成方法加以综述.

关键词 吲哚啉; 不对称; 合成

Recent Development on the Synthetic Methods of Chiral Indoline Derivatives

Zhang, Baole^a Qin, Wei^b Duan, Yingchao^a Yu, Bin^a Zhang, En^a Liu, Hongmin^{*,a}^a School of Pharmaceutical Sciences, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001^b School of Pharmacy, Qiqihar Medical University, Qiqihar 161000

Abstract The indoline skeletons, widely present in alkaloids and other products with diverse biological activities, which also have been considered as privileged structures due to their widespread use as building blocks and chiral auxiliaries in asymmetric synthesis. The importance of these motifs has determined that numerous synthetic multi-step strategies have been developed. Consequently, there has been a continuing interest in the development of efficient methods to obtain enantioenriched substituted indolines. A lot of methods have been introduced, including dynamic kinetic resolution, asymmetric reactions, asymmetric domino cascade reactions and other novel reactions. These methods have been reviewed.

Keywords indoline; asymmetric; synthesis

吲哚及其衍生物是 Adolf von Baeyer 在 1866 年首次通过还原靛红而获得, 1883 年, Fieser 和 Jourdan 利用丙酮酸和 1-甲基苯胺合成吲哚, 并于次年证实其结构^[1]. 吲哚啉结构作为一类具有生物活性的结构单元, 普遍存在于生物碱和其他天然产物中, 如 vinblastine (1), strychnine (2), (–)-physostigmine (3), ajmaline (4)^[2](图 1). 其中手性的 2-位取代和 2,3-位双取代的吲哚啉衍生物因其广泛存在性和较好的生物活性而备受关注, 如 Benzastatin E (5)、血管紧张素酶抑制剂 Pentopril (6)^[3](图 1). 此外, 吲哚啉作为手性辅助基也成功应用于有机不对称合成中^[4].

近十年有较多关于不对称合成和拆分吲哚啉衍生物的文献报道, 也有文章对其进行综述^[3,5]. 主要包括氢

化还原、化学拆分、生物酶拆分、不对称合成、手性合成子策略和不对称的 Domino 串联反应等. 本文主要对合成手性吲哚啉衍生物的方法加以概括.

1 吲哚啉衍生物的动力学拆分

动力学拆分是实现外消旋体拆分的一种有效方法, 加入的手性试剂和一对对映体反应生成非对映异构体, 因生成非对映异构体的活化能不同而具有不同的反应速率, 利用不足量的手性试剂与外消旋体作用, 反应速率快的对映体先完成反应, 而留下反应速率慢的对映体, 从而达到拆分的目的.

1.1 生物酶拆分法

酶参与的动力学拆分因其环保性、操作简单和官能

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

Received November 29, 2011; revised January 21, 2012; published online March 31, 2012.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 81172937), the China Postdoctoral Science Foundation (No. 20100480857), and the Special Financial Grant from the China Postdoctoral Science Foundation (No. 201104402).

国家自然科学基金(No. 81172937)、中国博士后科学基金(No. 20100480857)和中国博士后特别资助基金(No. 201104402)资助项目.

图1 部分有生物活性含吲哚啉结构的化合物

Figure 1 Part of the bioactive indolines and their derivatives

团兼容性好而成为近年来研究较热的一个领域。但吲哚啉衍生物的外消旋体在用酶拆分时,只有很少量的酶能得到较好的 *ee* 值,而且在用枯草蛋白酶作生物催化剂时虽 *ee* 值很高,但转化率较低^[3]。1996年, Wong 等^[6]首次报道了通过脂肪酶和蛋白酶对 N 原子进行选择性的酰化而实现 2-位取代吲哚啉 **7** 的动力学拆分的方法 (Scheme 1), 反应得到了较高的 *ee* 值,但是产率较低 (93% *ee*, 6% yield)。

Scheme 1

2006年, Gotor-Fernandez 等^[7]报道了南极洲脂肪酶 A (CAL-A)应用于 2-位取代吲哚啉衍生物外消旋体拆分和南极洲脂肪酶 B (CAL-B)对 3-位取代吲哚啉衍生物的拆分。30 °C 下,以甲基叔丁基醚(TBME)为溶剂,用酶和羧酸烯丙酯 **8** 的混合物对 2-甲基吲哚啉外消旋体 **7** 进行拆分 (Eq. 1), 取得了较好的拆分效果 (99% *ee*)。

尽管酶参与的动力学拆分有较多报道,但由于其工业化水平低和浓度增大时适应性差的缺点,限制了其实际应用。近年来手性辅助基催化的拆分取得了较大的进展。

1.2 化学拆分法

Krasnov 等^[9]先后报道了以化合物 **10** 与 **11** 作为手性试剂,与消旋体 2-甲基吲哚啉 **7** 发生酰化反应,经过水解得到对映体 2-甲基吲哚啉(*S*)-**9**^[8] (76% *ee*)和 2-甲基吲哚啉(*R*)-**9** (38% *ee*)的合成方法 (Scheme 2)。

Scheme 2

2006年, Fu 等^[10]报道了在手性二茂铁类化合物 **14** 催化下进行动力学拆分得到(*R*)-2-取代吲哚啉的方法 (Eq. 2)。通过对影响拆分效果的因素分析后发现, 18-冠-6 和 LiBr 存在下能取得较好的立体选择性, 2-位取代基位阻较大有时拆分效果好 (98% *ee*)。

2009年, Hou 等^[11]首次报道了金属 Pd 作催化剂, 手性试剂 **15** 催化 2-甲基取代吲哚啉 **7** 通过 N 原子烯丙基化

进行拆分的方法(Eq. 3). 三乙胺或者碳酸钾的加入能提高 *ee* 值和转化率, 二氯甲烷(DCM)作溶剂时拆分效果好.

2 通过不对称氢化反应合成吲哚啉衍生物

在合成吲哚啉类化合物中, 通过对吲哚类化合物的不对称氢化一直是研究较热的一个领域, 但因为吲哚结构中双键和苯环的共轭结构而使还原条件非常苛刻, 而且成本也因手性试剂的使用而升高, 故此类反应大多停留在实验室方法学研究, 工业生产潜力不大.

2004 年, Kuwano 等^[12]首次报道了用铈作催化剂, 手性试剂 **20** 对五元的 *N*-乙酰基取代的吲哚衍生物 **21** 进行不对称氢化, 以大于 95% 的 *ee* 值得到光学纯的 2-取代吲哚啉衍生物(R)-**17** 的方法(*ee* > 95%) (Scheme 3, Type 1). 不久, 他们^[13]又报道了 *N*-甲苯黄酰基取代和 3-位取代吲哚衍生物的选择性氢化方法(> 90% *ee*). [Rh(nbd)₂]SbF₆ 和手性双磷 PhTAP 络合物有效地催化了反应的进行, Cs₂CO₃ 的加入有利于取得高的立体选择性, 2-位取代的不同直接影响氢化产物的构型.

Scheme 3

两年后, Kuwano 课题组^[14]又报道了以手性钌为催化剂([RuCl₂(*p*-cymene)]₂-(*S,S*)-(R,R)-PhTRAP)对 2-位取代的 *N*-Boc 保护吲哚衍生物 **22** 的不对称氢化方法 (Scheme 3, Type 2).

2006 年, Chan 等^[15]报道了在 Ir(COD)Cl 作催化剂和手性试剂 **24** 存在下, 对 2,3,3-三甲基取代吲哚(**25**)进行不对称氢化得到化合物 **26** 的方法(72% *ee*) (Eq. 4).

2010 年, Baeza 和 Pfaltz 等^[16]报道了在金属铱盐化合物 **27** 作催化剂下对 *N*-Boc 保护 2-甲基吲哚 **22** 催化氢化得 2-甲基吲哚啉衍生物 **23** (Eq. 5). 使用金属铱复合物催化时不需要加入碱, 且催化剂对湿度和空气有更好的稳定性, 故在不对称催化反应中有较大的应用前景.

2010 年, Zhang 等^[17]首次报道了以 Brønsted 酸 (*L*-camphorsulfonic acid) 为活化剂, *V*(二氯甲烷):*V*(三氟代乙醇)=1:1 作混合溶剂, (*R*)-H₈-BINAP (**28**) 作手性试剂, Pd(OCOCF₃)₂ 催化 3-苄基吲哚 **29** 选择性氢化为 3-苄基吲哚啉 **30** 的方法(*ee*>96%) (Eq. 6).

2010 年, 曹卫国等^[18]报道了一个在温和条件下以对三氟苯甲基取代的吲哚啉衍生物 **31** 为原料高立体选择性地合成含三氟甲基的 3'-螺环丙基取代的吲哚啉-2-酮类化合物 **32** 和 **32'** 的方法(Eq. 7).

2011 年, Rueping 等^[19]首次报道了用手性膦试剂 **33** 作为 Brønsted 酸对化合物 **34** 进行不对称氢化合成吲哚啉衍生物 **35** 的方法(98% yield, 97% *ee*) (Eq. 8).

2011 年, Zhou 等^[20]报道了一种把 Brønsted Acid 和过渡金属催化结合起来的级联反应, 先对 2-位取代吲哚

36 进行 3-位烷基化再进行不对称氢化得到 2,3-双取代的吲哚啉衍生物 **39** (*ee*>98%) (Scheme 3).

3 通过不对称合成法合成吲哚啉衍生物

通过加入手性试剂的不对称合成法可以直接实现手性合成且 *ee* 值较高, 但是手性试剂价格昂贵一定程度上限制了其应用.

3.1 分子内缩合法

2006 年, Yang 等^[21]报道了在(-)-Sparteine (**40**) 作手性试剂和 Pd(II) 作催化剂下, 以化合物 **41** 为原料直接通过氧化和分子内环合的级联反应来合成手性吲哚啉衍生物 **42** 的方法(70% yield, 86% *ee*) (Eq. 9).

2008 年, Chemler 等^[22]报道了以铜作催化剂, 反式-

4,5-二苯基-双噁唑啉(**43**)为手性试剂, 通过在加热条件下对苯胺类化合物 **44** 的双键氨基化不对称合成吲哚啉衍生物 **45** 的方法(Eq. 10).

2010年, Yamamoto 等^[23]首次报道了在 $\text{Hg}(\text{OTf})_2$ 催化下通过对苯胺类化合物 **46** 分子内胺化环合来不对称合成消旋的烯丙基取代吲哚啉衍生物 **47** 的方法, 副产物只有水生成(99% yield) (Scheme 4, Type 1). 当反应体系中加入(*R*)-BINAPHANE (**48**)时, 化合物 **46** 能选择性地合成 N-Ts 保护的 2-烯丙基取代吲哚啉(*R*)-**47** (99% ee, 99% yield) (Scheme 4, Type 2).

Scheme 4

2011年, Nakanishi 等^[24]首次报道了通过手性氮杂卡宾(NHC) **49** 和 Pd 联合使用对化合物 **50** C_{sp^3} 直接烷基化, 通过引入两个手性中心来合成光学活性的吲哚啉衍生物 **51** (Eq. 11). Cs_2CO_3 的加入能提高立体选择性 (84% yield, $er=97.5:2.5$).

2011年, Labadie 等^[25]首次报道了以硝基苯类化合物 **52** 为原料通过 Diels-Alder 反应两步合成氮杂六氢吡

啉类吲哚啉衍生物 **54** 的方法(Scheme 5), 该反应官能团兼容性好, 起始原料易得, 且通过核磁共振间奥氏效应(nuclear overhauser Effect, NOE)谱监测产物为顺势构型.

Scheme 5

2011, Hsung 等^[26]报道了一种新的分子内 Diels-Alder 环化反应(IMDA), 是对 Oppolzer IMDA 的改进. 反应通过环己基苯胺类化合物 **55** 的烯胺异构化来合成 N 杂环类化合物 **56** (30% yield, $dr=2:1$)和 **57** (26% yield, $dr=2:1$) (Scheme 6).

Scheme 6

3.2 相转移催化法

2003年, Johnston 等^[27]报道了在相转移催化剂 $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$ 和手性试剂 **58** 存在下, 双溴代的芳香族化合

物 **59** 和甘氨酸西弗碱 **60** 通过烷基化和胺化过程来合成 2-甲氧羰基取代的吲哚啉衍生物 **61** 的方法(96% *ee*) (Scheme 7). 偶氮二异丁基腈(AIBN)的加入能提高反应产率.

Scheme 7

2008 年, 该小组又报道了通过相转移催化的 Micheal 加成和芳胺化过程由化合物 **62** 合成 2,3-双取代吲哚啉衍生物 **63** 的方法^[28](94% yield, *cis*:*trans*=86:14) (Eq. 12).

(12)

3.3 电环化反应法

2009 年, Maciver 等^[29]报道了在催化剂 **64** 存在下通过 6 π 体系的电环化反应由化合物 **65** 来合成吲哚啉衍生物 **66** 的方法(Eq. 13). 环内外的取代基决了电环化反应进行的程度和产物的立体选择性(99% yield, 97% *ee*).

(13)

3.4 烯丙基化法

2005 年, Tamaru 等^[30]报道了在三乙基甲硼烷存在下 Pd 催化 1-H 吲哚直接和烯丙醇反应通过在吲哚 3-位引入烯丙基合成手性假吲哚(indolenine)的方法. 2006 年, Tros 等^[31]报道了在上述反应条件下以化合物 **67** 作为手性试剂由 3-甲基吲哚类化合物 **68** 合成手性的 3-甲基-3-烯丙基假吲哚 **69** 的方法(88% yield, 83% *ee*) (Eq. 14).

(14)

2010 年, Ttost 等^[32]报道了以 Mo 作催化剂, 手性试剂 **70** 引导 3-苯基-N-甲基吲哚啉 2-酮(**71**)不对称烯丙基化(Asymmetric allylic alkylation, AAA), 生成 3,3-双取代的吲哚啉 2-酮类化合物 **72** 和 **73** 的方法(*dr*=9:1, *ee*=92%) (Eq. 15).

(15)

2011 年, Taylor 等^[33]报道了在 Pd 作催化剂和手性试剂 **74** 存在下, 通过不对称的脱羰基来对 3-位烷基或 3-芳基取代的吲哚啉 2-酮进行烯丙基化的方法. 即由丙二酸 **75** 经中间体 **76**, 然后脱羰基得到 3-烷基-3-烯丙基取代的吲哚啉 2-酮 **77** (83% yield, 74% *ee*) (Scheme 8). 手

性试剂的加入和取代基的大小都影响烯丙基化的立体选择性。

Scheme 8

4 手性源对吲哚啉衍生物的选择性合成

以手性化合物作为起始原料进行 2-位或 2,3-位双取代吲哚啉衍生物的不对称合成因较好的选择性得到了广泛的应用。

2002 年, Jackson 等^[34]报道了 Pd 催化有机锌试剂 **79** 和化合物 1-溴-2-碘苯 **78** 经中间体 **80**, 进而在 Pd 催化下环化生成吲哚啉衍生物 **23**, 取得了较好的转化率与对应选择性(63%~87% yields, >99% *ee*) (Scheme 9)。

Scheme 9

2008 年, Buchwald 等^[35]报道了以铜为催化剂一步不对称合成 2-取代吲哚啉衍生物的方法, 先以溴苯 **81** 和(*S*)-1,2-环氧丁烷(**82**)反应生成手性中间体 **83**, 再和 Boc 氨 **84** 反应得到(*R*)-2-乙基吲哚啉衍生物 **23** (94% yield, 99% *ee*) (Scheme 10)。

同一年, Yu 等^[36]报道了以手性氨基酸衍生物 **85** 为起始原料, 首先在 PhI(OAc)_2 和 I_2 作用下, 生成二碘苯中间体 **86**, 然后铜盐 CuI 催化分子内胺化来合成 2-甲氧羰基取代的吲哚啉衍生物(*S*)-**87** 的方法(Scheme 11)。

Scheme 10

Scheme 11

2009 年, Curran 等^[37]报道了通过有手性轴的 2,4-二甲基-6-碘代-*N*-烯丙基苯胺(**88**)环合得到 3-位羧基取代的吲哚啉衍生物 **89** 的方法(93% yield, *er*=91:9) (Eq. 16)。

2011 年, Studer 等^[38]报道了一种通过手性源二碘代苯胺类化合物 **90** 经自由基反应合成吲哚啉衍生物 **91** 的方法(Scheme 12), 反应经历两种不同的途径即先还原再环合或者先环合再还原, 最后得到同一种产物(86% yield, *dr*=94:6)。

2011 年, Andrade 等^[39]报道了全合成吲哚啉类天然产物 Leuconicines A (9% yield)和 B (10% yield)的方法, 即以吲哚甲醛 **92** 为原料在手性辅助基 **93** 存在下选择性合成吲哚衍生物 **94** (*dr*=10:1), 最后得到目标产物 (Scheme 13)。

在获得手性吲哚啉类化合物方法中, 化学拆分法发展的时间较长、工艺相对成熟、但反应步骤多、污染较严重、成本较高; 生物酶拆分法发展较迅速, 但拆分酶

Scheme 12

Scheme 13

种类缺乏、*ee* 值控制率低限制了其应用; 不对称合成法收率和 *ee* 值都较好, 但是手性试剂价格较昂贵; 手性源合成法相比则显示出较好的应用前景。

5 通过 Domino 级联反应来不对称合成吲哚啉衍生物

在有机合成中, Domino 串联反应通过一系列的成键反应从简单化合物合成复杂化合物, 能减少有毒试剂的使用。最近也有 Domino 串联反应应用在吲哚啉衍生物的不对称合成上, 因反应速率快、步骤和试剂用量少而具有较好的应用前景^[40]。

2003 年, Kawasaki 等^[41]提出了以手性的 2-烯丙基氧基吲哚啉-3-酮(**95**)为起始原料, 通过 domino 烯炔化和不对称的 Claisen 重排来合成(-)-pseudophrynaminol (**96**) (97% *ee*, 88% yield)的方法(Scheme 14)。

2008 年, Fustero 等^[42]报道了 2-甲苯磺酰基取代的化合物 **97** 和亚胺化合物 **98** 经 A_N 反应过程合成苯乙胺类中间体 **99** 和 **99'**, 分离中间体 **99** 后再通过 S_NAr 级联反应来合成光学纯的吲哚啉衍生物 **100** (*dr* > 98:2, yield = 50%) (Scheme 15, Type 1)。当两步串联进行时环合之前需将体系冷却到室温, 反应操作简化、条件温和

Scheme 14

且非对应异构体比值(*dr*)仍能保持(*dr* > 98:2, 产率 55%) (Scheme 15, Type 2)。

Scheme 15

2011 年, Yang 等^[43]报道了丙烯醛基苯胺类化合物 **102** 在 Pd(OAc)₂/噻啉为催化剂, 等物质的量的氧气作为绿色氧化剂和手性试剂 **101** 存在下发生级联反应合成吲哚啉衍生物 **103** 的方法(64% yield, 98% *ee*) (Eq. 17)。

6 总结与展望

由于光学纯取代吲哚啉衍生物的普遍存在和较好的生物活性而引起化学家的广泛关注, 本文对其中一些比较有代表性的方法和合成路线进行简单概括, 希望能

为不对称合成此类化合物提供一些依据, 并由此开拓出更具创新性和实用性的合成方法. 由于不对称合成化学中面临昂贵的手性试剂, 苛刻的反应条件, 反应收率低等问题使其应用受到很大的限制. 最近发展起来的 Domino 串联反应在降低成本, 提高收率, 优化反应条件方面都有很大的优势而在吡啶类衍生物的不对称合成中有较大的应用前景.

References

- [1] Jiang, J.-Z.; Wang, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2006**, *26*, 1025 (in Chinese). (蒋金枝, 王艳, 有机化学, **2006**, *26*, 1025.)
- [2] Liu, D.; Zhao, G.; Xiang, L. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *2010*, 3975.
- [3] Anas, S.; Kagan, H. B. *Tetrahedron: Asymmetry* **2009**, *20*, 2193.
- [4] Jin, D.; Zhang, F.; Zhang, D.-C. *Chin. J. Org. Chem.* **2010**, *30*, 1005 (in Chinese). (金丹, 张峰, 张德纯, 有机化学, **2010**, *30*, 1005.)
- [5] Liu, J.-Q.; Qian, C.; Chen, X.-Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, *31*, 634 (in Chinese). (刘金强, 钱超, 陈新志, 有机化学, **2011**, *31*, 634.)
- [6] Orsat, B.; Alper, P. B.; Moree, W.; Mak, C. P.; Wong, C. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 712.
- [7] Gotor-Fernandez, V.; Fernandez-Torres, P.; Gotor, V. *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 2558.
- [8] Krasnov, V. P.; Levit, G. L.; Andreeva, I. N.; Grishakov, A. N.; Charushin, V. N.; Chupakhin, O. N. *Mendeleev Commun.* **2002**, *12*, 27.
- [9] Krasnov, V. P.; Levit, G. L.; Bukrina, I. M.; Andreeva, I. N.; Sadretdinova, L. S.; Korolyova, M. A.; Kodess, M. I.; Charushin, V. N.; Chupakhin, O. N. *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 1985.
- [10] Arp, F. O.; Fu, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14264.
- [11] Hou, X. L.; Zheng, B. H. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1789.
- [12] Kuwano, R.; Kashiwabara, M.; Sato, K.; Ito, T.; Kaneda, K.; Ito, Y. *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 521.
- [13] Kuwano, R.; Kaneda, K.; Ito, T.; Sato, K.; Kurokawa, T.; Ito, Y. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2213.
- [14] Kuwano, R.; Kashiwabara, M. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2653.
- [15] Qiu, L.; Kwong, F. Y.; Wu, J.; Lam, W. H.; Chan, S. S.; Yu, W. Y.; Li, Y. M.; Guo, R. W.; Zhou, Z. Y.; Chan, A. S. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5955.
- [16] Baeza, A.; Pfaltz, A. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2036.
- [17] Wang, D. S.; Chen, Q. A.; Li, W.; Yu, C. B.; Zhou, Y. G.; Zhang, X. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8909.
- [18] Yang, S.-X.; Chen, J.; Wu, X.-Y.; Deng, H.-M.; Shao, M.; Zhang, H.; Cao, W.-G. *Chin. J. Org. Chem.* **2010**, *30*, 1521 (in Chinese). (杨树新, 陈杰, 吴小余, 邓红梅, 邵敏, 张慧, 曹卫国, 有机化学, **2010**, *30*, 1521.)
- [19] Rueping, M.; Brinkmann, C.; Antonchick, A. P.; Atodiresi, I. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4604.
- [20] Duan, Y.; Chen, M. W.; Ye, Z. S.; Wang, D. S.; Chen, Q. A.; Zhou, Y. G. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 7193.
- [21] Yip, K. T.; Yang, M.; Law, K. L.; Zhu, N. Y.; Yang, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3130.
- [22] Fuller, P. H.; Kim, J. W.; Chemler, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17638.
- [23] Yamamoto, H.; Ho, E.; Sasaki, I.; Mitsutake, M.; Takagi, Y.; Imagawa, H.; Nishizawa, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 2417.
- [24] Nakanishi, M.; Katayev, D.; Besnard, C.; Kündig, E. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 7438.
- [25] Labadie, S. S.; Parmer, C. *Synth. Commun.* **2011**, *41*, 1752.
- [26] Feltenberger, J. B.; Hsung, R. P. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3114.
- [27] Viswanathan, R.; Prabhakaran, E. N.; Plotkin, M. A.; Johnston, J. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *125*, 163.
- [28] Viswanathan, R.; Smith, C. R.; Prabhakaran, E. N.; Johnston, J. N. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 3040.
- [29] Maciver, E. E.; Thompson, S.; Smith, M. D. *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 10164.
- [30] Kimura, M.; Futamata, M.; Mukai, R.; Tamaru, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4592.
- [31] Trost, B. M.; Quancard, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6314.
- [32] Trost, B. M.; Zhang, Y. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 296.
- [33] Franckevičius, V.; Cuthbertson, J. D.; Pickworth, M.; Pugh, D. S.; Taylor, R. J. K. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4264.
- [34] Deboves, H. J. C.; Hunter, C.; Jackson, R. F. W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2002**, 733.
- [35] Minatti, A.; Buchwald, S. L. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2721.
- [36] Li, J. J.; Mei, T. S.; Yu, J. Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 6452.
- [37] Guthrie, D. B.; Curran, D. P. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 249.
- [38] Bruch, A.; Fröhlich, R.; Grimme, S.; Studer, A.; Curran, D. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16270.
- [39] Sirasani, G.; Andrade, R. B. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4736.
- [40] Hélène, P. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 1619.
- [41] Kawasaki, T.; Ogawa, A.; Takashima, Y.; Sakamoto, M. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 1591.
- [42] Garcia Ruano, J. L.; Alemán, J.; Catalán, S.; Marcos, V.; Monteagudo, S.; Parra, A.; del Pozo, C.; Fustero, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 7941.
- [43] Yip, K. T.; Yang, D. *Chem. Asian J.* **2011**, *42*, 2166.

(Li, L.)