CuOTf/NNN 三齿钳形配体催化不对称 Henry 反应

徐珊珊 周宇涵* 曲景平*

(大连理工大学制药科学与技术学院 精细化工国家重点实验室 大连 116024)

摘要 以(*R*)-BINOL为原料合成NNN三齿钳形手性配体,研究了其与各种金属盐形成金属络合物在室温下原位催化芳香醛与硝基甲烷的不对称 Henry 反应.考察了不同金属盐、溶剂、碱对反应的影响,优化得到最佳反应条件为:CuOTf/NNN三齿配体(1:1)催化体系,催化剂量为10 mol%,甲醇作溶剂,室温反应5 d,收率57%,对映选择性80% *ee*;加入10 mol%有机碱(Me_3Si)₂MeN后反应速度加快,对映选择性略有降低,室温反应17 h,收率37%,*ee*值67%.此催化体系适用于大部分的芳香醛,收率中等,对映选择性可达75% *ee*.

关键词 NNN三齿钳形配体;不对称 Henry 反应;(*R*)-BINOL;三氟甲磺酸亚铜

Asymmetric Henry Reaction Catalyzed by CuOTf/NNN Tridentate Pincer Ligand

Xu, Shanshan Zhou, Yuhua* Qu, Jingping*

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Pharmaceutical Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024)

Abstract The NNN tridentate pincer chiral ligand was synthesized from (*R*)-BINOL to combine with a series of metal salts to catalyze asymmetric Henry reaction *in situ* at room temperature. The system of CuOTf/NNN ligand (1 : 1) was proved to be potential catalyst in Henry reaction of 4-nitrobenzaldehyde with nitromethane. Various solvents and bases were surveyed for the reaction subsequently. When the loading of catalyst was 10 mol%, it showed catalytic efficiency for the reaction in methanol with 80% enantiomeric excess. With the assistance of (Me_3Si)₂NMe, the reaction was accelerated although enantiomeric excess was decreased to 67% *ee*. In addition, the catalyst showed moderate catalytic efficiency for Henry reaction between a variety of benzaldehydes and nitromethane to afford the expected products in moderate yields with good enantioselectivities (up to 75% *ee*).

Keywords NNN tridentate pincer ligand; asymmetric Henry reaction; (*R*)-BINOL; CuOTf

三齿钳形配体可与金属配位形成螯合物,具有良好的稳定性,反应活性以及立体选择性,被广泛应用于配位化学、均相催化和功能材料等领域^[1-3].近几年来,三齿钳形络合物被广泛应用于催化氢化^[4],脱氢^[5], Heck 反应^[6,7], Suzuki 偶联^[8], Michael 加成^[9],羰基的不对称加成^[10]等反应,以及氮气^[11]、氧气^[12]、水^[13]、二氧化碳^[14]等小分子的活化.其中含氮的三齿钳形配体如双噁唑啉^[15,16]和双噻唑啉^[17]体系等得到了较为深入的研究,但对含C₂-轴对称性联苯骨架的NNN三齿钳形配体的研究报道还很少^[18].

Henry 反应在有机合成中是一类非常经典的 C—C 键形成反应^[19-23],其加成产物β-硝基醇经氧化、还原、

脱水等反应可分别得到β-硝基酮、β-氨基醇、硝基烯烃等许多有用的中间体,被广泛地应用于药物和天然产物的合成. Shibasaki 等^[24]于1992年报道了首例不对称催化的 Henry 反应,由于其可以很方便地得到手性硝基醇,并进一步转化为手性氨基醇等,引起了化学研究者的极大兴趣.近年来,涌现出许多催化不对称 Henry 反应的有机^[25-28]、金属有机络合物^[29-33]催化剂体系,其中铜催化的 Henry 反应因条件温和,立体选择性好,因此得到广泛的研究与应用^[34-37].本文以(*R*)-BINOL为原料合成了一种 NNN 三齿钳形手性配体,研究其与铜盐络合后催化芳香醛与硝基甲烷的不对称 Henry 反应.

* E-mail: zhouyh@dl.cn; qujp@dlut.edu.cn

Received August 30, 2011; revised February 8, 2012; accepted February 21, 2012.

Project supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. DUT10LK41).

中央高校基本科研业务费专项资金(No. DUT10LK41)资助项目.

1 实验部分

1.1 仪器与药品

Agilent 1100 型高效液相色谱仪, Daicel 公司 Chiral AD-H 和 OD-H 手性柱; 美国 Varian 公司 INOVA 400 型超导核磁共振仪; 日本分光公司 P-1010 数字旋光仪. 北京泰克仪器有限公司 TECH X-6 显微熔点测定仪; 除非特别说明外, 所有反应均在氮气保护下进行; 甲醇、乙醇、异丙醇、四氢呋喃、二氯甲烷、乙腈均经过无水无氧处理. 三氟甲磺酸亚铜为三氟甲磺酸银与碘化亚铜在乙腈中反应制得; 液体醛类均为蒸馏后使用. (R)-BINOL 于北京大田丰拓化学有限公司购买; 柱层析硅胶及薄层硅胶由青岛海洋化工厂硅胶分厂生产. 其他所有的试剂均为分析纯, 从供应商处购买直接使用.

1.2 配体的合成

1.2.1 (R)-1,1'-联-2-萘酚三氟甲磺酸酯(1)的合成

氮气保护下, 在 100 mL Schlenk 瓶中, 加入 (R)-BINOL (2.86 g, 10 mmol) 和 30 mL 甲苯, 然后加入 7 mL 吡啶 (3.156 g, 40 mmol), 置于冰水浴中降至 0 °C 下, 缓慢加入 5 mL 三氟甲磺酸酐 (7.05 g, 25 mmol) 的甲苯 (5 mL) 溶液, 滴加完毕后移至室温下继续搅拌反应 2 h. 反应结束后, 加入冰水和适量稀盐酸至中性, 用甲苯萃取, 水洗, 无水硫酸镁干燥, 旋干溶剂得到浅黄色固体 (8.26 g, 收率 100%). m.p. 78.1~80.2 °C (文献值^[38] 64~74 °C); 比旋光度: $[\alpha]_D^{20} -149$ (c 0.3, CHCl₃) [文献值^[38] $[\alpha]_D^{20} -151$ (c 0.29, CHCl₃)]; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 8.14 (d, $J=8.8$ Hz, 2H, ArH), 8.01 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, ArH), 7.62 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, ArH), 7.59 (ddd, $J=1.2, 6.8, 8.4$ Hz, 2H, ArH), 7.41 (ddd, $J=1.2, 6.8, 8.4$ Hz, 2H, ArH), 7.27~7.24 (m, 2H, ArH).

1.2.2 (R)-2,2'-二甲基-1,1'-联萘(2)的合成

在 100 mL 三口烧瓶中加入镁条 (1.185 g, 50 mmol), 氮气置换, 加入 20 mL 甲基叔丁基醚, 室温下搅拌, 先快后慢加入 10 mL 碘甲烷 (7.05 g, 50 mmol) 的甲基叔丁基醚溶液. 搅拌反应至镁条基本消失, 溶液呈灰色透明液. 再加入 NiCl₂(dppp) (317 mg, 0.59 mmol), 升温至 35 °C, 加入 25 mL **1** (5.5 g, 10 mmol) 的甲基叔丁基醚溶液, 升温至回流反应 1 h. 反应结束后, 加入水和适量稀盐酸调至微酸性, 乙酸乙酯萃取, 水洗, 无水硫酸镁干燥, 旋干溶剂, 经硅胶柱纯化得到白色固体 (2.2 g, 收率 78%). m.p. 77.0~78.2 °C (文献值^[38] 77~79 °C); 比旋光度: $[\alpha]_D^{19} -41$ (c 0.2, CHCl₃) [文献值^[38] $[\alpha]_D^{20} -42.6$ (c 0.2, CHCl₃)]; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.89 (d, $J=8.4$ Hz, 2H, ArH), 7.87 (d, $J=8.4$ Hz, 2H, ArH), 7.50 (d, $J=8.4$ Hz, 2H, ArH), 7.39 (ddd, $J=1.2, 6.8, 8.4$ Hz, 2H,

ArH), 7.20 (ddd, $J=1.2, 6.8, 8.4$ Hz, 2H, ArH), 7.04 (dd, $J=1.2, 8.4$ Hz, 2H, ArH), 2.03 (s, 6H, 2CH₃).

1.2.3 (R)-2,2'-二(溴甲基)-1,1'-联萘(3)的合成

在 100 mL 单口烧瓶中加入 **2** (2.2 g, 7.8 mmol) 和 50 mL 环己烷, 室温下搅拌溶解, 再加入 *N*-溴代丁二酰亚胺 (3.056 g, 17.2 mmol) 和偶氮二异丁腈 (63 mg, 0.38 mmol), 升温至回流反应 3 h. 反应结束后, 降至室温, 加水和大量乙酸乙酯萃取, 水洗, 无水硫酸镁干燥, 旋干溶剂得粗产物为浅黄色固体, 然后经乙酸乙酯重结晶得到白色固体 (1.6 g, 收率 47%). m.p. 175.3~177.1 °C (文献值^[38] 178~181 °C); 比旋光度: $[\alpha]_D^{21} +165$ (c 0.11, benzene) [文献值^[38] $[\alpha]_D^{20} +160.5$ (c 0.11, benzene)]; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 8.02 (d, $J=8.8$ Hz, 2H, ArH), 7.93 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, ArH), 7.75 (d, $J=8.4$ Hz, 2H, ArH), 7.49 (ddd, $J=1.2, 6.8, 8.0$ Hz, 2H, ArH), 7.27 (ddd, $J=1.2, 6.8, 8.0$ Hz, 2H, ArH), 7.07 (dd, $J=0.8, 8.8$ Hz, 2H, ArH), 4.26 (s, 4H, 2CH₂).

1.2.4 配体 L 的合成

在 50 mL 单口烧瓶中, 加入 2,6-二(氨基甲基)吡啶 (420 mg, 3 mmol) 和 65 mL 乙腈, 再加入 **3** (2.238 g, 5 mmol) 和无水碳酸钾 (2.115 g, 15.3 mmol), 40 °C 下搅拌反应 10 h. 反应结束后, 加水稀释, 乙酸乙酯萃取, 水洗, 无水硫酸钠干燥, 旋干溶剂, 经氧化铝柱纯化得到浅黄色固体 (673 mg, 收率 38%). m.p. 166.2~167.9 °C; 比旋光度: $[\alpha]_D^{25} +176$ (c 0.5, CH₂Cl₂); ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.90~7.97 (m, 8H, ArH), 7.68~7.78 (m, 2H, ArH), 7.58 (d, $J=8.0$ Hz, 4H, ArH), 7.51~7.56 (m, 1H, ArH), 7.48~7.51 (m, 8H, ArH), 7.22~7.30 (m, 4H, ArH), 3.94 [d, $J=14.2$ Hz, 2H, 2×(1/2CH₂)], 3.65~3.85 [m, 6H, 2×(1/2CH₂)+4×(1/2CH₂)], 3.31 [d, $J=12.0$ Hz, 4H, 4×(1/2CH₂)]. HRMS (TOF ES+) calcd for C₅₁H₄₀N₃ ([M+H]⁺): 694.3217, found 694.3235.

1.3 催化不对称 Henry 反应

氮气保护下, 在 25 mL Schlenk 瓶中, 加入 0.05 mmol (10 mol%) 的金属盐和甲醇, 向此溶液中加入 0.05 mmol (10 mol%) **L** 的二氯甲烷溶液 2 mL, 室温下搅拌过夜. 抽干溶剂, 加入反应溶剂 2 mL, 5 mmol 硝基甲烷和 0.5 mmol 芳香醛, 室温下搅拌反应. TLC 监测反应. 反应结束后, 旋干溶剂, 经硅胶柱纯化 [*V*(乙酸乙酯): *V*(石油醚)=1:5], 得到目标产物. *ee* 值经 HPLC 检测, 手性柱为 AD-H 柱或 OD-H 柱.

2 结果与讨论

以 (R)-BINOL 为原料, 经三氟甲磺酸酯化、甲基

化、溴化得到中间体 **3**^[38], 再进一步与 2,6-二(氨基甲基)吡啶反应, 得到手性 NNN 型三齿钳形配体 **L** (Scheme 1). 以 4-硝基苯甲醛与硝基甲烷的 Henry 反应为模型反应(Eq. 1), 研究了配体 **L** 与金属盐络合所得催化剂的催化性能. 筛选了金属盐, 考察了溶剂、碱对反应的影响, 以及最佳反应条件下不同芳香醛的反应情况.

Scheme 1

2.1 金属盐的影响

金属中心是决定反应的活性与选择性的关键, 已报道的催化 Henry 反应的金属中心主要有铜、锌、钴、镧等过渡金属. 不同金属盐与 NNN 三齿钳形手性配体 **L** 原位络合催化对硝基苯甲醛与对硝基甲烷的不对称 Henry 反应的结果如表 1 所示.

由表 1 可以看出, 在催化对硝基苯甲醛与硝基甲烷的不对称 Henry 反应中, 大部分的金属盐与此配体原位

表 1 金属盐的筛选^a

Table 1 Screening of metal salts for the Henry reaction

Entry	Salts	Time/d	Yield ^b /%	ee ^c /%
1	Cu(OAc) ₂ •2H ₂ O	2.5	85	3
2	CuI	1	0	—
3	Cu(OTf) ₂	6	Trace	—
4	CuOTf	5	35	17
5 ^d	CuOTf	5	57	80
6	ZnCl ₂	2	37	0
7	Co(OAc) ₂ •4H ₂ O	2	67	0
8	FeCl ₂	3	33	2
9	FeCl ₃	2	0	—
10	RhCl ₃ •3H ₂ O	2	0	—

^a Conditions: 0.5 mmol of 4-nitrobenzaldehyde, 5.0 mmol of nitromethane, 0.05 mmol of salt, 2 mL of CH₂Cl₂, r.t. ^b Isolated yield. ^c Determined by HPLC on a chiral AD-H column. ^d The reaction was carried out in MeOH.

络合后无反应活性, 或者只能生成外消旋产物. 其中乙酸铜和氯化亚铁有反应活性, 但立体选择性较差. 三氟甲磺酸亚铜对此反应显示出一定的手性催化效果, 在二氯甲烷中立体选择性为 17% ee. 将反应溶剂换为甲醇后, 对映选择性明显提高, ee 值达到 80%. 所以, 选择三氟甲磺酸亚铜为金属盐.

2.2 溶剂的影响

由于催化剂在不同的溶剂中会表现出不同的催化性能, 在前面的研究者中发现反应溶剂由二氯甲烷换为甲醇后, 对映选择性有大幅提高. 因此考察了催化剂用量为 10 mol%, 在室温下的催化反应体系中, 不同溶剂对不对称 Henry 反应的影响, 结果如表 2 所示.

表 2 溶剂对反应的影响^a

Table 2 Effects of solvents on the reaction

Entry	Solvents	Time/d	Yield ^b /%	ee ^c /%
1	MeOH	5	59	80
2	EtOH	17	39	49
3	<i>i</i> -PrOH	4	66	51
4	CH ₂ Cl ₂	5	35	17
5	THF	9	NR	—

^a Conditions: 0.5 mmol of 4-nitrobenzaldehyde, 5.0 mmol of nitromethane, 0.05 mmol of CuOTf, 2 mL of solvent, r.t. ^b Isolated yield. ^c Determined by HPLC on a chiral AD-H column.

从表 2 中可以看出, 在质子性溶剂例如甲醇、乙醇、异丙醇中, 能得到较高的 ee 值, 在甲醇中最高, 达到 80%. 相比之下, 在非质子性溶剂二氯甲烷和四氢呋喃中, 结果不甚理想, ee 值仅有 17%, 甚至不反应. 这说明质子性溶剂更有利于此催化体系的手性诱导作用, 因此采用甲醇作反应溶剂.

2.3 碱的影响

此外由于催化剂活性不高, 反应时间较长, 而加入适量的碱可以加快反应速度, 但 ee 值可能会有相应的

降低. 所以在催化体系中加入与催化剂等量的碱来考察其对不对称 Henry 反应性能的影响, 结果如表 3 所示.

表 3 碱对反应的影响^a

Table 3 Effects of bases on the reaction

Entry	Base	Time	Yield ^b /%	ee ^c /%
1	Et ₃ N	2.5 h	95	23
2	(<i>i</i> -Pr) ₂ NEt	19 h	67	24
3	Pyridine	7 d	5	47
4	(Me ₃ Si) ₂ NMe	17 h	37	67
5	(Me ₃ Si) ₃ N	55 h	39	67
6	Cs ₂ CO ₃	1 h	63	5
7	K ₂ CO ₃	30 min	99	11
8	NaHCO ₃	8.5 h	95	57

^a Conditions: 0.5 mmol of 4-nitrobenzaldehyde, 5.0 mmol of nitromethane, 0.05 mmol of CuOTf, 0.05 mmol of base, 2 mL of solvent, r.t. ^b Isolated yield.

^c Determined by HPLC on a chiral AD-H column.

从表 3 中可以看出, 在反应体系中加入适量的碱确实可以加快反应速度, 相应地 *ee* 值也有所降低. 首先加入有机碱三乙胺, *ee* 值严重降低, 仅有 24%. 这可能是由于它与三氟甲磺酸亚铜络合, 降低了反应的立体选择性, 加入大体积胺, 降低其与金属中心的配位能力, 而主要发挥碱性作用, 可能效果更好. 随后加入了位阻较大的(Me₃Si)₂NMe, *ee* 值明显提高, 达到 67%, 当加入位阻更大的(Me₃Si)₃N 时, *ee* 值不再提高. 此外还尝试了在体系中加入一些无机碱, 其中加入碱性较弱的碳酸氢钠能得到较好的 *ee* 值. 综上, 在催化体系中加入有机碱类的 *ee* 值比无机碱要高, 而且随着有机碱体积的增大, *ee* 值逐渐升高, 最高 *ee* 值为 67%, 当体积增大到一定程度, *ee* 值不再提高(表 3, Entries 4, 5). 说明有机碱中的 N 原子可能会与催化剂中的亚铜离子络合, 与配体竞争, 降低了反应的 *ee* 值. 综合反应速度和 *ee* 值的因素, 最后决定采用在催化体系中加入(Me₃Si)₂NMe 作为碱来进行对底物范围的考察.

2.4 底物的范围

为了考察新建立的催化体系对不同底物的适用性, 研究了以甲醇作溶剂, 催化剂用量为 10 mol%, 加入 10 mol% 有机碱(Me₃Si)₂NMe 的催化体系在室温下对不同芳香醛底物的不对称 Henry 反应的催化性能(Eq. 2), 结果如表 4 所示.

如表 4 所示, 在室温下, 大部分芳香醛与硝基甲烷

表 4 不同芳香醛的不对称 Henry 反应^a

Table 4 Enantioselective Henry reactions of various aldehydes

Entry	R	Time	Yield ^b /%	ee ^c /%
1	H	3 d	20	51 ^c
2	4-NO ₂	17 h	37	67 ^d
3	4-Cl	4 d	58	39 ^c
4	4-Br	5 d	29	27 ^c
5	4-F	3 d	31	25 ^c
6	3-NO ₂	3 d	57	53 ^c
7	2-Br	24 h	43	62 ^c
8	2-F	24 h	43	75 ^d
9	2-MeO	20 d	28	41 ^c
10	4-MeO	20 d	15	57 ^c

^a Conditions: 0.5 mmol of aldehyde, 5.0 mmol of nitromethane, 0.05 mmol of CuOTf, 0.05 mmol of (Me₃Si)₂NMe, 2 mL of MeOH, r.t. ^b Isolated yield.

^c Determined by HPLC on a chiral OD-H column. ^d Determined by HPLC on a chiral AD-H column.

均能反应并得到相应的手性产物, 收率 15%~58%, 对映选择性 25%~75% *ee*. 苯环上含供电子取代基的底物比含吸电子基的芳香醛反应速度慢, 2 位或 4 位甲氧基取代的底物即使反应 20 d, 收率仍然较低(表 4, Entries 9, 10). 对位卤素取代的底物对映选择性较差(表 4, Entries 3~5), 而邻位含卤素取代基的芳香醛对映选择性较好(表 4, Entries 7, 8), 尤其是邻氟苯甲醛 *ee* 值可达 75%.

3 结论

从(*R*)-BINOL 出发合成了 NNN 三齿钳形配体, 其与三氟甲磺酸亚铜组合可以催化芳香醛的不对称 Henry 反应. 在甲醇溶剂中, 不加碱, 对硝基苯甲醛与硝基甲烷的 Henry 反应 *ee* 值为 80%, 加入有机碱(Me₃Si)₂NMe 后, 反应速度加快, *ee* 值略有下降. 将此体系应用于其他芳香醛的不对称 Henry 反应, 收率 15%~58%, 对映选择性 25%~75% *ee*.

References

- [1] Gerard, K.; Johann, J.; Jan, G. N.; Anthony, L. S.; Jean, C. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *148*, 233.
- [2] Albrecht, M. K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750.
- [3] Selander, N.; Szabo, K. J. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2048.
- [4] Balaraman, E.; Gunanathan, C.; Zhang, J.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 609.
- [5] Ahuja, R.; Punji, B.; Findlater, M.; Supplee, C.; Schinski, W.; Brookhart, M.; Goldman, A. S. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 167.
- [6] Bergbreiter, D. E.; Osburn, P. L.; Wilson, A.; Sink, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9058.
- [7] Gao, H.-F.; Guo, X.-Q.; Yang, G.; Xu, N.-P. *Chin. J. Org. Chem.* **2007**, *27*, 134 (in Chinese).
(高宏飞, 郭向前, 杨刚, 徐南平, 有机化学, **2007**, *27*, 134.)
- [8] Tu, T.; Feng, X.; Wang, Z.; Liu, X. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 10598.
- [9] Feng, J.-J.; Chen, X.-F.; Shi, M.; Duan, W.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5562.

- [10] Ohshima, T.; Kawabata, T.; Takeuchi, Y.; Kakinuma, T.; Iwasaki, T.; Yonezawa, T.; Murakami, H.; Nishiyama, H.; Mashima, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 6296.
- [11] Arashiba, K.; Miyake, Y.; Nishibayashi, Y. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 120.
- [12] Badiei, Y. M.; Siegler, M. A.; Goldberg, D. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1274.
- [13] Kohl, S. W.; Weiner, L.; Schwartsburd, L.; Konstantinovski, L.; Shimon, L. J. W.; Ben-David, Y.; Iron, M. A.; Milstein, D. *Science* **2009**, *324*, 74.
- [14] Tanaka, R.; Yamashita, M.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14168.
- [15] Nishiyama, H. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1133.
- [16] Evans, D. A.; Seidel, D.; Rueping, M.; Lam, H. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12692.
- [17] Lu, S.-F.; Du, D.-M.; Zhang, S.-W.; Xu, J. *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 3433.
- [18] Shibatomi, K.; Tsuzuki, Y.; Nakata, S.-I.; Sumikawa, Y.; Iwasa, S. *Synlett* **2007**, 551.
- [19] Luzzio, F. A. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 915.
- [20] Boruwa, J.; Gogoi, N.; Saikia, P. P.; Barua, N. C. *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 3315.
- [21] Palomo, C.; Oiarbide, M.; Laso, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 2561.
- [22] Gan, C.-S.; Pan, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2008**, *28*, 1193 (in Chinese).
(甘昌胜, 潘见, 有机化学, **2008**, *28*, 1193.)
- [23] Gao, S.-T.; Xi, G.-H.; Li, N.; Wang, C.; Ma, J.-J. *Chin. J. Org. Chem.* **2010**, *30*, 1811 (in Chinese).
(高书涛, 郗国宏, 李宁, 王春, 马晶军, 有机化学, **2010**, *30*, 1811.)
- [24] Sasai, H.; Suzuki, T.; Arai, S.; Arai, T.; Shibasaki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4418.
- [25] Cui, Y.-C.; Zhang, H.-F.; Li, R.-T.; Liu, Y.; Xu, C. *Chin. J. Org. Chem.* **2010**, *30*, 707 (in Chinese).
(崔元臣, 张和凤, 李润涛, 刘毅, 许楚, 有机化学, **2010**, *30*, 707.)
- [26] Liu, L.; Zhang, S.; Xue, F.; Lou, G.; Zhang, H.; Ma, S.; Duan, W.; Wang, W. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 7791.
- [27] Jia, Z.-X.; Luo, Y.-C.; Xu, P.-F. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 932.
- [28] Yi, B.; Zhang, Y.; Shu, X.-M.; Yang, Y.; Du, W.-L.; Liu, Z.-P. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, *31*, 874 (in Chinese).
(易兵, 张阳, 束晓马, 杨艳, 杜文乐, 刘展鹏, 有机化学, **2011**, *31*, 874.)
- [29] Wei, J.; Li, X. C.; Wan, B. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 484.
- [30] Yang, W.; Du, D.-M. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 1552.
- [31] Zhou, Y.; Dong, J.; Zhang, F.; Gong, Y. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 588.
- [32] Yang, W.; Liu, H.; Du, D.-M. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 2956.
- [33] Guo, Z.-L.; Zhong, S.; Li, Y.-B.; Lu, G. *Tetrahedron: Asymmetry* **2011**, *22*, 238.
- [34] Luo, M.; Yan, B. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 5577.
- [35] Jin, W.; Li, X.; Huang, Y.; Wu, F.; Wan, B. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8259.
- [36] Lai, G.; Guo, F.; Zheng, Y.; Fang, Y.; Song, H.; Xu, K.; Wang, S.; Zha, Z.; Wang, Z. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1114.
- [37] Didier, D.; Magnier-Bouvier, C.; Schulz, E. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 1087.
- [38] Ikunaka, M.; Maruoka, K. J.; Okuda, Y. *Org. Process Res. Dev.* **2003**, *7*, 644.

(Qin, X.)