基于(–)-Sparteine 的不对称碳锂化反应研究进展

田丽霞 杜文斌 张 扬 唐寿初*

(兰州大学药学院 兰州 730000)

摘要 以非活化烯烃为底物, 利用(–)-sparteine 诱导的分子间-分子内不对称碳锂化反应构建高区域选择性和立体选择性的碳碳新键, 合成了一系列手性化合物. 综述了近十几年基于(–)-sparteine 的不对称碳锂化反应最新研究成果.

关键词 非活化烯烃; 分子间-分子内; (–)-sparteine; 对映选择性; 碳锂化反应

Progress of Asymmetric Carbolithiation Reactions in the Presence of (–)-Sparteine

Tian, Lixia Du, Wenbin Zhang, Yang Tang, Shouchu*

(School of Pharmacy, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

Abstract Inter- and intra-molecular enantioselective carbolithiation reactions in the presence of (–)-sparteine provide access to construct new highly regio- and stereo-selective carbon-carbon bonds. The recent results of the (–)-sparteine mediated asymmetric carbolithiation reactions in organic synthesis are summarized.

Keywords nonactivated alkenes; inter-intra-molecular; (–)-sparteine; enantioselectivity; carbolithiation reactions

不对称碳锂化反应是形成手性碳碳新键的重要合成方法, 在手性化合物的合成上已经得到了广泛应用^[1]. 非活化烯烃参与的分子间不对称碳锂化反应通过对双键分子的不对称加成, 生成一个新的活泼有机锂中间体, 用合适的亲电试剂捕获后, 从而容易实现手性碳-碳新键结构的合成^[2-5]. 分子内不对称碳锂化反应在碳环和杂环化合物的合成中广泛应用, 构建具有高度区域选择性和立体选择性的环状化合物^[6-9].

目前, 人们致力于手性配体与有机锂试剂络合控制, 同时高效构建手性中心的反应研究, 不少研究小组对此进行了深入研究. 在不对称碳锂化反应中寻找新型更加有效的手性配体是人们研究的热点问题之一. 以天然(–)-sparteine 作为手性配体^[10]参与的不对称碳锂化反应方面已经有了很大的进展, 特别在分子间-分子内的不对称碳锂化反应已得到广泛应用. 通常, 双齿含氮(–)-sparteine 配体和 *n*-BuLi 配位形成对称二聚体, 与二级或三级烷基锂配位形成不对称的二聚体单体, 然后螯合物单体对非活化双键进行不对称加成反应, 高收率和高对映选择性构建手性碳碳新键(Scheme 1). 但反应

过程需要化学计量的(–)-sparteine 配体, 一旦改变用量, 其 *ee* 值也难调整. 本文综述了近十几年分子间和分子内非活化双键的不对称碳锂化反应的最新研究进展和应用, 详细介绍非手性底物通过手性配体(–)-sparteine 及其衍生物用于不对称碳锂化反应的最新研究进展.

Scheme 1

2 分子间不对称碳锂化反应

碳碳双键与烷基锂的加成反应是分子间碳锂化反应中最常见的一种反应类型. 通常, 烯烃类化合物在合适的有机锂试剂/配体体系中发生加成反应, 产生新的手性有机锂过渡态与各类亲电试剂反应, 这就提供了合成手性碳碳键的一种有效途径. (–)-sparteine 参与的不

* E-mail: tangshch@lzu.edu.cn

Received October 29, 2013; revised November 13, 2013; published online November 21, 2013.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21102064), the Science and Technology Department of Gansu Province (No. 1208RJYA030), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. lzujbky-2013-73).

国家自然科学基金(No. 21102064)、甘肃省青年科技基金计划(No. 1208RJYA030)、兰州大学中央高校基本业务费(No. lzujbky-2013-73)资助项目.

对称碳锂化反应是获得具有手性化合物的一种原子经济且具有高选择性的方法之一(Scheme 2). 近年来, 有不少研究小组对(-)-sparteine 参与分子间不对称碳锂化反应方面作了介绍.

Scheme 2

1997 年, Taylor 等^[11]报道了苯乙烯类化合物参与的不对称碳锂化反应. 作者研究了苯乙烯类化合物 **4** 在 BuLi/(-)-sparteine 体系中, 在 -78 °C 下经过 CO₂ 捕获和酸化后, 以 76% 的收率得到手性化合物 **6a**, 但 *ee* 值只能达到 30%; 但以邻位甲氧基取代的苯乙烯 **4b** 为底物, 在异丙苯作溶剂, 通过温度的控制, **6b** 可达到 72% *ee*. 反应体系中温度越低, 其 *ee* 值有所提高(Scheme 3).

Scheme 3

Norsikian 等^[12]报道了苯丙烯和二苯乙烯参与的不对称碳锂化反应. 在 BuLi/(-)-sparteine 体系下, 以正己烷为溶液, 在 -15 °C 下可顺利实现不对称碳锂化反应, 形成手性苄基锂中间体, 进一步用亲电试剂(质子酸)淬

灭后可分别获得 **9a** 和 **9b**, 收率中等和较高的对映选择性(*ee* 值分别为 85%, 70%)(Scheme 4).

Scheme 4

同年, Normant 和 Marek 等^[13]报道了肉桂醇衍生物的分子间不对称碳锂化反应. 肉桂醇 **10** 在 BuLi/(-)-sparteine 可获得手性配位有机锂中间体 **11**, 随后经 H₃O⁺ 捕获得到较好的对映选择性, 得到 83% *ee* 的 **12** 化合物. 分别通过 MeI, DCI 和 PhSSPh 淬灭, 可一锅法同时引入两个手性中心, 较高收率和高对映选择性的合成手性化合物 **13**~**15**. 他们也初步研究了溶剂对不对称碳锂化反应的影响, 在非极性溶剂如正己烷, 异丙基苯中可实现理想的对映选择性, 但在 Et₂O, THF 中选择性较低或外消旋化(Scheme 5). 2004 年, O'Brien 等^[14]研究了肉桂醇 **10** 在 BuLi/(+)-sparteine 体系中的碳锂化反应研究, 较好地实现(*R*)-**12** 的合成(71%, 71% *ee*).

Normant 小组^[15]研究了肉桂醇的缩醛形式 **16** 的不对称碳锂化反应(Scheme 6). 反应体系中加入 10% 化学计量的 (-)-sparteine 配体, 能够顺利形成苄基锂与 (-)-sparteine 螯合中间体 **17**, 从 -50 °C 升到室温, 经过分子内 S_N2 亲核取代反应, 实现高达 93% *ee* 的二取代环丙烷类化合物 **18** 的合成(Scheme 6a). 2002 年, Marek 又报道了二烯类 **19** 的不对称碳锂化反应, 获得较好对映选择性的化合物 **21** (50%~83% *ee*) (Scheme 6b).

Scheme 5

Scheme 6

在此基础上, O'Shea 等^[16]在不对称碳锂化反应作了大量的研究工作, 取得了较好的结果. 他们系统地研究了邻位取代苯乙烯类衍生物的不对称碳锂化反应, 成功拓展到手性芳烃和多环芳烃类化合物的合成和应用. 他们的思路为: 苯乙烯衍生物 **22** 在 $\text{BuLi/(-)-sparteine}$ 体系下顺利进行不对称碳锂化反应, 形成手性苄基锂中间体 **23**, 设计不同取代基参与过渡态, 经过亲电试剂捕捉、脱水成环等, 合成了一系列手性杂环类化合物 (Scheme 7). 例如: 有机锂中间体 **23a** 与亲电试剂(DMF, 苯腈, γ -丁内酯和 CO_2) 进行反应得到 **25a~25c** 的咪唑类化合物和咪唑酮衍生物 **26**, 获得 92 : 8 的 *er* 值; DMF 淬灭有机锂中间体 **23b**, 去甲基化和脱水环化合成苯并咪唑类化合物 **27** (*er*=93 : 7); *N*-苄基锂中间体 **23c** 用 CO_2 捕捉后, 环化可获得取代的异喹啉酮类化合物 **28** (*er*=88 : 12); 有机锂中间体 **23d** 与 DMF 反应后经酸化, 去保护后形成二氢异喹啉, 随后氧化得到芳香类异喹啉化合物 **29** (*er*=81 : 19). 可见, 苯乙烯类衍生物在 $\text{BuLi/(-)-sparteine}$ 体系的碳锂化反应高效地合成了多取代咪唑、异喹啉、苯并咪唑类化合物, 都取得较好的对映选择性 (Scheme 7).

2002 年, Hoppe 等^[17]研究了 1-苯丙烯基-*N,N*-二异丙胺类化合物的不对称碳锂化反应 (Scheme 8). 他们分别采用手性配体如 $(-)-\text{sparteine}$ 或 $(-)-\alpha\text{-isoparteine}$ 等诱导反应, 有机锂试剂与手性配体配位, 然后螯合物对双键进行顺式加成, 实现不对称碳锂化反应. 在 $\text{BuLi/(-)-}\alpha\text{-isoparteine}$ 体系中, 由于形成二级- α -苄基锂五元环过渡态 **31** 结构较稳定, 从而可以避免有机锂与烯烃的 *Si* 进攻, 甲醇淬灭反应, 可得到中等对映选择性 (*S*)-**32** 产物 (63%, 58% *ee*).

同年, Hayashi 等^[18]报道了 $(-)-\text{sparteine}$ 诱导的不对称碳锂化反应在手性二茂铁类化合物的合成应用. 富烯衍生物 **33** 在 $\text{ArLi/(-)-sparteine}$ 体系下进行不对称碳锂化反应, 得到环戊二烯基锂过渡态 **34**, 经过 FeCl_2 或

$\text{Fe}(\text{acac})_2$ 淬灭, 可获得高达 99% *ee* 含两个手性侧链的二茂铁类化合物 **35** (Scheme 9).

2011 年, Yoshida 等^[19~23]研究了共轭烯炔类的不对称碳锂化反应 (Scheme 10). 他们以 RLi/(-)-sparteine 与烯炔类化合物 **36** 进行碳锂化反应, 得到稳定高活性的手性锂中间体 **37**, 反应过渡态能避免形成它的差向异构中间体, 亲电试剂捕获后获得 (*R*)-**38** (高达 92% *ee*)^[24].

2013 年, Clayden 等^[25]报道了不对称碳锂化-重排串联反应 (Eq. 1). 他们通过 RLi/(-)-sparteine 和芳基烯脲衍生物 **39** 进行不对称加成, RLi/(-)-sparteine 络合物进攻烯烃 *Re* 面形成手性有机锂中间体, 通过反应体系中的 DMPU 形成溶剂化离子对^[26], 可实现 N 原子到 C 原子的芳基官能团迁移, 重排形成了具有绝对构型的两个碳-碳新键, 并成功实现构建 N 原子的 α -位手性季碳中心, 构建了高对映选择性的多取代胺类衍生物 **40** (高达 84% *ee*) 和 (75%~86%) 的收率.

3 分子内不对称碳锂化反应

分子内碳锂化反应会在分子内产生高活性有机锂中间体, 目前常用方法如卤-锂交换, 锡-锂交换, 硒-锂交换以及还原锂化等可获得这种有机锂中间体^[6~9]. 烯炔参与的 $(-)-\text{sparteine}$ 分子内碳锂化反应中, 新产生的有机锂与双键是同时存在, 反应一旦产生有机锂基团, 就会形成由锂离子和远端 π 键配位的刚性过渡态^[27~29], 这就增加了碳锂化反应的立体化学可控性, 为分子内对映选择性环化构建手性碳环或杂环提供可能^[30~35]. 此外, 分子内有机锂可与手性双齿配体 $(-)-\text{sparteine}$ 的位点螯合, 进而实现分子内碳锂化反应的高对映选择性 (Scheme 11).

1990 年, Hoppe 小组^[36]首次报道了分子内不对称碳锂化反应 (Scheme 12). 1997 年他们报道了烯炔参与的不对称碳锂化反应. 他们通过氨基甲酸酯衍生物在仲丁基锂和 $(-)-\text{sparteine}$ 体系中, $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 下生成高区域选择

Scheme 7

Scheme 8

Scheme 9

Scheme 10

Scheme 11

性和高对映选择性的反式环戊环 **45** (*dr* > 98 : 2; > 95% *ee*)^[37].

他们认为其反应机理可能是: 首先在 *s*-BuLi/(-)-sparteine 体系下形成(*S*)-(α -氨基甲酰氧基)烷基锂中间体, 通过 *syn* 条件加成烯键 π 键, 环化后形成更稳定的苄基锂中间体 **44**, 从而实现分子内不对称碳锂化反应. 此过程已被 *E* 或 *Z* 式苯乙烯衍生物生成相同的对映体所证实^[38].

1998 年, Woltering 等^[39]在 *s*-BuLi/(-)-sparteine 体系中, 使 *N*-苄丙烯哌啶衍生物 **46** 不对称去质子锂化, 然后 5-*exo-trig* 环化生成吡啶里西啶类化合物 **47**, 收率中等, 但具有高对映选择性(95% *ee*) (Eq. 2).

目前, 已有大量实例报道了手性配体诱导的非手性有机锂试剂参与的不对称环化反应. 如 Bailey^[40]和 Groth 等^[41]报道了 *N*-烯丙基-2-溴苯胺在正戊烷/乙醚混合溶液中, 利用 *t*-BuLi/(-)-sparteine 体系, 高产率及高 *ee* 值的合成(*R*)-(-)-二氢吡啶化合物(Scheme 13a). 报道

认为反应中溶剂的选择对对映选择性有很大影响, 当使用烷烃/乙醚混合溶剂时, 对反应的促进效果明显; 而在 THF 溶剂中会使对映选择性完全丧失. 在相同条件下, 胺的环化反应产物对映选择性要比烯丙基类低(70%~86% *ee*)^[40]. 另一方面, *N*-苄基-取代溴苯胺在 *t*-BuLi/(-)-sparteine 体系系中也可顺利进行不对称分子内碳锂化反应, 高对映选择性的合成取代二氢吡啶衍生物(85%~87% *ee*) (Scheme 13b)^[41].

2000 年, Gil 和 Groth^[41]系统研究了芳环上的取代基对产率和对映选择性的影响. 当引入缺电子取代基时反应需要较高的温度才能完成, 但是却能保持高的对映选择性(80%~89% *ee*) 和高收率(80%~90%) (Scheme 14a). 另一方面, 底物结构一些看似微小的变化会对配体促进环化产生很大影响. 2004 年, Bailey 等^[42]发现当锂原子邻位存在取代基, 使用(-)-sparteine 参与反应时会导致产率较低并生成对映选择性相反的(*S*)-3-甲基二氢吡啶产物(*S*)-**55** (22% *ee*) (Scheme 14b). 然而在这种情况下, 使用二胺配体时能生成(*R*)-3-甲基二氢吡啶产物(*R*)-**55**, 并且达到 70% *ee*.

2004 年, Bailey 等^[42]研究了 30 个不同手性配体参与 *N,N*-二烯丙基-2-溴苯胺分子内不对称碳锂化反应研究, 系统研究了手性配体的结构对不对称关环反应的影响. 并以(-)-sparteine 为手性配体实现了手性 3-甲基二氢吡啶衍生物的合成(70% *ee*) (Eq. 3). 最近, O'Brien^[43]报道了用(+)-sparteine 配体以 85 : 15 *er* (产率 84%)得到二氢吡啶(*S*)-**49a** (Eq. 3).

2005 年, Barluenga 等^[44]研究了分子内碳锂化反应在合成苯并呋喃类化合物中的应用. 作者在二异丙基醚溶液中, 以(-)-sparteine 为手性配体, 能以较好的产率(58%~76%)和立体选择性(81%~87% *ee*)合成 2,3-二氢苯并呋喃 **57** (Eq. 4). 芳环 6 位存在取代基(*R*¹ ≠ H)时能够很好实现苯并呋喃类化合物的合成.

Scheme 12

Scheme 13

Scheme 14

2008 年, Groth 等^[45]研究了取代烯烃的分子内碳锂化反应, 报道了不同烯烃取代基对反应的影响, 大部分以较高的 *ee* 值得到 3,3-二取代二氢吡啶化合物 **59**

(Scheme 15). 当 R¹=OMe, SPh, SMe, NMe₂, 溶剂为甲苯, 反应温度 -80 °C 时能以相对最好的产率(75%~83%)及对映选择性(85%~91% *ee*)得到相应产物; 当使用苯基取代时反应失败, 但异丙基取代增加了 **59a** 环化时的对映选择性.

Scheme 15

2009 年, Lete 等^[46]报道了以(-)-sparteine 作为手性配体, 用邻碘苯胺衍生物 **60** 进行分子内碳锂化反应研究, 高立体选择性地合成了 2,4-二取代四氢喹啉化合物 **61** 和 **62**. 报道认为酰胺基有利于环化反应, 同时对非对映选择性和对映选择性有重要影响. 如 Eq. 5 所示, 使

用 Weinreb 酰胺 **60c** 时使非对映选择性达到最好结果。

2012 年, Lete 等^[31]研究表明, 未取代烯烃 **63a** 不会发生芳基锂环化反应, 而酰胺基的引入有利于在低温下快速环化, 并以较好收率得到吡咯异喹啉 **64b**, 但对映选择性较低(37% ee) (Eq. 6)。

4 展望

不对称碳锂化反应提供了一条构筑手性碳碳键简洁、实效的方法, 是目前有机化学研究的一个热点课题, 尤其以手性(一)-sparteine 配体体系一直是不对称碳锂化研究的重要课题, 但是手性配体结构特点对不对称高对映选择性的影响, 这点尚不是完全清楚。近年来(一)-sparteine 参与的不对称碳锂化反应与应用日益受到人们的关注。所以, 研究手性配体, 并寻找具有更好手性诱导效果的反应体系, 进一步发展和完善催化不对称碳锂化反应, 使其在有机合成领域更为实用, 是此类反应以后的发展方向和热点课题。

References

- [1] (a) Klumpp, G. W. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1986**, *105*, 1.
(b) Ma, S.-M.; Xu, B. *Chin. J. Org. Chem.* **2000**, *20*, 54 (in Chinese).

- (麻生明, 许斌, 有机化学, **2000**, *20*, 54.)
- (c) Hogan, A.-M. L.; O'Shea, D. F. *Chem. Commun.* **2008**, 3839.
- (d) Gómez-SanJuan, A.; Sotomayor, N.; Lete, E. *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 313.
- [2] Marek, I. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, 535.
- [3] (a) Xie, X.; Yue, G.; Tang, S.; Huo, X.; Liang, Q.; She, X.; Pan, X. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4057.
(b) Tang, S.; Xie, X.; Huo, X.; Liang, Q.; She, X.; Pan, X. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 205.
(c) Tang, S.; Han, J.; He, J.; Zheng, J.; He, Y.; Pan, X.; She, X. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 1348.
- [4] Normant, J. F. In *Organolithiums in Enantioselective Synthesis*, Vol. 5, Ed.: Hodgson, D. M., Springer, Berlin, **2003**, p. 287.
- [5] Kizirian, J.-C. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 140.
- [6] Mealy, M. J.; Bailey, W. F. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *646*, 59.
- [7] Fañanás, F. J.; Sanz, R. In *The Chemistry of Organolithium Compounds*, Vol. 2, Eds.: Rappoport, Z.; Marek, I., Wiley, Chichester, U. K., **2006**, p. 295.
- [8] Martínez-Estibalez, U.; Gómez-SanJuan, A.; García-Calvo, O.; Arrasate, S.; Sotomayor, N.; Lete, E. In *Targets in Heterocyclic Systems*, Vol. 14, Eds.: Attanasi, O.; Spinelli, D., Italian Society of Chemistry, Rome, **2010**, p. 124.
- [9] Sotomayor, N.; Lete, E. In *Science of Synthesis. Knowledge Updates 2011/4*, Eds.: Hall, D. G.; Ishikara, K.; Li, J. J.; Marek, I.; North, M.; Schaumann, E.; Weinreb, S. M.; Yus, M.; Thieme, Stuttgart, **2011**, p. 191.
- [10] (a) Couch, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 1296.
(b) Hoppe, D.; Hense, T. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2282.
- [11] Wei, X.; Taylor, R. J. K. *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 665.
- [12] (a) Norsikian, S.; Marek, I.; Normant, J. F. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 7523.
(b) Norsikian, S.; Marek, I.; Klein, S.; Poisson, J. F.; Normant, J. F. *Chem.-Eur. J.* **1999**, *5*, 2055.
- [13] Klein, S.; Marek, I.; Poisson, J.-F.; Normant, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8853.
- [14] Dearden, M. J.; McGrath, M. J.; O'Brien, P. J. *Org. Chem.* **2004**, *69*, 5789.
- [15] Majumdar, S.; de Meijere, A.; Marek, I. *Synlett* **2002**, 423.
- [16] (a) Hogan, A.-M. L.; O'Shea, D. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10360.
(b) Hogan, A.-M. L.; O'Shea, D. F. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 2503.
- [17] Peters, J. G.; Seppi, M.; Fröhlich, R.; Wibbeling, B.; Hoppe, D. *Synthesis* **2002**, 381.
- [18] Suzuka, T.; Ogasawara, M.; Hayashi, T. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3355.
- [19] Yoshida, J.-I. *Chem. Commun.* **2005**, 4509.
- [20] Yoshida, J.-I. *Flash Chemistry. Fast Organic Synthesis in Microsystems*, Wiley, Chichester, U. K., **2008**.
- [21] Yoshida, J.-I.; Nagaki, A.; Yamada, T. *Chem.-Eur. J.* **2008**, *14*, 7450.
- [22] Tomida, Y.; Nagaki, A.; Yoshida, J.-I. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3614.
- [23] Nieuwland, P. J.; Koch, K.; van Harskamp, N.; Wehrens, R.; van Hest, J. C. M.; Rutjes, F. P. J. T. *Chem.-Asian J.* **2010**, *5*, 799.
- [24] Tomida, Y.; Nagaki, A.; Yoshida, J.-I. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3744.
- [25] Tait, M.; Donnard, M.; Minassi, A.; Lefranc, J.; Bechi, B.; Carbone, G.; O'Brien, P.; Clayden, J. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 34.
- [26] Lefranc, J.; Fournier, A. M.; Mingat, G.; Herbert, S.; Marcelli, T.; Clayden, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7286.
- [27] Bailey, W. F.; Khanolkar, A. D.; Gavaskar, K.; Ovaska, T. V.; Rossi, K.; Thiel, Y.; Wiberg, K. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5720.

- [28] Rölle, T.; Hoffmann, R. W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1995**, 1953.
- [29] Bailey, W. F.; Ovaska, T. V. In *Advances in Detailed Reaction Mechanism*, Vol. 3, Ed.: Coxon, J. M., JAI Press, Greenwich, **1994**, p. 251.
- [30] García-Calvo, O.; Sotomayor, N.; Lete, E.; Coldham, I. *ARKIVOC* **2011**, v, 57.
- [31] García-Calvo, O.; Coya, E.; Lage, S.; Coldham, I.; Sotomayor, N.; Lete, E. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 1460.
- [32] La Cruz, T. E.; Rychnovsky, S. D. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 1068.
- [33] Nishiyama, H.; Sakata, N.; Sugimoto, H.; Motoyama, Y.; Wakita, H.; Nagase, H. *Synlett* **1998**, 930.
- [34] Pedrosa, R.; Andrés, C.; Iglesias, J. M.; Pérez-Encabo, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1817.
- [35] Coldham, I.; Price, K. N.; Rathmell, R. E. *Org. Biomol. Chem.* **2003**, 1, 2111.
- [36] Hoppe, D.; Hintze, F.; Tebben, P. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1422.
- [37] Woltering, M. J.; Frölich, R.; Hoppe, D. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1764.
- [38] Hoppe, D.; Woltering, M. J.; Oestrich, M.; Frölich, R. *Helv. Chim. Acta* **1999**, 82, 1860.
- [39] Woltering, M. J.; Fröhlich, R.; Wibbeling, B.; Hoppe, D. *Synlett* **1998**, 797.
- [40] Bailey, W. F.; Mealy, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6787.
- [41] Gil, G. S.; Groth, U. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6789.
- [42] Mealy, M. J.; Luderer, M. R.; Bailey, W. F.; Sommer, M. B. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 6042.
- [43] O'Brien, P. *Chem. Commun.* **2008**, 655.
- [44] Barluenga, J.; Fañanás, F. J.; Sanz, R.; Marcos, C. *Org. Lett.* **2002**, 4, 2225.
- [45] Groth, U.; Koettgen, P.; Langenbach, P.; Lindenmaier, A.; Schütz, T.; Wiegand, M. *Synlett* **2008**, 1301.
- [46] Martínez-Estibalez, U.; Sotomayor, N.; Lete, E. *Org. Lett.* **2009**, 11, 1237.

(Li, L.; Fan, Y.)