氨基葡萄糖衍生物配体在不对称合成中的应用进展

宋沙沙 周宏勇 李小娜 王丽华 李云庆 王家喜*

(河北工业大学化工学院 天津 300130)

摘要 氨基葡萄糖是广泛存在于自然界的手性天然产物壳聚糖的降解产物,多手性中心及强的配位能力使之成为制备手性胺基、胺基/膦基配体的理想原料.氨基葡萄糖衍生物作为手性配体参与的不对称反应已成为有机化学中非常活跃的研究领域.综述了氨基葡萄糖衍生物在不对称烯丙基烷基化、Heck 反应、1,4-共轭加成反应、烯烃的环氧化反应、烯炔环丙化等反应的最新研究进展.

关键词 手性配体;氨基葡萄糖;金属络合物;不对称合成

Advance of Glucosamine and Their Derivatives as Chiral Ligands in Asymmetric Syntheses

Song, Shasha Zhou, Hongyong Li, Xiaona Wang, Lihua
Li, Yunqing Wang, Jiayi*

(School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130)

Abstract Glucosamine is a chiral compound degraded from widely existed natural product chitosan. It is becoming an ideal raw material for preparation chiral amine, amine/phosphine ligands due to its more chiral centers and strong coordination ability. The application of glucosamine derivatives as chiral ligands in asymmetric organic reactions has become a very active research area. In this paper, the application of glucosamine derivatives in asymmetric allylic alkylation, Heck reaction, 1,4-conjugate addition reaction, epoxidation reaction of olefins and cyclopropanation of olefin has been reviewed.

Keywords chiral ligand; glucosamine; metal complex; asymmetric synthesis

不对称合成是当今化学发展最为活跃的领域之一,在开发手性药物、材料及香料等化学品方面具有重要的意义^[1].不对称烯丙基烷基化反应^[2]、Heck 反应^[3]、1,4-共轭加成反应^[4]、烯烃的手性环丙化反应^[5]、醛不对称加成反应^[6]等反应是不对称合成的重要反应过程,在有机合成中发挥着重要的作用.手性配体在不对称催化中具有重要作用,开发新型高效的手性配体一直是人们研究的热点.糖类是一类廉价的手性天然产物,近年来糖类衍生物作为不对称合成的手性配体日益广泛,糖骨架手性配体合成、糖基含膦配体及糖衍生物作为手性助剂在立体选择性合成中的应用已有综述^[7-9].氨基葡萄糖具有糖类多官能团和多手性中心的优点,易于功能化(如图 1 箭头所示)合成出特定结构的配体,具有潜在的诱导手性能力.目前文献报道的氨基葡萄糖衍生物配体主要有噁唑啉类、酰胺类、席夫碱类、氨基醇类等,氨

基葡萄糖衍生物参与的不对称反应研究也越来越引起关注,但还未见相关的综述.本文从氨基葡萄糖衍生物参与的催化反应角度综述了氨基葡萄糖衍生物配体在不对称合成中的应用.

图 1 氨基葡萄糖可改性的位置

Figure 1 The plausible modified position of glucosamine

1 不对称烯丙基烷基化反应

钯催化烯丙基烷基化反应是有机合成中重要的有

* E-mail: wangjiayi@hebut.edu.cn

Received October 14, 2013; revised December 5, 2013; published online December 13, 2013.

Project supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province (No. B2011202087).

河北省自然科学基金(No. B2011202087)资助项目.

机反应, 广泛应用于形成不对称碳碳键和碳杂键. 该反应中用到的手性配体大多数是二齿配体(如 P/N, P/S, S/N 和 P/P'). 对于一些二取代的底物, N/P 配体表现出高的对映选择性. 然而随着烯烃上取代基的增多及立体位阻的增大, 催化反应的速度及选择性仍有很大挑战. 目前, 在烯丙基烷基化反应中应用的氨基葡萄糖衍生物配体主要有二芳基膦噁唑啉类、亚磷酸酯噁唑啉类、膦-酰胺类、席夫碱类. 催化效果好的实验列于表 1 中, 不对称烯丙基烷基化反应通式如 Eq. 1.

S1 $R^1 = R^3 = \text{H}$, $R^2 = R^4 = \text{Ph}$, $X = \text{OAc}$

S2 $R^1 = R^3 = \text{H}$, $R^2 = R^4 = \text{Ph}$, $X = \text{OCO}_2\text{Et}$

S3 $R^1 = R^3 = \text{H}$, $R^2R^4 = (\text{CH}_2)_3$, $X = \text{OAc}$

S4 $R^1 = R^3 = \text{H}$, $R^2 = R^4 = \text{Me}$, $X = \text{OAc}$

S5 $R^1 = R^3 = \text{H}$, $R^2 = R^4 = i\text{-Pr}$, $X = \text{OAc}$

1.1 二芳基膦噁唑啉配体

Yonehara 等^[10-12]将配体 **1a**~**1g** (Eq. 2)用于催化烯丙基烷基化反应取得较好的实验结果. 在甲苯中以 $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Cl})_2]$ 和配体 **1a** 原位生成的催化剂催化底物 **S1** 的烯丙基烷基化反应, 对映体选择性达到 96% *ee* (表 1, Entry 1). **1c** 和 **1e** 为配体时产物的对映体选择性为 95%和 94% *ee* (表 1, Entries 4, 6). 含有庞大取代基的配体 **1d** 和 **1f** 参与反应产物的对映选择性较低 (表 1, Entries 3, 7). 从表 1 中可以看出反应的催化活性及立体选择性与底物及配体的结构相关, 噁唑啉部分的取代基 *R* 体积小催化效果较好. 底物 **S2** 反应得到类似的结果, **1a** 及 **1c** 参与反应的 *ee* 值分别可达 94%和 95% (表 1, Entry 2), 说明离去基团 *X* 对反应影响不大. 配体 **1a** 参与底物 **S3** 的烯丙基烷基化反应 *ee* 值最高可达 74% (表 1, Entry 3). 配体 **1g** 上的胺基可以形成季铵盐, 调节反应液 pH, 控制氨基季胺化反应及其逆反应实现催化剂在油-水相的循环使用, 配体 **1g**/Pd 催化 **S1** 的烯丙基烷基化反应对映选择性 92% *ee* (表 1, Entry 8), 催化剂 1 次循环使用的产物收率 79%, 对映选择性 92% *ee*.

1a $R = \text{Me}$, $\text{Ar} = \text{Ph}$

1b $R = i\text{-Pr}$, $\text{Ar} = \text{Ph}$

1c $R = i\text{-Bu}$, $\text{Ar} = \text{Ph}$

1d $R = t\text{-Bu}$, $\text{Ar} = \text{Ph}$

1e $R = \text{Ph}$, $\text{Ar} = \text{Ph}$

1f $R = \text{PhCH}_2$, $\text{Ar} = \text{Ph}$

1g $R = \text{Me}$, $\text{Ar} = p\text{-Et}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$

表 1 氨基葡萄糖衍生物/钯催化体系催化底物 **S1** 的烯丙基烷基化反应

表 1 Asymmetric allylic alkylation of **S1** catalyzed by palladium/glucosamine derivatives

Entry	L	Conv./%	Yield/%	ee/%	Ref.
1	1a		81	96 (S)	[10]
2	1a		84	95 (S)	[11] ^a
3	1a		88	74 (R)	[11] ^b
4	1c		82	95 (S)	[10]
5	1d		91	83 (S)	[10]
6	1e		74	94 (S)	[10]
7	1f		88	78 (S)	[10]
8	1g		95	92 (S)	[12]
9	2a	100		92 (S)	[16]
10	3a	92		86 (S)	[16]
11	2b	89		84 (S)	[16]
12	2c	95		86 (S)	[16]
13	2d	85		89 (S)	[16]
14	2e	57		86 (S)	[16]
15	2f	82		81 (S)	[16]
16	2g	80		9 (S)	[16]
17	2h	100		84 (S)	[16]
18	2i	99		62 (S)	[16]
19	5a	100		85 (S)	[16]
20	6a	99		80 (S)	[16]
21	8a	100	98	83 (R)	[20]
22	10a	100	95	76 (R)	[22]
23	10b	100	96	86 (R)	[22]
24	10c	100	99	66 (R)	[22]
25	13c	100	98	87 (S)	[23]
26	13e	100	97	82 (S)	[23]
27	14d		95	90 (S)	[24]
28	15		80	88 (S)	[25]
29	16		100	90 (S)	[26]

^a **S2** as substrate; ^b **S3** as substrate.

1.2 亚磷酸酯噁唑啉类配体

Mata 等^[13-16]在上述配体的基础上把二芳基膦换成亚磷酸酯设计合成了配体 **2**~**6** (Scheme 1). 此类配体优点有: (1)建立了一个手性穴(一个底物可以嵌入的手性穴)方便协调控制有位阻和没有位阻底物的配位, 提高了反应的专一性; (2)亚磷酸酯的 π 受体能力高, 提高了底物的反应活性; (3)亚磷酸酯及噁唑啉部分的功能化, 使得催化剂的催化性能更易调控.

配体 **2**~**6** 在不对称烯丙基烷基化反应中的催化性能(催化反应活性和对映选择性)主要受到噁唑啉上取代基、手性轴、联苯部分取代基的影响, 用含有苯基噁唑啉配体 **2a** 催化底物 **S1** 的反应, 对映选择性为 92% *ee* (Eq. 3, 表 1, Entry 9). 催化活性随取代基 *R* 的增加而降低(*i.e.* $\text{Me} > \text{Ph} \approx \text{Bn} > i\text{-Pr} > t\text{-Bu}$, 表 1, Entries 9~10, 19~20), 配体 **2a**~**2i** 上联苯邻位取代基对催化活性影响较大, 对位取代基对对映选择性影响大 (表 1, Entries

Scheme 1

Scheme 2

9, 11~18), 邻、对位都为叔丁基时反应活性和对映选择性最高(ligand **2a**, 表 1, Entry 9). 配体 **2f**~**2i** 中联萘部分和配体骨架对反应的对映选择性有协同作用(表 1, Entries 15~18). 配体 **7a** 参与不对称烯丙基烷基化反应, 线性二取代的 **S1**, **S5** 和环状 **S3** 反应产物的 *ee* 值分别为 84%, 89%, 48%, 对于空间位阻小的 **S4** 而言, 配体 **7c** 催化反应的选择性 *ee* 为 61%^[17].

1.3 磷酸酰胺配体

Framery 等^[18~21]合成了磷酸酰胺配体 **8**~**12** (Scheme 2), 配体 **8a** 催化底物 **S1** 烯丙基烷基化反应的转化率及对映选择性分别为 100%, 83%(表 1, Entry 21). 配体与钯的比例增加导致反应的对映选择性下降. **8a**/Pd 为 1:1 时, 形成刚性的络合物 **C₁**, 但配体 **8a** 增加到 2 时, 会以单齿配体形成结构易变的络合物 **C₂**, 导致对映选择性比较低. 络合物 **C₁** 和 **C₂** 存在溶解平衡. 配体 **8a** 催化底物 **S1** 和其他亲核试剂的烯丙基烷基化反应也能得到较高 *ee* 值的产物. 但催化其他底物的对映体选择性很低. **8b** 形成的催化剂没有活性. 配体 **9a**~**9c** 中二苯基膦和氨基之间被两个亚甲基分开, 跟钯形成六元环螯合物. 配体 **9b** 受到(*S*)-立体效应的影响, 反应产物的 *ee* 值比配

体 **8a** 参与反应的高(86% *ee*, 表 1, Entry 22), 而 **9a** 受(*R*)-立体效应的影响, 产物的 *ee* 值比配体 **8a** 参与反应的低(76% *ee*, 表 1, Entry 23). 配体 **9c** 在二苯基膦 α-位没有手性中心, 得到产物的 *ee* 值为 66%(表 1, Entry 24), 说明配体 α-位手性中心的重要性. 配体 **10**~**11** 催化底物 **S1** 烯丙基烷基化反应得到的对映选择性都很低仅在 30%左右. 配体 **12** 在苯基和氨基之间有一个亚甲基, 可形成柔性的七元环螯合物, 导致对映选择性仅为 29%.

1.4 席夫碱类配体

Framery 等^[22]合成了席夫碱配体 **13a**~**13e** (Scheme 3), 研究此类配体在 **S1** 烯丙基烷基化反应中的性能, 产物收率在 97%~99%, 对映选择性在 38%~87%之间, 带有丁氧基和苄氧基的配体 **13c** 或 **13e** 参与反应的产物 *ee* 值较高(分别为 87%, 82%), 单糖的 β-1 位有庞大的取代基对配体的不对称诱导是有利的. 当 Pd/L 的比例为 1/2 时, 25 °C 反应 24 h 后配体 **13a**, **13b**, **13d** 参与产物的收率为 99%, 97%, 98%, 在同样的反应条件下配体 **13c** 和 **13e** 参与反应的转化率仅为 42%. 配体 **13e** 参与的反应在 60 °C 下反应 24 h 转化率可达 100%. 配体 **13a**, **13b** 和 **13d** 参与反应的 *ee* 值与 Pd/L 比例无关(Pd/L: 1/1~1/2). 而用 **13c** 和 **13e** 为配体时, Pd/L 比例增大产物的对映选择性分别下降至 29%, 16%~22%.

Shen 等^[23]合成了配体 **14a**~**14g**, 并将其用于催化 **S1** 烯丙基烷基化反应. 以配体 **14a** 为配体时, 产物的收率及 *ee* 值分别为 92%, 82%. 与 **14a** 相比, 对映体选择性随取代基电子效应及立体效应有关, 3, 4 位吸电子取代基有利于提高对映体选择性, 如 **14b**(收率 93%, *ee* 值

83%)、**14f**(收率 84%, *ee* 值 86%)、**14d**(收率 95%, *ee* 值 90%)及 **14g**(收率 92%, *ee* 值 89%)。含给电子基的配体 **14c** 参与反应产物的对映选择性略微降低(75% *ee*)。而邻位连有强吸电子的三氟甲基 **14e** 的对映选择性降到 57%, 收率 73%, 这可能是立体位阻效应所致。配体 **14d** 参与底物 **S1** 与不同亲核试剂反应的收率大部分在 90% 左右, *ee* 值在 77%~92%。

1.5 其他配体

Khair 等^[24,25]合成了膦-亚胺-硫苷配体及膦-三唑配体 **15**~**18** (Scheme 3), 配体 **15** 在 **S1** 的烯丙基烷基化反应中得到较好的结果(收率 80%, *ee* 88%)。配体 **16** 在乙醇中 0 °C 催化 **S1** 的反应, 产物收率及 *ee* 值分别为 100%, 80%。同样的条件, 配体 **17** 和 **18** 参与的催化反应没有对映体选择性, 说明配体 **18** 参与的反应中可配位的有机膦是三氮环的配体, 与手性糖环较远。

Scheme 3

2 Heck 反应

Heck 反应广泛应用于形成不对称碳碳键(Eq. 4), 二苯基膦噁唑啉是该反应常用的配体, 反应的区域选择性和对映选择性较好, 但该类反应还存在反应的时间长及催化剂价格昂贵的缺点。为了解决这一问题, 氨基葡萄糖

糖衍生物参与的催化反应引起了人们的广泛关注。

Yonehara 等^[26]用 **1a**~**1f** (Eq. 2) 为配体催化 2,3-二氢呋喃的芳基化反应, 取代基的立体位阻对催化活性影响较大, 但对立体选择性影响较少。 **1a** 为配体时, 产物的 *ee* 值为 91%, 收率 88%(表 2, Entry 1)。立体位阻大的 **1d** 为配体时催化活性低(24%), 但选择性不受影响(92% *ee*)(表 2, Entry 4)。含芳烃及苄基的 **1e** 及 **1f** 为配体时催化剂催化活性分别为 96%, 100%, 区域选择性都为 100% (Eq. 5)。配体 **1a**~**1f** 在巴豆醇的催化芳基化反应中催化活性及立体选择性都很低, 但这是第一个用潜手性无环烯烃的 Mizoroki-Heck-type 分子间不对称反应的例子。

Mata 等^[13,14]将亚磷酸酯噁唑啉类配体 **2**~**5** (Scheme 1)用于催化 Heck 反应, 催化反应的催化活性、区域选择性和对映选择性同时受到亚磷酸酯和噁唑啉部分取代基的影响, 部分催化结果列于表 2 中, 从表 2 中的结果可以看出, 随取代基 R 体积的增大反应活性和选择性都会降低(*i.e.*, Ph>*i*-Pr>*t*-Bu)。联芳基邻位连有叔丁基的配体 **2a**~**2c** 比 **2d** 和 **2e** 有较高的反应活性和选择性(表 2, Entries 7~11), **2c** 为配体时反应活性相对最高, 区域选择性高达 97%, 对映选择性高达 99%(表 2, Entry 9), 这表明配体中联芳基邻位有体积大的取代基有利于提高催化活性。 **2f** 和 **2g** 催化的结果表明联苯部分取代基和配体骨架对反应的对映选择性有协同作用(表 2, Entries 12~13)。总体来说用配体 **5c** 得到最好的结果(表 2, Entry 16)。R = 1-naphthyl, Ph 时对映选择性较高, R 为吸电子基团时区域选择性较高。用配体 **2a** 催化其他底物的 Heck 反应都得到了较好的结果, 见 Scheme 5。

Scheme 5

Amini 等^[27]只用氨基葡萄糖盐酸盐与钯的化合物催化芳碘化物和芳溴化物的 Heck 反应, 转化率较高。PhI 和苯乙烯反应转化率能达到 95%。其他芳碘化物和芳溴化物的转化率也较高(Eq. 6)。

表 2 亚磷酸-噁唑啉配体/钯催化 2,3-二氢呋喃不对称芳基化反应

表 2 Asymmetric Phenylation of 2,3-Dihydrofuran Catalyzed by Pd/Phosphite-oxazoline Ligands

Entry	Ligand	Time/d	Yield/%	Conv./% (A : B)	ee/%		Ref.
					A	B	
1	1a	4	88		91 (R)		[27]
2	1b	3	84		88 (R)		[27]
3	1c	3	100		93 (R)		[27]
4	1d	3	24		92 (R)		[27]
5	1e	2	96		86 (R)		[27]
6	1f	1	100		96 (R)		[27]
7	2a	1		98 (87 : 13)	97 (R)	88 (R)	[14]
8	2b	1		86 (85 : 15)	97 (R)	89 (R)	[14]
9	2c	1		100 (97 : 3)	99 (R)	nd	[14]
10	2d	1		42 (72 : 28)	25 (R)	16 (R)	[14]
11	2e	1		45 (60 : 40)	80 (R)	69 (R)	[14]
12	2f	1		32 (58 : 42)	6 (R)	19 (R)	[14]
13	2g	1		28 (55 : 45)	73 (R)	4 (R)	[14]
14	3a	1		80 (71 : 29)	84 (R)	90 (R)	[14]
15	4a	1		12 (65 : 35)	83 (R)	23 (R)	[14]
16	5c	1		100 (98 : 2)	99 (R)	nd	[13]

3 1,4-共轭加成反应

碳亲核试剂进攻共轭双键发生 1,4-加成反应, 是形成不对称碳碳键的一个重要过程. 铜催化有机锌与 α,β -不饱和酮的加成反应自被发现以来便吸引了研究者的注意(Eq. 7). 该反应中用到的手性配体大多数是二齿配

体(如 P/N, P/O, P/P 或 N/N), 在这些配体中, 磷酸吡啶配体参与的反应具有较高的对映选择性^[28]. 目前, 在 1,4-共轭加成反应中应用的氨基葡萄糖衍生物配体主要有亚磷酸酯噁唑啉类和亚磷酸酰胺类.

Mata 等^[15]将配体 **2~6**, **7a~7c** (Scheme 1) 用于铜催化 1,4-共轭加成反应. 在底物为 **S6** 时, 配体 **2c** 和 **2f** 的不对称诱导效果较好(64% *ee*, 表 3, Entries 4, 9), 其他配体所得产物的 *ee* 值都在 10% 左右. 用亚磷酸酰胺部分代替噁唑啉部分对反应有不利的影响(表 3, Entries 4, 17). 相比二乙基锌, 三乙基铝为亲核试剂时, 对映选择性由 64% 降到 5%(表 3, Entries 4, 5). 从表 3 中可以看出, 配体连有空间阻碍的联苯部分和苯基噁唑啉部分对反应有利, 噁唑啉换成亚磷酸酰胺对提高反应的收率和选择性不利. 底物 **S6** 的 1,4-共轭加成反应对映选择性主要受到配体亚磷酸酯部分取代基的影响, 噁唑啉部分取代基 *R* 的影响不大. 对于底物 **S7** 的 1,4-共轭加成反应, 配体联苯和噁唑啉部分取代基都对反应的收率和对映选择性有影响. 配体 **2c**, **2f** 参与反应的收率及对映选择性分别为 85% 和 62% *ee*(表 3, Entries 6, 10). 噁唑啉换成亚磷酸酰胺后, 反应的收率和选择性没有提高, *ee* 值由

表 3 铜催化底物 **S6~S8** 的不对称 1,4-共轭加成

表 3 The copper-catalyzed asymmetric conjugated 1,4-addition of **S6~S8**

Entry	Ligand	Substrate	Conv./%	Yield/%	ee/%	Ref.
1	2a	S6	85	36	6 (S)	[15]
2	2b	S6	95	20	27 (S)	[15]
3	2b	S7	60	32	32 (R)	[15]
4	2c	S6	99	50	64 (S)	[15]
5 ^a	2c	S6	80	18	5 (R)	[15]
6	2c	S7	97	51	51 (R)	[15]
7 ^c	2c	S7	94	48	78 (R)	[15]
8	2c	S8	94	94	68 (R)	[15]
9	2f	S6	88	61	64 (S)	[15]
10	2f	S7	92	85	62 (R)	[15]
11	2f	S8	96	90	80 (R)	[15]
12	3a	S6	99	70	5 (S)	[15]
13	4a	S6	95	39	7 (S)	[15]
14	5a	S6	91	27	3 (S)	[15]
15	6a	S6	96	43	5 (S)	[15]
16	7b	S7	80	32	26 (S)	[15]
17	7c	S6	89	22	17 (S)	[15]
18 ^b	19c	S7	100	49	90 (R)	[29]
19 ^a	19c	S7	100	53	83 (R)	[29]

^a $ZnEt_2$; ^b $ZnMe_2$; ^c $[Cu(CH_3CN)_4]BF_4$ as acatalyst precursor.

32%降到 26%(表 3, Entries 3, 16). 使用催化剂前体 $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$ 后, 对映选择性从 51%提高到 78%(表 3, Entries 6~7). 配体 **2c**, **2f** 同样适用于底物 **S8** 的反应(表 3, Entries 8, 11).

Xia 等^[28]合成了 *D*-氨基葡萄糖衍生化的新型磷酸吡啶配体 **19a** 和 **19b** (Scheme 6), 并首次成功应用于 Cu 催化二乙基锌与查尔酮的对映选择性反应. 配体 **19a**/ $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂, Et_2Zn 与查尔酮反应的收率达到 82%, 对映选择性 70% *ee*, 而其他铜盐如 $\text{Cu}(\text{OTf})_2$, $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ 催化反应的对映选择性大部分在 60% *ee* 左右. 与配体 **19a** 相比, 配体 **19b** 参与的催化反应的低产率和低对映选择性说明催化反应的产率和对映选择性受联芳基的亚磷酸酯部分构型的影响. 在现有优化的反应条件下, 4 取代查尔酮电子效应对反应没有太大的影响, 所有的 4 取代查尔酮几乎都有对映选择性. 配体 **19a**~**19b** 催化 ZnEt_2 与 2-环己烯酮类的 1,4 加成反应的对映选择性都较差. Lega 等^[29]将 **19c** 用于催化底物 **S7** 的 1,4-共轭加成反应, 用二甲基锌、二乙基锌为亲核试剂时对映体选择性分别为 90%, 83%(表 3, Entry 18~19).

Scheme 6

4 烯烃环氧化

环氧化物是药物及精细化学品制备过程的重要中间体. 席夫碱配体在烯烃不对称催化环氧化的反应中具有重要的作用^[30].

Zhao 等^[31]合成了化合物 **20a**~**20e** (Scheme 7), 用钼-席夫碱配体催化剂 MoO_2L^* ($\text{L}^* = \text{chiral 2-pyridinyl-alcoholate}$) 催化苯乙烯环氧化. 当催化剂: 底物: 氧化剂物质的量的比为 1:100:150 时, 4 h 后环辛烯的环氧化反应收率达到 60%~70%, 22 h 后反应完全(除了配体 **20a**). 化合物 **20b**~**20c** 表现出很高的反应活性, 在催化剂: 底物: 氧化剂物质的量的比为 1:100000:150000

时催化剂的 TOFs 为 13000 h^{-1} . 对于没有官能团化的烯烃而言, $\text{MoO}_2\text{L}^*/\text{20a} \sim \text{20e}$ 催化反应的对映选择性为 25% *ee*, 官能团化的烯烃环氧化反应的对映选择性 53%.

Scheme 7

Chatterjee 等^[32,33]合成了 $\text{Ru}(\text{III})$ -配体络合物 $[\text{Ru}(\text{III})-(\text{TDL}^*)(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ ($\text{TDL}^* = N\text{-}3,5\text{-di-}(t\text{-butyl})\text{-salicylidine-}D\text{-glucosamine}$; $\text{bipy} = 2,2'\text{-bipyridine}$, Scheme 8 **G3**), 以 $t\text{-BuOOH}$ 为氧化剂, 催化烯烃不对称环氧化呈现很高的催化活性. 苯乙烯、4-氯苯乙烯、4-甲基苯乙烯、1-甲基环己烯、1,2-二氢萘都能在室温下生成相应的环氧化物, 对映选择性为 37%~47% *ee*. 4-氯苯乙烯反应的收率最高. $\text{Ru}(\text{III})$ -配体络合 $[\text{RuCl}(\text{TDL}^*)(\text{PPh}_3)_2][\text{H}_2\text{TDL}^*]$ ($\text{H}_2\text{TDL}^* = N\text{-}(3,5\text{-di(tertiary-butyl)salicylidine-}D\text{-glucosamine})$ ^[34]催化苯乙烯、4-氯苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-甲氧基苯乙烯、1-甲基环己烯、和 1,2-二氢化萘反应, 形成的环氧化物 *ee* 值为 70%~94%. 由于 $t\text{-BuOH}$ 与 $t\text{-BuOOH}$ 与催化剂配位的位置相同, 催化反应活性随 $t\text{-BuOH}$ 的量逐渐增多而降低. 与以前的钌配合物催化的结果相比, 此催化体系获得的对映选择性较高(4-氯苯乙烯氧化物 94%). 该小组还用络合物 $[\text{Mn}(\text{III})(\text{TDL}^*)(\text{pic})(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{pic} = \text{picolinate}$)^[35]催化苯乙烯、4-氯苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-甲氧基苯乙烯、1-甲基环己烯和 1,2-二氢化萘的环氧化反应, 8 h 后转化成相应的环氧化物, 对映体过量 50%~62%. 此配体络合物不对称诱导的能力可能来源于糖基 TDL^* 的不对称中心接近 $\text{Mn}=\text{O}$ 键, 与连接上的烯烃相互作用从而影响对映选择性.

Scheme 8

5 不对称环丙化反应

二(噁唑啉)(box)和吡啶二(噁唑啉)(pybox)是比较成功的一类手性配体, 它们能应用在很多不对称转移反应中. 此类配体通常都是从手性 β -氨基醇(主要从非天然资源来)制备的. Minuth 等^[36~38]由氨基葡萄糖合成了一系列二噁唑啉配体, 并应用在不对称环丙化反应中. 此类配体能通过对 3-*O* 取代基的空间和电子性能进行优化, 使其能在催化不对称环丙化反应中起到好的效果^[37].

氨基葡萄糖配体参与的不对称环丙烷化反应的结果列于表 4 中, 从表 4 中可以看出, 3-*O* 取代基的空间及电子效应对不对称环丙化反应的对映选择性具有影响 (*ee* 值 3-*O*-Ac > 3-*O*-Bz > 3-*O*-Piv; 3-*O*-Me > 3-*O*-Bn > 3-*O*-TES) (Eq. 8), 带有苯亚甲基椅式构象的吡喃糖环配体 3-*O* acetyl 催化结果最好. 配体 Ac glucoBox (**21i**)催化烯烃与乙基重氮基醋酸酯的不对称环丙化反应得到非对映的环丙化产物, *trans*-和 *cis*-的比例为 70 : 30, 对映选择性 82% *ee*(表 4, Entry 9). 4-甲氧基苯乙烯、1,1-二苯基乙烯和 2,5-二甲基-2,4-己二烯的反应对映选择性也很高. 配体 TMS glucoBox (**21j**)的催化性能优于 Ac glucoBox (**21i**)(表 4, Entry 10). 所有苯亚甲基保护的配体 **21a**~**21f** 都能得到较高的收率, 但是产物的立体选择性和对映选择性却各不相同(表 4, Entries 1~6). 配体 **21a** 参与反应的结果最好, *trans/cis* 比例为 79 : 21, 主要产物 *trans* 的对映选择性为 93% *ee*, 次要产物 *cis* 的对映选择性为 82% *ee* (表 4, Entry 1). 配体 3-OH glucoBox (**21g**)参与反应的选择性中等(表 4, Entry 7). Piv glucoBox (**21k**)参与反应的 *trans/cis* 比例为 63 : 37, *trans* 产物 *ee* 值为 84%, *cis* 产物 *ee* 值为 94%(表 4, Entry 11). **21i**~

21o 和 **21h**^[38] (Scheme 9)参与的反应也能高收率获得 *trans* 和 *cis* 产物, *trans/cis* 比例约 70 : 30. 苯亚甲基保护的配体 3-*O*-Ac alloBox **21i** 和 3-deoxy glucoBox **21n** 只得到外消旋的产物(表 4, Entries 12~14), 而 4,6-*O* 环没有保护的 Ac alloBox (**21m**)和 Ac 3-Deoxy glucoBox (**21o**)却有很好的不对称诱导性能(表 4, Entries 13, 15). 苯亚甲基保护的 3-*O*-AcglucoBox (**21a**)比没有环保护的 Ac

Scheme 9

glucoBox (**21i**)具有更强的不对称诱导效应. 3-*O*-甲酰配体 **21h** 的立体选择性比 **21a** 高的结果(*trans* 95% *ee* and *cis* 94% *ee*, 表 4, Entry 8)进一步证明了 gluco-配体的规律即 3-*O*-acyl 取代基空间体积减小配体在不对称环丙化反应中的不对称诱导性能增加(*ee* 3-*O*-Piv **21c** < 3-*O*-Bz **21b** < 3-*O*-Ac **21a** < 3-*O*-Formyl **21h**).

表 4 配体 **21**/Cu 络合物催化不对称环丙化反应

表 4 Asymmetric cyclopropanations catalyzed by Cu complex of ligand **21**

Entry	Ligand	Yield/%	Trans/cis	<i>ee</i> _{trans} /%	<i>ee</i> _{cis} /%	Ref.
1	21a	90	79/21	93	82	[36]
2	21b	74	69/31	64	36	[36]
3	21c	90	64/36	62	49	[36]
4	21d	87	77/23	73	39	[36]
5	21e	95	62/38	48	28	[36]
6	21f	71	64/36	33	7	[36]
7	21g	87	68/32	51	44	[36]
8	21h	95	71/29	95	94	[36]
9	21i	60	70/30	82	82	[36]
10	21j	56	71/29	68	58	[36]
11	21k	86	63/37	84	94	[36]
12	21l	75	66/34	Rac.	Rac.	[36]
13	21m	79	70/30	71	87	[36]
14	21n	86	69/31	Rac.	Rac.	[36]
15	21o	75	74/26	78	72	[36]

由于二(噻唑啉)配体(glucoBox)在铜催化环丙化中得到高的对映选择性, Irmak 等^[39]合成了新型二(噻唑啉)配体 **22** (Scheme 10). 配体 **22** 不适合 Ru 催化反应, 配体 **22** 与三氟甲烷磺酸铜(I)在 0 °C 二氯甲烷中催化烯烃的环丙化反应, 提高了产品的收率和对映选择性, 但是对映选择性仍然很低.

Scheme 10

6 Henry 反应

Subba Reddy 等^[40]探索了 glucoBOX (**21i**)在各种醛与硝基烷类对映选择性 Henry 反应中的应用. 以 4-溴-苯甲醛和硝基甲烷的反应为模型反应, Cu(OAc)₂·H₂O 和 glucoBOX (**21i**)在乙醇中原位生成的催化剂, 反应的收率及 *ee* 值分别为 83%, 89%. GlucoBOX (**21i**)配体手性 Cu 络合物对各种芳香醛和脂肪醛的催化效果都很好.

苯甲醛在最优条件下得到相应的产物, 收率及 *ee* 值分别为 85%, 94% (Eq. 9).

7 醛类不对称加成反应

金属有机试剂与醛的加成反应是一种有价值的合成二级醇方法(Eq. 10). 在这反应中, 不对称反应始终是一个挑战. 目前报道的手性配体有手性氨基醇、氨基硫醇、二醇等. 羟基磺酰胺和二磺酰胺配体被证明是二烷基锌加成有效的配体. 在氨基醇类配体中, *D*-氨基葡萄糖制备的氨基醇配体有其独特的优点, 它价格低廉而且可对立体中心进行有效修饰, 从而调控配体的不对称诱导能力.

Bauer 等^[41]从 *D*-氨基葡萄糖衍生化合成了 α -羟基磺酰胺配体 **23a**~**23b** (Eq. 11), 并应用于钛催化二硝基苯甲醛、芳香族、脂肪族醛类的对映选择性加成反应. 二乙基锌和苯甲醛在 0.1 equiv. 的配体 **23a**/异丙醇钛(IV)催化下得到手性苯丙醇, 收率及 *ee* 值分别为 99%, 97.0%(表 5, Entry 1). 反应的收率随配体 **23a** 用量的减少而急剧下降, 对映选择性变化不大. 而用 0.1 equiv. **23b** 为配体时, 反应的收率最高 98%, 对映选择性却很

23a α -R¹ = Me, R² = 4-Me-C₆H₄

23b β -R¹ = Bn, R² = 4-Me-C₆H₄

23c α -R¹ = Me, R² = Me

23d α -R¹ = Me, R² = CF₃

23e β -R¹ = Me, R² = 4-Me-C₆H₄

23f β -R¹ = Me, R² = 3,5-CF₃-C₆H₃

低(10% *ee*, 表 5, Entry 2). 配体 **23a** 对其他芳基醛类的加成反应具有很好的适用性, 对映选择性在 86%~90%. 此外, 该小组还考察了磺酰基部分的结构及糖环 1 位取代基构型对不对称诱导的影响^[42]. 立体位阻小的甲磺胺配体 **23c** 的选择性只有 30% *ee*(表 5, Entry 3). 在 0.1 equiv. 配体 **23d** 的存在下, 苯甲醛在 1.5 h 内反应完全, 产物的 *ee* 值达 94%(表 5, Entry 4). 由于三氟甲基有很强的吸电子能力, 同时它相对于异丙基来说是体积比较大的取代基, 当用 0.01 equiv. **23d** 时, 反应的对映选择性也保持在同等水平, 但反应的收率有所降低. 1 位羟基变为 β -甲氧基后的 **23e** 不对称诱导效应较低(39% *ee*, 表 5, Entry 5). 配体 **23g** 的催化性能与配体 **23a** 类似(94% *ee*, 表 5, Entry 6).

表 5 钛络合物催化二乙基锌与苯甲醛的不对称加成反应
表 5 Enantioselective addition of diethylzinc to benzaldehyde catalyzed by Ti complex

Entry	Ligand	Time/h	Yield/%	<i>ee</i> /%	Ref.
1	23a	3	99	97 (<i>R</i>)	[40]
2	23b	5	98	10 (<i>R</i>)	[40]
3	23c	20	96	30 (<i>R</i>)	[41]
4	23d	1.5	92	94 (<i>R</i>)	[41]
5	23e	2	88	39 (<i>R</i>)	[41]
6	23g	12	98	94 (<i>R</i>)	[41]

8 末端炔烃与羰基的加成反应

末端炔烃与羰基化合物的对映选择性加成反应是制备手性炔丙醇的有效方法. Bauer 等^[43]第一次将 *D*-氨基葡萄糖衍生物应用于钛催化苯乙炔与苯甲醛等醛的加成反应. 当配体 **23a**: Et_2Zn : $\text{Ti}(\text{O}i\text{-Pr})_4$ 物质的量的比为 1:2:7 时, 反应的化学选择性高, 但对映选择性很低. 经反应条件优化后发现, 以二氯甲烷为溶剂, 配体 **23f**: $\text{Ti}(\text{O}i\text{-Pr})_4$ 物质的量的比为 1:6 时为最佳. 以 **23f** 为配体, 二甲基锌的反应具有较高的化学选择性和对映选择性(Eq. 12). 以 **23f** 为配体时, 苯乙炔与芳基醛、脂环族醛类的反应, 对映体选择性较高, 而与线性的脂肪醛反应时产物的 *ee* 值较低.

Emmerson 等^[44]合成了糖基骨架上构象受限的氨基醇配体, 考察了氨基醇配体 **24a**~**24g** 催化炔类与醛的

不对称加成反应. 配体 **24a** 参与的苯乙炔和环己基甲醛在室温下反应只得到了仲醇. 40 °C 下反应得到收率 95%, *ee* 值 97% 的炔加成产物. 而配体 **24b** 参与反应的收率为 58%, *ee* 值 99%. 配体 **24c**~**24f** 的不对称诱导效应低于 **24b**, 配体 **24f** 的催化活性高, 收率可达 96%. 配体 **24g** 的催化性能最佳, 收率及对映选择性分别为 94%, 99% (Eq. 13).

9 羟醛反应

Shen 等^[45]考察了氨基葡萄糖基氨基醇类配体对羟醛反应的催化性能, 在 *D*-氨基葡萄糖盐酸盐(10 mol%)和催化量的 Et_3N 的催化下, 室温反应得到高收率的目标产物, 但是 *ee* 值却很低. **24h** 和 **24i** 不能催化此反应, 氨基醇 **24j** 参与反应的(*S*)-构型产物收率(95%)和 *ee* 值(15%)都有所升高. 配体 **24k** 参与反应的产物对映选择性提高到 41% *ee* (Entry 4), 优化反应条件后发现, 在水中于 0 °C 及 10 mol% 配体的条件下, 反应 4 d 后收率为 99%, 对映选择性为 55% (Eq. 14), 而在 CH_2Cl_2 中反应 *ee* 值升到 67%, 但是收率降到 91%. 而用配体 **24l** 时, 只得到外消旋的产物, 说明伯胺基团的重要性. 研究发现丙酮与各种靛红底物在上述催化条件下皆能反应, 溴取代的靛红底物获得最高的对映选择性 75%, 其他大部分在 60%~70%.

10 不对称氢化反应

Mazuela 等^[46]用配体 **1a**, **1d**~**1f** (Eq. 15) 催化(*E*)-和(*Z*)-三取代和 1,1-二取代烯烃不对称加氢反应, 对映选择性达 99%, 且铱催化剂能回收利用. 催化三取代的底物 **S9** 和 **S10** 的不对称氢化反应, $\text{Ir}/\textbf{1e}$ 催化效果最好(表 6, Entries 5~6). 用配体 **1d**~**1e** 得到的对映选择性高,

但是 **1d** 的反应活性低(表 6, Entries 3~6). **1a** 的催化活性高但对映选择性低(表 6, Entries 1~2). 带有庞大的芳基膦配体 **1h** 催化性能与配体 **1e** 类似(表 6, Entries 5~8). (*Z*)-**S11**, **S12** 的氢化反应通常比(*E*)-**S11**, **S12** 的获得的对映选择性低, 催化反应的立体选择性受配体的影响大, **1h** 参与反应的催化效果好说明膦配体的空间位阻大对反应有利(表 6, Entries 9~10). **S13** 不对称氢化得到对映选择性 99%, 该催化体系具有较好的底物适用性, 不对称加氢反应 *ee* 值也都比较高.

表 6 铱络合物催化 **S9**~**S13** 不对称氢化反应

表 6 Ir-catalyzed asymmetric hydrogenation of **S9**~**S13**

Entry	Substrate	Ligand	Conv./%	ee/%	Ref.
1	S9	1a	100	91 (<i>R</i>)	[45]
2	S10	1a	100	87 (<i>S</i>)	[45]
3	S9	1d	64	95 (<i>R</i>)	[45]
4	S10	1d	97	93 (<i>S</i>)	[45]
5	S9	1e	100	95 (<i>R</i>)	[45]
6	S10	1e	100	94 (<i>S</i>)	[45]
7	S9	1h	100	96 (<i>R</i>)	[45]
8	S10	1h	100	94 (<i>S</i>)	[45]
9	S11	1h	100	87 (<i>S</i>)	[45]
10	S12	1h	100	89 (<i>S</i>)	[45]
11	S13	1h	100	99 (<i>R</i>)	[45]

11 结论与展望

不对称反应是有机化学研究的一个热点课题, 手性配体及手性催化剂构效关系的研究一直是不对称催化研究的重点. 氨基葡萄糖是一类富手性中心的天然手性源, 易于修饰改性, 以氨基葡萄糖衍生物为手性配体在结构设计上具有很大的调整空间, 有望发现高活性、高选择性、底物适用范围广的催化体系. 氨基葡萄糖基二芳基膦类配体和亚磷酸酯类配体在烯丙基烷基化反应、Heck 反应、1,4-共轭加成反应中都有很好的不对称诱导性能, 有的能达到 99% *ee* 以上. 从催化反应的结果看, 要提高立体选择性, 改性的配体配体原子要尽可能靠近氨基葡萄糖环, 只有这样氨基葡萄糖环上的手性中心对催化反应的诱导效应才高. 随着研究的深入, 氨基葡萄糖基配体能够催化的不对称反应类型也在日益增多. 作为天然手性配体的改性及其在不对称催化反应中的应用研究的广泛开展, 有望对自然界酶催化的不对称反应有进一步的认识, 对开发新型手性催化剂具有重要的意义.

References

- [1] Fu, B.; Xiao, Y.-M.; Tan, Z.-H.; Dong, Y.-H.; Li, N. *Chin. J. Org. Chem.* **2006**, 26, 899 (in Chinese). (傅滨, 肖玉梅, 覃兆海, 董燕红, 李楠, 有机化学, **2006**, 26, 899.)
- [2] Cui, P.-L.; Liu, H.-Y.; Zhang, D.-N.; Wang, C. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, 32, 1401 (in Chinese). (崔朋雷, 刘海燕, 张冬暖, 王春, 有机化学, **2012**, 32, 1401.)
- [3] Wang, Z.-T.; Zhang, Y.-S.; Wang, S.-C.; Xia, D.-H. *Chin. J. Org. Chem.* **2007**, 27, 143 (in Chinese). (王宗廷, 张云山, 王书超, 夏道宏, 有机化学, **2007**, 27, 143.)
- [4] Wang, S.-Y.; Ji, S.-J. *Chin. J. Org. Chem.* **2008**, 28, 181 (in Chinese). (汪顺义, 纪顺俊, 有机化学, **2008**, 28, 181.)
- [5] Sun, W.; Xia, C.-G.; Wang, A.-Q. *Acta Chim. Sinica* **2002**, 60, 162 (in Chinese). (孙伟, 夏春谷, 王爱勤, 化学学报, **2002**, 60, 162.)
- [6] Gou, S.-H.; Ye, Z.-B.; Cai, X.-X.; Liu, M.; Jiang, W.-C. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, 32, 1136 (in Chinese). (苟绍华, 叶仲斌, 蔡潇潇, 刘曼, 蒋文超, 有机化学, **2012**, 32, 1136.)
- [7] Cui, P.-L.; Liu, H.-M.; Guo, X.-M.; Zhang, D.-N.; Wang, Y.-N.; Wang, C. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, 32, 1 (in Chinese). (崔朋雷, 刘卉敏, 果秀敏, 张冬暖, 王彦恩, 王春, 有机化学, **2012**, 32, 1.)
- [8] Xing, A.-P.; Wang, L.-L. *J. Mol. Catal.* **2011**, 25, 180 (in Chinese). (邢爱萍, 王来来, 分子催化, **2011**, 25, 180.)
- [9] Fu, Y.-Q.; Tao, J.-Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2008**, 28, 44 (in Chinese). (傅玉琴, 陶京朝, 有机化学, **2008**, 28, 44.)
- [10] Yonehara, K.; Hashizume, T.; Mori, K.; Ohe, K.; Uemura, S. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 9374.
- [11] Yonehara, K.; Hashizume, T.; Mori, K.; Ohe, K.; Uemura, S. *Chem. Commun.* **1999**, 415.
- [12] Hashizume, T.; Yonehara, K.; Ohe, K.; Uemura, S. *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 5197.

- [13] Mata, Y.; Diéguez, M.; Pàmies, O.; Claver, C. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5597.
- [14] Mata, Y.; Pàmies, O.; Diéguez, M. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3296.
- [15] Mata, Y.; Diéguez, M.; Pàmies, O.; Biswas, K.; Woodward, S. *Tetrahedron: Asymmetry* **2007**, *18*(13), 1613.
- [16] Mata, Y.; Pàmies, O.; Diéguez, M. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*(18), 3217.
- [17] Mata, Y.; Carmen C.; Diéguez, M.; Pàmies, O. *Tetrahedron: Asymmetry* **2007**, *17*(23), 3282.
- [18] Tollabi, M.; Framery, E.; Henry, C.-G.; Sinou, D. *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*(21), 3329.
- [19] Johannesen, S. A.; Glegoła, K.; Sinou, D.; Framery, E.; Troels, S. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *8*(20), 3569.
- [20] Glegoła, K.; Framery, E.; Henry, C. G.; Pietrusiewicz, M. P.; Denis, S. *Tetrahedron* **2007**, *63*(30), 7133.
- [21] Konovets, A.; Glegoła, K.; Penciu, A.; Framery, E.; Jubault, P.; Henry, C. G.; Pietrusiewicz, M. P.; Quirion, J. C.; Sinou, D. *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, *16*(19), 3183.
- [22] Glegoła, K.; Johannesen, Sine. A.; Thim, L.; Henry, C. G.; Skrydstrup, T.; Framery, E. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 6635.
- [23] Shen, C.; Xia, H. J.; Zheng, H.; Zhang, P. F.; Chen, X. Z. *Tetrahedron: Asymmetry* **2010**, *21*, 1936.
- [24] Khiar, N.; Suarez, B.; Fernández, I. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 3048.
- [25] Khiar, N.; Navas, R.; Fernández, I. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 395.
- [26] Yonehara, K.; Mori, K.; Hashizume, T.; Chung, K., G.; Ohe, K.; Uemura, S. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *603*, 40.
- [27] Amini, M.; Etemadi, H. *Chem. Papers* **2013**, *67*(7), 759.
- [28] Xia, H.-J.; Yan, H.; Shen, C.; Shen, F.-Y.; Zhang, P. F. *Catal. Commun.* **2011**, *16*(1), 155.
- [29] Lega, M.; Margalef, J.; Ruffo, F.; Pàmies, O.; Diéguez, M. *Tetrahedron: Asymmetry* **2013**, *24*, 995.
- [30] Costamagna, J.; Lillo, L. E.; Matsuhira, B.; Nosedá, M. D.; Villagran, M. *Carbohydr. Res.* **2003**, *338*, 1535.
- [31] Zhao, J.; Zhou, X. G.; Santos, A. M.; Herdtweck, E.; Romão, C. C.; Kühn, F. *Dalton. Trans.* **2003**, *19*, 3736.
- [32] Chatterjee, D.; Basak, S.; Mitra, A.; Sengupta, A.; Bras, J. L.; Muzart, J. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1325.
- [33] Chatterjee, D.; Basak, S.; Mitra, A.; Sengupta, A.; Bras, J. L.; Muzart, J. *Catal. Commun.* **2005**, *6*, 459.
- [34] Chatterjee, D.; Basak, S.; Riahi, A.; Muzart, J. *J. Mol. Catal.* **2006**, *255*(1~2), 283.
- [35] Chatterjee, D.; Basak, S.; Riahi, A.; Muzart, J. *Catal. Commun.* **2007**, *8*(9), 1345.
- [36] Minuth, T.; Irmak, M.; Groschner, A.; Lehnert, T.; Boysen, M. M. *K. Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 997.
- [37] Minuth, T.; Boysen, M. M. K. *Synlett* **2008**, 1483.
- [38] Minuth, T.; Boysen, M. M. K. *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, *6*, 1.
- [39] Irmak, M.; Lehnert, T.; Boysen, M. M. K. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 7890.
- [40] Subba Reddy, B. V.; George, J. *Tetrahedron: Asymmetry* **2011**, *22*, 1169.
- [41] Bauer, T.; Tarasiuk, J.; Pasniczek, K. *Tetrahedron: Asymmetry* **2002**, *13*(1), 77.
- [42] Bauer, T.; Smolinski, S. *Appl. Catal. A* **2010**, *375*, 247.
- [43] Bauer, T.; Smolinski, S.; Gawel, P.; Jurczak, J. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 4882.
- [44] Emmerson, D. P. G.; Hems, W. P.; Davis, B. G. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 207.
- [45] Shen, C.; Shen, F.; Xia, H. J.; Zhang, P. F.; Chen, X. Z. *Tetrahedron: Asymmetry* **2011**, *22*, 708.
- [46] Mazuela, J.; Pàmies, O.; Diéguez, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2139.

(Qin, X.)