聚[(S)-3-(4-乙烯基苄氧基)-2,2'-二羟基-1,1'-联萘]在二乙基锌和芳基醛的不对称加成反应中的诱导

刘大财 朱维君 张安林 阳年发* 杨利文*

(湘潭大学化学学院 环境友好化学与应用省部共建教育部重点实验室 湘潭 411105)

摘要 通过自由基聚合合成了聚[(S)-3-(4-乙烯基苄氧基)-2,2'-二羟基-1,1'-联萘](poly-5a), 并将其应用于芳基醛和二乙基锌的不对称加成反应中. 产物具有较好的对映选择性, *ee* 值最高可达 89%. Poly-5a 可以被回收重复使用, 且催化活性没有明显变化.

关键词 自由基聚合; 芳香醛; 二乙基锌; 不对称加成

Inducement of Poly[(S)-3-(4-vinylbenzyloxy)-2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphthyl] in the Asymmetric Addition of Diethylzinc to Aromatic Aldehydes

Liu, Dacai Zhu, Weijun Zhang, Anlin Yang, Nianfa* Yang, Liwen*

(Key Laboratory of Environmentally Friendly Chemistry and Applications of Ministry of Education, College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105)

Abstract Poly[(S)-3-(4-vinylbenzyloxy)-2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphthyl] (poly-5a) was synthesized via radical polymerization and its asymmetric inducement in the addition of diethylzinc to aromatic aldehydes was studied. The addition products have good enantioselectivity with up to 89% enantiomeric excess (*ee*). Poly-5a can be easily recovered and reused without loss of catalytic activity.

Keywords radical polymerization; aromatic aldehyde; diethylzinc; asymmetric addition

不对称催化是现代有机化学最具挑战性的领域之一, 其关键在于催化剂的设计与合成. 虽然现在已经有很多优异的手性催化剂被人们合成出来, 但是大部分是手性小分子催化剂. 由于手性小分子催化剂一般比较昂贵且反应后较难与产品分离回收而导致催化成本较高, 因此溶解性较好的可回收的手性大分子催化剂^[1-5]越来越引起科学家们的兴趣. 近年来, 不同种类的带手性联萘酚侧基的大分子化合物^[6-7]陆续被合成出来, 通过研究人们发现这类催化剂不仅有着不逊色于其小分子的催化效果, 而且其可以被回收重复使用且催化活性没有明显降低. 因此对这类经济环保型手性催化剂的研究有着重要意义.

手性联萘酚配体衍生物在醛的不对称烷基化^[8-11], 烯烃的不对称环氧化^[12-14]以及酮的不对称还原^[15-16]等领域都有很好的应用. 其中醛的不对称烷基化产物——手性仲醇是合成许多手性药物与农业产品的重要中间体. 烷基化试剂与醛的不对称加成反应是合成手性仲醇的重要途径, 找出一种高效的手性催化剂催化烷基化试剂与醛的不对称加成就显得非常重要. 由于手性联萘衍生物具有结构稳定, 空间识别能力好和易于修饰等优点, 故本文设计合成了一种带手性联萘酚侧基的聚合物——聚[(S)-3-(4-乙烯基苄氧基)-2,2'-二羟基-1,1'-联萘](poly-5a), 并将其应用于二乙基锌和芳基醛加成反应的不对称诱导剂.

* E-mail: nfyang@xtu.edu.cn

Received February 7, 2015; revised March 16, 2015; published online April 13, 2015.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21172186) and the Higher Education Doctoral Science Foundation of China (No. 20134301110004).

国家自然科学基金(No. 21172186)和高等学校博士学科点专项科研基金(No. 20134301110004)资助项目.

1 结果与讨论

1.1 带联萘侧基的大分子配体的合成与表征

根据参考文献[17~18], 我们合成了(*S*)-3-(4-乙烯基苄氧基)-2,2'-甲氧基甲氧基-1,1'-联萘(**4a**), 并将其以偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂进行了自由基聚合得到 poly-**4a**. Poly-**4a** 在 HCl 作用下脱去甲氧基甲氧基得到配体 poly-**5a**. 具体合成路线见 Scheme 1.

Poly-**4a** 和 poly-**5a** 的分子量分别是 12100 和 9900. 通过对比 poly-**4a** 和 poly-**5a** 的 ^1H NMR 谱图(图 1)所示可以发现, poly-**5a** 在 δ 2.1~2.7 和 2.7~3.5 没有信号, 说明 poly-**4a** 上的保护基(MOM)已经完全脱掉.

1.2 二乙基锌与芳基醛的不对称加成反应

1.2.1 二乙基锌与芳基醛反应的条件优化

以 1-萘甲醛为底物对该反应进行了条件探索(Table 1). 首先, 对溶剂进行了考察, 当溶剂为二氯甲烷时,

产物的产率和 *ee* 值最好, 分别为 90% 和 75% (Entry 3). 接着我们考察了配体的用量对反应的影响, 结果表明当配体的用量 5% (Entry 4) 时, 我们得到最大的产率 98%, 但是 *ee* 却只有 67%; 增加配体同样量, 我们发现反应产率会随着配体用量增加而降低, 最低的产率只有 50% (Entry 6). 反应时间和二乙基锌的用量同样影响反应转化率, 我们尝试缩短反应时间至 12 h 或 18 h 分别只得到 53% 和 76% 的产率(Entry 12 Entry 14), 而当使用 2 equiv. 二乙基锌时更是只有 35% 的产率(Entry 13), 因此在 *ee* 值变化不大的情况下, 我们选用 20% 的配体用量, 反应时间 24 h, 三倍的二乙基锌用量进行试验(Entry 5), 这时产率和 *ee* 值分别可以达到 92% 和 81%. 最后, 对反应温度和 $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-Pr})_4$ 的用量进行了考察(Entries 7~11), 确定最佳反应温度为 0 $^\circ\text{C}$, $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-Pr})_4$ 的用量为 140 mol%. 在该条件下我们得到不错的产率 93% 和 *ee* 值 84% (Entry 7). 此外, 我们还对小分子 **5a** 的催化性能进行了考

图式 1 聚合物 **5a** 的合成
Scheme 1 Synthetic route of poly-**5a**

图 1 Poly-**4a** 和 poly-**5a** 的氢谱(400 MHz, CDCl_3)
Figure 1 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) of poly-**4a** and poly-**5a**

表 1 聚合物 **5a** 催化 1-萘甲醛与二乙基的不对称加成反应条件优化^aTable 1 Optimization of asymmetric reaction of diethylzinc with 1-naphthaldehyde catalyzed by poly-**5a**

Entry	Solvent	Ti(O- <i>i</i> -Pr) ₄ /mol%	Ligand/mol%	<i>T</i> /°C	Yield ^b /%	<i>ee</i> ^c /%
1	THF	80	10	0	80	43
2	Toluene	80	10	0	59	65
3	CH ₂ Cl ₂	80	10	0	90	75
4	CH ₂ Cl ₂	80	5	0	98	69
5	CH ₂ Cl ₂	80	20	0	92	81
6	CH ₂ Cl ₂	80	30	0	50	80
7	CH ₂ Cl ₂	140	20	0	93	84
8	CH ₂ Cl ₂	200	20	0	90	79
9	CH ₂ Cl ₂	140	20	r.t.	95	81
10	CH ₂ Cl ₂	140	20	−20	80	82
11	CH ₂ Cl ₂	0	20	0	15	7
12 ^d	CH ₂ Cl ₂	80	20	0	53	83
13 ^e	CH ₂ Cl ₂	80	20	0	35	80
14 ^f	CH ₂ Cl ₂	80	20	0	76	83
15 ^g	CH ₂ Cl ₂	140	20	0	95	79

^a Reaction conditions: 1 mmol of 1-naphthaldehyde, 3.0 equiv. Et₂Zn, 24 h; ^b Isolated yields; ^c Determined by HPLC with a Chiralcel OD-H column; ^d The reaction time was 12 h; ^e 2.0 equiv. Et₂Zn was used; ^f The reaction time was 18 h; ^g **5a** was used as catalyst.

察, 得到了比大分子稍高的产率 95% 和略低的选择性 79% (Entry 15). 考虑到 **5a** 不易循环使用而 poly-**5a** 却可以, 最终我们选定的最优条件为: $n(\text{醛}): n(\text{Ti}(\text{O-}i\text{-Pr})_4): n(\text{ZnEt}_2): n(\text{poly-5a}) = 1.4: 1: 3: 0.2$.

1.2.2 底物拓展

按照上述的最优条件, 我们将不同的醛应用于这个反应中来, 得到了从 13%~89% *ee* 值 (Table 2). 当底物是没有取代基的苯甲醛 (Entry 1) 时产品 *ee* 值为 80%, 当底物为带有吸电子取代基的对氯苯甲醛 (Entry 2)、对溴苯甲醛 (Entry 3)、对硝基苯甲醛 (Entry 10) 和对三氟甲基苯甲醛 (Entry 13) 时产物的 *ee* 值有所提高, 分别达到 83%, 81%, 85% 和 81%. 带有给电子取代基的芳香醛同样表现出很好的反应活性, 对甲基苯甲醛加成产物的 *ee* 值达到最高的 89% (Entry 5), 三位甲氧基取代的苯甲醛的加成产物 *ee* 也可以达到 83% (Entry 4), 2-萘甲醛的加成产物 (Entry 8) *ee* 值比 1-萘甲醛要低, 我们认为这是由于二者空间位阻差异引起的. poly-**5a** 对对酰基苯甲酸甲酯也显示出不错的对映选择性, *ee* 值也达到了 79% (Entry 12); 当底物换成带芳基的脂肪醛肉桂醛 (Entry 7) 和苯丙醛 (Entry 6) 时, 配体 Poly-**5a** 所表现出来的手性诱导作用略显不足了, 它们的 *ee* 值分别只有 65% 和 71%, 但收率

却分别高达 95% 和 96%. 对于杂环的吡啶-2-甲醛, 由于

表 2 Poly-**5a** 选择性催化不同种类的醛和二乙基锌的选择性加成反应^aTable 2 Enantioselective addition of diethylzinc to various aldehydes catalyzed by Poly-**5a**

$\text{R}-\text{CHO} + \text{Et}_2\text{Zn} \xrightarrow[\text{CH}_2\text{Cl}_2]{\text{poly-5a, Ti(O-}i\text{-Pr)}_4} \text{R}-\text{CH(OH)-Et}$			
Entry	R	Yield ^b /%	<i>ee</i> ^c /%(conf.)
1	Ph	91	80 (S)
2	4-ClC ₆ H ₄	85	83 (S)
3	4-BrC ₆ H ₄	93	81 (S)
4	3-CH ₃ OC ₆ H ₄	92	83 (S)
5	4-CH ₃ C ₆ H ₄	97	89 (S)
6	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂	95	71 (S)
7	C ₆ H ₅ CH=CH	96	65 (S)
8	2-Naphthyl	89	74 (S)
9	1-Naphthyl	93	84 (S)
10	4-NO ₂ C ₆ H ₄	80	85 (S)
11	2-CH ₃ OC ₆ H ₄	91	82 (S)
12	4-COOCH ₃ C ₆ H ₄	75	79 (S)
13	4-CF ₃ C ₆ H ₄	87	81 (S)
14	2-Py	28	13 (S)

^a Reaction conditions: 20 mol of Poly-**5a**, 140 mol% Ti(O-*i*-Pr)₄, 3.0 equiv. Et₂Zn, 0 °C, 24 h. ^b Isolated yields. ^c Determined by HPLC with a Chiralcel OD-H column.

氮原子离反应中性的距离较近导致手性催化剂表现出极差的对应选择性^[19], 产物 *ee* 值和收率均为最低(28% 和 13%, Entry 14). 从实验结果来看, 配体 **poly-5a** 对大部分芳香醛都体现出了较好的手性诱导作用.

1.2.3 Poly-5a 的回收重复利用

将回收的聚合物(1 g)溶于浓盐酸和二氯甲烷(15 mL)混合溶液中, 搅拌 1 h 后分出有机层, 将有机层倒入甲醇中沉淀出聚合物, 过滤收集滤渣并将其干燥后即得回收的 **poly-5a**. 将回收的聚合物 **poly-5a** 再次用于二乙基锌与 1-萘甲醛的不对称加成反应中, 结果列于表 3. 从表 3 中可以看出, **poly-5a** 被循环使用 6 次, 产物的产率只会稍稍降低但 *ee* 值几乎不变. 这说明回收的 **poly-5a** 的催化活性和对映选择性都没有明显的变化.

表 3 Poly-5a 的回收利用

Table 3 The recycling and reuse of poly-5a

Recycling time	Yield/%	<i>ee</i> /%
1	92	82
2	91	84
3	90	83
4	89	82
5	90	81
6	89	82

2 结论

将通过自由基聚合合成的聚[(*S*)-3-(4-乙基苄氧基)-2,2'-二羟基-1,1'-联萘](**poly-5a**)应用于芳香醛和二乙基锌的不对称加成反应中, 加成产物具有较好的对映选择性, *ee* 值最高可达 89%. **Poly-5a** 可以被回收利用且催化活性和对映选择性都没有明显降低.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

¹H NMR 和 ¹³C NMR 以 CDCl₃ 作溶剂, TMS 作内标在 Bruker 公司的 AV-400 核磁共振仪上测试; 气-质联用分析在 Agilent 7890A Gas Chromatograph 上测定; 比旋光度在 PerkinElmer Polarmeter model 341 上测试; 产品 *ee* 值经高效液相色谱分析: Dionex P680 HPLC, Chiralcel:emoji:OD (Daicel Chemical Ind., Ltd, 25 cm×0.46 cm), 流动相为正己烷和异丙醇, 手性柱 OD-H, 柱温 25 °C.

甲苯、四氢呋喃、*N,N*-二甲基甲酰胺为市售国产分析纯试剂, (*S*)-2,2'-二羟基-1,1'-联萘来自阿拉丁试剂公

司, 苯甲醛、对氯苯甲醛、对溴苯甲醛、3-甲氧基苯甲醛、2-甲氧基苯甲醛、1-萘甲醛 2-萘甲醛、苯丙醛、肉桂醛、对硝基苯甲醛、对甲基苯甲醛均购自阿拉丁试剂公司, 氯甲基苯乙烯购自安奈吉化学试剂公司, 其余常用试剂均为市售分析纯, 使用前均经过精制.

3.2 实验方法

3.2.1 (*S*)-3-(4-乙基苄氧基)-2,2'-二甲氧基甲氧基-1,1'-联萘的合成

在 0 °C 下, 往溶有(*S*)-3-羟基-2,2'-二甲氧基甲氧基-1,1'-联萘(1.95 g, 5 mmol)的 THF/DMF (1:1, 30 mL)溶液中分批加入 NaH (240 mg, 10 mmol), 加完后将反应混合物在 0 °C 搅拌 30 min. 往反应混合物中缓慢滴加对氯甲基苯乙烯(0.83 mL, 6 mmol), 滴加完后将反应混合物在室温下搅拌 24 h 后, 用 10 mL 水淬灭, 分出有机相, 水相用 CH₂Cl₂ 萃取(15 mL×2), 合并有机相并将其用无水 MgSO₄ 干燥. 将有机层过滤除去干燥剂后所得滤液蒸除溶剂所得剩余物经柱层析[洗脱剂: *V*(乙酸乙酯): *V*(石油醚)=1:10]分离得白色固体 **4a** (2.3 g, 收率 91%). m.p. 171.5~172.6 °C; [α]_D²⁵ -442.0 (*c* 1.0, THF); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.94 (d, *J*=9.0 Hz, 1H), 7.85 (d, *J*=8.1 Hz, 1H), 7.77 (d, *J*=8.1 Hz, 1H), 7.58 (d, *J*=9.0 Hz, 1H), 7.54~7.35 (m, 6H), 7.31~7.09 (m, 5H), 6.73 (dd, *J*=17.5, 11.0 Hz, 1H), 5.77 (d, *J*=17.6 Hz, 1H), 5.27~5.20 (m, 3H), 5.16 (d, *J*=6.8 Hz, 1H), 5.00 (d, *J*=6.8 Hz, 1H), 4.92 (d, *J*=5.4 Hz, 1H), 4.85 (d, *J*=5.5 Hz, 1H), 3.18 (s, 3H), 2.50 (s, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 152.94, 151.30, 144.72, 137.45, 136.49, 136.28, 134.16, 131.46, 129.71, 129.67, 129.09, 127.95, 127.80, 127.39, 126.77, 126.51, 125.99, 125.93, 125.42, 124.22, 124.15, 120.83, 116.82, 114.28, 108.64, 98.36, 95.10, 70.38, 56.11, 55.97; IR ν : 3308, 2973, 2924, 2358, 1623, 1442, 1304, 1010, 971 cm⁻¹; ESI MS *m/z*: 529 [M+Na]⁺ Anal. calcd for C₃₃H₃₀O₅ C 78.24, H 5.97; found C 78.21, H 5.96.

3.2.2 (*S*)-3-(4-乙基苄氧基)-2,2'-二羟基-1,1'-联萘的合成

在 0 °C 下, 将 2 mL 浓盐酸缓慢地滴加到(*S*)-3-(4-乙基苄氧基)-2,2'-二甲氧基甲氧基-1,1'-联萘(600 mg)的 THF (10 mL)溶液中, 滴加完后将反应混合物在 0 °C 下搅拌 24 h. 减压蒸馏除去四氢呋喃得残留物, 将残留物溶解于二氯甲烷(30 mL)中并将其用水洗涤(10 mL×3), 再用无水硫酸镁干燥后过滤. 滤液经减压蒸馏除去溶剂后所得残留物经柱层析[洗脱剂: *V*(乙酸乙酯): *V*(石油醚)=1:4]分离得淡黄色油状物 **5a** (550 mg, 收率 91%). [α]_D²⁵ -585.0 (*c* 1.0, THF); ¹H NMR (400

MHz, CDCl₃) δ : 7.93 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.87 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.78 (d, $J=7.3$ Hz, 1H), 7.50~7.46 (m, 4H), 7.42 (m, 1H), 7.39~7.31 (m, 3H), 7.25 (m, 1H), 7.21~7.12 (m, 3H), 6.78~6.69 (m, 1H), 6.06 (s, 1H), 5.80 (d, $J=17.6$ Hz, 1H), 5.33 (d, $J=9.9$ Hz, 3H), 4.98 (s, 1H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 151.60, 146.46, 144.90, 138.01, 136.29, 135.17, 133.49, 130.42, 129.27, 129.08, 128.32, 128.27, 127.16, 126.76, 126.71, 125.37, 124.75, 124.68, 124.63, 123.53, 117.66, 114.73, 113.55, 112.60, 108.51, 71.04; IR ν : 3499, 3054, 2359, 1709, 1619, 1596, 1508, 1405, 990 cm⁻¹; ESI MS m/z : 418 [M]⁺ Anal. calcd for C₂₉H₂₂O₃ C 83.23, H 5.30; found C 83.21, H 5.28.

3.2.3 Poly-4a 的合成

氮气氛围下, 将(S)-3-(4-乙基苄氧基)-2,2'-二羟基-1,1'-联萘(2.53 g, 5 mmol), AIBN (20.5 mg, 0.125 mmol)和甲苯(3 mL)的混合物在 75 °C 下反应 36 h. 将反应物倒入甲醇中(100 mL), 此时析出大量固体, 将其过滤, 收集滤渣并干燥后即得 poly-4a, (2.20 g, 收率 87%), $[\alpha]_{365}^{25} -328.0$ (c 1.0, THF), $M_n=12100$, PDI=1.55; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.79 (br), 7.13 (br), 6.49 (br), 4.90 (br), 2.99 (br), 2.35 (br), 1.36 (br); IR ν : 3508, 3059, 2972, 2359, 2342, 1597, 1406, 1114, 912 cm⁻¹.

3.2.4 Poly-5a 的合成

在 0 °C 下, 将 5 mL 浓盐酸缓慢滴加到 poly-4a (1 g) 的 THF (20 mL) 溶液中, 滴加完后将反应混合物在 0 °C 下反应 24 h. 将反应混合物减压蒸馏除去四氢呋喃得残留物, 将残留物溶解于二氯甲烷(50 mL)中, 分离出有机层, 有机相用饱和食盐水洗涤(10 mL×3). 将有机层过滤, 将滤液慢慢滴入大量的甲醇中, 边滴边搅拌, 不断有白色絮状物析出, 抽滤分离即得到聚合物. 将聚合物按上述方法在甲醇中沉降 3 次后干燥得 poly-5a (0.8 g, 产率 97%), $[\alpha]_{365}^{25} -0.628.0$ (c 1.0, THF), $M_n=9900$, PDI=1.67. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.70 (br), 7.15 (br), 6.47 (br), 5.03 (br); IR ν : 3506, 2971, 2923, 2360, 1597, 1342, 1112, 1065, 961 cm⁻¹.

3.2.5 醛和二乙基锌的不对称加成反应

氮气氛围下, 往溶有 poly-5a (83.4 mg, 0.2 mmol) 的二氯甲烷(3 mL)溶液中加入钛酸异丙酯(0.47 mL, 1.4 mmol), 将反应混合物在室温下搅拌 10 min 后, 往其中加入二乙基锌(3 mL, 1 mol/L in toluene, 3 mmol), 加完后将反应混合物在室温下搅拌 15 min 后降温至 0 °C 并缓慢加入相应的醛(1 mmol), 将反应混合物在 0 °C 下反

应 24 h. 往混合物中加入稀盐酸(2 mL, 1 mol/L)并将其过滤, 滤液经无水硫酸镁干燥后过滤浓缩得到粗产品. 粗产品经薄层色谱分离纯化得到纯的仲醇产物^[20~27].

辅助材料(Supporting Information) 化合物 4a, 5a, poly-4a, poly-5a 的核磁共振图谱和红外吸收图谱. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Yamago, S.; Furukawa, M.; Azuma, A.; Yoshida, J. I. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 3783.
- [2] Zhang, A. L.; Yu, Z. D.; Yang, N. F.; Yang, L. W. *Tetrahedron: Asymmetry* **2015**, 26, 173.
- [3] Rheiner, P. B.; Seebach, D. *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 3221.
- [4] Hu, Q. S.; Pugh, V.; Sabat, M.; Pu, L. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 7528.
- [5] Kollner, C.; Pugin, B.; Togni, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10274.
- [6] Arai, T.; Hu, Q. S.; Zheng, X. F.; Pu, L.; Sasai, H. *Org. Lett.* **2000**, 2, 4261.
- [7] Jayaprakash, D.; Sasai, H. *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, 12, 2589.
- [8] Zheng, L. S.; Song, T.; Xu, L. W. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, 34, 1255 (in Chinese). (郑龙生, 宋涛, 徐利文, 有机化学, **2014**, 34, 1255.)
- [9] Harada, T.; Kanda, K. *Org. Lett.* **2006**, 17, 3817.
- [10] Emilio, F. M.; Beatriz, M.; Miguel, Y. *Tetrahedron: Asymmetry* **2012**, 23, 789.
- [11] Yusuke, M.; Toshiro, H. *Angew. Chem.* **2008**, 120, 1104.
- [12] Yu, H. B.; Zheng, X. F.; Lin, Z. M.; Hu, Q. S.; Huang, W. S.; Pu, L. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 8149.
- [13] Chen, R. F.; Qian, C. T. *Tetrahedron* **2001**, 57, 9837.
- [14] Wang, H. M.; Wang, Z.; Ding, K. L. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 2200.
- [15] Lin, Y. M.; Fu, I. P.; Uang, B. J. *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, 12, 3217.
- [16] Fu, I. P.; Uang, B. J. *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, 12, 45.
- [17] Yang, F.; Wei, S. P.; Chen, C. A.; Xi, P. H.; Yang, L.; Lan, J. B.; Gau, H. M.; You, J. S. *Chem., Eur. J.* **2008**, 14, 2223.
- [18] Zhao, J. B.; Wu, N. J.; Zhang, S.; Xi, P. H.; Su, X. Y.; Lan, J. B.; You, J. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 8729.
- [19] Dai, W. M.; Zhu, H. J.; Hao, X. J. *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, 11, 2315.
- [20] Gou, S. H.; Judeh, Z. M. A. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 281.
- [21] Yang, X. W.; Sheng, J. H.; Da, C. S.; Wang, H. S.; Su, W.; Wang, R.; Chan, A. S. C. *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 295.
- [22] Sokeirik, Y. S.; Omote, M.; Sato, K.; Kamadaki, I.; Ando, A. *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, 17, 2654.
- [23] Priego, J.; Mancheno, O. G.; Cabrera, S.; Carretero, J. C. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 1346.
- [24] Tanaka, T.; Yasuda, Y.; Hayashi, M. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 7091.
- [25] Cabrera, S.; Carretero, J. C. *Chem. Commun.* **2001**, 2026.
- [26] Manabu, H.; Takashi, M.; Kazuaki, I. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 6474.
- [27] Zhang, A. L.; Liu, Y. L.; Yang, N. F.; Yang, L. W. *Tetrahedron: Asymmetry* **2014**, 24, 289.

(Li, L.; Lu, Z.)