C₃ 对称的新型单齿亚磷酸酯配体在不对称氢甲酰化和 1,4-共轭加成中的应用研究

邢爱萍^a 田 密^{a,b} 王来来^{*,a}

(^a 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室 兰州 730000)

(^b 中国科学院大学 北京 100039)

摘要 以(*R*)或(*S*)-H₈-BINOL 为配体骨架, 合成具有螺旋结构 C₃ 对称的六个新型单齿亚磷酸酯配体, 并将它们首次成功应用于 Rh(acac)(CO)₂ 催化苯乙烯的不对称氢甲酰化, 和 Cu(OTf)₂ 催化二乙基锌对链烯酮的不对称 1,4-共轭加成反应研究中. 在铑催化苯乙烯的不对称氢甲酰化反应中, 螺旋结构 C₃ 对称的单齿亚磷酸酯配体给出高的催化活性(转化率 93%)和支链醛/直链醛区域选择性(b/n=95/5), 和较低的对映选择性[28% *ee* (*R*)]. 在铜催化二乙基锌对链烯酮的不对称 1,4-共轭加成反应中, 以查尔酮为底物筛选配体, 优化反应条件; 在优化的反应条件下, 考察 11 种不同结构链状烯酮底物对反应的适应性; 以 Cu(OTf)₂ 作为催化剂前体, 乙醚为溶剂, 在 -20 °C, 配体(*R*)-**3** 中大位阻金刚烷基和(*R*)-H₈-联萘基团之间的空间结构匹配是获得 98% 分离产率和 72% (*R*) 对映选择性的关键因素, 产物绝对构型主要由配体结构中 H₈-联萘基团的构型决定. 研究结果证明 C₃ 对称的新型单齿亚磷酸酯配体在不对称氢甲酰化和 1,4-共轭加成反应中具有应用潜力.

关键词 不对称氢甲酰化和 1,4-共轭加成; 单齿亚磷酸酯配体; 铑和铜的络合物; 苯乙烯和链烯酮; 活性和对映选择性

Novel Chiral C₃-Symmetric Monophosphite Ligands: Synthesis and Catalytic Performance in Asymmetric Hydroformylation and 1,4-Conjugate Addition

Xing, Aiping^a Tian, Mi^{a,b} Wang, Lailai^{*,a}

(^a State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

(^b Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039)

Abstract A family of the novel chiral helical C₃-symmetric monophosphite ligands has been synthesized from axially chiral (*R*)- or (*S*)-H₈-BINOL and PCl₃. The performance of these ligands in asymmetric catalysis was evaluated by the Rh-catalyzed asymmetric hydroformylation of styrene, and the Cu-catalyzed asymmetric 1,4-conjugate addition of diethylzinc to acyclic enones. The catalytic hydroformylation of styrene gave rather high conversion (93%), high regioselectivity (b/n=95/5) and low enantioselectivity [28% *ee* (*R*)] using ligand (*R*)-**2** in tetrahydrofuran at room temperature. Under the optimal 1,4-conjugate addition of ZnEt₂ to chalcone **3a** conditions, eleven acyclic enones **4a**~**4k** were all converted smoothly to the 1,4-adducts with high enantiomeric excess. Using Cu(OTf)₂ as catalyst precursor and Et₂O as solvent at -20 °C, the structure of ligand (*R*)-**3** comprising a partially hydrogenated 2,2'-(1,1'-binaphthyl)-phosphite scaffold and an adamantyl moiety was key factor in improving catalytic activity and the enantioselectivity with up to 98% yield and 72% *ee* (*R*). The sense of enantiodiscrimination of the reaction was controlled by the configuration of the diaryl phosphite moieties.

Keywords asymmetric hydroformylation and 1,4-conjugate addition; monophosphite; the Rh- and Cu-complexes; styrene and acyclic enones; catalytic activity and enantioselectivity

* E-mail: wll@licp.cas.cn

Received April 11, 2016; revised June 29, 2016; published online August 22, 2016.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 20773147, 21073211, 21174155).

国家自然科学基金(Nos. 20773147, 21073211, 21174155)资助项目.

在过渡金属络合物催化的不对称反应中,设计合成催化剂是获得高活性和高对映选择性需要解决的关键科学问题,而催化剂中设计合成与底物匹配的手性配体是反应获得高活性和对映选择性的源泉.因此,设计合成简便易得、结构易于调变和化学性质相对稳定的配体是不对称催化反应研究追求的目标.2009年,Reetz等^[1]合成系列具有螺旋结构的 C_3 对称的单齿亚磷酸酯配体,配体合成仅需两步化学反应,起始原料手性联萘酚或联苯酚首先与羧酸氯发生单酰化反应合成单酯衍生物,然后与三氯化磷发生磷酸化合成目标产物.铑与该系列联萘酚衍生金刚烷基配体形成的络合物在催化高烯丙醇底物的不对称氢化中给出 98% *ee*.2014年,Pereira等^[2]将此类配体应用于苯乙烯的异烯烷基化中,获得 92% *ee*.到目前为止,具有螺旋结构的 C_3 对称的单齿亚磷酸酯配体在不对称氢甲酰化和 1,4-共轭加成反应中的应用研究尚未有文献报道.

不对称氢甲酰化反应以烯烃或其它烃类衍生物为底物,在氢气和一氧化碳的作用下,在烯烃分子中引入甲酰基,形成具有新的手性中心醛^[3],光学活性产物醛是重要的精细化工、医药和农药中间体.一直以来该反应研究进展相对较慢,还没有被工业界实际应用.其原因可能在于不对称氢甲酰化反应不仅要求较高活性、化学选择性、区域选择性,而且要求较高对映选择性^[4],已经见诸报道的不对称氢甲酰化络合物催化剂,大多数手性配体都是以供体磷原子为基础,而且手性磷配体绝大多数是双齿的;效果比较好的有手性双齿膦配体、手性膦-亚磷酸酯类配体和手性双齿亚磷酸酯配体等^[5];2004年,Ojima等将亚磷酸酯配体成功应用于底物 3-丁烯腈不对称氢甲酰化反应中(图 1),取得 96%区域选择性和 80%对映选择性,这是目前不对称氢甲酰化使用单齿磷配体获得的最高对映选择性.该结果与双齿磷配体在铑催化烯烃不对称氢甲酰化中取得区域和对映选择性的结果相比还有一定差别,但是它可以说明手性单齿磷配体在铑催化烯烃的不对称氢甲酰化反应中取得高对映选择性^[4].

图 1 应用于 3-丁烯腈不对称氢甲酰化的亚磷酸酯配体
Figure 1 Phosphoramidate ligand was applied in asymmetric hydroformylation of allyl cyanide

亲核试剂对 α,β -不饱和化合物的不对称共轭加成是形成 C—C 键的重要反应^[6-12].对于构建手性中心和合

成功能化分子是极其有用的反应,产物是各种生物活性化合物及其中间体,如麝香酮[(*R*)-Muscone]^[13],抗分支杆菌试剂 Erogorgiaene^[14],抗癌类药物 Clavularin B^[15],心血管病治疗药物 PGE1^[16],非竞争性阻滞剂神经毒素(—)-Pumiliotoxin C^[17],布洛芬[(+)-Ibuprofen]^[18]等.1993年,Alexakis等^[19]首次报道铜/膦(III)配体催化不对称 1,4-共轭加成反应.随后,许多手性磷配体相继被设计合成,如手性亚膦酰胺配体^[12,20-22]、手性亚磷酸酯配体^[23-25]和手性 P, N 配体^[26-27],并成功应用于该反应研究中,获得高活性和优秀的对映选择性.

在配体设计和合成过程中,引入 H_8 -联萘基团以取代已有联萘酚骨架,可以改变配体的电子和空间效应,进而影响不对称催化反应的活性和对映选择性.事实上,通过联萘酚催化加氢可以方便地合成 H_8 -联萘酚, H_8 -联萘酚比联萘酚有更大的二面角和富电子特性.本论文以手性 H_8 -联萘酚为反应物,设计和合成系列具有螺旋结构的 C_3 对称的新型手性单齿亚磷酸酯配体(*R*)-1, (*S*)-1, (*R*)-2, (*S*)-2, (*R*)-3 和 (*S*)-3, 如 Scheme 1 所示,并将其成功应用于铑催化苯乙烯的不对称氢甲酰化和铜催化二乙基锌对链烯酮的不对称 1,4-共轭加成反应研究中.

1 结果与讨论

1.1 螺旋结构 C_3 对称的单齿亚磷酸酯配体合成

按照文献[28]合成单齿亚磷酸酯配体(*R*)-1, (*S*)-1, (*R*)-2, (*S*)-2, (*R*)-3 和 (*S*)-3, 并测试熔点和比旋光度,进行了 ³¹P NMR, ¹H NMR, ¹³C NMR, HRMS 表征.在配体合成过程中柱层析时并未氮气保护,所用洗脱剂乙酸乙酯和石油醚都没有进行脱水处理.因此,该系列配体在制备过程不论固体形态,或溶解于溶剂中,对氧和水其化学性质都比较稳定.

1.2 螺旋结构 C_3 对称的单齿亚磷酸酯配体在不对称催化反应中的应用

1.2.1 铑催化苯乙烯不对称氢甲酰化

首先采用配体(*R*)-2(图 2),以 Rh(acac)(CO)₂ 为催化剂前体,苯乙烯为底物,甲苯为溶剂,在合成气 CO/H₂ 压力为 4.0 MPa,室温条件下开展不对称氢甲酰化反应研究,反应 20 h.苯乙烯转化率 93%, b/n 为 98/2,对映选择性为 10% (*R*) (表 1, Entry 1); 缩短反应时间至 10 h.苯乙烯转化率仍为 93%, b/n 降低至 94/6,对映选择性升至 21% (*R*) (表 1, Entry 2); 以四氢呋喃(THF)为溶剂,发现随着反应时间延长,底物的转化率升高, b/n 没有变化,产物的 *ee* 值降低(表 1, Entries 3 和 4),与在甲苯为溶剂中的一致.采用不同溶剂 CH₂Cl₂, *t*-BuOMe, Hexane 和 Ether,进一步考察了溶剂对反应的影响,结果表明溶

图式 1 螺旋结构的 C₃ 对称的单齿亚磷酸酯配体的合成Scheme 1 Synthesis of helical C₃-symmetric monophosphite ligands

剂对产物醛的区域选择性和对映选择性影响不是很大,各溶剂中产物的 b/n 都在 92/8 到 95/5 之间, *ee* 值为 17%~28%,但是催化剂的活性受溶剂影响很明显,在正己烷中活性最好,在正丁基甲基醚中最差(表 1, Entries 5~8)。在采用配体(R)-2 优化的反应条件下,分别尝试配体(R)-1 和(R)-3,实验结果相比较,发现配体(R)-2 的催化效果最好(表 1, Entries 9 和 10)。综上所述,在铑催化苯乙烯的不对称氢甲酰化反应中,螺旋结构 C₃ 对称的单齿亚磷酸酯配体给出较高化学转化率和支链醛/直链醛选择性,低的 *ee* 值。

表 1 铑催化苯乙烯不对称氢甲酰化^a

Table 1 Rh-catalyzed asymmetric hydroformylation of styrene

Entry	Ligand	Solvent	t/h	Conv./%	b/n	ee/%	Config.
1	(R)-2	Toluene	20	93	98/2	10	<i>R</i>
2	(R)-2	Toluene	10	93	94/6	21	<i>R</i>
3	(R)-2	THF	20	95	95/5	8	<i>R</i>
4	(R)-2	THF	10	93	95/5	28	<i>R</i>
5	(R)-2	CH ₂ Cl ₂	10	78	95/5	17	<i>R</i>
6	(R)-2	<i>t</i> -BuOMe	10	27.5	92/8	25	<i>R</i>
7	(R)-2	Hexane	10	97	95/5	20	<i>R</i>
8	(R)-2	Ether	10	95	93/7	19	<i>R</i>
9	(R)-3	Toluene	10	6	96/4	9	<i>R</i>
10	(R)-1	Toluene	10	98	93/7	5	<i>R</i>

^a Reaction conditions: Rh(acac)(CO)₂ (0.54 mol%), ligands (1.6 mol%, 5.7 × 10⁻³ mmol), solvent (0.5 mL), styrene (40 μL), CO (2.0 MPa), H₂ (2.0 MPa), room temperature.

1.2.2 铜催化二乙基锌对查尔酮的不对称 1,4-共轭加成反应

基于文献报道的研究结果^[12,20~21],以 Cu(OTf)₂ 为铜催化前体,分别与配体(R)-1, (S)-1, (R)-2, (S)-2, (R)-3 和(S)-3(图 2)原位形成络合物催化剂,于 0 °C 下在乙醚中进行二乙基锌对查尔酮的不对称 1,4-共轭加成反应,考察不同配体的手性诱导能力,实验结果列于表 2。具有小位阻甲基取代基的配体(R)-1 给出 96%收率和 26% *ee* (*R*)(表 2, Entry 1);配体(S)-1 的 H₈-联萘基团构型与(R)-1 的相反,给出 87%的收率和 21% *ee* (*S*)(表 2, Entry 2)。取代基为苯基的配体(R)-2 和(S)-2 分别获得 45% *ee* (*R*)和 44% *ee* (*S*)(表 2, Entries 3 和 4),与配体 1 相比,取代基位阻加大时,对映选择性随之提高。当引入大位阻金刚烷基时,对映选择性提高到 60%(表 2, Entry 5)。配体筛选研究结果表明,具有大位阻金刚烷基的配体可给出高收率和对映选择性。具有相同取代基的配体(R)-3 与配体(S)-3 相比较,(R)-3 给出更高的对映选择性。在配体(R)-3 结构中,大位阻金刚烷基和 H₈-联萘基团之间立体结构匹配可能是获得高对映选择性的关键因素,产物绝对构型主要由配体结构中 H₈-联萘基团的构型决定。

考察不同铜催化前体对反应的影响,结果列于表 3。在所尝试的前体中, CuF₂, CuCl, CuCl₂, CuBr, CuBr₂, Cu(OAc)₂·H₂O, CuTc, Cu(acac)₂, Cu(OTf)₂ 和(CuOTf)₂·C₆H₆ 分别作为铜催化前体,给出好到优秀的分离收率,对映选择性没有明显的差异(表 3, Entries 1~5 和 8~12); CuI 和 CuSO₄·5H₂O 给出较低收率(表 3, Entries 6~7)。实验结果表明无机铜盐中阴离子是氟、氯和溴时给出相当的对映选择性(表 3, Entries 1~5), CuI 给出较低

表 2 铜催化二乙基锌对查尔酮的不对称 1,4-共轭加成反应^a
Table 2 Cu-catalyzed asymmetric 1,4-addition of Et₂Zn to chalcone

Entry	Ligand	Yield ^b /%	ee/%	Config.
1	(<i>R</i>)- 1	96	26	<i>R</i>
2	(<i>S</i>)- 1	87	21	<i>S</i>
3	(<i>R</i>)- 2	90	45	<i>R</i>
4	(<i>S</i>)- 2	82	44	<i>S</i>
5	(<i>R</i>)- 3	95	60	<i>R</i>
6	(<i>S</i>)- 3	80	47	<i>S</i>

^a Reaction conditions: Cu(OTf)₂ (2 mol%), ligand (4 mol%, 0.01 mmol), Et₂Zn (1.0 mol/L in hexane, 0.6 mmol), chalcone (0.25 mmol), ether (4 mL), 0 °C, 4 h. ^b Yield of the isolated product.

的对映选择性(表 3, Entry 6). 含结晶水的铜盐获得中等的对映选择性(表 3, Entries 7~8). 研究结果证明 Cu(OTf)₂ 是较为适宜的催化前体.

表 3 二乙基锌对查尔酮的 1,4-共轭加成反应中铜催化前体的影响^a
Table 3 Effect of copper catalytic precursor on the asymmetric 1,4-conjugate addition of Et₂Zn to chalcone

Entry	Cu precursor	Yield ^b /%	ee/%	Config.
1	CuF ₂	79	44	<i>R</i>
2	CuCl	90	46	<i>R</i>
3	CuCl ₂	91	46	<i>R</i>
4	CuBr	81	47	<i>R</i>
5	CuBr ₂	85	56	<i>R</i>
6	CuI	42	27	<i>R</i>
7	CuSO ₄ ·5H ₂ O	54	37	<i>R</i>
8	Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O	83	47	<i>R</i>
9	CuTc	86	50	<i>R</i>
10	Cu(acac) ₂	79	48	<i>R</i>
11	Cu(OTf) ₂	95	60	<i>R</i>
12	(CuOTf) ₂ ·C ₆ H ₆	76	46	<i>R</i>

^a Reaction conditions: Cu salts (2 mol%), (*R*)-**3** (4 mol%, 0.01 mmol), Et₂Zn (1.0 mol/L in hexane, 0.6 mmol), chalcone (0.25 mmol), ether (4 mL), 0 °C, 4 h.

使用 Cu(OTf)₂ 和配体(*R*)-**3** 原位生成的络合物作催化剂, 以查尔酮为反应底物, 考察溶剂和温度对反应的影响, 研究结果列于表 4. 从表 4 的结果可以看出, 在二氯甲烷中, 获得非常低的对映选择性, 仅为 3% *ee* (表 4, Entry 1). 分别在甲苯、四氢呋喃和 1,4-二氧六环中进行反应时, 给出低的收率和对映选择性(表 4, Entries 2~4). 反应在乙醚中进行时, 催化剂表现出高活性和中等手性诱导能力(表 4, Entry 5). 反应温度对反应有明显的影响. 升高温度时, 对映选择性明显降低(表 4, Entry 6);

降低温度时, 对映选择性有所升高, 在 -20 °C 时, 对映选择性升至 67%(表 4, Entry 8), 再降低反应温度, 对映选择性保持不变(表 4, Entry 9). 因此, 对于该系列配体, 选定乙醚为溶剂, 反应在 -20 °C 进行.

表 4 二乙基锌对查尔酮的 1,4-共轭加成反应中溶剂和温度的影响^a
Table 4 Effect of solvents and temperature on the 1,4-conjugate addition Et₂Zn to chalcone

Entry	Solvent	T/°C	t/h	Yield/%	ee/%	Config.
1	CH ₂ Cl ₂	0	4	49	3	<i>R</i>
2	Toluene	0	6	24	35	<i>R</i>
3	THF	0	4	31	28	<i>R</i>
4	1,4-Dioxane	0	8	35	33	<i>R</i>
5	Et ₂ O	0	4	95	60	<i>R</i>
6	Et ₂ O	rt	4	87	40	<i>R</i>
7	Et ₂ O	-10	4	80	61	<i>R</i>
8	Et ₂ O	-20	4	90	67	<i>R</i>
9	Et ₂ O	-40	12	92	67	<i>R</i>

^a Reaction conditions: Cu(OTf)₂ (2 mol%), (*R*)-**3** (4 mol%, 0.01 mmol), Et₂Zn (1.0 mol/L in hexane, 0.6 mmol), chalcone (0.25 mmol), solvent (4 mL).

按照文献[28]方法合成不同链状烯酮底物 **4a**~**4k**. 在上述优化条件下, 选择 Cu(OTf)₂ 作为催化剂前体, (*R*)-**3** 作为手性配体, 乙醚为溶剂, 在 -20 °C, 考察二乙基锌对不同链状烯酮底物的适应性, 不对称催化反应结果列于表 5. 从表 5 的结果可以看出, 靠近双键的苯环上甲基取代基在邻位时, 对映选择性为 43%(表 5, Entry 2); 在间位和对位时, 对映选择性有所提高(表 5, Entries 3 和 4). 底物靠近双键处是苯环时, 苯环上对位是供电子基比对位是吸电子基的底物给出对映选择性高(表 5, Entries 4~7); 底物靠近双键处是杂环呋喃基时, 获得中等的对映选择性(表 5, Entry 8); 底物的靠近羰基的苯环对位上不管是供电子基还是吸电子基, 均能获得 70~72% 的对映选择性(表 5, Entries 9~11).

2 结论

总之, 以轴手性的 H₈-联萘酚为起始物, 合成系列具有螺旋结构的 C₃ 对称的新型手性单齿亚磷酸酯配体, 该系列配体不论固体形态, 或溶解于溶剂中, 对氧和水其化学性质都比较稳定. 并将其成功应用于铈催化苯乙烯的不对称氢甲酰化反应中, 给出较高化学转化率和支链醛/直链醛选择性, 低的 *ee* 值. 将其应用于铜催化二乙基锌对不同链烯酮的不对称 1,4-共轭加成反应中, 产物的 *ee* 值高达 72%. 研究结果证明 C₃ 对称的新型单齿亚磷酸酯配体在不对称氢甲酰化和 1,4-共轭加成反应中具有应用潜力, 这些配体在其他不对称催化反应中的应

表 5 底物链烯酮在铜催化不对称 1,4-共轭加成反应中的适应性^aTable 5 Cu-catalyzed enantioselective 1,4-conjugate addition of Et₂Zn to acyclic enones

Entry	Substrate	R ¹	R ²	t/h	Yield/%	ee/%	Config.
1	4a	Ph	Ph	4	90	67	<i>R</i>
2	4b	<i>o</i> -MeC ₆ H ₄	Ph	4	95	43	<i>S</i>
3	4c	<i>m</i> -MeC ₆ H ₄	Ph	4	97	68	<i>R</i>
4	4d	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄	Ph	4	93	69	<i>R</i>
5	4e	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	Ph	4	97	69	<i>R</i>
6	4f	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	Ph	4	96	58	<i>R</i>
7	4g	<i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄	Ph	4	95	56	<i>R</i>
8	4h	2-Furyl	Ph	12	81	56	+
9	4i	Ph	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	8	86	72	<i>R</i>
10	4j	Ph	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	4	98	71	<i>R</i>
11	4k	Ph	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄	10	89	70	—

^a Reaction conditions: Cu(OTf)₂ (2 mol%), (R)-3 (4 mol%, 0.01 mmol), Et₂Zn (1.0 mol/L in hexane, 0.6 mmol), acyclic enone (0.25 mmol), ether (4 mL), -20 °C.

用有待于进一步拓展。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

4-二甲基氨基吡啶(DMAP)、金刚烷酰氯、Cu(OTf)₂和(CuOTf)₂·C₆H₆是Acros公司试剂;二乙基锌(1.0 mol/L正己烷溶液)为Sigma-Aldrich试剂;上述试剂购买后未作纯化处理。其余均为国产分析纯试剂。正己烷、甲苯、三乙胺、乙醚和THF使用前在氮气气氛,钠回流,二苯甲酮检测;二氯甲烷在氮气气氛CaH₂回流;三氯化磷经过蒸馏处理。

X-4型数字显示显微熔点测定仪,使用前未经校正;Bruker AM 400 M核磁共振仪;PerkinElmer旋光仪,Model 341 LC;Bruker Daltonics micro TOF-Q^{II}或IonSpect 4.7 TESLA FTMS HRMS (MALDI)。上分GC 112A气相色谱仪和6000 Sevies GC型气相色谱仪,FID检测器,转化率和产率测定采用SE-30 (50 m×0.25 mm I.D.),手性气相色谱柱BETA DEX 225 (30 m×0.25 mm×0.25 μm)用于测定不对称氢甲酰化反应对映选择性。Waters 1525 HPLC, Daicel Chiralcel AD-H (25 cm×4.6 mm I.D.)用于测定不对称1,4-共轭加成反应对映选择性。

3.2 实验方法

3.2.1 手性单齿亚磷酸酯配体的合成

休朗克瓶中加入(R)-H₈-BINOL (5 mmol, 1.472 g), DMAP (0.05 mmol, 6.1 mg), THF (20 mL)和NEt₃ (6.5 mmol, 0.9 mL),冷却到-5 °C,将乙酸酐(5 mmol, 0.47 mL)的10 mL THF溶液逐滴缓慢加入到上述体系中,滴加结束后,于室温反应1 h,5 mL水淬灭反应,混合物用

乙酸乙酯萃取(10 mL×3),合并有机相,用饱和NaHCO₃溶液,饱和食盐水洗涤,无水硫酸钠干燥,过滤。粗产品经柱层析分离[洗脱液:V(乙酸乙酯):V(石油醚)=1/10],得到乙酰化衍生物,白色固体,收率为95%。

休朗克瓶中加入以上所得乙酰化衍生物(1.705 mmol, 559.9 mg)和DMAP (0.05 mmol, 6.1 mg),氮气气氛,加入20 mL四氢呋喃,搅拌使固体完全溶解,再加入三乙胺(2.045 mmol, 0.28 mL),将溶液冷却至0 °C。缓慢逐滴加入三氯化磷(0.565 mmol, 49 μL),滴加结束后,于室温反应24 h。10 mL水淬灭反应,混合物用乙酸乙酯萃取(10 mL×3),合并有机相,用饱和NaHCO₃溶液,饱和食盐水洗涤,无水硫酸钠干燥,过滤。粗产品经柱层析分离[洗脱液:V(乙酸乙酯):V(石油醚)=1/20]得到498.1 mg三[(R)-H₈-联萘甲酯]亚磷酸酯配体[(R)-1],收率为85%。m.p. 117~118 °C; [α]_D²⁰ -46.5 (c 0.27, CH₂Cl₂); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.19~7.03 (m, 1H), 7.02~6.96 (m, 2H), 6.89 (d, J=6.2 Hz, 1H), 6.78 (d, J=8.4 Hz, 1H), 6.60 (dd, J=8.6, 3.2 Hz, 4H), 6.17 (d, J=8.2 Hz, 3H), 2.85~2.67 (m, 24H), 1.91 (s, 3H), 1.85 (s, 3H), 1.78 (s, 3H), 1.75~1.47 (m, 24H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 169.39, 146.31, 137.07, 136.54, 135.23, 134.86, 132.25, 130.40, 129.91, 129.60, 129.37, 128.99, 119.63, 113.84, 29.61, 29.51, 27.01, 23.08, 23.00, 22.79, 22.66, 20.53; ³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃) δ: 131.86。HRMS (ESI) calcd for C₆₆H₆₉NaO₃P (M + Na)⁺ 1059.4571, found 1059.4591。

亚磷酸酯配体(S)-1, (R)-2, (S)-2, (R)-3和(S)-3的合成与配体(R)-1相似。

三[(*S*)-H₈-联萘甲酯]亚磷酸酯配体(*S*)-1: 收率 81%. m.p. 123~124 °C; $[\alpha]_D^{20} + 116.8$ (c 0.31, CH₂Cl₂); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.16~7.03 (m, 4H), 7.01~6.97 (m, 1H), 6.89 (ddd, $J=12.0, 8.4, 4.0$ Hz, 3H), 6.77 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 6.59 (dd, $J=8.4, 2.8$ Hz, 2H), 6.17 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 2.85~2.63 (m, 12H), 2.37~1.98 (m, 12H), 1.91 (s, 3H), 1.85 (s, 3H), 1.78 (s, 3H), 1.75~1.43 (m, 24H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 169.41, 146.30, 136.98, 136.53, 135.23, 135.05, 132.25, 130.41, 129.60, 129.47, 129.26, 128.99, 119.58, 113.84, 29.62, 29.52, 27.04, 23.12, 22.93, 22.81, 22.67, 20.46; ³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃) δ : 131.88; HRMS (ESI) calcd for C₆₆H₆₉NaO₉P (M+Na)⁺ 1059.4571, found 1059.4587.

三[(*R*)-H₈-联萘苯酯]亚磷酸酯配体(*R*)-2: 收率 86%. m.p. 176~177 °C; $[\alpha]_D^{20} - 21.1$ (c 0.23, CH₂Cl₂); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.86~7.82 (m, 2H), 7.74~7.70 (m, 1H), 7.67 (dd, $J=8.4, 1.4$ Hz, 1H), 7.62 (dd, $J=8.2, 1.0$ Hz, 4H), 7.54~7.48 (m, 2H), 7.38~7.19 (m, 4H), 7.18~6.97 (m, 5H), 6.89~6.77 (m, 2H), 6.69 (d, $J=8.2$ Hz, 1H), 6.64~6.51 (m, 3H), 6.31 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 2.90~2.75 (m, 6H), 2.74~2.55 (m, 9H), 2.55~2.34 (m, 6H), 2.32~2.01 (m, 3H), 1.76~1.53 (m, 24H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 164.87, 152.61, 146.26, 138.51, 137.10, 136.49, 134.84, 133.36, 132.80, 132.43, 130.45, 129.87, 129.47, 129.03, 128.03, 119.53, 113.75, 29.65, 29.41, 27.39, 26.95, 23.16, 23.04, 22.85, 22.68; ³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃) δ : 132.40; HRMS (ESI) calcd for C₈₁H₇₅NaO₉P (M+Na)⁺ 1245.5041, found 1245.5061.

三[(*S*)-H₈-联萘苯酯]亚磷酸酯配体(*S*)-2: 收率 89%. m.p. 185~186; $[\alpha]_D^{20} + 46.1$ (c 0.25, CH₂Cl₂); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.86~7.82 (m, 2H), 7.74~7.70 (m, 1H), 7.69~7.66 (m, 1H), 7.62 (d, $J=1.4$ Hz, 4H), 7.54~7.49 (m, 1H), 7.47~7.40 (m, 1H), 7.38~7.32 (m, 3H), 7.22 (dd, $J=7.8, 2.8$ Hz, 2H), 7.13 (dd, $J=7.2, 4.4$ Hz, 5H), 7.00 (dd, $J=11.8, 5.8$ Hz, 1H), 6.86 (dd, $J=8.4, 4.4$ Hz, 2H), 6.79 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 6.69 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 6.59 (dd, $J=17.6, 6.8$ Hz, 1H), 6.37~6.33 (m, 1H), 2.89~2.80 (m, 6H), 2.70~2.60 (m, 12H), 2.45~2.33 (m, 4H), 2.21~2.17 (m, 2H), 1.80~1.64 (m, 24H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 164.95, 146.49, 146.26, 137.10, 136.49, 134.84, 132.80, 132.43, 129.87, 129.58, 129.46, 129.40, 129.03, 128.03, 127.08, 119.53, 29.64, 29.40, 27.39, 27.14, 23.04, 22.93, 22.85, 22.68; ³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃) δ : 132.46; HRMS (ESI) calcd for C₈₁H₇₅NaO₉P (M+Na)⁺ 1245.5041, found 1245.5065.

三[(*R*)-H₈-联萘金刚烷酯]亚磷酸酯配体(*R*)-3: 收率 80%. m.p. 149~150; $[\alpha]_D^{20} - 15.3$ (c 0.26, CH₂Cl₂); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.06 (d, $J=8.4$ Hz, 3H), 6.91 (d, $J=8.2$ Hz, 3H), 6.55 (d, $J=8.4$ Hz, 3H), 6.15 (t, $J=9.8$ Hz, 3H), 2.74 (dd, $J=16.6, 6.2$ Hz, 6H), 2.65~2.55 (m, 6H), 2.19 (dd, $J=10.8, 6.4$ Hz, 6H), 2.04~1.95 (m, 6H), 1.84 (s, 9H), 1.59~1.51 (m, 60H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 175.88, 146.48, 146.29, 136.79, 136.35, 134.57, 132.33, 129.53, 129.47, 128.91, 127.31, 119.82, 118.80, 40.62, 38.22, 36.41, 29.65, 29.55, 27.82, 27.79, 26.98, 23.20, 23.09, 22.73, 22.58; ³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃) δ : 133.16; HRMS (ESI) calcd for C₉₃H₁₀₅NaO₉P (M+H)⁺ 1419.7388, found 1419.7380.

三[(*S*)-H₈-联萘金刚烷酯]亚磷酸酯配体(*S*)-3: 收率 80%. m.p. 158~159; $[\alpha]_D^{20} + 11.1$ (c 0.32, CH₂Cl₂); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.06 (d, $J=8.4$ Hz, 3H), 6.90 (t, $J=6.8$ Hz, 3H), 6.55 (d, $J=8.4$ Hz, 3H), 6.14 (d, $J=8.2$ Hz, 3H), 2.74 (dd, $J=17.0, 6.8$ Hz, 6H), 2.62 (ddd, $J=16.4, 11.2, 5.8$ Hz, 6H), 2.22~2.14 (m, 6H), 2.05 (ddd, $J=18.8, 12.2, 6.2$ Hz, 6H), 1.84 (s, 9H), 1.62~1.49 (m, 60H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 175.85, 146.49, 146.31, 136.79, 136.35, 134.56, 132.32, 129.54, 129.47, 128.91, 127.28, 119.82, 118.81, 40.62, 38.23, 36.42, 29.65, 29.56, 27.83, 27.80, 26.98, 23.20, 23.10, 22.73, 22.58; ³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃) δ : 133.15; HRMS (ESI) calcd for C₉₃H₁₀₅NaO₉P (M+H)⁺ 1419.7388, found 1419.7367.

3.2.2 氢甲酰化反应通用方法

氮气气氛下, 将 Rh(acac)(CO)₂ (0.5 mg, 1.9×10^{-3} mmol)、手性亚磷酸酯配体(5.7×10^{-3} mmol)置于装有搅拌子的 10 mL 反应管中, 加入 0.5 mL 溶剂. 在室温下搅拌 30 min 后, 加入苯乙烯(40 μ L, 0.376 mmol), 然后将反应管放入高压反应釜内, 再通入合成气 CO/H₂(体积比 1:1)至 4.0 MPa, 在室温下, 设定时间反应. 反应结束后, 放出剩余合成气, 打开反应釜, 快速柱层析分离, 气相色谱分析底物转化率、产物的 b/n 和对映选择性.

3.2.3 链烯酮不对称 1,4-共轭加成反应的通用方法

在氮气气氛下, 铜盐(0.005 mmol)和配体(0.01 mmol)置于装有搅拌子的 10 mL 反应管中, 加入 4 mL 溶剂, 在室温下搅拌 1 h, 原位生成铜/配体络合物催化剂. 在设定温度, 向该溶液中加入链烯酮(0.25 mmol), 搅拌 10 min, 滴加二乙基锌(1.0 mol/L in hexane, 0.6 mmol), 在设定时间下反应. 反应结束后, 加入 2 mL 蒸馏水和 2 mL 稀盐酸溶液(2.0 mol/L)淬灭反应, 用乙酸乙酯萃取(5 mL $\times$ 3). 合并有机相, 依次用饱和 NaHCO₃ 溶液、饱和食盐水洗涤, 无水 Na₂SO₄ 干燥, 过滤, 浓缩, 柱层析分

离, 液相色谱分析产物的对映选择性.

1,3-二苯基-1-戊酮(**5a**): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.92~7.84 (m, 2H), 7.55~7.51 (m, 1H), 7.46~7.40 (m, 2H), 7.31~7.15 (m, 5H), 3.31~3.21 (m, 3H), 1.85~1.76 (m, 1H), 1.70~1.57 (m, 1H), 0.80 (t, $J=7.4$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 199.23, 144.72, 137.35, 132.96, 128.51, 128.40, 127.63, 126.34, 45.62, 43.01, 29.22, 12.11; HPLC: Daicel Chiralcel AD-H (25 cm $\times$ 4.6 mm I.D.), $V(\text{Hexane}) : V(i\text{-PrOH})=95/5$, flow rate=0.5 mL/min at 20 $^\circ\text{C}$, detected at 254 nm, $t_R=13.8$ min (R), $t_S=11.4$ (S).

1-苯基-3-*o*-甲基苯基-1-戊酮(**5b**): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.92~7.87 (m, 2H), 7.56~7.50 (m, 1H), 7.46~7.41 (m, 2H), 7.22~7.03 (m, 4H), 3.69~3.57 (m, 1H), 3.31~3.20 (m, 2H), 2.39 (s, 3H), 1.86~1.57 (m, 2H), 0.80 (t, $J=7.4$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 199.50, 143.23, 137.51, 136.54, 133.11, 130.56, 128.73, 128.26, 126.41, 126.03, 125.88, 45.69, 37.53, 29.61, 20.12, 12.15; HPLC: Daicel Chiralcel AD-H (25 cm $\times$ 4.6 mm I.D.), $V(\text{Hexane}) : V(i\text{-PrOH})=98/2$, flow rate=1.0 mL/min at 25 $^\circ\text{C}$, detected at 254 nm, $t_R=5.7$ min (R), $t_S=7.1$ min (S).

1-苯基-3-*m*-甲基苯基-1-戊酮(**5c**): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.93~7.91 (m, 2H), 7.56~7.51 (m, 1H), 7.46~7.39 (m, 2H), 7.21~6.81 (m, 4H), 3.32~3.15 (m, 3H), 2.36 (s, 3H), 1.84~1.60 (m, 2H), 0.80 (t, $J=7.6$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 199.53, 144.91, 138.11, 137.66, 133.15, 128.82, 128.76, 128.53, 128.35, 127.22, 124.84, 45.91, 43.23, 29.52, 21.72, 12.41; HPLC: Daicel Chiralcel AD-H (25 cm $\times$ 4.6 mm I.D.), $V(\text{Hexane}) : V(i\text{-PrOH})=98/2$, flow rate=1.0 mL/min at 25 $^\circ\text{C}$, detected at 254 nm, $t_R=7.0$ min (R), $t_S=6.0$ min (S).

1-甲基-3-*p*-甲基苯基-1-戊酮(**5d**): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.94~7.88 (m, 2H), 7.58~7.51 (m, 1H), 7.45~7.39 (m, 2H), 7.18~7.06 (m, 4H), 3.34~3.17 (m, 3H), 2.36 (s, 3H), 1.85~1.61 (m, 2H), 0.80 (t, $J=7.4$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 199.52, 141.81, 137.55, 135.92, 133.18, 129.37, 128.75, 128.32, 127.78, 45.92, 42.81, 29.43, 21.22, 12.35; HPLC: Daicel Chiralcel AD-H (25 cm $\times$ 4.6 mm I.D.), $V(\text{Hexane}) : V(i\text{-PrOH})=95/5$, flow rate=0.5 mL/min at 25 $^\circ\text{C}$, detected at 254 nm, $t_R=14.5$ min (R), $t_S=10.8$ min (S).

3-(4-甲氧苯基)-1-苯基-1-戊酮(**5e**): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.90~7.86 (m, 2H), 7.57~7.50 (m, 1H),

7.46~7.39 (m, 2H), 7.15~7.10 (m, 2H), 6.85~6.81 (m, 2H), 3.77 (s, 3H), 3.30~3.15 (m, 3H), 1.83~1.58 (m, 2H), 0.80 (t, $J=7.4$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 199.43, 157.91, 137.33, 136.72, 132.95, 128.56, 128.41, 128.16, 113.87, 55.21, 45.84, 42.33, 29.37, 12.12; HPLC: Daicel Chiralcel AD-H (25 cm $\times$ 4.6 mm I.D.), $V(\text{Hexane}) : V(i\text{-PrOH})=95/5$, flow rate=0.5 mL/min at 25 $^\circ\text{C}$, detected at 254 nm, $t_R=22.5$ min (R), $t_S=15.4$ min (S).

3-(4-氯苯基)-1-苯基-1-戊酮(**5f**): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.88 (d, $J=7.2$ Hz, 2H), 7.56 (d, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.44 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.23 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 7.14 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 3.24 (s, 3H), 1.82~1.74 (m, 1H), 1.64~1.57 (m, 1H), 0.80 (t, $J=7.6$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 198.81, 143.13, 137.12, 133.02, 131.94, 129.02, 128.65, 128.57, 128.02, 45.48, 42.42, 29.29, 12.03; HPLC: Daicel Chiralcel AD-H (25 cm $\times$ 4.6 mm I.D.), $V(\text{Hexane}) : V(i\text{-PrOH})=95/5$, flow rate=0.5 mL/min at 25 $^\circ\text{C}$, detected at 254 nm, $t_R=16.6$ min (R), $t_S=12.1$ min (S).

3-4-(三氟甲基苯基)-1-苯基-1-戊酮(**5g**): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.90 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.52 (t, $J=6.8$ Hz, 3H), 7.41 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.35 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 3.34~3.28 (m, 3H), 1.69~1.64 (m, 1H), 1.84~1.78 (m, 1H), 0.81 (t, $J=7.2$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 198.33, 148.91, 136.90, 133.02, 128.81, 128.55, 127.93, 125.24, 122.91, 44.90, 42.66, 29.01, 11.84. HPLC: Daicel Chiralcel AD-H (25 cm $\times$ 4.6 mm I.D.), $V(\text{Hexane}) : V(i\text{-PrOH})=95/5$, flow rate=0.5 mL/min at 25 $^\circ\text{C}$, detected at 254 nm, $t_R=13.0$ min (R), $t_S=10.0$ min (S).

3-(2-呋喃基)-1-苯基-1-戊酮(**5h**): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.93 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.56~7.44 (m, 3H), 7.26 (s, 1H), 6.23 (t, $J=3.8$ Hz, 1H), 6.01 (d, $J=3.2$ Hz, 1H), 3.45~3.34 (m, 2H), 3.19~3.12 (m, 1H), 1.74~1.63 (m, 2H), 0.88 (t, $J=7.4$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 198.86, 157.51, 140.93, 137.12, 132.91, 128.56, 128.02, 109.95, 105.38, 42.61, 36.28, 26.92, 11.78; HPLC: Daicel Chiralcel AD-H (25 cm $\times$ 4.6 mm I.D.), $V(\text{Hexane}) : V(i\text{-PrOH})=95/5$, flow rate=0.5 mL/min at 25 $^\circ\text{C}$, detected at 254 nm, $t_R=10.4$ min, $t_S=12.1$ min.

1-(4-甲氧苯基)-3-苯基-1-戊酮(**5i**): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.90~7.88 (d, $J=12.2$ Hz, 2H), 7.31~7.15 (m, 5H), 6.92~6.86 (m, 2H), 3.85 (s, 3H), 3.26~3.17 (m, 3H), 1.82~1.54 (m, 2H), 0.80 (t, $J=7.6$ Hz, 3H);

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 199.52, 143.21, 137.43, 136.62, 133.15, 130.54, 128.76, 128.29, 126.33, 126.01, 125.85, 45.66, 37.53, 29.52, 20.15, 12.14; HPLC: Daicel Chiralcel AD-H (25 cm $\times$ 4.6 mm I.D.), $V(\text{Hexane})$: $V(i\text{-PrOH})=95/5$, flow rate=0.5 mL/min at 25 $^\circ\text{C}$, detected at 254 nm, $t_R=38.0$ min (R), $t_S=24.4$ min (S).

1-(4-氯苯基)-3-苯基-1-戊酮(**5j**): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.86~7.80 (m, 2H), 7.41~7.36 (m, 2H), 7.30~7.24 (m, 2H), 7.23~7.13 (m, 3H), 3.26~3.17 (m, 3H), 1.81~1.62 (m, 2H), 0.80 (t, $J=7.4$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 198.32, 144.71, 139.54, 135.93, 129.61, 129.02, 128.65, 127.62, 126.51, 45.77, 43.22, 29.45, 12.31; HPLC: Daicel Chiralcel AD-H (25 cm $\times$ 4.6 mm I.D.), $V(\text{Hexane})$: $V(i\text{-PrOH})=95/5$, flow rate=0.5 mL/min at 25 $^\circ\text{C}$, detected at 254 nm, $t_R=16.4$ min (R), $t_S=13.2$ min (S).

1-(4-溴苯基)-3-苯基-1-戊酮(**5k**): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.76 (d, $J=12.8$ Hz, 2H), 7.58 (d, $J=12.8$ Hz, 2H), 7.31~7.16 (m, 5H), 3.29~3.15 (m, 3H), 1.84~1.62 (m, 2H), 0.80 (t, $J=7.2$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 198.09, 144.28, 135.78, 131.71, 129.52, 128.35, 127.96, 127.51, 126.28, 45.45, 42.92, 29.15, 12.04; HPLC: Daicel Chiralcel AD-H (25 cm $\times$ 4.6 mm I.D.), $V(\text{Hexane})$: $V(i\text{-PrOH})=98/2$, flow rate=1.0 mL/min at 25 $^\circ\text{C}$, detected at 254 nm, $t_R=9.5$ min, $t_S=12.3$ min.

辅助材料(Supporting Information) 配体的 ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{31}P NMR 谱图. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Reetz, M. T.; Guo, H.; Ma, J.-A.; Goddard, R.; Mynott, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4136.
- [2] Carrilho, R. M. B.; Costa, G. N.; Neves, A. C. B.; Pereira, M. M.; Grabulosa, A.; Bayón, J. C.; Rocamora, M.; Muller, G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 1034.
- [3] Gual, A.; Godard, C.; Castillón, S.; Claver, C. *Tetrahedron: Asymmetry* **2010**, *21*, 1135.
- [4] Hou, C.; Liu, X.; Xia, Y.; Hu, X. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, *32*, 2239 (in Chinese). (侯传金, 刘小宁, 夏英, 胡向平, 有机化学, **2012**, *32*, 2239.)
- [5] Franke, R.; Selent, D.; Börner, A. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5675.
- [6] Rossiter, B. E.; Swingle, N. M. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 771.
- [7] Krause, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 283.
- [8] Krause, N.; Hoffmann-Röder, A. *Synthesis* **2001**, 0171.
- [9] Alexakis, A.; Benhaim, C. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 3221.
- [10] Hayashi, T.; Yamasaki, K. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2829.
- [11] Woodward, S. *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 393.
- [12] Alexakis, A.; Bäckvall, J. E.; Krause, N.; Pàmies, O.; Diéguez, M. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2796.
- [13] Choi, Y. H.; Choi, J. Y.; Yang, H. Y.; Kim, Y. H. *Tetrahedron: Asymmetry* **2002**, *13*, 801.
- [14] Cesati, de Armas, J.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 96.
- [15] Degrado, S. J.; Mizutani, H.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 755.
- [16] Arnold, L. A.; Naasz, R.; Minnaard, A. J.; Feringa, B. L. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 7244.
- [17] Dijk, E. W.; Panella, L.; Pinho, P.; Naasz, R.; Meetsma, A.; Minnaard, A. J.; Feringa, B. L. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 9687.
- [18] Polet, D.; Alexakis, A. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 1529.
- [19] Alexakis, A.; Frutos, J.; Mangeney, P. *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 2427.
- [20] Mata, Y.; Diéguez, M.; Pàmies, O.; Biswas, K.; Woodward, S. *Tetrahedron: Asymmetry* **2007**, *18*, 1613.
- [21] Diéguez, M.; Ruiz, A.; Claver, C. *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, *12*, 2861.
- [22] Zhang, Z. F.; Xie, F.; Yang, B.; Yu, H.; Zhang, W. B. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, *31*, 429 (in Chinese). (张振锋, 谢芳, 杨波, 余焱, 张万斌, 有机化学, **2011**, *31*, 429.)
- [23] Liang, Au-Yeung, T. T. L.; Chan, A. S. C. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3799.
- [24] Wang, L.; Li, Y.-M.; Yip, C.-W.; Qiu, L.; Zhou, Z.; Chan, A. S. C. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 947.
- [25] Zhao, Q.-L.; Wang, L.-L. *Tetrahedron: Asymmetry* **2011**, *22*, 1885.
- [26] Wan, H.; Hu, Y.; Liang, Y.; Gao, S.; Wang, J.; Zheng, Z.; Hu, X. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8277.
- [27] Hu, Y.; Liang, X.; Wang, J.; Zheng, Z.; Hu, X. *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 3907.
- [28] Li, Z. G. *Preparation of Organic Intermediates*, 2nd ed., Chemical Industry Press, Beijing, **2010**, pp. 48~73 (in Chinese). (李在国, 有机中间体制备(第二版), 化学工业出版社, 北京, **2010**, pp. 48~73.)

(Li, L.; Lu, Z.)