

过渡金属催化的不对称交叉脱氢偶联反应研究进展

张 艳 冯柏年*

(江南大学药学院 无锡 214122)

摘要 C—C 键的形成是药物合成过程中重要的研究内容之一。交叉脱氢偶联直接利用不同反应底物中的 C—H 键在氧化条件下进行交叉偶联反应形成 C—C 键, 反应过程中避免了反应底物的预先官能化, 是构建新的碳-碳键简洁、高效的合成路径, 原子利用率高、环境友好, 具有重大的理论意义和应用价值。综述了目前过渡金属催化的不对称交叉脱氢偶联反应, 重点阐述过渡金属与配体在反应的立体选择性中的应用。

关键词 不对称催化; 交叉脱氢偶联; 碳氢活化

Asymmetric Catalytic Carbon-Carbon Coupling Reactions via Cross-Dehydrogenative Coupling Reactions

Zhang, Yan Feng, Bainian*

(School of Pharmaceutical Science, Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract Asymmetric catalytic C—C coupling reactions via cross-dehydrogenative coupling are currently among the most attractive and powerful tools in synthetic organic chemistry. In the past few decades, a variety of catalytic asymmetric C—C coupling reactions via cross-dehydrogenative coupling have been reported. Compared with traditional asymmetric C—C bond formation reactions, cross-dehydrogenative coupling strategies have more advantages in terms of power and cost-effectiveness. In this review, the recent studies on enantioselective cross dehydrogenative-coupling are reviewed.

Keywords asymmetric catalysis; cross-dehydrogenative coupling; C—H activation

C—C 键的形成是药物合成过程中重要的研究内容之一。高效高选择性的形成 C—C 键的新反应、新途径将会大大提高目标产物的合成效率, 进而对现代药物分子合成的发展产生积极的影响, 具有重大的理论意义和应用价值。改善反应条件和改变反应途径是实现药物合成中资源和能源利用高效化、操作简单化、环境友好化以及实现产物高效选择性的重要研究内容。在这众多方法中, 过渡金属催化的交叉偶联反应, 如 Suzuki, Stille, Hiyama, Negishi 偶联等是选择性碳-碳键构建中最为重要的方法^[1]。

在过去的 50 年中, 在众多化学家们的努力之下, 交叉偶联反应广泛应用于有机合成的各个方面, 对于从简单起始原料构建复杂化合物起到重要作用。因此, Richard Heck, Ei-ichi Negishi, Akira Suzuki 因为他们在钯催化的偶联反应在有机合成中的卓越成就获得了 2010 年

诺贝尔化学奖^[2]。经过几十年的发展, 通过偶联反应构建了众多化合物和分子骨架, 广泛地应用于有机合成及药物合成中。在当代有机化学中, 原子经济性和环境友好性是评价一个催化反应是否完美的重要标准, 然而很多高效的偶联反应并不符合这一标准。传统的偶联反应需要将底物预先官能化, 将其转化为卤化物或有机金属试剂。而大多数金属试剂在空气中不稳定, 需要无水无氧。而且, 有些有机金属试剂毒性较强, 而且还会产生副产物金属卤化物。为解决上述问题, 相对于传统的偶联反应, 过渡金属催化的碳-氢键活化/碳-碳键偶联避免了起始原料的预先官能化, 更加符合原子经济性和环境友好性, 近年来已引起多个行业的广泛关注^[3,4]。

相对于传统的偶联反应, 过渡金属催化的碳-氢键活化/碳-碳键偶联需要克服几下几方面的困难: 首先, 在一个分子中, 可能存在多个碳-氢键, 其断裂能相近,

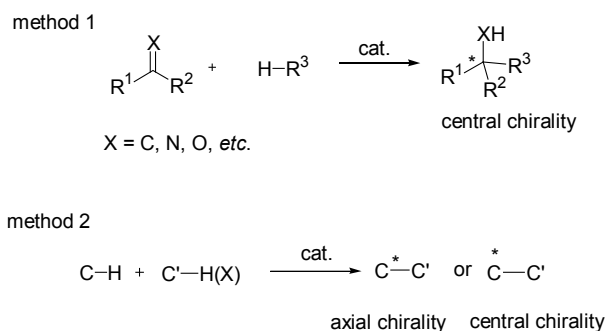
* E-mail: fengbainian@jiangnan.edu.cn

Received August 26, 2014; revised September 20, 2014; published online October 21, 2014.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21302067), and the Natural Science Foundation of Jiangsu Province (No. BK20130120).

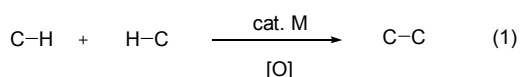
国家自然科学基金(No. 21302067)和江苏省自然科学基金(No. BK20130120)资助项目。

都可以进行碳-氢键活化/碳-碳键偶联, 因此选择性是碳-氢键活化/碳-碳键偶联需解决的最首要的问题; 其次, 在已有的碳-氢键活化的报道中, 为了达到碳-氢键断裂的活化能, 反应一般温度较高, 这对于不对称反应中手性的引入及手性配体和中心离子的配位极为不利. 因此, 在一个分子中控制碳-氢键在目标位置断裂是一项复杂的任务. 近几十年来, 已有大量关于过渡金属催化的碳-氢键活化/碳-碳键偶联的报道, 而立体选择性的碳-氢键活化/碳-碳键偶联直到 20 世纪末期才陆续开始研究^[5]. 从不对称合成方面看, 通过碳-氢键活化立体选择性催化碳-碳键偶联构建手性分子, 有两条主要路径(Scheme 1): (1)通过碳-氢键活化, 亲核试剂对前手性中心进行亲核加成; (2)通过对两个碳-氢键活化直接偶联构建手性碳原子中心或手性分子. 在本综述中, 我们主要对第二种路径即通过不对称碳-氢键活化/交叉脱氢偶联进行概述.



Scheme 1

2009 年, McGill 大学的李朝军教授^[6]首先提出了交叉脱氢偶联反应(CDC)的概念(Eq. 1), 即直接利用不同反应底物中的 C—H 键在氧化条件下进行交叉偶联反应形成 C—C 键, 反应过程中避免了反应底物的预先官能化, 是构建新的碳-碳键简洁、高效的合成路径, 原子利用率高、环境友好. 反应中一般使用氧气、过氧化氢、有机氧化物、NBS 等作为氧化剂. 已有大量关于 Cu, Fe, Pd 等金属催化的交叉脱氢偶联反应的报道^[7]. 而到目前为止, 金属催化的不对称交叉脱氢偶联反应的报道还比较少, 还需要进一步深入的研究.

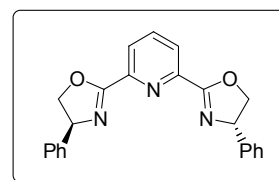
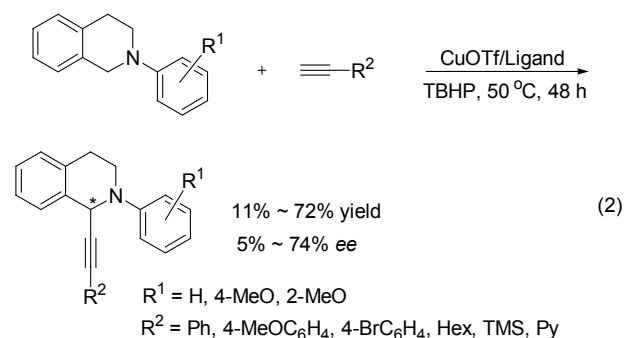


1 金属 Cu 催化的不对称交叉脱氢偶联

1.1 噁唑啉配体

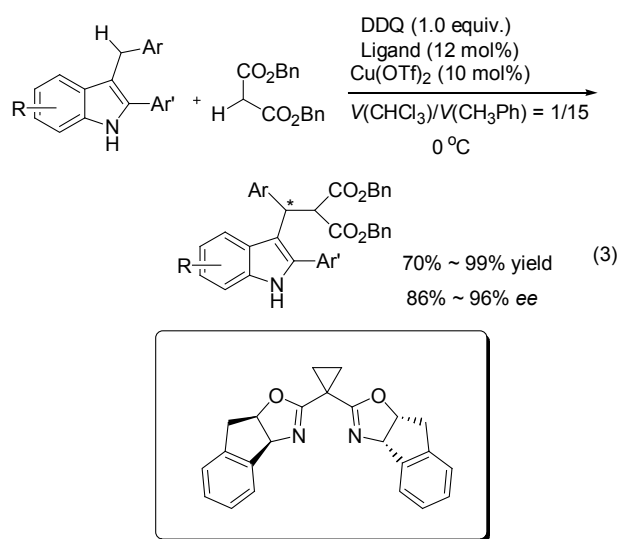
手性四氢异喹啉结构, 尤其是 C¹ 位取代的光学活性结构广泛存在于各种具有生物和药物活性的天然产物中^[8]. 目前已有大量关于此类结构的合成报道, 包

括立体选择性的亲核加成、Friedel-Crafts 反应、亚胺的不对称氢化等. 而这些方法目前还存在着选择性不高、反应条件苛刻、操作复杂等缺陷, 因此发展一种简单、直接的合成方法十分必要. 2004 年, 李朝军等^[9,10]报道了铜催化的四氢异喹啉的不对称炔基化(Eq. 2), 实现了在其 C¹ 位置引入手性基团. 在不同的反应条件下, 对一系列手性配体[(±)-2,2'-双-(二苯膦基)-1,1'-联萘(BINAP), (+)-1-(2-二苯基膦-1-萘)异喹啉(QUINAP), 噁唑啉]和铜盐进行了筛选. 铜(I)、铜(II)虽都可以有效地实现该反应, 铜(I)与铜(II)相比, 能够实现更高的立体选择性. 最终选择 CuOTf 作为催化剂, 苯基取代的 Pybox 作为手性配体. 反应在 50 °C 下进行, 并对反应的底物进行了扩展. 炔烃上的取代基对反应的产率和 ee 值有较大影响, 芳基取代的炔烃产率和 ee 值较高, 而脂肪烃取代的炔烃 ee 值相对较低. 在后续的报道中, 他们对该反应的机理进行了研究. 研究发现, 手性配体与铜催化剂的摩尔比对反应立体选择性具有重要影响, 反应可能经过了亚胺盐中间体.

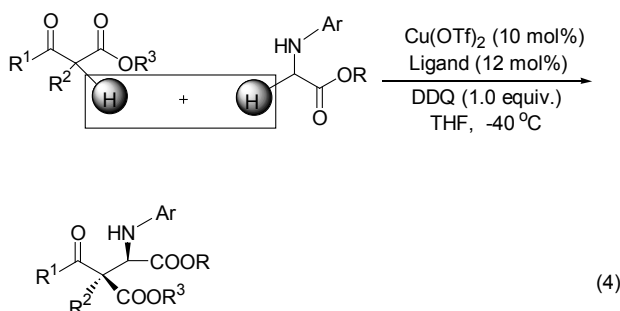


龚流柱等^[11]最近报道了手性双噁唑啉-Cu(OTf)₂ 体系催化的 3-芳基甲基吡啶与丙二酸衍生物的不对称交叉脱氢偶联(Eq. 3), 在这一催化体系作用下实现了 sp³ 碳氢键与 sp³ 碳氢键的不对称活化. 通过机理研究表明, 手性双噁唑啉-Cu(OTf)₂ 体系通过与丙二酸衍生物配位, 实现对反应立体选择性的控制. 反应底物适用范围广泛, 一系列 3-芳基甲基吡啶化合物均可高产率和高选择性的实现不对称交叉脱氢偶联. 与其他丙二酸衍生物及 1,3-二羰基化合物相比, 二苯基丙二酸显示更高的立体选择性. 通过一系列理论和实验研究, 对反应机理进行了推测: 3-芳基甲基吡啶在铜的催化下脱氢生成亚胺阳离子. 二苯基丙二酸在苯氧基铜的作用下脱去质子, 生成手性阴离子中间体. 手性阴离子中间体与亚胺阳离子

进行不对称共轭加成, 生成最终产物.



2011 年, Wang 小组^[12]报道了手性双噁唑啉- $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ 体系催化的仲胺或叔胺的 α 位与 1,3-二羰基类化合物的不对称交叉脱氢偶联(Eq. 4), 在这一催化体系作用下实现了 sp^3 碳氢键与 sp^3 碳氢键的不对称活化, 合成了一系列活性 α -烷基- α -氨基酸和 C^1 -烷基化四氢异喹啉化合物. 通过对反应底物的扩展, 发现芳环上取代基的电子效应对反应结果没有明显影响.

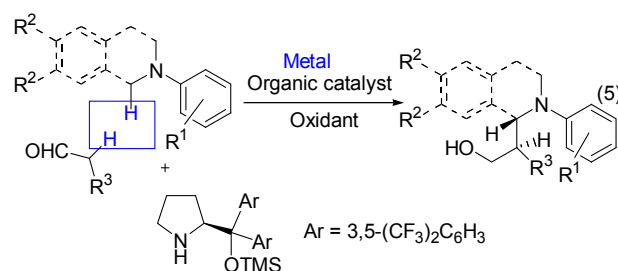


为了进一步研究反应的机理, 做了一系列论证实验. 当向反应体系中加入自由基捕捉剂四甲基哌啶氧化物(TEMPO), 反应产率没有明显的影响; 当将自由基捕捉剂换为 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT)时, 反应产率从 78%降至 59%. 实验结果表明, 反应为单电子反应机理, 2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯醌(DDQ)与 *N*-对甲氧基苯基(*N*-PMP)甘氨酸酯反应发生单电子转移, 生成自由基阳离子. 自由基阳离子再发生氢转移生成亚胺中间

体. 由于氢转移速度较快, TEMPO 无法捕捉到自由基, 因而对反应产率没有明显的影响. 亚胺在手性催化剂的作用下与另一底物发生加成, 生成最终产物. 为了进一步证明这一推测, 他们还进行了分步实验验证. 将亚胺中间体分离出来, 与底物、催化剂在相同的条件下进行反应, 反应产率没有明显变化, 从而证实了机理的正确性.

1.2 有机小分子

2012 年, Chi 小组^[13]报道了在金属和有机小分子的共同作用下, 实现了叔胺与醛的不对称交叉脱氢偶联反应(Eq. 5). 通过对反应条件的优化, 得出最佳的反应条件: CuBr_2 和二芳基-TMS 取代的脯氨酸共同作为催化剂, 加入 50 mol%醋酸作为添加剂, CHCl_3 与 EtOH 按照 1:1 比例使用作为溶剂. 在此条件下, 对该不对称反应的应用范围进行了扩展. 结果表明, 对 *N*-芳基四氢异喹啉类叔胺, 均能较好的与醛进行反应, 芳环上的取代基的电子效应对反应结果没有明显影响. 而对于苯胺类化合物, 芳环上取代基电子效应较为明显, 给电子基团促进反应基团, 当连有吸电子基团时, 没有检测到产物的生产. 对于环状叔胺, 环的大小对产率影响最为突出, *N*-芳基吡咯烷以 95% ee 得到预期的产物, 而 *N*-芳基哌啶没有监测到产物的形成.



2012 年, Wang 小组^[14]报道了类似的金属和有机小分子的共同作用下, 氧气作为氧化剂, 实现了叔胺与烯烃的不对称交叉脱氢偶联反应(Eq. 6), 完成了 sp^3 碳氢键与 sp^2 碳氢键的不对称活化, 合成了一系列手性 C^1 -烯基四氢异喹啉衍生物. 通过反应条件筛选, 确定了最佳的反应条件: $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ -金鸡纳碱作为共同催化剂, O_2 作为氧化剂, DCM 作为溶剂, Na_2SO_4 作为干燥剂除水. 在上述反应条件下对反应应用范围进行了扩展, 芳环上取代基的电子效应对反应结果没有明显的影响. 产物绝对构型通过单晶 X 射线衍射确定为 *S* 构型(图 1).

2 金属 Pd 催化的不对称交叉脱氢偶联

DDQ 作为一种常用的氧化剂, 已广泛用于各类碳—氢键活化及氧化偶联中. Sodeoka 等^[15]报道了 DDQ 作为氧化剂的 *N*-Boc 四氢异喹啉与二异丙基丙二酸的不

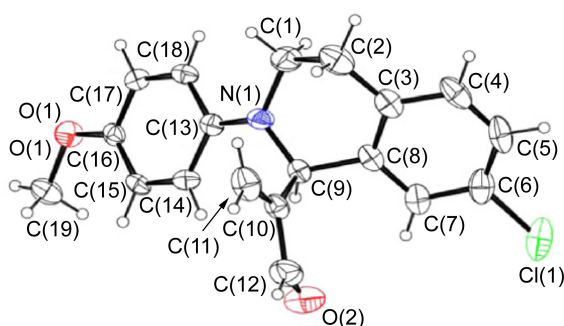
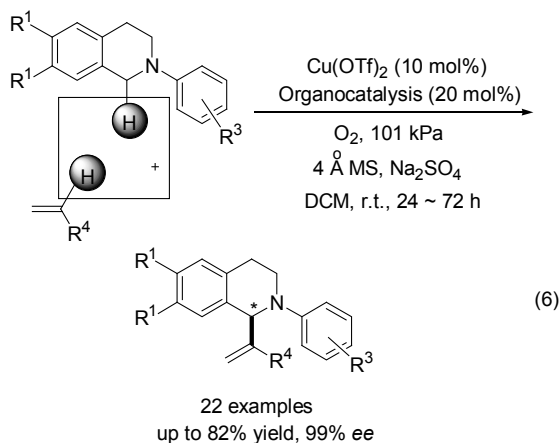
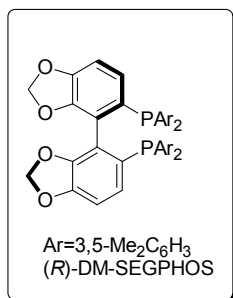
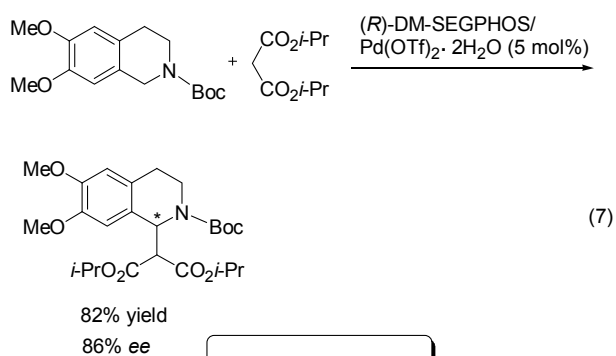


图1 产物的单晶 X 射线衍射图

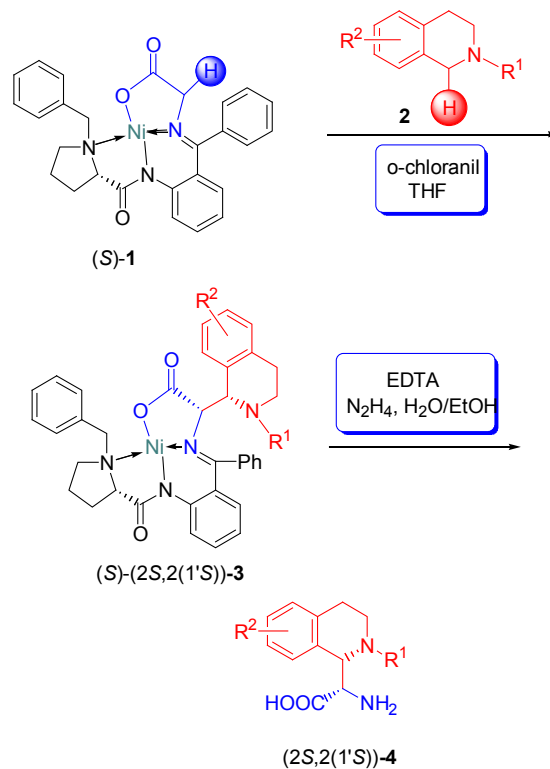
Figure 1 X-ray crystal data of compound

对称氧化脱氢偶联. 向反应体系中缓慢滴加 DDQ 使得反应高产率(82%)、高选择性(86% *ee*)的进行(Eq. 7). 对反应机理及底物适用范围也作了深入研究, 并在优化的反应条件下, 将该反应成功应用于四氢苯并喹啉衍生物的不对称合成.



3 金属 Ni 催化的不对称交叉脱氢偶联

2013 年, Liu 小组^[16]报道了叔胺与手性镍-甘氨酸配合物反应交叉脱氢偶联反应(Scheme 2), 实现了立体选择性的在叔胺的 α -位引入甘氨酸. 反应过程中使用的叔胺主要为活性较强的四氢异喹啉类化合物, 使用邻-四氯苯醌作为氧化剂. 通过手性镍配合物作为催化剂和反应底物, 直接实现了 sp^3 -C—H 键与 sp^3 -C—H 键的氧化偶联. 在不同反应条件下, 对氧化剂、溶剂、温度进行了筛选. 与 DDQ, TBHP, DTBP, *m*-CPBA 相比, 邻-四氯苯醌作为氧化剂效果最好. 四氢呋喃作为溶剂具有较好的产率和选择性. 在最优的反应条件下, 对反应的底物进行了扩展, 总体上都以较好的产率和选择性得到预期的产物.

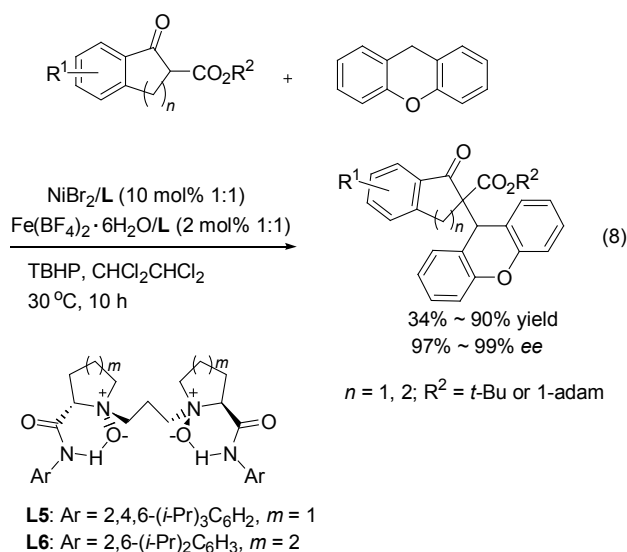


Scheme 2

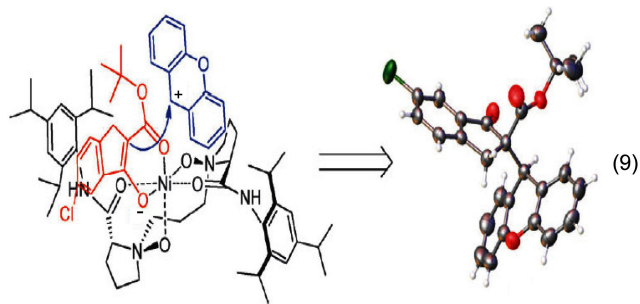
4 双金属催化的不对称交叉脱氢偶联

2013 年, 冯小明课题组^[17]报道了镍与铁双金属协调催化的不对称交叉脱氢偶联反应. 以手性 Ni(II)/Fe(II)体系作为双金属催化剂, 实现了 β -酮酯和氧杂蒽的不对称氧化偶联, 产率达到 90%以上, *ee* 值为 99% (Eq. 8).

为了了解反应机理, 他们进行了一系列控制性实验. 以 10 mol% Fe(BF₄)₂ 作为催化剂, 得 47%产率的外消旋产物; 以 2 mol% Fe(BF₄)₂/L5 (1 : 1)作为催化剂, 得 85%产率的外消旋产物; 以 10 mol% NiBr₂/L5 (1 : 1)



作为催化剂, 得 51% 产率, 99% *ee* 值; 以 10 mol% $\text{NiBr}_2/\text{Fe}(\text{BF}_4)_2/\text{L5}$ (1 : 0.2 : 1.2) 作为催化剂, 得 90% 产率, 99% *ee* 值; 以 10 mol% $\text{NiBr}_2/\text{Fe}(\text{BF}_4)_2/\text{L5}$ (1 : 0.2 : 1) 作为催化剂, 得 53% 产率, 96% *ee* 值. 以上结果表明, **L5**- NiBr_2 配合物控制反应选择性, 而 **L5**- $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$ 控制反应产率. 而且, 根据产物的绝对构型, 作者还给出了可能的过渡态结构 (Eq. 9), 由于底物中芳环的空间位阻, 反应选择性从 *Re* 面进攻.



5 结论

本文对目前已有的过渡金属催化的不对称碳-氢键活化/交叉脱氢偶联进行了简要的综述, 这些方法对于复杂手性化合物的合成具有重要意义. 但这方面的工作目前还处在研究初期, 对于反应底物结构的要求较为严苛, 对非活性的 $\text{sp}^3\text{-C-H}$ 键或 $\text{sp}^2\text{-C-H}$ 键的研究较少; 另外, 配体设计在不对称碳-氢键活化/交叉脱氢偶联中起到关键作用, 目前已报道的配体结构较为单一, 因此在配体结构设计和底物扩展方面还有很多需要完善. 目前对反应的机理研究还处在推测阶段, 并没有实质上实验结果和理论研究, 这也是以后不对称碳-氢键活化/交叉脱氢偶联研究的一个重点.

References

- For selected reviews on metal-catalyzed cross-coupling reactions:
 - Diederich, F.; de Meijere, A. *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
 - Negishi, E. I.; de Meijere, A. *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, Wiley, New York, **2002**.
 - Miyaura, N. *A Practical Guide*, Springer-Verlag, Berlin, **2002**.
 - Diederich, F.; Stang, P. J. *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Wiley, New York, **1998**.
 - Beller, M.; Bolm, C. *Bond Formation*, Wiley-VCH, Weinheim, New York, **1997**.
- Richard, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 8300.
- For selected reviews on C—H bond functionalizations:
 - Sun, C. L.; Li, B. J.; Shi, Z. J. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 1293.
 - Colby, D. A.; Bergman, R. G.; Ellman, J. A. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 624.
 - Lyons, T. W.; Sanford, M. S. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 1147.
 - Sun, C. L.; Li, B. J.; Shi, Z. J. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 677.
 - Thansandote, P.; Lautens, M. *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 5874.
 - Chen, X.; Engle, K. M.; Wang, D. H.; Yu, J. Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 5094.
 - Ackermann, L.; Vicente, R.; Kapdi, A. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 9792.
 - Hartwig, J. F. *Nature* **2008**, 455, 314.
 - Lewis, J. C.; Bergman, R. G.; Ellman, J. A. *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1013.
 - Alberico, D.; Scott, M. E.; Lautens, M. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 174.
 - Stuart, D. R.; Fagnou, K. *Aldrichim. Acta* **2007**, 40, 35.
 - Seregin, I. V.; Gevorgyan, V. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1173.
 - Fairlamb, I. J. S. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1036.
 - Bergman, R. G. *Nature* **2007**, 446, 391.
 - Daugulis, O.; Zaitsev, V. G.; Shabashov, D.; Pham, Q. N.; Lazareva, A. *Synlett* **2006**, 3382.
 - Godula, K.; Sames, D. *Science* **2006**, 312, 67.
 - Kakiuchi, F.; Chatani, N. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 1077.
 - Ritleng, V.; Sirlin, C.; Pfeffer, M. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1731.
 - Kakiuchi, F.; Murai, S. *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 826.
 - Jia, C. G.; Kitamura, T.; Fujiwara, Y. *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 633.
 - Dyker, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, 38, 1698.
 - Yu, J. Q.; Shi, Z. *Topics in Current Chemistry*, Springer, Berlin, **2010**, Vol. 292.
 - Dyker, G. *Applications in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
 - Goldberg, K. I.; Goldman, A. S. *Activation and Functionalization of C-H Bonds*, American Chemical Society, Washington DC, **2004**, Vol. 885.
 - For related work on C-H activation/coupling reactions:
 - Qian, B.; Guo, S.; Shao, J.; Zhu, Q.; Yang, L.; Xia, C.; Huang, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 3650.
 - Qian, B.; Guo, S.; Xia, C.; Huang, H. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 3195.
 - Guo, S.; Qian, B.; Xie, Y.; Xia, C.; Huang, H. *Org. Lett.* **2011**, 13, 522.
 - Qian, B.; Xie, P.; Xie, Y.; Huang, H. *Org. Lett.* **2011**, 13, 2580.
 - Ynag, L.; Huang, H. M. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, 2, 1099.
 - Tang, B. X.; Fang, X. N.; Kuang, R. Y.; Zhou, X. C. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, 33, 319 (in Chinese).
 - 唐伯孝, 方小牛, 匡仁云, 周小春. *有机化学*, **2013**, 33, 319.
 - Yang, J.; Deng, M. Z.; Yu, T. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, 33,

- 693 (in Chinese).
(杨军, 邓敏智, 于涛, 有机化学, **2013**, 33, 693.)
- (h) Bian, D. Q.; Nie, Y.; Miao, J. L.; Wang, Y. F.; Zhang, Z. W. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, 33, 1774 (in Chinese).
(卞德乾, 聂永, 苗金玲, 王亚峰, 张振伟, 有机化学, **2013**, 33, 1774.)
- (i) Jin, L. Q.; Luo, X. C.; Lei, A. W. *Acta Chim. Sinica* **2012**, 70, 1538 (in Chinese).
(靳立群, 罗贤才, 雷爱文, 化学学报, **2012**, 70, 1538.)
- (j) Wen, Y. M.; Jiang, H. F. *Acta Chim. Sinica* **2012**, 70, 1716 (in Chinese).
(温燕梅, 江焕峰, 化学学报, **2012**, 70, 1716.)
- [5] (a) Giri, R.; Shi, B. F.; Engle, K. M.; Maugel, N.; Yu, J. Q. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 3242.
(b) Li, Z.; Li, C. J. In *New Frontiers in Asymmetric Catalysis*, Eds.: Mikami, K.; Lautens, M., Wiley, Hoboken, New Jersey, **2007**, p. 129.
- [6] Li, C. J. *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 335.
- [7] (a) Li, Z.; Li, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3672.
(b) Basle, C.; Li, C. J. *Green Chem.* **2007**, 9, 1047.
(c) Boess, E.; Sureshkumar, D.; Sud, A.; Wirtz, C.; Fares, C.; Klusmann, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 8106.
(d) Xiao, T. B.; Li, L. Y.; Lin, G. L.; Mao, Z. W.; Zhou, L. *Org. Lett.* **2014**, 16, 4232.
(e) Zheng, Z. S.; Dian, L. Y.; Yuan, Y. C.; Zhang, N. D.; Du, Y. F.; Zhao, K. *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 7451.
(f) Han, W.; Ofial, A. R. *Chem. Commun.* **2009**, 5024.
(g) Liu, P.; Liu, Y.; Wong, E. L. M.; Xiang, S.; Che, C. M. *Chem. Sci.* **2011**, 2187.
(h) Yoo, W. J.; Li, C. J. *Top. Curr. Chem.* **2009**, 292, 281.
(i) Rout, S. K.; Guin, S.; Ali, W.; Gogoi, A.; Patel, B. K. *Org. Lett.* **2014**, 16, 3086.
(j) Yoo, W. J.; Kobayashi, S. *Green Chem.* **2014**, 16, 2438.
(k) Yeung, C. S.; Dong, V. M. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 1215.
(l) Liu, C.; Zhang, H.; Shi, W.; Li, A. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 1780.
(m) Li, B. J.; Shi, Z. J. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 5588.
- [8] For selected relevant reviews:
(a) Scott, J. D.; Williams, R. M. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1669.
(b) Bentley, K. W. *Nat. Prod. Rep.* **2001**, 18, 148.
(c) Chrzanowska, M.; Rozwadowska, M. D. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 3341.
- [9] Li, Z.; Li, C. J. *Org. Lett.* **2004**, 6, 4997.
- [10] Li, Z.; MacLeod, P. D.; Li, C. J. *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, 17, 590.
- [11] Guo, C.; Song, J.; Luo, S. W.; Gong, L. Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 5558.
- [12] Zhang, G.; Zhang, Y. H.; Wang, R. *Angew. Chem.* **2011**, 123, 10613.
- [13] Zhang, J. M.; Tiwari, B.; Xing, C.; Chen, X. K.; Chi, Y. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 3649.
- [14] Zhang, G.; Ma, Y. X.; Wang, S. L.; Zhang, Y. H.; Wang, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 12334.
- [15] Sasamoto, N.; Dubs, C.; Hamashima, Y.; Sodeoka, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14010.
- [16] Zhou, S. B.; Wang, J.; Lin, D. Z.; Zhao, F.; Liu, H. *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 11204.
- [17] Cao, W. D.; Liu, X. H.; Peng, R. X.; He, P.; Lin, L. L.; Feng, X. M. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 3470.

(Qin, X.)