

## 铈催化酸酐对氧杂苯并降冰片烯的不对称开环反应研究

胡继荣<sup>a</sup> 徐建斌<sup>\*,a</sup> 邹玲玲<sup>a</sup> 吕海平<sup>a</sup> 樊瑞峰<sup>b</sup> 刘娜<sup>a</sup>  
周永云<sup>a</sup> 樊保敏<sup>\*,a,b</sup>

(<sup>a</sup> 云南民族大学 云南民族大学-香港浸会大学传统天然药物研发联合实验室 昆明 650500)

(<sup>b</sup> 云南民族大学 民族药资源化学国家民委-教育部重点实验室 昆明 650500)

**摘要** 过渡金属催化的氧杂苯并降冰片烯的不对称开环反应是合成含有四氢化萘骨架结构的有效方法之一,许多传统的亲核试剂被用于该反应中,并取得了一系列优异的结果. 酸酐作为常用的酰基化试剂,其对氧杂苯并降冰片烯的不对称开环反应可以合成许多重要的手性化合物,而该反应目前尚无报道. 通过研究发现,离子型  $\text{Rh}(\text{COD})_2\text{BF}_4$  与手性二茂铁类配体(*R,S*)-PPF- $\text{P}^t\text{Bu}_2$  的配合物可以高效地催化酸酐对氧杂苯并降冰片烯的不对称开环反应. 在经过一系列的条件优化后,该铈催化体系表现出优秀的催化活性,能够催化含有多种取代基的氧杂苯并降冰片烯与乙酸酐和丙酸酐的不对称开环反应,并取得了最高 94% 的收率和对映体过量值为 95% *ee* 的结果.

**关键词** 铈; 催化; 氧杂苯并降冰片烯; 酸酐; 不对称开环反应

## Rhodium Catalyzed Asymmetric Ring-Opening Reaction of Oxabenzonorbornadienes with Anhydride

Hu, Jirong<sup>a</sup> Xu, Jianbin<sup>\*,a</sup> Zou, Lingling<sup>a</sup> Lü, Haiping<sup>a</sup> Fan, Ruifeng<sup>b</sup>  
Liu, Na<sup>a</sup> Zhou, Yongyun<sup>a</sup> Fan, Baomin<sup>\*,a,b</sup>

(<sup>a</sup> Yunnan Minzu University-Hong Kong Baptist University Joint Laboratory of Traditional Natural Medicine, Yunnan Minzu University, Kunming 650500)

(<sup>b</sup> Key Laboratory of Chemistry in Ethnic Medicinal Resources, Yunnan Minzu University, Kunming 650500)

**Abstract** Transition metal catalyzed asymmetric ring-opening reaction (ARO) of oxabenzonorbornadienes is a useful tool in the formation of carbon-carbon bond or carbon-heteroatom bond, which have attracted extensive study and received great achievements over the past decades. A series of efficient catalysts have been established and the high-level control of enantioselectivity for these reactions have been realized. A wide range of nucleophiles including carbon and heteroatom nucleophiles have been used in this reaction. Anhydride is a common acylation reagent and there has been no report about the ARO reaction of oxabenzonorbornadienes with anhydride, which can generate some useful chiral compounds. In this work, Rh-catalyzed ARO of oxabenzonorbornadienes with acetic anhydride and propionic anhydride have been developed. The developed protocol could result in ARO product in high yield (up to 94%) and excellent enantioselectivity (up to 95% *ee*).

**Keywords** rhodium; catalysis; oxabenzonorbornadiene; anhydride; asymmetric ring-opening reaction

手性四氢萘结构存在于许多药物分子及天然产物中<sup>[1]</sup>, 氧杂苯并降冰片烯的不对称开环反应可以高效、便捷地获得含有手性二氢萘结构的化合物, 手性二氢萘通过加成、还原等简单的反应就可以获得四氢萘. 在过去的几十年中, 许多课题组对该反应做了深入的探索, 并取得了巨大的成功, 许多高效的催化剂及多种亲核试

剂被用于对氧杂苯并降冰片烯的不对称开环反应中, 并取得了一系列优异的结果<sup>[2]</sup>. 这些亲核试剂根据亲核性的强弱, 主要分为以下三类: (1) 强亲核试剂, 主要为芳基硼酸<sup>[3]</sup>、有机锂<sup>[4]</sup>、有机锌<sup>[5]</sup>、有机镁<sup>[6]</sup>、有机铝<sup>[7]</sup>等; (2) 中等强度的亲核试剂, 主要为醇<sup>[8]</sup>、酚<sup>[9]</sup>、羧酸<sup>[10]</sup>、胺<sup>[11]</sup>、水<sup>[12]</sup>等, 这类亲核试剂由于可以在产物中引入更

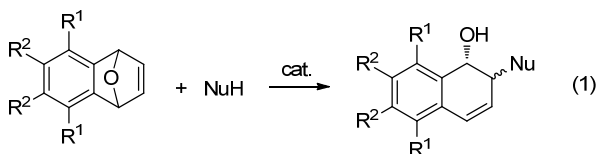
\* Corresponding authors. E-mail: xujianbin@ruc.edu.cn; adams.bmf@hotmail.com

Received February 2, 2018; revised March 27, 2018; published online April 12, 2018.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21572198) and the Applied Basic Research Project of Yunnan Province (No. 2017FA004).

国家自然科学基金(No. 21572198)和云南省应用基础研究计划重点(No. 2017FA004)资助项目.

多的杂原子基团,有利于提高产物的生物活性,因此研究得最为详尽;(3)弱亲核试剂,主要为烯烃<sup>[13]</sup>、炔烃<sup>[14]</sup>等亲核试剂。



## 1 结果与讨论

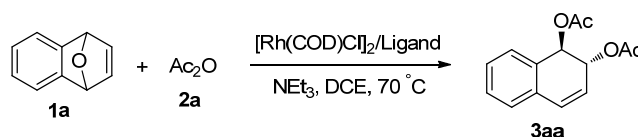
我们课题组一直对冰片烯的不对称反应保持着浓厚的兴趣,在实现了铱催化端基炔烃与冰片烯的不对称简单加成反应后<sup>[15a,15b]</sup>,通过对催化体系的简单调节实现了铱催化炔烃与氧杂苯并降冰片烯的不对称[2+2]环化反应<sup>[15c]</sup>。随后,发现路易斯酸与手性过渡金属组成的共催化体系在氧杂苯并降冰片烯的不对称开环反应中有着非常高的催化活性,芳基硼酸、炔烃、醇、酚、胺等亲核试剂均被成功用于对氧杂苯并降冰片烯的不对称开环反应中,结果都非常优异<sup>[14,16]</sup>。最近发现,酸酐作为一种常用的酰基化试剂,在金属铑催化下也能够与氧杂苯并降冰片烯发生开环反应,在对反应条件进行优化后能够实现不同的氧杂苯并降冰片烯与乙酸酐以及丙酸酐的不对称开环反应,该反应能够取得很高的收率和优秀的对映选择性,该反应的实现,进一步扩展了适用于开环反应的亲核试剂的类型。而且,酸酐对氧杂苯并降冰片烯的不对称开环产物经过水解,可以一步得到手性二醇这一常用的有机合成中间体。

### 1.1 反应条件的筛选及优化

采用 7-氧杂苯并降冰片烯(**1a**)和乙酸酐作为基准底物,对该开环反应进行系统研究。首先,选择  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  作为催化剂前体, (*R*)-Binap 为手性配体, 1,2-二氯乙烷(DCE)为反应溶剂在 70 °C 加热条件下,该反应能够顺利发生,得到了乙酸酐对氧杂苯并降冰片烯的不对称开环产物,并取得了 48% 的收率和 60% *ee* 的结果(表 1, Entry 1)。为进一步提高反应的收率和对映选择性,又对其它不同种类的配体进行了一些考察,如 (*R,R*)-Diop、(*R,R*)-BDPP、(*S*)-NMDPP, 产物的收率较低(表 1, Entries 2, 5, 6)。使用二茂铁类配体(*R,S*)-Josiphos 时,对映选择性有了一定的提高,但收率下降为 18%(表 1, Entry 3)。当采用含有大位阻取代基团的(*R,S*)-PPF- $\text{P}^t\text{Bu}_2$  时,反应能够得到收率和对映体过量值分别为 85% 和 81% *ee* 的结果(表 1, Entry 4)。接着,又对不同的金属铑前体做了一些考察,通过实验发现,不同的铑化合物作为金属前体与手性配体的络合物都可以催化该反应发生,而离子型的  $\text{Rh}(\text{COD})_2\text{BF}_4$  和  $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{OTf}$  在反应中结果非常优秀,尤其是使用  $\text{Rh}(\text{COD})_2\text{BF}_4$  时,可以达到 92% 的收率和 95% *ee* 的对映选择性(表 1, Entry 9)。

碱在该反应中有着非常重要的作用,当体系中不加碱时,该反应不能发生,推测碱应该能够促进酸酐的断裂。为了防止反应体系中存在微量水会导致乙酸酐水解生成乙酸,体系中存在乙酸时该反应同样能够发生,并且首先发生乙酸对氧杂苯并降冰片烯的开环反应,而有机碱无法将体系中的酸吸收完全,因此,在后续碱的筛选时选择了碱性更强的无机碱。当使用无机碱时,随着

表 1 配体和金属铑的筛选<sup>a</sup>  
Table 1 Screening of chiral ligands and Rhodium precursors



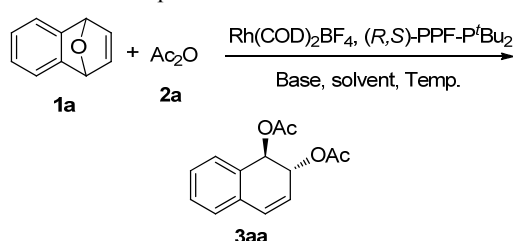
| Entry | [Rh]                                      | Ligand                                      | Time/h | Yield <sup>b</sup> /% | <i>ee</i> <sup>c</sup> /% |
|-------|-------------------------------------------|---------------------------------------------|--------|-----------------------|---------------------------|
| 1     | $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$      | ( <i>R</i> )-Binap                          | 12     | 48                    | 60                        |
| 2     | $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$      | ( <i>R,R</i> )-Diop                         | 70     | 17                    | 64                        |
| 3     | $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$      | ( <i>R,S</i> )-Josiphos                     | 55     | 18                    | 75                        |
| 4     | $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$      | ( <i>R,S</i> )-PPF- $\text{P}^t\text{Bu}_2$ | 12     | 85                    | 81                        |
| 5     | $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$      | ( <i>R,R</i> )-BDPP                         | 41     | 18                    | 81                        |
| 6     | $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$      | ( <i>S</i> )-NMDPP                          | 39     | 57                    | 59                        |
| 7     | $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$      | ( <i>R,S</i> )-PPF- $\text{P}^t\text{Bu}_2$ | 13     | 87                    | 83                        |
| 8     | $[\text{RhCp}^*\text{Cl}]_2$              | ( <i>R,S</i> )-PPF- $\text{P}^t\text{Bu}_2$ | 13     | 76                    | 78                        |
| 9     | $\text{Rh}(\text{COD})_2\text{BF}_4$      | ( <i>R,S</i> )-PPF- $\text{P}^t\text{Bu}_2$ | 16     | 92                    | 95                        |
| 10    | $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{OTf}$     | ( <i>R,S</i> )-PPF- $\text{P}^t\text{Bu}_2$ | 18     | 88                    | 95                        |
| 11    | $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | ( <i>R,S</i> )-PPF- $\text{P}^t\text{Bu}_2$ | 18     | 78                    | 79                        |

<sup>a</sup> Reaction conditions: **1a** (0.3 mmol), **2** (0.6 mmol), [Rh] (5.0 mol%), ligand (6.0 mol%), NEt<sub>3</sub> (0.6 mmol), DCE (2.0 mL). <sup>b</sup> Isolated yield. <sup>c</sup> *ee* were determined by chiral HPLC using Chiralcel AS-H column.

碱性的加强, 反应结果有了明显的提升, 碱为  $K_2CO_3$  时, 反应能够得到 94% 收率和 95% *ee* 的理想结果(表 2, Entry 4), 而随着碱性的继续加强, 反应的收率随之下降, 如使用  $Cs_2CO_3$  和  $NaO^tBu$  时, 只有中等收率 50% 和 46%(表 2, Entries 5, 6). 溶剂实验表明该反应只有在 DCE 和 DCM(二氯甲烷)中才会发生反应(表 2, Entry 11), 而在其他溶剂如四氢呋喃(THF)、甲苯(Toluene)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)和乙腈(MeCN)时反应均不能进行. 温度对反应也有着一定的影响, 当温度降低至 60 °C 时, 由于反应活性随着温度的降低而减弱, 原料不能反应完全, 导致收率下降(表 2, Entry 12), 而当温度升至 80 °C 时, 收率则由 94% 降至 75%(表 2, Entry 13), 主要原因是反应中生成副产物萘酚, 因此反应最佳温度为 70 °C.

表 2 反应条件优化<sup>a</sup>

Table 2 Optimization of reaction conditions



| Entry | Temp./°C | Base       | Solvent | Time/h | Yield <sup>b</sup> /% | <i>ee</i> <sup>c</sup> /% |
|-------|----------|------------|---------|--------|-----------------------|---------------------------|
| 1     | 70       | —          | DCE     | NR     | NR                    | NR                        |
| 2     | 70       | $Li_2CO_3$ | DCE     | 30     | 40                    | 95                        |
| 3     | 70       | $Na_2CO_3$ | DCE     | 3.5    | 45                    | 95                        |
| 4     | 70       | $K_2CO_3$  | DCE     | 30     | 94                    | 95                        |
| 5     | 70       | $Cs_2CO_3$ | DCE     | 30     | 50                    | 94                        |
| 6     | 70       | $NaO^tBu$  | DCE     | 3.5    | 46                    | 97                        |
| 7     | 70       | $K_2CO_3$  | THF     | 30     | NR                    | —                         |
| 8     | 70       | $K_2CO_3$  | Toluene | 30     | NR                    | —                         |
| 9     | 70       | $K_2CO_3$  | DMF     | 30     | NR                    | —                         |
| 10    | 70       | $K_2CO_3$  | MeCN    | 30     | NR                    | —                         |
| 11    | 70       | $K_2CO_3$  | DCM     | 27     | 40                    | 87                        |
| 12    | 60       | $K_2CO_3$  | DCE     | 29     | 87                    | 94                        |
| 13    | 80       | $K_2CO_3$  | DCE     | 18     | 75                    | 89                        |

<sup>a</sup> Reaction conditions: **1a** (0.3 mmol), **2** (0.6 mmol),  $Rh(COD)_2BF_4$  (5.0 mol%), (*R,S*)-PPF- $P^tBu_2$  (6.0 mol%), base (0.6 mmol), solvent (2.0 mL).

<sup>b</sup> Isolated yield. <sup>c</sup> *ee* were determined by chiral HPLC using Chiralcel AS-H column.

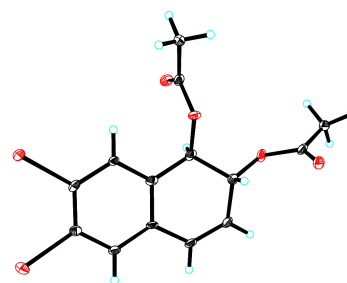
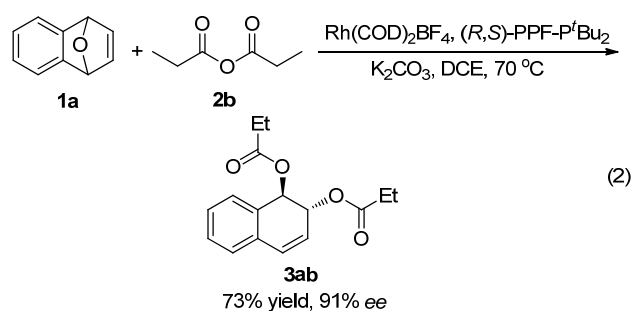
综合考虑以上实验结果后, 确定了该反应的最优反应条件为:  $Rh(COD)_2BF_4$  为催化剂前体, (*R,S*)-PPF- $P^tBu_2$  为手性配体,  $K_2CO_3$  为碱, DCE 为溶剂, 70 °C 下反应.

## 1.2 底物适用范围考察

在最佳反应条件下, 对铑催化酸酐对氧杂苯并降冰片烯的不对称开环反应的底物适用性进行了考察. 首先考察了含有不同取代基的各种氧杂苯并降冰片烯, 结果见表 3. 令人高兴的是, 在该铑催化剂作用下, 各种氧

杂苯并降冰片烯都能够顺利地与乙酸酐(**2a**)发生开环反应, 并以较高的收率和优秀的对映选择性生成相应的开环产物. 一般来说, 含有甲基、甲氧基等供电子取代基时有助于反应获得较高的收率(表 3, Entries 1~5), 而吸电子取代基则使反应的收率有所降低, 比如溴取代的氧杂苯并降冰片烯底物 **1g**, 其相应的开环产物收率只有 25%(表 3, Entry 6). 具有空间位阻较大的菲环结构的氧杂苯并降冰片烯 **1h** 也能顺利参与反应(表 3, Entry 7), 并能获得 70% 的收率和 91% *ee* 值.

除了乙酸酐, 丙酸酐在该条件下同样能够与氧杂苯并降冰片烯发生不对称开环反应, 取得 71% 收率和 91% *ee* 值(Eq. 2). 遗憾的是, 其它酸酐如苯甲酸酐及环类酸酐在该体系下都没有反应发生. 为了确定产物的绝对构型, 我们培养了产物 **3ga** 的单晶, 通过 X 射线单晶衍射确定了该反应为反式开环(图 1).

图 1 化合物 **3ga** 单晶衍射Figure 1 The single crystal x-ray of **3ga**

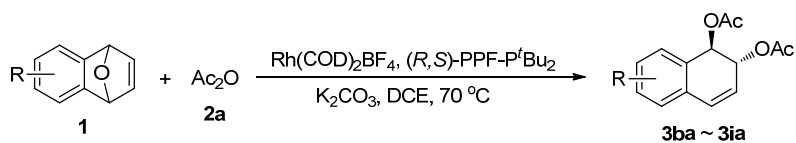
手性二醇分子中含有两个羟基, 经常被用作有机合成中间体及手性配体, 将乙酸酐对氧杂苯并降冰片烯的不对称开环产物 **3aa** 经过简单的水解反应就可以得到手性二醇 **4**, 收率为 92%, 对映体过量值为 94% *ee*, 为制备高光学纯度的手性二醇提供了一条高效、便捷的合成路线. 在 5 mol% Pd/C 的催化下, 产物 **3aa** 经过氢气还原得到了手性四氢萘二乙酸酯 **5**, 收率为 85%, 对映体过量值为 94% *ee* (Scheme 1).

## 1.3 反应机理

通过以上实验, 提出了该反应可能的反应机理 (Scheme 2),  $Rh(COD)BF_4$  首先与 (*R,S*)-PPF- $P^tBu_2$  配合形成手性铑配合物 **A**, 该手性铑配合物插入到酸酐中形成

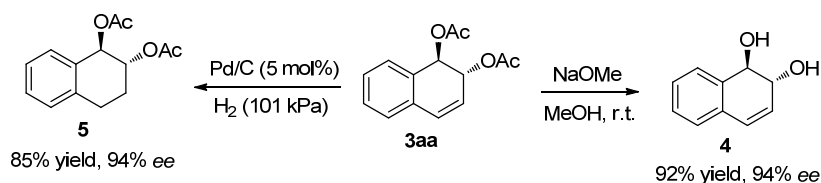
表 3 底物适用范围考察<sup>a</sup>

Table 3 Substrate scope of asymmetric ring opening reaction

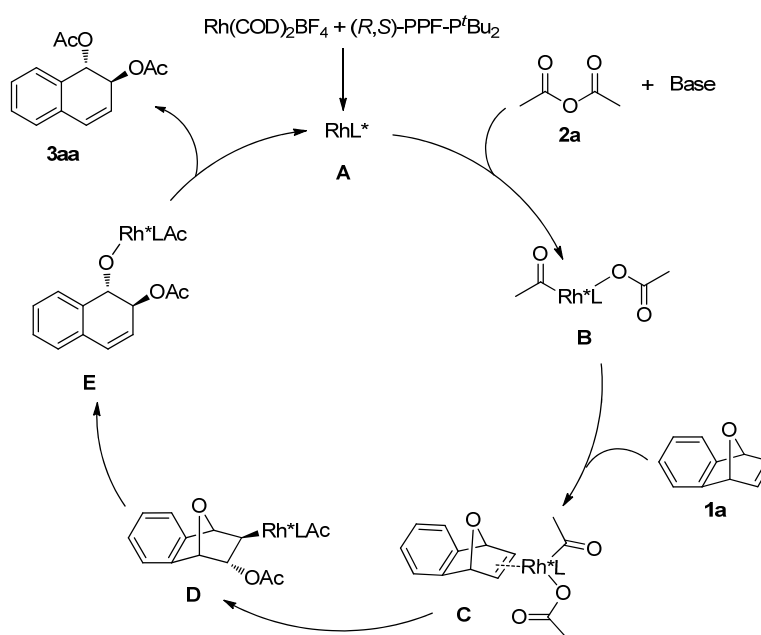


| Entry | Oxabenzonorbornadiene | Product | Time/h | Yield <sup>b</sup> /% | ee <sup>c</sup> /% |
|-------|-----------------------|---------|--------|-----------------------|--------------------|
| 1     |                       |         | 6      | 90                    | 94                 |
| 2     |                       |         | 7      | 94                    | 94                 |
| 3     |                       |         | 3      | 90                    | 95                 |
| 4     |                       |         | 4      | 90                    | 93                 |
| 5     |                       |         | 3      | 93                    | 92                 |
| 6     |                       |         | 8      | 25                    | 91                 |
| 7     |                       |         | 23     | 70                    | 91                 |
| 8     |                       |         | 72     | NR                    | /                  |

<sup>a</sup> Reaction conditions: **1a** (0.3 mmol), **2** (0.6 mmol), [Rh] (5.0 mol%),  $(R,S)\text{-PPF-P}^t\text{Bu}_2$  (6.0 mol%),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0.6 mmol), DCE (2.0 mL). <sup>b</sup> Isolated yield. <sup>c</sup> ee were determined by chiral HPLC using Chiralcel AS-H, AD-H, OD-H and OJ-H column.



图式1 产物 3aa 的转化  
Scheme 1 Derivatization of the product 3aa



图式2 开环反应可能的机理  
Scheme 2 Proposed mechanism for the ARO reaction

中间体 **B**, 随后中间体 **B** 中的铑与氧杂茚并降冰片烯双键配位形成中间体 **C**, 接着酸酐发生异裂, 其中 OAc 进攻双键一端, Ac 仍与铑作用转移到双键的另一端形成 **D**, 随后 **D** 发生反式开环得到 **E**, 最后 **E** 经过消除铑生成最终产物 **3aa**, 完成催化循环。

## 2 结论

以金属铑和手性二茂铁配体络合物为催化剂, 通过对温度、溶剂等反应条件的优化, 首次实现了酸酐对氧杂茚并降冰片烯的不对称开环反应, 并取得了最高 94% 的收率和 95% *ee* 值的优异结果, 扩展了可用于开环反应的亲核试剂类型。产物的构型通过 X-射线单晶衍射予以确认, 而且产物经过简单的水解就可以得到高对映选择性的手性二醇, 通过还原可以得到手性四氢萘二乙酸酯。

## 3 实验部分

### 3.1 仪器与试剂

核磁共振谱采用 BrukerAvance 400 MHz 超导核磁

共振仪测定, TMS 为内标; 对映选择性采用 Agilent 1260 高效液相色谱检测, 手性色谱柱为 Daicel AS-H、AD-H、OD-H 和 OJ-H; 高分辨质谱通过 VG Autospec-3000 质谱测定仪测定, ESI 源; X-射线单晶衍射通过 APEX DUO 单晶衍射衍射仪测定; 熔点经 X-4 熔点仪测定, 温度未校正; 旋光通过 Rudolph APV-PLUS/6W 旋光仪测定。

### 3.2 实验方法

#### 3.2.1 酸酐对氧杂茚并降冰片烯类化合物的不对称开环反应

在手套箱中, 依次将  $\text{Rh}(\text{COD})_2\text{BF}_4$  (6.0 mg, 0.015 mmol) 和配体  $(R,S)\text{-PPF-P}^t\text{Bu}_2$  (9.7 mg, 0.018 mmol) 加入史奈克反应管中, 加入 1 mL DCE 后于室温下搅拌络合 30 min, 然后加入氧杂茚并降冰片烯底物 (0.3 mmol)、碱 (0.6 mmol) 以及酸酐 (0.6 mmol) 并补加 1 mL DCE 后塞上橡胶塞拿出手套箱于油浴 70 °C 反应。薄层色谱 (TLC) 检测反应进行情况, 当反应完全时停止加热恢复至室温, 将反应液浓缩后用硅胶柱纯化。

(1*R*,2*R*)-1,2-二氢萘-1,2-二乙酸酯 (**3aa**): 无色油状

液体, 69.4 mg, 产率 94%, 95% *ee*.  $[\alpha]_{\text{D}}^{22} -3.3$  (*c* 0.564,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.32~7.26 (m, 3H), 7.17~7.15 (m, 1H), 6.63 (d,  $J=9.7$  Hz, 1H), 6.15 (d,  $J=5.9$  Hz, 1H), 5.98 (dd,  $J=9.7, 4.08$  Hz, 1H), 5.58~5.55 (m, 1H), 2.10 (s, 3H), 2.05 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 170.3, 170.2, 132.2, 130.9, 130.5, 129.2, 128.4, 128.2, 127.2, 124.1, 71.1, 69.9, 21.1, 21.0; HRMS calcd for  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  269.0789, found 269.0784. HPLC: Daicel Chiralcel AS-H column (25 cm $\times$ 0.46 cm ID), conditions:  $V(n\text{-hexane})/V(i\text{-PrOH})=90/10$ , 1.0 mL/min, 254 nm;  $t_{\text{minor}}=6.35$  min,  $t_{\text{major}}=8.16$  min.

(1*R*,2*R*)-6,7-二甲基-1,2-二氢萘-1,2-二乙酸酯 (**3ba**): 白色固体, 74.0 mg, 产率 90%, 94% *ee*. m.p. 94~95 °C;  $[\alpha]_{\text{D}}^{22} -4.2$  (*c* 0.57,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.13 (s, 1H), 6.98 (s, 1H), 6.63 (d,  $J=9.7$  Hz, 1H), 6.08 (d,  $J=4.8$  Hz, 1H), 5.97 (dd,  $J=9.6, 4.4$  Hz, 1H), 5.50~5.48 (m, 1H), 2.28~2.27 (m, 6H), 2.10 (s, 3H), 2.05 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 170.2, 137.7, 137.0, 130.7, 130.0, 129.9, 128.6, 128.1, 122.7, 77.4, 77.1, 76.7, 70.7, 69.6, 21.1, 21.0, 19.7, 19.5; HRMS calcd for  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  297.1103, found 297.1097. HPLC: Daicel Chiralcel AS-H column (25 cm $\times$ 0.46 cm ID), conditions:  $V(n\text{-hexane})/V(i\text{-PrOH})=90/10$ , 1.0 mL/min, 254 nm;  $t_{\text{minor}}=5.30$  min,  $t_{\text{major}}=6.30$  min.

(1*R*,2*R*)-6,7-二甲氧基-1,2-二氢萘-1,2-二乙酸酯 (**3ca**): 无色油状液体, 86.3 mg, 产率 94%, 94% *ee*.  $[\alpha]_{\text{D}}^{22} -6.1$  (*c* 0.352,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 6.94 (s, 1H), 6.72 (s, 1H), 6.64~6.61 (d,  $J=9.6$  Hz, 1H), 6.01~5.95 (m, 2H), 5.43~5.41 (m, 1H), 3.91 (s, 6H), 2.08 (s, 3H), 2.04 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 170.3, 170.2, 149.5, 148.8, 130.7, 125.4, 123.1, 121.3, 112.8, 110.4, 70.4, 68.7, 56.1, 56.0, 21.1, 21.0; HRMS calcd for  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  329.0998, found 329.0996. HPLC: Daicel Chiralcel AD-H column (25 cm $\times$ 0.46 cm ID), conditions:  $V(n\text{-hexane})/V(i\text{-PrOH})=90/10$ , 1.0 mL/min, 254 nm;  $t_{\text{minor}}=14.83$  min,  $t_{\text{major}}=16.16$  min.

(5*R*,6*R*)-5,6-亚甲二氧基二氢萘-1,2-二乙酸酯 (**3da**): 白色固体, 78.3 mg, 产率 90%, 95% *ee*. m.p. 117~118 °C;  $[\alpha]_{\text{D}}^{19} -3.4$  (*c* 0.848,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 6.88 (s, 1H), 6.68 (s, 1H), 6.55 (d,  $J=9.7$  Hz, 1H), 5.99 (d,  $J=4.6$  Hz, 1H), 5.98~5.97 (m, 2H), 5.94 (dd,  $J=9.7, 4.5$  Hz, 1H), 5.45~5.43 (m, 1H), 2.09 (s, 1H), 2.05 (s, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 170.2, 170.1, 148.2, 147.4, 130.6, 126.8, 124.7, 121.7, 109.9,

107.8, 101.4, 70.7, 69.0, 21.1, 21.0; HRMS calcd for  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  313.0690, found 313.0683. HPLC: Daicel Chiralcel AD-H column (25 cm $\times$ 0.46 cm ID), conditions:  $V(n\text{-hexane})/V(i\text{-PrOH})=90/10$ , 1.0 mL/min, 254 nm;  $t_{\text{major}}=7.98$  min,  $t_{\text{minor}}=8.56$  min.

(6*R*,7*R*)-6,7-二噁烷二氢萘-1,2-二乙酸酯 (**3ea**): 无色油状液体, 82.1 mg, 产率 90%, 93% *ee*.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -4.1$  (*c* 0.775,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 6.87 (s, 1H), 6.69 (s, 1H), 6.52 (d,  $J=9.7$  Hz, 1H), 5.99 (d,  $J=5.1$  Hz, 1H), 5.89 (dd,  $J=9.7, 4.4$  Hz, 1H), 5.47~5.44 (m, 1H), 4.25 (s, 4H), 2.07 (s, 3H), 2.03 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 170.2, 170.1, 143.9, 143.3, 130.1, 126.0, 124.2, 122.0, 118.1, 116.2, 70.5, 69.4, 21.1, 21.0; HRMS calcd for  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{K}$   $[\text{M}+\text{K}]^+$  343.0587, found 343.0578. HPLC: Daicel Chiralcel OJ-H column (25 cm $\times$ 0.46 cm ID), conditions:  $V(n\text{-hexane})/V(i\text{-PrOH})=90/10$ , 1.0 mL/min, 254 nm;  $t_{\text{major}}=17.91$  min,  $t_{\text{minor}}=23.40$  min.

(1*R*,2*R*)-5,8-二甲氧基-1,2-二氢萘-1,2-二乙酸酯 (**3fa**): 白色固体, 85.3 mg, 产率 93%, 92% *ee*. m.p. 100~101 °C;  $[\alpha]_{\text{D}}^{19} -1.7$  (*c* 1.052,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.16 (d,  $J=9.8$  Hz, 1H), 6.86 (dd,  $J=21.2, 9.0$  Hz, 2H), 6.33 (s, 1H), 6.14 (dd,  $J=9.8, 5.4$  Hz, 1H), 5.30 (dd,  $J=5.5, 1.7$  Hz, 1H), 3.83 (s, 3H), 3.81 (s, 3H), 2.04 (s, 3H), 1.99 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 170.0, 169.9, 151.8, 149.7, 125.3, 122.4, 122.0, 118.7, 112.5, 111.5, 66.5, 64.3, 56.1, 56.0, 21.1, 21.0; HRMS calcd for  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  329.0996, found 306.1103. HPLC: Daicel Chiralcel OD-H column (25 cm $\times$ 0.46 cm ID), conditions:  $V(n\text{-hexane})/V(i\text{-PrOH})=90/10$ , 1.0 mL/min, 254 nm;  $t_{\text{major}}=7.92$  min,  $t_{\text{minor}}=9.12$  min.

(1*R*,2*R*)-6,7-二溴-1,2-二氢萘-1,2-二乙酸酯 (**3ga**): 无色油状液体, 30.2 mg, 产率 25%, 91% *ee*.  $[\alpha]_{\text{D}}^{22} -2.0$  (*c* 0.246,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.57 (s, 1H), 7.42 (s, 1H), 6.54 (d,  $J=9.8$  Hz, 1H), 6.09~6.03 (m, 2H), 5.51~5.48 (m, 1H), 2.10 (s, 3H), 2.04 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 170.1, 170.0, 133.5, 132.8, 131.8, 131.5, 128.7, 126.0, 125.6, 124.1, 69.7, 69.0, 21.0, 20.9; HRMS calcd for  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Br}_2\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  426.8990, found 426.9151. HPLC: Daicel Chiralcel AS-H column (25 cm $\times$ 0.46 cm ID), conditions:  $V(n\text{-hexane})/V(i\text{-PrOH})=98/2$ , 0.5 mL/min, 254 nm;  $t_{\text{minor}}=11.92$  min,  $t_{\text{major}}=13.32$  min.

(1*R*,2*R*)-1,2-二氢苯并菲-1,2-二乙酸酯 (**3ha**): 白色固体, 72.7 mg, 产率 70%, 91% *ee*. m.p. 214~215 °C,

$[\alpha]_{\text{D}}^{22} - 5.5$  ( $c$  0.494,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.77~8.72 (m, 2H), 8.32~8.30 (m, 1H), 8.10~8.07 (m, 1H), 7.74~7.65 (m, 5H), 6.82 (s, 1H), 6.52~6.47 (m, 1H), 5.43 (dd,  $J=5.6, 1.7$  Hz, 1H), 2.06 (s, 3H), 1.97 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 170.4, 170.0, 131.1, 130.7, 129.9, 128.9, 128.4, 127.7, 127.6, 127.4, 127.2, 127.0, 124.2, 123.7, 123.7, 123.6, 123.4, 123.2, 77.4, 77.1, 66.6, 66.3, 21.1, 21.0; HRMS calcd for  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_4$   $[\text{M}]^+$ : 346.1209, found 346.1205. HPLC: Daicel Chiralcel OD-H column (25 cm $\times$ 0.46 cm ID), conditions:  $V(n\text{-hexane})/V(i\text{-PrOH})=90/10$ , 1.0 mL/min, 254 nm;  $t_{\text{minor}}=7.59$  min,  $t_{\text{major}}=10.88$  min.

(1*R*,2*R*)-1,2-二氢萘-1,2-二丙酸酯(**3ab**): 白色固体, 60.0 mg, 产率 73%, 91% *ee*.  $[\alpha]_{\text{D}}^{21} - 3.3$  ( $c$  0.428,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.35~7.25 (m, 3H), 7.18 (d,  $J=7.3$  Hz, 1H), 6.63 (d,  $J=9.8$  Hz, 1H), 6.22 (d,  $J=6.5$  Hz, 1H), 5.98 (dd,  $J=9.7, 3.8$  Hz, 1H), 5.65~5.62 (m, 1H), 2.43~2.31 (m, 4H), 1.20~1.12 (m, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 173.7, 132.2, 131.3, 130.2, 129.0, 128.3, 127.6, 127.1, 124.5, 71.3, 70.4, 27.7, 27.6, 9.1, 9.0; HRMS calcd for  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Na}$   $[\text{M} + \text{Na}]^+$ : 297.1105, found 297.1097. HPLC: Daicel Chiralcel OD-H column (25 cm $\times$ 0.46 cm ID), conditions:  $V(n\text{-hexane})/V(i\text{-PrOH})=90/10$ , 0.5 mL/min, 254 nm;  $t_{\text{major}}=9.53$  min,  $t_{\text{minor}}=10.68$  min.

### 3.2.2 产物 **3aa** 的水解

氮气保护下, 在干燥的圆底烧瓶中依次加入 **3aa** (123.0 mg, 0.5 mmol), NaOMe (135.0 mg, 2.5 mmol) 和 8 mL 无水甲醇, 室温搅拌反应, 反应完全后, 将反应液浓缩后用硅胶柱纯化, 得(1*R*,2*R*)-1,2-二氢萘-1,2-二醇(**4**)<sup>[17]</sup>, 白色固体, 64.8 mg, 产率 80%, 94% *ee*. m.p. 112~113 °C;  $[\alpha]_{\text{D}}^{14} - 2.1$  ( $c$  0.25,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ : 7.48 (d,  $J=6.1$  Hz, 1H), 7.24~7.18 (m, 2H), 7.09~7.07 (m, 1H), 6.37 (d,  $J=9.8$  Hz, 1H), 5.89~5.86 (m, 1H), 5.48 (d,  $J=4.4$  Hz, 1H), 5.22 (d,  $J=3.2$  Hz, 1H), 4.54~4.51 (m, 1H), 4.23~4.21 (m, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{DMSO}$ , 100 MHz)  $\delta$ : 138.6, 133.3, 132.8, 127.7, 127.6, 126.7, 126.1, 125.8, 74.1, 72.5. HPLC: Daicel Chiralcel AS-H column (25 cm $\times$ 0.46 cm ID), conditions:  $V(n\text{-hexane})/V(i\text{-PrOH})=90/10$ , 1 mL/min, 254 nm;  $t_{\text{major}}=10.58$  min,  $t_{\text{minor}}=12.49$  min.

### 3.2.3 产物 **3aa** 的氢化

在干燥的圆底烧瓶中依次加入 **3aa** (123.0 mg, 0.5 mmol), Pd/C (135.0 mg, 5%) 和 5 mL 无水乙醇, 室温下通入氢气反应, TLC 检测反应, 反应完全后, 将反应液

浓缩后用硅胶柱纯化, 得产物 (1*R*,2*R*)-1,2,3,4-四氢萘-1,2-二乙酸酯(**5**)<sup>[18]</sup>, 无色油状液体, 105.4 mg, 产率 85%, 94% *ee*.  $[\alpha]_{\text{D}}^{22} - 2.6$  ( $c$  0.246,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.54~7.52 (m, 1H), 7.25~7.20 (m, 2H), 7.12~7.10 (m, 1H), 5.05~5.00 (m, 1H), 4.74 (t,  $J=6.1$  Hz, 1H), 2.97~2.84 (m, 2H), 2.44 (d,  $J=5.9$  Hz, 1H), 2.22~2.11 (m, 6H), 1.97~1.87 (m, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 171.5, 136.6, 135.7, 128.4, 128.3, 127.9, 126.7, 75.6, 71.5, 26.8, 25.6, 21.5. The *ee* of **5aa** was determined by HPLC analysis using Daicel Chiralcel AS-H column (25 cm $\times$ 0.46 cm ID), conditions:  $V(n\text{-hexane})/V(i\text{-PrOH})=90/10$ , 1 mL/min, 254 nm;  $t_{\text{minor}}=11.06$  min,  $t_{\text{major}}=14.14$  min.

**辅助材料(Supporting Information)** 产物的  $^1\text{H}$  NMR、 $^{13}\text{C}$  NMR、高效液相色谱谱图及化合物 **3aa** 的单晶衍射图. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

## References

- [1] (a) Freeman, J. P.; Michalson, E. T.; D'Andrea, S. V.; Baczynskyj, L.; VonVoigtlander, P. F.; Lahti, R. A.; Smith, M. W.; Lawson, C. F.; Scallan, T. A.; Mizesak, S. A.; Szmuszkowicz, J. *J. Med. Chem.* **1991**, *34*, 1891.  
(b) Jones, J. H.; Anderson, P. S.; Baldwin, J. J.; Clineschmidt, B. V.; McClure, D. E.; Lundell, G. F.; Randall, W. C.; Martin, G. E.; Williams, M.; Hirshfield, J. M.; Smith, G.; Lumma, P. K. *J. Med. Chem.* **1984**, *27*, 1607.  
(c) Snyder, S. E. *J. Med. Chem.* **1995**, *38*, 2395.  
(d) Kamal, A.; Gayatri, L. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 3359.  
(e) Welch, W. M.; Kraska, A. R.; Sarges, R.; Keo, B. K. *J. Med. Chem.* **1984**, *27*, 1508.  
(f) Snyder, S. E.; Aviles-Garay, F. A.; Chakraborti, R.; Nichols, D. E.; Watts, V. J.; Mailman, R. B. *J. Med. Chem.* **1995**, *38*, 2395.
- [2] (a) Yang, D. Q.; Han, S. F. *Chin. J. Org. Chem.* **2006**, *26*, 1613 (in Chinese).  
(杨定乔, 韩英峰, 有机化学, **2006**, *26*, 1613.)  
(b) Wu, R. H.; Yang, W.; Cheng, G.; Li, Y.; Yang, D. Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, *36*, 2368 (in Chinese).  
(仵瑞华, 杨文, 程果, 李玥, 杨定乔, 有机化学, **2016**, *36*, 2368.)  
(c) Yang, X.; Yang, W.; Deng, Y. Y.; Yang, D. Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 2512 (in Chinese).  
(杨新, 杨文, 邓颖颖, 杨定乔, 有机化学, **2017**, *37*, 2512.)
- [3] (a) Murakami, M.; Igawa, H. *Chem. Commun.* **2002**, 390.  
(b) Lautens, M.; Dockendorff, C.; Fagnou, K.; Malicki, A. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1311.  
(c) Lautens, M.; Dockendorff, C. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3695.  
(d) Zhang, T.-K.; Mo, D.-L.; Dai, L.-X.; Hou, X.-L. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3689.  
(e) Tsui, G. C.; Tsoung, J.; Dougan, P.; Lautens, M. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5542.  
(f) Pan, X.-J.; Huang, G.-B.; Long, Y.-H.; Zuo, X.-J.; Xu, X.; Gu, F.-L.; Yang, D.-Q. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 187.
- [4] Bos, P. H.; Rudolph, A.; Perez, M.; Fans-Mastral, M.; Harutyunyan, S. R.; Feringa, B. L. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 1748.
- [5] (a) Lautens, M.; Renaud, J. L.; Hiebert, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1804.  
(b) Lautens, M.; Hiebert, S.; Renaud, J.-L. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1971.

- (c) Lautens, M.; Hiebert, S.; Renaud, J.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6834.
- (d) Bertozzi, F.; Pineschi, M.; Macchia, F.; Arnold, L. A.; Minnaard, A. J.; Feringa, B. L. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2703.
- (e) Li, M.; Yan, X.-X.; Hong, W.; Zhu, X.-Z.; Cao, B.-X.; Sun, J.; Hou, X.-L. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2833.
- (f) Cabrera, S.; Arrayas, R. G.; Alonso, I.; Carretero, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17938.
- (g) Imamoto, T.; Saitoh, Y.; Koide, A.; Ogura, T.; Yoshida, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 8636.
- (h) Yoshida, K.; Toyoshima, T.; Akashi, N.; Imamoto, T.; Yanagisawa, A. *Chem. Commun.* **2009**, 2923.
- (i) Ito, S.; Itoh, T.; Nakamura, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 454.
- (j) Endo, K.; Tanaka, K.; Ogawa, M.; Shibata, T. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 868.
- [6] (a) Lautens, M.; Ma, S.-H. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7246.
- (b) Arrays, R. G.; Cabrera, S.; Carretero, J. C. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1333.
- (c) Zhang, W.; Wang, L.-X.; Shi, W.-J.; Zhou, Q.-L. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3734.
- (d) Arrays, R. G.; Cabrera, S.; Carretero, J. C. *Synthesis* **2006**, 1205.
- [7] (a) Millet, R.; Gremaud, L.; Bernardez, T.; Palais, L.; Alexakis, A. *Synthesis* **2009**, 2101.
- (b) Millet, R.; Bernardez, T.; Palais, L.; Alexakis, A. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 3474.
- [8] (a) Lautens, M.; Fagnou, K.; Rovis, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5650.
- (b) Lautens, M.; Fagnou, K.; Taylor, M.; Rovis, T. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *624*, 259.
- (c) Lautens, M.; Sxhmid, G. A.; Chau, A. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 8043.
- (d) Tsui, G. C.; Dougan, P.; Lautens, M. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2652.
- [9] (a) Lautens, M.; Fagnou, K.; Taylor, M. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1677.
- (b) Lautens, M.; Fagnou, K.; Hiebert, S. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 48.
- (c) Lautens, M.; Fagnou, K. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2004**, *101*, 5455.
- [10] (a) Lautens, M.; Fagnou, K. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 5067.
- (b) Long, Y.-K.; Li, X.-L.; Pan, X.-J.; Ding, D.-D.; Xu, X.; Zuo, X.-J.; Yang, D.-Q.; Wang, S.-Y.; Li, C.-R. *Catal. Lett.* **2013**, *144*, 419.
- [11] (a) Lautens, M.; Fagnou, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7170.
- (b) Lautens, M.; Fagnou, K.; Zunic, V. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3465.
- (c) Lautens, M.; Fagnou, K.; Yang, D. Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14884.
- (d) Cho, Y. H.; Zunic, V.; Senboku, H.; Olsen, M.; Lautens, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6837.
- (e) Cho, Y. H.; Tseng, N. W.; Senboku, H.; Lautens, M. *Synthesis* **2008**, *15*, 2467.
- (f) Cho, Y. H.; Fayol, A.; Lautens, M. *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 416.
- (g) Dockendorff, C.; Jin, S.; Olsen, M.; Lautens, M.; Coupal, M.; Hodzic, L.; Spear, N.; Payza, K.; Walpole, C.; Tomaszewski, M. J. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2009**, *19*, 1228.
- (h) Webster, R.; Boing, C.; Lautens, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 444.
- (i) Long, Y. H.; Zhao, S. Q.; Zeng, H. P. *Catal. Lett.* **2010**, *138*, 124.
- (j) Webster, R.; Boyer, A.; Fleming, M. J.; Lautens, M. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5418.
- (k) Boyer, A.; Lautens, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 7346.
- [12] Tsui, G. C.; Lautens, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 5400.
- [13] Zhang, L.; Christine, M. L.; Lautens, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 5951.
- [14] (a) Liu, S.-S.; Li, S.-F.; Chen, H.-L.; Yang, Q.-J.; Xu, J.-B.; Zhou, Y.-Y.; Yuan, M.-L.; Zeng, W.-M.; Fan, B.-M. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 2960.
- (b) Fan, B.-M.; Li, S.-F.; Chen, H.-L.; Lu, Z.-W.; Liu, S.-S.; Yang, Q.-J.; Yu, L. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 2837.
- [15] (a) Fan, B.-M.; Yang, Q.-J.; Hu, J.; Fan, C.-L.; Li, S.-F.; Yu, L.; Huang, C.; Tsang, W.-W.; Kwong, F. -Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 7821.
- (b) Hu, J.; Yang, Q.-Y.; Xu, J.-B.; Huang, C.; Fan, B.-M.; Wang, J.; Lin, C.-Y.; Bian, Z.-X.; Chan, A. S. C. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 814.
- (c) Hu, J.; Yang, Q.-J.; Yu, L.; Xu, J.-B.; Liu, S.-S.; Huang, C.; Wang, L.; Zhou, Y.-Y.; Fan, B.-M. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 2294.
- [16] (a) Chen, J.-C.; Liu, S.-S.; Zhou, Y.-Y.; Li, S.-F.; Lin, C.-Y.; Bian, Z.-X.; Fan, B.-M. *Organometallics* **2015**, *34*, 4318.
- (b) Yu, L.; Zhou, Y.-Y.; Xu, X.; Li, S.-F.; Xu, J.-B.; Fan, B.-M.; Lin, C.-Y.; Bian, Z.-X.; Chan, A. S. C. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 6315.
- (c) Lu, Z.-W.; Wang, J.; Han, B.-Q.; Li, S.-F.; Zhou, Y.-Y.; Fan, B.-M. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 3121.
- (d) Xu, X.; Chen, J.-C.; He, Z.-X.; Zhou, Y.-Y.; Fan, B.-M. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 2480.
- (e) Li, S.-F.; Chen, H.-L.; Yang, Q.-J.; Yu, L.; Fan, C.-L.; Zhou, Y.-Y.; Wang, J.; Fan, B.-M. *Asian J. Org. Chem.* **2013**, *2*, 494.
- (f) Li, S.-F.; Xu, J.-B.; Fan, B.-M.; Lu, Z.-W.; Zeng, C.-Y.; Bian, Z.-X.; Zhou, Y.-Y.; Wang, J. *Chem.-Eur. J.* **2015**, *21*, 9003.
- (g) Yang, F.; Chen, J.-C.; Xu, J.-B.; Ma, F.-J.; Zhou, Y.-Y.; Shinde, M. V.; Fan, B.-M. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 4832.
- (h) Zhou, Y.-Y.; Gu, C.-P.; Chen, J.-C.; Zhu, M.-N.; Yang, F.; Xu, J.-B.; Fan, B.-M. *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 3167.
- [17] Tsui, G. C.; Lautens, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 5400.
- [18] Hayashi, M.; Takezaki, H.; Hashimoto, Y.; Takaoki, K.; Saigo, K. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 7529.

(Cheng, F.)