在含水介质中铜催化交叉氧化偶联反应合成 β -酰基- α -氨基酸衍生物周安西^{*a,b} 周晓菲^a 毛刘量^{*a} 郑大贵^a 祝显虹^a 陈宗保^a^(a) 上饶师范学院 江西省普通高校应用有机化学重点实验室 上饶 334001)^(b) 江西科技师范大学有机功能分子研究所 江西省有机功能分子重点实验室 南昌 330013)

摘要 报道了一种铜催化 *N*-芳基甘氨酸酯与烯醇硅醚交叉氧化偶联反应合成 β -酰基- α -氨基酸酯的新方法. 该反应的特点在于: 反应产率较高, 反应条件温和(如室温环境和廉价的催化剂等), 以及可以在含水介质中顺利进行.

关键词 铜催化; 偶联反应; 氨基酸衍生物; 合成

Copper-Catalyzed Oxidative Cross-Coupling Reactions for the Synthesis of β -Acyl- α -amino Acid Derivatives in Aqueous MediumZhou, Anxi^{*a,b} Zhou, Xiaofei^a Mao, Liuliang^{*a} Zheng, Dagui^aZhu, Xianhong^a Chen, Zongbao^a^(a) Key Laboratory of Applied Organic Chemistry, Higher Institutions of Jiangxi Province, Shangrao Normal University, Shangrao 334001)^(b) Key Laboratory of Organic Chemistry in Jiangxi Province, Institute of Organic Chemistry, Jiangxi Science & Technology Normal University, Nanchang 330013)

Abstract A novel copper-catalyzed oxidative cross-coupling reaction between *N*-arylglycine esters and Silyl enol ethers for the synthesis of β -acyl- α -amino acid esters has been developed. The features of this reaction are high reaction yields, mild reaction conditions (such as room temperature environments and inexpensive catalysts, etc.) and smooth operation in aqueous medium.

Keywords copper-catalyzed; coupling reactions; amino acid derivatives; synthesis

α -氨基酸是一类重要的有机化合物, 它不仅是多肽、蛋白质及药物的重要组成部分^[1~4], 还作为催化剂或配体广泛应用于天然产物合成或有机合成中^[5,6]. 因此, 氨基酸衍生物经济高效的合成不仅受到化学工作者的广泛关注, 而且是一项非常具有挑战和意义的工作. 经典合成氨基酸的方法有 Strecker、Ugi 和 Petasis 反应^[7~9]. 除此之外, 对氨基酸及其衍生物的修饰也是合成新氨基酸及其衍生物的有效方法; 尤为重要是甘氨酸衍生物的 α -C—H 官能团反应为绿色、经济和高效地合成氨基酸衍生物开辟了新的途径^[10~37]. 该类反应主要通过原位生成亚胺或者亚胺离子中间体, 进一步与亲核试剂作用, 从而合成得到对应的氨基酸衍生物. 自李

朝军小组^[11]于 2008 年报道了铜催化甘氨酸衍生物与丙二酸酯或苯乙炔的氧化偶联反应以来, 经过化学工作者的不懈努力, 关于甘氨酸衍生物的 α -C—H 官能团反应的一系列工作相继被报道, 例如炔基化^[10,11,38]、芳基化^[12~18]、烷基化^[19~35]、磷酰化^[36]和烯丙基化^[37]. 然而, 通过甘氨酸衍生物与亲核试剂氧化偶联反应合成 β -酰基- α -氨基酸衍生物的方法却鲜有报道^[39~44]. 直至 2010 年, 黄志真课题组^[43]首次实现了 $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和四氢吡咯共催化甘氨酸衍生物与酮的氧化偶联反应, 成功地合成了对应的 β -酰基- α -丙氨酸衍生物. 随后, 胡先明等^[44]通过 FeCl_3 和四氢吡咯共催化甘氨酸衍生物与酮的氧化偶联反应, 也成功合成了对应的目标产物. 然而,

* Corresponding authors. E-mail: zhouanxi@hotmail.com; maoll14@lzu.edu.cn

Received September 6, 2018; revised December 10, 2018; published online December 21, 2018.

Project supported by the Science and Technology Research Projects of the Education Department of Jiangxi Province (No. GJJ161059), the Key R & D Project of Jiangxi Province (No. 20161BBF60042) and the Academic Research Project for College Students of Shangrao Normal University (No. XS201723).

江西省教育厅科学技术研究(No. GJJ161059)、江西省重点研发计划(No. 20161BBF60042)和上饶师范学院大学生学术科技研究(No. XS201723)资助项目.

有关合成 β -芳基甲酰- α -氨基酸衍生物的内容未被报道。因此, 过渡金属催化甘氨酸衍生物与亲核试剂发生交叉氧化偶联反应合成 β -芳基甲酰- α -氨基酸衍生物的工作, 是我们面临的一项挑战。

烯醇硅醚是现代有机化学中一类重要的烯醇化合物^[45]。迄今为止, 各种烯醇硅醚被报道^[46]。它们作为简便高效的亲核试剂与醛、亚胺和 α,β -不饱和羰基化合物等发生亲核加成反应, 例如 Mukaiyama 型反应^[47~56]。因为甘氨酸衍生物的 α -C—H 官能团反应主要通过原位生成亚胺或者亚胺离子中间体, 然后与各种亲核试剂作用合成得到对应的氨基酸衍生物, 所以使用烯醇硅醚作为亲核试剂与甘氨酸衍生物发生氧化偶联反应合成 β -芳基甲酰- α -氨基酸衍生物在理论上是可行的。2014 年, Kobayashi 等^[42]通过锌复合物催化实现了甘氨酸衍生物 α -C—H 的烯丙基化反应。值得注意的是, 该反应条件适用于甘氨酸衍生物与烯醇硅醚的氧化偶联反应, 以 49% 的收率合成得到目标产物, 仅有一个特例被报道; 此外, 该反应所用催化剂制备较难, 且需在无水条件下进行 (Scheme 1, A)。因此, 我们希望使用更为简便、高效、经济的催化剂来进行反应, 同时也能对水的兼容。在这里我们报道了 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 催化甘氨酸衍生物与烯醇硅醚的氧化偶联反应, 成功地合成了 β -芳基甲酰- α -氨基酸衍生物 (Scheme 1, B)。

图式 1 烯醇硅醚的反应

Scheme 1 Reaction of silyl enol ethers

1 结果与讨论

1.1 反应条件优化

在反应起始阶段, 选择使用 *N*-(4-甲氧基苯基)甘氨酸

酸乙酯(**1a**)和 1-苯基-1-三甲基硅氧乙烯(**2a**)作为模板反应底物。首先, 以 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂(100 mol%), 在二氯甲烷(DCM)溶剂中仅得到少量的目标产物 **3a**(表 1, Entry 1)。基于前人的研究工作^[43], 我们认为反应体系中应加入较强的氧化剂。当反应体系中 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的用量被降低至 20 mol%, 同时加入 DDQ 作为氧化剂, 以 45% 的产率得到目标产物 **3a**(表 1, Entry 2)。在此基础上, 对反应溶剂进行了考察。由实验结果可知: 甲苯作为反应溶剂时反应效果最佳, 反应产率为 74%(表 1, Entries 3~8)。考虑到催化剂 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的用量过大不利于经济、环保, 考察了催化剂的用量。实验结果表明: 催化剂用量降至 10 mol% 时, 反应产率为 76%(表 1, Entry 9); 当催化剂用量降至 5 mol% 时, 产率仅为 57%(表 1, Entry 10)。紧接着, 考察了不同氧化剂对反应的影响, 实验结果表明, 以 TBHP、IBX、Select F、 $\text{T}^+ \text{BF}_4^-$ 和 BPO 作为氧化剂的反应效果较 DDQ 更差(表 1, Entries 11~15)。与此同时, DDQ 的用量不论增加还是减少, 产率都会相应地降低(表 1, Entries 16~17)。随后, 对不同的铜催化剂进行了考察, 发现其它铜催化剂的效果比 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 都差(Table 1, Entries 18~24)。然后, 考察了配体对反应的影响, 实验结果显示: 加入配体 binap、dppe 或 bpy 反应效果都有所提高, 但以 bpy 的效果最佳, 以 89% 的产率得到目标产物 **3a**(表 1, Entries 25~27)。有趣的是, 若反应体系中存在一定量水, 不仅对反应产率没有影响, 而且副产物点减少, 易于纯化, 说明该反应对水具有一定的兼容性; 当然, 若反应体系中水含量过多, 反应产率明显降低(表 1, Entries 28~30)。可能是因为反应过程中存在大极性的中间体或过渡态(如碳正离子等)^[39], 加入一定量的水之后使反应溶剂极性增大, 有利于反应; 但是当水含量过大, 烯醇硅醚易于成酮, 从而降低反应产率。综合上述实验结果可知, 该反应的最佳条件为: 室温下, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10 mol%) 作为催化剂, DDQ (1.1 equiv.) 作为氧化剂, 联吡啶(11 mol%) 作为配体, 甲苯/水(V:V=7:1) 为溶剂。

1.2 反应底物筛选

基于以上结果, 我们在最佳条件下对反应底物 **1** 适用范围进行了考察, 结果如表 2 所示。首先, 考察了不同酯基对反应的影响。实验结果显示: 当酯基为甲酯、异丙酯、叔丁酯、苄酯和环己酯时, 不同酯基对反应影响不大, 以较好产率得到对应目标产物 **3b**, **3c**, **3d**, **3e** 和 **3f**; 其中以异丙酯效果最佳, 产率高达 92%, 而以甲酯的效果最差, 产率仅为 66%。若酯基被酰胺替换, 则没有产物点 **3g** 生成; 但是若酯基被酰基替代时, 则以 79% 产率得到 **3h**。最后, 对芳基取代基 R^1 进行了考察, 实验

表 1 反应条件优化^{a,b}
Table 1 Optimization of the reaction conditions

Entry	[Cu]	Dosage/mol%	Ligand ^c	Solvent/mL	H ₂ O/mL	Oxidant ^d	Yield/%
1	Cu(ClO ₄) ₂ •6H ₂ O	100	—	DCM	—	—	Trace
2	Cu(ClO ₄) ₂ •6H ₂ O	20	—	DCM	—	DDQ	45
3	Cu(ClO ₄) ₂ •6H ₂ O	20	—	DME	—	DDQ	32
4	Cu(ClO ₄) ₂ •6H ₂ O	20	—	DCE	—	DDQ	69
5	Cu(ClO ₄) ₂ •6H ₂ O	20	—	1,4-Dioxane	—	DDQ	65
6	Cu(ClO ₄) ₂ •6H ₂ O	20	—	PhMe	—	DDQ	74
7	Cu(ClO ₄) ₂ •6H ₂ O	20	—	DMF	—	DDQ	55
8	Cu(ClO ₄) ₂ •6H ₂ O	20	—	MeCN	—	DDQ	49
9	Cu(ClO ₄) ₂ •6H ₂ O	10	—	PhMe	—	DDQ	76
10	Cu(ClO ₄) ₂ •6H ₂ O	5	—	PhMe	—	DDQ	57
11	Cu(ClO ₄) ₂ •6H ₂ O	10	—	PhMe	—	TBHP	26
12	Cu(ClO ₄) ₂ •6H ₂ O	10	—	PhMe	—	IBX	28
13	Cu(ClO ₄) ₂ •6H ₂ O	10	—	PhMe	—	Select F	28
14	Cu(ClO ₄) ₂ •6H ₂ O	10	—	PhMe	—	T ⁺ BF ₄ ⁻	29
15	Cu(ClO ₄) ₂ •6H ₂ O	10	—	PhMe	—	BPO	19
16	Cu(ClO ₄) ₂ •6H ₂ O	10	—	PhMe	—	DDQ	57 ^e
17	Cu(ClO ₄) ₂ •6H ₂ O	10	—	PhMe	—	DDQ	56 ^f
18	CuCl ₂	10	—	PhMe	—	DDQ	58
19	Cu(MeCN) ₄ PF ₆	10	—	PhMe	—	DDQ	63
20	CuBF ₄ •6H ₂ O	10	—	PhMe	—	DDQ	71
21	CuBr ₂	10	—	PhMe	—	DDQ	65
22	CuCl	10	—	PhMe	—	DDQ	71
23	CuBr	10	—	PhMe	—	DDQ	66
24	CuOTf	10	—	PhMe	—	DDQ	62
25	Cu(ClO ₄) ₂ •6H ₂ O	10	bpy	PhMe	—	DDQ	89
26	Cu(ClO ₄) ₂ •6H ₂ O	10	binap	PhMe	—	DDQ	85
27	Cu(ClO ₄) ₂ •6H ₂ O	10	dppe	PhMe	—	DDQ	80
28	Cu(ClO ₄) ₂ •6H ₂ O	10	bpy	PhMe	0.20	DDQ	89
29	Cu(ClO ₄) ₂ •6H ₂ O	10	bpy	PhMe	0.25	DDQ	89
30	Cu(ClO ₄) ₂ •6H ₂ O	10	bpy	PhMe	0.30	DDQ	73

^a Reaction conditions: 0.20 mmol of **1a**, 0.40 mmol of **2a**, 1.2 equiv. oxidant, 2.0 mL of solvent under Ar for 48 h. ^b Isolated yield. ^c bpy=2,2'-bipyridine, binap=2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl, dppe=1,2-bis(diphenylphosphino)ethane. ^d DDQ=2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone, TBHP=*tert*-butyl hydroperoxide, IBX=2-iodoxybenzoic acid, Select F=1-chloromethyl-4-fluoro-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octane bis(tetrafluoroborate), T⁺BF₄⁻=4-acetamido-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxopiperidinium tetrafluoroborate, BPO=benzoyl peroxide. ^e 1.1 equiv. DDQ. ^f 1.3 equiv. DDQ.

结果表明: 若 R¹ 为 H 时, 即苯环不被取代, 以 67% 的产率得到 **3i**; 同时, 苯环上兼有取代基 2-Me 和 4-OMe, **3j** 的产率降至 52%, 可能的原因是 2-Me 的空间位阻效应。若取代基 R¹ 为吸电子基 4-F 或 4-Cl 时, 反应收率明显降低, 分别以 39% 和 44% 的产率得到 **3k** 和 **3l**。当取代基 R¹ 为 4-Me、4-Et、4-ⁱPr 或 4-NO₂ 时, 则没有分离得到对应的目标产物 **3m**, **3n**, **3o** 和 **3p** 可能由于苯环所连基团为弱给电子基团或强吸电子基团, 单电子转移更难发生^[43], 从而使目标产物的产率降低甚至没有目标产物生成。

对反应底物 **2** 适用范围进行了考察, 结果如表 3 所示。首先, 考察了芳基烯醇硅醚中苯环上不同取代基对反应的影响, 实验结果显示: 当取代基无论为给电子基团(甲基和甲氧基)还是吸电子基团(氟和溴), 都能以较好的产率得到对应目标产物 **3q**, **3r**, **3s** 和 **3t**; 其中给电子基团的产率均优于吸电子基团, 且以甲基效果最佳, 产率高达 94%。可能的原因是双键电子云密度升高有利于反应的进行。若 R³ 为萘基时, 则以 84% 产率得到 **3u**。其次, 对烯基进行了考察, 实验结果表明: 若 R⁴ 为 Me 且 R⁵ 为 H 时, 以 93% 的产率得到 **3v**; 若 R⁴ 和 R⁵ 同时为

表 2 底物 1 的适用范围^{a,b}

Table 2 Scope of substrates 1

^a Reaction condition: 0.20 mmol of **1**, 0.40 mmol of **2a**, 10 mol% $\text{Cu(ClO}_4\text{)}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 11 mol% bpy, 1.1 equiv. DDQ, PhMe and H_2O (2.0 mL, $V:V=7:1$). ^b Isolated yield.

Me 时, 以 89% 的产率得到 **3w**。随后, 杂环烯醇硅醚进行了考察, 实验结果表明: 当 R^3 为呋喃环时, 以 91% 的产率得到 **3x**; 但是, 当 R^3 为吡啶环时, 仅得到非常少量的 **3y**。最后, 我们利用环己烯醇硅醚作为底物, 仅得到非常少量的 **3z**。

1.3 反应机理探讨

该反应可能经过单电子转移的机理^[39,43,57]: 首先, **1a** 与 2,3-二氧基-5,6-二氯-1,4-苯醌(DDQ)作用得到中间体 **I**; 随后通过氢转移得到亚胺中间体 **II**, 然后铜催化剂与双键进行络合; 最后, 1-苯基-1-三甲基硅氧乙烯对其进行加成得到目标产物 **3a** (Scheme 2)。

为探究本实验反应机理, 通过控制实验对反应机理进行了初步研究。首先, 使用 **1a** 在 DDQ 下进行反应, 以 57% 的收率得到相应的亚胺化合物 **II** (Eq. 1); 紧接着, 使用该中间体在标准反应条件中无 DDQ 进行, 以 87% 产率得到目标产物 **3a** (Eq. 2)。以上结果说明, 该反应过程中有亚胺中间体生成。最后, 在标准反应条件下把自由基捕捉剂 2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧化物(TEMPO) (0.20 mmol, 32 mg) 或 2,6-二叔丁基对甲苯酚(BHT) (0.20

mmol, 44 mg) 加入到反应体系中, 反应顺利进行, 分别以 78% 和 74% 的产率得到目标产物 **3a**, 反应产率变化不是很大(Eqs. 3~4); 其可能的原因是氢在不可逆的转移过程中速率过快, 自由基捕捉剂难以捕捉到自由基中间体。此外, 根据刘有成等^[58~60]的研究, TEMPO 可能对该反应的单电子转移过程影响不大。

2 结论

总之, 我们发展了一种新的铜催化 *N*-芳基甘氨酸酯与烯醇硅醚氧化偶联反应合成 β -酰基- α -氨基酸类化合物的方法, 该反应实现了 β -芳基甲酰- α -氨基酸衍生物的合成。与之前合成方法相比, 该方法具有催化剂廉价易得, 反应产率高, 底物适用性更强, 反应条件温和, 以及可以在含水介质中顺利进行等特点。此外, 该反应为合成 β -酰基- α -氨基酸类化合物提供了新途径。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

Bruker Advance II 核磁共振波谱仪(德国 Bruker 公

表 3 底物 2 的适用范围^{a,b}

Table 3 Scope of substrates 2

^a Reaction condition: 0.20 mmol of **1a**, 0.40 mmol **2**, 10 mol% Cu(ClO₄)₂·6H₂O, 11 mol% bpy, 1.1 equiv. DDQ, PhMe and H₂O (2.0 mL, V : V = 7 : 1). ^b Isolated yield.

图式 2 可能的反应机理

Scheme 2 Proposed mechanism

司), Bruker Esquire 6000 离子阱质谱仪(德国 Bruker 公司). 反应中所用起始原料、催化剂、配体、氧化剂和溶剂购自于阿拉丁试剂、安耐吉化学、北京百灵威试剂公司或韶远化学科技(上海)有限公司. 反应中所用无水溶剂均通过标准方法进行无水处理后使用. 石油醚(PE, 60~90 °C)、乙酸乙酯(EA)为市售分析纯. 普通柱层析硅胶(200~300 目).

3.2 实验方法

室温下, 于 Schlenk 管中分别加入 **1** (0.20 mmol)、DDQ (0.22 mmol, 50 mg)、Cu(ClO₄)₂•6H₂O (0.020 mmol, 7.4 mg) 和联吡啶(0.022 mmol, 4.2 mg), 然后用氩气置换三次, 随后加入甲苯(1.75 mL)和水(0.25 mL), 最后在 0 °C 条件下加入 **2** (0.40 mmol, 82 μL) 进行反应. 待其滴加完毕后重新升至室温继续反应. 薄层色谱(TLC)跟踪反应, 待反应完全后, 加水淬灭, 用乙酸乙酯萃取(30 mL×3), 合并有机相, 饱和食盐水洗涤. 有机相经无水硫酸钠干燥之后进行过滤、真空浓缩, 经柱层析分离得到对应的目标产物 **3**.

N-(4-甲氧基苯基)-β-苯甲酰-α-丙氨酸乙酯(**3a**)^[42]: 黄色油状液体, 产率 89%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.93 (d, *J*=7.8 Hz, 2H), 7.59~7.52 (m, 1H), 7.48~7.41 (m, 2H), 6.77 (d, *J*=8.5 Hz, 2H), 6.68 (d, *J*=8.6 Hz, 2H), 4.53 (t, *J*=5.2 Hz, 1H), 4.22 (s, 1H), 4.17 (q, *J*=7.0 Hz, 2H), 3.72 (s, 3H), 3.52 (d, *J*=5.2 Hz, 2H), 1.19 (t, *J*=7.0 Hz, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 197.3, 173.1, 152.9, 140.6, 136.5, 133.4, 128.6, 128.1, 115.7, 114.8, 61.3, 55.6, 54.4, 41.0, 14.0; MS (ESI) *m/z*: 328.1 [M+H]⁺.

N-(4-甲氧基苯基)-β-苯甲酰-α-丙氨酸甲酯(**3b**)^[61]: 黄色油状液体, 产率 66%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.00~7.88 (m, 2H), 7.57 (t, *J*=7.4 Hz, 1H), 7.50~7.42 (m, 2H), 6.83~6.73 (m, 2H), 6.73~6.59 (m, 2H), 4.55 (t, *J*=5.3 Hz, 2H), 4.22 (s, 1H), 3.73 (s, 3H), 3.72 (s, 3H), 3.54 (d, *J*=5.3 Hz, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 197.3, 173.7, 153.0, 140.5, 136.4, 133.5, 128.7, 128.1, 115.7, 114.9, 55.7, 54.3, 52.4, 41.1; MS (ESI) *m/z*: 314.1 [M+H]⁺.

N-(4-甲氧基苯基)-β-苯甲酰-α-丙氨酸异丙酯(**3c**)^[62,63]: 黄色油状液体, 产率 92%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.10~7.95 (m, 2H), 7.70~7.61 (m, 1H), 7.60~7.45 (t, *J*=7.6 Hz, 2H), 6.90~6.81 (m, 2H), 6.80~6.71 (m, 2H), 5.11 (hept, *J*=6.3 Hz, 1H), 4.58 (t, *J*=5.5 Hz, 1H), 4.33 (s, 1H), 3.80 (s, 3H), 3.58 (d, *J*=5.5 Hz, 2H), 1.27 (d, *J*=6.3 Hz, 3H), 1.22 (d, *J*=6.3 Hz, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 197.3, 172.6, 152.926, 140.6,

136.6, 133.4, 128.6, 128.1, 115.7, 114.8, 69.0, 55.6, 54.6, 41.0, 21.6, 21.5; MS (ESI) *m/z*: 342.2 [M+H]⁺.

N-(4-甲氧基苯基)-β-苯甲酰-α-丙氨酸叔丁酯(**3d**): 黄色油状液体, 产率 84%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.98~7.89 (m, 2H), 7.58~7.52 (m, 1H), 7.49~7.41 (m, 2H), 6.80~6.72 (m, 2H), 6.71~6.64 (m, 2H), 4.44 (t, *J*=5.4 Hz, 1H), 4.23 (s, 1H), 3.73 (s, 3H), 3.46 (dd, *J*=5.5, 1.3 Hz, 2H), 1.38 (s, 9H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 197.4, 172.1, 152.8, 140.8, 136.7, 133.3, 128.6, 128.1, 115.5, 114.8, 81.9, 55.6, 55.0, 41.0, 27.8; MS (ESI) *m/z*: 356.2 [M+H]⁺.

N-(4-甲氧基苯基)-β-苯甲酰-α-丙氨酸苄酯(**3e**): 黄色油状液体, 产率 90%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.94~7.86 (m, 2H), 7.60~7.51 (m, 1H), 7.48~7.41 (m, 2H), 7.30~7.22 (m, 3H), 7.22~7.10 (m, 2H), 6.80~6.72 (m, 2H), 6.70~6.63 (m, 2H), 5.14 (s, 2H), 4.60 (t, *J*=5.4 Hz, 1H), 4.23 (s, 1H), 3.73 (s, 3H), 3.53 (d, *J*=5.4 Hz, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 197.2, 173.1, 153.1, 140.5, 136.4, 135.4, 133.5, 128.6, 128.4, 128.2, 128.1, 115.8, 114.8, 67.1, 55.7, 54.5, 41.1; MS (ESI) *m/z*: 390.2 [M+H]⁺.

N-(4-甲氧基苯基)-β-苯甲酰-α-丙氨酸环己酯(**3f**): 黄色油状液体, 产率 70%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.96~7.91 (m, 2H), 7.60~7.53 (m, 1H), 7.49~7.42 (m, 2H), 6.79~6.73 (m, 2H), 6.72~6.65 (m, 2H), 4.80 (td, *J*=8.6, 4.2 Hz, 1H), 4.52 (t, *J*=5.5 Hz, 1H), 3.72 (s, 3H), 3.51 (d, *J*=5.5 Hz, 2H), 1.80~1.70 (m, 2H), 1.69~1.57 (m, 2H), 1.50~1.18 (m, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 197.3, 172.5, 152.9, 140.7, 136.6, 133.4, 128.6, 128.1, 115.6, 114.8, 73.7, 55.7, 54.6, 41.1, 31.3, 31.2, 25.2, 23.4; MS (ESI) *m/z*: 382.3 [M+H]⁺.

N-(2-甲基-4-甲氧基苯基)-1,2-二苯甲酰乙胺(**3h**)^[61]: 黄色油状液体, 产率 79%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.10~7.98 (m, 2H), 7.98~7.86 (m, 2H), 7.60~7.49 (m, 2H), 7.49~7.37 (m, 4H), 6.76 (s, 4H), 5.64 (t, *J*=5.9 Hz, 2H), 4.22 (s, 1H), 3.71 (s, 3H), 3.48 (qd, *J*=17.3, 5.9 Hz, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 199.4, 197.8, 153.1, 140.4, 136.5, 135.0, 133.5, 128.7, 128.6, 128.1, 116.0, 114.9, 55.8, 55.6, 41.0; MS (ESI) *m/z*: 360.2 [M+H]⁺.

N-苯基-β-苯甲酰-α-丙氨酸乙酯(**3i**)^[64]: 浅黄色油状液体, 产率 67%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.98~7.89 (m, 2H), 7.58 (t, *J*=7.4 Hz, 1H), 7.50~7.42 (m, 2H), 7.22~7.14 (m, 2H), 6.75 (t, *J*=7.3 Hz, 1H), 6.69 (d, *J*=7.8 Hz, 2H), 4.62 (t, *J*=5.2 Hz, 1H), 4.19 (q, *J*=7.1 Hz, 2H), 3.56 (dd, *J*=5.2, 2.2 Hz, 2H), 1.20 (t, *J*=7.1 Hz,

3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 197.3, 172.8, 146.4, 136.5, 133.5, 129.3, 128.7, 128.1, 118.6, 113.7, 61.5, 53.1, 40.9, 14.1; MS (ESI) m/z : 298.1 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

N-(2-甲基-4-甲氧苯基)- β -苯甲酰- α -丙氨酸乙酯(**3j**): 黄色油状液体, 产率 52%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.98~7.91 (m, 2H), 7.61~7.52 (m, 1H), 7.50~7.42 (m, 2H), 6.70~6.62 (m, 3H), 4.57 (t, $J=5.4$ Hz, 1H), 4.18 (q, $J=7.1$ Hz, 2H), 3.73 (s, 1H), 3.55 (dd, $J=5.4$, 1.2 Hz, 1H), 2.19 (s, 3H), 1.20 (t, $J=7.1$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 197.4, 173.3, 152.5, 138.7, 136.6, 133.4, 128.7, 128.1, 125.4, 117.0, 112.8, 111.6, 61.4, 55.6, 54.3, 41.2, 17.7, 14.0; MS (ESI) m/z : 342.2 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

N-(4-氟苯基)- β -苯甲酰- α -丙氨酸乙酯(**3k**): 浅黄色油状液体, 产率 39%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.97~7.90 (m, 2H), 7.62~7.53 (m, 1H), 7.51~7.41 (m, 2H), 6.93~6.83 (m, 2H), 6.69~6.60 (m, 2H), 4.54 (t, $J=5.4$ Hz, 1H), 4.42 (s, 1H), 4.18 (q, $J=7.1$ Hz, 2H), 3.54 (d, $J=5.4$ Hz, 1H), 1.20 (t, $J=7.1$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 197.2, 172.9, 157.6, 155.3, 142.9, 136.4, 133.5, 128.7, 128.1, 115.8, 115.6, 115.1, 115.0, 61.5, 54.0, 40.9, 14.0; MS (ESI) m/z : 316.1 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

N-(4-氯苯基)- β -苯甲酰- α -丙氨酸乙酯(**3l**): 浅黄色油状液体, 产率 44%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.97~7.89 (m, 2H), 7.63~7.53 (m, 1H), 7.51~7.41 (m, 2H), 7.17~7.07 (m, 2H), 6.66~6.56 (m, 2H), 4.56 (t, $J=5.2$ Hz, 1H), 4.19 (q, $J=7.1$ Hz, 2H), 3.55 (d, $J=5.2$ Hz, 2H), 1.20 (t, $J=7.1$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 197.1, 172.6, 145.1, 136.3, 133.6, 129.2, 128.7, 128.1, 123.2, 114.9, 61.6, 53.1, 40.7, 14.1; MS (ESI) m/z : 332.1, 334.1 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

N-(4-甲氧基苯基)- β -(4-甲基苯甲酰)- α -丙氨酸乙酯(**3q**): 黄色油状液体, 产率 89%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.84 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.25 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 6.80~6.74 (m, 2H), 6.70~6.66 (m, 2H), 4.52 (t, $J=5.2$ Hz, 1H), 4.24 (s, 1H), 4.17 (q, $J=7.2$ Hz, 2H), 3.73 (s, 3H), 3.50 (d, $J=5.2$ Hz, 2H), 2.40 (s, 3H), 1.20 (t, $J=7.2$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 196.9, 173.2, 152.9, 144.3, 140.6, 134.0, 129.3, 128.2, 115.7, 114.8, 61.4, 55.6, 54.5, 40.9, 21.6, 14.0; MS (ESI) m/z : 364.2 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

N-(4-甲氧基苯基)- β -(4-甲氧基苯甲酰)- α -丙氨酸乙酯(**3r**): 棕色油状液体, 产率 89%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.92 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 6.77 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 6.68 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 4.51 (t, $J=5.2$ Hz, 1H), 4.34 (s, 1H), 4.17 (q, $J=7.2$ Hz, 2H),

3.87 (s, 3H), 3.73 (s, 3H), 3.48 (d, $J=5.6$ Hz, 2H), 1.20 (t, $J=7.2$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 195.8, 173.3, 163.8, 152.9, 140.6, 130.4, 129.6, 115.7, 114.8, 113.8, 61.4, 55.7, 55.5, 54.5, 40.7, 14.1; MS (ESI) m/z : 380.2 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

N-(4-甲氧基苯基)- β -(4-氟苯甲酰)- α -丙氨酸乙酯(**3s**): 黄色油状液体, 产率 89%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.96 (dd, $J=8.8$, 5.6 Hz, 2H), 7.12 (t, $J=8.8$ Hz, 2H), 6.77 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 6.68 (t, $J=8.8$ Hz, 2H), 4.52 (t, $J=5.2$ Hz, 1H), 4.18 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 3.73 (s, 3H), 3.49 (d, $J=5.6$ Hz, 2H), 1.20 (t, $J=7.2$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 195.8, 173.1, 165.9 (d, $J=274$ Hz), 153.0, 140.4, 132.9, 132.8, 130.8, 130.7, 115.9, 115.7, 115.6, 114.8, 61.4, 55.6, 54.4, 41.0, 21.6, 14.0; MS (ESI) m/z : 368.2 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

N-(4-甲氧基苯基)- β -(4-溴苯甲酰)- α -丙氨酸乙酯(**3t**): 黄色油状液体, 产率 89%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.79 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.59 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 6.80~6.75 (m, 2H), 6.70~6.65 (m, 2H), 4.52 (t, $J=5.2$ Hz, 1H), 4.23 (s, 1H), 4.18 (q, $J=7.2$ Hz, 2H), 3.73 (s, 3H), 3.47 (d, $J=5.2$ Hz, 2H), 1.20 (t, $J=7.2$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 196.4, 173.0, 153.0, 140.4, 135.2, 131.9, 129.6, 128.7, 115.7, 114.8, 61.5, 55.6, 54.4, 41.0, 21.6, 14.0; MS (ESI) m/z : 428.1, 430.1 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

N-(4-甲氧基苯基)- β -(萘-2-甲酰)- α -丙氨酸乙酯(**3u**): 黄色油状液体, 产率 89%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.44 (s, 1H), 8.00 (dd, $J=8.8$, 1.6 Hz, 1H), 7.94 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.90~7.85 (m, 2H), 7.65~7.52 (m, 2H), 6.80~6.75 (m, 2H), 6.74~6.69 (m, 2H), 4.60 (t, $J=5.6$ Hz, 1H), 4.19 (q, $J=7.2$ Hz, 2H), 3.73 (s, 3H), 3.66 (d, $J=5.6$ Hz, 2H), 1.20 (t, $J=7.2$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 197.3, 173.2, 153.0, 140.5, 135.7, 133.8, 130.0, 129.6, 128.7, 128.5, 127.8, 126.9, 123.6, 115.7, 114.8, 61.4, 55.6, 54.6, 41.1, 14.1; MS (ESI) m/z : 400.2 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

N-(4-甲氧基苯基)- β -(4-甲基苯甲酰)- α -丁氨酸乙酯(**3v**): 黄色油状液体, 产率 89%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.78 (d, $J=7.2$ Hz, 2H), 7.20~7.17 (m, 2H), 6.70~6.63 (m, 2H), 6.60~6.56 (m, 1H), 6.52~6.47 (m, 1H), 4.27 (dd, $J=7.2$, 3.6 Hz, 1H), 4.10~3.95 (m, 2H), 3.94~3.85 (m, 1H), 3.63 (s, 3H), 2.33 (s, 3H), 1.26 (d, $J=7.2$ Hz, 1.5H), 1.20 (d, $J=7.2$ Hz, 1.5H), 1.07 (t, $J=7.2$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 201.3, 200.9, 173.2, 172.9, 152.9, 152.8, 144.1, 144.0, 141.0, 140.8, 133.9, 133.4, 129.4, 128.5, 128.4, 115.9, 115.6, 114.6, 61.2, 61.0, 60.3, 55.6, 43.6, 43.0, 21.6, 14.7, 14.0, 13.7;

MS (ESI) m/z : 378.2 $[M+Na]^+$.

N-(4-甲氧基苯基)- β -甲基- β -苯甲酰- α -丁氨酸乙酯 (**3w**): 黄色油状液体, 产率 89%. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.60~7.56 (m, 2H), 7.50~7.42 (m, 1H), 7.41~7.36 (m, 2H), 6.73~6.69 (m, 2H), 6.58~6.54 (m, 2H), 4.52 (s, 3H), 4.20~4.08 (m, 2H), 3.72 (s, 3H), 1.43 (s, 3H), 1.39 (s, 3H), 1.19 (t, $J=7.2$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 207.8, 200.9, 172.1, 153.3, 141.0, 139.2, 130.4, 128.1, 127.1, 116.3, 114.6, 64.5, 61.2, 55.6, 50.9, 23.6, 21.7, 14.2; MS (ESI) m/z : 378.2 $[M+Na]^+$.

N-(4-甲氧基苯基)- β -(呋喃-2-甲酰)- α -丙氨酸乙酯 (**3x**): 浅黄色油状液体, 产率 89%. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.60~7.58 (m, 1H), 7.21 (d, $J=3.6$ Hz, 1H), 6.80~6.75 (m, 2H), 6.70~6.65 (m, 2H), 6.54 (dd, $J=3.6$, 1.6 Hz, 1H), 4.53 (t, $J=5.6$ Hz, 1H), 4.17 (q, $J=7.2$ Hz, 2H), 3.83 (s, 1H), 3.73 (s, 3H), 3.36 (qd, $J=16$, 6.0 Hz, 2H), 1.20 (t, $J=7.2$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 186.1, 173.0, 153.0, 152.4, 146.7, 140.4, 117.6, 115.7, 114.8, 112.5, 61.5, 55.6, 54.5, 40.8, 14.0; MS (ESI) m/z : 340.2 $[M+Na]^+$.

辅助材料(Supporting Information) 化合物 **3a**~**3x** 的 1H NMR 和 ^{13}C 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] Hunt, S. In *Chemistry and Biochemistry of the Amino Acids*, Ed.: Barrett, G. C., Chapman and Hall, London, **1985**, p. 55.
- [2] Williams, R. M.; Burnett, C. M. *New Tricks in Amino Acid Synthesis: Applications to Complex Natural Products*, ACS, Washington, DC, **2009**, p. 420.
- [3] Williams, R. M.; Hendrix, J. A. *Chem. Rev.* **1992**, 92, 889.
- [4] Andrew, B. H. *Amino Acids, Peptides and Proteins in Organic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2011**.
- [5] Seyden-Penne, J. *Chiral Auxiliaries and Ligands in Asymmetric Synthesis*, Wiley, New York, **1995**.
- [6] Andrew, B. H. *Amino Acids, Peptides and Proteins in Organic Chemistry*, Vol. 3, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2011**.
- [7] Strecker, A. *Ann. Chem. Pharm.* **1850**, 75, 27.
- [8] Ugi, I. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1962**, 1, 8.
- [9] Petasis, N. A.; Zavialov, I. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 445.
- [10] Xie, Z.; Liu, X.; Liu, L. *Org. Lett.* **2016**, 18, 2982.
- [11] Zhao, L.; Li, C.-J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 7075.
- [12] Zhu, S.; Rueping, M. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 11960.
- [13] Huo, C.; Wang, C.; Sun, C.; Jia, X.; Wang, X.; Chang, W.; Wu, M. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, 355, 1911.
- [14] Huo, C.; Wang, C.; Wu, M.; Jia, X.; Xie, H.; Yuan, Y. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, 356, 411.
- [15] Li, K.; Tan, G.; Huang, J.; Song, F.; You, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 12942.
- [16] Ramana, D. V.; Chowhan, L. R.; Chandrasekharam, M. *ChemistrySelect* **2017**, 2, 2241.
- [17] Salman, M.; Zhu, Z.-Q.; Huang, Z.-Z. *Org. Lett.* **2016**, 18, 1526.
- [18] Wei, X.-H.; Wang, G.-W.; Yang, S.-D. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 832.
- [19] Li, Y.-J.; Li, X.; Zhang, S.-X.; Zhang, Zhao, Y.-L.; Liu, Q. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 11564.
- [20] Davies, H. M. L.; Manning, J. R. *Nature* **2008**, 451, 417.
- [21] Davies, H. M. L.; Venkataramani, C.; Hansen, T.; Hopper, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 6462.
- [22] Davies, H. M. L.; Venkataramani, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, 2197.
- [23] Davies, H. M. L.; Jin, Q. *Org. Lett.* **2004**, 6, 1769.
- [24] Davies, H. M. L.; Venkataramani, C. *Org. Lett.* **2001**, 3, 1773.
- [25] Axten, J. M.; Ivy, R.; Krim, L.; Winkler, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6511.
- [26] Xiao, T.; Li, L.; Lin, G.; Mao, Z.-W.; Zhou, L. *Org. Lett.* **2014**, 16, 4232.
- [27] Qiu, L.; Guo, X.; Qian, Y.; Jing, C.; Ma, C.; Liu, S.; Hu, W. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 11831.
- [28] Yu, H.; Xu, Y.; Dong, R.; Fang, Y. *Adv. Synth. Catal.* **2017**, 359, 39.
- [29] Wei, X.-H.; Zhao, L.-B.; Zhou, H.-C. *RSC Adv.* **2017**, 7, 16561.
- [30] Yu, H.; Shen, J. *Org. Lett.* **2014**, 16, 3204.
- [31] Zhu, Z.-Q.; Bai, P.; Huang, Z.-Z. *Org. Lett.* **2014**, 16, 4881.
- [32] Peng, H.; Yu, J.-T.; Jiang, Y.; Yang, H.; Cheng, J. *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 9847.
- [33] Zhu, Z.-Q.; Xie, Z.-B.; Le, Z.-G. *Synlett* **2017**, 28, 485.
- [34] Segundo, M. S.; Guerrero, I.; Correa, A. *Org. Lett.* **2017**, 19, 5288.
- [35] Wei, W.-T.; Song, R.-J.; Li, J.-H. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, 356, 1703.
- [36] Jia, X.; Liu, X.; Shao, Y.; Yuan, Y.; Zhu, Y.; Hou, W.; Zhang, X. *Adv. Synth. Catal.* **2017**, 359, 4399.
- [37] Chen, T.-T.; Cai, C. *Synlett* **2017**, 28, 1368.
- [38] Zhao, L.; Baslé, O.; Li, C.-J. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2009**, 106, 4106.
- [39] Zhang, G.; Zhang, Y.; Wang, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 10429.
- [40] Gao, X.-W.; Meng, Q.-Y.; Xiang, M.; Chen, B.; Feng, K.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, 355, 2158.
- [41] Gao, X.-W.; Meng, Q.-Y.; Li, J.-X.; Zhong, J.-J.; Lei, T.; Li, X.-B.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z. *ACS Catal.* **2015**, 5, 2391.
- [42] Yoo, W.-J.; Tanoue, A.; Kobayashi, S. *Asian J. Org. Chem.* **2014**, 3, 1066.
- [43] Xie, J.; Huang, Z.-Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 10181.
- [44] Liu, P.; Wang, Z.; Lin, J.; Hu, X. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 1583.
- [45] Dilman, A. D.; Ioffe, S. A. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 733.
- [46] Gilman, H.; Clark, R. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 967.
- [47] Mukaiyama, T.; Banno, K.; Narasaka, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7503.
- [48] Kobayashi, S.; Mukaiyama, T. *Chem. Lett.* **1989**, 297.
- [49] Kobayashi, S.; Uchiro, T.; Fujishita, Y.; Shiina, I.; Mukaiyama, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4247.
- [50] Ikeda, K.; Achiwa, K.; Sekiya, M. *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 4707.
- [51] Mukaiyama, T.; Kashiwagi, K.; Matsui, S. *Chem. Lett.* **1989**, 1397.
- [52] Ishitani, H.; Ueno, M.; Kobayashi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7153.
- [53] Narasaka, K.; Soai, K.; Mukaiyama, T. *Chem. Lett.* **1974**, 1223.
- [54] Narasaka, K.; Soai, K.; Aikawa, Y.; Mukaiyama, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, 49, 779.
- [55] Kitajima, H.; Katsuki, T. *Synlett* **1997**, 568.
- [56] Kobayashi, S.; Manabe, K.; Ishitani, H.; Matsuo, J.-I. *Sci. Synth.* **2002**, 4, 317.
- [57] Yang, B.; Yang, T.-T.; Li, X.-A.; Wang, J.-J.; Yang, S.-D. *Org. Lett.* **2013**, 15, 5024.
- [58] Ding, Y.-B.; Liu, Y.-C. *Chin. J. Org. Chem.* **1990**, 10, 488 (in Chinese). (丁岩冰, 刘有成. 有机化学, **1990**, 10, 488.)
- [59] Liu, Y.-C.; Ding, Y.-B.; Liu, Z.-L. *Acta Chim. Sinica* **1990**, 48, 1199 (in Chinese). (刘有成, 丁岩冰, 刘中立, 化学学报, **1990**, 48, 1199.)
- [60] Liu, Y.-C.; Liu, Z.-L.; Wu, L.-M.; Chen, P. *Tetrahedron Lett.* **1985**,

- 26, 4201.
- [61] Kobayashi, S.; Ishitani, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1379.
- [62] Hagiwara, E.; Fujii, A.; Sodeoka, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2474.
- [63] Fujii, A.; Hagiwara, E.; Sodeoka, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5450.
- [64] Kang, Q.; Zhang, Y. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 6715.
- (Li, L.; Fan, Y.)