有机化学

Chinese Journal of Organic Chemistry

金属有机化学专辑

第 39 卷 第 6 期 Vol. 39 No. 6 2019

ISSN 0253-2786

中国化学会主办
中国科学院上海有机化学研究所

Strem Chemicals, Inc., established in 1964, is a privately held manufacturer & marketer of high purity specialty chemicals. Strem's products are used for R&D and commercial scale applications, especially in the pharmaceutical, microelectronics, chemicals & petrochemicals industries. Some key products include catalysts, ligands, organometallics, CVD/ALD precursors and nanomaterials. For more information, visit strem.com. Strem is an ISO 9001:2015 certified company.

STREM'S KEY PRODUCT LINES

- METAL CATALYSTS
- LIGANDS
- INORGANICS
- ORGANOMETALLICS
- PHOTOCATALYSTS
- SCREENING KITS

11-0575

27-0400

78-1350

77-0425

15-8021

15-1053

15-1060

46-2150

29-6720

15-0067

77-0410

15-0126

中国高端 均相催化剂领军者

- 10年研发经验
- 国际市场认可
- 无水无氧封装存储

贵金属催化剂：

Pd Rh Ru Ir Au Cu Ni Zr

有机配体：

P N O

MIT专利授权：

BUCHWALD LIGAND & PRECATALYST

手性膦配体：

BINAP SEGPPOS PHOSPHORAMIDITE
JOSIPHOS PHOX SPIRO

手性氮配体：

BOX BINAM DACH TROST DPEN SALEN

手性催化剂：

PHOSPHORIC ACIDS NHC THIOUREA
CINCHONA ALKALOID

光催化剂：

Ir Ru ACRI. SALTS

OTHER: RAFT SILANE PORPHYRIN MOF
ALD PRECURSOR

媲美进口品质的催化剂尽在

WWW.LAAJOO.COM

TEL: 021-60702684

QQ: 3004302861

MAIL: REAGENT@SINOCOMPOUND.COM

理想的实验室伴侣！

中国人都用得起的隔膜真空泵！

旋转蒸发仪/隔膜真空泵

® 上海豫康科教仪器设备有限公司

Shanghai Yukang Science teaching Instrument equipment Co.,Ltd

地址：上海市和桥路470号

电话：021-36338262 56470425
56470426

传真：021-56470425

手机：13701684908

邮编：200435

网址：www.sh-yukang.com

Tel: 021-36338262 56470425
56470426

Fax: 021-56470425

Mobil: 13701684908

Zip Code: 200435

Web: www.sh-yukang.com

手性双噁唑啉金属络合物催化 N - α,β -不饱和酰基化合物与 C,N -二芳基硝酮的不对称 1,3-偶极环加成反应

李明龙 曹茜娴 由 君* 喻艳超* 武文菊 刘 波

(哈尔滨理工大学化学与环境工程学院 绿色化工技术黑龙江省高校重点实验室 哈尔滨 150040)

摘要 研究了 Inda-BOX **1** 金属络合物为催化剂的两种缺电子烯烃与 C,N -二芳基硝酮的不对称环加成反应。研究结果表明,在催化剂存在的条件下,两反应均可得到 4-位取代产物。其中 N -丙烯酰基噁唑啉酮为亲偶极体时,反应的 *exo/endo* 选择性达到 100/0,且 *exo* 产物的 *ee* 值高达 97%; N -丙烯酰基-3,5-二甲基吡唑为亲偶极体时, *exo/endo* 选择性为 0/100,且 *endo* 产物的 *ee* 值高达 98%。对亲偶极体及硝酮结构与反应选择性之间的关系进行了初步探讨。

关键词 不对称催化; 1,3-偶极环加成反应; 手性双噁唑啉; N - α,β -不饱和酰基化合物; C,N -二芳基硝酮; 对映体选择性

Asymmetric 1,3-Dipolar Cycloaddition Reaction of C,N -Diarylnitrone with N - α,β -Unsaturated Acyl Compounds Catalyzed by Chiral Bisoxazoline Metal Complex

Li, Minglong Cao, Xixian You, Jun* Yu, Yanchao* Wu, Wenju Liu, Bo

(Key Laboratory of Green Chemical Engineering and Technology of College of Heilongjiang Province, College of Chemical and Environmental Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040)

Abstract Asymmetric cycloaddition reactions catalyzed by Inda-BOX **1** metal complex between two kinds of electron-withdrawing alkenes and C,N -diarylnitrone have been studied respectively. Results showed that the 4-substituted products were mainly obtained in both reactions under the best conditions. When N -acryloyl oxazolidinone was used as dipolarophile, the *exo/endo* selectivity of the reaction was 100/0, and the *ee* of the *exo* product was as high as 97%. When N -acryloyl-3,5-dimethyl pyrazole was used as dipolarophile, the selectivity of *exo/endo* was 0/100, and the *ee* of *endo* product was up to 98%. The relationship of the dipolarophile, the structure of nitrone and the selectivity of the reaction was discussed.

Keywords asymmetric catalysis; 1,3-dipolar cycloaddition reaction; chiral dioxazoline; N - α,β -unsaturated acyl compounds; C,N -diarylnitrone; enantioselectivity

1,3-偶极环加成反应是合成光学活性五元杂环化合物的常用方法之一^[1~4]。使用高选择性的手性催化剂及合适的潜手性反应物是提高此类反应立体选择性的的重要手段。因此,寻找适当的手性金属络合物与合适的潜手性反应物配合,获得构型单一的光学纯物质,一直是此类反应研究中的重要课题。

手性双噁唑啉中的 Inda-BOX 配体(**1**)是一种广谱性的手性配体,在催化加成^[5~7]、烷基化^[8]、偶联反应^[9~10]以及硝酮^[11]、腈亚胺^[12]、甲亚胺亚胺^[13]等偶极体的 1,3-

偶极环加成反应中都表现出良好的催化作用及立体选择性。但是用配体 **1** 的金属络合物催化芳基硝酮与不饱和酰基噁唑啉酮、不饱和酰基吡唑的环加成反应至今尚未见报道。特别是配体 **1** 的 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 的络合物在催化甲亚胺与吡唑酮为辅基的缺电子烯烃的环加成反应时,表现出相反的非对映体选择性^[13],对这种现象进行更深入的验证将对手性催化剂的立体选择性理论研究具有重要意义。

缺电子烯烃与硝酮的不对称 1,3-偶极环加成反应是

* Corresponding authors. E-mail: youjunjun@126.com; yycychao@163.com

Received January 4, 2019; revised March 2, 2019; published online May 15, 2019.

Project supported by the Natural Science Foundation of Heilongjiang Province (No. LH2019B010), and the National Natural Science Foundation of China (No. 21506043).

黑龙江省自然科学基金(No. LH2019B010)、国家自然科学基金(No. 21506043)资助项目。

合成异噁唑五元杂环化合物的一种重要方法. 不饱和酰基吡唑^[14~17]和不饱和酰基噁唑烷酮^[18~21]是两种优良的潜手性化合物, 以这两种缺电子烯烃为亲偶极体与二芳基硝酮反应, 可以方便地制备具有光学活性的不同取代的异噁唑五元杂环化合物, 进而得到不同天然产物合成的中间体手性氨基醇. 早期的研究发现^[22~26], 这两种烯烃由于助基结构的差异, 在与芳基硝酮的环加成反应中需要使用不同的手性催化剂, 而且一种配体的不同金属络合物只能催化获得一种非对映体选择性(*endo* 或 *exo*)产物. 本文研究了配体 **1** 金属络合物为催化剂的两种缺电子烯烃与 *C,N*-二芳基硝酮的不对称环加成反应, 结果表明, 配体 **1** 与 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 络合可以催化这两种烯烃与二芳基硝酮的环加成反应, 且配体 **1** 的不同金属络合物催化得到了不同的非对映体选择性产物(Scheme 1).

1 结果与讨论

在没有催化剂存在时, **2a** 与 **3a** 环加成反应的立体选择性很差(表 1, Entry 1). 配体 **1** 与 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 等金属络合物对以噁唑烷酮为助基的缺电子烯烃 **2a** 与二取代苯基硝酮 **3** 的环加成反应有良好的催化作用及产物选择性(表 1).

配体 **1** 与不同金属形成相应的配合物是催化剂具有良好催化性能及产物具有选择性的必要条件. 只加入配体 **1** 时, 无论是反应速度还是产物的选择性都没有明显改变(表 1, Entry 2). 而加入 30 mol% 的三氟甲磺酸铜时, 反应速度提高近 50 倍, 反应的区域选择性和 *endo/exo* 选择性有一定程度提高, 但没有表现出任何程度的对映体选择性(表 1, Entry 3).

配体手性催化剂的加入使反应的区域选择性得到很大提高, 在所使用的几种催化剂存在时, 只有 $\text{Ni}(\text{OTf})_2\text{-1}$ 催化剂的区域选择性略低, 产物中 4-位取代

的异噁唑烷(Scheme 1)为 87%(表 1, Entry 12), 其余的催化剂均得到 100% 的 4-位取代产物(表 1, Entries 4~11, 13~15).

配合物的金属离子对反应的非对映体选择性有重要的影响. Ni^{2+} 及 Mg^{2+} 与配体 **1** 的配合物催化反应的产物以 *endo* 型为主(表 1, Entries 13, 15), 最高可达 92% 的 *endo* 选择性. Cu^{2+} 配合物催化时则得到 *exo* 型为主的产物(表 1, Entries 4~11), 在 0 °C 以下反应时, *exo* 选择性可达 85% 以上. Zn^{2+} 配合物催化剂对反应的非对映体选择性几乎没有任何效果(表 1, Entry 14). 这种现象 Sibi 等^[13]在甲亚胺亚胺的环加成反应中也有报道, 原因可能是和金属离子与偶极体及亲偶极体中杂原子的络合能力及金属离子配位场能级分裂型式有关.

配体 **1** 的各种金属配合物对环加成反应的对映体选择性的影响极为显著. 在不加入催化剂时, 产物没有对映体选择性, 而配合物的加入, 使反应均表现出不同程度的对映体选择性. $\text{Cu}(\text{OTf})_2\text{-1}$ 具有最好的催化效果, 10 mol% 用量 *ee* 值达到 73%(表 1, Entry 4), 不同用量及不同温度下反应产物的 *ee* 值达到 95%(表 1, Entries 5~10) 以上. 值得注意的是, 配体中的阴离子对产物的立体选择性也有影响^[23,27~29]. 相同条件下, 阴离子为 ClO_4^- 时, 产物的 *ee* 值只有 19%. $\text{Ni}(\text{OTf})_2\text{-1}$ 和 $\text{Zn}(\text{OTf})_2\text{-1}$ 具有中等催化效果, 30 mol% 用量时得到产物的 *ee* 值分别为 54% 和 65%(表 1, Entries 12, 14). 与 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2\text{-1}$ 相同, Ni 配合物阴离子换成 ClO_4^- 时, 催化效果也明显降低(表 1, Entry 13). 在所考察的几种手性配合物中, $\text{Mg}(\text{OTf})_2\text{-1}$ 对反应对映体选择性的影响很小, 在相同的条件下, 产物的 *ee* 值只有 15%(表 1, Entry 15).

为考察不同助基的缺电子烯烃在手性金属配合物催化下的环加成反应, 研究了丙烯酰基-3,5-二甲基吡唑(**2b**)与二苯基硝酮(**3a**)的环加成反应, 其结果如表 2 所

图式 1 $\text{Cu}(\text{OTf})_2\text{-1}$ 和 $\text{Ni}(\text{OTf})_2\text{-1}$ 催化的烯烃 **2** 与硝酮 **3** 的 1,3-偶极环加成反应

Scheme 1 1,3-Dipolar cycloaddition of olefin **2** with nitron **3** catalyzed by $\text{Cu}(\text{OTf})_2\text{-1}$ and $\text{Ni}(\text{OTf})_2\text{-1}$

表 1 2a 与 3a 催化反应的条件筛选^a

Table 1 Conditional screening of catalytic reaction between 2a and 3a

Entry	Metal	Amount ^b /mol%	<i>t</i> /°C	Time/h	Yield/%	4a : 5a ^c	exo-4a : endo-4a ^c	ee ^c / % of exo-4a
1	—	—	20	24	42	40 : 60	44 : 56	0
2 ^d	—	30	20	24	44	43 : 57	48 : 52	0
3 ^e	Cu(OTf) ₂	30	20	0.5	91	65 : 35	61 : 39	0
4	Cu(OTf) ₂	10	20	18	90	100 : 0	67 : 33	73
5	Cu(OTf) ₂	20	20	3	90	100 : 0	71 : 29	95
6	Cu(OTf) ₂	30	20	1	90	100 : 0	73 : 27	95
7	Cu(OTf) ₂	40	20	1	92	100 : 0	69 : 31	95
8	Cu(OTf) ₂	20	0	3	91	100 : 0	84 : 16	97
9	Cu(OTf) ₂	20	-10	3	90	100 : 0	85 : 15	97
10	Cu(OTf) ₂	20	-20	3	92	100 : 0	89 : 11	97
11	Cu(ClO ₄) ₂	30	20	6	90	100 : 0	87 : 13	19
12	Ni(OTf) ₂	30	20	6	91	87 : 13	49 : 51	54
13	Ni(ClO ₄) ₂	30	20	6	90	100 : 0	10 : 90	14
14	Zn(OTf) ₂	30	20	6	92	100 : 0	51 : 49	65
15	Mg(OTf) ₂	30	20	6	89	100 : 0	8 : 92	15

^a Reaction conditions: 2a (0.2 mmol) and 3a (0.2 mmol) in solvent (CH₂Cl₂ 3.5 mL). ^b Adding the same amount of 1 and metal salt. ^c The proportion of 4a : 5a and the proportion of exo-4a : endo-4a and the ee value of exo-4a were determined by ¹H NMR and HPLC. ^d Only adding Ligand 1. ^e Only adding metal salt Cu(OTf)₂.

表 2 2b 与 3a 催化反应的条件筛选^a

Table 2 Conditional screening of catalytic reaction between 2b and 3a

Entry	Metal	Amount ^b /mol%	<i>t</i> /°C	Time/h	Yield/%	4f : 5f ^c	exo-4f : endo-4f ^c	ee ^c / % of endo-4f
1	—	—	20	24	43	35 : 65	60 : 40	0
2	Cu(OTf) ₂	30	20	12	86	100 : 0	36 : 64	24
3	Ni(OTf) ₂	10	20	15	85	100 : 0	15 : 85	90
4	Ni(OTf) ₂	20	20	15	85	85 : 15	13 : 87	98
5	Ni(OTf) ₂	30	20	12	87	83 : 17	4 : 96	98
6	Ni(OTf) ₂	40	20	12	88	86 : 14	5 : 95	98
7	Ni(OTf) ₂	30	0	18	86	100 : 0	15 : 85	98
8	Ni(ClO ₄) ₂	30	20	12	85	100 : 0	17 : 83	56
9	Zn(OTf) ₂	30	20	12	85	97 : 3	17 : 83	41

^a Reaction conditions: 2b (0.2 mmol) and 3a (0.2 mmol) in solvent (CH₂Cl₂ 3.5 mL). ^b Adding the same amount of 1 and metal salt; ^c The proportion of 4f : 5f, the proportion of exo-4f : endo-4f, and the ee value of endo-4f were determined by ¹H NMR and HPLC.

示。

在没有催化剂存在时, 2b 与 3a 的环加成反应的区域选择性为 35 : 65, 非对映体选择性 exo-4 : endo-4 为 60 : 40, 没有对映体选择性(表 2, Entry 1)。将 Cu(OTf)₂-1 催化体系应用于该反应时, 尽管产物的区域选择性达到 100%, 但产物的非对映体选择性和对映体选择性均不理想(表 2, Entries 1, 2)。

Ni(OTf)₂-1 对 2b 与 3a 的环加成反应具有最好的催化作用(表 2, Entries 3~6)。在催化剂用量为 10 mol% 时,

区域选择性达到 100%, endo 产物选择性为 85%, 对映体选择性为 90%(表 2, Entry 3)。当催化剂用量为 20 mol% 以上时, 区域选择性为 85% 左右, endo 产物选择性为 87%~96%, 而对映体选择性达到了 98%(表 2, Entries 4~6)。与在 2a 的环加成反应中的表现类似, 将催化体系中的阴离子由 OTf⁻ 换成 ClO₄⁻, 对映体选择性下降至 56% 左右(表 2, Entry 8)。Zn(OTf)₂-1 配合物对 2b 与 3a 的环加成反应的区域选择性和非对映体选择性与 Ni(OTf)₂-1 配合物相近, 分别为 97% 和 83%, 但对映体

选择性相差较大, 其 *ee* 值只有 41%(表 2, Entry 9).

为考察不同芳香硝酮与缺电子烯烃环加成反应中的表现, 研究了 4 种不同取代的二苯基硝酮在手性金属配合物存在下分别与 **2a**、**2b** 的环加成反应, 结果如表 3 所示.

不同取代的二苯基硝酮 **3** 与 **2a** 反应时使用催化性能较好的 $\text{Cu}(\text{OTf})_2\text{-1}$ 为催化剂, 与 **2b** 反应时使用 $\text{Ni}(\text{OTf})_2\text{-1}$ 为催化剂. 研究表明, 各种二苯基硝酮 **3** 在 $\text{Cu}(\text{OTf})_2\text{-1}$ 存在下与 **2a** 反应均得到 *exo*-**4** 构型为主的产物, 产物的 *ee* 值在 92%~97%之间(表 3, Entries 3~7). 除当取代基处于邻位时, 由于空间位阻效应使反应的各种选择性均有一定程度的下降(表 3, Entry 6)外, 不同取代基及不同取代位置对反应的选择性影响不大. 不同取代的硝酮 **3** 与 **2b** 在 $\text{Ni}(\text{OTf})_2\text{-1}$ 存在下的环加成反应结果与 **2b** 与 **3a** 反应结果类似, 反应的各种选择性几乎达到专一的程度, 产物以 *endo*-**4** 构型为主产物,

主产物的 *ee* 值在 91%~98%之间(表 3, Entries 8~12). 其中只有 **3a** 和 **3d** 的反应产物区域选择性稍差, 分别为 83%和 71%(表 3, Entries 8, 11).

环加成产物 *exo*-**4** 和 *endo*-**4** 的辅基噁唑烷酮和 3,5-二甲基吡唑都是很好的离去基团, 在四异丙氧基钛做催化剂时, 即可被其他亲核试剂取代, 本文分别从具有高 *de* 值和 *ee* 值的 *exo*-**4e** 及 *endo*-**4j** 出发, 以异丙醇为亲核试剂, 制备出一对非对映异构体 *exo*-**4k** 和 *endo*-**4k** (Scheme 2). 为将环加成产物进一步转化为其他目标产物提供了一种非常有效的合成路径.

为考察非末端缺电子烯烃对环加成反应的影响, 研究了 2 种非末端烯烃在催化条件下与 **3a** 的反应, 结果如表 4 所示.

当亲偶极体由末端烯烃变为非末端烯烃时, 环加成反应的速率及立体选择性都发生明显改变, 实验结果如表 4 所示. 与末端烯烃相比, 非末端烯烃的反应活性明

表 3 不同芳香硝酮 **3** 与 **2a**、**2b** 的环加成反应^a
Table 3 Cycloaddition reaction of different diarylnitron **3** with **2a** and **2b**

Entry	Major product	Cat.	Time/h	Yield/%	4 : 5 ^b	<i>exo</i> - 4 : <i>endo</i> - 4 ^b	<i>ee</i> ^b /%
1	4a	—	24	42	40 : 60	44 : 56	0
2	4f	—	24	43	35 : 65	60 : 40	0
3	<i>exo</i> - 4a	$\text{Cu}(\text{OTf})_2\text{-1}$	3	91	100 : 0	84 : 16	97
4	<i>exo</i> - 4b	$\text{Cu}(\text{OTf})_2\text{-1}$	9	90	100 : 0	94 : 6	95
5	<i>exo</i> - 4c	$\text{Cu}(\text{OTf})_2\text{-1}$	9	87	100 : 0	96 : 4	94
6	<i>exo</i> - 4d	$\text{Cu}(\text{OTf})_2\text{-1}$	9	89	75 : 25	85 : 15	92
7	<i>exo</i> - 4e	$\text{Cu}(\text{OTf})_2\text{-1}$	9	92	100 : 0	100 : 0	96
8	<i>endo</i> - 4f	$\text{Ni}(\text{OTf})_2\text{-1}$	12	87	83 : 17	4 : 96	98
9	<i>endo</i> - 4g	$\text{Ni}(\text{OTf})_2\text{-1}$	12	85	100 : 0	0 : 100	91
10	<i>endo</i> - 4h	$\text{Ni}(\text{OTf})_2\text{-1}$	12	89	100 : 0	0 : 100	94
11	<i>endo</i> - 4i	$\text{Ni}(\text{OTf})_2\text{-1}$	12	80	71 : 29	0 : 100	97
12	<i>endo</i> - 4j	$\text{Ni}(\text{OTf})_2\text{-1}$	12	82	100 : 0	0 : 100	95

^a Reaction conditions: Entries 3~7: 0 °C, **1** (0.04 mmol), $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ (0.04 mmol), 4 Å MS (200 mg), **2a** (0.2 mmol) and **3** (0.2 mmol) in dry solvent (CH_2Cl_2 3.5 mL). Entries 8~12: 20 °C, **1** (0.06 mmol), $\text{Ni}(\text{OTf})_2$ (0.06 mmol), 4 Å MS (200 mg), **2b** (0.2 mmol) and **3** (0.2 mmol) in dry solvent (CH_2Cl_2 3.5 mL). ^b The proportion of **4** : **5**, the proportion of *exo*-**4** : *endo*-**4**, and the *ee* value were determined by ¹H NMR and HPLC.

图式 2 *exo*-4e 和 *endo*-4j 的亲核取代反应Scheme 2 Nucleophilic substitution reaction of *exo*-4e and *endo*-4j表 4 非末端烯烃 2 与 3a 的环加成反应^a

Table 4 Cycloaddition reaction of non-terminal olefin 2 with 3a

Entry	Major product	Cat.	Time/h	Yield/%	<i>exo</i> -4 : <i>endo</i> -4	<i>ee</i> /%
1	<i>exo</i> -4l	—	240	70	68 : 32	—
2	<i>endo</i> -4l	Cu(OTf) ₂ -1	72	95	30 : 70	80
3	4m	—	48	20	—	—
4	<i>endo</i> -4m	Ni(OTf) ₂	12	90	21 : 79	—
5	<i>exo</i> -4m	Ni(OTf) ₂ -1	12	90	64 : 36	82

^a Reaction conditions: Entries 1, 3, 4, 5, 20 °C and Entry 2, 0 °C. Other conditions see Table 3.

显降低, 其中 2l 与 3a 在室温下发生的空白反应需要 10 天才能达到 70% 的收率, 其非对映体选择性为 *exo*-4l : *endo*-4l 为 68 : 32, 加入 Cu(OTf)₂-1 后, 反应速率有所提高, 催化的产物以 *endo*-4 为主产物(*exo*-4l : *endo*-4l 为 30 : 70), 其中 *endo* 产物的 *ee* 值为 80% (Entries 1~2); 2m 与 3a 室温反应 48 h 时, 产物的收率仅有 20%, 加入金属 Ni(OTf)₂ 后, 反应 12 h 时, 产率达到 90%, 反应的非对映体选择性 *exo*-4m : *endo*-4m 为 21 : 79 (Entries 3, 4); 加入催化剂 Ni(OTf)₂-1 后, 产物的 *exo/endo* 变为 64/36 (Entry 5), 同时主产物的 *ee* 值达到 82%。从上述研究结果可以看出, Inda-BOX 1 金属配合物催化的非末端烯烃与硝酮的 1,3-偶极环加成反应其立体选择性规律与末端烯烃的反应规律并不一致, 出现这种情况的原因可能与烯烃的空间位阻、碳-碳双键上电子密度的发生改变有关。

2 结论

手性 Inda-BOX 1 金属配合物是一种对缺电子末端烯烃 2a、2b 与硝酮 3 的环加成反应具有良好催化作用的手性催化剂。研究表明, 20 mol% 的 Cu(OTf)₂-1 配合物为催化剂时, 丙烯酰基噁唑烷酮(2a)与取代二苯基硝酮(3)在 0 °C 下反应可以得到高立体选择性产物, 反应以 *exo* 型为主, 且主产物的 *ee* 值可达 92%~97%。30 mol% 的 Ni(OTf)₂-1 配合物为催化剂时, 在 20 °C 下丙烯酰基-3,5-二甲基吡唑(2b)与取代二苯基硝酮(3)反应的主产物为 *endo*-4, 其 *ee* 值可达 91%~98%。配体中的阴离子对反应的对映体选择性有较大影响, 将阴离子 OTf⁻ 换成 ClO₄⁻ 后, Cu 配合物催化的反应 *ee* 值只有 19%, 而 Ni 配合物催化的反应 *ee* 值为 56%。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

¹H NMR 和 ¹³C NMR 用 Bruker AVANCE-300 MHz 核磁共振谱仪测定, 溶剂为 CDCl₃; 高效液相色谱(日本日立公司 L-7000), 配有 AD-H (4.6 mm×250 mm)、OD-H (4.6 mm×250 mm) 手性柱; 红外光谱用 Avatar370FT-IR 型红外光谱仪(KBr 涂膜法)测得; 高分辨质谱用 Waters Micromass GCT Premier 质谱仪或 Bruker APEX^{III} 7.0 Tesla FT-MS 质谱仪检测。所用的药品和试剂均为市售的分析纯。

3.2 实验方法

2 与 3 催化反应: 0.04 mmol Cu(OTf)₂(或者 0.06 mmol Ni(OTf)₂), 200 mg 4 Å 分子筛在氮气保护下加入 10 mL 圆底烧瓶中, 1.5 mL CH₂Cl₂ 注入体系, 0.04 mmol(或者 0.06 mmol) 1 用 0.5 mL CH₂Cl₂ 溶解后注入体系, 室温下搅拌 30 min。0.2 mmol 2a(或者 2b)用 0.5 mL CH₂Cl₂ 溶解后注入体系, 室温下搅拌 1 h。将反应温度调至 0 °C(或者 20 °C), 0.2 mmol 3 用 1 mL CH₂Cl₂ 溶解后逐滴加入体系, 滴加时间约 10 min, 0 °C(或者 20 °C) 下搅拌至反应完全。用 2 mm 硅胶柱滤去 4 Å 分子筛, 旋干, 进行柱层析分离得 4-位取代产物。

产物 *exo*-4e(或者 *endo*-4j)与异丙醇反应: 0.05 mmol *exo*-4e(或者 *endo*-4j)用 6 mL 甲苯溶解后注入 25 mL 圆底烧瓶中, 加入 8 μL 钛酸异丙酯(0.03 mmol)和 12 μL 异丙醇(0.16 mmol), 加热回流 1 h。旋干, 柱层析分离 [*V*(石油醚) : *V*(乙酸乙酯)=20 : 1] 得到异丙氧基取代产物 *exo*-4k(或者 *endo*-4k)。

3.3 化合物的谱图数据

顺-2,3-二苯基-4-(1,3-噁唑烷-2-酮-*N*-酰基)异噁唑啉(*exo*-4a)^[24,30]: 62 mg, 黄色油状液体, 产率 91%。¹H

NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ : 3.02~3.10 (m, 1H), 3.66~3.75 (m, 1H), 3.83~3.91 (m, 1H), 4.16~4.28 (m, 2H), 4.83 (dd, J =8.6, 5.8 Hz, 1H), 4.96~5.01 (m, 1H), 5.20 (d, J =9.6 Hz, 1H), 6.95~6.98 (m, 1H), 7.03~7.06 (m, 2H), 7.21~7.33 (m, 5H), 7.48 (d, J =7.6 Hz, 2H); IR (KBr) ν : 1777, 1697, 1597, 1488, 1389, 1362, 1264, 1224, 1120, 1038, 756, 700 cm⁻¹; HPLC analysis [AD-H, hexane/*i*-PrOH (V : V =90 : 10), flow rate=1 mL/min]: t_{minor} =29 min, t_{major} =35 min.

反-2,3-二苯基-4-(1,3-噁唑烷-2-酮-*N*-酰基)异噁唑啉(*endo*-**4a**)^[24,30]: 62 mg, 黄色油状液体, 产率 91%. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ : 3.99 (t, J =8.2 Hz, 2H), 4.11~4.14 (m, 1H), 4.36~4.41 (m, 2H), 4.50~4.57 (m, 1H), 4.70 (t, J =8.3 Hz, 1H), 5.27 (d, J =5.5 Hz, 1H), 7.00 (m, 3H), 7.35~7.38 (m, 5H), 7.53 (d, J =7.6 Hz, 2H); HPLC analysis [AD-H, hexane/*i*-PrOH (V : V =90 : 10), flow rate=1 mL/min]: t_{minor} =40 min, t_{major} =48 min.

顺-2-苯基-3-4-氯苯基-4-(1,3-噁唑烷-2-酮-*N*-酰基)异噁唑啉(*exo*-**4b**): 67 mg, 黄色油状液体, 产率 90%. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ : 3.18~3.27 (m, 1H), 3.77~3.84 (m, 1H), 4.03~4.06 (m, 1H), 4.23~4.29 (m, 2H), 4.80 (dd, J =8.2, 6.0 Hz, 1H), 4.94~4.96 (m, 1H), 5.22 (d, J =9.5 Hz, 1H), 6.97~7.04 (m, 3H), 7.24~7.34 (m, 4H), 7.43 (d, J =7.8 Hz, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ : 42.2, 53.6, 62.1, 67.0, 70.8, 115.1, 122.4, 128.4, 128.9, 129.3, 133.8, 136.7, 149.4, 152.9, 168.8; IR (KBr) ν : 1788, 1694, 1593, 1487, 1399, 1383, 1261, 1193, 1086, 1045, 943, 812, 754, 526 cm⁻¹; HRMS calcd for C₁₉H₁₇N₂O₄ClNa ([M+Na]⁺): 395.0769, found 395.0771; HPLC analysis [AD-H, hexane/*i*-PrOH (V : V =90 : 10), flow rate=1 mL/min]: t_{minor} =34 min, t_{major} =38 min.

顺-2-苯基-3-3-氯苯基-4-(1,3-噁唑烷-2-酮-*N*-酰基)异噁唑啉(*exo*-**4c**): 65 mg, 黄色油状液体, 产率 87%. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ : 3.16~3.25 (m, 1H), 3.73~3.83 (m, 1H), 4.01~4.09 (m, 1H), 4.22~4.28 (m, 2H), 4.79 (dd, J =8.5, 6.0 Hz, 1H), 4.92~5.00 (m, 1H), 5.22 (d, J =9.7 Hz, 1H), 6.98~7.05 (m, 3H), 7.25~7.30 (m, 4H), 7.38~7.40 (m, 1H), 7.48 (d, J =6.4 Hz, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ : 42.3, 53.9, 62.3, 67.3, 70.6, 115.1, 122.9, 123.6, 129.1, 145.5, 147.6, 149.3, 153.3, 168.6; IR (KBr) ν : 1778, 1701, 1596, 1488, 1388, 1262, 1223, 1117, 1038, 756, 694 cm⁻¹; HRMS calcd for C₁₉H₁₇N₂O₄ClNa ([M+Na]⁺): 395.0769, found 395.0773; HPLC analysis [AD-H, hexane/*i*-PrOH (V : V =90 : 10), flow rate=1 mL/min]: t_{minor} =62 min, t_{major} =66 min.

顺-2-苯基-3-2-氯苯基-4-(1,3-噁唑烷-2-酮-*N*-酰基)异噁唑啉(*exo*-**4d**): 50 mg, 黄色油状液体, 产率 89%. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ : 3.17~3.26 (m, 1H), 3.74~3.84 (m, 1H), 4.02~4.08 (m, 1H), 4.23~4.32 (m, 2H), 4.80 (dd, J =8.4, 5.8 Hz, 1H), 4.92~5.00 (m, 1H), 5.23 (d, J =9.5 Hz, 1H), 7.02 (dd, J =15.7, 7.8 Hz, 3H), 7.23~7.29 (m, 5H), 7.50 (d, J =7.5 Hz, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ : 42.4, 53.9, 61.9, 66.9, 71.5, 115.3, 127.1, 128.2, 128.5, 128.7, 128.9, 133.2, 140.7, 140.8, 149.7, 150.3, 153.0, 169.3; IR (KBr) ν : 1781, 1727, 1703, 1600, 1456, 1385, 1262, 1223, 1120, 1074, 1038, 757, 702 cm⁻¹; HRMS calcd for C₁₉H₁₇N₂O₄ClNa ([M+Na]⁺): 395.0769, found 395.0774; HPLC analysis [AD-H, hexane/*i*-PrOH (V : V =90 : 10), flow rate=1 mL/min]: t_{minor} =69 min, t_{major} =74 min.

反-2-苯基-3-2-氯苯基-4-(1,3-噁唑烷-2-酮-*N*-酰基)异噁唑啉(*endo*-**4d**): 50 mg, 黄色油状液体, 产率 89%. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ : 4.09~4.11 (m, 2H), 4.13~4.15 (m, 1H), 4.42~4.45 (m, 2H), 4.46~4.50 (m, 1H), 4.71 (t, J =8.4 Hz, 1H), 5.28 (d, J =5.5 Hz, 1H), 7.39~7.42 (m, 7H), 7.55 (d, J =10.1 Hz, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ : 42.8, 59.1, 62.4, 69.6, 70.6, 115.9, 127.1, 128.2, 128.5, 128.7, 128.9, 133.2, 140.7, 140.8, 149.7, 150.3, 153.0, 170.4; HRMS calcd for C₁₉H₁₇N₂O₄ClNa ([M+Na]⁺): 395.0769, found 395.0774; HPLC analysis [AD-H, hexane/*i*-PrOH (V : V =90 : 10), flow rate=1 mL/min]: t_{minor} =85 min, t_{major} =124 min.

顺-2-苯基-3-4-甲氧基苯基-4-(1,3-噁唑烷-2-酮-*N*-酰基)异噁唑啉(*exo*-**4e**): 68 mg, 黄色油状液体, 产率 92%. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ : 3.12~3.21 (m, 1H), 3.69~3.75 (m, 1H), 3.80 (s, 3H), 3.90~4.00 (m, 1H), 4.13~4.28 (m, 2H), 4.80 (t, J =6.4 Hz, 1H), 4.84~4.93 (m, 1H), 5.16 (d, J =9.7 Hz, 1H), 6.86~7.05 (m, 5H), 7.22~7.28 (m, 2H), 7.42 (dd, J =13.3, 8.6 Hz, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ : 42.3, 53.7, 55.3, 62.2, 67.0, 70.8, 113.7, 115.4, 122.3, 128.8, 129.3, 149.9, 153.1, 159.4, 169.4; IR (KBr) ν : 1769, 1692, 1611, 1595, 1513, 1480, 1391, 1363, 1256, 1203, 1127, 1032, 837, 759, 700 cm⁻¹; HRMS calcd for C₂₀H₂₀N₂O₅Na ([M+Na]⁺): 391.1264, found 391.1264; HPLC analysis [AD-H, hexane/*i*-PrOH (V : V =90 : 10), flow rate=1 mL/min]: t_{minor} =43 min, t_{major} =61 min.

反-2,3-二苯基-4-(3,5-二甲基-2-吡唑啉基)异噁唑啉(*endo*-**4f**)^[23]: 51 mg, 无色油状液体, 产率 87%. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ : 2.21 (s, 3H), 2.51 (s, 3H), 4.26 (dd,

$J=7.4, 5.7$ Hz, 1H), 4.68~4.80 (m, 2H), 5.36 (d, $J=5.0$ Hz, 1H), 5.97 (s, 1H), 6.97 (t, $J=7.3$ Hz, 1H), 7.07 (t, $J=7.4$ Hz, 2H), 7.23~7.42 (m, 5H), 7.62 (d, $J=8.5$ Hz, 2H); IR (KBr) ν : 1724, 1589, 1488, 1450, 1383, 1338, 1254, 1033, 963, 755, 698 cm^{-1} ; HPLC analysis [AD-H, hexane/*i*-PrOH ($V:V=99:1$), flow rate=0.5 mL/min]: $t_{\text{minor}}=19$ min, $t_{\text{major}}=24$ min.

反-2-苯基-3-4-氯苯基-4-(3,5-二甲基-2-吡啶酰基)异噁唑啉(*endo-4g*)^[23]: 65 mg, 无色油状液体, 产率 85%. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 2.15 (s, 3H), 2.45 (s, 3H), 4.19~4.24 (m, 1H), 4.57~4.71 (m, 2H), 5.27 (d, $J=5.3$ Hz, 1H), 5.92 (s, 1H), 6.90~7.00 (m, 3H), 7.20 (t, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.30 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.51 (d, $J=8.4$ Hz, 2H); IR (KBr) ν : 1723, 1597, 1586, 1489, 1410, 1382, 1337, 1257, 1090, 1014, 963, 759, 693 cm^{-1} ; HPLC analysis [AD-H, hexane/*i*-PrOH ($V:V=99:1$), flow rate=0.5 mL/min]: $t_{\text{minor}}=36$ min, $t_{\text{major}}=39$ min.

反-2-苯基-3-3-氯苯基-4-(3,5-二甲基-2-吡啶酰基)异噁唑啉(*endo-4h*): 68 mg, 无色油状液体, 产率 89%. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 2.21 (s, 3H), 2.50 (s, 3H), 4.28 (dd, $J=15.5, 7.7$ Hz, 1H), 4.67~4.76 (m, 2H), 5.33~5.38 (m, 1H), 5.98 (s, 1H), 6.95~7.08 (m, 3H), 7.24~7.34 (m, 4H), 7.50 (d, $J=7.0$ Hz, 1H), 7.68 (d, $J=7.6$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 13.8, 14.4, 59.6, 70.0, 70.2, 111.6, 115.1, 122.3, 125.2, 127.0, 127.8, 127.9, 128.8, 130.0, 134.7, 143.8, 144.6, 150.4, 152.8, 170.3; IR (KBr) ν : 1728, 1597, 1582, 1460, 1379, 1338, 1084, 965, 790, 754, 692 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_2\text{ClNa}$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$): 404.1136, found 404.1143; HPLC analysis [AD-H, hexane/*i*-PrOH ($V:V=99:1$), flow rate=0.6 mL/min]: $t_{\text{minor}}=15$ min, $t_{\text{major}}=16$ min.

反-2-苯基-3-2-氯苯基-4-(3,5-二甲基-2-吡啶酰基)异噁唑啉(*endo-4i*): 43 mg, 无色油状液体, 产率 80%. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 2.16 (s, 3H), 2.51 (s, 3H), 4.19~4.25 (m, 1H), 4.35~4.42 (m, 1H), 4.65~4.71 (m, 2H), 5.96 (s, 1H), 6.97 (t, $J=7.3$ Hz, 1H), 7.07 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.28~7.39 (m, 3H), 7.53~7.58 (m, 1H), 7.73~7.74 (m, 1H), 7.89 (d, $J=7.4$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 13.6, 14.2, 58.5, 67.4, 71.0, 111.8, 114.6, 121.9, 127.1, 128.7, 129.7, 131.2, 132.8, 139.8, 144.6, 149.7, 152.9, 171.1; IR (KBr) ν : 1731, 1596, 1580, 1488, 1384, 1323, 1257, 1032, 962, 753, 697 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2\text{Cl}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$): 382.1317, found 382.1321; HRMS calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_2\text{ClNa}$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$): 404.1136, found 404.1141; HPLC analysis [AD-H, hexane/*i*-PrOH

($V:V=99:1$), flow rate=0.5 mL/min]: $t_{\text{minor}}=28$ min, $t_{\text{major}}=31$ min.

反-2-苯基-3-(4-甲氧基)苯基-4-(3,5-二甲基-2-吡啶酰基)异噁唑啉(*endo-4j*)^[23]: 62 mg, 无色油状液体, 产率 82%. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 2.23 (s, 3H), 2.53 (s, 3H), 3.84 (s, 3H), 4.26~4.30 (m, 1H), 4.68~4.81 (m, 2H), 5.29 (d, $J=5.3$ Hz, 1H), 5.98 (s, 1H), 6.93~7.01 (m, 3H), 7.08 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.27 (t, $J=7.9$ Hz, 2H), 7.56 (d, $J=8.7$ Hz, 2H); IR (KBr) ν : 1722, 1597, 1584, 1511, 1486, 1390, 1336, 1246, 1169, 1033, 1010, 963, 849, 761, 750, 698 cm^{-1} ; HPLC analysis [OD-H, hexane/*i*-PrOH ($V:V=99:1$), flow rate=0.6 mL/min]: $t_{\text{minor}}=41$ min, $t_{\text{major}}=46$ min.

顺-2-苯基-3-4-甲氧基苯基-4-异噁唑啉甲酸异丙酯(*exo-4k*): 18 mg, 无色油状液体, 产率 95%. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 1.14 (dd, $J=15.0, 6.2$ Hz, 6H), 3.43 (dd, $J=11.8, 7.4$ Hz, 1H), 3.87 (s, 3H), 4.29 (dt, $J=15.1, 8.1$ Hz, 2H), 4.95 (dt, $J=12.7, 6.3$ Hz, 1H), 5.53 (d, $J=3.6$ Hz, 1H), 6.92~7.07 (m, 5H), 7.24~7.34 (m, 3H), 7.69 (d, $J=7.5$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 21.8, 55.3, 57.9, 67.4, 68.7, 69.7, 110.1, 114.6, 120.7, 121.9, 127.1, 129.0, 130.0, 150.9, 156.1, 171.4; IR (KBr) ν : 2979, 2929, 1730, 1598, 1489, 1463, 1374, 1273, 1242, 1179, 1108, 1028, 754, 695 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{NO}_4$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$): 342.1700, found 342.1704; HRMS calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_4\text{Na}$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$): 364.1519, found 364.1524.

顺-2-苯基-3-4-甲氧基苯基-4-异噁唑啉甲酸异丙酯(*endo-4k*): 18 mg, 无色油状液体, 产率 96%. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 1.20 (d, $J=6.2$ Hz, 6H), 3.52 (dd, $J=13.5, 6.9$ Hz, 1H), 3.84 (s, 3H), 4.31~4.43 (m, 2H), 4.94~5.05 (m, 2H), 6.93~7.03 (m, 5H), 7.22~7.27 (m, 2H), 7.48 (d, $J=8.5$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 21.6, 55.3, 58.7, 69.0, 69.1, 72.1, 114.1, 115.3, 122.2, 127.8, 128.7, 133.2, 150.6, 159.1, 170.4; IR (KBr) ν : 2980, 2933, 1729, 1611, 1597, 1512, 1489, 1464, 1374, 1302, 1248, 1178, 1106, 1032, 836, 758, 695 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{NO}_4$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$): 342.1700, found 342.1705; HRMS calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_4\text{Na}$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$): 364.1519, found 364.1524.

顺-5-甲基-2,3-二苯基-4-(1,3-噁唑烷-2-酮-*N*-酰基)异噁唑啉(*exo-4l*)^[30]: 46 mg, 黄色油状物, 产率 70%.

反-5-甲基-2,3-二苯基-4-(1,3-噁唑烷-2-酮-*N*-酰基)异噁唑啉(*endo-4l*)^[30]: 59 mg, 黄色油状物, 产率 95%.

反-5-甲基-2,3-二苯基-4-(3,5-二甲基-2-吡啶酰基)异噁唑啉(*endo-4m*)^[31]: 52 mg, 黄色油状物, 产率 90%.

顺-5-甲基-2,3-二苯基-4-(3,5-二甲基-2-吡唑酰基)异噁唑啉(*exo*-4m)^[31]: 52 mg, 黄色油状物, 产率 90%.

辅助材料(Supporting Information) 所有产物的 ¹H NMR, ¹³C NMR, IR 以及 HPLC 等谱图数据. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Gothelf, K.-V.; Jørgensen, K.-A.; Benito, A. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 863.
- [2] Chiacchio, U.; Corsaro, A.; Iannazzo, D.; Piperno, A.; Pistarà, V.; Rescifina, A.; Romeo, R.; Valveri, V.; Mastino, A.; Romeo, G. *J. Med. Chem.* **2003**, *46*, 3696.
- [3] Karanjule, N.-S.; Markad, S.-D.; Sharma, T.; Sabharwal, S.-G.; Puranik, V.-G.; Dhavale, D.-D. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1356.
- [4] Stanley, L.-M.; Sibi, M.-P. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2887.
- [5] Wang, D.-H.; Wang, F.; Chen, P.-H.; Lin, Z.-Y.; Liu, G.-S. *Angew. Chem., Int. Edit.* **2017**, *56*, 2054.
- [6] Adachi, S.; Takeda, N.; Sibi, M.-P. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 6440.
- [7] Sibi, M.-P.; Yang, Y.-H.; Lee, S. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5349.
- [8] Shibata, S.; Ikeda, M.; Motoyama, K.; Miyake, Y.; Nishibayashi, Y. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9528.
- [9] Hofstra, J.-L.; Cherney, A.-H.; Ordner, C.-M.; Reisman, S.-E. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 139.
- [10] Suzuki, N.; Hofstra, J.-L.; Poremba, K.-E.; Reisman, S.-E. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 2150.
- [11] Sibi, M.-P.; Ma, Z.-H.; Itoh, K.; Prabakaran, N.; Jasperse, C.-P. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2349.
- [12] Sibi, M.-P.; Stanley, L.-M.; Jasperse, C.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8276.
- [13] Sibi, M.-P.; Rane, D.; Stanley, L.-M.; Soeta, T. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2971.
- [14] Ishihara, K.; Fushimi, M. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1921.
- [15] Minakata, S.; Murakami, Y.; Tsuruoka, R.; Kitanaka, S.; Komatsu, M. *Chem. Commun.* **2008**, 6363.
- [16] Ono, F.; Ohta, Y.; Hasegawa, M.; Kanemasa, S. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 2111.
- [17] Sakakura, A.; Hori, M.; Fushimi, M.; Ishihara, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15550.
- [18] Narasaka, K.; Kusama, K.; Hayashi, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 1471.
- [19] Takenaka, N.; Huang, Y.; Rawal, V.-H. *Tetrahedron.* **2002**, *58*, 8299.
- [20] Sibi, M.-P.; Zhang, R.-H.; Manyem, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9306.
- [21] Wang, W.-T.; Rein, K.-S. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 1866.
- [22] Jensen, K.-B.; Gothelf, K.-V.; Jørgensen, K.-A. *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 2039.
- [23] Liu, X.-S.; Li, M.-M.; You, J.; Liu, B. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 86 (in Chinese).
- [24] Saito, T.; Yamada, T.; Miyazaki, S.; Otani, T. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 9585.
- [25] Iwasa, S.; Tsushima, S.; Shimada, T.; Nishiyama, H. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 6715.
- [26] Desimoni, G.; Faita, G.; Toscanini, M.; Boiocchi, M. *Chem.-Eur. J.* **2009**, *15*, 9674.
- [27] Gerten, A.-L.; Slade, M.-C.; Pugh, K.-M.; Stanley, L.-M. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 7834.
- [28] Sibi, M.-P.; Itoh, K.; Jasperse, C.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5366.
- [29] Hu, H.-X.; Wang, Y.-D.; Qian, D.-Y.; Zhang, Z.-M.; Liu, L.; Zhang, J.-L. *Org. Chem. Front.* **2016**, *3*, 759.
- [30] Zhu, Y.-K.; Liu, B.; You, J.; Wang, Y.-X. *J. Chem. Res.* **2007**, *11*, 662.
- [31] Kashima, C.; Takahashi, K.; Fukuchi, I. *Heterocycles* **1997**, *1*, 289.

(Lu, Y.)